



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

*ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ*

*ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ»

**ΡΟΥΤΣΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ**

Επιβλέπων καθηγητής: Α. Ανδρεόπουλος

ΑΘΗΝΑ 2018



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

*Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί το κύκνειο άσμα της πενταετούς προπτυχιακής μου πορείας στην σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εργασία αυτή δεν θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί αν δεν μου παρεχόταν η πολύτιμη βοήθεια και κατεύθυνση από τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ανδρέα Ανδρέοπουλο στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου για την ανάθεση της εργασίας.*

*Με την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας κλείνει ένας από τους σημαντικότερους κύκλους της ζωής μου, ο οποίος εκτός από γνώσεις και εμπειρίες με εφοδίασε και με χρήσιμα πνευματικά εργαλεία για την μετέπειτα επαγγελματική μου και όχι μόνο διαδρομή. Όλα αυτά χάρις στους καθηγητές μου, που αφειδώς προσέφεραν τις δικές τους γνώσεις και καθοδηγήσεις εναρμονισμένοι πλήρως με το σύγχρονο ρόλο του καθηγητή ανώτατης εκπαίδευσης. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να τους ευχαριστήσω έναν έναν ξεχωριστά και να τους ευχηθώ να συνεχίσουν να παράγουν αυτό το σπουδαίο έργο.*

*Τελευταία αλλά εξίσου σημαντική σε όλη αυτή την πορεία ήταν και η αρωγή που έλαβα στο μέγιστο βαθμό από την οικογένειά μου, η οποία όλα αυτά τα χρόνια στηρίζει έμπρακτα τους στόχους και τις φιλοδοξίες μου και στην οποία οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ. Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω όλους του φίλους μου, από τους οποίους αντλούσα και αντλώ δύναμη και κουράγιο για να αντιμετωπίζω τις δυσκολίες και να ατενίζω με αισιοδοξία το μέλλον.*



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>3</b>
<b>1.2 ΕΛΑΙΟΔΕΝΤΡΑ</b>	<b>4</b>
1.2.1 Καλλιέργεια Ελαιόδεντρου	4
1.2.2 Μέθοδοι καλλιέργειας	5
<b>1.3 ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΣ</b>	<b>6</b>
<b>1.4 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ</b>	<b>8</b>
1.4.1 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά	8
1.4.2 Ποιοτικές Κατηγορίες	10
1.4.3 Παραγωγή Ελαιολάδου	12
1.4.4 Παραγωγική Διαδικασία	13
1.4.4.1 Ελαιοτριβεία	13
1.4.4.2 Συγκομιδή	14
1.4.4.3 Πλύσιμο και αποφύλλωση	14
1.4.4.4 Άλεση ή σύνθλιψη	15
1.4.4.5 Ανάμειξη της ελαιόπαστας (Μάλαξη)	15
1.4.4.6 Εξαγωγή ελαιολάδου	16
i) Παραδοσιακά πιεστήρια	16
ii) Φυγοκέντριση τριών και δύο φάσεων	17
iii) Επιλεκτική διήθηση (Διεργασία Sinolea)	18
1.4.4.7 Αποθήκευση	19
1.4.5 Κατανάλωση νερού	20
<b>2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>21</b>
<b>2.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ</b>	<b>22</b>



<b>2.2.1 Το πρόβλημα διαχείρισης</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον</b>	<b>23</b>
2.2.2.1 Αλληλεπίδραση με μικροοργανισμούς	24
2.2.2.2 Επιπτώσεις στο έδαφος και τα φυτά	27
2.2.2.3 Επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα	28
2.2.2.3 Επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα	30
<b>2.2.3 Σύγκριση αποβλήτων με βάση το είδος του ελαιοτριβείου</b>	<b>31</b>
<b>2.2.4 Χαρακτηρισμός αποβλήτων</b>	<b>37</b>
2.2.4.1 Κασίγαρος	38
2.2.4.2 Στερεά απόβλητα και επεξεργασία	46
<b>3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>49</b>
<b>3.2 ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</b>	<b>50</b>
<b>3.2.1 Μεθοδολογία προσέγγισης στην διαχείριση των αποβλήτων</b>	<b>50</b>
<b>3.2.2 Επεξεργασία λυμάτων και εναλλακτικές λύσεις απόρριψης</b>	<b>52</b>
3.2.2.1 Μέθοδοι προεπεξεργασίας	53
3.2.2.2 Ανάκτηση υλικών προς ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίηση	55
3.2.2.2.1 Απευθείας διάθεση στο έδαφος ή σε λάκους εξάτμισης.	56
3.2.2.2.2 Κομποστοποίηση και παραγωγή λιπάσματος	60
3.2.2.2.3 Ανάκτηση οργανικών συστατικών	65
3.2.2.2.4 Παραγωγή άλλων προϊόντων	69
3.2.2.3 Μέθοδοι βελτίωσης των χαρακτηριστικών μετεπεξεργασίας ή τελικής διάθεσης	75
i) Φυσικές μέθοδοι	75
<b>A. Αραίωση</b>	75
<b>B. Επίπλευση</b>	76
<b>Γ. Καθίζηση</b>	78
<b>Δ. Φυγοκέντρηση</b>	79
<b>Ε. Διαχωρισμός με μεμβράνες</b>	80
<b>ΣΤ. Φιλτράρισμα (Διήθηση)</b>	82
ii) Φυσικοχημικές μέθοδοι	82
<b>A. Εξουδετέρωση</b>	82
<b>B. Κροκίδωση-Συσσωμάτωση</b>	84
<b>Γ. Εφίζηση</b>	86
<b>Δ. Ιοντοεναλλαγή</b>	87
<b>Ε. Χημική Οξειδωση</b>	88
iii) Βιολογικές μέθοδοι	90
<b>A. Αερόβια επεξεργασία</b>	91
<b>B. Αναερόβια επεξεργασία</b>	94



iv) Συνδιασμένες και άλλες μέθοδοι	99
<b>3.2.3 Οικονομική σκοπιά</b>	<b>103</b>
<b>4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>105</b>
<b>5.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>110</b>



## Περίληψη

Ο κλάδος παραγωγής ελαιόλαδου είναι από τους σημαντικότερους γεωργιο-βιομηχανικούς κλάδους της περιοχής της Μεσογείου στην οποία παράγονται ετησίως περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι ελαιόλαδου, δηλαδή περισσότερο από το 95% της παγκόσμιας παραγωγής. Η παραγωγή του ελαιόλαδου όπως περιγράφεται και στην εργασία αυτή δημιουργεί συνήθως τριπλάσιους έως και πενταπλάσιους όγκους αποβλήτων συγκριτικά με την παραγόμενη ποσότητα ελαιόλαδου. Συνεπώς οι παραγόμενοι όγκοι αποβλήτων που προκύπτουν είναι πολύ μεγάλοι και αφορούν απόβλητα στερεής και υγρής μορφής, διαφορετικής σύνθεσης και ποσότητας. Η ποικιλομορφία αυτή οφείλεται σε πολλούς παράγοντες από τους οποίους ο κυριότερος είναι η μέθοδος παραγωγής, ωστόσο σε οποιαδήποτε περίπτωση τα απόβλητα αυτά απαιτούν ειδική επεξεργασία πριν την διάθεσή τους. Η εργασία αυτή προσεγγίζει το θέμα της διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων από τη μεριά των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Καταγράφει τα χαρακτηριστικά τους καθώς επίσης και τις επιπτώσεις που προκαλεί η απευθείας εναπόθεσή τους στο περιβάλλον. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η προσπάθεια που γίνεται στην αντιμετώπιση του προβλήματος της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων δεν κατευθύνεται μόνο προς τη βελτίωση των περιβαλλοντικών όρων διάθεσης τους, αλλά και προς την ανάκτηση ή παραγωγή χρήσιμων προϊόντων υψηλής αξίας. Για το λόγο αυτό, η εργασία αυτή συγκεντρώνει και περιγράφει όλες τις διαθέσιμες τεχνικές διαχείρισής τους, τόσο τις ήδη εφαρμοζόμενες όσο και αυτές που αν και σε μικρή κλίμακα παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους πριν την τελική τους διάθεση και στην ανάκτηση χρήσιμων προϊόντων. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν φυσικές, φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας καθώς και συνδυασμό τους, με σκοπό την επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων. Η εφαρμοσιμότητα της εκάστοτε μεθόδου κρίνεται με βάση την βιωσιμότητά της σε τρεις βασικούς άξονες, τον οικονομικό, τον περιβαλλοντικό και τον κοινωνικό. Κατά αυτόν τον τρόπο αξιολογούνται όλες οι αναφερόμενες τεχνικές και εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την υφιστάμενη κατάσταση διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Τέλος παρουσιάζονται μερικές προτάσεις με σκοπό να αποτελέσουν κατευθυντήριες γραμμές στον σχεδιασμό της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων, όλες με γνώμονα την εξασφάλιση της αειφορίας του κλάδου της ελαιοκομίας.

## Abstract

The olive oil industry is one of the most important agricultural and industrial sectors in the Mediterranean region where approximately 3 million tons of olive oil are produced annually, i.e. more than 95% of the global production. The production of olive oil, as described in this paper, usually produces triple to five times the volume of waste compared to the quantity of olive oil produced. Therefore, the generated waste volumes are very large and involve solid and liquid waste of different composition and quantity. This diversity is attributed to many factors, the most important being the production method, but in any case this waste requires special treatment before its disposal. This paper makes an approach of the issue of management of liquid waste generated by oil mills. It records their characteristics as well as the effects of their direct disposal to the environment. It is important to note that the effort to deal with the problem of the management of liquid waste generated in oil mills is not only geared to improving the environmental conditions of its disposal but also to recovering or producing useful products of high value. For this reason, this paper gathers and describes all available techniques for waste management, both existing ones and those which, although on a small scale, have satisfactory results in the improvement of waste characteristics before its final disposal and the recovery of useful products. These techniques include physical, physicochemical and biological processing methods, as well as their combination in order to achieve optimal results. The applicability of each method is judged based on its sustainability on three main factors: economic, environmental and social. In this way, all reported techniques are evaluated and useful conclusions are drawn on the current waste management status of oil mills. Finally, some proposals are presented as guidelines for the planning of the management of liquid waste of oil mills, all with a view to ensure the sustainability of the olive industry.







## 1.2 Ελαιόδεντρα

### 1.2.1 Καλλιέργεια Ελαιόδεντρου

Η καταγωγή του ελαιόδεντρου χάνεται στα βάθη των αιώνων με τις πρώτες καλλιέργειες να χρονολογούνται περί το 6000 π.Χ. στην σημερινή περιοχή της Συρίας. Η εδώδιμη ελιά αναπτύχθηκε στην Κρήτη το 3500 π.Χ. Η ελιά ή ελαιόδεντρο είναι Αγγειόσπερμο Δικότυλο φυτό που κατατάσσεται στην τάξη Ελαιώδη (Oleales), οικογένεια Ελαιίδες (Oleaceae), γένος Ελαία (Olea). Η επιστημονική ονομασία της κοινής ελιάς που καλλιεργείται είναι *Olea europaea ssp. sativa*. Η καλλιεργούμενη ελιά είναι αιθαλές δένδρο ή δενδρύλλιο που μπορεί να ζήσει πολλές εκατοντάδες χρόνια. Φθάνει συνήθως σε ύψος τα 12-15 μέτρα. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν αιωνόβια ελαιόδεντρα με μεγάλες διαστάσεις που αναπτύσσονται έως και τα 25-30 μέτρα σε ύψος και 8 μέτρα σε περίμετρο κορμού. Το φύλλωμα είναι λογχοειδές, δερματώδες, φέρει τρίχες έχει πράσινο χρώμα στην πάνω πλευρά και υπόλευκο-αργυρόχροο στην κάτω. [4,7] Ο εκτιμώμενος αριθμός καλλιεργούμενων ελαιόδεντρων παγκοσμίως ξεπερνάει τα 750 εκατομμύρια το 95 % των οποίων βρίσκεται στις Μεσογειακές χώρες.[5] Στον Ελλαδικό χώρο σύμφωνα με τα στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ για το 2015 καλλιεργούνται 141.991.652 ελαιόδεντρα σε μια περιοχή 8.212.058 στρεμμάτων.

Η καλλιέργεια της ελιάς για εμπορική εκμετάλλευση γίνεται γενικά σε δύο ζώνες, μεταξύ 30° και 45° βόρειο γεωγραφικό πλάτος και 30° και 45° νότιο γεωγραφικό πλάτος, όπου επικρατούν οι κατάλληλες κλιματικές συνθήκες (εύκρατο κλίμα) για την ανάπτυξη και την καρποφορία της. Η καρποφορία της ελιάς ωστόσο είναι ακανόνιστη ιδιαίτερα αν δεν πραγματοποιείται λίπανση και άρδευση όπου κατά κανόνα γίνεται κάθε δύο έτη.

Το συγκριτικό πλεονέκτημα όμως της ελιάς σε σχέση με άλλα καρποφόρα δένδρα είναι η χαμηλή απαίτηση σε πλούσιο γεωργικά έδαφος. Η καλλιέργεια της ελιάς ευδοκιμεί άριστα σε βαθύ αμμοπηλώδες έδαφος με αρκετά καλή υγρασία και σωστή αποστράγγιση, ενώ αναπτύσσεται ικανοποιητικά και σε φτωχό χαλικώδες και ασβεστώδες έδαφος που είναι σχετικά ξηρό.[4]



## 1.2.2 Μέθοδοι καλλιέργειας

Η αύξηση του κόστους συγκομιδής έχει οδηγήσει στον επανασχεδιασμό των ελαιώνων τα τελευταία 30 χρόνια. Η παραδοσιακή απόσταση μεταξύ των ελαιόδεντρων (7,6 μ.) δεν είναι πλέον δημοφιλής πουθενά στον κόσμο με εξαίρεση τις πολύ ξηρές περιοχές. Σύγχρονοι παραγωγοί τοποθετούν τα ελαιόδεντρα κατά περίπου 617 ανά εκτάριο στις επονομαζόμενες εντατικές καλλιέργειες και περίπου 2224 ελαιόδεντρα ανά εκτάριο στους υπέρ-υψηλής πυκνότητας σχεδιασμούς. Όσο περισσότερα δέντρα φυτεύονται ανά εκτάριο, τόσο πιο γρήγορα φτάνει η φύτευση σε μέγιστη καρποφορία, αλλά όταν φτάσουν και οι δύο σχεδιασμοί σε πλήρη παραγωγή, η απόδοση είναι ίδια. [14,15,16]

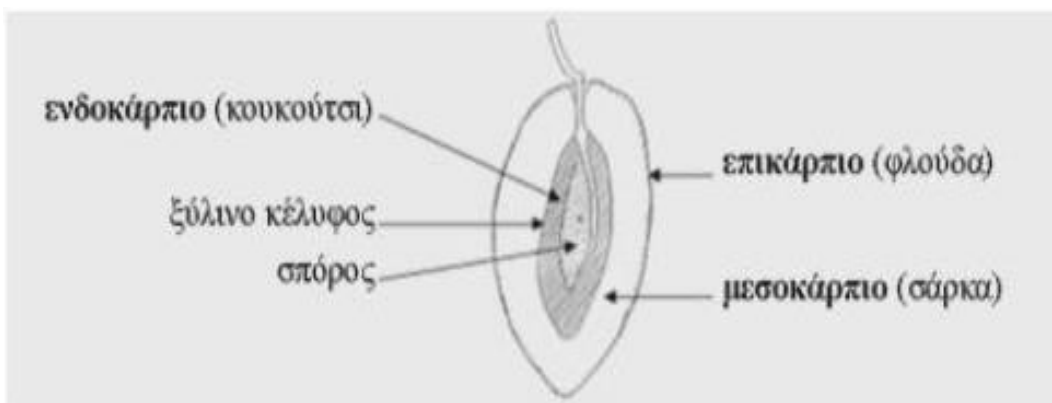
Συγκεκριμένα υπάρχουν τρεις διακριτές κατηγορίες καλλιέργειας: η παραδοσιακή, η υψηλής πυκνότητας και η υπέρ-υψηλής πυκνότητας.

- Στην **παραδοσιακή** καλλιέργεια όπου συναντάται κυρίως σε ξηρές περιοχές γύρω από την Μεσόγειο τα ελαιόδεντρα απέχουν 7,6-18,3 μέτρα δίνοντας 30 με 173 δέντρα ανά εκτάριο. Η πλήρης απόδοση αυτού του συστήματος καθυστερεί αρκετά και δίνει συνήθως 1.1-4.5 τόνους ελαιόλαδου ανά εκτάριο. Η συγκομιδή γενικά είναι ανεπαρκής κυρίως λόγω του ότι γίνεται με το χέρι ή με τσίρα του καρπού ενώ εξαιτίας του μεγέθους των κορμών είναι ακριβή και δύσκολη η μηχανική συγκομιδή με δονητές. [15]
- Η **υψηλής πυκνότητας ή εντατική καλλιέργεια** ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας το 1980 για να φτάνουν ταχύτερα οι καλλιεργούμενοι ελαιώνες την μέγιστη παραγωγή. Πολλοί ελαιώνες έχουν φυτευτεί με διαφορετικούς συνδυασμούς, συνήθως με την απόσταση των γραμμών μικρότερη από την απόσταση των σειρών δημιουργώντας μια ακολουθία δέντρων περί τα 250-840 ανά εκτάριο. Τα οφέλη αυξήθηκαν σημαντικά καθώς διπλασιάστηκε έως και τριπλασιάστηκε η απόδοση, ελαττώθηκε το χρονικό περιθώριο μέγιστης παραγωγής στα 7-10 χρόνια και έγινε αποτελεσματικότερη η συγκομιδή. [15,16]
- Η **υπέρ-υψηλής πυκνότητας** καλλιέργεια έχει εφαρμοστεί πρώτη φορά από το φυτώριο της Agromillora και από καλλιεργητές στην Καταλονία της Ισπανίας. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί συγκεκριμένες ποικιλίες φυτεμένες ανά 0.9-1.5 μέτρα ανά γραμμή και ανά 3.7-3.9 μέτρα ανά σειρά δίνοντας εκτάρια με 1655-

2990 δένδρα. Αυτές οι καλλιέργειες καρποφορούν μόλις τον δεύτερο χρόνο, φτάνοντας την μέγιστη παραγωγή τον τέταρτο ή πέμπτο χρόνο. Η απόδοση τους κυμαίνεται από 2,7 έως 17,5 τόνους ανά εκτάριο, αλλά η μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα αυτής της μεθόδου είναι άγνωστη. Το κυριότερο πρόβλημα είναι η διατήρηση έκθεσης σε ηλιακό φως στα εσωτερικά κλαδιά των δέντρων. Αυτό το πρόβλημα δημιουργείται καθώς τα δέντρα αναπτύσσονται και είναι τόσο πυκνοφυτευμένα που εμποδίζουν το ηλιακό φως. Αυτή η μέθοδος είναι αρκετά ικανοποιητική τα πρώτα 14 χρόνια αλλά τεχνικές διαχείρισης των αναπτυσσόμενων δένδρων για την διατήρηση της μέγιστης παραγωγής δεν έχουν αναπτυχθεί. [16,17,18]

### 1.3 Ελαιόκαρπος

Ο καρπός του ελαιόδεντρου από βοτανικής πλευράς ονομάζεται δρύπη, έχει ωοειδές σχήμα που πολλές φορές καταλήγει σε μυτερό άκρο. Η διαφορά της ελιάς (καρπός ελαιόδεντρου) με τα άλλα πυρηνόκαρπα (δρύπες) έγκειται στην χημική σύσταση. Ο καρπός της ελιάς αποτελείται από τρία τμήματα, το επικάρπιο, το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο. Το επικάρπιο ή επιδερμίδα ή μεμβράνη αποτελεί το 1,5-3,5% του συνολικού βάρους του καρπού. Το μεσοκάρπιο ή αλλιώς σάρκα καταλαμβάνει το 70-90% του βάρους του καρπού ενώ το ενδοκάρπιο ή πυρήνας, το οποίο αποτελείται από το ξυλώδες τμήμα και περιέχει τουλάχιστον ένα ή σπανίως δύο ενδοσπέρμια (σπόροι), καταλαμβάνει το υπόλοιπο μέρος.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση ελαιόκαρπου.

Η μέση χημική σύσταση του καρπού της ελιάς είναι 50-70% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες 6% κυτταρίνη, 1,6% πρωτεΐνες και 1,5% ανόργανα(τέφρα) [1,2]. Επιπλέον σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν και άλλα συστατικά όπως οργανικά οξέα, πηκτίνες, χρωστικές και πολυφαινόλες. Κατά την διάρκεια της δημιουργίας και της ανάπτυξης του καρπού τα συστατικά του μεταβάλλονται σημαντικά. Χημικές αντιδράσεις στο εσωτερικό του καρπού έχουν σαν αποτέλεσμα την μεταβολή του χρώματος του, εξαιτίας της αλλαγής των χρωστικών. Ο άγουρος καρπός που είναι πράσινος περιέχει χλωροφύλλες, ενόσω ωριμάζει ο καρπός παράγονται ανθοκυάνες, μεταβάλλοντας έτσι το χρώμα σε πορφυρό. Όσο ο καρπός αφήνεται στο δένδρο για περαιτέρω ωρίμανση το χρώμα μετατρέπεται σε μαύρο. Αυτό οφείλεται στην οξειδωση των φαινολικών ενώσεων που βρίσκονται εντός του καρπού, αντίδραση κατά την οποία σχηματίζονται μελανίνες. Παρακάτω παρουσιάζονται τα κυριότερα συστατικά με την σημαντικότερη μεταβολή κατά την διάρκεια ζωής του ελαιόκαρπου:

- Το νερό αποτελεί το κυριότερο από άποψης ποσοστού νωπού βάρους συστατικό του καρπού καλύπτοντας περίπου το 70% αυτού. Διάφορα οργανικά οξέα, σάκχαρα, τανίνες και άλλα συστατικά βρίσκονται διαλυμένα στην μάζα αυτή του νερού που βρίσκεται στον κυτταρικό χυμό, ενώ με την ωρίμανση του καρπού και την αύξηση της ελαιοπεριεκτικότητας το ποσοστό αυτό μειώνεται αντιστοίχως.
- Η ελαιοευρωπαϊνή το βασικότερο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς το οποίο προσδίδει την πικρή και δυσάρεστη γεύση του καρπού.
- Τα βασικότερα σάκχαρα που απαντώνται στον καρπό της ελιάς είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η μανόζη, η σακχαρόζη και η γαλακτόζη.
- Το ελαιόλαδο καλύπτει το 17-35% του βάρους της νωπής σάρκας(αναλόγως την παραγωγικότητα της σοδιάς).
- Οργανικά στοιχεία κυρίως οξέα όπως το οξικό, το φουμαρικό, το οξαλικό, το τρυγικό, το κιτρικό, το γαλακτικό και το μηλικό).
- Ανόργανα στοιχεία (ασβέστιο, κάλιο, σίδηρος κ.α.)
- Πρωτεΐνες των οποίων η συγκέντρωση αγγίζει το 1,5-3%
- Χρωστικές (ανθοκυάνες, μελανίνες, χλωροφύλλες που παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόχρωση του καρπού. [3]



## 1.4 Ελαιόλαδο

### 1.4.1 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά

Το ελαιόλαδο διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διατροφή, την οικονομία και τον πολιτισμό των κατοίκων της Μεσογείου. Η ελαιοκαλλιέργεια είναι από τις πιο σύνηθες καλλιέργειες της ευρύτερης περιοχής της Μεσογείου με κυριότερες ελαιοπαραγωγικές χώρες την Ισπανία, την Ιταλία και την Ελλάδα ενώ σε μικρότερο αλλά σημαντικό βαθμό η Τουρκία και το Μαρόκο. Παραγωγή ελαιόλαδου γίνεται επίσης και στην Συρία, στην Πορτογαλία, στην Τυνησία, στην Αίγυπτο και στην Αλγερία. [6]

Εξαιτίας του ότι ο διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τον ελαιόκαρπο γίνεται με φυσικές διεργασίες χωρίς χρήση χημικών μέσων, δεν είναι ποτέ μια καθαρή λιπαρή ουσία, όπως άλλες παρόμοιου είδους. Αποτελείται κυρίως από τριακυλογλυκερίδια και δευτερευόντως από ελεύθερα λιπαρά οξέα και μη γλυκεριδικά συστατικά. Όλα αυτά τα συστατικά είναι υπεύθυνα για την μοναδικότητα κάθε παραγόμενου ελαιόλαδου χαρίζοντας χρώμα, σταθερότητα, συγκεκριμένο άρωμα και γεύση, χαρακτηριστικά που ορίζουν την ταυτότητα και ποιότητά του. [8,9] Η ποιότητα του ελαιόλαδου καθορίζεται αποκλειστικά από την σύσταση του. Παράγοντες όπως η ποικιλία της ελιάς, οι καλλιεργητικές πρακτικές, οι εδαφοκλιματικές συνθήκες, το υψόμετρο, το στάδιο ωρίμανσης και η μέθοδος συγκομιδής και παραλαβής στο ελαιοτριβείο επηρεάζουν καθοριστικά την σύστασή του.[10] Τα συστατικά του ελαιόλαδου χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα ασαπυνοποίητα και τα σαπυνοποίησιμα. Στα σαπυνοποίησιμα περιλαμβάνονται τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφατίδια. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο πίνακες με την εκατοστιαία διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιόλαδου τόσο σε συνήθη τριγλυκερίδια όσο και σε λιπαρά οξέα.

**Πίνακας 1:** Εκατοστιαία διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιόλαδου σε τριγλυκερίδια.[8]

Τριγλυκερίδια	Περιεκτικότητα %
OOO	40-59
POO	12-20
LOO	12,5-20
POL	5,5-7
SOO	3-7
O: ελαϊκό, P: παλμιτικό, L: λινελαϊκό S: στεατικό	

**Πίνακας 2 :** Εκατοστιαία διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα όπως προσδιορίζεται με αέρια χρωματογραφία (% m/m μεθυλεστέρας)\* [11]

Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα %
Μυριστικό (C14:0)	<0,03
Παλμιτικό (C16:0)	<7,50-20,00
Παλμιτελαϊκό (C16:1)	0,03-3,50
Δεκαεπτανικό (C17:0)	<0,30
Δεκαεπτενικό (C17:1)	<0,30
Στεατικό (C18:0)	0,05-5,00
Ελαϊκό (C18:1)	55,00-83,00
Λινελαϊκό (C18:2)	3,50-21,00
Λινολενικό (C18:3)	<1,00
Αραχιδικό (C20:0)	<0,60
Εικοσενικό (C20:1)	<0,40
Βρεχενικό (C22:0)	<0,20**
Λιγνοκηρικό (C24:0)	<0,20
* Τα όρια περιλαμβάνουν και την ακρίβεια της μεθόδου, ** <0,3 για τα πυρηνέλαια.	

Στα ασαπωνοποίητα συστατικά οφείλει το ελαιόλαδο τις κυριότερες γευστικές και οσφραντικές ιδιότητές του. Τα συστατικά αυτά είναι:

- ◆ Υδρογονάνθρακες
- ◆ Στερόλες
- ◆ Τοκοφερόλες
- ◆ Καροτινοειδείς χρωστικές
- ◆ Τριτερπενικές αλκοόλες
- ◆ Φαινόλες
- ◆ Φωσφολίπη
- ◆ Χρωστικές
- ◆ Πτητικά συστατικά
- ◆ Φαινολικά συστατικά [3]

#### 1.4.2 Ποιοτικές Κατηγορίες

Για λόγους εμπορίας και οργάνωσης της αγοράς ελαιόλαδου και επιτραπέζιων ελιών έχουν οριστεί ποιοτικές κατηγορίες ελαιόλαδων με σκοπό την ορθή πώληση και διακίνησή τους. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Κοινότητα (EEC Reg. 2568/91 and ECC Reg. 2015/1830 και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (T.15/NC No 3/ Rev. 11, July 2016), ελαιόλαδο αποτελεί ο φυσικό χυμός που λαμβάνεται αποκλειστικά από τους καρπούς των ελαιόδεντρων ( *Olea europaea* L.), με εξαίρεση τα έλαια που εξήχθησαν με διαλύτες ή με μεθόδους επανεστεροποίησης. Η κατηγοριοποίηση του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιόλαδου περιλαμβάνει το παρθένο ελαιόλαδο, το εξευγενισμένο ελαιόλαδο, το ελαιόλαδο και το πυρηνέλαιο.

Η κατηγορία παρθένο ελαιόλαδο μπορεί να διακριθεί σε τρεις επιπλέον κατηγορίες οι οποίες χωρίζονται με βάση την περιεκτικότητα τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφρασμένη σε ελαιϊκό οξύ. Πρώτη υποκατηγορία είναι το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο το οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν είναι μεγαλύτερη από τα 0,8g ανά 100g ενώ ταυτόχρονα τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του είναι αυτά που προβλέπονται για αυτή την υποκατηγορία. Το παρθένο ελαιόλαδο είναι η δεύτερη





υποκατηγορία και η περιεκτικότητα του στο ανωτέρω χαρακτηριστικό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 2g ανά 100g. Τέλος η τρίτη υποκατηγορία το σύνθετες παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα εκφρασμένα σε ελαϊκό οξύ δεν ξεπερνά τα 3,3g ανά 100g και τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά πληρούν τις προδιαγραφές για αυτή την κατηγορία.

Βρώσιμη κατηγορία ελαιόλαδου αποτελεί και η κατηγορία του εξευγενισμένου ελαιόλαδου. Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο προκύπτει από χαμηλής ποιότητας παρθένα ελαιόλαδα μέσω μεθόδων εξευγενισμού που όμως δεν επηρεάζουν την γλυκεριδική δομή. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει ελαιόλαδα που η περιεκτικότητά τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα εκφρασμένα ως ελαϊκό οξύ δεν είναι μεγαλύτερη από τα 0,3g ανά 100g και τα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ταυτίζονται με τις προδιαγραφές αυτής της κατηγορίας.

Υπάρχει και η κατηγορία του ελαιόλαδου το οποίο προέρχεται από μίξη εξευγενισμένου ελαιόλαδου με παρθένα ελαιόλαδα κατηγορία που και αυτή ανήκει στις βρώσιμες. Ονομάζεται ελαιόλαδο και η περιεκτικότητά του σε ελαϊκό οξύ δεν υπερβαίνει το 1g ανά 100g και τα οργανοληπτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά είναι όπως προβλέπονται βάσει προδιαγραφών.

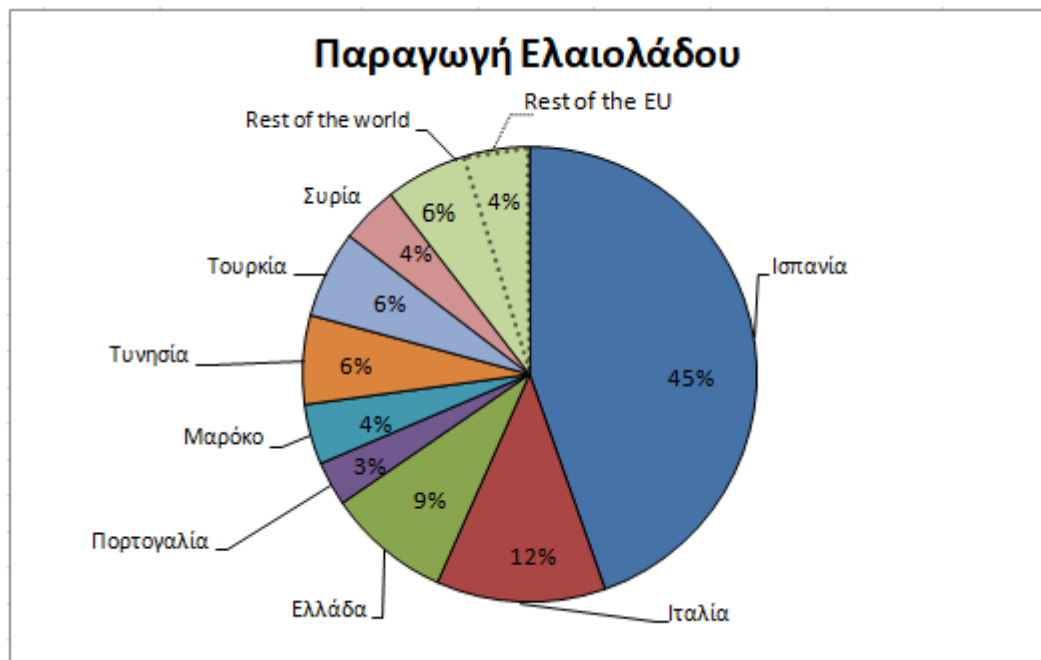
Η τελευταία κατηγορία είναι τα πυρηνέλαια, είναι κατηγορία που δεν ενδείκνυται προς βρώση έχει πολλή υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ενώ συνηθίζεται η ανάμειξή του με άλλα βρώσιμα ελαιόλαδα όπως τα παρθένα και τα εξευγενισμένα για να χρησιμοποιηθούν στην βρώση. [13]

Όπως γίνεται αντιληπτό η καλύτερη ποιοτικά κατηγορία είναι το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Η χώρα με το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου συναρτήσει της συνολικής ποσότητας παραγωγής είναι η Ελλάδα με ποσοστό 82% ενώ και τα 2/3 της παραγωγής της Ιταλίας χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά παρθένο.[5]



### 1.4.3 Παραγωγή Ελαιόλαδου

Παραδοσιακά πρώτη σε παραγωγή ελαιόλαδου βρίσκεται η Ισπανία η οποία κατέχει και τα πρωτεία στον αριθμό των καλλιεργήσιμων δένδρων τα οποία ξεπερνάνε τα 300 εκατομμύρια σε μια έκταση περί τα 5,2 εκατομμύρια στρέμματα παράγοντας κατά μέσο όρο την τελευταία πενταετία 1.313.780 τόνους ελαιόλαδου ετησίως. Δεύτερη ελαιοπαραγωγός χώρα είναι η Ιταλία με μέση ετήσια παραγωγή για την τελευταία πενταετία, σύμφωνα με τα στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιόλαδου, τους 354.300 τόνους. Παραπλήσια σε παραγωγή και στην τρίτη θέση παγκοσμίως βρίσκεται η Ελλάδα στην οποία παράγονται κατά μέσο όρο ετησίως 258.600 τόνοι ελαιόλαδου.[5,12] Παρακάτω παρουσιάζεται ένα γράφημα που αντικατοπτρίζει την μέση ποσοστιαία παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου για την τελευταία πενταετία από το 2013 έως το 2018 σύμφωνα με τα δημοσιευμένα στοιχεία του IOC (International Olive Council).



**Γράφημα 1:** Μέση ετήσια ποσοστιαία παραγωγή ελαιόλαδου για την περίοδο 2013-2018 σε όλο τον κόσμο.

## 1.4.4 Παραγωγική Διαδικασία

### 1.4.4.1 Ελαιοτριβεία

Τα ελαιοτριβεία αποτελούν αυτόνομες γεωργικές-βιομηχανικές συνεταιριστικές ή ιδιωτικές μονάδες τα οποία λειτουργούν κατά μέσο όρο ένα τετράμηνο το χρόνο από τον μήνα Νοέμβριο έως και το μήνα Φεβρουάριο με περίοδο αιχμής για την Ελλάδα τους μήνες Δεκέμβριο και Ιανουάριο. Ασχολούνται αποκλειστικά με την επεξεργασία του ελαιόκαρπου προς παραγωγή ελαιόλαδου και άλλων λιπών. Στην Ελλάδα σύμφωνα με την ΕΛΣΤΑΤ και το Στατιστικό Μητρώο Επιχειρήσεων για το έτος 2015 οι επιχειρήσεις με οικονομική δραστηριότητα «Παραγωγή ελαίων και λιπών» ανέρχονται στις 1.973 με κύκλο εργασιών 1.210.681 € και αριθμό εργαζομένων 5.948. Ωστόσο ο αριθμός τους ίσως είναι μεγαλύτερος αγγίζοντας περίπου τα 2400 σε όλη την επικράτεια. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, κλασικού τύπου και φυγοκεντρικού τύπου αναλόγως με την μέθοδο παραγωγής. Τα φυγοκεντρικού τύπου διακρίνονται περαιτέρω σε τριών φάσεων και δύο φάσεων. Επιπλέον γίνεται διαχωρισμός με βάση την δυναμικότητα επεξεργασίας ελαιόκαρπου, έτσι διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 3:** Τύποι ελαιοτριβείων με βάση την δυναμικότητα σε επεξεργασία ελαιόκαρπου.

Τύπος ελαιοτριβείου	Δυναμικότητα σε kg/h επεξεργασμένου ελαιόκαρπου
Μικρό	500-1000
Μεσαίο	1000-1250
Μεγάλο	1250-2000

#### 1.4.4.2 Συγκομιδή

Η συγκομιδή της ελιάς από το ελαιόδεντρο γίνεται στην διάρκεια τεσσάρων μηνών περίπου από τον Νοέμβριο μέχρι και τον Φεβρουάριο. Το κυριότερο χαρακτηριστικό που ελέγχεται για την έναρξη της συγκομιδής είναι η ωρίμανση του καρπού η οποία επηρεάζεται κυρίως από τις κλιματικές συνθήκες και δευτερευόντως από άλλους παράγοντες όπως το έδαφος. Υπάρχει ένα οριακό διάστημα όπου ο καρπός παρουσιάζει την βέλτιστη ωρίμανση για την εξαγωγή ποιοτικότερου ελαιόλαδου. Άγουρος καρπός δίνει ιδιαίτερα χαμηλής οξύτητας ελαιόλαδο αλλά υψηλής πικρότητας, ενώ πολύ ώριμος καρπός δίνει υψηλή οξύτητα αλλά μεγαλύτερη απόδοση. Για την επίτευξη καλύτερης ποιότητας λαδιού είναι απαραίτητη η συγκομιδή του καρπού χωρίς τον τραυματισμό του φλοιού του και η εξαγωγή του λαδιού να γίνει άμεσα μέσα σε 12 με 24 ώρες από την συλλογή. Επίσης θα πρέπει να διαχωρίζονται κατά ποιότητα και να επεξεργάζονται ξεχωριστά.[15,19]

#### 1.4.4.3 Πλύσιμο και αποφύλλωση

Στα περισσότερα ελαιοτριβεία ο ελαιόκαρπος περνά από δονούμενη μεταφορική ταινία και ρεύμα αέρα, διαδικασία με την οποία απομακρύνονται τα φύλλα της ελιάς και άλλα μικροαντικείμενα. Οι ελαιόκαρποι πλένονται μόνο αν έχουν συλλεχθεί από το έδαφος ή αν έχουν υπολείμματα ψεκασμού. Αυτό γιατί επιπλέον υγρασία μπορεί να μειώσει την απόδοση εξαγωγής ελαιόλαδου, λόγω της δημιουργίας του γαλακτώματος νερού/ελαίου. Τα ελαιόλαδα που προέρχονται από πλυμένους ελαιόκαρπους είναι συνήθως λιγότερο επιθυμητά, καθώς αν και έχουν μειωμένη πικρότητα έχουν και μειωμένη φρουτώδη γεύση.[15]



#### 1.4.4.4 Άλεση ή σύνθλιψη

Οι ελαιόκαρποι συνθλίβονται προς σπάσιμο των κυττάρων και απελευθέρωση του ελαιόλαδου. Δύο κυρίως τύποι μηχανημάτων χρησιμοποιούνται για αυτή τη διεργασία: οι μυλόλιθοι και οι σφυρόμυλοι.

Οι μυλόλιθοι, η αρχαιότερη μέθοδος, αποτελούνται από μία πέτρινη βάση και κατακόρυφες μυλόπετρες εντός μιας μεταλλικής λεκάνης, συχνά με ξύστρες και μικρά κουπιά για να απλώνουν τους ελαιόκαρπους κάτω από τις πέτρες συλλέγοντας και εξωθώντας ταυτόχρονα την ελαιόπαστα. Η αργή κίνηση των μύλων δεν επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας της ελαιόπαστας και οδηγεί σε λιγότερη γαλακτωματοποίηση διευκολύνοντας την εξαγωγή του λαδιού. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι τα ογκώδη μηχανήματα, η χαμηλή ταχύτητα λειτουργίας, το υψηλό κόστος και ο περιορισμός σε ασυνεχή λειτουργία. Η μέθοδος αυτή εγκαταλείπεται τα τελευταία 20 χρόνια εξαιτίας της ανεπάρκειάς της, ωστόσο πολλοί παραγωγοί την προτιμούν για υψηλής ποιότητας και γεύσης ποικιλίες.

Οι σφυρόμυλοι γενικά αποτελούνται από ένα γρήγορα περιστρεφόμενο μεταλλικό άξονα ο οποίος χτυπάει τον ελαιόκαρπο σε μια μεταλλική επιφάνεια. Το συγκριτικό πλεονέκτημα των σφυρόμυλων είναι η υψηλή ταχύτητα της μεθόδου και η συνεχής λειτουργία, το οποίο μεταφράζεται σε υψηλή απόδοση, μικρό μέγεθος εξοπλισμού και χαμηλό κόστος. Η ταχεία σύνθλιψη του καρπού ωστόσο δημιουργεί περισσότερη γαλακτωματοποίηση λαδιού/νερού και υψηλότερες θερμοκρασίες. Το ελαιόλαδο που παράγεται με αυτή την μέθοδο είναι γενικά πιο γευστικό επειδή ο πολτός χτυπάτε περισσότερο. Το μέγεθος του μεταλλικού σφυριού του σφυρόμυλου ρυθμίζεται όσο η διαδικασία προχωρά και ο καρπός σπάζεται και γίνεται μαλακότερος ο πολτός. [15,20]

#### 1.4.4.5 Ανάμειξη της ελαιόπαστας (Μάλαξη)

Η μάλαξη προετοιμάζει την ελαιόπαστα για τον διαχωρισμό του ελαιόλαδου. Γίνεται για να αντιστρέψει την γαλακτωματοποίηση που έχει συμβεί κατά την διάρκεια της άλεσης και είναι κυρίως απαραίτητη αν η ελαιόπαστα επεξεργάστηκε με σφυρόμυλο. Η διαδικασία της μάλαξης βελτιστοποιεί την ποσότητα του λαδιού που εξάγεται μέσω δημιουργίας μεγαλύτερων σταγονιδίων και περιορισμού του γαλακτώματος λαδιού/νερού ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζει πλήρη ανάμειξη. Η ελαιόπαστα αφήνεται προς αργή ανάμειξη για 30 με 60 λεπτά. Η θερμοκρασία του ελαιόπολτου είναι πολύ



σημαντική και πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 26,6-30 °C βελτιώνοντας το ιξώδες του ελαιόλαδου και άρα την εκχύλιση του. Θερμοκρασίες άνω των 30 °C μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα όπως μείωση των αρωμάτων, αύξηση της πικρότητας και της σκληρότητας. Νεότερες τάσεις στην επεξεργασία του ελαιόπολτου είναι η αφαίρεση του οξυγόνου η οποία επιτυγχάνεται είτε με πλήρωση της επιφάνειας των αναμεικτήρων με άζωτο, είτε με δημιουργία κενού σε ειδικές δεξαμενές μάλαξης. Περιορισμός του οξυγόνου πιστεύεται ότι μειώνει την ενζυμική δραστηριότητα που είναι υπαίτια για την διάσπαση των πολυφαινόλων, μείζονα συστατικά γεύσης του ελαιόλαδου.[15,21]

#### 1.4.4.6 Εξαγωγή ελαιόλαδου

Το επόμενο βήμα είναι η εξαγωγή του ελαιόλαδου από τα στερεά που είναι ο ελαιοπυρήνας σε μορφή ψίχας και τα απόνερα που είναι μείγμα νερού/λαδιού. Το ελαιόλαδο μπορεί να εξαχθεί με συμπίεση, με φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες και επιλεκτική διήθηση ή με συνδυασμό των ανωτέρω. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται διαχωρίζει και τον τύπο του ελαιοτριβείου. Στην Ελλάδα τα παραδοσιακά πιεστήρια είναι λιγοστά και συντηρούνται από παραγωγούς που υποστηρίζουν ότι αυτά παράγουν υψηλής ποιότητας ελαιόλαδο, ωστόσο δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτικά. Οι φυγόκεντροι διαχωριστήρες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες αυτοί των δύο φάσεων και αυτοί των τριών φάσεων. Παλαιότερης εφαρμογής είναι τα τρι-φασικά ελαιοτριβεία ενώ την τελευταία δεκαετία λόγω αυστηροποίησης του νομικού πλαισίου διαχείρισης αποβλήτων, η πλειονότητα των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα έχει μετατραπεί σε δι-φασικά.

##### i) Παραδοσιακά πιεστήρια

Η συμπίεση είναι η παλαιότερη μέθοδος εξαγωγής ελαιόλαδου. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εφαρμογή πίεσης σε στοιβαγμένα φίλτρα μεταξύ μεταλλικών πλακών τα οποία είναι γεμισμένα με ελαιόπαστα πάχους περίπου 1,25 εκατοστών το καθένα. Με την υδραυλική πίεση που εφαρμόζεται η οποία κυμαίνεται από 300-500 kg/cm<sup>2</sup> διαχωρίζεται από την ελαιόπαστα το ελαιόλαδο και φυτικά υδαρά υγρά (λιόζουμα) ενώ μένει στα φίλτρα η ελαιόπαστα η οποία περιέχει μη αμελητέα ποσοστά



ελαιόλαδου και φυτικών υγρών. Σε αυτή την μέθοδο επιπλέον προσθήκη νερού δεν είναι αναγκαία ενώ συνολικά σε μάλαξη, σύνθλιψη και πλύσιμο χρησιμοποιείται ελάχιστη ποσότητα νερού, περίπου 3-5 L /100 kg ελαιόκαρπου. Μια κεντρική κοιλότητα επιτρέπει στο εξερχόμενο ελαιόλαδο και το νερό (ελαιοχυμός) να βγαίνει και προς τις δύο κατευθύνσεις, ενώ η εναπομένουσα ελαιόπαστα που πλέον χαρακτηρίζεται και ως ελαιοπυρήνα επεξεργάζεται στα πυρηνελουργεία. Αυτή η μέθοδος απαιτεί περισσότερη προεργασία από το προσωπικό από τις άλλες μεθόδους, δεν είναι συνεχής και τα φίλτρα μπορούν εύκολα να μολυνθούν, εισάγοντας παραπροϊόντα ζύμωσης και οξείδωσης στο παραγόμενο ελαιόλαδο. [15,22,23]

Μετά την εφαρμογή της πίεσης προκύπτει ένα μείγμα ελαιόλαδου φυτικών υγρών το οποίο πρέπει να διαχωριστεί. Ο διαχωρισμός βασίζεται στο ειδικό βάρος του ελαιόλαδου που είναι μικρότερο αυτού των φυτικών υγρών. Σημαντική είναι και η επίδραση της πολικότητας όπου το μεν ελαιόλαδο δεν είναι πολικό και τα φυτικά είναι πολικά με αποτέλεσμα την μη αναμιξιμότητα των συστατικών.

Δύο είναι οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον διαχωρισμό των δύο αυτών φάσεων. Η μέθοδος της κατακάθισης και η μέθοδος της φυγοκέντρωσης. Στην πρώτη, το μείγμα αφήνεται να ηρεμίσει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μεγάλες δεξαμενές ώσπου το σύνολο των σταγονιδίων του ελαιόλαδου να συσσωρευτεί στην επιφάνεια. Παρατεταμένη ωστόσο επαφή του ελαιόλαδου με τα φυτικά υγρά αλλοιώνει την ποιότητα του. Στην δεύτερη μέθοδο χρησιμοποιούνται κατακόρυφοι φυγόκεντροι διαχωριστήρες οι οποίοι πολλαπλασιάζουν την βαρυτική δύναμη διαχωρίσεως που υπάρχει λόγω διαφοράς ειδικού βάρους. Οι υψηλές ταχύτητες που αναπτύσσονται ωστόσο παγιδεύουν αέρα στην μάζα του ελαιόλαδου υποβαθμίζοντας την διαύγιά του και επιταχύνοντας την οξείδωσή του. [23]

## ii) Φυγοκέντρωση τριών και δύο φάσεων

Το 70% των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο εξαγωγής του ελαιόλαδου από την ελαιόπαστα. Η σύγχρονη αυτή μέθοδος χρησιμοποιεί μεγάλους οριζόντιους φυγόκεντρος διαχωριστήρες για να διαχωρίσει το ελαιόλαδο



από τα στερεά υπολείμματα της μάλαξης και το νερό σε αρκετά γρήγορο χρόνο συγκριτικά με τα υδραυλικά πιεστήρια. Φυγόκεντρες δυνάμεις μεταφέρουν τα βαρύτερα στερεά στα εξωτερικά τοιχώματα, στο ενδιάμεσο σχηματίζεται μια ελαφρύτερη στρώση νερού και το ελαφρύτερο συστατικό που είναι το ελαιόλαδο σχηματίζει μια στρώση στο εσωτερικό.

Στην φυγοκέντρωση **τριών** φάσεων νερό προστίθεται ως φέρον υγρό της ελαιόπαστας στα δοχεία φυγοκέντρωσης. Η χρήση του νερού όμως μειώνει την περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε αντιοξειδωτικά και πολυφαινόλες και αφαιρεί από την γεύση του. Συγκεκριμένα προστίθενται 60 με 70 L νερού ανά 100 kg ελαιόπαστας ποσότητα που δεν είναι σταθερή καθώς μπορεί να φτάσει και τα 100 με 110 L ανά 100 kg αναλόγως την ποιότητα της ελαιόπαστας. Η θερμοκρασία του προστιθέμενου νερού κυμαίνεται από 20-25 °C τέτοια ώστε να είναι βέλτιστη η ρεολογική συμπεριφορά του ελαιόλαδου αλλά όχι υψηλότερη για να αποφεύγεται τυχόν υποβάθμιση της ποιότητάς του.

Η φυγοκέντρωση **δύο** φάσεων είναι μεταγενέστερη παραλλαγή της παλαιότερης μεθόδου τριών φάσεων. Αναπτύχθηκε λόγω της ανάγκης οικολογικότερης μεθόδου παραγωγής ελαιόλαδου, εξαιτίας των ρυπογόνων αποτελεσμάτων της πρώτης. Χρησιμοποιεί και αυτή μεγάλους οριζόντιους φυγόκεντρους διαχωριστήρες, αλλά διαχωρίζει το ελαιόλαδο από τα στερεά, που περιέχουν και τα φυτικά υγρά μαζί. Θεωρητικά δεν προστίθεται νερό ή προστίθεται λίγο και έτσι το παραγόμενο ελαιόλαδο έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα πολυφαινόλων, έχει πιο φρουτώδη γεύση υψηλότερη πικρότητα και οξύτητα και μικρότερη γλυκύτητα. Έτσι, η μέθοδος αυτή δεν παράγει σχεδόν καθόλου υγρά απόβλητα συγκριτικά με την μέθοδο τριών φάσεων και όσα παράγονται έχουν πολύ μικρότερο BOD, αλλά το στερεό υπόλειμμα έχει υψηλά ποσοστά υγρασίας και είναι δύσκολη η επεξεργασία του. [15,23]

### iii) Επιλεκτική διήθηση (Διεργασία Sinolea)

Σε αυτή τη μέθοδο η οποία συναντάται στην μειονότητα των ελαιοτριβείων δεν εφαρμόζεται πίεση στην ελαιόπαστα. Λειτουργεί βάσει της αρχής της επιφανειακής «συγγένειας-συνάφειας» ότι, όταν σε μια πάστα που περιέχει λάδι, στερεά σωματίδια και νερό, το λάδι μόνον θα προσκολληθεί στο μέταλλο. Η συσκευή αυτή έχει πτερύγια









## Κεφάλαιο 2

### 2.1 Εισαγωγή

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα ιδιαίτερα στην Μεσόγειο όπου και παράγονται σε τεράστιες ποσότητες σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις πολυφαινολικών ενώσεων, λιπιδίων και οργανικών οξέων που περιέχουν τα καθιστούν φυτοτοξικά, ωστόσο αποτελούν ταυτόχρονα πολύτιμες πηγές εκμεταλλεύσιμων ουσιών όπως μεγάλα ποσοστά οργανικής ύλης και μεγάλο εύρος θρεπτικών ουσιών. Περιοχές όπως η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα όπου γίνεται η μεγαλύτερη παραγωγή ελαιόλαδου άρα και συναντάται ο μεγαλύτερος όγκος αποβλήτων ελαιοτριβείων εφάρμοζαν πρόχειρες και μη βιώσιμες μεθόδους, εξαιτίας του μεγάλου φόρτου και της υψηλής αναγκαιότητας άμεσης διάθεσής τους. Το πρόβλημα αυτό εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια και σε άλλες περιοχές που εφαρμόζεται εντατικά η καλλιέργεια ελαιόδεντρων προς παραγωγή ελαιόλαδου, όπως στην Αργεντινή, στην Αυστραλία και στην Νότια Αφρική. Οι αναποτελεσματικές μέθοδοι διάθεσης αυτών των αποβλήτων, η φυτοτοξικότητα που τα χαρακτηρίζει, η ευαισθητοποίηση της κοινωνίας για περιβαλλοντικά ζητήματα, η αυστηροποίηση του νομικού πλαισίου διαχείρισης αποβλήτων και η προοπτική προσοδοφόρας εκμετάλλευσής τους, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε διεξοδική έρευνα για την αξιοποίησή τους και την τελική τους διάθεση. Κάποιες από τις μεθόδους εφαρμόζονται ήδη και τα αποτελέσματά τους είναι ακόμη αναξιόπιστα ενώ άλλες παραμένουν ακόμη σε εργαστηριακό ή πιλοτικό επίπεδο. Μερικές από αυτές που έχουν προταθεί είναι η δευτερογενής εξαγωγή λαδιού, η καύση, η αεριοποίηση, η αναερόβια χώνευση, η κομποστοποίηση, η εξαγωγή δευτερευόντων πολύτιμων προϊόντων και η ζύμωση. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στα σχετικά καινούργια απόβλητα που προκύπτουν από την σύγχρονη μέθοδο εξαγωγής ελαιόλαδου, την φυγοκέντρηση δύο φάσεων. Οι ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες του νέου αυτού αποβλήτου έχουν προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στην διαχείρισή τους από τα πυρηνολογεία, οδηγώντας στην προσαρμογή και μετατροπή των παραδοσιακών στρατηγικών αξιοποίησης. Παρ' όλα αυτά μέχρι στιγμής δεν έχει εφαρμοστεί μια μέθοδος που θα μπορούσε να αποτελέσει πανάκεια στην αντιμετώπιση του προβλήματος παγκοσμίως. Η επιλογή της καταλληλότερης και πιο ενδεδειγμένης στρατηγικής διαχείρισης και αξιοποίησης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, εξαρτάται από το κοινωνικό, το γεωργικό ή βιομηχανικό περιβάλλον του κάθε ελαιοτριβείου ξεχωριστά. Συνεπώς κάθε προτεινόμενη

λύση θα πρέπει να συνεκτιμά τις ιδιαιτερότητες κάθε περιοχής και να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις τις εκάστοτε πολιτείας.

## 2.2 Απόβλητα ελαιοτριβείων

### 2.2.1 Το πρόβλημα διαχείρισης

Το κυριότερο πρόβλημα σχετικά με την διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων (OMW: olive mill waste) είναι η εύρεση μιας περιβαλλοντικά φιλικής και οικονομικά βιώσιμης λύσης. Για την βιοχημική επεξεργασία αυτών των αποβλήτων ιδιαίτερος των υγρών, πρέπει να εγκατασταθούν μονάδες με αυξημένο κόστος κεφαλαίου και μεγάλο λειτουργικό κόστος για την επίτευξη περιορισμένης απόδοσης, εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου, της υψηλής αναλογίας σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD). Λόγω της παρουσίας των τοξικών οργανικών ουσιών, που προέρχονται κυρίως από τους σπασμένους σπόρους αυτά τα απόβλητα είναι τοξικά για τα περισσότερα βακτήρια και απευθείας βιολογική επεξεργασία δεν είναι δυνατή. Επιπροσθέτως τα OMW παράγονται κατά κύριο λόγο -ιδιαίτερος στην Ελλάδα- από μικρομεσαίες μονάδες ελαιοτριβείων τα οποία έχουν περιορισμένους οικονομικούς πόρους άρα δεν μπορούν να επωμιστούν το υψηλό κόστος της διαχείρισης. Τα ελαιοτριβεία είναι συνήθως διεσπαρμένα σε όλη την επικράτεια μακριά το ένα από το άλλο δυσχεραίνοντας τον γεωγραφικό σχεδιασμό μιας κεντρικής μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ενώ η γεωμορφολογία της περιοχής αυξάνει σημαντικά το κόστος μεταφοράς.[28,29]

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων ΥΑΕ χάρις το υψηλό οργανικό φορτίο που περιέχουν συγκαταλέγονται μαζί με τα απόβλητα που παράγονται στα οινοπνευματοποιεία ως τα εν δυνάμει πιο ρυπογόνα για το περιβάλλον. Μεσαίας δυναμικότητας ελαιοτριβεία παράγουν υγρά απόβλητα που ισοδυναμούν ως προς την ρυπογόνο δύναμή τους όσο τα απόβλητα από μια μικρή πόλη.[30] Για να γίνει αντιληπτό το μέγεθος της ρυπογόνου δυναμικής των ΥΑΕ παρουσιάζονται ενδεικτικά δύο παραδείγματα από την βιβλιογραφία τα οποία φανερώνουν την αντίθεση μεταξύ του όγκου τους και της ρυπογόνου δύναμης. Ένας όγκος ΥΑΕ 50 m<sup>3</sup>/day με μέσο BOD<sub>5</sub> 40g/L , ισοδυναμεί με τα βοθρολύματα μιας κωμόπολης 30.000 κατοίκων από άποψη ρυπογόνου δύναμης.[23] Με δεδομένο ότι κατά κανόνα για 1 τόνο ελαιόκαρπου δημιουργούνται 0.8 τόνοι υγρών αποβλήτων με COD 80g/L

αυτό ισοδυναμεί στο κατ'έτος ρυπαντικό φορτίο 22 εκατομμυρίων ατόμων, σε ότι αφορά το COD. [31]

## 2.2.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

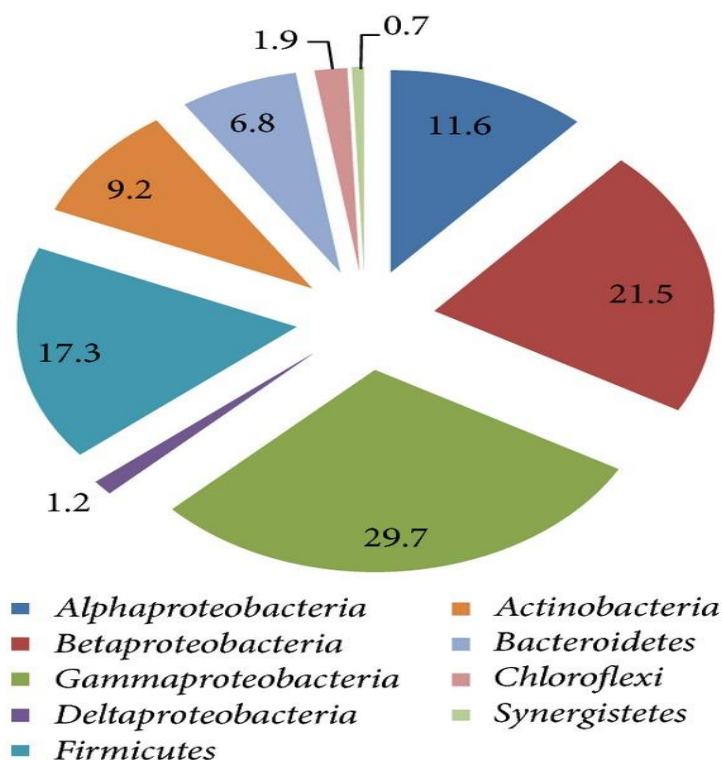
Αναφερόμενοι πάντα στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων που συνθέτουν ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα διαχείρισης αποβλήτων της γεωργιοβιομηχανικής δραστηριότητας και που αποτελούν ιδιαίτερη ρυπογόνο πηγή, διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει διεξοδικά την σύστασή τους και έτσι έχουν ταυτοποιηθεί τα συστατικά που τα καθιστούν ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον.

Τρεις είναι η ευρύτερες κατηγορίες συστατικών που εντοπίζονται στα ΥΑΕ οι οποίες και έχουν διαφορετική επίπτωση στο περιβάλλον. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα συστατικά που μεταβολίζονται σχετικά εύκολα από τα οικοσυστήματα, τέτοια είναι τα οργανικά οξέα, τα απλά σάκχαρα και τα αμινοξέα. Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από μεγαλύτερου μεγέθους ουσίες οι οποίες είναι κατά κανόνα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή όπως οι πρωτεΐνες, οι πηκτίνες και οι ημικυτταρίνες. Στην τρίτη κατηγορία και πιο «ένοχη» βρίσκονται οι πολυφαινολικές ενώσεις, οι λιπαρές ουσίες, οι ταννίνες. Αν και αυτή η κατηγορία βρίσκεται στην μικρότερη αναλογία, προσδίδει τις χειρότερες από άποψη περιβαλλοντικής επικινδυνότητας ιδιότητες στα ΥΑΕ και είναι αυτές οι ουσίες που είναι υπαίτιες για την αδυναμία ολοκληρωτικής αντιμετώπισης του προβλήματος διαχείρισης των ΥΑΕ.[30]

Αρκετές έρευνες έχουν αποδείξει τις αρνητικές επιπτώσεις των αποβλήτων των ελαιοτριβείων στο έδαφος, στην χλωρίδα και στους μικροβιακούς πληθυσμούς, στα υδατικά οικοσυστήματα, ακόμα και στην ποιότητα του αέρα. [54] Αυτή η συνειδητοποίηση επιβάλλει την ανάγκη περαιτέρω αξιολόγησης του κινδύνου κατά την διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Υπάρχει ως εκ τούτου, αναγκαιότητα δημιουργίας κατευθυντήριων γραμμών για την διαχείριση των αποβλήτων αυτών μέσω τεχνολογιών που θα ελαχιστοποιούν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και θα οδηγούν στην ορθότερη χρήση των πόρων.

### 2.2.2.1 Αλληλεπίδραση με μικροοργανισμούς

Έχει βρεθεί μεγάλη πληθώρα μικροοργανισμών να αναπτύσσεται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων με τον αριθμό τους να φτάνει έως και τα  $10^5$  c.f.u./ml. [32] Η πλειονότητα των μικροοργανισμών αυτών προέρχονται από το έδαφος και από περιβάλλοντα καθαρού νερού, ενώ έχουν ταυτοποιηθεί και βακτήρια που φυσιολογικά αναπτύσσονται σε περιττώματα. Οι κοινότητες των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων επηρεάζεται σημαντικά από την συγκεκριμένη ποικιλία ελαιόκαρπου από την οποία έχουν παραχθεί τα απόβλητα. Βακτηριακές κοινότητες σε απόβλητα ελαιοτριβείων που έχουν προκύψει από διαφορετικές ποικιλίες ελαιόκαρπου έχουν μόνο 15% του συνόλου των βακτηρίων, στελέχη ίδιας ταξινομίας υποδεικνύοντας την συσχέτιση της ποικιλίας του ελαιόκαρπου με το μικροβιακό προφίλ των αποβλήτων. Τα κυριότερα βακτηριακά στελέχη που έχουν εντοπιστεί στα απόβλητα των ελαιοτριβείων σύμφωνα με την βιβλιογραφία παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα.[33,34]



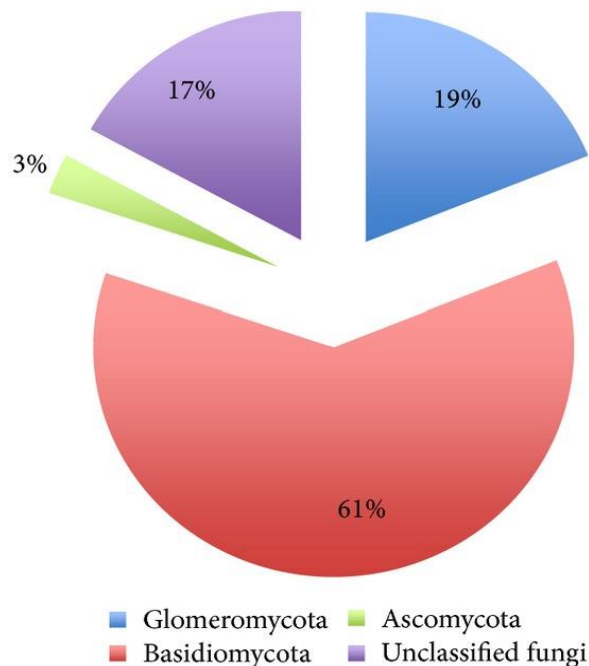
**Γράφημα 2:** Κατανομή βακτηριακών στελεχών που εντοπίζονται σε περιβάλλοντα αποβλήτων ελαιοτριβείου.[35]

Συμπεραίνεται ότι τα βακτηριακά στελέχη *Alphaproteobacteria*, *Betaproteobacteria* και *Gammaproteobacteria* αποτελούν τους βασικούς βακτηριακούς αντιπροσώπους στα απόβλητα των ελαιοτριβείων αλλά και στα ΥΑΕ. Συνολικά, σύμφωνα με τα έως τώρα κατατεθειμένα στοιχεία στην παγκόσμια βάση δεδομένων, που χρησιμοποιεί, για μοριακό χαρακτηρισμό βακτηρίων το γονίδιο 16s rRNA, έχουν εντοπιστεί 585 ακολουθίες βακτηρίων σε περιβάλλοντα αποβλήτων ελαιοτριβείων. Κατά προσέγγιση το 20% των βακτηρίων που εντοπίζονται σε περιβάλλοντα αποβλήτων ελαιοτριβείων αλλά και σε σχετικά περιβάλλοντα σχετίζονται με κολοβακτηρίδια (όπως τα *Citrobacter*, *Escherichia*, *Klebsiella* και *Serratia spp.*) και άλλα εντερικά βακτηρίδια. Τα ευρήματα αυτά αναδεικνύουν την απαίτηση για ασφαλή διάθεση των αποβλήτων αυτών. [35,36]

Εκτός από βακτήρια μεγάλη είναι και η ποικιλία των μυκήτων που απαντώνται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων. Πληθώρα ζυμομυκήτων έχουν απομονωθεί από απόβλητα ελαιοτριβείων των οποίων το προφίλ είναι άμεσα εξαρτώμενο από την καλλιεργήσιμη ποικιλία ελαιόκαρπου. Τόσο στο σύνολο των αποβλήτων όσο και στα ΥΑΕ οι μύκητες που απομονώνονται εμφανίζουν την ικανότητα αποδόμησης διαφόρων σύνθετων συστατικών, όπως πολυσακχαριτών (ξυλάνη, πηκτίνη) και πολυφαινολικών ενώσεων (p-κουμαρικό, βανιλικό και καφεϊκό οξύ) μειώνοντας σημαντικά της ποσότητές τους.[37,38]

Επισκόπηση του Εθνικού Κέντρου Βιοτεχνολογικών Πληροφοριών αποκαλύπτει την ύπαρξη 106 κατατεθειμένων αλληλουχιών μυκήτων που έχουν βρεθεί στα περιβάλλοντα αποβλήτων ελαιοτριβείων. Οι πιο σημαντικοί παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα:





**Γράφημα 3:** Κατανομή μυκητιακών ειδών που εντοπίζονται σε περιβάλλοντα αποβλήτων ελαιοτριβείων[35]

Οι κυριότερες ακολουθίες μυκήτων όπως φαίνεται και στο Γράφημα 3, είναι οι Glomeromycota, Basidiomycota, Ascomycota και μύκητες που δεν έχουν καθοριστεί.[35] Στελέχη μυκήτων (*Acremonium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Chalara*, *Fusarium*, *Lecythophora*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Phoma*, *Phycomyces*, *Rhinochlaidiella* και *Scopulariopsis*) που έχουν εντοπιστεί στις λίμνες διάθεσης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων κατέχουν την δυνατότητα αποτοξίνωσης των αποβλήτων αυτών. [39] Στελέχη μυκήτων του γένους *Cerrena*, *Byssochlamys*, (*syn. Paecilomyces*), *Lasiodiplodia*, και *Bionectria*, τα οποία αποτελούν ενδογενή μικρόβια, έχουν την ικανότητα υποβάθμισης του φαινολικού φορτίου των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. [40]

Συμπερασματικά, τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ικανό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η κυριότερη λειτουργία των μυκήτων που βρίσκονται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων και είναι κυρίως στελέχη ζυμομυκήτων, είναι η μέσω της μεταβολικής οδού μείωση του αριθμού των σακχάρων και των φαινολικών ενώσεων. Το όξινο pH των αποβλήτων ευνοεί περισσότερο τη δράση αυτών των μικροβίων έναντι των



βακτηρίων. Το φαινολικό κλάσμα των αποβλήτων των ελαιοτριβείων παρουσιάζει υψηλή αντιμικροβιακή δράση ενάντια σε πολλά εξωγενή στελέχη μικροοργανισμών δυσχεραίνοντας τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας τους. Μεμονωμένα φαινολικά συστατικά ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν εμποδίζουν την ανάπτυξη ανθρώπινων παθογόνων μικροοργανισμών τύπου *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* και *Streptococcus pyogenes*. Υπάρχουν συγκεκριμένες μικροβιακές ενδογενείς κοινότητες οι οποίες αναπτύσσονται στα απόβλητα ελαιοτριβείων που πιθανολογείται ότι προσδίδουν χαρακτηριστικά οξείας τοξικότητας έναντι υδρόβιων οργανισμών Όλα αυτά τα ευρήματα ενισχύουν την αναγκαιότητα περαιτέρω αξιολόγησης των μικροβιακών κοινοτήτων στα απόβλητα των ελαιοτριβείων όχι μόνο για λόγους βιοεπεξεργασίας αλλά και για την ασφαλή διάθεσή τους. [41, 42]

#### 2.2.2.2 Επιπτώσεις στο έδαφος και τα φυτά

Μακροχρόνιες επιπτώσεις από την απόθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων στο έδαφος δεν έχουν ακόμη αναφερθεί. Σε πρόσφατες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε εδάφη που δέχονται το φορτίο των αποβλήτων είτε ως λίπασμα είτε ως απλή τοποθεσία διάθεσης τα ευρήματα δεν είναι καθολικά. Εντούτοις συγκεκριμένες επιπτώσεις έχουν αναφερθεί όπως ότι απόβλητα των ελαιοτριβείων αναστέλλουν την βλάστηση των σπόρων και την πρόωρη ανάπτυξη των φυτών [43], αλλοιώνουν τα χαρακτηριστικά του εδάφους [44] και δημιουργούν περιοριστικές συνθήκες για τους μικροοργανισμούς επηρεάζοντας τη μικροβιακή ποικιλομορφία στο έδαφος.[45] Γενικά η υψηλή τοξικότητα των αποβλήτων αυτών έχει αποδοθεί κυρίως στα χαμηλού μοριακού βάρους φαινολικά συστατικά και συγκεκριμένα στα μονομερή τους, ωστόσο μείωση της περιεκτικότητας αυτών των συστατικών δεν ισοδυναμεί κατά κανόνα μετριασμό της τοξικότητάς τους, επιδεικνύοντας ότι και άλλοι παράγοντες επιδρούν καθοριστικά στην τοξικό χαρακτήρα που έχουν τα συγκεκριμένα απόβλητα. Παρ' όλο που ο μηχανισμός λειτουργίας των αποβλήτων που επάγει την τοξική τους δράση παραμένει ασαφής, μερικά συστατικά των αποβλήτων αυτών, περιλαμβανομένων των φαινολικών ενώσεων πιθανολογείται ότι προκαλούν ναρκωτική δράση στους σπόρους και τα πρώιμα φυτά, ως αποτέλεσμα δυσλειτουργιών των κυτταρικών μεμβρανών. Βιοενεργά ενδιάμεσα συστατικά προερχόμενα από τον μετασχηματισμό φαινολικών ενώσεων μπορεί να ενισχύουν

περαιτέρω την τοξικότητα των αποβλήτων. Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων έχει επίσης αναφερθεί ότι μειώνουν την αποτελεσματικότητα φωσφορυλίωσης των μιτοχονδρίων, πιθανόν ως αποτέλεσμα δομικών αλλαγών που συμβαίνουν στις εσωτερικές μιτοχονδριακές μεμβράνες από οργανικά συστατικά που περιέχονται στα απόβλητα όπως τα λιπαρά οξέα. Φαινολικά συστατικά όπως το p-κουμαρικό οξύ και το φερουλικό οξύ, μπορούν επίσης να επηρεάσουν την φυσιολογία τόσο τον προκαρυωτικών όσο και τον ευκαρυωτικών οργανισμών. Επιπροσθέτως το γενικά όξινο pH και η ωσμωτική πίεση που δημιουργείται εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  παίζουν σημαντικό ρόλο στην τοξική τους δράση. [46,47,48]

Παρ' όλες τις κατηγορίες περί τοξικότητας των αποβλήτων διάφορες μετρήσεις δείχνουν σημαντική μείωση και επανάκαμψη του εδάφους. Το έδαφος μετά την απόθεση των ΥΑΕ παρουσιάζει σημαντική φυτοτοξικότητα, ωστόσο μεταγενέστερες μετρήσεις διάρκειας έξι μηνών αναδεικνύουν σχεδόν πλήρη ανάκαμψη της βλαστικής ικανότητας του εδάφους που όμως πάλι είναι συνάρτηση της σύνθεσης της εναποθετήμενης λάσπης σε ευεργετικά ή τοξικά οργανικά και ανόργανα συστατικά.[49]

### 2.2.2.3 Επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα

Οι οικολογικές επιπτώσεις των αποβλήτων των ελαιοτριβείων στα ποτάμια και τις θάλασσες και γενικά το σύνολο των υδάτινων πόρων οι οποίοι αποτελούν κατά κανόνα τους τελικούς αποδέκτες των ρύπων, είναι ένα μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα παγκοσμίως αλλά ειδικότερα απασχολεί τις Μεσογειακές χώρες που παράγουν ελαιόλαδο. Πέρα από την έντονη δυσοσμία και την εμφανή οπτική υποβάθμιση εξαιτίας του χρωματισμού των νερών λόγω της οξειδωσης και πολυμερισμού των ταννινών που δίνουν σκουρόχρωμες πολυφαινόλες, μια σειρά από φυσικοχημικές μετατροπές επηρεάζουν το υδρόβιο οικοσύστημα. Οι εξαιρετικά υψηλές τιμές  $\text{BOD}_5$   $\text{COD}$  και  $\text{TSS}$  που φέρουν τα ΥΑΕ μειώνουν σημαντικά την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου δημιουργώντας σε πολλές περιπτώσεις ανοξικές συνθήκες. Η παρουσία μεγάλου αριθμού θρεπτικών και

οργανικών συστατικών και σακχάρων στα ΥΑΕ παρέχουν ένα εξαιρετικό υπόστρωμα για τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών μολύνοντας τα νερά και σχηματίζοντας ένα παχύ ελαιώδες στρώμα στο προσβάλλον υδάτινο πόρο, το οποίο έχει σοβαρές συνέπειες στην τοπική υδρόβια ζωή. Οι υδρόβιοι οργανισμοί παγιδεύονται σε αυτό το ελαιώδες στρώμα και λειτουργικά τους όργανα όπως τα βράγχια, τμήματα του ανώτερου πεπτικού συστήματος κ.α. απενεργοποιούνται ή δυσλειτουργούν με θανάσιμες επιπτώσεις. Η διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων σε υδάτινους πόρους έχει σημαντικές επιπτώσεις και στην πανίδα των υδάτινων οικοσυστημάτων. Σχεδόν όλα τα ασπόνδυλα και ο μεγαλύτερος αριθμός των δίπτερων θανατώνονται ωστόσο επειδή η ρύπανση είναι εποχική και διαρκεί περίπου τέσσερις μήνες το χρόνο η πανίδα επανέρχεται στα φυσιολογικά επίπεδα εξαιτίας της ανανέωσης των υδάτων και της λειτουργίας των μικροοργανισμών που καταναλώνουν το μεγαλύτερο μέρος του ρυπογόνου φορτίου των αποβλήτων. Η επαναφορά ωστόσο δεν είναι πάντα εφικτή ή σύντομη. Η επίπτωση που θα έχει η απόθεση των ΥΑΕ στους υδάτινους πόρους είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων εκ των οποίων είναι το είδος του υδάτινου πόρου λίμνη, ρέμα, ποτάμι, θάλασσα, ο όγκος των υδάτων που τα διατρέχει, ο όγκος, η σύσταση ( $BOD_5$ ,  $COD$   $TSS$ ) και η διάρκεια παραγωγής των αποβλήτων καθώς και η απόσταση από το σημείο του ελαιοτριβείου. Όταν η απόθεση γίνει σε ποτάμια και γενικά πόρους με ρέοντα νερά το δυναμικό ανόρθωσης του φυσιολογικού οικοσυστήματος είναι υψηλό αντίθετα λιμνάζοντα νερά και κλειστές περιοχές μπορεί να εμφανίσουν φαινόμενα ευτροφισμού λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου των αποβλήτων, με δυσμενείς συνέπειες για το οικοσύστημα. Παράλληλα εναπόθεση σε στεγνά ρέματα μπορεί να έχει ανεπανόρθωτες επιπτώσεις στο συγκεκριμένο οικοσύστημα, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από τις βροχοπτώσεις τις περιοχής.[50]

Όπως γίνεται αντιληπτό οι επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα και στους υδρόβιους οργανισμούς από την απόθεση των ΥΑΕ σε αυτούς είναι ζήτημα χωροταξικό και συνήθως προσωρινό. Ο υδάτινος ορίζοντας έχει κατά κανόνα εσωτερικούς μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού μειώνοντας σημαντικά τις επιπτώσεις από την διάθεση των αποβλήτων στους όγκους του. Ωστόσο αυτό δεν ισχύει για όλες τις κατηγορίες καθώς οι επιπτώσεις στις εκβολές των ποταμών στις παράκτιες περιοχές και τα υπόγεια νερά είναι γενικά άγνωστες και νέες μελέτες δεν είναι ιδιαίτερα αισιόδοξες.



### 2.2.2.3 Επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα

Η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερος από τους ερευνητές. Απευθείας προσβολή του ατμοσφαιρικού αέρα από αέριους ρύπους κατά την διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου είναι αμελητέα και περιορίζεται στα στάδια της καλλιέργειας, της συγκομιδής και της διάθεσης. Χημικές αντιμετωπίσεις διαφόρων προβλημάτων των καλλιεργήσιμων εκτάσεων ιδιαίτερος αεροψεκασμοί και εντατική χρήση γεωργικών μηχανημάτων κατά την συγκομιδή έχουν σαν αποτέλεσμα την μερική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με χημικά και αυξημένες εκπομπές CO<sub>2</sub> .[51] Αυτές οι περιπτώσεις ωστόσο δεν αφορούν τις επιπτώσεις της διάθεσης των αποβλήτων στην ατμόσφαιρα. Το βασικότερο αντίκτυπο προέρχεται στις περιπτώσεις όπου η απόθεση των ΥΑΕ πραγματοποιείται σε ανοικτές δεξαμενές - λάκκους. Εκεί συναντάται υψηλή δραστηριότητα ζυμομυκήτων η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή προϊόντων ζύμωσης όπως μεθάνιο και υδρόθειο ενώ παράλληλα πτητικά συστατικά (φαινόλες) εξατμίζονται από την κύρια μάζα των ΥΑΕ συμβάλλοντας στην δημιουργία δυσάρεστων οσμών. Γενικά έχει υπολογιστεί ότι οι εκπομπές αερίων συνολικά είναι λιγότερες όταν η απόθεσή τους πραγματοποιείται απογευματινές ώρες έναντι των πρωϊνών ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις η ποσότητες μπορούν να θεωρηθούν επικίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.[52] Δευτερευόντως μπορούν να συνυπολογιστούν οι επιπτώσεις από την καύση των στερεών αποβλήτων όπως στις περιπτώσεις των υπολειμμάτων κλαδέματος και του πυρηνόξυλου ως καυσίμου. Μη αμελητέα ως προς την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι και η δραστηριότητα των πυρηνελουργείων, όπου ο τριφασικός ελαιοπυρήνας εξατμίζεται σε μεγάλους εξατμιστήρες παράγοντας μεγάλες ποσότητες υδρατμών. Οι υδρατμοί αυτοί παρασέρνουν από την εξατμιζόμενη ελαιοπυρήνα σωματίδια και οργανικές ουσίες δημιουργώντας έντονη ρυπογόνο ικανότητα αν δεν φιλτραριστούν και δυσάρεστη οσμή στην ευρύτερη περιοχή των εγκαταστάσεων. Στην περίπτωση του διφασικού ελαιοπυρήνα το πρόβλημα είναι εντονότερο, ενώ ικανοποιητική λύση δεν έχει εφαρμοστεί ακόμη.

Παρ'όλο το ρυπογόνο φορτίο που παράγεται ο όγκος του συγκριτικά με τον όγκο του αποδέκτη όσον αναφορά την ατμόσφαιρα είναι γενικά μικρός και συνήθως απόμακρος από αστικές περιοχές με αποτέλεσμα να μην αποτελεί μείζον πρόβλημα.[53]



### 2.2.3 Σύγκριση αποβλήτων με βάση το είδος του ελαιοτριβείου

Στην μέθοδο των πιεστηρίων οι ελαιόκαρποι πλένονται, συνθλίβονται και μαλάσσονται με την προσθήκη θερμού νερού. Η ελαιόπαστα που προκύπτει στην συνέχεια συμπιέζεται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου. Το υγρό απόβλητο που προκύπτει από τις πρέσες αποτελείται από ένα μείγμα φυτικών υγρών, νερού και περιέχει υπολειπόμενο ελαιόλαδο. Τελικώς το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από το νερό με κατακόρυφη φυγοκέντρωση ή επιλεκτική διήθηση. Τα πρεσαρισμένα εναπομείναντα στερεά αποτελούν την ελαιόπαστα από την οποία μπορεί να εξαχθεί περίσσεια λαδιού σε άλλες ειδικές εγκαταστάσεις. Το απαλλαγμένο από λάδι και υγρασία στερεό υπόλειμμα συνήθως καίγεται για παραγωγή ενέργειας και το εξαγόμενο από αυτό λάδι χρησιμοποιείται στην σαπωνοποιία ή μετά από εξευγενισμό προς βρώση. Η τεχνολογία της πρέσας απαιτεί ελάχιστο νερό αλλά παράγει πολύ ρυπανθέντα λύματα. Ακόμη και σήμερα ένα μεγάλο μέρος της παραγωγής ελαιόλαδου παράγεται με αυτή την μέθοδο κυρίως σε περιοχές που το νερό είναι πολύτιμο.[55]

Στην συνεχή μέθοδο, οριζόντιοι φυγόκεντροι διαχωριστήρες επιτρέπουν την συνεχή λειτουργία της διαδικασίας παραγωγής. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα είναι η μεγαλύτερη παραγωγικότητα, η ελαχιστοποίηση του εργατικού κόστους, το μικρότερο μέγεθος εγκαταστάσεων, η ευκολότερη αυτοματοποίηση της διεργασίας και ο καλύτερος έλεγχός της. Ωστόσο έχει υψηλό κόστος κεφαλαίου συγκριτικά με τα πιεστήρια.[56] Ο Πίνακας 4 παρουσιάζει τις κυριότερες παραμέτρους για τις διαφορετικές τεχνικές παραγωγής ελαιόλαδου.

**Πίνακας 4:** Προσεγγιστικά δεδομένα εισόδου – εξόδου για τις τρεις διαφορετικές διεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου. [29] (προσαρμοσμένο)

Μέθοδος παραγωγής	Τροφοδοσία	Ποσότητα τροφοδοσίας	Προϊόντα	Ποσότητα παραγωγής (kg)
Παραδοσιακά πιεστήρια	Ελαιόκαρποι	1 ton	Ελαιόλαδο	200
	Νερό πλύσης	0,1– 0,12 m <sup>3</sup>	Στερεά απόβλητα (25% νερό+ 6% λάδι)	400
	Ενέργεια	40 – 63 kWh	Υγρά απόβλητα (88% νερό+ στερεά σωματίδια και λάδι)	600
Μέθοδος τριών φάσεων	Ελαιόκαρποι	1 ton	Ελαιόλαδο	200
	Νερό πλύσης	0,1 – 0,12 m <sup>3</sup>	Στερεά απόβλητα (50% νερό + 4% λάδι)	500-600
	Φρέσκο νερό διαχωριστήρα	0,5 – 1 m <sup>3</sup>	Υγρά απόβλητα (94% νερό + 1% λάδι)	1000-1200
	Ενέργεια	90 – 117 kWh		
Μέθοδος δύο φάσεων	Ελαιόκαρποι	1 ton	Ελαιόλαδο	200
	Νερό πλύσης	0,1 – 0,12 m <sup>3</sup>	Στερεά απόβλητα + λύματα (60% νερό + 3% λάδι)	800-950
	Ενέργεια	<90 – 117 kWh		

Η στερεά φάση που προκύπτει από τις μεθόδους 2 φάσεων και 3 φάσεων είναι αρκετά πλούσια σε υγρασία. Στο σύστημα τριών φάσεων η υγρασία είναι μεταξύ 30 -50% και στο σύστημα δύο φάσεων είναι 60 - 70%. Τα απόβλητα περιέχουν επίσης 2-4% εναπομείναντος ελαιόλαδου. Η δραστηριότητα της παραλαβής του εναπομείναντος ελαιόλαδου και η χρήση του ξηρού στερεού υπολείμματος (πυρηνόξυλο) σαν καύσιμο είναι εφικτή μόνο στην περίπτωση της μεθόδου τριών φάσεων και της μεθόδου των πιεστηρίων, καθώς η περιεκτικότητα σε υγρασία των στερεών αποβλήτων στην μέθοδο δύο φάσεων είναι πολύ υψηλή. Ωστόσο, η υπερβολική απαίτηση σε νερό, που προκαλεί μεγάλους όγκους υγρών αποβλήτων είναι σημαντικοί παράγοντες για την εξέταση της χρήσης της μεθόδου τριών φάσεων για παραγωγή ελαιόλαδου. [57]

Η μέθοδος τριών φάσεων παράγει περίπου όγκους αποβλήτων τρεις φορές μεγαλύτερους από την κλασική μέθοδο των πιεστηρίων. Για την παραγωγή ενός τόνου ελαιόλαδου παράγονται 0,4 – 0,6 m<sup>3</sup> λυμάτων κατά την μέθοδο των πιεστηρίων, την ώρα που στην μέθοδο τριών φάσεων για την ίδια ποσότητα ελαιόλαδου παράγονται 1,0 – 1,2 m<sup>3</sup> λυμάτων. Ωστόσο στα πιεστήρια παράγονται υγρά απόβλητα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ρύπους συγκριτικά με τα απόβλητα που παράγονται στην μέθοδο τριών φάσεων. Στην διεργασία δύο φάσεων τα λύματα είναι πολύ λιγότερα σε όγκο και προέρχονται κυρίως από διεργασίες πλυσίματος. Η μέθοδος αυτή καλείται η ‘οικολογικότερη’ από τις τρεις ευρεία χρησιμοποιούμενες, από τους περισσότερους εξαιτίας της μικρότερης ανάγκης σε νερό και ενέργεια και του συγκριτικά μικρότερου ρυπογόνου φορτίου. Παρ ‘όλα αυτά ζητήματα που σχετίζονται με την διάθεση των μεικτών αποβλήτων (στερεά-υγρά) αυτής της μεθόδου δεν έχουν επιλυθεί πλήρως. Τα μεικτά αυτά απόβλητα είναι λιγότερα σε ποσότητα αλλά η επεξεργασία τους δεν είναι ευκολότερη. Εκτός αυτού ο διαχωρισμός του στερεού περιεχομένου δεν είναι εφικτός προς αποστολή αυτού σε εγκαταστάσεις πυρηνελουργείων.

**Πίνακας 5:** Βασικά χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιοτριβείων που προκύπτουν αντίστοιχα με το σύστημα παραγωγής. [65]

<b>Χαρακτηριστικά</b>	<b>Πιεστήρια</b>	<b>Τριών φάσεων</b>	<b>Δύο φάσεων</b>
Στερεό υπόλειμμα (kg/tn ελαιόκαρπου)	330	500	800
Υγρά απόβλητα (L/tn καρπού)	600	1200	250
Φυτικό υγρό των ΥΑΕ (%)	94	90	99
BOD <sub>5</sub> g/L των ΥΑΕ	100	80	10
Πολυφαινόλες στα ΥΑΕ g/L	0,203	0,164	0,2
Δείκτης Πικρότητας	1,4	0,5	-

Από τον Πίνακα 5 φαίνεται ότι η μέθοδος των δύο φάσεων παράγει απόβλητα με αρκετά χαμηλότερο BOD<sub>5</sub> και πολύ μικρότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων τα οποία είναι και τα πιο δύσκολα στην επεξεργασία τους, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η μέθοδος δύο φάσεων είναι η οικολογικότερη από τις τρεις. Παρ' όλα αυτά παράγει το μεγαλύτερο στερεό υπόλειμμα το οποίο περιέχει την υψηλότερη υγρασία και για το οποίο δεν υπάρχουν οι κατάλληλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας στην Ελλάδα. Ο μικρός δείκτης πικρότητας που μετρήθηκε στα απόβλητα που προήλθαν από το σύστημα τριών φάσεων, αποδεικνύουν ότι ο μεγάλος όγκος νερού που χρησιμοποιείται στην μέθοδο αυτή «ξεπλένει» το ελαιόλαδο.

Η μέθοδος δύο φάσεων πρωτοεφαρμόστηκε στην Ισπανία με σκοπό τον περιορισμό του υψηλού κόστους επεξεργασίας και διάθεσης των λυμάτων από την μέθοδο τριών φάσεων. Η μέθοδος επιχορηγήθηκε από κρατικά κονδύλια για την εγκατάστασή της και σιγά σιγά κερδίζει έδαφος και στις άλλες χώρες που παράγουν ελαιόλαδο. Αναφέρεται ότι το σύστημα δύο φάσεων εξοικονομεί 80% νερό και 20% ενέργεια ενώ απαιτεί λιγότερο κόστος κεφαλαίου κατά 25% από το σύστημα τριών φάσεων. Η μέθοδος δύο φάσεων δημιουργεί ένα μεικτό στερεό-υγρό απόβλητο περιέχοντας ποσοστά υγρασίας μεγαλύτερα από 60% και 3% ελαιόλαδο. [58,29]

Οι διαφορές που παρατηρούνται στις τιμές των χαρακτηριστικών μεταξύ των μεθόδων παραγωγής δεν είναι σταθερές παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών το οποίο οφείλεται σε όλους αυτούς τους παράγοντες που επιδρούν και στην ποιότητα του ελαιόλαδου. Έτσι οι τιμές των



χαρακτηριστικών δεν διαφέρουν μόνο από μέθοδο σε μέθοδο παραγωγής αλλά και από ερευνητή σε ερευνητή. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται διάφορα χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιοτριβείων τόσο συγκριτικά με την μέθοδο παραγωγής όσο και με τα ευρήματα της εκάστοτε βιβλιογραφίας.

**Πίνακας 6:** Χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιοτριβείων ανά μέθοδο παραγωγής και ανά βιβλιογραφία.

Παράμετρος	Πιεστήρια	Τριών φάσεων	Δύο φάσεων	Βιβλιογραφία
L ΥΑΕ/tn ελαιόκαρπου		900-1.500	50-70	Aktas et al. (2001) [66]
		500-1.500		Rozzi and Malpei (1996) [67]
		500-1.400		Sierra et al. (2001)[68]
	400	1.000		Improlive (2000) [69]
	400-600	1.000-1.200	85-110	Caputo et al (2003) [70]
ΥΑΕ % του βάρους των επεξεργασμένων ελαιόκαρπων	50	80-110		Mulinacci et al. (2001)[71]
pH	4.5-5	4.7-5.2		Azbar et al. (2004) [72]
	4.5 ± 0.3	4.8 ± 0.3		Aktas et al. (2001)
	4.5-5	4.5-5		Caputo et al (2003)
COD (g/L)	120-130	40		Azbar et al. (2004)
	65.7 ± 27.1	103.4 ± 1 9.5	5-25	Aktas et al. (2001)
	125	50		Caputo et al (2003)
BOD <sub>5</sub> (g/L)	90-100	33		Azbar et al. (2004)
	90	40		Caputo et al (2003)
TSS %	0.1	0.9		Azbar et al. (2004)
(g/L)	0.1	0.9		Caputo et al (2003)
	2.7 ± 1.1	27.6 ± 5.1		Aktas et al. (2001)
VSS %	10.5	2.6		Azbar et al. (2004)
(g/L)	2.5 ± 1.1	24.5 ± 5		Aktas et al. (2001)
TS %	12	3		Azbar et al. (2004)

(g/L)	44.4 ± 13.8	78.2 ± 13.6		Aktas et al. (2001)
Σάκχαρα %	2-8	1		Azbar et al. (2004)
(g/L)	2.2 ± 1.7	4.7±1.8		Aktas et al. (2001)
	4.5	1.5		
Συνολικό N %	5-2	0.28		Azbar et al. (2004)
(mg/L)	1.8	0.3		Caputo et al (2003)
	43.7	78.8±39.6		Aktas et al. (2001)
Πολυαλκοόλες %	1-1.5	1		Azbar et al. (2004)
Πηκτίνη / Ταννίνη %	1	0.37		Azbar et al. (2004)
Πολυφαινόλες %	1-2.4	0.5		Azbar et al. (2004)
	1.7	0.63		Caputo et al (2003)
% w/w πολυφαινόλων ξηρού υπολλείματος		24	20.4	Lesage- Meesen et al. (2001)[73]
mg/L		767.1	540.6	Stefanouadaki (1994)[74]
Ελαιόαλδο / Λίπος	0.03-10	0.5-2.3		Azbar et al. (2004)

Παρ' όλα αυτά τα μικρά ελαιοτριβεία αρνούνται την αλλαγή από την μέθοδο δύο φάσεων στην μέθοδο των τριών, ιδιαιτέρως σε περιοχές που το νερό είναι σχετικά άφθονο. Πολλοί παραγωγοί υποστηρίζουν ότι προσθήκη ποσότητας νερού είναι πάντα απαραίτητη για την επίτευξη των προδιαγραφών ενός ποιοτικού ελαιόλαδου. Ακόμη ένα ζήτημα είναι ο υπάρχων εξοπλισμός που έχει είδη εγκατασταθεί για την μέθοδο των τριών φάσεων. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος που οι παραγωγοί αρνούνται την αλλαγή σε σύστημα δύο φάσεων παρόλο που η μετατροπή ενός δι-φασικού ελαιοτριβείου σε τρι-φασικό είναι εύκολη και νομικά επιτρεπτή.

## 2.2.4 Χαρακτηρισμός αποβλήτων

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ρευμάτων των αποβλήτων δεν διαφέρουν μόνο από χώρα σε χώρα ή από περιοχή σε περιοχή αλλά και από ελαιοτριβείο σε ελαιοτριβείο. Τυποποιημένη ορολογία όσον αφορά τα απόβλητα της διαδικασίας παραγωγής του ελαιόλαδου δεν υπάρχει και τα στοιχεία που προκύπτουν από τις διαφορετικές αναφορές των ερευνητών παρουσιάζουν πολυγλωσσία. Συνηθίζεται ωστόσο η χρήση τυπικής ορολογίας περιβαλλοντικής μηχανικής. Ο βασικότερος διαχωρισμός στο είδος και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων των ελαιοτριβείων γίνεται από την μέθοδο παραγωγής. Κάθε μέθοδος παραγωγής παράγει διαφορετικούς όγκους υγρών αποβλήτων, διαφορετικής κατάστασης και σύνθεσης. Για παράδειγμα, η ποσότητά τους ποικίλει μεταξύ 50 και 700 L ανά τόνο συμπιεσμένου ελαιόκαρπου και οι συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ποικίλουν από 50 έως και 90 g/L YAE στα συστήματα δύο φάσεων. Τα ίδια χαρακτηριστικά κυμαίνονται από 900 έως και 1500 L ανά τόνο επεξεργασμένου ελαιόκαρπου και 50 έως 90 g/L για τα συστήματα τριών φάσεων, αντίστοιχα.

Οι βασικότεροι παράμετροι που επιδρούν στην σύσταση και στον όγκο των παραγόμενων υγρών αποβλήτων παρατίθενται παρακάτω:

- Η ποικιλία της ελιάς
- Το στάδιο ωρίμανσης κατά την συγκομιδή
- Το χρονικό διάστημα αποθήκευσης από την συγκομιδή έως την επεξεργασία
- Η μέθοδος επεξεργασίας
- Οι πρακτικές του εκάστοτε ελαιοτριβείου στην κατανάλωση νερού κατά το πλύσιμο του ελαιόκαρπου
- Οι εδαφοκλιματικές συνθήκες στην περιοχή της καλλιέργειας
- Υπολείμματα φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων αν γίνεται χρήση

Όλα αυτά συνηγορούν στην άποψη ότι ο σχεδιασμός μιας ολοκληρωμένης μεθόδου επεξεργασίας και διάθεσης των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι μια εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία. Αντιλαμβανόμενοι τις ιδιαιτερότητες κάθε περιοχής και την μεγάλη απόκλιση στα χαρακτηριστικά και τη φύση των αποβλήτων των

ελαιοτριβείων πρέπει να εφαρμοστούν, είτε αντίστοιχες μέθοδοι διαχείρισής τους είτε ριζικές αλλαγές στις έως τώρα παραγωγικές συνήθειες διευκολύνοντας έναν κεντρικότερο σχεδιασμό.

Εκτός από τα παραπάνω, σημαντική επίδραση στο φαινόμενο της μεγάλης διακύμανσης των αποτελεσμάτων έχουν και οι πρακτικές της δειγματοληψίας. Μεγάλη σημασία για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων, εκτός των άλλων παίζει το σημείο της δειγματοληψίας αν είναι επιφανειακό ή βάθους, η στιγμή της δειγματοληψίας αν γίνεται κατευθείαν η μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, και το μέρος της προσωρινής αποθήκευσης αν είναι κλειστή η ανοιχτή δεξαμενή.[59]

Πολύ γενικά τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από:

- Έντονο σκούρο καφέ έως και μαύρο χρώμα
- Ισχυρά όξινη μυρωδιά μοναδική των ελιών
- Υψηλό οργανικό περιεχόμενο και μια αναλογία COD/BOD<sub>5</sub> μεταξύ 2.5 και 5, υποδεικνύοντας χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα
- Όξινο χαρακτήρα με τιμές pH κάτω του ουδέτερου
- Υψηλή συγκέντρωση φαινολικών συστατικών
- Υψηλή περιεκτικότητα σε στερεή ύλη

#### 2.2.4.1 Κατσίγαρος

Ο κατσίγαρος ή μούργα ή λιόζουμα (ΥΑΕ) αποτελεί την υδατική φάση που προκύπτει ως παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής ελαιόλαδου από την μέθοδο των πιεστηρίων και την μέθοδο των τριών φάσεων καθώς η μέθοδος δύο φάσεων παράγει μόνο στερεά απόβλητα υψηλής όμως υγρασίας. Τα πιο σημαντικά συστατικά, της γενικά υδατινής αυτής φάσης είναι οργανικά συστατικά όπως οι φαινόλες, τα σάκχαρα και κάποια οργανικά οξέα. Τα σάκχαρα ποικίλουν από 1.6 – 4 % w/v και περιέχουν συνήθως κατά φθίνουσα σειρά φρουκτόζη, μανόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη, και μερικές πεντόζες.[32] Τα ΥΑΕ επίσης περιέχουν εκμεταλλεύσιμες ποσότητες ελαιολικού και



μασλινικού οξέος τα οποία έχουν ποικίλες βιολογικές δράσεις όπως την αναστολή της ανάπτυξης των καρκινικών κυττάρων, αντισταμινικές ιδιότητες κ.α. Όσον αναφορά τις ανόργανες ενώσεις τα ΥΑΕ έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο περίπου 4 g/L και αξιοσημείωτα επίπεδα αζώτου, φωσφόρου, νατρίου, μαγνησίου και σιδήρου συγκριτικά με άλλα οργανικά απόβλητα βιομηχανιών. Τα κυριότερα ανιόντα είναι ανιόντα χλωρίου, φθορίου και θειικό και φωσφορικό ανιόν.[60]

Η διάθεση ή επεξεργασία του κατσίγαρου αποτελεί το μείζον πρόβλημα της ελαιουργίας. Σε όρους ρύπανσης 1 m<sup>3</sup> κατσίγαρου ισοδυναμεί με 100 έως 200 m<sup>3</sup> οικιακών λυμάτων. Η ανεξέλεγκτη απόθεσή του δημιουργεί σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα ενώ το περιεχόμενο του περιέχει ανακυκλώσιμα συστατικά και άλλα προστιθέμενης αξίας αναδεικνύοντας την ανάγκη επεξεργασίας του πριν την τελική του διάθεση. Σύμφωνα με παλαιότερα βιβλιογραφικά δεδομένα η συνολική παγκόσμια παραγόμενη ποσότητα ανερχόταν στα 30 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> / έτος ενώ υπάρχουν και άλλες μετρήσεις που δίνουν μικρότερες ποσότητες της τάξης των 10-12 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>. [59,61,62] Όπως γίνεται αντιληπτό η ποσότητα των παραγόμενων λυμάτων είναι άμεσα εξαρτώμενη με την ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου. Στην βιβλιογραφία προτείνεται ένας προσεγγιστικός κανόνας για τον υπολογισμό του όγκου των ΥΑΕ γνωρίζοντας τον όγκο του παραγόμενου ελαιόλαδου με την προϋπόθεση ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παράγεται σε τρι-φασικά ελαιοτριβεία ή πιεστήρια. Ουσιαστικά γίνεται αναγωγή του παραγόμενου ελαιόλαδου πολλαπλασιάζοντάς τον με το συντελεστή 5 [63]. Σύμφωνα με τον IOC η μέση ετήσια παραγωγή ελαιόλαδου στην Ελλάδα, την τελευταία πενταετία ανέρχεται στους 258.600 τόνους. Επομένως προσεγγιστικά η ποσότητα των παραγόμενων ΥΑΕ το χρόνο είναι περίπου 1.293.000 τόνοι. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά από τα βασικά συστατικά που περιέχονται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων εκφρασμένα σε ποσοστά συγκέντρωσης.

**Πίνακας 7:** Ποσοστά συγκεντρώσεων κύριων συστατικών στα ΥΑΕ. [64]

Συστατικό	Συγκέντρωση %	Κύρια συστατικά
Νερό	83-92	
Λίπη	0,03-1,00	Υπολείμματα ελαίου
Αζωτούχες ουσίες	1,2-2,4	Αργινίνη, Γλουταμίνη, Γλυκίνη, Γλυκοζαμίνη, Ιστιδίνη, Λυσίνη, Μεθειονίνη, Προλίνη, Τυροσίνη, Φαινυλαλανίνη, κ.α
Σάκχαρα	2,0-8,0	Αραβινόζη, Γαλακτόζη, Γλυκόζη, Μανόζη, Ξυλόζη, Ραμινόζη, Ραφινόζη, Σακχαρόζη
Οργανικά οξέα	0,5-0,15	Γαλακτικό, Γλυκερικό, Ηλεκτρικό, Κιτρικό, Μηλικό, Μηλονικό Οξαλικό, Οξικό, Τρυγικό, Φουμαρικό
Πολυαλκοόλες	0,5-1,5	Γλυκερίνη, Μανιτάλη
Πηκτίνες, Ταννίνες	0,4-1,5	
Φαινολικές ενώσεις	0,3-0,8	<i>Φαινόλες:</i> 2,6-διυδροξυβενζοϊκό, Βανιλλικό, Βερατρικό, Καφεϊκό, Κιναμικό, π-κουμαρικό, π-υδροξυβενζοϊκό, Πρωτοκατεχικό, Πυροκατεχικό, Συρινγγικό, Τυροσόλη, Υδροξυτυροσόλη, Φερουλικό <i>Φλαβονοειδή:</i> Απεγνίνη, Κερσετίνη, Λουτελίνη
Ανόργανα συστατικά	0,14-1,5	K, P, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cl, S

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 7 το μεγαλύτερο κλάσμα από άποψη ποσότητας το καταλαμβάνουν τα σάκχαρα, ωστόσο μεγαλύτερο ενδιαφέρον από άποψη εκμετάλλευσης και από άποψη οικοτοξικότητας παρουσιάζουν οι πολυφαινόλες χάρις την υψηλή αντιοξειδωτική τους δράση και την αλληλεπίδραση τους με το περιβάλλον όπως αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 2.2.2, αντίστοιχα. Μεγάλη βαρύτητα σε ότι αφορά την ανάγκη ανακύκλωσης των αποβλήτων αυτών έχει και το ανόργανο κλάσμα. Τα συστατικά που περιέχονται σε αυτό το κλάσμα προέρχονται κυρίως από το έδαφος της καλλιέργειας του ελαιόδεντρου το οποίο με τα χρόνια γίνεται φτωχότερο σε θρεπτικά συστατικά και η ανάκτησή τους κρίνεται αναγκαία και πιθανόν κερδοφόρα.

Ο κασίγαρος όπως είναι γνωστό παράγεται κατά κανόνα από τα παραδοσιακά πιεστήρια και τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων. Τα ελαιοτριβεία δύο φάσεων παράγουν μόνο στερεά φάση ως παραπροϊόν της εξαγωγής του ελαιόλαδου ωστόσο μερικά από αυτά χρησιμοποιούν και μικρές ποσότητες νερού για την βελτίωση της απόδοσης αλλά και για τον τελικό διαχωρισμό, δημιουργώντας έτσι, εκτός από υψηλής υγρασίας στερεά φάση και μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων. Πολλά βιβλιογραφικά στοιχεία για τα τελευταία ωστόσο δεν υπάρχουν καθότι δεν είναι συνήθης τακτική και δεν έχουν ελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Ο Πίνακας 10 συνοψίζει μερικές από τις φυσικοχημικές παραμέτρους και τις συγκεντρώσεις των κυριότερων συστατικών των υγρών αποβλήτων των δι-φασικών ελαιοτριβείων. Αντίθετα για τα υγρά απόβλητα των άλλων μεθόδων υπάρχει μια πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών από μια μεγάλη γκάμα ερευνητών. Ο Πίνακας 8 και ο Πίνακας 9 παρουσιάζουν κάποια χαρακτηριστικά των αποβλήτων αυτών συγκρίνοντας τις δύο βασικές μεθόδους προέλευσής τους και σύμφωνα με τα διαφορετικά ευρήματα της βιβλιογραφίας αντίστοιχα.

**Πίνακας 8:** Χαρακτηριστικά ΥΑΕ όπως προκύπτουν από τον κάθε τύπο ελαιοτριβείου. [65]

<i>Τύπος ελαιοτριβείου</i>	<i>Κλασικό</i>	<i>Φυγοκεντρικό</i>
<b>Μέγεθος</b>		
pH	4.5-5.5	4.7-5.2
<b>Ρυπογόνο δυναμικό</b>		
BOD (g/L)	95-100	35-48
COD (g/L)	120-130	45-60
Αιωρούμενα στερεά (%)	0.1	0.9
Ολικά στερεά (%)	12	6
Ολικά οργανικά στερεά (%)	10.5	5.5
Ολικά ανόργανα στερεά (%)	1.5	0.5
<b>Οργανικές ουσίες (%)</b>		
Ολικά σάκχαρα	2.8	0.5-2.6
Αζωτούχες ενώσεις	0.5-2	1.7-2.4
Οργανικά οξέα	0.5-1	0.2-0.4
Πολυαλκοόλες	1-1.5	0.3-0.5
Πηκτίνες, ταννίνες	1-1.5	0.2-0.5
Πολυφαινόλες	2-2.4	0.3-0.8
Λίπη	0.03-1	0.5-2.3
<b>Ανόργανα στοιχεία (%)</b>		
P	0.11	0.03
K	0.72	0.27
Ca	0.07	0.02
Mg	0.04	0.09
Na	0.09	0.03



**Πίνακας 9:** Χαρακτηριστικά ΥΑΕ με βάση τις διαφορετικές βιβλιογραφίες [75]

	Pompei (1974)	Fiestas (1981)	Steegmans (1992)	Hamadi (1993)	Andrreozi (1998)
pH	-	4.7	5.3	3-5.9	5.1
COD (g/L)	195	-	108.6	40-220	121.8
BOD <sub>5</sub> (g/L)	38.44	-	41,3	23-100	-
Ολικά στερεά (g/L)	-	1-3	19,2	1-20	102,5
Ολικά οργανικά στερεά (g/L)	-	-	16,7	-	81,6
Λίπη (g/L)	-	-	2,33	1-23	9,8
Πολυφαινόλες (g/L)	17,5	3-8	0,002	5-80	6,2
Οργανικά οξέα (g/L)	-	5-10	0,78	0,8-10	0,96
Ολικό άζωτο (g/L)	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	0,95

Σύμφωνα με δεδομένα του Πίνακα 8 γίνεται αντιληπτό ότι η παραδοσιακή μέθοδος των πιεστηρίων παράγει ΥΑΕ με μεγαλύτερο ρυπογόνο φορτίο. Οι κρίσιμοι περιβαλλοντικοί παράγοντες που χαρακτηρίζουν αρχικά ένα απόβλητο όπως το COD το BOD<sub>5</sub>, αλλά και στην περίπτωση των ΥΑΕ, λόγω τις ιδιαιτερότητάς τους, το φαινολικό φορτίο, είναι υψηλότεροι στο σύστημα των πιεστηρίων από το σύστημα τριών φάσεων. Μια πιθανή εξήγηση είναι η μεγάλη ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται στα συστήματα τριών φάσεων με αποτέλεσμα το «ξέπλυμα» της ελαιόπαστας και την μεταφορά των συστατικών στην φάση του ελαιόλαδου. Στο πίνακα 9 ο οποίος συνοψίζει τα βιβλιογραφικά στοιχεία για τα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ από τους διάφορους ερευνητές γίνεται φανερό η σχετικά μεγάλη διακύμανση των τιμών των παραμέτρων. Αυτό ενισχύει την γνώμη που θέλει τα ΥΑΕ να μην έχουν γενικά σταθερές τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και των συστατικών τους αλλά να εξαρτώνται από τις παραμέτρους που επηρεάζουν και τα ποιοτικά

χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου όπως η ποικιλία της ελιάς, η καλλιεργητικές πρακτικές, η τοποθεσία της καλλιέργειας κ.α.

**Πίνακας 10:** Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων από ελαιοτριβείο δύο φάσεων. [75]

Χαρακτηριστικά	Σύστημα δύο φάσεων
pH	5,0
COD (g/L)	3,5
Ολικά στερεά (g/L)	1,69
Ανόργανα στερεά (g/L)	0,24
Πτητικές ενώσεις (g/L)	1,45
Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	0,52
Πτητικά οξέα (g/L)	0,25
Ολικές φαινόλες (g/L)	0,08

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 10 το ρυπογόνο φορτίο των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων δύο φάσεων είναι αρκετά μικρότερο συγκριτικά με αυτό των τριών φάσεων αλλά και των παραδοσιακών πιεστηρίων. Εκτός αυτού ο όγκος τους είναι αρκετά μικρός και συνήθως θεωρείται αμελητέος, ιδιαιτέρως όταν συγκρίνεται με τους παραγόμενους όγκους των άλλων μεθόδων. Για τους λόγους αυτούς η μέθοδος των δύο φάσεων θεωρείται φιλικότερη προς το περιβάλλον και κερδίζει συνεχώς υποστηρικτές.

Σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας όσον αφορά την αγωγιμότητα των ΥΑΕ χαρακτηρίζεται γενικά υψηλή καθώς κυμαίνεται μεταξύ 8-16 mmhos/cm και αυτό οφείλεται στο αρκετά υψηλό περιεχόμενο διαλυμένων ιόντων στην μάζα των αποβλήτων. Συγκεντρωτικά το πλήθος των ανιόντων και των κατιόντων καθώς και η συγκέντρωσή τους σε κάθε μία από της μεθόδους, πίεσης και τριών φάσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 11:** Συγκέντρωση ιόντων στα ΥΑΕ. [76]

Κατιόντα (g/L)			Ανιόντα (g/L)		
Ιόν	Πιεστήριο	3-Φάσεων	Ιόν	Πιεστήριο	3-Φάσεων
K <sup>+</sup>	17,1	9,8	Cl <sup>-</sup>	1,61	0,61
Mg <sup>2+</sup>	2,72	1,65	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,05	0,40
Ca <sup>2+</sup>	2,24	1,35	F <sup>-</sup>	0,66	0,25
Na <sup>+</sup>	0,40	0,162	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,52	0,20
Fe <sup>2+</sup>	0,123	0,033	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,023	0,0090
Zn <sup>2+</sup>	0,0630	0,0301			
Mn <sup>2+</sup>	0,0147	0,0091			
Cu <sup>2+</sup>	0,0086	0,0098			

**Πίνακας 12:** Χαρακτηριστικά ακατέργαστων ΥΑΕ [97]

pH	5.1	Na (mg/L)	112
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (dS/m)	7.8	B (mg/L)	5.3
Συνολικός οργανικός άνθρακας (g/L)	36	Cu (mg/L)	32.4
BOD (g/L)	38	Fe (mg/L)	240
COD (g/L)	63	Zn (mg/L)	19.3
Συνολικό N (Kjeldahl) (mg/L)	770	Mn (mg/L)	10.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	325	S (mg/L)	200
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	144	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	220
Συνολικά φαινολικά (mg/L)	8850	Al (mg/L)	12.6
Mg (mg/L)	162	Cd (mg/L)	0.006
Συνολικός P (mg/L)	455	As (mg/L)	<0.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	130	Ni (mg/L)	2.97
K (mg/L)	4450	Pb (mg/L)	1.7
Ca (mg/L)	465	Cr (mg/L)	0.15

**Πίνακας 13:** Χημικά χαρακτηριστικά ΥΑΕ[149]

Ξηρά ουσία (%)	6,33-7,19	P (%)	0,19
Στάχτη (%)	1	K (%)	0,44-5,24
pH	2,24-5,9	Na (%)	0,15
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (dS/m)	5,5-10	Ca (%)	0,42-1,15
Συνολικός C (%)	2-3,3	Mg (%)	0,11-0,18
Οργανική ύλη (%)	57,2-62,1	Fe (%)	0,26±0., 3
Συνολικός οργανικός C (g/L)	20,19-39,8	Cu (%)	0,0021
Συνολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	25-30	Mn (%)	0,0015
Μεταλλικά αιωρούμενα στερεά(g/L)	1,5-1,9	Zn (%)	0,0057
Πτητικά αιωρούμενα στερεά(g/L)	13,5-22,9	Λιπίδια(%)	0,03-4,25
Πτητικά στερεά(g/L)	41,9	Συνολικά φαινολικά(%)	0,63-5,45
Μεταλλικά στερεά(g/L)	6,7	Συνολικά σάκχαρα(%)	1,5-12,22
Πτητικά οξέα(g/L)	0.64	COD (g/L)	30-320
Ανόργανος C(g/L)	0,2	BOD (g/L)	35-132
Συνολικό N (%)	0,63		

#### 2.2.4.2 Στερεά απόβλητα και επεξεργασία

Η βιομηχανία της παραγωγής ελαιόλαδου δημιουργεί τεράστιες ποσότητες παραπροϊόντων υψηλής ρυπογόνου δυναμικής τα οποία είναι τόσο τα υγρά απόβλητα όσο και τα στερεά απόβλητα. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από τον ελαιοπυρήνα, κοινώς το κουκούτσι και από τον ελαιοπόλτο από τον οποίο έχει εξαχθεί το ελαιόλαδο. Κατά την ελαιοπαραγωγή μπορούν να παραχθούν 30-40% κατά βάρος επεξεργασμένου ελαιόκαρπου, στερεών αποβλήτων κάτι που εξαρτάται από την υγρασία τους, το περιεχόμενο του ελαιόκαρπου καθώς επίσης και από την μέθοδο παραγωγής. Έχει αποδειχθεί ότι τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων μπορούν να αποτελέσουν μια σημαντική οικονομική πηγή με την κατάλληλη επεξεργασία τους. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο, ως βελτιωτικό εδάφους, και ως ζωοτροφή. Από οικονομικής άποψης οι λύσεις που έχουν εφαρμοστεί είναι ικανοποιητικές ωστόσο η χαμηλή αποδοτικότητα και η περιβαλλοντική επικινδυνότητα περιορίζουν τις διαθέσιμες επιλογές. Πράγματι, τα στερεά απόβλητα ελαιοτριβείων περιέχουν υψηλή υγρασία και μια μέτρια περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά τα οποία περιορίζουν την θερμογόνο δύναμή τους και αυξάνουν τους τεχνικούς περιορισμούς σε ότι αφορά τις εκπομπές και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα στερεά απόβλητα περιέχουν επίσης ποσότητες χλωρίου, ανώτερες του επιτρεπτού ορίου (>0,7%) και άλλων συστατικών και αυτό μπορεί να

οδηγήσει στη σύνθεση φυτοτοξικών και τοξικών συστατικών (HCl, διοξίνες, φουράνια) και στην όξυνση του εδάφους,. Παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μια φθηνή πηγή ανόργανων και οργανικών συστατικών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην γεωργία, την βιοτεχνολογία, την φαρμακοβιομηχανία καθώς επίσης και στην βιομηχανία τροφίμων.[77] Παρακάτω παρατίθενται ένας πίνακας από την βιβλιογραφία που περιέχει τις κύριες παραμέτρους των στερεών αποβλήτων των τριών κύριων μεθόδων παραγωγής.

**Πίνακας 14:** Παράμετροι των στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων αναλόγως την μέθοδο παραγωγής.[22]

<b>Παράμετροι</b>	<b>Σύστημα πίεσης</b>	<b>Φυγοκέντρηση 3 Φάσεων</b>	<b>Φυγοκέντρηση 2 Φάσεων</b>
Υγρασία %	27,2 ± 1,048	50,23 ± 1,935	56,80 ± 2,188
Λίπη και Έλαια %	8,72 ± 3,254	3,89 ± 1,449	4,65 ± 1,736
Πρωτεΐνες %	4,77 ± 0,024	3,43 ± 0,017	2,87 ± 0,014
Ολικά σάκχαρα %	1,38 ± 0,016	0,99 ± 0,012	0,83 ± 0,010
Κυτταρίνη %	24,1 ± 0,283	17,37 ± 0,203	14,54 ± 0,170
Ημικυτταρίνη %	11,0 ± 0,608	7,92 ± 0,438	6,63 ± 0,366
Στάχτη %	2,36 ± 0,145	1,70 ± 0,105	1,42 ± 0,088
Λιγνίνη %	14,1 ± 0,291	10,21 ± 0,209	8,54 ± 0,175
N % κατά Kjendahl	0,71 ± 0,010	0,51 ± 0,007	0,43 ± 0,006
Φώσφορος ως P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0,07 ± 0,005	0,05 ± 0,004	0,04 ± 0,003
Φαινολικά συστατικά %	1,14 ± 0,06	0,326 ± 0,035	2,43 ± 0,15
Κάλιο σαν K <sub>2</sub> O %	0,54 ± 0,045	0,39 ± 0,033	0,32 ± 0,027
Ασβέστιο ως CaO %	0,61 ± 0,059	0,44 ± 0,043	0,37 ± 0,0036
Ολικός άνθρακας %	42,9 ± 3,424	29,03 ± 2,317	25,37 ± 2,025
Λόγος C/N	60,7 ± 5,352	57,17 ± 5,033	59,68 ± 5,254
Λόγος C/P	588,7 ± 51,25	552,9 ± 48,20	577,2 ± 50,31



## Κεφάλαιο 3

### 3.1 Εισαγωγή

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων θεωρείται ότι αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις των χωρών που παράγουν ελαιόλαδο και κυρίως αυτών που βρίσκονται στην περιοχή της Μεσογείου, καθώς εκεί παράγονται οι μεγαλύτερες ποσότητες. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων εκτιμάται ότι κυμαίνεται από 7 έως και 30 εκατομμύρια  $m^3$ . Παρόλο που οι ποσότητες αυτές είναι αρκετά μικρότερες συγκριτικά με άλλου τύπου απόβλητα -όπως τα αστικά λύματα - και η παραγωγή τους είναι εποχιακή, η συμβολή των ΥΑΕ στην περιβαλλοντική μόλυνση είναι σημαντική. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ιδιαίτερη χημική σύνθεσή τους, αλλά και σε ορισμένα κολλήματα του τομέα παραγωγής ελαιόλαδου. Τα ΥΑΕ αποτελούν ένα μείγμα φυτικών υγρών, μαλακών ιστών του ελαιόκαρπου και νερού που έχει προστεθεί στα διάφορα στάδια της παραγωγής του ελαιόλαδου όπως το νερό κατά την φυγοκέντρηση, τον διαχωρισμό και την πλύση του καρπού και των εγκαταστάσεων. Περιέχουν μια μάζα ελαιόπολτου, πηκτίνες, ελαιόλαδο διάφορα κολλώδη υγρά και άλλα συστατικά όλα μαζί σε ένα σχετικά σταθερό γαλάκτωμα. Μολονότι έχουν αναφερθεί και εφαρμοστεί αρκετές διαδικασίες και έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνολογίες για την επεξεργασία τους και την τελική τους διάθεση, όλες οι προτεινόμενες μέθοδοι είτε παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα είτε περιορίζονται σε εργαστηριακή κλίμακα χωρίς ιδιαίτερη προοπτική για βιομηχανική εφαρμογή. Μέχρι και σήμερα, μετά από μια μακρά ερευνητική προσπάθεια μικρή πρόοδος έχει επιτευχθεί στην εύρεση μιας λύσης που θα είναι ταυτόχρονα φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμη και που θα μπορεί να εφαρμοστεί καθολικά.

## 3.2 Διαχείριση αποβλήτων

### 3.2.1 Μεθοδολογία προσέγγισης στην διαχείριση των αποβλήτων

Η Κοινοτική πολιτική για την διαχείριση των αποβλήτων στηρίζεται σε τέσσερις βασικούς άξονες που προσεγγίζονται με σειρά προτεραιότητας όπως παρατίθενται παρακάτω:

1. Πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων και αποσύνδεση της δημιουργίας αποβλήτων από την ανάπτυξη, μέσω συγκεκριμένων δράσεων όπως είναι η βελτίωση του σχεδιασμού των προϊόντων και των διεργασιών.
2. Ανάκτηση υλικών από τα απόβλητα με σκοπό την ανακύκλωση ή/και επαναχρησιμοποίησή τους
3. Έμμεση ανάκτηση υλικών από τα απόβλητα, μέσω της ανάκτησης της περιεχόμενης σε αυτά ενέργειας, με παράλληλη βελτίωση των συνθηκών θερμικής επεξεργασίας τους (μείωση της ρύπανσης που οφείλεται στην αποτέφρωση των αποβλήτων)
4. Υγειονομική ταφή αποβλήτων ή υπολειμμάτων από διεργασίες ανάκτησης με βελτίωση των όρων τελικής διάθεσης (κατασκευή χώρων υγειονομικής ταφής συγκεκριμένων προδιαγραφών, τήρηση συγκεκριμένων πρακτικών ταφής, έλεγχος και παρακολούθηση χώρων υγειονομικής ταφής, μείωση του βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού που οδηγείται προς τελική διάθεση κ.λπ.). [78]

Σε ότι αφορά το πρώτο κομμάτι στην διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, αυτό που περιλαμβάνει την πρόληψη της δημιουργίας τους, έχει πραγματοποιηθεί ιδιαίτερη πρόοδος με την εισαγωγή της φυγόκεντρης μεθόδου εξαγωγής δύο φάσεων. Με την εφαρμογή της, μειώνονται δραματικά οι παραγόμενες ποσότητες υγρών αποβλήτων και οι λιγοςτές που παράγονται έχουν αρκετά καλύτερα χαρακτηριστικά όσον αναφορά το ρυπαντικό τους φορτίο. Ωστόσο η στερεή φάση που παράγεται είναι ένα νέο σχετικά παραπροϊόν με συγκεκριμένες ιδιαιτερότητες δυσχεραίνοντας την εφαρμογή των υπάρχουσών μεθόδων διαχείρισης στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Παρά ταύτα



γίνεται σημαντική έρευνα πάνω στην διαχείριση του ιδιαίτερου αυτού στερεού αποβλήτου και έχουν ήδη δημιουργηθεί κυρίως στο εξωτερικό οι πρώτες εγκαταστάσεις διαχείρισής του. Το στάδιο δύο και το στάδιο τρία που αφορούν την ανάκτηση προϊόντων και την ανάκτηση ενέργειας τα τελευταία χρόνια κατά κάποιο τρόπο εφαρμόζονται εν μέρη ταυτόχρονα. Όσο η μέθοδος τριών φάσεων και η παραδοσιακή μέθοδος των πιεστηρίων εφαρμόζονταν και εφαρμόζονται ακόμη, τα στερεά απόβλητα χρησιμοποιούνται επιτυχώς στην ανάκτηση του εναπομείναντος ελαιόλαδου - το πυρηνέλαιο -, την παραγωγή λιπών για σαπωνοποιίες και την παραγωγή του ελαιοπυρήνα που αποτελεί καύσιμο υλικό. Παρ'όλα αυτά η διαχείριση των υγρών αποβλήτων που παράγονται από αυτές τις μεθόδους δεν ακολουθεί πιστά έναν από τους παραπάνω άξονες. Το προσωρινό του φαινομένου και η αναγκαιότητα άμεσης διάθεσης λόγω του υψηλού παραγόμενου όγκου οδηγούσε στην στρεβλή εφαρμογή του τέταρτου σταδίου. Έτσι ο πιο συνηθισμένος, αλλά περιβαλλοντικά επιλήψιμος τρόπος διάθεσης που εφαρμόζεται είναι η απόρριψή τους σε αποδέκτες «ευκολίας», όπως σε κοντινούς χειμάρρους, ξερά ρέματα, εδάφη, θάλασσες, αποχετεύσεις ακόμη και λίμνες. Τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω της αυστηροποίησης του νομικού πλαισίου διαχείρισης των αποβλήτων, έχει γίνει σημαντική πρόοδος τόσο στο στάδιο της ανάκτησης υλικών όσο και στο στάδιο της υγειονομικής ταφής. Έχουν προταθεί και εν μέρη εφαρμοστεί μέθοδοι ανάκτησης χρήσιμων συστατικών όπως τα φαινολικά, που αποτελούν αντιοξειδωτικά με ποικίλες εφαρμογές και προϊόντα «άμεσης» ανακύκλωσης όπως εδαφοβελτιωτικά και λιπάσματα. Επίσης έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι αποτοξικοποίησης και μείωσης του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου για την βελτίωση των χαρακτηριστικών τελικής διάθεσης. Παρόλη την έμφαση που έχει δοθεί οι μέθοδοι που έχουν προταθεί δεν αντιμετωπίζουν ολοκληρωτικά το πρόβλημα, πολλές φορές απαιτείται υψηλή δαπάνη κεφαλαίων και συνδυασμός μεθόδων που περιπλέκει την λύση.

### 3.2.2 Επεξεργασία λυμάτων και εναλλακτικές λύσεις απόρριψης

Πολλοί επιστήμονες εργάζονται πάνω σε αποτελεσματικές και οικονομικά αποδοτικές εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, έχουν δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι ξεχωριστά αλλά και σε συνδυασμό οι οποίες περιλαμβάνουν φυσικές, θερμικές, μηχανικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες. Εξετάζονται φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας, χημικές, βιολογικές που περιλαμβάνουν αερόβιες και αναερόβιες διαδικασίες, φυσική και εξαναγκασμένη εξάτμιση και απόθεση στο έδαφος. Η επεξεργασία των λυμάτων ανακυκλώνοντας το νερό και κρατώντας τα υπολείμματα για χρήση κατευθείαν ως λίπασμα ή μετά από κομποστοποίηση ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αντιοξειδωτικών μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερος κερδοφόρα. [79] Παρόλο που μια πλήρως επιτυχημένη εναλλακτική λύση διαχείρισης των ΥΑΕ που θα είναι ταυτοχρόνως και οικονομική δεν μπορεί να προταθεί ακόμα, η πιο συχνή μέθοδος διάθεσης είναι η εναπόθεση τους σε λίμνες εξάτμισης. Κατά αυτή την απλή μέθοδο, τα υγρά απόβλητα οδηγούνται σε μεγάλους τεχνικούς κυρίως λάκκους καθ' όλη την διάρκεια λειτουργίας των ελαιοτριβείων που διαρκεί κάτι παραπάνω από τρεις μήνες και το υγρό κλάσμα εξατμίζεται την επερχόμενη εποχή του καλοκαιριού. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της πρακτικής αυτής, εκτός των άλλων είναι η δυσσομία που προκαλείται από τις πτητικές οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα ΥΑΕ και η ενόχληση από την συσσώρευση εντόμων.

Όπως αναφέρεται και στα στάδια διαχείρισης των αποβλήτων σύμφωνα με την Κοινοτική πολιτική προτιμώνται αρχικά μέθοδοι μείωσης των παραγόμενων αποβλήτων στην συνέχεια ανάκτηση χρήσιμων υλικών, εν ακολούθως ενεργειακή εκμετάλλευση και όταν όλες οι παραπάνω μέθοδοι έχουν εξαντληθεί εφαρμόζονται μέθοδοι βελτίωσης του ρυπαντικού φορτίου για την όσο το δυνατόν ασφαλέστερη και ακίνδυνη διάθεση σε κάποιο φυσικό αποδέκτη. Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα περιγραφούν τόσο οι διαθέσιμες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ή χρησιμοποιούνται ήδη για την ανάκτηση χρήσιμων υλικών από τα ΥΑΕ, όσο και οι τεχνικές βελτίωσης του ρυπογόνου

φορτίου των ΥΑΕ τεχνικές που στοχεύουν στην βελτίωση των χαρακτηριστικών τους για την τελική τους διάθεση.

### 3.2.2.1 Μέθοδοι προεπεξεργασίας

Η προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων μπορεί να αποδειχθεί απαραίτητη σαν πρώτο βήμα πριν την εφαρμογή κάποιας κύριας μεθόδου επεξεργασίας. Μερικές ιδιότητες των ΥΑΕ όπως το pH, το περιεχόμενο σε θρεπτικές ουσίες, η τοξικότητα κ.α., πρέπει να ρυθμιστούν, πριν παραδείγματος χάρη την αναερόβια χώνευση. Αναλόγως τις ποσότητες και τις ιδιότητες των στερεών στον συνολικό όγκο των αποβλήτων μπορεί να καθιστούν αναγκαίες οι παρακάτω μέθοδοι προεπεξεργασίας:

- Φυσικές μέθοδοι
- Φυσικοχημική προκατεργασία
- Διαχωρισμός φάσεων και αραίωση

Για την απαλλαγή από ανασταλτικές ουσίες, όπως έλαια και πολυφαινόλες οι οποίες εμποδίζουν την αποτελεσματικότητα των μεθόδων επεξεργασίας, πρέπει να εφαρμοστούν διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας. Η υπερδιήθηση που είναι μια μέθοδος προκατεργασίας η οποία μειώνει αισθητά το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD των αποβλήτων, αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος των περιεχόμενων λιπιδίων και πολυφαινόλων και καθιστά τα απόβλητα ευκολότερα διαχειρίσιμα και τις βασικές μεθόδους επεξεργασίας αποτελεσματικότερες. Η φυγοκέντρωση των υγρών αποβλήτων είναι προτιμότερη από την καθίζηση, καθώς παράγει μικρότερους όγκους της διαχωρισμένης φάσης. Η εξουδετέρωση είναι μια αναγκαία προκατεργασία πριν την εισαγωγή των αποβλήτων σε αναερόβιες μονάδες επεξεργασίας, καθότι ο σχηματισμός μεθανίου είναι δυνατός μόνο στο εύρος pH 6,5-7,6. Τα λύματα των ελαιοτριβείων μπορούν εύκολα να ουδετεροποιηθούν με την χρήση ασβέστη (υδροξείδιο ασβεστίου)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , υδροξειδίου του νατρίου  $\text{NaOH}$ , ανθρακικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή διττανθρακικού νατρίου  $\text{NaHCO}_3$ . Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολύ καλά αποτελέσματα αφαίρεσης ελαίων, φαινολικών ενώσεων και μείωσης του COD με την προσθήκη 20 – 25 g/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  με σκοπό την δημιουργία αλκαλικού pH με τιμές γύρω στο 12. Η χρήση ασβέστη σαν

μέθοδος προκατεργασίας επιτυγχάνει απομάκρυνση των συνολικών στερεών κατά 30 – 55%, των αιωρούμενων στερεών κατά 30 – 65%, των ελαίων και των λιπών κατά 90 – 98% , των πολυφαινόλων κατά 65 – 76% των αιωρούμενων φαινολικών ενώσεων κατά 30 – 46% και την μείωση του COD κατά 32 – 60%. Μετά την προσθήκη του υδροξειδίου του ασβεστίου και την αφαίρεση της επιπλέουσας φάσης λιπών που έχει σχηματιστεί τα υγρά απόβλητα εξατμίζονται ευκολότερα. Ένα από τα πιο τοξικά συστατικά που περιέχονται στα ΥΑΕ οι ο-διφαινόλες έχει αναφερθεί ότι απομακρύνονται επιτυχώς με προκατεργασία με ασβέστη καθιστώντας τα ΥΑΕ ευκολότερα διαχειρίσιμα ιδιαίτερος με μεθόδους βιοαποικοδόμησης. [29,31] Παρόμοια αποτελέσματα έφερε η προσθήκη 15g/L μπεντονίτη. Αναφέρεται ότι η βιοαποικοδομήσιμη ύλη που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του μπεντονίτη απελευθερώνονταν σταδιακά κατά την διάρκεια δοκιμών βιο-επεξεργασίας επιτρέποντας έτσι παρόμοιες αποδόσεις παραγωγής μεθανίου τόσο σε μερικώς αραιωμένα (1/1,5) προεπεξεργασμένα λύματα όσο και σε πολύ αραιωμένα (1/12) μη προεπεξεργασμένα λύματα. Και στις δύο περιπτώσεις τα συνεπαγόμενα λύματα στάλθηκαν επιτυχώς προς βιολογική επεξεργασία. [80,81] Το αντιδραστήριο Fenton που βασίζεται στην παρουσία ιόντων σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου υπό συνθήκες όξινου pH μεταξύ 2,5-3,0 προτείνεται ως μια μέθοδος επεξεργασίας των ΥΑΕ. Η διαδικασία αυτή προσομοιώνεται ικανοποιητικά από ημιεμπειρικές σχέσεις που περιέχουν μηχανισμούς αντιδράσεων σύμφωνα με τις χημικές μελέτες του επιστήμονα Fenton. Η συνεχής παρουσία οξυγόνου εξαιτίας της αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο νερό πιστεύεται ότι παίζει καθοριστικό ρόλο σε αυτή την διεργασία. Το αντιδραστήριο Fenton είναι αρκετά αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων, μπορεί να επιτύχει σημαντική μείωση του COD μέχρι και κατά 95% και μπορεί να θεωρηθεί ως μια αρκετά αποτελεσματική μέθοδος προεπεξεργασίας των ΥΑΕ ιδιαίτερος πριν από την επεξεργασία τους με βιολογικές διαδικασίες.[82,83] Τέλος η εξισορρόπηση είναι μια από τις πιο κοινές μεθόδους προεπεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εφαρμόζονται σε πλήρους κλίμακας διεργασίες. Σκοπός της εξισορρόπησης είναι η ομοιογενοποίηση των φυσικών (ροή, θερμοκρασία, κτλ.) και χημικών (pH, θρεπτικά συστατικά, οργανική υλικά, τοξικά υλικά κτλ.) παραμέτρων. [84]



### 3.2.2.2 Ανάκτηση υλικών προς ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίηση

Πρώτη μέριμνα στην διαχείριση των αποβλήτων μετά την προσπάθεια ελάττωσής τους κατά την παραγωγή αποτελεί η αναζήτηση μεθόδων εκμετάλλευσης των περιεχόμενων συστατικών. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούν το σύνολο ή μέρος των υλικών που βρίσκονται στην μάζα των αποβλήτων είτε απευθείας είτε μετά από μεταποίηση ως προϊόντα οικονομικής ή και οικολογικής αξίας. Έτσι επιτυγχάνετε μερική, ακόμη και ολική πολλές φορές ανάκτηση προϊόντων τα οποία μπορούν να ανακυκλωθούν επιφέροντας μηδενικό σχεδόν περιβαλλοντικό αποτύπωμα ή να επαναχρησιμοποιηθούν αποτελώντας άμεσα ή έμμεσα (σαν πρώτη ύλη) προϊόντα προστιθέμενης αξίας και υψηλότερης χρησιμότητας. Στην περίπτωση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές περιεκτικότητες χρήσιμων συστατικών. Βιοενεργά συστατικά και ουσίες υψηλού ενδιαφέροντος περιέχονται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων, υλικά γνωστά για την συνεισφορά τους στην ευεργετική δράση που έχει στην υγεία η κατανάλωση του ελαιόλαδου. Κατά την διεργασία παραγωγής ελαιόλαδου τα περισσότερα από αυτά είτε παραμένουν στα απόβλητα, είτε «ξεπλένονται» από το ελαιόλαδο με την συμβολή του νερού της διεργασίας και μεταφέρονται κυρίως στα ΥΑΕ.[85]

Κάθε χρόνο παράγονται περίπου 30 εκατομμύρια  $m^3$  ΥΑΕ τα οποία περιέχουν εκμεταλλεύσιμα ποσοστά της τάξης του 15-18% οργανικού φορτίου που ισοδυναμεί με μεγάλες ποσότητες χρήσιμων συστατικών. Αυτά είναι κυρίως φαινολικά συστατικά που μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διατροφικά συμπληρώματα, φαρμακευτικά σκευάσματα και καλλυντικές εφαρμογές εξαιτίας της εξαιρετικής αντιοξειδωτικής και αντιφλεγμονώδους δράση τους.[86] Περισσότερες από 50 διαφορετικές βιο-φαινολικές ενώσεις έχουν βρεθεί στην σύσταση των ΥΑΕ με το μεγαλύτερο ποσοστό (60-80%) να αποτελεί η Τυροσόλη, η Υδροξυτυροσόλη και η παράγωγή τους Ελαιοευρωπαϊνή, φυσικά συστατικά με την υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση.[87]

Όλα αυτά τα συστατικά και πολλά άλλα που έχουν κυρίως οικολογική αξία όπως ανόργανες ενώσεις και συστατικά που προέρχονται από τα εδάφη καλλιέργειας των ελαιόδεντρων τονίζουν την αναγκαιότητα ανακύκλωσης ή εκμετάλλευσής τους σε ένα γενικότερο πλαίσιο κυκλικής γεωργίας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι διαχείρισης ΥΑΕ που έχουν ακριβώς αυτό το σκοπό, την ανάκτηση χρήσιμων υλικών από αυτά για την εν δυνάμει ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίησή τους.



### 3.2.2.2.1 Απευθείας διάθεση στο έδαφος ή σε λάκκους εξάτμισης.

Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι οι παραγωγικές μονάδες ελαιόλαδου είναι ευρέως διεσπαρμένες, στις περισσότερες χώρες της Μεσογείου, η εναπόθεση των ΥΑΕ σε καλλιεργήσιμα ή μη εδάφη και σε λάκκους εξάτμισης αποτελεί την πιο διαδεδομένη, χαμηλού κόστους μέθοδο διαχείρισής τους [88]. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει διττή φύση, καθώς καλύπτει δύο βασικούς άξονες στην διαχείριση των αποβλήτων. Αφενός μεν λειτουργεί ως εδαφοβελτιωτική εκμεταλλευόμενη τις ιδιαιτέρως υψηλές ποσότητες θρεπτικών συστατικών που περιέχονται σε αυτά, αφετέρου παρέχει μια λύση στο πρόβλημα της αναζήτησης χώρων τελικής διάθεσης των ΥΑΕ. Οι συνέπιες της διάθεσης των ΥΑΕ στο έδαφος τις περισσότερες φορές είναι αντιφατικές, κυρίως εξαιτίας της μεγάλης μεταβλητότητας της σύνθεσής τους, της διαφορετικής συνολικής απορριπτόμενης ποσότητας και των ενδογενών χαρακτηριστικών του εκάστοτε εδάφους. Η διάθεση των ΥΑΕ στο έδαφος δύναται να βελτιώσει την ποιότητα του, αυξάνοντας το περιεχόμενό του σε οργανική ύλη, οργανικό άνθρακα, βασικά θρεπτικά συστατικά όπως άζωτο (N), κάλιο (K) και βελτιώνοντας το πορώδες και την ικανότητα κατακράτησης νερού [89,90]. Από την άλλη πλευρά η ανεξέλεγκτη, μακροχρόνια απόθεση ακατέργαστων ΥΑΕ στο έδαφος ή σε λάκκους εξάτμισης μπορεί να προκαλέσει αρκετά οικολογικά προβλήματα, όπως έντονη δυσσομία, αυξημένη αλατότητα, τοξικότητα σε μικροοργανισμούς του εδάφους, φυτοτοξικότητα και μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. [89,91] Παρ' όλα αυτά οι αλλαγές που προκαλούνται από την απόθεση των ΥΑΕ, είναι τις περισσότερες φορές, προσωρινές και εξαρτώνται κυρίως από τον ρυθμό και την ποσότητα που απορρίπτεται και τις γηγενείς ιδιότητες του εδάφους.[92] Η αλλαγή του περιεχομένου των συστατικών του εδάφους μετά την απόθεση των ΥΑΕ δημιουργεί συνθήκες υψηλού στρες στους μικροοργανισμούς του εδάφους και αυτό οφείλεται τόσο στο μεταβολισμό οργανικό υλικό των ΥΑΕ όσο και στην παρουσία ανασταλτικών ουσιών (φαινολικές ενώσεις)[93]. Κατά την χρονική περίοδο διάθεσης των ΥΑΕ στο έδαφος, παρατηρείται αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα και βιομάζα αναδεικνύοντας την ενισχυτική δράση που προσφέρουν τα ΥΑΕ στους μικροοργανισμούς του εδάφους.[94] Ωστόσο σημαντικό ρόλο παίζει και η ποσότητα που απορρίπτεται καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία ποσότητες μεγαλύτερες από 100 m<sup>3</sup>/εκτάριο μπορούν να έχουν βλαβερές συνέπειες.[95]

Η ποικιλομορφία που παρατηρείται στα ΥΑΕ και η μεγάλη ποικιλία συστατικών που περιέχουν, αυξάνει σημαντικά την αλληλεπίδραση τους με την χημεία και το οικοσύστημα του εδάφους. Χαρακτηριστικά όπως το pH του εδάφους και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα επηρεάζονται σημαντικά, το περιεχόμενο σε οργανικά και ανόργανα υλικά μεταβάλλεται αρκετά, ενώ επηρεάζεται και η μικροβιακή δραστηριότητα. Μεγάλη έμφαση στις μετρήσεις των ερευνητών δίνεται όχι μόνο στο έδαφος αυτό καθαυτό που γίνεται ή εναπόθεση των ΥΑΕ αλλά και στις περιφερειακές εκτάσεις, στο υπέδαφος, σε κοντινές πηγές νερού και σε προηγούμενες περιοχές που έχει εφαρμοστεί η συγκεκριμένη μέθοδος με σκοπό την ολοκληρωτική έρευνα πάνω στην επίδραση που έχει η εφαρμογή αυτής της μεθόδου.

Η εναπόθεση ακατέργαστων ΥΑΕ σε διαπερατούς λάκκους εξάτμισης έχει σημαντικές επιπτώσεις στις χημικές ιδιότητες του υπερκείμενου εδάφους. Συγκεκριμένα, δείγματα εδάφους που πάρθηκαν από διάφορα σημεία έδειξαν αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, μειωμένη ποσότητα ανθρακικών, αύξηση του οργανικού φορτίου, υψηλή περιεκτικότητα ολικού αζώτου και αμμωνιακών ιόντων κυρίως  $\text{NH}_4^+$ , αυξημένο διαθέσιμο φώσφορο P, ύπαρξη υδατοδιαλυτών ιόντων ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ ) και ανταλλάξιμου καλίου K, καθώς επίσης και μεταλλικά στοιχεία. Εναπόθεση ανεπεξέργαστων ΥΑΕ τα οποία έχουν πάντοτε όξινο χαρακτήρα, σε ασβεστώδη εδάφη προκαλεί την ουδετεροποίηση του pH των αποβλήτων, ενώ το pH του εδάφους επηρεάζεται μόνο προσωρινά. Τα αργιλοπηλώδη υποστρώματα λάκκων εξάτμισης ή και αυτούσια αργιλοπηλώδη εδάφη διατηρούν τόσο το οργανικό φορτίο όσο και το περιεχόμενο σε θρεπτικά συστατικά, η συγκέντρωση των οποίων μειώνεται με την απόσταση από το λάκκο εξάτμισης και το έδαφος διάθεσης. Υπολειμματικά ποσοστά φαινολικών ενώσεων, P, K,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, B, Cu, Mn, Fe και Zn, βρέθηκαν στην επιφάνεια εδάφους πλησίον ελαιотριβείου έξι χρόνια μετά το κλείσιμό του, υποδεικνύοντας πιθανή μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων νερών. [96]

Σε άλλη έρευνα παρατηρήθηκε ότι, μακροπρόθεσμη και επαναλαμβανόμενη απόθεση ΥΑΕ στο έδαφος επιφέρει υπολειμματικές επιπτώσεις ή και αρνητικές τάσεις στα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Το μεγαλύτερο μέρος της οξύτητας των ΥΑΕ μπορεί να εξουδετερωθεί από το ανθρακικό περιεχόμενο του εδάφους. Η εναπόθεση των ΥΑΕ το καλοκαίρι δίνει υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο έδαφος, εξαιτίας των υψηλών ρυθμών εξάτμισης και για αυτό το λόγο η απόρριψή τους αυτή την εποχή θα πρέπει να αποφεύγεται. Τα εδάφη που δέχτηκαν ΥΑΕ κατά τις περιόδους του χειμώνα και της άνοιξης έδωσαν σημαντικά υψηλότερα ποσοστά ολικού άνθρακα συγκριτικά με τις άλλες περιόδους. Ο ολικός άνθρακας και τα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά μειώθηκαν αισθητά με την πάροδο του χρόνου. Υψηλές τιμές ανταλλάξιμου K μετρήθηκαν σε εδάφη



λάκκων εξάτμισης το οποίο μπορεί να προκαλέσει αυξημένη ωσμωτική πίεση, υποβίβασμό της δομής του εδάφους μέσω αντικατάστασης των κατιόντων ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$  και μαγνησίου  $\text{Mg}^{2+}$  και αυξημένη πιθανότητα διείσδυσης κατιόντων καλίου K στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και στα υπόγεια νερά. Αυξημένα βρέθηκαν επίσης τα επίπεδα διαθέσιμου φωσφόρου P, στα επιφανειακά στρώματα, αναδεικνύοντας απειλή για τα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Η μακροχρόνια διάθεση των ΥΑΕ ενίσχυσε την διαθεσιμότητα μικροθρεπτικών συστατικών στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις κατιόντων σιδήρου  $\text{Fe}^{2+}$  και κατιόντων χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$  έφτασαν φυτοτοξικά επίπεδα στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Όσον αφορά τις μικροβιακές ιδιότητες, παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλά προσωρινές αλλαγές στον μικροβιακό άνθρακα (MBC), στην βασική μικροβιακή αναπνοή (BR) και στον μεταβολικό συντελεστή ( $q\text{CO}_2$ ) στα εδάφη που εφαρμόστηκαν ΥΑΕ. Εποχιακές αλλαγές στις χημικές ιδιότητες του εδάφους εξαιτίας της εναπόθεσης ΥΑΕ επηρεάζουν ιδιαίτερα το μικροβιακό περιεχόμενο. Εντοπίστηκαν σημαντικές σχέσεις μεταξύ του BR και του MBC και των χημικών χαρακτηριστικών ( pH εδάφους, ολικός άνθρακας, ολικό άζωτο, διαθέσιμα μέταλλα), ενώ ο μεταβολικός συντελεστής  $q\text{CO}_2$  συσχετίστηκε με το pH του εδάφους το περιεχόμενο σε ανθρακικά άλατα και σε πολυφαινολικά συστατικά. [97]

Στις περισσότερες έρευνες που έχουν γίνει στα εδάφη ή το επέδαφος των λάκκων που δέχονται ή έχουν δεχθεί υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων τα αποτελέσματα έχουν δύο όψεις. Πολλές φορές παρατηρείται βελτίωση της ποιότητας του εδάφους χάρις την μεγάλη ποικιλία θρεπτικών και μικροθρεπτικών συστατικών που περιέχουν τα ΥΑΕ, αλλά άλλες φορές προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο έδαφος όπως φυτοτοξικότητα, μόλυνση των υπόγειων νερών κ.α., ενώ το πάγιο αρνητικό χαρακτηριστικό είναι η έντονη δυσοσμία στην γύρω περιοχή η οπτική της υποβάθμιση και η ανάγκη μεγάλων σχετικά εκτάσεων ειδικότερα σε περιοχές χαμηλού ρυθμού εξάτμισης. Σημαντικό ρόλο παίζουν και τα ενδογενή χαρακτηριστικά του εδάφους καθώς εν δυνάμει μπορούν να προσφέρουν ιδιότητες μιας «φυσικής» μεθόδου επεξεργασίας των ΥΑΕ χαμηλού κόστους. Είναι λοιπόν απαραίτητη η εφαρμογή κάποιων μέτρων για την βελτίωση των επιπτώσεων που έχει η εφαρμογή των ΥΑΕ στο έδαφος.





- Το pH των ΥΑΕ πρέπει να εξουδετερώνεται μερικώς πριν από την απόθεση τους σε λάκκους εξάτμισης ή αγροτικές εκτάσεις και αδιαπέραστες τεχνικές λιμνοδεξαμενές εξάτμισης.
- Η ετήσια ποσότητα απορριπτόμενων ΥΑΕ πρέπει να βασίζεται σε συστάσεις που συνυπολογίζουν το μέγιστο επιτρεπτό όριο οποιουδήποτε τοξικού συστατικού που καθορίζεται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, τους εθνικούς κανονισμούς και τα όρια που συστήνει η βιβλιογραφία κυρίως για τα μη τοξικά, μικρο- και μακρο-συστατικά. Μείωση της απορριπτόμενης ποσότητας ΥΑΕ στο έδαφος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κάτω από συνθήκες χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητας (< 5 mm/h) με σκοπό την αποφυγή απορροής του νερού. Εδάφη με υπόγεια νερά ή εδάφη όπου το νερό μπορεί να διεισδύσει στον υδροφόρο ορίζοντα πρέπει να αποφεύγονται ως πιθανοί αποδέκτες ΥΑΕ.
- Τα ΥΑΕ μπορούν να εναποτεθούν απευθείας ύστερα από μια σύντομη περίοδο προεπεξεργασίας στους λάκκους εξάτμισης. Η διάθεσής τους είναι προτιμότερο να λαμβάνει χώρα την άνοιξη όπου το έδαφος έχει ευνοϊκά ποσοστά υγρασίας και καταλληλότερη θερμοκρασία για την γρήγορη αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Έτσι μπορούν να μειωθεί σημαντικά το οργανικό φορτίου των λυμάτων και να βελτιωθεί η εδαφοβελτιωτική ιδιότητα των ΥΑΕ. Αν είναι δυνατή, συστήνεται και η άρρωση του εδάφους μετά την εφαρμογή των ΥΑΕ.
- Τα ΥΑΕ μπορούν να διατεθούν σε αλκαλικά εδάφη ειδικότερα στα πλούσια σε ανθρακικά άλατα, για την αποφυγή έντονης όξισης του εδάφους, η οποία ούτως ή άλλως τείνει να εξαφανιστεί εντός ολίγων μηνών. Η διάθεση των ΥΑΕ πρέπει να αποφεύγεται σε εδάφη με λεπτή υφή, όξινο pH, και πλούσια σε άλατα, διότι μειώνεται η σταθερότητα των αδρανών συστατικών του εδάφους με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της δομής του.
- Οι παράμετροι του εδάφους πρέπει να παρακολουθούνται περιοδικά και να αξιολογούνται. Τα πρότυπα ποιότητας του εδάφους σε ότι αναφορά τους χημικούς και βιολογικούς παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη με σκοπό τον συνεχή έλεγχο των επιπτώσεων της απόθεσης των ΥΑΕ σε αυτό. Για τον σκοπό αυτό έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία οκτώ διαφορετικοί χημικοί δείκτες: (ηλεκτρική αγωγιμότητα, pH, οργανική ύλη, πολυφαινόλες, ολικό άζωτο N, ανταλλάξιμο κάλιο K, διαθέσιμος φώσφορος P και διαθέσιμος σίδηρος Fe).[98] Επιπροσθέτως προτείνεται να παρακολουθούνται οι βιολογικοί δείκτες (BR, MBC, qCO<sub>2</sub>) για την



παροχή πληροφοριών σχετικά με την μικροβιακή δραστηριότητα και κατ' επέκταση την ποιότητα του εδάφους μετά την εναπόθεση των ΥΑΕ.[97]

- Προτείνεται επίσης και έχει εφαρμοστεί και καταγραφεί η χρήση ζεόλιθου στην προεπεξεργασία των ΥΑΕ. Η απλή ανάμειξη ζεόλιθου με τα ΥΑΕ έχει σαν αποτέλεσμα την άμεση αντιμετώπιση του προβλήματος της οσμής των ΥΑΕ. Παράλληλα η χρήση του ζεόλιθου μειώνει και το ρυπαντικό φορτίο των ΥΑΕ καθώς προσροφά τοξίνες και βαρέα μέταλλα μειώνει το φαιολικό φορτίου ενώ παράλληλα αδρανοποιεί τις ελεύθερες ρίζες. Συγκεκριμένα 500 τόνοι ΥΑΕ αναμίχθηκαν με 3 τόνους ζεόλιθου και 3 τόνους ασβέστη δημιουργώντας μια άοσμη ζεολάσπη με ικανοποιητικές προδιαγραφές για απόθεσή της στο έδαφος. [99]

#### 3.2.2.2.2 Κομποστοποίηση και παραγωγή λιπάσματος

Η εντατική γεωργική παραγωγή, οδηγεί γενικά σε απώλεια της γονιμότητας του εδάφους, διάβρωσής του, μόλυνσης του νερού, υποβάθμιση της δομής του εδάφους και μείωση της περιεκτικότητας σε οργανικές ύλες. Χαμηλό περιεχόμενο οργανικών υλών είναι κοινό χαρακτηριστικό των Μεσογειακών εδαφών, και συσχετίζεται αρκετά με την δυνητική τους παραγωγικότητα και γονιμότητα εξαιτίας της άμεσης επιρροής του στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους[113]. Για το λόγο αυτό η χρησιμοποίηση οργανικών αποβλήτων ως λίπασμα στα καλλιεργήσιμα εδάφη μπορεί να αυξήσει σημαντικά το οργανικό τους περιεχόμενο αναδεικνύοντας την κομποστοποίηση ως μια σύγχρονη βιώσιμη και οικολογική πολιτική πρακτική.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από υψηλή φυτοτοξικότητα, περιέχουν σημαντικές ποσότητες φαιολικών συστατικών, λιπιδίων και οργανικών οξέων. Περιέχουν όμως και μεγάλα ποσοστά οργανικής ύλης και μια πληθώρα φυτικών θρεπτικών συστατικών τα οποία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ως λίπασμα για βιώσιμες και οικολογικές γεωργικές πρακτικές. Η κομποστοποίηση είναι μια σύγχρονη χρησιμοποιούμενη μέθοδος η οποία εκμεταλλεύεται τα απόβλητα των ελαιοτριβείων για την παραγωγή λιπασμάτων.

Η κομποστοποίηση γενικά είναι μια βιο-χημική αερόβια μέθοδος αποδόμησης οργανικής ύλης. Υπό σωστές συνθήκες η κομποστοποίηση έχει τρεις διακριτές φάσεις: την αρχική φάση ενεργοποίησης, την θερμόφιλη φάση όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση της

θερμοκρασίας και η μεσόφιλη φάση όπου τα οργανικά υλικά κατέχουν θερμοκρασίες περιβάλλοντος. [100] Μικροβιακές μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή της κομποστοποίησης παράγουν θερμότητα η οποία οδηγεί στην φυσικοχημική μετατροπή της οργανικής ύλης σε βιομάζα, CO<sub>2</sub>, ημιτελές χούμος, και τελικά στην παραγωγή ενός σταθερού πλούσιου σε εδαφοβελτιωτικά χαρακτηριστικά λιπάσματος. [101] Η μετατροπή της οργανικής ύλης προκαλείται από ενζυματικές δράσεις εξειδικευμένων μικροβιακών πληθυσμών. [102]

Το προϊόν της κομποστοποίησης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην γεωργία ως ένα περιβαλλοντικά φιλικό καλής ποιότητας εδαφοβελτιωτικό και ως λίπασμα. Η κομποστοποίηση προτείνεται ως μια κατάλληλη τεχνολογία, οικονομικά εφικτή για τα μικρής και μεσαίας δυναμικότητας ελαιοτριβεία (< 1000 t/y) όπως αυτά εντοπίζονται στην Ιταλία και την Ελλάδα. [103] Τα ΥΑΕ μπορούν να κομποστοποιηθούν είτε αυτούσια που δεν συνηθίζεται [104] είτε με ανάμιξη με άλλα απόβλητα τα οποία δρουν ως παράγοντες διόγκωσης. [105] Τα απόβλητα που έχουν χρησιμοποιηθεί για συν-κομποστοποίηση μαζί με τα ΥΑΕ και έχουν καταγραφεί στην βιβλιογραφία είναι απόβλητα βαμβακιού και άχυρα από σιτάρι [106], φύλλα ελαιόδεντρων, πριονίδια, και παραπροϊόντα ρυζιού [107], φλοιός σουσαμιού [108], κοπριά πουλερικών [109], κοπριά προβάτων και μίσχοι σταφυλιών [110], φύλλα ελαιόδεντρων [111], και απόβλητα από τις μονάδες επεξεργασίας ιλύος. [112]

Πρόσφατες έρευνες υπογραμμίζουν τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται κατά την κομποστοποίηση, μεταξύ των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Παράγοντες όπως το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η υγρασία, η φαινόμενη πυκνότητα, το πορώδες, το μέγεθος των σωματιδίων, ο οργανικός άνθρακας, το περιεχόμενο αζώτου, ο λόγος C/N, και η παροχή οξυγόνου έχουν αποδειχθεί σημεία κλειδιά στην βελτίωση της διαδικασίας της κομποστοποίησης μιας και ρυθμίζουν τις συνθήκες της μικροβιακής ανάπτυξης και εξέλιξης και της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης. Το σύνολο των παραγόντων που επηρεάζουν την κομποστοποίηση κατηγοριοποιούνται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν οι παράγοντες που σχετίζονται με την προεπεξεργασία και τα χαρακτηριστικά του προς κομποστοποίηση υλικού, όπως το pH, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες, ο συνολικός όγκος της σωρού, η αρχική υγρασία και το περιεχόμενο σε θρεπτικά συστατικά. Στην δεύτερη ανήκουν οι ελεγχόμενοι παράμετροι της διεργασίας, όπως η υγρασία, η θερμοκρασία, ο αερισμός, η διάρκεια κ.α. [114,115].



Η θερμοκρασία αποτελεί παράγοντα κλειδί στην διεργασία της κομποστοποίησης καθώς ελέγχει την αποδόμηση της οργανικής ύλης, ενώ επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως το μέγεθος της σωρού, τη μέθοδο αερισμού, το πορώδες του κομποστ και την υγρασία [116]. Η μέγιστη θερμοκρασία που έχει μετρηθεί κατά τις διάφορες δοκιμές κομποστοποίησης ΥΑΕ ποικίλει μεταξύ 43-70 °C, ενώ σύμφωνα με την βιβλιογραφία τα όρια της θερμοφίλης φάσης πρέπει να είναι μεταξύ 52-65 °C και του συνόλου της κομποστοποίησης 40-65 °C ενώ το κρισιμότερο σκαλοπάτι είναι αυτό των 55 °C καθώς σε αυτή την θερμοκρασία σκοτώνονται οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Η θερμοκρασία ωστόσο δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα θερμοκρασιακά όρια δραστηριότητας των θερμοφίλων μικροοργανισμών που αποτελεί καθοριστική φάση της διεργασίας κομποστοποίησης. Η μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών κατά την κομποστοποίηση παράγει θερμότητα η οποία θερμαίνει τη σωρό ακόμα και σε μη επιτρεπτά όρια. Για το λόγο αυτό εφαρμόζονται τεχνικές διατήρησης της κατάλληλης θερμοκρασίας και απομάκρυνσης της περιττής θερμότητας. Αυτές είναι: ο έλεγχος του μεγέθους και του σχήματος της κομποστοποιούμενης μάζας, η βελτίωση της ψύξης και η διευκόλυνση της ομαλής κατανομής της θερμοκρασίας, η μηχανική περιστροφή της σωρού που οδηγεί στην ψύξη μέσω εξάτμισης και η επίτευξη καθολικού ελέγχου της θερμοκρασίας με συστήματα που απομακρύνουν θερμότητα μέσω ρυθμιζόμενου εξαερισμού.[117]

Η διάρκεια της θερμοφίλης φάσης κυμαίνεται από 16 έως και 250 ημέρες ενώ η συνολική διαδικασία της κομποστοποίησης διήρκησε από 33 έως και 365 ημέρες. Αυτές οι διακυμάνσεις οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε αποβλήτου ελαιολιτριβείου, τους διαφορετικούς παράγοντες διάγνωσης - κυρίως απόβλητα άλλων διεργασιών- τις μεθόδους αεριοποίησης καθώς επίσης και από το μέγεθος της κομποστοποιούμενης σωρού.[105,117] Απλοί υδατάνθρακες, λίπη και αμινοξέα αποδομούνται γρήγορα, στα πρώτα στάδια της διαδικασίας ενώ μεγαλύτερες οργανικές ενώσεις και βιοπολυμερή που είναι πιο ανθεκτικά συστατικά αποδομούνται μερικώς και αργά.[118] Οι διαφορετικές ομάδες μικροβίων που εμφανίζονται κατά την διάρκεια της κομποστοποίησης και εξαρτώνται από την θερμοκρασία, αποτελούν δείκτες της προόδου της διεργασίας καθώς παρατηρείται αυξομείωση της δραστηριότητας των μυκήτων και των βακτηρίων που οφείλεται στην διαφορετική θερμοκρασία και τα επίπεδα υγρασίας.[119] Κατά την κομποστοποίηση ΥΑΕ παρατηρείται ουσιώδης ελάττωση οργανικού φορτίου της τάξης του 55-68% μείωση του συνολικού οργανικού άνθρακα [120] και μια σπουδαία μείωση λιπιδίων από 90 έως και 97% .[121]



Σημαντικός είναι και ο λόγος C/N για την ομαλή εξέλιξη της κομποστοποίησης και ο ιδανικός για αυτή την διαδικασία είναι μεταξύ 25-35.[122] Οι παράγοντες διόγκωσης κατά την συν-κομποστοποίηση ΥΑΕ που έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο σε πιλοτικό επίπεδο αλλά και σε πλήρη κλίμακα εκτός του ότι αυξάνουν το πορώδες της σωρού και μειώνουν το φυτοτοξικό φορτίο, συμβάλλουν στην διατήρηση του βέλτιστου πηλίκου C/N.

Οι φαινολικές ενώσεις είναι υπαίτιες για την φυτοτοξική ιδιότητα που χαρακτηρίζει τα ΥΑΕ. Αν και οι αρχικές ποσότητες μπορεί να διαφέρουν ιδιαίτερα παρατηρείται σπουδαία μείωση του φαινολικού φορτίου που φτάνει με το πέρας της διαδικασίας της κομποστοποίησης ακόμα και στο 93% .[123] Ωστόσο η μείωση αυτή δεν είναι απόλυτη και ποικίλει μεταξύ 42-93% καθώς εξαρτάται από το αρχικό ποσοστό φαινολικών καθώς και από το είδος και τις συνθήκες του περιβάλλοντος των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται.[124]

Η τιμή του pH μετρά την οξύτητα ή την αλκαλικότητα της οργανικής ύλης, η οποία επηρεάζει την ανάπτυξη των μικροβίων. Ο όξινος χαρακτήρας των αποβλήτων των ελαιοτριβείων επηρεάζει την αρχική τιμή του pH του κομποστοποιούμενου μίγματος. Χαμηλές αρχικές τιμές pH που οφείλονται σε αναερόβιες διεργασίες στα απόβλητα πριν την έναρξη της κομποστοποίησης, έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό χαμηλού μοριακού βάρους λιπαρών οξέων.[125] Το βέλτιστο εύρος τιμών pH σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι μεταξύ 5,5-8,5.[126] Η αύξηση του pH κατά την διάρκεια της κομποστοποίησης υποδεικνύει την αποδόμηση των οργανικών οξέων και την οξείδωση των φαινολικών συστατικών που είναι αποτελέσματα αερόβιων διεργασιών οι οποίες εξασφαλίζονται με την κατάλληλη μηχανική ανάδευση. [127]

Το παραγόμενο εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα που παράγεται κατά την διεργασία της κομποστοποίησης προκειμένου να εφαρμοστεί με ασφάλεια πρέπει να έχει υψηλό βαθμό σταθερότητας και ωριμότητας, τα οποία υποδεικνύουν σταθερό περιεχόμενο οργανικής ύλης καθώς και απουσία φυτοτοξικότητας και παθογόνων μικροοργανισμών. Έτσι είναι απαραίτητο να ελέγχονται όλοι οι δείκτες που χαρακτηρίζουν την ωριμότητα και την σταθερότητα του παραγόμενου λιπάσματος.

Η κομποστοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων φαίνεται ότι είναι μια εφικτή μέθοδος παραγωγής ώριμων, χωρίς παθογόνους μικροοργανισμούς λιπασμάτων, διασφαλίζοντας μέγιστο όφελος για την γεωργία. Αποτελεί μια προσιτή λύση για τα ελληνικά δεδομένα μιας και το πλήθος των γεωργικών και κτηνοτροφικών μονάδων που



δραστηριοποιούνται σε όλη την επικράτεια προσφέρουν ένα μεγάλο εύρος αποβλήτων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με τα ΥΑΕ για συν-κομποστοποίηση. Παραταύτα, η εύρεση των κατάλληλων χώρων για την εφαρμογή της μεθόδου αποτελεί τροχοπέδη στην εφαρμογή της, καθώς οι εγκαταστάσεις κομποστοποίησης προκαλούν ορισμένα σημαντικά προβλήματα στις όμορες περιοχές όπως έντονη δυσοσμία κ.α. Οι διαχειρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν την κομποστοποίηση των ΥΑΕ είναι οι παράγοντες διόγκωσης ή τα απόβλητα με τα οποία θα συν-κομποστοποιηθούν τα ΥΑΕ καθώς και οι μέθοδοι αερισμού οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του ρυθμού αποσύνθεσης των συστατικών και την δέσμευση αζώτου. Έχουν εφαρμοστεί ποικίλες στρατηγικές για την βελτιστοποίηση της κομποστοποίησης των ΥΑΕ όπως η προσθήκη συν-κομποστοποιούμενων αποβλήτων που παίζουν το ρόλο του παράγοντα διόγκωσης εξασφαλίζοντας τις κατάλληλες συνθήκες αερισμού και προσφέροντας αποικοδομήσιμο οργανικό άνθρακα για την καλύτερη ρύθμιση του λόγου C/N. Παράλληλα εφαρμόζονται έλεγχοι της διεργασίας στην θερμοκρασία, την υγρασία, και τον κατάλληλο αερισμό/ανάδευση έτσι ώστε να μειώνονται οι απώλειες πτητικής αμμωνίας ως εκ τούτου οι απώλειες αζώτου. Σε οικονομικούς όρους, η μηχανική ανάδευση είναι μια καλή πρακτική αερισμού, μιας και ο εξαναγκασμένος αερισμός καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια αυξάνοντας το λειτουργικό κόστος. Παρ' όλα αυτά είναι αναγκαία η περαιτέρω ανάλυση των συστημάτων κομποστοποίησης για την βελτιστοποίηση της διεργασίας και να δοθεί ιδιαίτερο βάρος στην ανάλυση της μικροβιολογίας που παρατηρείται κατά την κομποστοποίηση. Ορισμένες υποδείξεις έχουν προταθεί ως γενικοί κανόνες όταν κομποστοποιούνται απόβλητα ελαιοτριβείων:

- ✓ Ο τύπος του αερισμού (μηχανικός ή εξαναγκασμένος) δεν έχει κρίσιμο αντίκτυπο στην θερμοκρασία της κομποστοποιούμενης μάζας όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου βρίσκεται μεταξύ 15 και 20%
- ✓ Το πορώδες της κομποστοποιούμενης σωρού πρέπει να είναι μεταξύ 35 και 50% και αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση του κατάλληλου παράγοντα διόγκωσης (συν-κομποστοποίηση αποβλήτων.)
- ✓ Η θερμοκρασία πρέπει να ρυθμίζεται στο εύρος 45 με 60 °C.
- ✓ Για την παραγωγή κατάλληλης οργανικής ύλης και ιδανικού λόγου C/N (10-20%) συγκεκριμένοι παράγοντες διόγκωσης πρέπει να χρησιμοποιούνται μαζί με την κομποστοποίηση των ΥΑΕ. Τα χαρακτηριστικά τους πρέπει να είναι: χαμηλή συγκέντρωση σταθερών οργανικών συστατικών (π.χ. λιπίδια, πολυφαινόλες,



λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και πικτήνη,) μικρή επιφάνεια και μέγεθος σωματιδίων, και υψηλά ποσοστά συνολικού αζώτου.[128]

Έχουν πραγματοποιηθεί και καταγραφεί στην βιβλιογραφία αρκετές επιτυχημένες προσπάθειες κομποστοποίησης ΥΑΕ. Σε μία από αυτές που εφαρμόστηκε στον ελλαδικό χώρο χρησιμοποιήθηκε μια καινοφανής, απλή και χαμηλού κόστους τεχνολογία διαχείρισης των ΥΑΕ η οποία συνδύασε ηλιακή ξήρανση και κομποστοποίηση. Στο πρώτο κομμάτι τα ΥΑΕ ξηράθηκαν σε ένα θάλαμο εντός ενός θερμοκηπίου, χρησιμοποιώντας κοπριά χοίρων ως μέσω διόγκωσης. Υψηλός ρυθμός εξάτμισης καταγράφηκε για έξι μήνες ξήρανσης με μέση τιμή τα  $5,2 \text{ kg H}_2\text{O/m}^2 \text{ d}^{-1}$ . Στο τέλος της ξήρανσης καταγράφηκε υψηλή μείωση φαινολικών (75%) και μικρή μείωση αζώτου (15%) και άνθρακα (15%). Το τελικό προϊόν μετά την ηλιακή ξήρανση ήταν πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά (N: 27,8 g/kg, P: 7,3 g/kg, K: 81,6 g/kg) αλλά περιείχε ακόμη υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες (18,4 g/kg). Για την αποτοξικοποίηση αυτού του ενδιάμεσου προϊόντος εφαρμόστηκε ως δεύτερο βήμα μια διεργασία κομποστοποίησης με ή χωρίς την χρήση αποβλήτων οινοποιείων ως παράγοντας διόγκωσης. Τελικά ύστερα από το συνδυασμό της ηλιακής ξήρανσης και της κομποστοποίησης παράχθηκε ένα προϊόν με χαρακτηριστικά ενός οργανικού λιπάσματος (57% οργανικός άνθρακας) πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά (3,5% N, 1% P, 6,5% K) με αρκετά χαμηλό φαιολικό περιεχόμενο (2,9g/kg) το οποίο δοκιμάστηκε ως λίπασμα σε γεωργική εφαρμογή και παρουσίασε παρόμοια γονιμότητα με τα κοινά εμπορικά λιπάσματα αναδεικνύοντας την κομποστοποίηση ως μια σχεδόν ολοκληρωμένη μέθοδο διαχείρισης των ΥΑΕ [129]

### 3.2.2.2.3 Ανάκτηση οργανικών συστατικών

Η βιομηχανία του ελαιόλαδου παράγει μεγάλες ποσότητες ποικίλων αποβλήτων, τα οποία περιέχουν εν δυνάμει χρήσιμα συστατικά. Το παρθένο ελαιόλαδο είναι ένα πολύ ποιοτικό προϊόν και έχει υψηλή αντοχή στην αυτοοξειδωση εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας διφαινολικών ενώσεων. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος εξαγωγής του παράγει ένα υγρό/στερεό απόβλητο πλούσιο σε υδροξυτυροσόλη και άλλα πολύτιμα συστατικά, με συγκέντρωση 10 με 100 φορές περισσότερη από το ελαιόλαδο. [130]



Η ανάκτηση πολύτιμων συστατικών από τα ΥΑΕ είναι μια σχετικά πρόσφατη προσέγγιση διαχείρισης αυτών των αποβλήτων και έχει εγείρει τα τελευταία χρόνια την εύρεση νέων τεχνολογιών για τον διαχωρισμό και την ανάκτησή τους. Τα ανακτόμενα αυτά συστατικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα αδιάλυτα, τα υδατοδιαλυτά και τα λιποδιαλυτά. Μπορούν επίσης να ταξινομηθούν αναλόγως το μέρος που προέρχονται δηλαδή είτε αποτελούν συστατικό του ενδοκυτταρικού περιεχομένου είτε αποτελούν δομικό υλικό του κυτταρικού τοιχώματος. Ονομαστικά, τα συστατικά που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και έχουν εξαχθεί από τα ΥΑΕ είναι: Φαινολικές ενώσεις, σκουαλένιο και τοκοφερόλες, τριτερπένια, πηκτίνες και ολιγοσακχαρίτες, μαννιτόλη και πολυμερίνη. [85]

Από αυτά, την μεγαλύτερη αξία καταλαμβάνουν οι φαινολικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλη ποικιλία. Η ελαιοευρωπαϊνή είναι το κύριο συστατικό του άγουρου ελαιόκαρπου το οποίου η ποσότητα μειώνεται με την ωρίμανσή του, ενώ η διμεθυλοελαιοευρωπαϊνή και η διαλδεϋδική μορφή του ελενολικού οξέος που συνδέεται με την υδροξυτυροσώλη αυξάνονται. Ο γλυκοζίτης της υδροξυτυροσώλης είναι το κυρίαρχο φαινολικό συστατικό των ώριμων καρπών της ελιάς. [131] Άλλες ομάδες φαινολικών ενώσεων προέρχονται από το κινναμικό (p-κουμαρικό, φερουλικό, και καφεϊκό οξύ) και το βενζοϊκό οξύ (3,4 διυδροξυφαινυλοξικό οξύ και 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ). Άλλες φαινόλες είναι η κατεχόλη, η μεθυλοκατεχόλη, η φαινυλαλκοόλες (τυροσώλη και υδροξυτυροσώλη). Υπάρχουν επίσης σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φλαβονοειδών (γλυκοζίτης -7- λουτεολίνης, γλυκοζίτης-7- απιγενίνης, ρουτίνη και κουερσετίνη) και μερικές χρωστικές ανθοκυανίνης (γλυκοζίτης -3- κυανιδίνης και ρουτινοσίδη-3- κυανιδίνης) που δίνουν το σκούρο μωβ χρώμα του ώριμου ελαιόκαρπου.[132] Οι πιο αξιοσημείωτες ποιοτικά και ποσοτικά ποσότητες από τις παραπάνω είναι η υδροξυτυροσώλη και η τυροσώλη καθώς και οι συζευγμένες ή δευτερογενής μορφές τους (ελαιοευρωπαϊνή κ.α) και λιγνάνες (πινορεζινόλη και ακετοπινορεζινόλη).[133]

Μεγαλύτερη βαρύτητα ωστόσο, και για το ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό συγκέντρωσης που κατέχει αλλά και για τις ιδιότητές της, έχει δοθεί στην υδροξυτυροσώλη καθότι παρουσιάζει σπουδαία φαρμακευτική και αντιοξειδωτική δράση.[134] Έτσι έχουν ερευνηθεί και εφαρμοστεί εργαστηριακά, πιλοτικά ή και βιομηχανικά πολλές μέθοδοι απομόνωσης αυτής της ουσίας από τους ελαιόκαρπους και όλα τα απόβλητα τις διεργασίας παραγωγής ελαιόλαδου κυρίως τα ΥΑΕ. Αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία σχολαστικά και περιλαμβάνουν: εκχύλιση υγρού-υγρού σε αντιρροή[135], προσροφητικές ρητίνες [136], εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό με στήλη σε λειτουργία

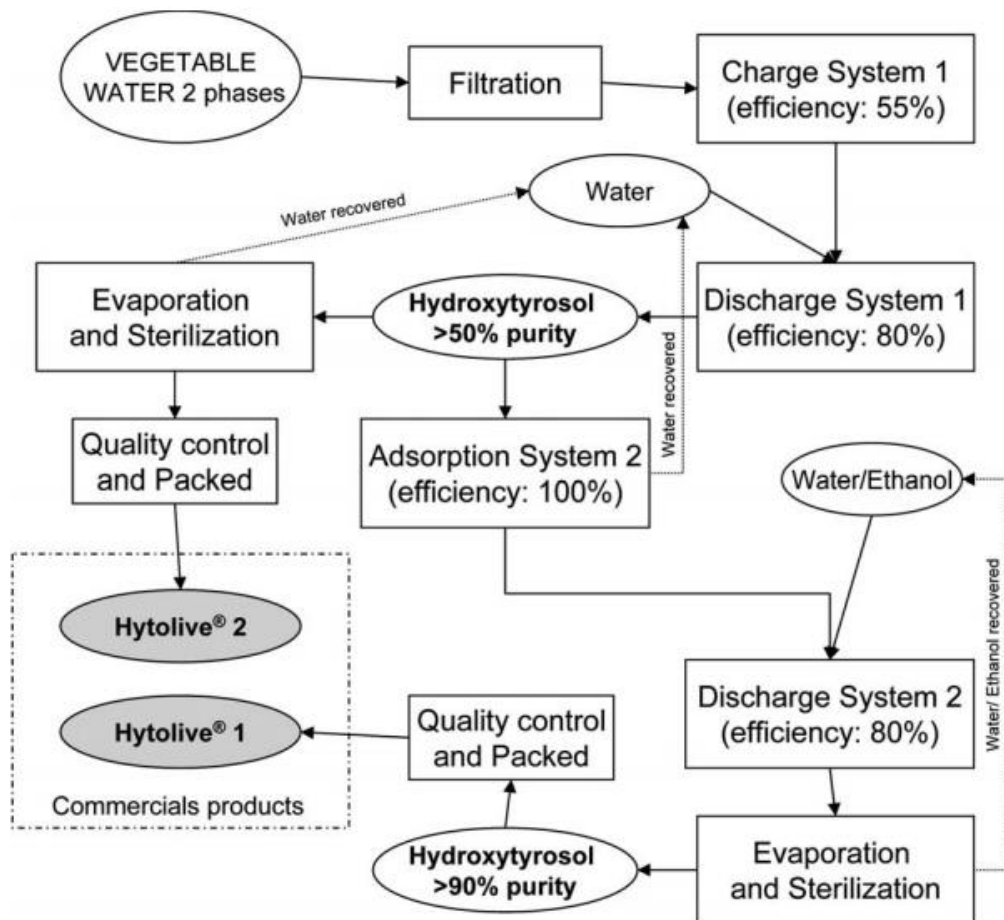




αντιρροής [137] ή υπερδιήθηση και προσρόφηση σε μη ιονικές ρητίνες[138].Επίσης έχουν δημοσιευθεί μέθοδοι εξαγωγής (εξαγωγή στερεού-υγρού, εξαγωγή υγρού-υγρού και εξαγωγή ή απορρόφηση με τεχνικές που χρησιμοποιούν ρητίνες ή και μικροοργανισμούς). [139,140,141] Παρ' όλα αυτά οι μέθοδοι αυτοί δεν είναι πλήρως αποδοτικές, έχουν είτε υψηλό κόστος είτε δεν δίνουν υψηλής καθαρότητας προϊόντα.

Μια από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους και βιομηχανικά αποτελεί η πατέντα που παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την εξαγωγή υδροξυτυροσόλης από σχεδόν οποιοδήποτε υγρό μίγμα που περιέχεται, ειδικότερα από οποιοδήποτε παραπροϊόν της παραγωγής ελαιόλαδου. Παράγει οικονομικά και αρκετά απλά δύο είδη υδροξυτυροσόλης καθαρότητας 50% και καθαρότητας 99,6% . Το σύστημα περιλαμβάνει στην πρώτη φάση το πέρασμα του υγρού μίγματος που περιέχει την υδροξυτυροσόλη μέσα από μία ρητίνη ανταλλαγής ιόντων η οποία παγιδεύει την αντιοξειδωτική ουσία και την εκλούει με νερό. Στην δεύτερη φάση υπάρχει μια προσροφητική μη ιονική ρητίνη τύπου-XAD. Αυτό το σύστημα ξεπλένεται με ένα μίγμα μεθανόλης ή αιθανόλης και νερού (30-33%) και προκύπτει ένα διάλυμα που περιέχει τουλάχιστον 75% υδροξυτυροσόλη. Τελικώς ο πολικός οργανικός διαλύτης απομακρύνεται παράγοντας μια στερεή ουσία 95% κατά βάρος σε υδροξυτυροσόλη και πολλά κλάσματα που δίνουν μέχρι και 99,6% καθαρότητα.[85,142]





**Σχήμα 1:** Διάγραμμα ροής του συστήματος παραγωγής υδροξυτυροσόλης ανεπτυγμένο σε βιομηχανική κλίμακα [85]

Η παραπάνω μέθοδος παράγει υδροξυτυροσόλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών όπως σαν φυσικό αντιοξειδωτικό τροφίμων, στην παρασκευή χρηστικών τροφίμων, σε φαρμακευτικά και καλλυντικά διαλύματα.[85]

Το αμέσως επόμενο από άποψη σημαντικότητας φαινολικό συστατικό που περιέχεται στα ΥΑΕ είναι η ελαιευρωπαϊνή. Η ελαιευρωπαϊνή έχει ιδιαίτερες αντικές, αντιβακτηριδιακές, αντιμυκητιασικές, αντιοξειδοτικές, και αντιφλεγμονώδης ιδιότητες[143] και μερικές μέθοδοι ανάκτησής της από τα φυτικά υγρά των αποβλήτων των ελαιотριβείων έχουν ήδη πατενταριστεί.[144]

Σημαντικές είναι και οι ποσότητες σκουαλενίου και τοκοφερόλων οι οποίες δύναται να ανακτηθούν από τα παραπροϊόντα της παραγωγής ελαιόλαδου. Και τα δύο αυτά συστατικά είναι πολύτιμα και χρειάζονται σε μεγάλες ποσότητες ιδιαίτερα στις βιομηχανίες τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων λόγω της αντιοξειδωτικής τους

δράσης και της υψηλής βιολογικής τους αξίας.[145,146] Ωστόσο δεν έχει βρεθεί ακόμη μια ολοκληρωμένη μέθοδος ανάκτησής τους από τα ΥΑΕ. Το ίδιο ισχύει και για τα τριτερπένια που βρίσκονται κυρίως στο φλοιό του ελαιόκαρπου και μεταφέρονται στα απόβλητα κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου. Τα βασικά τριτερπένια είναι η ερυθροδιόλη, το ελαιολικό και το μασλινικό οξύ. Έχει αναπτυχθεί μερικώς μια μέθοδος ανάκτησής τους από τα στερεά απόβλητα ενώ από τα υγρά βρίσκονται ακόμη σε εργαστηριακό επίπεδο κυρίως διότι συσσωρεύονται περισσότερο στα στερεά απόβλητα ενώ στα υγρά βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες. Παρουσιάζουν και αυτά διάφορες βιολογικές ιδιότητες όπως αντιφλεγμονώδη και αντιοξειδωτική δράση σε *in vitro* δοκιμές καθώς επίσης και αγγειοδιασταλτικές δράσεις σε πειραματόζωα . [85,147] Κι άλλα συστατικά όπως οι πηκτίνες, οι ολιγοσακχαρίτες και η μαννιτόλη έχουν εξαχθεί επιτυχώς με εργαστηριακές μεθόδους, το καθένα για τις δικές του ιδιαίτερες ιδιότητες, κυρίως από τα απόβλητα των φυγόκεντρων ελαιοτριβείων δύο φάσεων ενώ από τα ΥΑΕ δεν αναφέρονται αξιοσημείωτα βιβλιογραφικά αποτελέσματα επιτυχούς ή αποδοτικής εξαγωγής τους.[85] Αντιθέτως η πολυμερίνη ένα πολύπλοκο μεταλλικό πολυμερικό μίγμα ανακτήθηκε επιτυχώς από ΥΑΕ. Αποτελείται από πολυσακχαρίτες (54,4%) μελανίνη (26,1%) πρωτεΐνες (10,4%) και ανόργανες ουσίες (11,06%) κυρίως κάλιο. Όλα τα οργανικά συστατικά είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ του με ομοιοπολικούς δεσμούς και δεσμούς υδρογόνου. Το οργανικό αυτό πολυμερές υλικό μπορεί να βρει εφαρμογή στην γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό και ως βιοφίλτρο για τοξικά μέταλλα εξαιτίας της ομοιότητάς του με τα χουμικά οξέα.[148]

#### 3.2.2.2.4 Παραγωγή άλλων προϊόντων

Τα ΥΑΕ μπορούν να αποτελέσουν ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα για την παραγωγή πολλών προϊόντων που αφορούν τον τομέα των βιοκαυσίμων, των βιοτεχνολογικών βιομηχανιών και των βιομηχανιών γενικά. Περιέχουν σάκχαρα, πολυαλκοόλες πτητικά οξέα και λίπη, τα οποία αποτελούν θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη πολλών διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών των οποίων η μεταβολική δραστηριότητα κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες μπορεί να παράξει ένα μεγάλο εύρος χρήσιμων προϊόντων. Συγκεκριμένα έχουν αναπτυχθεί μέσω της χρήσης ΥΑΕ ως υποστρώματος μικροοργανισμοί που παράγουν κυρίως βιο-υδρογόνο, βιο-μεθάνιο αλλά και βιο-



αιθανόλη, ένζυμα και ζύμες, πολυ-υδροξυαλκανοϊκά (PHAs) και καροτενοειδείς χρωστικές, καθώς επίσης βιοπολυμερή κ.α. [149]

Τόσο το βιο-υδρογόνο όσο και το βιο-μεθάνιο παράγονται είδη σε βιομηχανική κλίμακα από βιομάζες προερχόμενες κυρίως από φυτά τα οποία καλλιεργούνται κυρίως για την παραγωγή τροφίμων. Αυτό εγείρει το δίλλημα της χρησιμοποίησης των φυτών αυτών και εντείνει την αναζήτηση διαφορετικών πρώτων υλών για την παραγωγή βιο-καυσίμων. Ήδη έχουν προταθεί εναλλακτικές όπως οι κυτταρίνες, οι ημικυτταρίνες και τα μικροφύκη, ωστόσο και τα απόβλητα των ελαιοτριβείων λόγω της σύστασής τους θέτουν σημαντική υποψηφιότητα για μια τέτοια εφαρμογή καθώς δεν έχουν βρεθεί ολοκληρωτικές μέθοδοι εκμετάλλευσής τους και αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Στην βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί και αναφερθεί αρκετές μέθοδοι που χρησιμοποιούν τα ΥΑΕ ως υπόστρωμα ανάπτυξης μικροοργανισμών παράγοντας βιο-υδρογόνο και βιο-μεθάνιο είτε μεμονωμένα είτε σε σειρά χρησιμοποιώντας ένα ή και δύο διαφορετικά στάδια καλλιέργειας μικροοργανισμών ή προκατεργασίας. Για την παραγωγή βιο-υδρογόνου έχουν αναπτυχθεί διεργασίες που βασίζονται σε ζύμωση ενός ή και δύο διαδοχικών σταδίων, ενώ για την παραγωγή βιο-μεθανίου έχουν αναπτυχθεί διεργασίες με δύο διαδοχικά στάδια αναερόβιας-αερόβιας προεπεξεργασίας και δύο φάσεις αναερόβιας χώνευσης.[149] Τα αποτελέσματα της κάθε μεθόδου για τα δύο αυτά παραγόμενα προϊόντα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.



**Πίνακας 15:** Βιομετατροπή αποβλήτων ελαιοτριβείων σε βιο-υδρογόνο και βιο-μεθάνιο με διάφορες μεθόδους. [149]

Απόβλητα ελαιοτριβείων	Ζύμωση ενός σταδίου		Προϊόν	Απόδοση	Βιβλ. Αναφορά
	Καλλιέργεια	Μικροοργανισμός			
ΥΑΕ	Φωτοζύμωση	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Βιο-υδρογόνο	16 L/L	[150]
Αραιωμένα ΥΑΕ	Φωτοζύμωση	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Βιο-υδρογόνο	13,9 L/L	[151]
Αραιωμένα ΥΑΕ	Φωτοζύμωση	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Βιο-υδρογόνο	0,05 L/L	[152]
Αραιωμένα ΥΑΕ	Σκοτεινή ζύμωση	Αναερόβια ιλύς	Βιο-μεθάνιο	108 L/kg COD	[153]
ΥΑΕ και νερά σφαγείων	Σκοτεινή ζύμωση	Αναερόβια ιλύς	Βιο-μεθάνιο	184 L/kg COD	[153]
ΥΑΕ και υπολείμματα οινοποιείων	Σκοτεινή ζύμωση	Αναερόβια ιλύς	Βιο-μεθάνιο	214 L/kg COD	[153]
<i>Διεργασία ζύμωσης δύο σταδίων</i>					
Απόβλητα ελαιοτριβείων	Στάδιο 1: Καλλιέργεια και μικροοργανισμός	Στάδιο 2: Καλλιέργεια και μικροοργανισμός	Προϊόν	Απόδοση	Βιβλ. Αναφορά
Αραιωμένα ΥΑΕ	Αναερόβια ζύμωση (ενεργής ιλύς) CSTR	Αναερόβια καλλιέργεια ( <i>Pseudomonas sp</i> ) SBR	Βιο-υδρογόνο PHAs	0,33 L/L 0,089 g/g βιομάζας	[154]
ΥΑΕ	Αερόβια καλλιέργεια ( <i>Candida tropicalis</i> ) αντιδραστήρας Batch	Αναερόβια χώνευση (ενεργή ιλύς) αντιδραστήρας κλίνης	Βιο-μεθάνιο	29 L/L	[155]
Αραιωμένα ΥΑΕ	Αναερόβια ζύμωση (ενεργής ιλύς) CSTR	Μεθανογένεση CSTR	Βιο-υδρογόνο	0,23 L/μέρα	[156]
ΥΑΕ και υγρή κοπριά αγελάδων	Οξεογένεση (ενδογενείς μικροχλωρίδα) CSTR	Μεθανογένεση CSTR	Βιο-μεθάνιο	0,91 L/L/μέρα	[157]
Απόβλητα δι-φασικού ελαιοτριβείου	Οξεογένεση (αναερόβια ιλύς) CSTR	Μεθανογένεση CSTR	Βιο-μεθάνιο	261 L/kg	[158]
ΥΑΕ	Προεπεξεργασία με άργιλο	Φωτοζύμωση( <i>Rhodobacter sphaeroides</i> )	Βιο-υδρογόνο	31,5 L/L	[150]
Αραιωμένα ΥΑΕ	Προεπεξεργασία με φίλτρο	Καλλιέργεια( <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> )	Βιο-υδρογόνο	0.15 L/L	[159]

Η υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη που έχουν τα απόβλητα των ελαιοτριβείων τα καθιστά μια εν δυνάμει πρώτη ύλη για παραγωγή βιο-αιθανόλης είτε με χρήση βακτηρίων είτε με χρήση ζυμών. Τα διαφορετικά είδη πολυσακχαριτών που περιέχονται στα ΥΑΕ μπορούν να βιομετατραπούν σε αιθανόλη μέσω μιας διεργασίας που έχει δύο διακριτά στάδια. Αρχικά πραγματοποιείται είτε ενζυματική υδρόλυση είτε φυσικοχημική προκατεργασία έτσι ώστε να απελευθερωθούν τα σάκχαρα και στην συνέχεια γίνεται η βιομετατροπή τους σε βιο-αιθανόλη με χρήση κατάλληλων βακτηρίων ή ζυμών.[149]

Μερικές μέθοδοι βιομετατροπής που χρησιμοποιούν τα απόβλητα των ελαιοτριβείων για την παραγωγή βιο-καυσίμων παράγουν δευτερογενώς, μερικά παραπροϊόντα, όπως τα πολυ-υδροξυαλκανοϊκά βιοπολυμερή τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στο πεδίο των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και οι καρτοτενοειδείς χρωστικές ουσίες με ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών ως πρόσθετα συστατικά σε τρόφιμα ή συμπληρώματα ή πρώτη ύλη για άλλα προϊόντα.[149] Σε άλλες περιπτώσεις ερευνητές έχουν αναπτύξει μεθόδους χρήσης των ΥΑΕ ως υπόστρωμα για την παραγωγή εξωκυτταρικών πολυσακχαριτών όπως η ξανθάνη με αποδόσεις από 4,4 g/L έως και 7,7 g/L αναλόγως την προσθήκη διάφορων θρεπτικών συστατικών. Οι μέθοδοι αυτοί προτείνουν μια εναλλακτική λύση βιομηχανικής παραγωγής της ξανθάνης χρησιμοποιώντας φθινό υπόστρωμα δίνοντας έτσι την δυνατότητα χρησιμοποίησής της σε μεγαλύτερη κλίμακα.[160] Άλλα πιθανά προϊόντα που έχουν ήδη παραχθεί τουλάχιστον εργαστηριακά είναι διάφορες ποικιλίες βρώσιμων μυκήτων κυρίως για ζωοτροφή (μανιτάρια του είδους *Pleurotus*[161], *Lentinula*[162] και *Agaricus bisporus*[163]) και ένζυμα όπως πεκτινάση, λακκάσες, μαγγανιο-εξαρτώμενες περοξιδάσες και λιπάσες.[164]

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας που συγκεντρώνει διάφορα προϊόντα που έχουν παραχθεί από απόβλητα ελαιοτριβείων καθώς και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή τους.



**Πίνακας 16:** Προϊόντα προστιθέμενης αξίας παραγόμενα από βιομετατροπή αποβλήτων ελαιοτριβείων.[85]

Είδη αποβλήτων	Περιγραφή διεργασίας/ βιοκαταλύτης	Προϊόντα
ΥΑΕ	<i>Clostridium spp.</i> σε φέρον μέσο με 50% v/v ΥΑΕ	Βουτανόλη (2,8-8 g/L)
ΥΑΕ	<i>Arthobacter spp</i>	Ινδολοξικό οξύ
ΥΑΕ	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ΥΑΕ ως αποκλειστική πηγή άνθρακα)	Βιοεπιφανειοδραστικό ραμνολιπίδιο
ΥΑΕ	<i>Propionibacterium shermanii</i> σε προχωνευμένα ΥΑΕ με <i>Aspergillus niger</i>	Βιταμίνη Β12
ΥΑΕ	Ανασυνδιασμένο στέλεχος <i>Escherichia coli</i> P-260, με έκφραση του ενζύμου 4-HPA υδρολάση του <i>Klebsiella pneumoniae</i>	Σύνθεση χρωστικών ουσιών και βαφών, αλκαλοειδή και πολυμερή με δομική μονάδα την κινίνη.
ΕΠ	SSF: <i>Rhizomucor pusillus</i> , <i>R. rhizopodiformis</i>	Λιπάση (με εφαρμογή στην αρτοποιία και τα φάρμακα)
ΕΠ	SSF: Απολιγνιτοποίηση (με 4 μύκητες) Σακχαροποίηση με <i>Trichoderma spp</i> και σημηματισμός βιομάζας με <i>Candida utilis</i> και <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .	Ακατέργαστη πρωτεΐνη από 5,9 έως 40,3%, Πηγή για ζωοτροφή
ΥΑΕ	<i>Funalia trogii</i> ATCC200800 <i>Trametes versicolor</i> ATCC200801	Αυξητικές ορμόνες φυτών Γιββερελλικό οξύ, αβσυσικό οξύ, ινδολακετικό οξύ και κυτοκίνη
ΥΑΕ	<i>Xanthomonas campestry</i> σε φέρον μέσο με ΥΑΕ (50-60% v/v)	Γόμα ξανθάνης για εφαρμογή σε τρόφιμα και μη, ως παχυντής ή ιξοδοποιητής.
ΥΑΕ	<i>Paenibacillus jamilae</i> CP-7 σε αερόβια κατάσταση σε φέρον μέσο με ΥΑΕ (80% v/v)	Εξωπολυσακχαρίτης, αντικαρκινικός παράγοντας με ανοσορρυθμιστικές ιδιότητες
ΥΑΕ	<i>Azotobacter chroococcum</i> (ΥΑΕ ως αποκλειστική πηγή άνθρακα)	Βιοπλαστικό: ομοπολυμερές του β- υδροξυβουτυρικού και β-υδροξυβαλερικού οξέος
Μη αραιωμένα ΥΑΕ	<i>Botryosphaeria rhodina</i> ανάπτυξη μυκηλίου	Β-γλυκάνη, β(1->3),β(1->6)
ΥΑΕ	SSF: <i>Panus tigrinus</i> σε φέρον μέσο βασίζόμενο σε ΥΑΕ	Λακκάση, μαγγανιο-εξαρτώμενη περοξιδάση, με λιγνολυτική δραστηριότητα
ΕΠ	SSF: <i>Aspergillus oryzae</i>	Α-αμυλάση, με χρήση στη αρτοποιία, ζυθοποιία, κλωστοϋφαντουργία
ΥΑΕ	<i>Lentinula edodes</i> ανάπτυξη μυκηλίου	Ξυλάνη και β-γλυκάνη (λεντινάνη) με φαρμακευτικές ιδιότητες ως αντικαρκινικοί παράγοντες
ΕΠ	SSF: <i>Ceratocystis moniliformis</i> , <i>Moniliella</i> <i>suaveolens</i> , <i>Trichoderma harzianum</i>	δ- και γ-δεκαλακτόνη ενισχυτικά γεύσης
ΑΔΦΕ	Ανάπτυξη έξι φαινοτυπικά διαφορετικών ομάδων ζυμών σε δυναμικό fed-batch αντιδραστήρα	Πολλά υποσχόμενο προϊόν ζύμωσης
ΥΑΕ	Αναερόβια ζύμωση για δημιουργία πτητικών λιπαρών οξέων για χρήση ως υπόστρωμα για παραγωγή πολυυδροξυαλκανοϊκών	Βιοδιασπώμενο πολυμερές
ΕΠ	SSF: <i>Aspergillus oryzae</i>	Φυσική προτεάση

ΥΑΕ: Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείων, ΕΠ: Ελαιόπαστα, ΑΔΦΕ: Απόβλητα Δι-Φασικού Ελαιοτριβείου.





### 3.2.2.3 Μέθοδοι βελτίωσης των χαρακτηριστικών μετεπεξερασίας ή τελικής διάθεσης

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων όπως έχει ήδη αναφερθεί έχουν ένα πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, δυσχερές για το φυσικό περιβάλλον και με μεγάλες συγκεντρώσεις συστατικών που εμφανίζουν ισχυρή τοξικότητα και φυτοτοξικότητα. Αρκετές φυσικές, φυσικοχημικές, βιολογικές και συνδυασμένες διεργασίες έχουν δοκιμαστεί για την διαχείριση των ΥΑΕ, αποδίδοντας μια αξιοσημείωτη μείωση του οργανικού φορτίου και της τοξικότητάς τους. Φυσικές μέθοδοι διαχωρισμού, βιολογικές διεργασίες που περιλαμβάνουν αερόβιες και αναερόβιες μεθόδους και χημικές διαδικασίες οξειδωσης με μεγάλη αποτελεσματικότητα στην οξείδωση μέσω ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων μπορούν να εξομαλύνουν τα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ και να τα καταστήσουν χημικότερα για τις μεθόδους ανάκτησης προϊόντων ή αβλαβή για την διάθεσή τους σε περιβαλλοντικούς αποδέκτες.

#### i) Φυσικές μέθοδοι

Απλές φυσικές μέθοδοι όπως η αραίωση, η καθίζηση, το φιλτράρισμα, η επίπλευση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες και η φυγοκέντρωση έχουν εφαρμοστεί για την επεξεργασία των ΥΑΕ. Ωστόσο καμία από αυτές μεμονωμένα δεν είναι αρκετή για να μειώσει το οργανικό φορτίο και την τοξικότητα των ΥΑΕ σε επιτρεπτά όρια. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι προεπεξεργασίας για τον διαχωρισμό των αναμιγμένων φάσεων, προς οδήγησή τους σε άλλες διεργασίες που είτε θα χρησιμοποιήσουν τα εκάστοτε κλάσματα για ανάκτηση χρήσιμων υλικών είτε θα μειώσουν το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα με σκοπό την ασφαλέστερη διάθεσή τους.

#### *A. Αραίωση*

Η αραίωση είναι μια από τις πιο συχνά εφαρμοζόμενες και φθηνές μεθόδους προεπεξεργασίας των ΥΑΕ. Η αραίωση γίνεται κυρίως με νερό και σπανιότερα με αστικά απόβλητα. Το νερό μπορεί να προέρχεται από κοντινές γεωτρήσεις, πηγάδια, από τα συστήματα άρδευσης της περιοχής και από όμορους ενεργούς ποταμούς όπου δραστηριοποιείται το ελαιοτριβείο που παράγει ΥΑΕ. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η



εφαρμογή αυτής της απλής μεθόδου βελτιώνει την καταλληλότητα της διάθεσης των αποβλήτων αυτών στο έδαφος και ενισχύει την ανάπτυξη της χλωρίδας της περιοχής όπου εναποθετήθηκαν τα αραιωμένα ΥΑΕ. Συγκεκριμένα η αραιώση των ΥΑΕ μειώνει την φυτοτοξικότητά τους, και βελτιώνει τα χαρακτηριστικά του εδάφους καθώς αυξάνεται το ποσοστό της διαθέσιμης οργανικής ύλης και το ποσό μερικών θρεπτικών συστατικών όπως του νατρίου Ν, το φωσφόρου Ρ και του καλίου Κ. Αν και έχουν δοκιμαστεί αρκετοί λόγοι αραιώσης, ο πλέον ικανοποιητικός για την ασφαλή διάθεση των ΥΑΕ στο έδαφος έχει αποδειχθεί ότι πρέπει να είναι ο  $3_{\text{νερό}}:1_{\text{ΥΑΕ}}$  ήτοι 25% ΥΑΕ, καθώς σε αυτή την αναλογία επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση της φυτοτοξικότητάς τους και ενισχύεται η γονιμότητα του εδάφους. Μια τέτοια αραιώση μπορεί να υιοθετηθεί κυρίως από τα μικρού μεγέθους ελαιοτριβεία ως μια φθηνή λύση διαχείρισης των ΥΑΕ καθώς δεν χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία τους.[165] Ωστόσο για μεγαλύτερα ελαιοτριβεία που παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες ΥΑΕ χρειάζονται τεράστιες ποσότητες νερού για την επίτευξη της βέλτιστης αραιώσης, επομένως μπορούν να γίνουν μικρότερης αναλογίας αραιώσεις έτσι ώστε να μειωθεί η τοξικότητά τους, στους μικροοργανισμούς οι οποίοι αποσυνθέτουν την οργανική ύλη που περιέχεται σε αυτά, πριν τη βιολογική τους επεξεργασία. [166] Ο κατάλληλος λόγος αραιώσης για κάθε βιολογική εφαρμογή εξαρτάται μόνο από το είδος της διεργασίας και το είδος του μικροοργανισμού που χρησιμοποιείται καθώς η τοξικότητα ποικίλει αναλόγως την κατηγορία του μικροοργανισμού. Εξετάζεται επίσης η δυνατότητα αραιώσης των ΥΑΕ με τα αστικά λύματα και η συν-επεξεργασία τους στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Ωστόσο ο λόγος του ρυπαντικού φορτίου μεταξύ τους είναι αρκετά μεγάλος και η αραιώση μπορεί να χρειάζεται ακόμη και λόγους 1:100 με αποτέλεσμα να μην προτιμάται αυτή η μέθοδος παρά η ανεξάρτητη διαχείριση των ΥΑΕ.

## ***B. Επίπλευση***

Η επίπλευση είναι μια μέθοδος που πρωτοεμφανίστηκε στην επεξεργασία των ορυκτών μετάλλων και χρησιμοποιούταν για πολλά χρόνια στον διαχωρισμό στερεού/στερεού χρησιμοποιώντας σταθερές φυσαλίδες που επιλεκτικά παρέσερναν ένα συστατικό διαχωρίζοντας τελικά τα ορυκτά μέταλλα. Η ίδια μεθοδολογία έχει βρει εφαρμογή και σε σύνθετα υγρά απόβλητα όπως τα βιομηχανικά και τα αστικά λύματα και ονομάζεται επίπλευση διαλυμένου αέρα. Ο διαχωρισμός με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται διαλύοντας αέρα σε νερό το οποίο υπερκορένεται σε αέρα κάτω από πίεση. Στην συνέχεια



το υπερκορεσμένο σε αέρα νερό απελευθερώνεται μέσω ειδικών βαλβίδων ελάττωσης της πίεσης σε μια δεξαμενή επίπλευσης που περιέχει το απόβλητο σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό νεφών φυσαλίδων αέρα διαμέτρου 30-100μm ακριβώς στην έξοδο της βαλβίδας εκτόνωσης. Οι φυσαλίδες αυτές προσκολλώνται σε διάφορα αιωρούμενα σωματίδια των αποβλήτων προκαλώντας την αύξηση της σχετικής πυκνότητας του συσσωματώματος. Αυτό οδηγεί τα συσσωματώματα στο να επιπλέουν στην επιφάνεια των υγρού αποβλήτου μιας και η σχετική πυκνότητα τους γίνεται μικρότερη από αυτή του νερού, επιτρέποντας την απομάκρυνσή τους. Η διαδικασία αυτή μπορεί να υποβοηθηθεί με την προσθήκη χημικών, κυρίως κροκιδωτικών και πηκτικών μέσων στο νερό της τροφοδοσίας.[167]

Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί και σε ΥΑΕ με ποικίλα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα έχει εφαρμοστεί η μέθοδος επίπλευσης διαλυμένου αέρα σε δεξαμενή περίπου 1000L με ακατέργαστα ΥΑΕ ή προεπεξεργασμένα με προσθήκη  $H_2SO_4$  προς ελάττωση του pH και προσθήκη  $Ca(OH)_2$  για δημιουργία αλκαλικού pH. Παράλληλα γινόντουσαν και αλλαγές στις βασικότερες παραμέτρους της διεργασίας όπως στην αρχική πίεση του νερού τροφοδοσίας, στο χρόνο παραμονής και στο λόγο ανακύκλωσης με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας. Γενικά παρατηρήθηκε μια πολλή μικρή απομάκρυνση στερεών της τάξεως του 2,8% και αυτό ίσως δικαιολογείται στην δυσκολία εξασφάλισης βέλτιστης αναλογίας (μάζα αέρα/μάζα στερεού) για τέτοιες διεργασίες που κυμαίνονται μεταξύ 0,005-0,06 εξαιτίας της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων αιρούμενων και κολλοειδών ουσιών. Η παρουσία αυτών των ουσιών περιόρισε και την μείωση του COD και την ανάκτηση ελαίων και λιπών περίπου στο 30%. Τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης COD και ανάκτησης ελαίων και λιπών παρατηρήθηκαν στο όξινο pH = 2. [168]

Σε μια παραλλαγή της επίπλευσης που ονομάζεται επίπλευση διασκορπισμένου αέρα η φυσαλίδες σχηματίζονται από το συνδυασμό ενός μηχανικού αναδευτήρα και ενός συστήματος ψεκάσμου αέρα. Το υγρό αναμιγνύεται πλήρως και ο αέρας που εισέρχεται διασκορπίζεται από τα πτερύγια του αναδευτήρα με αποτέλεσμα την δημιουργία πλήθους φυσαλίδων διαμέτρου 700-1500μm. Σε εργαστηριακό επίπεδο στήθηκε μια τέτοια διάταξη και χρησιμοποιήθηκε χιτοζάνη, ένας φυσικός πολυηλεκτρολύτης και άλλα παρόμοια πηκτικά μέσα για την επεξεργασία ΥΑΕ. Με κατάλληλη ρύθμιση των πειραματικών παραμέτρων και την προσθήκη κατάλληλης συγκέντρωσης πηκτικού μέσου επιτεύχθηκαν μείωση του COD έως και 95%. [167,169]



### ***Γ. Καθίζηση***

Η καθίζηση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προεπεξεργασίας των ΥΑΕ καθώς είναι ιδιαίτερα φθηνή χάρις στην απαίτηση απλών εγκαταστάσεων ελάχιστου λειτουργικού κόστους. Βασίζεται στην επίδραση της βαρύτητας και στα διαφορετικά ειδικά βάρη των συστατικών των αποβλήτων που οδηγούν τελικά σε διαχωρισμό των συστατικών σε φάσεις. Τα απόβλητα αφήνονται προς ηρεμία σε μεγάλες δεξαμενές με αποτέλεσμα την μείωση της συρτικής ταχύτητας των σωματιδίων που βρίσκονται αιωρούμενα στον όγκο του αποβλήτου. Έτσι το βάρος τους υπερνικά την παράσυρση και οδηγεί τα βαρύτερα σωματίδια στα χαμηλότερα στρώματα μέχρι τον τελικό διαχωρισμό σε διακριτά κλάσματα. Όσον αφορά τα ΥΑΕ, η φάση που βρίσκεται στον πυθμένα είναι τα κατακαθούμενα στερεά (ή λάσπη) και αποτελεί το 20-25% του συνολικού όγκου, η ενδιάμεση φάση περιέχει πολλά διαλυτά συστατικά και αποτελεί το 60-70% του συνολικού όγκου και η επιπλεούμενη φάση αποτελείται από λίπη και έλαια όντας το 5-10% του συνολικού όγκου των ΥΑΕ. Όπως και στην απλή εναπόθεση των ΥΑΕ προς εξάτμιση σε λάκκους, έτσι και η καθίζηση μπορεί να συμπυκνώσει τα ΥΑΕ σε βαθμό έως και 70-75% το οποίο οφείλεται κυρίως στο διαχωρισμό φάσεων ή στην αφυδάτωση αλλά δεν συνεπάγεται σε αποδόμηση οργανικής ύλης. Το εναπομείναν συμπύκνωμα και το υπερκείμενο υγρό στην περίπτωση της καθίζησης χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία, η αφαίρεση των οποίων, γίνεται απευθείας από την δεξαμενή καθίζησης με κατάλληλα μηχανολογικά μέσα έτσι ώστε να αποφεύγεται η διατάραξη της σχετικής ηρεμίας.[166] Επιπλέον στις περιοχές που εφαρμόζεται η διαδικασία της καθίζησης όπως και στην περίπτωση της εξάτμισης αντιμετωπίζονται σημαντικά προβλήματα δυσοσμίας για το λόγο αυτό προστίθενται ποσότητες ασβέστη. Το επιπλεούμενο κλάσμα που αποτελείται από λίπη και έλαια συνήθως οδηγείται στα πυρηνελουργεία μαζί με τον τριφασικό ελαιοπυρήνα για την ανάκτηση λιπών προς σαπωνοποίηση και πυρηνέλαιου. Το ενδιάμεσο κλάσμα χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό COD (22 g/L) ενώ η καθιζάνουσα λάσπη έχει αρκετά υψηλότερο COD (162,4 g/L). Και στις δύο περιπτώσεις τα κλάσματα αυτά οδηγούνται προς διεργασίες είτε ανάκτησης/παραγωγής προϊόντων, είτε περαιτέρω αποτοξικοποίησης με τελική μείωση του COD έως και 92% [170] Ουσιαστικά στην διεργασία της καθίζησης γίνεται μια μετακίνηση του ρυπογόνου φορτιού, μιας και στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παρατηρείται μείωση του COD κατά 70-80% και μείωση του οργανικού φορτίου κατά 69-83% στο ενδιάμεσο υγρό κλάσμα, ενώ τα άνωθεν

χαρακτηριστικά για την καθιζάνουσα λάσπη έχουν υπερυψηλές τιμές, ενισχύοντας τον παραπάνω συλλογισμό. Η καθίζηση λοιπόν αποτελεί εξ ολοκλήρου μια μέθοδο διαχωρισμού και τα διαχωριζόμενα κλάσματα που προκύπτουν χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας πριν την τελική τους διάθεση. Η καθίζηση έχει εφαρμοστεί σαν μεταγενέστερο στάδιο προεπεξεργασίας ΥΑΕ έπειτα από μια διεργασία ηλεκτροκροκίδωσης παρουσιάζοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα αποτοξικοποίησης. Συγκεκριμένα η ηλεκτροκροκίδωση προκάλεσε τον πολυμερισμό των φαινολικών συστατικών οδηγώντας σε αύξηση του λόγου  $BOD_5/COD$  και βελτίωσε την αποτελεσματικότητα της καθίζησης καθώς μειώθηκαν κατά 76,2, 75% και 71% το φαινολικό περιεχόμενο, η θολότητα και τα αιωρούμενα στερεά αντίστοιχα. Παράλληλα ο συνδυασμός των δύο μεθόδων μείωσε το COD κατά 43% και αποχρωμάτισε τα ΥΑΕ κατά 90% . Η συνδυασμένη αυτή μέθοδος βελτίωσε σημαντικά τα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ διευκολύνοντας την βιολογική μετεπεξεργασία τους και ανέδειξε την καθίζηση ως μια πιθανά αποτελεσματική μέθοδο προκατεργασίας των ΥΑΕ. [171]

#### ***Α. Φυγοκέντρηση***

Από την στιγμή που η φυγοκέντρηση είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείτε στην παραγωγή του ελαιόλαδου, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και ως μια οικονομική μέθοδος προεπεξεργασίας των ΥΑΕ. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας ενός φυγόκεντρου διαχωριστήρα εξαρτώνται καθαρά από την σύσταση των αποβλήτων και η δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής και του χρόνου παραμονής δίνουν την ευχέρεια επεξεργασίας ενός μεγάλου εύρους ποιοτήτων αποβλήτων. Όπως και οι περισσότερες φυσικές μέθοδοι διαχείρισης ΥΑΕ, έτσι και η φυγοκέντρηση αποτελεί μια διεργασία διαχωρισμού φάσεων. Έτσι δημιουργούνται ένα επιφανειακό στρώμα το οποίο περιέχει έλαια και λίπη, ένα ενδιάμεσο υδατικό κλάσμα που περιέχει διάφορα διαλυμένα συστατικά και ένα βαρύ ίζημα από λάσπη που περιέχει στερεά υπολείμματα και άλλα συστατικά. Συγκεκριμένα οι ποιοτικοί παράγοντες των ΥΑΕ που επηρεάζονται από την διεργασία της φυγοκέντρησης είναι τα συνολικά στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα αιωρούμενα στερεά, η θολότητα, και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο. Με την ρύθμιση των παραμέτρων της φυγοκέντρησης στις βέλτιστες συνθήκες για ένα συγκεκριμένο κλάσμα ΥΑΕ από ένα ελαιοτριβείο παρατηρήθηκαν τα εξής αποτελέσματα μετά από την φυγοκέντρησή τους: τα ολικά στερεά μειώθηκαν κατά 16%, τα διαλυμένα στερεά κατά 8%, τα αιωρούμενα στερεά παρουσίασαν την μεγαλύτερη μείωση έως και 93% , η

θολότητα εξουδετερώθηκε πλήρως δίνοντας ένα σχεδόν διαυγές υγρό με ποσοστό καθαρότητας έως και 96% ενώ η μείωση του COD έφτασε μέχρι και 23%. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φυγοκέντρωσης σε ότι αφορά την αποδοτικότητα απομάκρυνσης και μείωσης των παραπάνω ποιοτικών παραμέτρων των ΥΑΕ καθιστά την φυγοκέντρωση, ως μια από τις πιο αποτελεσματικές μεμονωμένες φυσικές μεθόδους προεπεξεργασίας. [172] Η διεργασία της φυγοκέντρωσης μπορεί να αποβεί ακόμη πιο αποτελεσματική όσον αφορά την μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και την ανάκτηση των λιπών και των ελαίων με προσθήκη χημικών προσθέτων που ελαττώνουν ή αυξάνουν το pH των ακατέργαστων ΥΑΕ. Αύξηση του pH σε επίπεδα γύρω από 11 μπορεί να δώσει έως και 83% μείωση του COD αλλά μόνο 12% ανάκτηση λιπών και ελαίων ενώ μείωση του pH σε τιμές γύρω του 2 δίνουν απομάκρυνση COD μέχρι και 70% ενώ η ανάκτηση ελαίων και λιπών αγγίζει το 50%. Με την χρήση αυτών των προσθέτων αλλάζουν και οι αναλογίες όγκων των τριών διαφορετικών φάσεων καθώς αύξηση του pH αυξάνει κατά πολύ το σχηματιζόμενο κλάσμα όγκου του ιζήματος έως και 60% ενώ η μείωση του pH διατηρεί το αντίστοιχο κλάσμα σε επίπεδα γύρω στο 12%. [168] Σε οποιαδήποτε περίπτωση, τα διαχωριζόμενα κλάσματα της φυγοκέντρωσης απαιτούν επιπλέον επεξεργασία καθώς οι τιμές μερικών παραμέτρων που καθορίζουν την ασφαλή απόρριψή τους είναι μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια ενώ τα περιεχόμενα συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικές διεργασίες για την παραγωγή άλλων προϊόντων. Επιπλέον, χρήση φυγοκέντρωσης ως αρχικό στάδιο μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα άλλων φυσικών διεργασιών όπως ο διαχωρισμός με μεμβράνες.

### ***E. Διαχωρισμός με μεμβράνες***

Ο διαχωρισμός με μεμβράνες είναι μια φυσική διεργασία διαχωρισμού που βασίζεται στο διαφορετικό μέγεθος των σωματιδίων του κάθε συστατικού που περιέχεται σε ένα υγρό μίγμα. Η δυνατότητα κατασκευής διαφορετικών μεμβρανών από διάφορα υλικά με διαφορετικά μεγέθη πόρων διαχωρίζει και τις διαφορετικές διαδικασίες διαχωρισμού. Έτσι έχουμε την μικροδιήθηση την υπερδιήθηση την νανοδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση. Ωστόσο ο διαχωρισμός με μεμβράνες σπανίως χρησιμοποιείται αυτούσιος και συνήθως απαιτεί μια πρότερη επεξεργασία. Το μεγαλύτερο τεχνικό πρόβλημα που δεν έχει ξεπεραστεί ακόμα σε ότι αφορά την εφαρμογή των μεμβρανών ως αρχικό στάδιο στο διαχωρισμό των ΥΑΕ είναι το συχνό φράξιμο των πόρων. Η συχνή φραγή των μεμβρανών, η οποία προκαλείται από τα κολλοειδή, τα διαλυμένα οργανικά συστατικά και διάφορους

μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται φυσιολογικά στα ΥΑΕ, αυξάνουν την πίεση της τροφοδοσίας και απαιτούν συχνές εργασίες καθαρισμού τους, με αποτέλεσμα την δραματική μείωση της απόδοσής τους. Με αυτό το δεδομένο, κατάλληλα προσαρμοσμένες μέθοδοι προεπεξεργασίας των ακατέργαστων ΥΑΕ είναι απαραίτητες έτσι ώστε να αποφεύγονται τα υψηλά ποσοστά φραξίματος, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε συνθήκες μηδενικής ροής.[173] Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές για επεξεργασία ΥΑΕ μόνο από μεμβράνες διαχωρισμού παρά μαζί με άλλες μεθόδους προκατεργασίας. Συνεπώς παρουσιάζονται μερικά αποτελέσματα από συνδυασμένες μεθόδους. Μια διεργασία που περιλάμβανε φυγοκέντρωση και υπερδιήθηση (πολυσουλφόνη, MWCO 17kDa) μείωσε το COD κατά 90% και αφαίρεσε τα αιωρούμενα σωματίδια κατά 80%. [174] Η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, των στερεών λιπιδίων και ένα μεγάλο ποσοστό των φαινολικών συστατικών. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης χρησιμοποιούνται συνήθως έπειτα από της υπερδιήθησης και της μικροδιήθησης με σκοπό τον περαιτέρω διαχωρισμό των συστατικών των ΥΑΕ. Με την νανοδιήθηση παρατηρήθηκε μείωση των φαινολικών ενώσεων έως και 95%, ενώ με επακόλουθη εφαρμογή της μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης επιτεύχθηκε αξιοσημείωτη ελάττωση της αγωγιμότητας, της αλατότητας και της θολότητας. Τα 14 NTU που μετρήθηκαν υποδεικνύουν ένα σχεδόν διαυγές υγρό με 98,9 % μειωμένη την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ένα συνολικό ανακτώμενο όγκο της τάξης των 75-80% του αρχικού ανεπεξεργαστου όγκου. Η ανόργανη σύσταση του επεξεργασμένου όγκου σε (N,P,Mg,K και ίχνη μετάλλων) ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική όπως και η οργανική (υδρογονάνθρακες, πολυαλκοόλες οργανικά οξέα) καταδεικνύοντας χαρακτηριστικά ενός ασφαλούς προς απόρριψη αποβλήτου. Από την άλλη τα κατακρατούμενα κλάσματα [175] Παρά το γεγονός πως ο διαχωρισμός με μεμβράνες αποδίδει πολύ καλά αποτελέσματα στην επεξεργασία των ΥΑΕ, υπάρχουν ακόμη άλτα προβλήματα που αφορούν την εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε μεγάλη κλίμακα. Τα ζητήματα αυτά έχουν να κάνουν με την εφαρμογή κατάλληλα προσαρμοσμένων μεθόδων προεπεξεργασίας σε συνδυασμό με την απαίτηση συχνού καθαρισμού των μεμβρανών από την μεριά της ροής, η λύση των οποίων θα επιφέρει την αποτελεσματικότητα κόστους όταν σχεδιάζεται εφαρμογή πλήρους κλίμακας.



### **ΣΤ. Φιλτράρισμα (Διήθηση)**

Το φιλτράρισμα είναι μια από τις πιο συνήθεις διεργασίες διαχωρισμού μιγμάτων που περιέχουν αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια. Συντελείται είτε υπό κανονικές συνθήκες είτε υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και επιτυγχάνει παρόμοια αποτελέσματα με την καθίζηση. Αν και αποτελεί απλή μέθοδο και ενδείκνυται ως πρωταρχική μέθοδος επεξεργασίας ΥΑΕ προτιμάται από λίγα ελαιοτριβεία. Επιτυγχάνει μειώσεις COD ισάξιες έως και ανώτερες από την φυγοκέντρωση, έχει χαμηλό κόστος κεφαλαίου αλλά έχει πολύ αργούς ρυθμούς εξέλιξης και συνήθως τα σχηματιζόμενα ιζήματα φράσσουν τα φίλτρα με αποτέλεσμα την μείωση της αποδοτικότητας και τη αύξηση του λειτουργικού κόστους. Σε μια εφαρμογή του φιλτραρίσματος που έχει καταγραφεί στην βιβλιογραφία για επεξεργασία ΥΑΕ με αρχική συγκέντρωση COD 160 g/L αυτό μειώθηκε στα 58 g/L. [168]

#### ii) Φυσικοχημικές μέθοδοι

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των ΥΑΕ διενεργούνται συνήθως όταν οι απλές φυσικές διεργασίες δεν επαρκούν για την εξάλειψη του συνολικού ρυπογόνου φορτίου που φέρουν τα ΥΑΕ. Χρησιμοποιούνται επίσης συνδυαστικά με τις φυσικές μεθόδους, έτσι ώστε να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων διεργασιών διαχείρισης των ΥΑΕ. Οι πιο απλές, όπως η εξουδετέρωση και η κροκίδωση χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι προκατεργασίας σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, ενώ η οξείδωση, η ρόφηση και η ιοντοεναλλαγή αποτελούν πιο εντατικές διεργασίες με πιο συγκεκριμένο στόχο. Παράλληλα οι φυσικοχημικές διεργασίες ενεργούν και ως προπαρασκευαστικό στάδιο πριν από βιολογικές διεργασίες εξουδετερώνοντας τα τοξικά συστατικά, καθιστώντας τα ΥΑΕ καταλληλότερα για τα διάφορα είδη εξωγενών μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές εφαρμογές.

#### **A. Εξουδετέρωση**

Η εξουδετέρωση είναι μια από τις πιο συνήθεις πρακτικές στη διαχείριση λυμάτων και στην σταθεροποίηση των αποβλήτων ιδιαίτερος όταν αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλή διαβρωτικότητα. Χρησιμοποιείται ως μια διεργασία προκατεργασίας πριν από ένα εύρος χημικών, φυσικών και βιολογικών μεθόδων διαχείρισης αποβλήτων. Πολλές από αυτές τις μεθόδους είναι εξαρτώμενες από το pH και ο προσδιορισμός των ουσιών ενός αποβλήτου





που προκαλούν την οξύτητα ή την αλκαλικότητα είναι καθοριστικός προκειμένου να πραγματοποιηθεί σωστά η εξουδετέρωση έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη απόδοση των βασικών διεργασιών διαχείρισης. Στην πράξη η εξουδετέρωση ενός λύματος είναι μια διεργασία προσαρμογής του pH του, μέσω προσθήκης ενός οξέος ή μιας βάσης, που εξαρτάται από το επιθυμητό pH και τις απαιτήσεις της διεργασίας. Έτσι μια διεργασία εξουδετέρωσης μπορεί να χαρακτηριστεί επαρκής όταν το απόβλητο δεν προκαλεί φθορές ή προκαλεί ελάχιστες στις εκάστοτε εγκαταστάσεις μετεπεξεργασίας του, όταν μετά την απόθεση του δεν επιδρά ή επιδρά μερικώς στην φυσιολογική λειτουργία του περιβάλλοντος και όταν δεν έχει επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς ή όταν βελτιώνει τα συστήματα βιολογικής διαχείρισης. [176] Όσον αφορά τα ΥΑΕ αυτά χαρακτηρίζονται από μια ελαφριά οξύτητα καθώς παρουσιάζουν ένα εύρος pH (3-6). Επομένως ακόμα και για μια απλή εναπόθεσή τους σε έναν περιβαλλοντικό αποδέκτη απαιτούν εξουδετέρωση. Η πιο συχνά εφαρμοζόμενη και οικονομικά προτιμότερη μέθοδος εξουδετέρωσης του pH των ΥΑΕ είναι η προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου  $\text{Ca(OH)}_2$ , κοινώς ασβέστη. Η αύξηση του pH σε πιο ουδέτερα επίπεδα ή ακόμα και ελαφρώς αλκαλικά, έχει και σαν αποτέλεσμα την μερική μείωση του οργανικού περιεχομένου, την απομάκρυνση αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων (συμπεριλαμβανομένων των πηκτινών, των φαινολικών ενώσεων, και των πρωτεϊνικών ουσιών) καθώς επίσης των λιπών και των ελαίων. Μια μικρή προσθήκη ασβέστη της τάξης του 0,5-3% αντιστοιχεί σε μια μείωση 27,6% της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Η βέλτιστη προσθήκη για την αποτελεσματική κροκίδωση των συστατικών των ΥΑΕ είναι περίπου 2,5%. [177] Η αλκαλοποίηση, η εξουδετέρωση ή η περαιτέρω όξυνση του pH των ΥΑΕ τα καθιστούν αντίστοιχως κατάλληλα για διάφορους εξωγενείς μικροοργανισμούς που λειτουργούν σε αντίστοιχες συνθήκες pH και που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία τους. Όλες αυτές οι αλλαγές που προκαλούνται στα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ μόνο με μια απλή διεργασία εξουδετέρωσης έχει σαν αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων επεξεργασίας τους. Τέλος, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή του pH, θα πρέπει να επιλέγονται στην βάση της συσχέτισης κόστους με το πρόσθετο εξουδετεροποίησης, τις απαιτήσεις εξοπλισμού για την προσθήκη του καθώς και με τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε αποβλήτου.



## ***B. Κροκίδωση-Συσσωμάτωση***

Η κροκίδωση είναι μια διεργασία που προκαλείται όταν σε ένα μίγμα προστεθούν κάποια φυσικά ή χημικά μέσα, τα οποία επιδρούν πάνω στα διαλελυμένα κολλοειδή συστατικά που βρίσκονται εντός του μίγματος προκαλώντας την συσσωμάτωση τους. Με την διεργασία αυτή επιτυγχάνεται μερικώς η απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων και κολλοειδών ουσιών καθώς αυτά συσσωματώνονται και στην συνέχεια διαχωρίζονται με διάφορες φυσικές μεθόδους διαχωρισμού. Όπως γίνεται αντιληπτό η συσσωμάτωση έπεται της κροκίδωσης καθότι αρχικά σχηματίζονται μικροί πυρήνες κροκίδων οι οποίοι στην συνέχεια συσσωματώνονται. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος κροκίδωσης-συσσωμάτωσης γίνεται με χρήση πολυηλεκτρολυτών και εφαρμόζεται στην διαχείριση κυρίως βιομηχανικών αλλά και αστικών λυμάτων. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται για την αφαίρεση κολλοειδών και αιωρούμενων σωματιδίων, τοξικών συστατικών, οργανικών ουσιών, ανιόντων καθώς και για την βελτίωση του χρώματος και της οσμής των αποβλήτων. Ιδιαίτερος για τα ΥΑΕ η κροκίδωση-συσσωμάτωση εφαρμόζεται ως μια μέθοδος προεπεξεργασίας τόσο για την εν συνεχεία επεξεργασία τους με φυσικές μεθόδους όσο και για μετέπειτα βιολογικές διεργασίες. Διάφορα κροκιδωτικά μέσα έχουν εφαρμοστεί από ερευνητές όπως αλουμίτης, άμυλο, σίδηρος, ασβέστιο και χιτοζάνη ή συνδυασμός τους με ικανοποιητικά αποτελέσματα ενώ έχουν δοκιμαστεί και χημικά μέσα για απευθείας συσσωμάτωση χωρίς κροκίδωση με αξιοσημείωτα αποτελέσματα σε ότι αφορά μείωση του COD και του BOD<sub>5</sub>. Παρ' όλα αυτά η πιο οικονομική μέθοδος συγκριτικά με τον όγκο των αποβλήτων εξακολουθεί να είναι η κατεργασία με ασβέστη. Επομένως πρέπει να εφαρμοστεί ένα βέλτιστο μίγμα προσθέτων για την επίτευξη μιας αποτελεσματικής από όλες τις απόψεις διεργασίας. Η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης όπως και με τις περισσότερες μεθόδους επεξεργασίας των ΥΑΕ μετριέται σε όρους μείωσης του COD, των συνολικών στερεών, των συνολικών αιωρούμενων στερεών και των φαινολικών συστατικών. Επιπλέον για την παρακολούθηση της διεργασίας κροκίδωσης-συσσωμάτωσης εφαρμόζονται και μετρήσεις ζήτα δυναμικού το οποίο αποτελεί δείκτη για τον εντοπισμό των βέλτιστων απαιτούμενων συγκεντρώσεων κροκιδωτικών για τον περιορισμό του εύρους μεγέθους των σωματιδίων και την αποφόρτιση των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι πολυηλεκτρολύτες που χωρίζονται σε ανόργανους όπως το χλωριούχο πολυ-αργίλιο και το θειικό αργίλιο και οργανικούς όπως το ανιονικό πολυακρυλαμίδιο κ.α. Η αποτελεσματικότητα λοιπόν της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης



εξαρτάται καθοριστικά από το μέσο που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό, την συγκέντρωση του, αλλά και από τις συνθήκες τις διεργασίας όπως η θερμοκρασία και το pH. Ένα από τα πιο αποτελεσματικά κροκιδωτικά που έχουν εφαρμοστεί και καταγραφεί στην βιβλιογραφία είναι το χλωριούχο πολυ-αργίλιο, καθότι επέφερε την μεγαλύτερη μείωση στα εξεταζόμενα χαρακτηριστικά 34% στο COD, 41% στα συνολικά φαινολικά συστατικά, 64% στα συνολικά στερεά και 98% στα συνολικά αιωρούμενα στερεά, ενώ παράλληλα το ζήτη δυναμικό είχε τιμές κοντά στο μηδέν υποδεικνύοντας την καλύτερη δυνατή αποτελεσματικότητα της μεθόδου.[178] Παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη διεργασία είναι χαμηλού κόστους και καταναλώνει ελάχιστη ενέργεια δεν είναι αποτελεσματική στην μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων ενώ το ίζημα που δημιουργείται χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό το ίζημα συνήθως οδηγείται σε μονάδες συν-κομποστοποίησης ενώ το υπερκείμενο απόβλητο οδηγείται σε διεργασίες βιοαποικοδόμησης (αερόβιες και αναερόβιες) καθώς και σε προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους επεξεργασίας.

Μια παραλλαγή της χημικής κροκίδωσης που περιγράφηκε παραπάνω, είναι η ηλεκτροκροκίδωση. Σε αυτή την διεργασία η κροκίδωση δημιουργείται από ηλεκτρολυτική οξείδωση ενός ανοδικού μετάλλου συνήθως σιδήρου ή αλουμινίου σε κατάλληλες συνθήκες pH. Η ηλεκτροκροκίδωση οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών υδροξειδίων των μετάλλων τα οποία δημιουργούν πυρήνες κροκίδωσης καθώς τα σωματίδια του αποβλήτου αλληλοεπιδρούν με τα σχηματιζόμενα υδροξείδια είτε με επιφανειακές δυνάμεις είτε με ηλεκτροστατική έλξη. Έχει ήδη εφαρμοστεί επιτυχώς στην διαχείριση λυμάτων από πολλά είδη βιομηχανιών ενώ όσον αφορά την επεξεργασία ΥΑΕ έχει καταγράψει μια σημαντική μείωση στο COD κατά 70%, ελάττωση των πολυφαινόλων και ικανοποιητικό αποχρωματισμό. Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ο απλός εξοπλισμός, η εύκολη ρύθμιση και αυτοματοποίηση, η απουσία χρήσης χημικών καθώς και η μειωμένη παραγωγή λάσπης. Από την άλλη πλευρά όμως είναι αρκετά κοστοβόρα εξαιτίας της σχετικά μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας.[179,180]



## Γ. Εφίζηση

Η εφίζηση ή αλλιώς προσρόφηση η απλά ρόφηση, αποτελεί ουσιαστικά μια μέθοδο διαχωρισμού ενός ή περισσοτέρων συστατικών που περιέχονται σε ένα αέριο ή υγρό μίγμα. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι η ύπαρξη ενός στερεού μέσου στο οποίο τα επιθυμητά συστατικά θα μεταφέρονται/προσροφόνται εκλεκτικά στην εξωτερική του επιφάνεια ή/και θα διεισδύουν στου πόρους που συνήθως έχουν τα προσροφητικά μέσα. Το μέσο αυτό καλείται προσροφητικό και χαρακτηρίζεται από την ικανότητα να δημιουργεί δεσμούς μεταξύ της επιφάνειάς του και των συστατικών του φέροντος αερίου ή υγρού, ή τουλάχιστον να τα κατακρατά με διαμοριακές δυνάμεις. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό ενός προσροφητικού μέσου είναι το πορώδες. Όσο μεγαλύτερο το πορώδες τόσο μεγαλύτερη και η επιφάνεια προσρόφησης με αποτέλεσμα την βελτίωση της αποδοτικότητας ρόφησης. Οι εφαρμογές που έχει η συγκεκριμένη μέθοδος ποικίλουν από τον διαχωρισμό ουσιών, στην ανάκτηση χρήσιμων συστατικών έως και τον εξευγενισμό αέριων και υγρών μειγμάτων.[181] Σε ότι αφορά την διαχείριση αποβλήτων, ειδικότερα για τα ΥΑΕ η εφίζηση εφαρμόζεται συνήθως ως μεταγενέστερο στάδιο ύστερα από επεξεργασία τους με καθίζηση ή άλλες φυσικές διεργασίες. Συγκεκριμένα έχουν δοκιμαστεί αρκετά προσροφητικά μέσα για τα ΥΑΕ από τους μελετητές με σκοπό την εύρεση του καταλληλότερου και οικονομικά εφικτότερου προσροφητικού μέσου και έχουν καταγραφεί αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό ενεργοποιημένος άργιλος με απόδοση σε μείωση φαινολικών περίπου κατά 81% ενώ η μείωση της οργανικής ύλης έφτασε και το 71%.[182] Επίσης έχει δοκιμαστεί η χρήση μπανανόφλουδων με μείωση σε φαινολικά και COD κατά 66% και 54% αντίστοιχα.[183] Το πιο αποδοτικό ωστόσο προσροφητικό μέσο με τα καλύτερα αποτελέσματα στην επεξεργασία των ΥΑΕ φαίνεται ότι είναι ο ενεργοποιημένος άνθρακας. Ειδικότερα έχει παρασκευαστεί από κάποιους ερευνητές ενεργοποιημένος άνθρακας από εξαντλημένο ελαιοπυρήνα ο οποίος χρησιμοποιήθηκε σαν προσροφητικό με αποτέλεσμα την μείωση των φαινολικών ενώσεων από 13,5-73% και μείωση του COD από 11-33%.[184] Σε άλλη εφαρμογή ενεργοποιημένου άνθρακα καταγράφηκε μείωση των φαινολικών έως και 94% ενώ η μείωση της οργανικής ύλης έφτασε και το 83%.[185] Μια άλλη πρακτική είναι η χρησιμοποίηση μιας σειράς προσροφήσεων που συνδυάζει έως και τρία συνεχόμενα επίπεδα ρόφησης με ενεργό άνθρακα σε αντιρροή. Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ευοίωνα καθώς μια συγκέντρωση 24g/L ενεργού άνθρακα ήταν ικανή να μειώσει το COD από τα 60.000mg/L στα 22.300 mg/L, με το φαινολικό φορτίο να μειώνεται από τα 450

mg/L στα μόλις 15 mg/L.[186] Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ότι η προσρόφηση έχει και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα όπως ότι σε οποιαδήποτε περίπτωση τα ΥΑΕ θα πρέπει να έχουν προεπεξεργαστεί με φυσικές μεθόδους όπως με καθίζηση ή φιλτράρισμα ή να έχουν αραιωθεί κατά ένα μεγάλο ποσοστό. Επιπροσθέτως το προσροφητικό μέσο, λόγω του ότι συμμετέχει ενεργά στην διεργασία απαιτεί κάποιου είδους αναγέννηση μιας και μετά από λίγο καθίσταται κορεσμένο.

#### ***4. Ιοντοεναλλαγή***

Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί μια μέθοδο επεξεργασίας του νερού, η οποία συνήθως χρησιμοποιείται για την μείωση της σκληρότητάς του, τον απιονισμό του και την απολύμανσή του. Χρησιμοποιείται και σαν μέθοδος επεξεργασίας αραιωμένων κυρίως λυμάτων καθώς έχει την δυνατότητα να απομακρύνει διάφορα φορτισμένα σωματίδια ή μόρια όπως θειικά, νιτρικά, υπερχλωρικά, νιτρικά ιόντα, ιόντα μαγανίου και σιδήρου καθώς επίσης και τοξικά μέταλλα. Στην ουσία, η ιοντοεναλλαγή είναι μια χημική διεργασία κατά την οποία ανεπιθύμητα διαλυμένα ιόντα ενός υγρού ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα, ίδιου τύπου φόρτισης. Η διαδικασία της ανταλλαγής γίνεται μεταξύ ενός στερεού, συνήθως (ρητίνη ή ζεόλιθος) και ενός υγρού, συνήθως νερού ή αραιωμένου απόβλητου. Κατά την ανταλλαγή τα ανεπιθύμητα ιόντα αντικαθιστούν ιόντα που βρίσκονται προσκολλημένα στην ρητίνη με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης των ανεπιθύμητων ιόντων στο υγρό μέσο. Κατ' αυτό τον τρόπο υπάρχουν δύο είδη ρητινών η ανιονικές και η κατιοντικές οι οποίες εφαρμόζονται αναλόγως το φορτίο που φέρουν τα προς απομάκρυνση συστατικά. Παραταύτα τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ρητίνες, που είναι συνήθως ρητίνες πολυστυρενίου και πολυακρυλικές έχουν πεπερασμένο όριο ανταλλαγής και για τον λόγο αυτό χρήζουν τακτικής αναγέννησης.[187] Η ιοντοεναλλαγή λοιπόν δεν αποτελεί μια ολοκληρωμένη μέθοδο διαχείρισης ΥΑΕ παρά λειτουργεί συμπληρωματικά με άλλες μεθόδους. Έτσι στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αρκετές αναφορές για μεμονωμένη χρήση της ιοντοεναλλαγής σαν μέθοδο επεξεργασίας ΥΑΕ. Σε μια συνδυαστική διεργασία όπου χρησιμοποιήθηκε η ιοντοεναλλαγή ως τελική μέθοδος μετά από την εφαρμογή οξειδωτικών αντιδράσεων Fenton, κροκίδωσης-συσσωμάτωσης και φιλτράρισματος βρέθηκε ότι η συμβολή της ιοντοεναλλαγής ήταν καθοριστική. Η απομάκρυνση των επιθυμητών ιόντων βάση των χρησιμοποιούμενων ρητινών στην ιοντοεναλλαγή ήταν της τάξεως του 90-100% ενώ τα τελικά χαρακτηριστικά



του νερού μετά την εφαρμογή της, πληρούσαν τις νομοθετικές απαιτήσεις του πόσιμου νερού.[188]

### ***E. Χημική Οξείδωση***

Με τον όρο χημική οξείδωση περιγράφεται η διαδικασία κατά την οποία αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσης μιας ουσίας ύστερα από την απομάκρυνση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από τα άτομα ή τα μόρια που την απαρτίζουν και συνήθως πραγματοποιείται με την συμβολή κάποιων οξειδωτικών μέσων. Η χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων μπορεί να αποτελέσει μια πολύ ικανοποιητική λύση στην διαχείριση αποβλήτων καθώς περιλαμβάνει την καταστροφή των δύσκολα διαχειρίσιμων ουσιών και των τοξικών συστατικών. Η ικανότητα μερικών οξειδωτικών αναλόγως το οξειδωτικό δυναμικό τους, να επιφέρουν απόλυτο καθαρισμό και ολοκληρωμένη ανοργανοποίηση έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών που αναζητούν μια ολοκληρωμένη αντιμετώπιση των βιομηχανικών αποβλήτων και επομένως και των ΥΑΕ. Χημική οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, υγρής οξείδωσης και προχωρημένων οξειδωτικών διαδικασιών (AOPs) που βασίζονται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου και περιλαμβάνουν αντιδραστήρια Fenton, φωτοκατάλυση, συνδυασμό οξειδωτικών καθώς και UV ακτινοβολία.

Το όζον ( $O_3$ ) είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας ο οποίος επιλεκτικά ενεργεί πάνω σε συστατικά με αρωματικούς δακτυλίους και διπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι παρουσιάζει την ικανότητα αποδόμησης ή κατάτμησης οργανικών ενώσεων που βρίσκονται είτε διαλελυμένες είτε αιωρούμενες σε υγρά μίγματα. Σε χρήση όζοντος ως οξειδωτικού μέσου για την επεξεργασία ΥΑΕ παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση του COD περίπου 20%, ως αποτέλεσμα της αποδόμησης των μεγάλων οργανικών ενώσεων σε μικρότερες. Από την άλλη πλευρά η μείωση των φαινολικών ενώσεων ήταν σχεδόν ολοκληρωτική ενώ τα συστατικά που περιείχαν αρωματικούς δακτυλίους μειώθηκαν κατά 76%.[189] Η μείωση αυτή ωστόσο, μπορεί να βελτιωθεί περισσότερο αυξάνοντας την χρησιμοποιούμενη δόση όζοντος και το χρόνο παραμονής σε προεπεξεργασμένα με φυσική εξάτμιση ΥΑΕ, καθώς παρατηρήθηκε 90% μείωση των φαινολικών, 60% μείωση στην τοξικότητα και ικανοποιητικός αποχρωματισμός.[190] Παρά το γεγονός ότι το οξειδωτικό δυναμικό των απλών διεργασιών οξείδωσης που χρησιμοποιούν όζον ή

υπεροξειδίου του υδρογόνου σε απλές συνθήκες για την κατεργασία αποβλήτων είναι ικανοποιητικό, απαιτείται βελτίωση των ρυθμών οξειδωσης λόγω του μεγάλου όγκου και ρυπογόνου φορτίου των ΥΑΕ. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί σύνθετες μέθοδοι οξειδωσης που ονομάζονται προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες (AOPs). Η βασική αρχή των μεθόδων αυτών είναι η συνδυαστική επίδραση των οξειδωτικών μέσων μαζί με πηγές φωτός που προκαλούν ηλεκτρομαγνητική διέγερση. Οι οξειδωτικοί παράγοντες παίζουν το ρόλο του δότη υδροξυλίων ενώ περαιτέρω ενέργεια προσφέρεται στο σύστημα με την μορφή UV ακτινοβολίας ή απευθείας ηλιακής ενέργειας. Αρκετές παραλλαγές των AOPs έχουν εφαρμοστεί από ερευνητές με χρήση πολλών οξειδωτικών μέσων με ταυτόχρονη φωτόλυση με UV, με αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Μερικές από αυτές είναι η χρήση  $O_3/UV$  και  $H_2O_2/UV$  σε διαφορετικές συνθήκες pH δίνοντας οριακά ολοκληρωτική απομάκρυνση (99%) του COD και των φαινολικών συστατικών. Σαν οξειδωτικό μέσο έχει χρησιμοποιηθεί και η φωτοκατάλυση με οξυγόνο με την παρουσία καταλύτη  $TiO_2$  με ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση των συνολικών στερεών.[191] Ένα πολλά υποσχόμενο οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία ΥΑΕ είναι το αντιδραστήριο Fenton. Το αντιδραστήριο Fenton μια οικονομική μέθοδος και εύκολη στην εφαρμογή, αποτελεί μια ομογενείς καταλυτική οξειδωτική διεργασία που περιλαμβάνει την αντίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου με ιόντα σιδήρου. Η αντίδραση αυτή που δεν αποτελεί μια μεμονωμένη δράση αλλά μια αλληλουχία αντιδράσεων, παράγει υδροξύλια με υψηλό οξειδωτικό δυναμικό. Σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να επιτευχθεί έως και 70% μείωση του COD.[192] Μια ενισχυμένη οξειδωτική διεργασία είναι η χρησιμοποίηση αντιδραστηρίου Fenton με ταυτόχρονη εφαρμογή UV ακτινοβολίας. Η χρήση UV ακτινοβολίας επιταχύνει την αναγέννηση των ιόντων σιδήρου αυξάνοντας την απόδοση της διεργασίας. Τέτοιες διαδικασίες δίνουν έως και 85% μείωση στο COD ενώ αφαιρούν σχεδόν πλήρως το φαινολικό φορτίο, ωστόσο η χρήση ενός τέτοιου φωτοαντιδραστήρα όπως και στις περισσότερες οξειδωτικές κατεργασίες απαιτεί προεπεξεργασία των ΥΑΕ.[193]

Μια διαφορετική διεργασία οξειδωσης είναι η οξείδωση κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης με χρήση οξυγόνου, η οποία καλείται υγρή οξείδωση με αέρα. Η διεργασία υγρής οξείδωσης όπου πραγματοποιείται με ή χωρίς καταλύτη αφαιρεί ένα μεγάλο μέρος των οργανικών ουσιών και του COD από τα ΥΑΕ και τα καθιστά ικανά για βιοαποικοδόμηση. Ενισχυμένη εναλλακτική της μεθόδου αυτής είναι η υγρή οξείδωση κάτω από υπερκρίσιμες συνθήκες προκαλώντας καλύτερα αποτελέσματα στην μείωση



των οργανικών συστατικών και του COD, ωστόσο απαιτεί μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας για την επίτευξη των απαιτούμενων συνθηκών.[194,195]

Τελευταία αλλά εξίσου αποτελεσματική είναι η διεργασία οξειδωσης που χρησιμοποιεί ηλεκτρόδια ανόδου πάνω στα οποία πραγματοποιείται απευθείας οξείδωση των συστατικών ή και έμμεσα στους οξειδωτικούς παράγοντες που δημιουργούνται από τα ηλεκτρόδια. Η διεργασία αυτή καλείται ηλεκτροχημική οξείδωση/ηλεκτρόλυση και διάφορα ηλεκτρόδια ανόδου που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι το Pt/Ir, Ti/IrO<sub>2</sub>, Pt/Ti με διαφορετικά αποτελέσματα σε ότι αφορά την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων και μείωσης του COD. Κάποια ενδεικτικά αποτελέσματα με χρήση ανόδου Pt/Ti έδειξαν σημαντική μείωση COD έως και 93%, μείωση του συνολικού οργανικού περιεχομένου έως και 80,4% μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων έως και 98,7% και μείωση του φαινολικού φορτίου έως και 99,4%. Παρ' όλη την αποτελεσματικότητα της μεθόδου η άμεση εξάρτησή της από ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή του ηλεκτρολυτικού κελιού και η απαίτηση προσθήκης ηλεκτρολυτών περιορίζουν την εφαρμογή της λόγω υψηλής κατανάλωσης ενέργειας.[196]

Η χημική οξείδωση και όλες οι εναλλακτικές της που περιεγράφηκαν άνωθεν έχουν την μεγαλύτερη δυναμική από άποψη αποτελεσματικότητας στην εξάλειψη του ρυπογόνου φορτίου των ΥΑΕ συγκριτικά με τις υπόλοιπες δοκιμαζόμενες φυσικοχημικές μεθόδους. Παρ' όλα αυτά περιλαμβάνουν υψηλά λειτουργικά κόστη, είναι γενικά πολύπλοκες διεργασίες και απαιτούν εξειδικευμένο προσωπικό. Επιπλέον, σπανίως μπορούν να βρουν εφαρμογή απευθείας σε ακατέργαστα ΥΑΕ παρά απαιτούν μεθόδους προεπεξεργασίας τους, ενώ η δυσκολία στο –scale up– των μεθόδων αυτών αποτελεί επιπλέον τροχοπέδη στην βιομηχανική εφαρμογή τους.

### iii) Βιολογικές μέθοδοι

Η βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων περιλαμβάνει τη χρήση μικροοργανισμών για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης και άλλων ρύπων, εκμεταλλευόμενη την μεγάλη ποικιλία τους και το εύρος των μεταβολικών διαδικασιών που χρησιμοποιούν. Η χρησιμοποίηση μικροοργανισμών στην διαχείριση αποβλήτων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των λιπών, των ελαίων, του BOD, του COD, των συνολικών αιωρούμενων σωματιδίων, την εξάλειψη δυσάρεστων οσμών και την διάγασή τους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες τις αερόβιες και τις αναερόβιες





διεργασίες χώνευσης ή ζύμωσης. Η αερόβια χώνευση είναι μια βασική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων η οποία χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των λυμάτων και την μετατροπή τους σε πιο χρήσιμα υλικά ή φιλικά προς το περιβάλλον απόβλητα. Στην διεργασία συμμετέχουν τρισεκατομμύρια βακτήρια που εξαρτώνται από το οξυγόνο για την επιβίωση και τον πολλαπλασιασμό τους. Τα μικρόβια αυτά χωνεύουν την οργανική ύλη των αποβλήτων δεσμεύοντας οξυγόνο και την μετατρέπουν σε λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον συστατικά. Η αναερόβια χώνευση είναι η βιολογική ζύμωση της οργανικής ύλης σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Τα οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε βιοαέριο και έτσι μειώνεται το ρυπογόνο φορτίο των αποβλήτων. Επιπλέον, με τις αναερόβιες διεργασίες όπως και με τις αερόβιες τα βιοδιασπάσιμα υλικά αποσυντίθεται μετατρέποντας έτσι τα απόβλητα σε μορφές φιλικότερες προς το περιβάλλον.

#### ***A. Αερόβια επεξεργασία***

Μια βιολογική μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων είναι η αερόβια χώνευση, κατά την οποία μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται για την μείωση του ρυπογόνου φορτίου τους. Βακτήρια που αναπτύσσονται σε περιβάλλοντα πλούσια σε οξυγόνο αποδομούν τα οργανικά συστατικά και μειώνουν το COD των αποβλήτων. Μια μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών χρησιμοποιεί τον οργανικό άνθρακα που περιέχεται στα απόβλητα ως πηγή άνθρακα και ενέργειας για τον πολλαπλασιασμό τους. Τα σύνθετα οργανικά συστατικά εν τέλει μετατρέπονται σε μικροβιακή βιομάζα, διοξείδιο του άνθρακα, νερό, νιτρικά και θειικά συστατικά. Κατά την διάρκεια της αναερόβιας ζύμωσης η τροφή των βακτηρίων περιορίζεται με αποτέλεσμα την μείωση του πληθυσμού τους και την σταθεροποίηση της βιομάζας, καθιστώντας την επεξεργαζόμενη μάζα αποβλήτων περιβαλλοντικά ασφαλή προς απόρριψη.[205] Η αερόβια επεξεργασία έχει εφαρμοστεί και για την απομάκρυνση των φυτοτοξικών συστατικών των ΥΑΕ ενώ παράλληλα επιφέρουν και μείωση στο COD. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα όσον αφορά τα ΥΑΕ και την επεξεργασία τους με αερόβιους μικροοργανισμούς φαίνεται ότι έχει η αποδόμηση των απλών φαινολικών ενώσεων ενώ τα πιο σύνθετα φαινολικά συστατικά δεν αποδομούνται με ευκολία ή αποδομούνται με πολύ συγκεκριμένα είδη βακτηρίων.[206]

Η αποτελεσματικότητα των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων με αερόβιους μικροοργανισμούς εξαρτάται από παράγοντες όπως: Την ποσότητα των διαθέσιμων θρεπτικών συστατικών, τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, τον λόγο



τροφής/ μικροοργανισμών (ο οποίος εκφράζει τον αριθμό των διαθέσιμων μικροοργανισμών που μπορούν να μεταβολίσουν το οργανικό φορτίο μιας μονάδας αερόβιας επεξεργασίας), την θερμοκρασία, το pH, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, το χρόνο διαχωρισμού λάσπης/υγρού. Η πιο απλή εφαρμογή αερόβιας επεξεργασίας είναι χρήση ανοικτών λάκκων ή δεξαμενών μέσα στις οποίες αποθηκεύονται τα απόβλητα και η παροχή οξυγόνου εξασφαλίζεται σαν φυσαλίδες με χρήση φυσητήρων ή με ανάδευση με χρήση αργών περιστρεφόμενων δίσκων. Πάνω στους δίσκους σχηματίζονται λεπτά βιολογικά φιλμ/μεμβράνες τα οποία με την χρήση του οξυγόνου που λαμβάνουν όταν οι δίσκοι βρίσκονται εκτός του υγρού, αποσυνθέτουν τα οργανικά συστατικά και η επιπλέον βιομάζα που δημιουργείται περνά σαν αιώρημα στην μάζα του υγρού. Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 2-7 μέρες και συνήθως χρησιμοποιούνται πολλαπλές παρόμοιες διατάξεις σε σειρά. Η λάσπη που σχηματίζεται στον πυθμένα των δεξαμενών αυτών απομακρύνεται τακτικά.[205]

Ένας άλλος τύπος αερόβιου αντιδραστήρα είναι ο airlift-αντιδραστήρας. Ο αντιδραστήρας αυτός εισάγει αέρα από τον πυθμένα μέσω ενός συστήματος ψεκάσμου και με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται κατάλληλη ανάμειξη και παροχή οξυγόνου στους μικροοργανισμούς καθώς δημιουργείται ανοδική και κυκλική ροή. Το θετικό του αντιδραστήρα αυτού είναι η απουσία κινούμενων μηχανικών εξαρτημάτων και η χαμηλή ταχύτητα ροής που εξασφαλίζουν χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση. Επιπλέον οι μικροοργανισμοί μπορούν είτε να κινούνται ελεύθερα μέσω της ανάδευσης σε όλο το εύρος του αντιδραστήρα είτε να βρίσκονται σταθεροποιημένοι σε συγκεκριμένα σημεία. Επίσης παρέχουν μεγαλύτερες ποσότητες οξυγόνου συγκριτικά με τους αερόβιους αντιδραστήρες μηχανικής ανάδευσης. Παρόμοιοι αντιδραστήρες είναι και οι κατακόρυφοι αντιδραστήρες μεγάλου μήκους οι οποίοι συνήθως τοποθετούνται υπόγεια και η διαφορά τους είναι ότι ο αέρας εισάγεται στο μέσον τους με φορά προς τα κάτω. Έχουν μήκος από 50 έως και 150 m, είναι κατασκευασμένοι από τσιμέντο για την αποφυγή μόλυνσης του παρακείμενου εδάφους και προτιμώνται για μικροοργανισμούς που σχηματίζουν συσσωματώματα καθώς παρασέρνονται εύκολα με αποτέλεσμα τον καλό διασκορπισμό τους.[205]

Άλλοι ευρέως χρησιμοποιούμενοι αερόβιοι αντιδραστήρες είναι οι αντιδραστήρες στερεάς και ρευστοστερεάς κλίνης με ενσωματωμένους σταθεροποιημένους μικροοργανισμούς. Σε αυτούς τους αντιδραστήρες εισάγονται συνήθως σε αντιρροή τα απόβλητα και ο αέρας, με τα απόβλητα κατά κανόνα με φορά προς τα κάτω. Οι



αεριζόμενοι μικροοργανισμοί της κλίνης αποδομούν την οργανική ύλη των αποβλήτων με αποτέλεσμα την μείωση του οργανικού τους φορτίου. Από τα μειονεκτήματα της μεθόδου η σταδιακή μείωση του πορώδους της κλίνης και η συμπύκνωσή της που επιφέρουν μεγάλη πτώση πίεσης και σχηματισμό καναλιών ροής που μειώνουν σημαντικά την απόδοσή της. [205]

Οι στήλες φυσαλίδων είναι στενόμακρες στήλες με ενσωματωμένο στον πυθμένα έναν διανομέα αέρα. Επιτυγχάνουν μεγάλους συντελεστές μεταφοράς μάζας και μπορούν να δεχθούν μεγάλους όγκους αποβλήτων έως και  $5.000\text{m}^3$ . Αυτό δημιουργεί μεγάλους χρόνους παραμονής και ικανοποιητική διασπορά με αποτέλεσμα την μεγάλη αποδοτικότητα των μικροοργανισμών στην αποδόμηση της οργανικής ύλης. Η μεγάλη μήκους στήλη υγρού δημιουργεί συνθήκες υψηλής πίεσης στον πυθμένα της δεξαμενής αυξάνοντας την διαλυτότητα του οξυγόνου και αυτό εξασφαλίζει βέλτιστη παροχή οξυγόνου στους αερόβιους μικροοργανισμούς.[205]

Τέλος, τα πιο διαδεδομένα αερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι τα συστήματα ενεργής ιλύος. Σε αυτά τα συστήματα στερεά σωματίδια βρίσκονται υπό μορφή αιωρήματος εντός των αποβλήτων μαζί με αέρα, μικροοργανισμούς και θρεπτικά συστατικά σε μεγάλες δεξαμενές. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο αέρας ανανεώνεται με χρήση αναδευτήρων και έτσι παρέχεται η κατάλληλη ποσότητα οξυγόνου για τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Έτσι σχηματίζεται ένα ίζημα σε μορφή λάσπης το οποίο καθιζάνει και ένα υπερκείμενο επεξεργασμένο υγρό.[205]

Μεγάλο ρόλο παίζει και ο χρησιμοποιούμενος μικροοργανισμός για την κάθε διεργασία, έτσι διαφορετικά βακτηριακά στελέχη αποδίδουν διαφορετικά στην μείωση του οργανικού φορτίου και στην ελάττωση του COD των αποβλήτων. Διάφορα βακτηριακά στελέχη που έχουν χρησιμοποιηθεί στην προεπεξεργασία ΥΑΕ μαζί με τις αποδόσεις τους συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.



**Πίνακας 17:** Προεπεξεργασία ΥΑΕ με αερόβιες καλλιέργειες. [166]

Καλλιέργεια	Μείωση οργανικής ύλης	Μείωση φαινόλων
<i>Yarrowia lipopytica</i>	20-40% ως COD	Ναι
<i>Ganoderma australe</i>	29% ως COD	35-40%
<i>Geotrichum spp.</i>	55% ως COD	46,6%
<i>Aspergillus spp.</i>	52,5% ως COD	44,3%
<i>Candida tropicalis</i>	62,8% ως COD	51,7%
<i>Panus tigrinus</i>	-	70%
<i>Pleurotus spp.</i>	-	69-76%
<i>Aspergillus terreus</i>	66% ως COD	-
<i>Pleurotus ostreatus</i>	-	64-67%
<i>Coriolus versicolor</i>	63%	90%
<i>Funalia trojii</i>	70%	93%
<i>Lentinula edodes</i>	73-80% ως TOC	88,5% μέγιστο

Πρέπει να σημειωθεί ότι η αερόβια επεξεργασία δεν αποτελεί μια ολοκληρωμένη μέθοδο επεξεργασίας ΥΑΕ και συνήθως απαιτείται η προεπεξεργασία τους με άλλες μεθόδους για να αντιμετωπιστεί πλήρως το ρυπογόνο φορτίο των αποβλήτων αυτών. Πολλές φορές η αερόβια επεξεργασία αποτελεί προπαρασκευαστικό στάδιο πριν από αναερόβιες διεργασίες με σκοπό την δημιουργία καταλληλότερων συνθηκών για την μεθανιοποίηση που πραγματοποιείται σε αυτές τις διεργασίες. Τέλος πρέπει να τονιστεί ότι μια μεγάλη κατηγορία αερόβιας επεξεργασίας που δεν παρουσιάστηκε εδώ είναι και η κομποστοποίηση η οποία αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

### ***B. Αναερόβια επεξεργασία***

Η αναερόβια χώνευση είναι μια από τις καταλληλότερες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων που περιέχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών συστατικών. Τα οργανικά συστατικά αυτά, αποτελούν βιοαποικοδομήσιμες ουσίες και μαζί με τα συγκριτικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι αναερόβιες τεχνολογίες έναντι των άλλων μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων, καθιστούν την αναερόβια επεξεργασία μια πολύ ελκυστική επιλογή. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετά αποτελεσματικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούν αντιδραστήρες με αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι μετατρέπουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων σε βιοαέριο. Οι αντιδραστήρες αυτοί έχουν ικανοποιητικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής και μπορούν να επεξεργαστούν σχετικά μεγάλο φορτίο COD ημερησίως, έως και 24 kgCOD/m<sup>3</sup>. Ωστόσο

παρουσιάζουν και μερικά μειονεκτήματα, όπως ότι είναι αρκετά ευαίσθητοι στις αλλαγές της σύστασης της τροφοδοσίας, ειδικότερα στην συγκέντρωση ορισμένων ιόντων και στην παρουσία τοξικών συστατικών όπως οι φαινόλες που περιέχονται στα ΥΑΕ. Επίσης έχουν γενικά αυστηρές προδιαγραφές σε ότι αφορά την θερμοκρασία λειτουργίας και το pH του συστήματος καθώς και οι δύο αυτοί παράγοντες επηρεάζουν την αποδοτικότητα των μικροοργανισμών.[197] Όλες οι σύγχρονες μέθοδοι που χρησιμοποιούν αναερόβιους μικροοργανισμούς για την βιολογική επεξεργασία αποβλήτων και την παράλληλη παραγωγή βιομεθανίου βασίζονται στην διατήρηση μεγάλων πληθυσμών βιομάζας σε μια μορφή ακινητοποιημένης βακτηριακής ιλύος. Αυτό επιτυγχάνεται με τους παρακάτω τρόπους:[197]

- ✓ Σχηματισμό αποικοδομήσιμων συσσωματωμάτων σε ενεργοποιημένη ιλύ συνδυασμένη με αέριο διαχωρισμό και κατακράτηση λάσπης. Τέτοια συστήματα δημιουργούνται σε αντιδραστήρες UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) και σε αντιδραστήρες με ανακλαστήρες (ABR).
- ✓ Βακτήρια συνδεδεμένα σε φορείς με σωματίδια υψηλής πυκνότητας, όπως αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης και αναερόβιους αντιδραστήρες διογκωμένης κλίνης.
- ✓ Ενσωμάτωση των συσσωματωμάτων ιλύος σε φίλτρα μέσα σε αντιδραστήρα που ονομάζονται αναερόβια φίλτρα ανοδικής ή καθοδικής ροής.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές σε πειραματικό και πιλοτικό επίπεδο πάνω στην επεξεργασία ΥΑΕ με αναερόβιες διεργασίες. Στις περισσότερες από αυτές τα ΥΑΕ είτε είναι πολύ αραιωμένα είτε έχουν συνεπεξεργαστεί με άλλα απόβλητα κυρίως αστικά λύματα. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής αυτών των μεθόδων δείχνουν ότι υπάρχει υψηλή δυνατότητα μείωσης του οργανικού φορτίου με αποδοτικότητα που κυμαίνεται από 80 έως 85% σε βέλτιστη θερμοκρασία 35 °C. Σε οποιαδήποτε περίπτωση πρέπει να προστίθενται αλκαλικές ενώσεις για την εξουδετέρωση του όξινου pH και αμμωνία ως πηγή αζώτου για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Επιπλέον, σε πιο συμπυκνωμένα λύματα οι εφαρμοζόμενες αναερόβιες διεργασίες είναι ασταθής με μεικτά αποτελέσματα, κυρίως εξαιτίας των ανασταλτικών παραγόντων που υπάρχουν στα ΥΑΕ, όπως η υψηλή συγκέντρωση φαινολικών και καλίου.[198] Σε εργαστηριακής κλίμακας



δοκιμές αναερόβιων διεργασιών μια μίξη αστικών λυμάτων και ΥΑΕ με ένα τυπικό οργανικό φορτίο COD  $4,2 \text{ kg/m}^3$  την ημέρα έδωσε 65% μείωση στο COD στους  $35^\circ\text{C}$ . [199]

Σε αντιδραστήρα τύπου UASB ο οποίος φαίνεται πως είναι ο πιο κατάλληλος για την επεξεργασία ΥΑΕ παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασία των  $35^\circ\text{C}$  και ένα ημερήσιο οργανικό φορτίο από  $12-18 \text{ kg/m}^3$  η αποδοτικότητα της αναερόβιας διεργασίας ήταν της τάξης του 70-75% σε αραιωμένα ΥΑΕ κατά  $1/5$  έως και  $1/8$ . [200] Οι αντιδραστήρες UASB έχουν σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα εργαστηριακών προδιαγραφών μια απόδοση σε μείωση COD από 70-80% για αρχικές συγκεντρώσεις COD από  $22,6-97 \text{ g/L}$  και οργανικό φορτίο  $0,83-21,9 \text{ kg}$  και μέσο ημερήσιο φορτίο COD  $5 \text{ kg/m}^3$ . Οι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής ήταν από 2-5 ημέρες ενώ η αραιώση ήταν πάντα απαραίτητη. Μεγαλύτεροι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής έως και 25 ημερών έδωσαν μείωση στο COD έως και 87,9%. Η μεθανιοποίηση βρέθηκε ότι ακολουθεί τον κανόνα  $0,3-0,35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$  ανά  $\text{kg COD}$ . [201] Σε άλλη εφαρμογή που περιλάμβανε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής με φίλτρο όπου επεξεργάστηκε ένα κλάσμα 80% ΥΑΕ και 20% απόβλητα χοιροστασίου, παρατηρήθηκε μείωση του COD από 70% έως 80% σε μια ροή αρχικού COD  $20-60 \text{ g/L}$  και αφαίρεση φαινολικών κατά 50-70%. [202] Εκτός από τους αναερόβιους αντιδραστήρες, αναερόβιες συνθήκες μπορούν να εφαρμοστούν και σε κατασκευασμένους ειδικούς λάκκους όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί υγειονομική ταφή των ΥΑΕ. Τέτοιοι αναερόβιοι λάκκοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την απόθεση ΥΑΕ με σκοπό τον περιορισμό του ρυπογόνου φορτίου και την εκμετάλλευση της δημιουργούμενης λάσπης ύστερα από ηλιακή ξήρανση ως λίπασμα. Στους λάκκους αυτούς πραγματοποιείται ικανοποιητική μείωση του οργανικού φορτίου κατά την διάρκεια του χρόνου απόθεσης τους με αποτέλεσμα να αποτελούν μια πολύ φθηνή μέθοδο προεπεξεργασίας. Σε διάρκεια 2-4 μηνών έχει παρατηρηθεί μια σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου από 30-80%. [203] Η μέθοδος των αναερόβιων λάκκων μπορεί να βρει εφαρμογή σε θερμά κλίματα όπως το Μεσογειακό και αποτελεί μια από τις πιο απλές μεθόδους. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η εύρεση κατάλληλης τοποθεσίας λόγω των οσμών και των παραγόμενων αερίων, ενώ θα πρέπει να λαμβάνονται μέτρα στεγανοποίησης για την αποφυγή μόλυνσης του εδάφους και των υπόγειων νερών.

Όπως είναι ευνόητο, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες και οι αναερόβιες διεργασίες που περιγράφονται παραπάνω απαιτούν την ομαλή μεταβολική λειτουργία των χρησιμοποιούμενων μικροοργανισμών. Η δραστηριότητα των διάφορων



μικροοργανισμών κατά την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό οργανικό περιεχόμενο περιλαμβάνουν τα εξής κατά σειρά στάδια:

1. Αναερόβια βακτήρια υδρολύνουν τις σύνθετες οργανικές ενώσεις, όπως οι πρωτεΐνες, οι πολυφαινόλες, οι πολυσακχαρίτες και τα λιπίδια σε μονομερή που αποτελούν απλά σάκχαρα, αμινοξέα και μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα.
2. Κατά το δεύτερο στάδιο γίνεται ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων από υδρολυτικά βακτήρια
3. Στην συνέχεια λαμβάνει χώρα αναερόβια οξείδωση των πτητικών λιπαρών οξέων των αλκοολών και των ενδιάμεσων προϊόντων από ετερογενή οξικά βακτήρια.
4. Τελικά γίνεται μετατροπή του υδρογόνου ή του οξικού οξέος σε μεθάνιο, από μεθανογενή βακτήρια που επεξεργάζονται υδρογόνο και οξικό οξύ αντίστοιχα.[205]

Οι παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση των αναερόβιων διεργασιών είναι η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, η σύσταση των αποβλήτων, η παρουσία τοξικών ουσιών και μερικώς, η πίεση του  $H_2$ . Το pH πρέπει να ρυθμίζεται συνεχώς εξαιτίας της τάσης των οξυγενών βακτηρίων να το μειώνουν και τα μεθανογενή βακτήρια είναι ευαίσθητα σε αλλαγές του pH. Συνήθως επικρατεί είτε η μεσόφιλη είτε η θεرمόφιλη φάση και οι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής για ολοκληρωμένα αποτελέσματα κυμαίνονται από 10-35 μέρες. [204] Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η παραγωγή μεθανίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ενέργειας και σε άλλες εφαρμογές. Η χαμηλή απαίτηση για προσθήκη θρεπτικών συστατικών ειδικότερα όταν συνεπεξεργάζονται ΥΑΕ μαζί με άλλα απόβλητα πλούσια σε αζωτούχες ενώσεις. Η σχετικά μικρές ποσότητες παραγόμενης λάσπης και το αρκετά υψηλό επίπεδο καθαρισμού σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου. Παρ' όλα αυτά η φύση των ΥΑΕ τα καθιστά ακατάλληλα για απευθείας επεξεργασία σε αναερόβιες διεργασίες. Όπως και στις περισσότερες περιπτώσεις έτσι και στις αερόβιες διεργασίες είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία των ΥΑΕ. Οι πιο κατάλληλες επιλογές είναι η αραιώση με νερό, η προεπεξεργασία τους με αερόβιους μικροοργανισμούς καθώς και η συν-επεξεργασία τους με άλλα απόβλητα όπως κοπριά ζώων και στερεά απόβλητα ελαιοτριβείων ή άλλα που να χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου.



Οι βιολογικές διεργασίες για την διαχείριση υγρών αποβλήτων έχουν αποκτήσει τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον και η εφαρμογή τους ολοένα και διευρύνεται, φτάνοντας έως και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον, αξιόπιστες και στις περισσότερες περιπτώσεις οικονομικά αποδοτικές. Έχουν υψηλή εκλεκτικότητα σε επιλεγμένα συστατικά και αποδομούν δυσχερείς ουσίες που δεν απομακρύνονται εύκολα με άλλες διεργασίες όπως τα λιπαρά οξέα και οι αμίνες. Επιπλέον οι βιολογικές διεργασίες έχουν την δυνατότητα να σταματούν και να επανεκκινούνται με μικρό κόστος, γεγονός που είναι θεμιτό ιδιαίτερος στην περίπτωση των ΥΑΕ που δημιουργούνται εποχιακά. Παρ' όλα αυτά παρουσιάζουν και σημαντικά μειονεκτήματα. Μερικά συστατικά δεν αποδομούνται με ευκολία με οποιαδήποτε βιολογική διεργασία. Τα βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές εγκαταστάσεις αναστέλλουν μερικές βιολογικές λειτουργίες, ενώ παράλληλα οι χρόνοι επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα μεγάλοι και ο όγκος των αποβλήτων αρκετά υψηλός με αποτέλεσμα την ανάγκη κατασκευής μεγάλων αποθηκευτικών δεξαμενών. Επίσης πρέπει να γίνεται προσεκτικά η επιλογή των κατάλληλων μικροοργανισμών για την καλύτερη δυνατή απόδοση του βιολογικού συστήματος, διαδικασία που είναι αρκετά περίπλοκη, ενώ η ανάπτυξη νέων ανασυνδυασμένων βακτηρίων για την αποικοδόμηση των ΥΑΕ, αν και είναι μία από τις δυσκολότερες προκλήσεις θα συμβάλει κατά πολύ στην αποτελεσματικότητα των μεθόδων αυτών.

Ο παρακάτω πίνακας από την βιβλιογραφία παρουσιάζει μερικά αποτελέσματα από την χρήση διάφορων μεθόδων επεξεργασίας ΥΑΕ.





**Πίνακας 18:** Αποτελέσματα επεξεργασίας ΥΑΕ με διάφορες μεθόδους.[177]

Μέθοδος	Αρχικό COD g/L	τ.α.	Μείωση COD %	τ.α.	Μείωση φαινόλων	τ.α.
Μεμβράνες	47,52	39,26	97,7	0,8	98,3	0
Ασβέστης	66,55	36,43	42,6	3,3	72	8,8
Κροκίδωση/Συσσωμάτωση	88,43	29,96	45,9	18,9	64,2	11,1
Ηλεκτροκροκίδωση	29,88	34,09	51,9	16,1	79	17
Αερόβια χώνευση	25,2	5,2	77,2	8,5	79	16,8
Αναερόβια χώνευση	28,9	34,23	68	24,3	54,5	12
Κομποστοποίηση	98,7	12,3	38,2	24,5	83,5	16,3
Ηλεκτρόλυση	67,72	121,8	68,4	23,6	98,1	2,7
Fenton	5,91	5,09	75,3	7,8	50	0
Φώτο-fenton	27	17,4	79,5	18,4	88,3	11,1
Υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση	3,45	0,52	72,5	1,5	98,1	0,6
Οξείδωση με όζον	3,74	4,77	44	24,7	80,7	1,2

## iv) Συνδυασμένες και άλλες μέθοδοι

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις περισσότερες διεργασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων, τα προς επεξεργασία υγρά κλάσματα υπόκεινται σε κάποιου είδους προεπεξεργασία. Αυτό γίνεται, για να τα καταστήσουν κατάλληλα για την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο, είτε αυτή αφορά την αποτοξικοποίησή τους για την ασφαλή τους διάθεση είτε αφορά την ανάκτηση χρήσιμων συστατικών. Είναι λοιπόν σαφές ότι κατά την διαχείριση των ΥΑΕ γίνεται ένας συνδυασμός μεθόδων έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί μια πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση. Με τις συνδυασμένες μεθόδους επιτυγχάνεται είτε βέλτιστη μείωση του ρυπογόνου φορτίου των ΥΑΕ, είτε τα προεπεξεργασμένα κλάσματα αποκτούν καλύτερα χαρακτηριστικά για την διευκόλυνση των μετέπειτα διεργασιών. Σε μερικές δοκιμασμένες συνδυασμένες μεθόδους στην βιβλιογραφία παρουσιάστηκαν τα παρακάτω. Με αρχικό στάδιο φυγοκέντρηση και φιλτράρισμα για την αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών και στην συνέχεια οξείδωση με όζον και τελικά αερόβια επεξεργασία παρατηρήθηκε μείωση του COD κατά 82,5% , ποσοστό ανώτερο από τις δύο βασικές μεθόδους αποτοξικοποίησης μεμονωμένα.[207] Παρόμοια αποτελέσματα στην βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας των ΥΑΕ έχει και η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton. Σε δείγματα ΥΑΕ μέσα από τον τελικό οριζόντιο φυγόκεντρο διαχωριστήρα του ελαιοτριβείου χωρίς περαιτέρω φιλτράρισμα ή εξουδετέρωση του pH, εφαρμόστηκε χημική οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton και στην συνέχεια αερόβια επεξεργασία. Τα αποτελέσματα έδωσαν έως και 70 % μείωση του COD και 90% μείωση των φαινολικών ενώσεων, ενώ διάφορες παραλλαγές στις δοκιμαζόμενες

τεχνικές έδωσαν μείωση του COD από 80-90%.[208] Σε μία άλλη συνδυασμένη μέθοδο με χρήση αντιδραστηρίου Fenton και κροκίδωση-συσσωμάτωση σε ΥΑΕ τα οποία είχαν ουδετεροποιηθεί με χρήση  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  η συνολική μείωση του COD έφτασε μέχρι και το 99,3%.[209] Επεξεργασία ΥΑΕ με υπερδιήθηση, νανοφίλτρα και στην συνέχεια με αντίστροφη ώσμωση αφού είχε προηγηθεί φυγοκέντρωση έδωσε συνολικά μια μείωση του COD έως και 96,2% ενώ η αγωγιμότητα των ΥΑΕ μειώθηκε κατά 94,8 % αποδεικνύοντας και την αφαίρεση των διαλυμένων ιόντων. Παράλληλα από αυτή την μέθοδο μπορεί να γίνει ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων για εμπορική τους χρήση.[210] Μερικά αποτελέσματα χρήσης συνδυασμένων μεθόδων που συγκεντρώθηκαν από την βιβλιογραφία φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.



**Πίνακας 19:** Αποτελέσματα συνδυασμένων μεθόδων[166]

Τύπος επεξεργασίας	Αποτελέσματα	Παρατηρήσεις
Φυσικοχημική κατεργασία	30-50% μείωση COD, 80-95% μείωση COD έπειτα από συνδυασμό φυσικοχημικών τεχνολογιών	Χρησιμοποιήθηκε φυγοκέντρωση, φιλτράρισμα, κροκίδωση-συσσωμάτωση και ρόφηση
Αναερόβια χώνευση	60-80% μείωση COD μετά από ΥΧΠ 2-5 ημερών, έως και 90% μείωση COD με μακρύς ΥΧΠ(25ημερών) ή επιλεγμένων μέσων υποβοήθησης	Προσαρμόστηκε αραίωση και αλκαλικότητα, και απαιτήθηκε προσθήκη θρεπτικών
Αναερόβια χώνευση έπειτα από φυσικοχημική προεπεξεργασία	50-70% μείωση COD, με μέγιστη μείωση έως και 95%. Παραπάνω από 90% μείωση φαινόλων	Μέθοδοι προεπεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν: φιλτράρισμα, κροκίδωση, ρόφηση με κοκκώδη ενεργό άνθρακα, οξείδωση με όζον
Αναερόβια χώνευση έπειτα από αερόβια προεπεξεργασία	Μείωση COD 40-60% κατά την προεπεξεργασία, 60-90% μείωση φαινόλων, μείωση τοξικότητας	Προεπεξεργασία με επιλεγμένα στελέχη αερόβιων μικροοργανισμών
Αερόβια επεξεργασία	58-74% μείωση COD εξαρτώμενη από το οργανικό φορτίο και τους ΥΧΠ, 81-84% με μακρύτερους ΥΧΠ	Τεχνολογίες που περιλάμβαναν ενεργοποιημένη λάσπη και κατασκευασμένους υγροτόπους
Συνδυασμένες βιολογικές διεργασίες	Έως και 90% μείωση COD και παρόμοια ποσοστά μείωσης φαινόλων	Συνδυασμός 2 και 3 σταδίων επεξεργασίας
Συν-Χώνευση (αναερόβια χώνευση μαζί με άλλα λύματα)	75-90% μείωση COD εξαρτώμενη από την αραίωση και την μετεπεξεργασία	Βιολογική επεξεργασία ΥΑΕ με άλλα απόβλητα ( κοπριά χοίρων, λυματολάσπη, αστικά λύματα και απόβλητα σφαγείων
Οξείδωση και προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες (AOPs)	40-60% μείωση του COD κάτω από κανονικές συνθήκες οξείδωσης, 70-99% μείωση του COD κάτω από περίσσεια συγκέντρωσης οξειδωτικού, υπερκρίσιμες συνθήκες ή έπειτα από προεπεξεργασία	Η διεργασία περιλάμβανε Όζον/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Υγρή οξείδωση, Οξείδωση Fenton, ηλεκτροχημική οξείδωση
Συνδυασμένες μέθοδοι	80-99% μείωση COD	Συνδυασμοί οξειδωτικών/βιολογικών διεργασιών, διεργασία μεμβρανών
Κομποστοποίηση	Λίπασμα με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά και δείκτη βλάστησης.	Συν-κομποστοποίηση με αστικά λύματα και άλλα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα

ΥΧΠ: Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής.



Εκτός από τις προαναφερθείσες μεθόδους υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι που εφαρμόζονται στην διαχείριση ΥΑΕ όπως θερμικές και ενζυματικές. Οι θερμικές περιλαμβάνουν την φυσική εξάτμιση που εντοπίζεται στους λάκκους εξάτμισης, την εξαναγκασμένη εξάτμιση, την πυρόλυση την καύση και την απόσταξη. Ο βασικότερος σκοπός της εξάτμισης και της απόσταξης είναι η συμπύκνωση του όγκου των αποβλήτων η οποία φτάνει έως και το 70-75%, ωστόσο τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι απόλυτα και εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η μέθοδος εξαγωγής, η χρονική διάρκεια αποθήκευσης των αποβλήτων κ.α. Οι μέθοδοι αυτές δεν είναι πλήρως αποτελεσματικές καθώς κατά την απόσταξη προκύπτουν κλάσματα με υψηλές συγκεντρώσεις συστατικών που χρίζουν περαιτέρω επεξεργασίας πριν την διάθεσή τους, ενώ η εξάτμιση αφήνει ένα υπόλειμμα με υψηλό οργανικό φορτίο που είναι ακατάλληλο προς απόθεση η καύση του οποίου προκαλεί έντονη αέρια ρύπανση και οι παραγόμενοι υδρατμοί της εξάτμισης προκαλούν αποπνικτική ατμόσφαιρα στην περιοχή που εφαρμόζεται. Από την οικονομική πλευρά όσον αφορά τα ΥΑΕ το κόστος για την εξάτμιση ή την απόσταξη τους είναι αρκετά μεγάλο εξαιτίας των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων και του ακριβού εξοπλισμού καθώς τα ΥΑΕ έχουν τεράστια ποσοστά υγρασίας και διαβρωτικών συστατικών. Όσον αφορά την καύση και την πυρόλυση, αυτές αποτελούν μη αναστρέψιμες μέθοδοι χωρίς να επιτρέπουν περαιτέρω εκμετάλλευση των αποβλήτων. Απαιτούν στάδια προεπεξεργασίας των ΥΑΕ καθώς περιέχουν μεγάλα ποσοστά υγρασίας καθώς και διαχείριση των εκπεμπόμενων ρύπων διεργασίες που είναι οικονομικά απαγορευτικές για τον όγκο των αποβλήτων.[32]

Εκτός από τις κλασικές βιολογικές μεθόδους έχει δοκιμαστεί και η χρήση ενζύμων στην επεξεργασία των ΥΑΕ, ωστόσο τα αποτελέσματα δεν είναι πλήρως ικανοποιητικά. Η χρήση ακινητοποιημένης λακκάσης από τον μύκητα *L. Edodes* μείωσε σημαντικά το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο ωστόσο ο αποχρωματισμός δεν ήταν επαρκής. Η υπεροξειδάση της λιγνίνης από τον μύκητα *P. Chrysosporium* έδωσε καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων αλλά και στον αποχρωματισμό.[191] Η ενζυματική διαχείριση των ΥΑΕ βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο και πολλά απτά συμπεράσματα της αποδοτικότητάς της δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία.



### 3.2.3 Οικονομική σκοπιά

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες που καθορίζουν την εφαρμοστικότητα μιας διεργασίας διαχείρισης αποβλήτων είναι η οικονομική βιωσιμότητα του εγχειρήματος. Έτσι δεν αρκεί μόνο να είναι αποτελεσματική στην αντιμετώπιση του προβλήματος, περιβαλλοντικά ασφαλή και κοινωνικά αποδεκτή αλλά και οικονομικά επιτρεπτή. Η πιο συμφέρουσα μέθοδος για τους ιδιοκτήτες των ελαιοτριβείων είναι η απλή εναπόθεσή τους είτε σε υδάτινους αποδέκτες είτε σε λάκκους εξάτμισης συνήθως με ελάχιστη και αναξιόπιστη προεπεξεργασία. Ωστόσο αυτή μέθοδος δεν πληροί όλους τους παραπάνω κανόνες. Εκτός των άλλων το νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης αποβλήτων ελαιοτριβείων αυστηροποιείται τα τελευταία χρόνια, οπότε και αυτό αποτελεί έναν περιοριστικό παράγοντα. Πέραν όλων αυτών, δεν έχει προταθεί μια ολοκληρωμένη εναλλακτική οικονομική μέθοδος διαχείρισης των ΥΑΕ, με αποτέλεσμα οι μέχρι τώρα προτεινόμενες να μην μπορούν να υιοθετηθούν από τα μεμονωμένα μικρής και μεσαίας δυναμικότητας ελαιοτριβεία λόγω του υψηλού λειτουργικού και κεφαλαιουχικού κόστους. Συνήθως στην οικονομική ανάλυση των μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων το λειτουργικό κόστος και τα έσοδα εκμετάλλευσης υπολογίζονται συναρτήσει της αποδοτικότητας της μονάδας στην μετατροπή ενός βασικού ρυπογόνου παράγοντα. Όσον αφορά τα απόβλητα ελαιοτριβείου αυτά υπολογίζονται παρακάτω για κάθε kg COD που μειώνεται από τα ΥΑΕ. Η επεξεργασία ΥΑΕ με μεμβράνες διαχωρισμού μπορεί να αποτελέσει μια οριακά βιώσιμη οικονομικά μέθοδο, εάν εξασφαλιστεί η εκμετάλλευση των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται σε αυτά καθώς και των θρεπτικών συστατικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε λιπάσματα. Το συνολικό κέρδος από μια τέτοια διαδικασία υπολογίζεται ως και 0,25€ / kg COD που μειώνεται. Ο ασβέστης που χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν χημικό προεπεξεργασίας των ΥΑΕ έχει ένα κόστος περίπου κατά μέσο όρο 130€ / τόνο και έτσι απαιτούνται περίπου 0,2€ / kg COD που μειώνεται. Όσον αφορά την κροκίδωση-συσσωμάτωση τα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις διεργασίες είναι γενικά ακριβότερα από τον ασβέστη ωστόσο παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα, έτσι απαιτούνται περίπου 0,1€ / kg COD που μειώνεται. Στην ηλεκτροκροκίδωση από την άλλη μεριά το μεγαλύτερο κόστος οφείλεται στην κατανάλωση ενέργειας, διεργασία κατά την οποία έχει υπολογιστεί ότι απαιτούνται περίπου 30 kWh/m<sup>3</sup>. Επομένως το κόστος ανά kg COD που μειώνεται υπολογίζεται από

την τιμή της κιλοβατώρας που ισχύει σε κάθε κράτος. Η οξειδωση με αντιδραστήριο Fenton είναι αρκετά ακριβή καθώς το υπεροξειδίο του υδρογόνου έχει υψηλή τιμή και έτσι το κόστος ανά kg COD που μειώνεται είναι περίπου 2,6€. Για την φώτο-Fenton το κόστος μειώνεται σημαντικά όντας 0,165 € / kg COD που μειώνεται. Η υπερκρίσιμη υγρή οξειδωση έχει κόστος 14,08 €/m<sup>3</sup> και συνολικά απαιτούνται 5,5€ / kg COD που μειώνεται. Η οξειδωση με όζον βασίζεται και αυτή στην κατανάλωση ενέργειας και έχει υπολογιστεί ότι απαιτούνται 22.5 kWh / kg COD που μειώνεται, οπότε το κόστος εξαρτάται από την τιμή της κιλοβατώρας στην περιοχή που εφαρμόζεται. Σε ότι αφορά τις βιολογικές διεργασίες η αερόβια αποτοξικοποίηση κοστίζει 8.78 €/m<sup>3</sup> και τελικά 0,45€ / kg COD που μειώνεται. Η αναερόβια χώνευση μαζί με τον συνυπολογισμό του εκμεταλλευόμενου βιομεθανίου που παράγεται κοστίζει περίπου 5.92 €/m<sup>3</sup> που εκφράζεται σε 0,3 € / kg COD που μειώνεται. Η κομποστοποίηση που αποτελεί και αυτή μια αερόβια διεργασία κοστίζει περίπου 0.0377 €/kg αποβλήτων που επεξεργάζεται. Επίσης σημαντικό ρόλο στον υπολογισμό του κόστους παίζει και το είδος των αποβλήτων που χρησιμοποιούνται καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα ΥΑΕ συν-κομποστοποιούνται με άλλα απόβλητα. Επιπλέον ο υπολογισμός του κέρδους επηρεάζεται και από την ποιότητα του παραγόμενου λιπάσματος καθώς και την εμπορική του αξία. Μια τυπική τιμή εσόδων για την κομποστοποίηση ΥΑΕ είναι περίπου 4.37 € /kg COD που μειώνεται για κόστος περίπου 0.0754 €/kg ΥΑΕ που επεξεργάζονται. Οι παραπάνω τιμές είναι ενδεικτικές και αφορούν προσεγγίσεις που έγιναν από την βιβλιογραφία. Ενδεχομένως τα ποσά αυτά να μεταβάλλονται από περίοδο σε περίοδο και περιοχή σε περιοχή σίγουρα όμως προσφέρουν μια αναλογική σύγκριση κόστους μερικών μεθόδων επεξεργασίας ΥΑΕ. Από αυτές η πιο κερδοφόρα με μεγάλη διαφορά είναι η κομποστοποίηση και ακολουθεί ο διαχωρισμός με μεμβράνες ενώ οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν υπερκρίσιμες συνθήκες και ακριβά μέσα οξειδωσης αποτελούν τις πιο κοστοβόρες μεθόδους ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες παρουσιάζουν προσιτά λειτουργικά κόστη.[177]



## Κεφάλαιο 4

### 4.1 Συμπεράσματα

Η διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων και ιδιαίτερος των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου, αποτελεί ακόμη και σήμερα μια μεγάλη πρόκληση. Το βασικότερο πρόβλημα έγκειται στο μεγάλο ρυπογόνο φορτίο των ΥΑΕ, σε αρκετούς τεχνοοικονομικούς περιορισμούς, καθώς επίσης και στην έλλειψη κεντρικής οργάνωσης και εποπτείας. Στην παρούσα εργασία αναφέρθηκαν όλοι οι πιθανοί τρόποι επεξεργασίας και διάθεσης αυτών των αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων των ήδη εφαρμοζόμενων μεθόδων αλλά και αυτών που δοκιμάζονται σε εργαστηριακό ή πιλοτικό επίπεδο που έχουν όμως ανερχόμενη δυναμική. Παρά του ότι η πλειονότητα αυτών είναι τεχνολογικά επιτυχής στην αντιμετώπιση του προβλήματος, υστερούν συνήθως στο οικονομικό σκέλος. Το λειτουργικό και εξοπλιστικό κόστος που απαιτείται συνήθως είναι απαγορευτικό για τα διεσπαρμένα μικρού μεγέθους ελαιοτριβεία ενώ παράλληλα το κόστος μεταφοράς σε κεντρικές μονάδες επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα μεγάλο. Η εποχικότητα του ζητήματος και η ανεκτικότητα της πολιτείας κράτησε την αναζήτηση μιας αποτελεσματικής μεθόδου διαχείρισης των ΥΑΕ αρκετά πίσω. Παράλληλα οι ήδη υπάρχουσες διεργασίες διαχείρισης αστικών και βιομηχανικών λυμάτων δεν προσφέρουν ολοκληρωτικά αποτελέσματα στην διαχείριση αυτών των αποβλήτων και έτσι δεν μπορούν να εφαρμοστούν καθολικά, εντείνοντας την ανάγκη εύρεσης επιτυχούς λύσης. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο, τα ΥΑΕ έχουν αναγνωριστεί όχι μόνο ως ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα διαχείρισης αλλά και ως ένα ζήτημα εμπορικής εκμετάλλευσης χάρις των ποικίλων ευεργετικών φυτικών συστατικών που περιέχουν.

Η αξιοποίηση των παραπροϊόντων των ελαιοτριβείων και ειδικότερα των αποβλήτων τους απαιτεί την εκμετάλλευση πολλών συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Παρά τις δεκάδες μελέτες που αναφέρονται και τα εν δυνάμει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματά τους, η έρευνα σχετικά με πιθανές μεθόδους αξιοποίησής τους, συμπεριλαμβανομένων όλων των συστατικών από τα μεγαλύτερης αξίας (αντιοξειδωτικά, αντικά, αντικαρκινικά), μέχρι και τα σχετικώς μικρότερης αξίας (λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικά και ζωοτροφές) δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμη. Είναι σαφές ότι η επίτευξη ενός επαρκούς επιπέδου εκμετάλλευσης αυτών των αποβλήτων εξαρτάται από τον βαθμό αξιοποίησή τους, καθώς η εύρεση αγορών



των παραπροϊόντων θα συμβάλει στην αύξηση της αξίας όλων των παραγόμενων αποτελεσμάτων. Πρακτικά, για να θεωρηθεί πλήρης η εκμετάλλευση των παραπροϊόντων της ελαιοπαραγωγής όλες οι αναφερόμενες μέθοδοι ανάκτησης χρήσιμων υλικών πρέπει να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά μεταξύ τους και όχι μεμονωμένα. Είναι ύστατης σημασίας η αξιολόγηση των οικονομικών συνθηκών, προκειμένου να επιτευχθεί η αναπαραγωγισιμότητα των μεθόδων η ανάπτυξη τους σε μεγάλη κλίμακα και η δημιουργία ασφαλών προϊόντων. Όπως έχει αναφερθεί πολλάκις, τα παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων αποτελούν μια ενδιαφέρουσα πηγή φυτοχημικών συστατικών και φυσικών αντιοξειδωτικών. Για το λόγο αυτό, αν η ανάκτηση και η παραγωγή νέων προϊόντων από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελέσει μια επιτυχή διαδικασία τόσο από άποψη απόδοσης όσο και από άποψη βιωσιμότητας, τότε αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική στην διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, ενώ παράλληλα θα ενισχυθεί και η ανταγωνιστικότητα του κλάδου της ελαιοκομίας καθώς θα επεκταθεί στους κλάδους της φαρμακοβιομηχανίας της βιομηχανίας τροφίμων και της βιομηχανίας καλλυντικών.

Κατά συνέπεια η επόμενη μέρα στην διαχείριση των αποβλήτων πρέπει να βασιστεί στην δημιουργία του καταλληλότερου μίγματος μεθόδων αποτοξικοποίησης, διάθεσης και αξιοποίησης των ΥΑΕ ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες της κάθε περιοχής. Έτσι θα εξασφαλιστεί η επιτυχής αντιμετώπιση του προβλήματος και η εν δυνάμει κερδοφορία των εγχειρημάτων αυτών σε κάθε περίπτωση. Σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε σε αυτή την εργασία και σε συνδυασμό με την συσσωρευμένη εμπειρία που έχει αποκτηθεί στον τομέα της διαχείρισης των ΥΑΕ παρουσιάζονται παρακάτω μερικά γενικά συμπεράσματα και κάποιες προτάσεις με σκοπό να αποτελέσουν κατευθυντήριες γραμμές για τον σχεδιασμό των κατάλληλων μεθόδων διαχείρισης και την κατεύθυνση της έρευνας.

- Η διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, πολλές φορές εκτός από αρκετά δύσκολη είναι και ακατόρθωτη, μιλώντας για τα μικρού μεγέθους ελαιοτριβεία και αυτά που βρίσκονται σε περιοχές που περιορίζουν τις διαθέσιμες επιλογές. Τα απομακρυσμένα ελαιοτριβεία μικρής δυναμικότητας όπου οι παραγόμενοι όγκοι αποβλήτων είναι σχετικά μικροί μπορούν να αποθέτουν τα ΥΑΕ σε αρκετά μεγάλες δεξαμενές ή λάκκους εξάτμισης. Ο όγκος τους επιτρέπει συνήθως την έγκαιρη εξάτμιση και την αποκατάσταση των χαρακτηριστικών του εδάφους έως την επόμενη σεζόν παραγωγής. Σε αυτή την περίπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν και απλές τεχνικές για την αντιμετώπιση του βασικότερου προβλήματος που είναι





αυτό της οσμής, όπως με προσθήκη ασβέστη ή ζεόλιθου. Αυτό κρίνεται αναγκαίο ιδιαίτερος σε χώρες όπως η Ελλάδα, όπου υπάρχουν δραστήριοι οικισμοί και τουριστικοί και αρχαιολογικοί χώροι στο μεγαλύτερο μέρος της επικράτειάς της. Ο μεγαλύτερος περιορισμός της μεθόδου αυτής είναι οι κλιματικές συνθήκες καθώς αν δεν επικρατούν ξηρά καλοκαίρια η αποτελεσματικότητα της αμφισβητείται. Σε αυτή την περίπτωση όπως και στην περίπτωση των ελαιοτριβείων πλησίον αστικών ή οικιστικών περιοχών, κρίνεται αναγκαία η μεταφορά των αποβλήτων σε κεντρικές μονάδες διαχείρισης.

- Για την αποφυγή μόνιμης ρύπανσης των οικοσυστημάτων που δέχονται τα ΥΑΕ ως τελικοί αποδέκτες, θα πρέπει να λαμβάνονται μέτρα μερικής αποτοξικοποίησης και περιορισμού των βλαβερών συστατικών. Επιπλέον θα μπορούσε να εφαρμοστεί μια κυκλική μέθοδος κατά την οποία τα ελαιοτριβεία θα διαθέτουν παραπάνω από έναν λάκκο εξάτμισης χρησιμοποιώντας έναν το χρόνο και έτσι θα δίνεται η χρονική δυνατότητα βέλτιστης επαναφοράς του εδάφους. Αυτό ωστόσο απαιτεί την κατάληψη μεγάλων εκτάσεων που συνήθως είτε δεν υπάρχουν είτε δεν είναι κατάλληλες είτε δεν προβλέπονται για τέτοιες εφαρμογές.
- Οι περιβαλλοντικές ιδιαιτερότητες κάθε περιοχής όπως η διαθεσιμότητα του νερού κ.α., θα πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά υπόψη στην επιλογή και λειτουργία των διαθέσιμων τεχνολογιών παραγωγής ελαιόλαδου. Καθαρότερες μέθοδοι παραγωγής πρέπει να υιοθετούνται όπου είναι επιτρεπτό.
- Τα κράτη στα οποία δραστηριοποιούνται τα ελαιοτριβεία πρέπει να εφαρμόσουν στοχευμένες πολιτικές που θα συνυπολογίζουν την γενικώς χαμηλή οικονομική δραστηριότητα των μικρής δυναμικότητας ελαιοτριβείων. Το νομικό πλαίσιο που αφορά την διαχείριση των ΥΑΕ θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα αυστηρό για τα μεγάλης δυναμικότητας ελαιοτριβεία, ενώ για τα υπόλοιπα θα πρέπει να προβλέπονται μέτρα τεχνοεπιστημονικής και οικονομικής βοήθειας έτσι ώστε να εξασφαλίζεται παντού η ασφαλή τους διάθεση σε όρους επιτρεπτών περιβαλλοντικών ορίων.
- Θα πρέπει να εξεταστεί σοβαρά η καθολική μετατροπή των ελαιοτριβείων παραγωγής σε ελαιοτριβεία δύο φάσεων. Ωστόσο, παρόλο που δεν παράγουν σχεδόν καθόλου υγρά απόβλητα, δημιουργούν ένα καινούργιο σχετικά απόβλητο με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Κατατάσσεται στα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων όμως δεν μπορεί να επεξεργαστεί στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις των

πυρηνελουργείων, λόγω της υψηλής υγρασίας που περιέχει και άλλων χαρακτηριστικών. Έτσι δεν μπορεί να θεωρηθεί ευκολότερο στην διαχείριση και ασφαλέστερο στην απόρριψή του. Για να γίνει η αναφερόμενη μετατροπή και να εξαλειφθούν τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούν τα ελαιοτριβεία πρέπει να εξασφαλιστεί η εύρεση μιας περιβαλλοντικά ασφαλούς και οικονομικά επιτρεπτής λύσης στην διαχείριση του νέου αυτού αποβλήτου. Μόνο τότε η αλλαγή στην μέθοδο παραγωγής από τα πιεστήρια και τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων σε ελαιοτριβεία δύο φάσεων μπορεί να θεωρηθεί ως θεμιτή λύση.

- Οι βιολογικές διεργασίες παρά του ότι είναι αρκετά αποτελεσματικές δεν είναι ιδιαίτερα οικονομικές. Εξάλλου, είναι πάντα απαραίτητη η εφαρμογή μερικών διεργασιών προεπεξεργασίας και προετοιμασίας των αποβλήτων για να καταστούν κατάλληλα προς βιολογική επεξεργασία. Επιπλέον δεν αποτελούν ολοκληρωτικές μέθοδοι διαχείρισης για τα ΥΑΕ, καθώς η παραγόμενη λάσπη των αερόβιων διαδικασιών συνήθως χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας ενώ οι αναερόβια επεξεργασία από την άλλη αποτελεί μια πολύ εξεζητημένη μέθοδο που απαιτεί κατάλληλο προσωπικό που δεν διατίθεται εύκολα.
- Εξετάζεται η δημιουργία υπερ-μεγάλης δυναμικότητας ελαιοτριβείων. Τα ελαιοτριβεία αυτά θα έχουν την δυνατότητα να απορροφήσουν όλη την παραγωγή με αποτέλεσμα την άμεση συγκέντρωση όλου του παραγόμενου όγκου αποβλήτων σε μία υπερμονάδα. Αυτό θα περιορίσει στο ελάχιστο το περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων καθώς οποιαδήποτε μέθοδος επεξεργασίας εφαρμοστεί καθίσταται αυτομάτως οικονομικά εφικτή λόγω της μεγάλης δυναμικότητας των μονάδων που θα σχεδιαστούν. Το εγχείρημα αυτό ωστόσο, έχει φανατικούς αντιτιθέμενους που υποστηρίζουν ότι θα αλλοιωθεί η ποιότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου, ενώ βρίσκει επίσης απέναντι τους μικροελαιοκτήμονες που δεν προτίθενται να αλλάξουν τον τρόπο παραγωγής του ελαιόλαδού τους.

Συμπεραίνεται λοιπόν πως δεν υπάρχει αυτή την στιγμή λύση που μπορεί να αποτελέσει πανάκεια στην αντιμετώπιση του προβλήματος της διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων και ειδικότερα του υγρού κλάσματος. Για το λόγο αυτό, οι μέθοδοι που θα εφαρμόζονται θα πρέπει να είναι περιβαλλοντικά φιλικές, οικονομικά προσιτές και κοινωνικά αποδεκτές, όλες με γνώμονα την εξασφάλιση της βιωσιμότητας του κλάδου της



ελαιοκομίας, η οποία αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ελληνικής κληρονομιάς. Συγκεκριμένα θα πρέπει:

- ✓ Να εξασφαλίζεται η σωστή προσωρινή αποθήκευση και μεταφορά των ΥΑΕ κατά την ελαιοπαραγωγική περίοδο.
- ✓ Να εξετάζεται η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του νερού μετά από διεργασίες που σκοπεύουν στην απομάκρυνσή του από τα απόβλητα.
- ✓ Να εξετάζεται η ανάκτηση των χρήσιμων συστατικών ειδικότερα αυτών με την μεγαλύτερη αξία, όπως των φαινολικών ενώσεων.
- ✓ Να εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης των ΥΑΕ ως υλικό προς βιολογική επεξεργασία.
- ✓ Να μελετάται η πιθανότητα συν-κομποστοποίησης των αποβλήτων με απόβλητα άλλων βιομηχανικών ή μη, δραστηριοτήτων.
- ✓ Να εξαντλείται η πιθανότητα δημιουργίας οικονομικών μονάδων διαχείρισης ΥΑΕ αμέσως μετά την παραγωγή τους στο ελαιοτριβείο.
- ✓ Να εξετάζονται συνεχώς οι περιβαλλοντικοί δείκτες στις περιοχές όπου πραγματοποιείται η τελική ή προσωρινή διάθεση των ΥΑΕ.

Κλείνοντας, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα απόβλητα των ελαιοτριβείων δεν πρέπει να θεωρούνται ως ένα μεγάλο περιβαλλοντικό ζήτημα, αλλά ως μια πιθανή πηγή κέρδους. Οι τεχνολογίες για την μετατροπή τους από απλά απόβλητα σε χρήσιμα προϊόντα πολλαπλής προστιθέμενης αξίας υπάρχουν και συνεχίζουν να εξελίσσονται, αυτό που απομένει είναι η βελτίωση της αποδοτικότητάς τους σε οικονομικούς και περιβαλλοντικούς όρους.

## Κεφάλαιο 5

### 5.1 Βιβλιογραφία

- [1] Fedeli, E. (1997). Lipids of Olives. *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*. Academic Press, Oxford, pp. 57-74.
- [2] Kiritsakis, A. (1990). Deterioration of Olive Oil. In: Olive Oil. A. Kiritsakis (Ed). AOCS PRESS, Champaign, Illinois. pp 13-15, 104-127
- [3] Ευάγγελος Κωνσταντίνος, Ζήκος, Διδακτορική διατριβή με τίτλο: Μελέτη των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ελαιόλαδου όπως επηρεάζονται από την καλλιέργεια της ελιάς και τη διαδικασία εξαγωγής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, 2017.
- [4] Εγκυκλοπέδια, Πάπυρος Λαρούς Μπριτάνικα, Τόμος 22, 1996.
- [5] [www.prosodol.gr](http://www.prosodol.gr)
- [6] Μαρίνα, Γεωργαλάκη, Διδακτορική διατριβή με τίτλο: Ενζυμικές δράσεις στις ελιές και το ελαιόλαδο, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, 1999.
- [7] Απόστολος, Αγάλιας, Διδακτορική διατριβή με τίτλο: Μελέτη της χημικής σύστασης και διερεύνηση του βιολογικού ρόλου των δραστικών συστατικών προϊόντων και υποπροϊόντων της ελαιουργίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φαρμακευτικής, 2006.
- [8] Boskou, D. (1996), Olive Oil Composition. *Olive Oil Chemistry and Technology*. Champaign, Illinois. 117, pp. 55-83.
- [9] Μπαλατσούρας, Γ.Δ. (1997)., “Σύγχρονη Ελαιοκομία (Το Ελαιόδεντρο – Το Ελαιόλαδο- Η επιτραπέζια Ελιά)” Τόμος Δεύτερος. Το Ελαιόλαδο. Αφοί Φραγκούδη Ο.Ε. (Εκδ.) Αθήνα.
- [10] Inglese, P., Famiani, F., Galvano, F., Servili, M., Esposito, S., & Urbani, S.(2010) Factors Affecting Extra-Virgin Olive Oil Composition. *Horticultural Reviews*, 38, 83-147.
- [11] IOC. (2013c). International Olive Council: Trade standard applying to olive oils and olive-pomace oils COI/T. 15/NC N° 3/Rev. 7. May 2013.
- [12] <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures>
- [13] Luis Rallo, Concepcion M. Diez, Ana Morales-Sillero, Hristofor Miho, Feliciano Priego-Capote, Pilar Rallo. (2018, March). Quality of olives: A focus on agricultural preharvest factors. *Scientia Horticulturae*, Volume 233, pages 491-509.

- [14] Civantos Lopez-Villalta, L., Pastor (1996) International Olive Oil Council (IOOC) Production techniques (World Encyclopedia, IOOC, Madrid, Spain), pp 147-194.
- [15] Vossen, P. (2007, August). Olive Oil: History, Production, and Characteristics of the World's Classic Oils. *HortScience*, 42(5): 1093-1100.
- [16] Tous, J.M., Romero, A., Plana, J., Baiges, F. (1999). Planting density trial with 'Arbequina' olive cultivar in Catalonia (Spain). Proc.3<sup>rd</sup> ISHS Symp. On Olive Growing. Acta Hort 474:177-180.
- [17] Vossen, P.M. (2002) Super-high-density olive oil production. OLINT Magazine [special English edition] 1:17-23.
- [18] Vossen, P.M., Connell, J.H., Klonsky, K., Livingstone, P. (2004) Samples costs to establish a super-high-density olive orchard and produce oil-Sacramento Valley (University of California Cooperative Extension Division of Agriculture and Natural Resources, Oakland, CA.)
- [19] Ευαγγελία, Αγγελή, Διπλωματική εργασία με τίτλο: Αποτύπωση της υφιστάμενης διαχείρισης αποβλήτων από Βιομηχανικές Μονάδες Παραγωγής Ελαιιάδου και Επεξεργασίας Γάλακτος-Δυνατότητες αξιοποίησης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών, 2014.
- [20] Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D. (2002) Influence of olive oil processing on virgin olive quality. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 104:587-601.
- [21] Di Giovacchino, L, Costantini, N., Ferrante, M.L., Serraiocco, A (2002) Influence of malaxation time of olive paste on oil extraction yields, chemical, and organoleptic characteristics of virgin olive oil obtained by centrifugal decanter. *Grasas Aceites.* 53:179-186.
- [22] Vlyssides A.G., Loizides M. & Karlis P.K. (2004) Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production* 12: 603-611.
- [23] Σοφία Ντόλια, Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων, Ανασκόπηση Ερευνών και Προβλήματα. Πανεπιστήμιο Πειραιά. Αθήνα, 2006
- [24] Kapellakis, I.E. (2006), Olive mill wastewater management in rivers basins: A case study in Greece. *Agricultural Water Management.* 82(3): p. 354-370.
- [25] ΣΥΒΙΛΛΑ ΕΠΕ (2007), ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΘΕΣΗΣ



- [26] TDC Olive-Oil, «Διαχείριση Αποβλήτων». Πρόγραμμα Ε.Ε. «FOOD-CT-2004-505524»
- [27] M. Avraamides, D. Fatta, Recourse. (2008). Consumption and emissions from olive oil production: a life cycle inventory case study in Cyprus, *Journal of Cleaner Production* 16: p.809-821
- [28] Gonzalez, M. D., Moreno, E., Quevedo, J., and Ramos, A. (1990). Studies on antibacterial activity of waste waters from olive oil mills (alpechin): Inhibitory activity of phenolic and fatty acids. *Chemosphere* 20: 432.
- [29] Nuri Azbar, Abdurrahman Bayram, Ayse Filibeli, Aysen Muezzinoglu, Fusun Sengul, Adem Ozer,(2004) A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production, *Taylor & Francis* 34: 209-247.
- [30] Μπαλατσούρας Γ., (1997), Το Ελαιόλαδο – Τόμος Δεύτερος
- [31] Aktas E.S., Impre S. & Ersoy L. (2001). TECHNICAL NOTE – Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research* 35 (9): 2336-2340
- [32] Niaounakis, M. and C.P. Halvadakis (2004). Olive-Mill Waste Management: Literature review and Patent Survey. Typothito – George Dardanos Publications, Athens, Greece.
- [33] Kavroulakis N, Ntougias S. (2011). Bacterial and  $\beta$ -proteobacterial diversity in *Olea europaea* var. *mastoidis*- and *O.europaea* var. *koroneiki*-generated olive mill wastewaters: influence of cultivation and harvesting practice on bacterial community structure. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 27(1): 57–66.
- [34] Tsiamis G, Tzagkaraki G, Chamalaki A, et al. (2012). Olive-mill wastewater bacterial communities display a cultivar specific profile. *Current Microbiology*. 64(2): 197–203.
- [35] Spyridon Ntougias, Kostas Bourtzis, and George Tsiamis. (2013). The Microbiology of Olive Mill Wastes, *BioMed Research International*.
- [36] Brugère J-F, Mihajlovski A, Missaoui M, Peyret P. (2009). Tools for stools: the challenge of assessing human intestinal microbiota using molecular diagnostics. *Expert Review of Molecular Diagnostics*. 9(4): 353–365.
- [37] Sinigaglia M, Di Benedetto N, Bevilacqua A, Corbo MR, Capece A, Romano P. (2010). Yeasts isolated from olive mill wastewaters from southern Italy: technological characterization and potential use for phenol removal. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 87(6): 2345–2354.



- [38] Romo-Sánchez S, Alves-Baffi M, Arévalo-Villena M, Úbeda-Iranzo J, Briones-Pérez A. (2010). Yeast biodiversity from oleic ecosystems: study of their biotechnological properties. *Food Microbiology*. 27 (4): 487–492.
- [39] Millán B, Lucas R, Robles A, García T, de Cienfuegos GA, Gálvez A. (2000). A study on the microbiota from olive-mill wastewater (OMW) disposal lagoons, with emphasis on filamentous fungi and their biodegradative potential. *Microbiological Research*. 155(3): 143–147.
- [40] Mann J, Markham JL, Peiris P, Nair N, Spooner-Hart RN, Holford P. (2010). Screening and selection of fungi for bioremediation of olive mill wastewater. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 26(3): 567–571.
- [41] Obied HK, Bedgood DR, Jr., Prenzler PD, Robards K. (2007). Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. *Food and Chemical Toxicology*. 45(7): 1238–1248.
- [42] Venieri D, Rouvalis A, Iliopoulou-Georgudaki J. (2010). Microbial and toxic evaluation of raw and treated olive oil mill wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 85 (10): 1380–1388.
- [43] Saez L, Perez J, Martinez J. (1992). Low molecular weight phenolics attenuation during simulated treatment of wastewaters from olive oil mills in evaporation ponds. *Water Research*. 26(9): 1261–1266.
- [44] Ben Sassi A, Boularbah A, Jaouad A, Walker G, Boussaid A. (2006). A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry*. 41(1): 74–78.
- [45] Karpouzas DG, Ntougias S, Iskidou E, et al. (2010). Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities. *Applied Soil Ecology*. 45(2): 101–111.
- [46] Greco G, Jr., Colarieti ML, Toscano G, Iamarino G, Rao MA, Gianfreda L. (2006). Mitigation of olive mill wastewater toxicity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 4(18):6776–6782.
- [47] Peixoto F, Martins F, Amaral C, Gomes-Laranjo J, Almeida J, Palmeira CM. (2008). Evaluation of olive oil mill wastewater toxicity on the mitochondrial bioenergetics after treatment with *Candida oleophila*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 70(2): 266–275.



- [48] Hanifi S, El Hadrami I. (2009). Olive mill wastewaters: diversity of the fatal product in olive oil industry and its valorisation as agronomical amendment of poor soils: a review. *Journal of Agronomy*. 8(1):1–13.
- [49] Piotrowska A, Iamarino G., Rao M.A & Gianfreda L. (2005) Short-term effects of olive oil mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil. *Soil Biology & Biochemistry* 1-11.
- [50] Karaouzas I, Skoulikidis NT, Giannakou U, Albanis TA. (2011). Spatial and temporal effects of olive mill wastewaters to stream macroinvertebrates and aquatic ecosystems status. *Water Research*. 45(19): 6334–6346.
- [51] Guy Beaufoy, (2000), THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF OLIVE OIL PRODUCTION IN THE EUROPEAN UNION: PRACTICAL OPTIONS FOR IMPROVING THE ENVIRONMENTAL IMPACT, European Forum.
- [52] Rana G., Rinaldi M. & Introna M. (2003) Volatilization of substances after spreading olive oil waste water on the soil in a Mediterranean environment. *Agriculture, Ecosystems and Environments*. 96: 49-58.
- [53] Σταυρούλα Γκασιάμη, Διπλωματική εργασία με τίτλο: ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ – ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ , Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Αθήνα, 2017.
- [54] Mekki A, Dhouib A, Sayadi S. (2006). Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiological Research*. 161(2): 93–101.
- [55] Demicheli, M., and Bontoux, L. (1996) Survey current activity on the valorization of by-products from the olive oil industry. European Commission Joint Research Centre, Final Report
- [56] FAIR CT96–1420, (2000). Annex 2 Final report, Improlive, investments of treatment and validation of liquid– solid waste from the two phase olive oil extraction.
- [57] Bayram, A., and Dumanoglu, Y. Evaluation of prina as fuel .Proc. First Int. Symp. Environmental Problems in Olive Oil Production and Solutions 7–9, (2002, June). N. Azbar, N. Vardar, M. Akin and I. Cevilan (eds.), Balikesir University, Balikesir, Turkey.
- [58] Bonazzi, M. (1996). Euro-Mediterranean policies and olive oil: Competition or job sharing. Executive Summary. EUR 17270 EN Seville.





- [59] Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bordiu A., Dupuy de Lome E. & Murillo J.M., (1996). Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. *Biodeterioration & Biodegradation*. 38, 215-225
- [60] Vasso Oreopoulou, (2007). Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry, Athens.
- [61] Fiestas Ros de Ursinos J.A & Borja- Padilla R. (1996) Biomethanization. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 145 - 153.
- [62] Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Lavorgna, M., Parrella, A., and Temussi, F. (2004). Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using A Chemical And Biological Approach. *J. Agric. Food Chem.* 51:5151.
- [63] Κυριακόπουλος Χ., Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: Η αποδόμηση των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων μετά από εφαρμογή τους στο έδαφος, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005.
- [64] Zervakis G. & Balis C. (1996). Bioremediation of olive mill wastes water through the production of fungal biomass. In: Royse D. (ed.) *Proceedings of the Second International Conference on Mushrooms Biology and Mushrooms Products*, 311-323s
- [65] Χαράλαμπος Κάλφας Δ. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού, Πανεπιστήμιο Πατρών 2007.
- [66] Aktas, E. S., Imre, S., and Ersoy, L. (2001) Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Res.*, 35:2336.
- [67] Rozzi, A., and Malpei, F., (1996). Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents. *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 34:237.
- [68] Sierra, J., Martn, E., Montserrat, G., Cruaras, R., and Garau, M. A., (2001). Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *Sci. Total Environ*, 279(1–3):207.
- [69] Improlive 2000: Improvements of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phase olive oil extraction, EU Project FAIR CT961420.
- [70] Caputo, A. C., Scacchia, F., and Pelagagge, P. M., (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions, *Applied Thermal Engineering*, 23:197.

- [71] Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C., and Vincieri, F. F., (2001). Polyphenolic Content in olive Oil waste waters and related olive samples, *J. Agric. Food Chem.*, 49:3509.
- [72] Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., and Ozer, A., (2004). A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 34:209
- [73] Lesage-Meesen, L., Navarro, D., Maunier, S., Sigoillot, J. C., Lorquin, J., Delattre, M., Simon, J-L., Asther, M., and Labat, M., (2001). Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chem.*, 75:501.
- [74] Stefanoudaki-Katzouraki, E., and Koutsaftakis, A., (1994). Characteristics of waste of two- and threephase olive oil mills, in: Proc. Of Int. Symposium, Geot. I.Ch. Of Greece, Sitia, Crete, Greece, pp. 19–25.
- [75] Regional Activity Centre for Cleaner Production (RAC/CP) Mediterranean Action Plan (2001). Pollution Prevention in olive oil production, Regional Activity Centre for Cleaner Production (RAC/CP) C/ París, 184 – 3<sup>a</sup> planta 08036 Barcelona (Spain).
- [76] Arienzo M., Capasso R. (2000). Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound mainly to the organic polymeric fraction, *Journal of agricultural and food chemistry*. 48(4): 1405-10.
- [77] H. Ouazzane, F. Laajine, M. El Yamani, J. El Hilaly, Y, Rharrabti, M-Y. Amarouch, D. Mazouzi, (2017). Olive Mill Solid Waste Characterization and Recycling opportunities: A review. *Journal of Material and Enviromental Sciences*, 8(8): 2633-2650.
- [78] Μαρία Λοϊζίδου, ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΠΟΛΙΤΙΚΗ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2006.
- [79] Oktav E., Sengul F., A study on treatability of olive mill wastewaters, Proceedings of Industrial Pollution Symposium, pp. 51–58, Istanbul Technical University, 2000.
- [80] Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., and Torrisi, L. (1999). Integrated treatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Water Sci. Technol.*, 40(1): 347–355.
- [81] Beccari, M., Majone, M., Papini, M. P., and Torrisi, L. (2001). Enhancement of anaerobic treatability of olive oil mill effluents by addition of Ca(OH)<sub>2</sub> and bentonite without intermediate solid/liquid separation. *Water Sci. Technol.*, 43(11): 275–282,

- [82] Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., and Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.*, 49(4): 1873.
- [83] Ebrahiem E. Ebrahiem, Mohammednoor N. Al-Maghrabi, Ahmed R. Mobraki. (2017). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology, *Arabian Journal of Chemistry* 10(2): pp. S1674 – S1679.
- [84] Iza, J., Colleran, E., Paris, M. J., and Wu, W. M. (1991). International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters: Summary papers. *Water Sci. Technol.*, 24(8): 1–16.
- [85] Juan Fernandez-Bolanos, Guillermo Rodriguez, Rocio Rodriguez, Rafael Guillen, Ana Jimenez. Potential use of olive by-products – Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste, Instituto de la Grasa, Department of Food Biotechnology, Spain (2006).
- [86] Ciriminna R, Fidalgo A, Meneguzzo F, Ilharco LM, Pagliaro M. (2016). Extraction, benefits and valorization of olive polyphenols. *Eur J Lipid Sci Technol.* 118: 503–511.
- [87] Granados-Principal S, Quiles JL, Ramirez-Tortosa CL, Sanchez-Rovira P, Ramirez-Tortosa MC. (2010). Hydroxytyrosol: from laboratory investigations to future clinical trials. *Nutr Rev.* 68: 191–206.
- [88] Komnitsas K, Zaharaki D, Doula M, Kavvadias V (2011). Origin of recalcitrant heavy metals present in olive mill wastewater evaporation ponds and nearby agricultural soils. *Environmental Forensics*, 12: 319–326.
- [89] Kavvadias V, Komnitsas K, Doula M (2011). Long term effects of olive mill wastes disposal on soil fertility and productivity. In 'Hazardous materials: types, risks and control. (Ed. SK Brar) pp. 433–471.
- [90] Lozano-García B, Parras-Alcántara L, del Toro Carrillo de Albornoz M (2011). Effects of olive mill wastes on surface soil properties, runoff and soil losses in traditional olive groves in southern Spain. *Catena*, 85: 187–193.
- [91] Piotrowska A, Rao MA, Scotti R, Gianfreda L (2011). Changes in soil chemical and biochemical properties following amendment with crude and dephenolized olive mill waste water (OMW). *Geoderma*, 161: 8–17.
- [92] Hanifi S, El Hadrami I. (2009). Olive mill wastewaters: Diversity of the final product in olive oil industry and its valorisation as agronomical amendment of poor soils: a review. *Journal of Agronomy*, 8: 1–13.



- [93] Capasso R, Evidenti A, Schivo L, Orru G, Marcialis MA, Cristinzio G (1995). Antibacterial polyphenols from olive oil mill waste waters. *The Journal of Applied Bacteriology*, 79: 393–398.
- [94] Mekki A, Dhouib A, Sayadi S (2013). Review: Effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2: (15).
- [95] Mekki A, Dhouib A, Sayadi S (2006). Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiological Research*, 161: 93–101.
- [96] V. Kavvadias, M.K. Doula, K. Komnitsas, N. Liakopoulou (2010). Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties. *Journal of Hazardous Materials* 182: 144-155.
- [97] V. Kavvadias, M. Doula, M. Papadopoulou and Sid. Theocharopoulos (2015). Long-term application of olive-mill wastewater affects soil chemical and microbial properties. *CSIRO Publishing*, 53: 461-473.
- [98] Doula MK, Kavvadias V, Elaiopoulos K (2013). Proposed soil indicators for olive mill waste (OMW) disposal areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224:1621.
- [99] [www.zeolife.gr](http://www.zeolife.gr)
- [100] Ryckeboer, J., Mergaert, J., Coosemans, J., Deprins, K., Swings, J., (2003)a. Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. *Journal of Applied Microbiology*, 94: 127-137.
- [101] Cooperband, L., (2002). *The Art and Science of Composting: A Resource for Farmers and Compost Producers*. University of Wisconsin-Madison.
- [102] Agnolucci, M., Cristani, C., Battini, F., Palla, M., Cardelli, R., Saviozzi, A., Nuti, M., (2013). Microbially-enhanced composting of olive mill solid waste (wet husk): bacterial and fungal community dynamics at industrial pilot and farm level. *Bioresource Technology*, 134: 10-16.
- [103] Alfano, G., Belli, C., Lustrato, G., Ranalli, G., (2008). Pile composting of two-phase centrifuged olive husk residues: technical solutions and quality of cured compost. *Bioresource Technology*, 99: 4694-4701.



- [104] Principi, P., Ranalli, G., Da Borso, F., Pin, M., Zanardini, E., Sorlini, C., (2003). Microbiological aspects of humid husks composting. *Journal of Environmental Science and Health, Part B-Pesticides. Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 38: 645-661.
- [105] Paredes, C., Bernal, M.P., Cegarra, J., Roig, A., (2002). Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. *Bioresource Technology*, 85: 1-8.
- [106] Altieri, R., Esposito, A., (2010). Evaluation of the fertilizing effect of olive mill waste compost in short-term crops. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64: 124-128.
- [107] Komilis, D.P., Tziouvaras, I.S., (2009). A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts. *Waste Management*, 29: 1504-1513.
- [108] Sellami, F., Jarboui, R., Hachicha, S., Medhioub, K., Ammar, E., (2008). Co-composting of oil exhausted olive-cake, poultry manure and industrial residues of agro-food activity for soil amendment. *Bioresource Technology*, 99: 1177-1188.
- [109] Hachicha, R., Hachicha, S., Trabelsi, I., Woodward, S., Mechichi, T., (2009)a. Evolution of the fatty fraction during co-composting of olive oil industry wastes with animal manure: maturity assessment of the end product. *Chemosphere*, 75: 1382-1386.
- [110] Cayuela, M.L., Bernal, M.P., Roig, A., (2004). Composting olive mill waste and sheep manure for orchard use. *Compost Science & Utilization*, 12: 130-136.
- [111] Michailides, M., Christou, G., Akratos, C.S., Tekerlekopoulou, A.G., Vayenas, D.V., (2011)a. Composting of olive leaves and pomace from a three-phase olive mill plant. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65: 560-564.
- [112] Sánchez-Arias, V., Fernández, F.J., Villaseñor, J., Rodríguez, L., (2008). Enhancing the co-composting of olive mill wastes and sewage sludge by the addition of an industrial waste. *Bioresource Technology*, 99: 6346-6353.
- [113] Albuquerque, J.A., Gonzalez, J., Garcia, D., Cegarra, J., (2007). Effects of a compost made from the solid by-product (“alperujo”) of the two-phase centrifugation system for olive oil extraction and cotton gin waste on growth and nutrient content of ryegrass (*Lolium perenne* L.). *Bioresource Technology*, 98: 940-945.
- [114] Agnew, J.M., Leonard, J.J., (2003). The physical properties of compost. *Compost Science & Utilization*, 1: 238-264.



- [115] Richard, T.L., Hamelers, H.V.M., Veeken, A., Silva, T., (2002). Moisture relationships in composting processes. *Compost Science & Utilization*, 10: 286-302.
- [116] Cooperband, L., (2002). The Art and Science of Composting: A Resource for Farmers and Compost Producers. University of Wisconsin-Madison.
- [117] Miller, F.C., (1992). Composting as a process based on the control of ecologically selective factors. In: Metting, F.B.J. (Ed.), Soil microbial ecology, applications in agricultural and environmental management. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 515-544.
- [118] Haug, R.T., (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering. Lewis Publishers, Florida.
- [119] Agnolucci, M., Cristani, C., Battini, F., Palla, M., Cardelli, R., Saviozzi, A., Nuti, M., (2013). Microbially-enhanced composting of olive mill solid waste (wet husk): bacterial and fungal community dynamics at industrial pilot and farm level. *Bioresource Technology*, 134: 10-16.
- [120] Filippi, C., Bedini, S., Levi-Minzi, R., Cardelli, R., Saviozzi, A., (2002). Co-composting of olive oil mill by-products: chemical and microbiological evaluations. *Compost Science & Utilization*, 10: 63-71.
- [122] Bishop, P.L., Godfrey, C., (1983). Nitrogen transformations during sludge composting. *BioCycle*, 24: 34-39.
- [123] Ait Baddi, G., Cegarra, J., Merlina, G., Revel, J.C., Hafidi, M., (2009). Qualitative and quantitative evolution of polyphenolic compounds during composting of an olive-mill waste-WS mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1119-1123.
- [124] Hachicha, S., Sallemi, F., Medhioub, K., Hachicha, R., Ammar, E., (2009)c. Biological activity during co-composting of sludge issued from the OMW evaporation ponds with poultry manured-Physico-chemical characterization of the processed organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 402-409.
- [125] Said-Pullicino, D., Gigliotti, G., (2007). Oxidative biodegradation of dissolved organic matter during composting. *Chemosphere*, 68: 1030-1040.
- [126] Das, K., (2008). Co-composting of alkaline tissue digester effluent with yard trimmings. *Waste Management*, 20: 725-729.
- [127] Gigliotti, G., Proietti, P., Said-Pullicino, D., Nasini, L., Pezzolla, D., Rosati, L., Porceddu, P.R., (2012). Co-composting of olive husks with high moisture contents: organic matter



dynamics and compost quality. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 67: 8-14.

[128] Abu Khayer Md. Muktedirul Bari Chowdhury, Christos S. Akratos, Dimitrios V. Vayenas, Stavros Pavlou, (2013). Olive mill waste composting: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85: 108-119.

[129] F. Galliou, N Markakis, M.S. Fountoulakis, N. Nikolaidis, T. Manios, (2017). Production of organic fertilizer from olive mill wastewater by combining solar greenhouse drying and composting, *Waste Management*.

[130] Lesage-Meessen L, Navarro D, Maunier S, Sigoillot JC, Lorquin J, Delattre M, Simon JL, Asther M, Labat M. (2001). Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chem.*, 75: 501-507.

[131] Romero C, Brenes M, García P, Garrido A. (2002). Hidroxytyrosol 4- $\beta$ -glucoside an important phenolic compounds in olive fruit and derived product. *J. Agric. Food Chem*, 50: 3835-3839.

[132] Romero C, Garcia P, Brenes M, Garcia A, Garrido A. (2002). Phenolic compounds in natural black Spanish olive varieties. *Eur. Food Res. Technol.*, 215: 482-496.

[133] Brenes M, Garcia A, Rios JJ, García P, Garrido A. (2002). Use of 1-acetoxypinoresinol to authenticate Picual olive oils. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 37: 615-625.

[134] Visioli F, Grande S, Bogani P, Galli C. (2004). The role of antioxidants in the Mediterranean diets: focus on cancer. *Eur. J. Cancer Prevention*, 13: 337-343.

[135] Riccardo Delisi, Filippo Saiano, Mario Pagliaro, and Rosaria Ciriminna (2016). Quick assessment of the economic value of olive mill waste water. *Chemistry Central Journal*, 10: 63.

[136] Cuomo J, Rabovskiy AB. Antioxidant compositions extracted from olives and olive by-products. Patent n°: WO0145514. (1999).

[137] Crea R. Method of obtaining a hydroxytyrosol-rich composition from vegetation water. Patent n°: WO0218310. (9.08.2002).

[138] Brenes M, Castro A. Procedure is for obtaining phenolics extract with high concentration of anti-oxidants and involves ultra-filtration of solutions derived from preparation process of preserved table olives. Patent N° ES2186467 (01.05.2003).



- [139] Capasso R, Evidente A, Avolio S, Solla F. (1999). A highly convenient synthesis of hydroxytyrosol and its recovery from agricultural waste waters. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 1745-1748
- [140] Visioli F, Romani A, Mulinacci N, Zarini S, Conte D, Vincieri FF, Galli C. (1999). Antioxidant and other biological activities of olive oil mill waste water. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 3397-3401
- [141] Bouzid O, Navarro D, Roche M, Asther M, Haon M, Delattre M, Lorquin J, Labat M, Asther M, LesageMeessen, L. (2005). Fungal enzymes as a powerful tool to release simple phenolic compounds from olive oil by-product. *Process Biochem*, 40: 1855-1862.
- [142] Fernández-Bolaños J, Heredia A, Rodríguez G, Rodríguez R., Guillén R; Jiménez A. Method for obtaining purified hydroxytyrosol from products and by-products derived from the olive tree. Patent n°: WO02064537. (22.08.2002).
- [143] Visioli F, Galli C. (2002). Biological properties of olive oil phytochemicals. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42: 209-221.
- [144] Crea R, Cagliotti L. Water-soluble extract from olives. Patent n° US6165475. (26.12.2000).
- [145] Mardones P, Rigotti A. (2004). Cellular mechanisms of vitamin E uptake: relevance in alpha-tocopherol metabolism and potential implications for disease. *J. Nutr. Biochem.*, 15: 252-260.
- [146] Rao CV, Newmark HL, Reddy BS. (1998). Chemopreventive effect of squalene on colon cancer. *Carcinogenesis*, 19: 287-290.
- [147] Rodríguez-Rodríguez R, Herrera MD, Perona SJ, RuizGutiérrez V. (2004). Potential vasorelaxant effects of oleanolic acid and erythrodiol, two triterpenoids contained in “orujo” olive oil, on rat aorta. *Br. J. Nutrition*, 92: 653-642.
- [148] Capasso R, Pigna M, De Martino A, Pucci M, Sannino F, Violante A. (2004). Potential remediation of waters contaminated with Cr(III), Cu, and Zn by sorption on the organic polymeric fraction of olive mill wastewater (polymerin) and its derivatives. *Environm. Sci. Technol.*, 38: 5170-5176.
- [149] S. Dermeche, M. Nadour, C. Larroche, F. Moulti-Mati , P. Michaud, (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48: 1532-1552.





- [150] Eroglu E, Eroglu I, Gunduz U, Yucel M. (2008). Effect of clay pretreatment on photofermentative hydrogen production from olive mill wastewater. *Bioresource Technol.*, 99: 6799–808.
- [151] Eroglu E, Gunduz U, Yucel M, Turker L, Eroglu I. (2004). Photobiological hydrogen production by using olive mill wastewater as a sole substrate source. *Int J Hydrogen Energy*, 29(2): 163–71.
- [152] Eroglu E, Gunduz U, Yucel M, Eroglu I. (2010). Photosynthetic bacterial growth and productivity under continuous illumination or diurnal cycles with olive mill wastewater as feedstock. *Int J Hydrogen Energy*, 35: 5293–300.
- [153] Fountoulakis MS, Drakopoulou S, Terzakis S, Georgaki E, Manios T. (2008). Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial byproducts. *Biomass Bioenerg*, 32: 155–61.
- [154] Ntaikou I, Kourmentza C, Koutrouli EC, Stamatelatou K, Zampraka A, Kornaros M, Lyberatos G. (2009). Exploitation of olive oil mill wastewater for combined biohydrogen and biopolymers production. *Bioresource Technol* 100: 3724–30.
- [155] Martinez-Garcia G, Johnson AC, Bachmann RT, Williams CJ, Burgoyne A, Edyvean RGJ. (2009). Anaerobic treatment of olive mill wastewater and piggery effluents fermented with *Candida tropicalis*. *J Hazard Mater*, 164: 1398–405.
- [156] Koutrouli EC, Kalfas H, Gavala HN, Skiadas IV, Stamatelatou K, Lyberatos G. (2009). Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. *Bioresource Technol.*, 100: 3718–23.
- [157] Dareioti MA, Dokianakis SN, Stamatelatou K, Zafiri C, Kornaros M. (2010). Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. *Waste Manage.*, 30: 1841–8.
- [158] Rincón B, Borja R, Martín MA, Martín A. (2009). Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic–acidogenic step. *Waste Manage.*, 29: 2566–73.
- [159] Faraloni C, Ena A, Pintucci C, Torzillo G. (2011). *Chlamydomonas reinhardtii* cultures grown in pretreated olive mill wastewater. *Int J Hydrogen Energy*, 36: 5920–31.
- [160] López MJ, Ramos-Cormenzana A. (1996). Xanthan production from olive-mill wastewaters. *Int Biodeterior Biodegrad*, 38: 263–70.



- [161] Brozzoli V, Bartoccib S, Terramoccia S, Contò G, Federici F, D'Annibale A, Petruccioli M. (2010). Stoned olive pomace fermentation with *Pleurotus* species and its evaluation as a possible animal feed. *Enz Microb Technol*, 46: 223–8.
- [162] Zervakis G, Yiatras P, Balis C. (1996) Edible mushrooms from olive oil mill wastes. *Int Biodeterior Biodegrad*, 38: 237–43.
- [163] Altieri R, Esposito A, Parati F, Lobianco A, Pepi M. (2009). Performance of olive mill solid waste as a constituent of the substrate in commercial cultivation of *Agaricus bisporus*. *Int Biodeterior Biodegrad*, 63: 993–7.
- [164] Crognale S, D'Annibale A, Federici F, Fenice M, Quaratino D, Petruccioli M. (2006). Olive oil mill wastewater valorisation by fungi. *J Chem Technol Biotechnol*, 81: 1547–55.
- [165] Munir J.M. Rusan & Hanan I. Malkawi, (2016). Dilution of olive mill wastewater (OMW) eliminates its phytotoxicity and enhances plant growth and soil fertility, *Desalination and Water Treatment*, 57: 1-9.
- [166] Panagiota Paraskeva and Evan Diamadopoulos. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1475-1485.
- [167] J. Rubio , M.L. Souza , R.W. Smith. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15: 139-155.
- [168] M. Mitrakas, G Papageorgiou, A Docoslis and G. Sakellaropoulos. (1996). Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters. *European Water Pollution Control*, 6: 10-16.
- [169] B. Meyssami , A.B. Kasaeian. (2005). Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology*, 96: 303-307.
- [170] Georgacakis D. & Dalis D. (1993). Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. *Bioresource Technology* 46: 221-226.
- [171] Sonia Khoufi, Firas Feki, Sami Sayadi. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142: 58-67.
- [172] Sedej, I., Milczarek, R.R., Wang, S., Sheng, R., Avena Bustillos, R.D., Takeoka, G.R. (2014). Centrifugation as a pre-treatment in olive mill wastewater processing, Institute of Food Technologists Annual Meeting & Food Expo. Paper No. 120-01.



- [173] Javier Miguel Ochando-Pulido and Antonio Martinez-Ferez. (2015). On the Recent Use of Membrane Technology for Olive Mill Wastewater Purification. *Membranes (Basel)* 5(4): 513-531.
- [174] Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabrò V., Iorio G. (2002). An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.*, 206: 519–531.
- [175] Paraskeva C.A., Papadakis V.G., Tsarouchi E., Kanellopoulou D.G., Koutsoukos P.G. (2007). Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213: 218–229.
- [176] W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [177] C.A. Paraskeva, D.P. Zagklis, E.C. Arvaniti, V.G. Papadakis, OLIVE MILL WASTEWATER TREATMENT METHODS: SUSTAINABILITY AND BENCHMARKING, Prosodol Symposium on "Olive Mills Wastes and Environmental Protection", Chania, 2012.
- [178] Katerina Pelendridou Michail K. Michailides, Dimitris P. Zagklis, Athanasia G. Tekerlekopoulou, Christakis A. Paraskevab, and Dimitrios V. Vayenasa. (2013). Treatment of olive mill wastewater using a coagulation–flocculation process either as a single step or as post-treatment after aerobic biological treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89: 12.
- [179] Hanafi, F., Assobhei, O., & Mountadar, M. (2010). Detoxification and discoloration of moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3): 807–812.
- [180] Tezcan Ün, Ü., S. Uğur, A.S. Koparal, and Ü. Bakır Öğütveren. (2006). Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, 52(1): 136-141.
- [181] Rousseau R.W. (ed.), *Handbook of Separation Process Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- [182] K. Al-Malah, M. O. Azzam, N. I. Abu-Lail. (2000). Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-treatment using Activated Clay. *Sep. Purif. Technol.*, 20: 225.
- [183] M. Achak, A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi, L. Mandi. (2009). Low Cost Biosorbent "Banana Peel" for the Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Hazard. Mater.*, 166(1): 117–125.



- [184] P. Galiatsatou. (2002). Treatment of Olive Mill Wastewater with Activated Carbons from Agricultural By-products. *Waste Manage.*, 22: 803.
- [185] M. O. Azzam, K. Al-Malah, N. Abu-Lail. (2004). Dynamic Post-treatment Response of Olive Mill Effluent Wastewater Using Activated Carbon, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 39 (1): 269.
- [186] Mohammed-Osama J. Azzam Kamal Al-Malah, Ziad Al-Gazzawi, Saad A. Al-Omari. (2010). Dynamic Treatment Response of Olive Mills Wastewater Using Series of Adsorption Steps. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38:9.
- [187] [www.sswm.info](http://www.sswm.info)
- [188] M.D. Víctor-Ortega, J.M. Ochando-Pulido, G. Hodaifa, A. Martinez-Ferez. (2014). Final purification of synthetic olive oil mill wastewater treated by chemical oxidation using ion exchange: Study of operating parameters. *Chemical Engineering and Processing*, 85:241-247.
- [189] Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Torregrosa J and Acero JL. (1999). Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J Chem Technol Biotechnol*, 74: 639–646.
- [190] Karageorgos P, Coz A, Charalabaki M, Xekoukoulotakis N, Kalogerakis N and Mantzavinos D. (2006). Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *J Chem Technol Biotechnol*, 81(9).
- [191] Semih Otlesa, and Ilknur Selek. (2012). Treatment of Olive Mill Wastewater and the Use of Polyphenols Obtained After Treatment. *International Journal of Food Studies*, 1: 85-100.
- [192] Lucas, M.S. and J.A. Peres. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1253-1259.
- [193] Gernjak W, Maldonado MI, Malato S, Caceres J, Krutzler T, Glaser A, et al. (2004). Pilot plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energ* 77: 567–572.
- [194] Rivas JF, Beltran FJ, Gimeno O and Acedo B. (2001). Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills. *Chem Eng Technol* 24: 415–421.
- [195] Rivas JF, Gimeno O, Portela JR, de la Ossa EM and Beltran FJ. (2001). Supercritical water oxidation of oil mill wastewater. *Ind Eng Chem Res* 40: 3670–3674.



- [196] Israilides, C.J., A.G. Vlyssides, V.N. Mourafeti, and G. Karvouni. (1997). Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresour. Technol.*, 61(2): 163-170.
- [197] K.V. Rajeshwari, M. Balakrishnan, A. Kansal, Kusum Lata, V.V.N. Kishore. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: 135-156.
- [198] Aveni A. (1984). Biogas recovery from olive-oil mill wastewater by anaerobic digestion. *Anaerobic Digestion and Carbohydrate Hydrolysis of Waste*, pp. 489–491.
- [199] Carrieri, C., Balice, V., and Rozzi, R. Comparison of three anaerobic treatment processes on olive mills effluents. Proc. Int. Conf. Environment Protection Italy, (1988).
- [200] Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M., and Riccardi, C. (1996). Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Res.*, 30: 183.
- [201] Ubay G and Ozturk I. (1997). Anaerobic treatment of olive mill effluents. *Water Sci Technol*, 26:287–294.
- [202] Marques, I. P., Teixeira, A., Rodrigues, L., Martins Dias, S., and Novais, J. M. (1998). Anaerobic treatment of olive mill wastewater with digested piggery effluent. *Water Res.* 70(5): 1056.
- [203] Rozzi, A., Santori, M., and Spinosa, L. (1986). Anaerobic digestion in Italy with special reference to treatment of olive oil mill wastes. *Anaerobic Digest. Sewage Sludge Org. Agric. Wastes*, p: 55–65.
- [204] Tsagaraki, E., Lazarides, H., & Petrotos, K. (2007). Olive mill wastewater treatment. In V. Oreopoulou & W. Russ (Eds.), *Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry*. Springer Science+Business Media.
- [205] MukeshDoble, AnilKumar, (2005) CHAPTER 3 - Aerobic and Anaerobic Bioreactors. *Biotreatment of Industrial Effluents*, p: 19-38.
- [206] Morillo, J. A., Antizar-Ladislao, B., MonteolivaSanchez, M., Ramos-Cormenzana, A., & Russell, N. J. (2009, February). Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(1): 25–39.
- [207] Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Torregrosa J and Acero JL. (1999). Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J Chem Technol Biotechnol* 74: 639–646.



- [208] Bressan M, Liberatore L, D'Alessandro N, Tonucci L, Belli C and Ranalli G. (2004). Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *J Agric Food Chem*, 52:1288–1233.
- [209] Marco S. Lucas & José A. Peres,. (2009). Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation. *Journal of Environmental Science and Health*, 44(2).
- [210] Tamer Coskun , Eyup Debik, Neslihan Manav Demir. (2010). Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259: 65–70.

