

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
& ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

«Εκμετάλλευση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων για την
δημιουργία χρήσιμων προϊόντων»

ΜΑΡΙΑ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ



ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2017

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
& ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

«Εκμετάλλευση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων για την
δημιουργία χρήσιμων προϊόντων»

ΜΑΡΙΑ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Καπόλος Ιωάννης, (επιβλέπων καθηγητής)

Βαρζάκας Θεόδωρος

Ζακυνθινός Γεώργιος

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μου εργασίας κ.Καπόλο Ιωάννη για την συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους και τέλος την οικογένεια μου για την στήριξη που μου πρόσφεραν κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Μαρία Παπαγεωργίου

Καλαμάτα, 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ελαιοπαραγωγική διαδικασία αποτελεί έναν από τους βασικότερους οικονομικούς πυλώνες των χωρών της Μεσογειακής λεκάνης, προεξάρχοντων της Ισπανίας, της Ιταλίας και της Ελλάδας.

Η εξαγωγή του ελαιολάδου πραγματοποιείται είτε σε φυγοκεντρικά συστήματα τριών ή δύο φάσεων είτε σε πιεστικά ελαιοτριβεία. Φυσικό επακόλουθο της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου μέσω των παραπάνω διαδικασιών, πέρα της παραγωγής ελαιολάδου, είναι η δημιουργία μεγάλης ποσότητας αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα υγρά (κασίγαρος), στερεά (ελαιοζύμη, διφασικός ελαιοπυρήνας) και αέρια απόβλητα (καυσαέρια, αέριοι ρύποι), με τα δύο πρώτα να αποτελούν τα κύρια αντικείμενα της έρευνας μας ως σημαντικότεροι παράγοντες ρύπανσης.

Η υψηλή τοξικότητα τους τα καθιστά ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον, κάτι που γέννησε την ανάγκη για την αποτελεσματική διαχείριση τους. Η επεξεργασία των μεν υγρών αποβλήτων γίνεται συνήθως μέσω συνδυασμού μηχανικών, θερμικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων, τα δε στερεά μέσω των πυρηνελαιουργείων.

Στην παρούσα εργασία αναπτύσσονται επιστημονικές και ερευνητικές προσεγγίσεις σχετικά με την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων ώστε να παραχθούν χρήσιμα προϊόντα. Τομείς όπως η γεωργία και η κτηνοτροφία μπορούν να επωφεληθούν από την χρήση τους ως οργανικά λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικά, παρασιτοκτόνα ή ως ζωοτροφές. Επίσης μπορεί να γίνει ενεργειακή αξιοποίησή τους για την παραγωγή βιοντίζελ ή βιοαερίου, αξιοποίηση τους για την απομόνωση χρήσιμων χημικών ενώσεων όπως φαινολικών και πτητικών, ως υποστρώματος για την παραγωγή εδώδιμων μυκητών καθώς και εφαρμογή τους για τον καθαρισμό νερού και λυμάτων.

Οι παραπάνω ευεργετικές συνέπειες μπορούν να αποδειχτούν και πρακτικά χρήσιμες εφόσον δεν μείνουν στα πλαίσια του επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Λέξεις κλειδιά: ελαιοπαραγωγή, απόβλητα, μέθοδοι επεξεργασίας, αξιοποίηση, παραπροϊόντα.

ABSTRACT

The olive oil production is one of the main economic pillars of the countries of the Mediterranean basin, predominantly Spain, Italy and Greece.

Olive oil is extracted either in two or three phase centrifugal oil mills, or in oil mills that use the pressure process. A natural consequence of the processing of the olives through the above procedures, apart from the production of olive oil, is the generation of large quantities of waste. More specifically liquid wastes (OMW), solid wastes (oilseed, olive pomace) and vapor emissions (flue gases, air pollutants), with the first two being the main objects of our research as the most important pollution factors.

Their high toxicity makes them particularly harmful to the environment, which has made their effective management a major issue. The processing of liquid wastes is usually done by combining mechanical, thermal, chemical and biological methods. In contrast, the solid wastes are proceeded in second extraction industries.

In the present thesis, scientific approaches and researches are presented regarding the processing of such wastes in order to produce useful products. Sectors such as agriculture and livestock can benefit from their use, as organic fertilizers, soil improves, pesticides or as feed. They can also have energy utilization, by using them to produce biodiesel or biogas, utilizing them for the isolation of useful chemical compounds such as phenolics and volatiles, as a substrate for the production of edible fungi, as well as their use for the purification of water and sewerage.

All the above beneficial consequences can be proven and practically useful, if they don't just stay within the limits of scientific research.

Key words: olive oil production, wastes, processing, utilization, by products.

Πίνακας περιεχομένων

1. Προϊόντα και παραπροϊόντα από την παραγωγή ελαιολάδου.....	1
1.1 Ο κλάδος της ελαιοπαραγωγής στη Μεσόγειο.....	1
1.2 Ο κλάδος της ελαιοπαραγωγής στην Ελλάδα.....	4
1.3 Παραγωγή ελαιολάδου.....	7
1.4 Απόβλητα ελαιοτριβείου.....	12
1.4.1. Υγρά απόβλητα	13
1.4.2 Στερεά απόβλητα.....	13
1.4.3 Αέρια απόβλητα.....	14
1.4.4 Περιβαλλοντικά ζητήματα της διαχείρισης αποβλήτων ελαιουργίας.....	15
2. Επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων	17
2.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	17
2.1.1 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	18
2.1.2 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	21
2.1.3 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	25
2.1.4 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	28
2.1.5 Συνδυαστικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	31
2.2 Επεξεργασία στερεών αποβλήτων.....	33
2.2.1 Επεξεργασία ελαιοζύμης.....	34
2.2.2 Επεξεργασία διφασικού ελαιοπυρήνα	35
2.2.3 Προϊόντα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων ελαιουργείων.....	37
3. Παραγωγή χρησίμων προϊόντων	39
3.1 Ενεργειακή αξιοποίηση	40
3.1.1 Παραγωγή βιομεθανίου.....	40
3.1.2 Παραγωγή βιοαιθανόλης.....	41
3.1.3 Παραγωγή βιοντήζελ.....	43
3.2 Αξιοποίηση στη γεωργία	43
3.2.1 Παραγωγή οργανικών λιπασμάτων.....	43
3.2.2 Εφαρμογή ως παρασιτοκτόνων	45
3.3 Αξιοποίηση στην κτηνοτροφία.....	46
3.4 Αξιοποίηση ως υποστρώματος για την παραγωγή εδώδιμων μυκήτων.....	46
3.5 Αξιοποίηση για την απομόνωση χρησίμων χημικών ενώσεων	48
3.5.1 Παραλαβή αντιοξειδωτικών και φαινολικών ενώσεων	48
3.5.2 Παραλαβή πηκτινών	49
3.5.3 Παραλαβή ενζύμων	50

3.6	Αξιοποίηση για τον καθαρισμό νερού και λυμάτων	51
4.	Συμπεράσματα.....	53
	Βιβλιογραφία.....	55

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Σύνοψη των τεχνικών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιολιτριβείων [προσαρμογή από Paraskeva & Diamadoroulos (2006)].	32
Πίνακας 2 Κύριες φαινολικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε απόβλητα ελαιολιτριβείων [προσαρμογή από Araújo <i>et al.</i> (2015)].	48

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1 Μέση ετήσια παραγωγή (τόνοι) ελαιολάδου κατά τα έτη 2004-2014 για τις δέκα χώρες με την υψηλότερη παραγωγή (FAOSTAT, 2017).	3
Γράφημα 2 Στατιστικά στοιχεία της καλλιέργειας ελαιοποιήσιμης ελιάς και της παραγωγής ελαιολάδου στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1961 – 2010.	5

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Παγκόσμια παραγωγή (τόνοι) ελαιολάδου την περίοδο 1961-2014 (FAOSTAT, 2017).	1
Εικόνα 2 Κύριες διαδικασίες για την παραγωγή του ελαιολάδου [προσαρμογή από Dermeche <i>et al.</i> (2013)].	8
Εικόνα 3 Δυνητική αξιοποίηση των αποβλήτων των ελαιολιτριβείων [Dermeche <i>et al.</i> (2013)].	39

Κατάλογος συντμήσεων

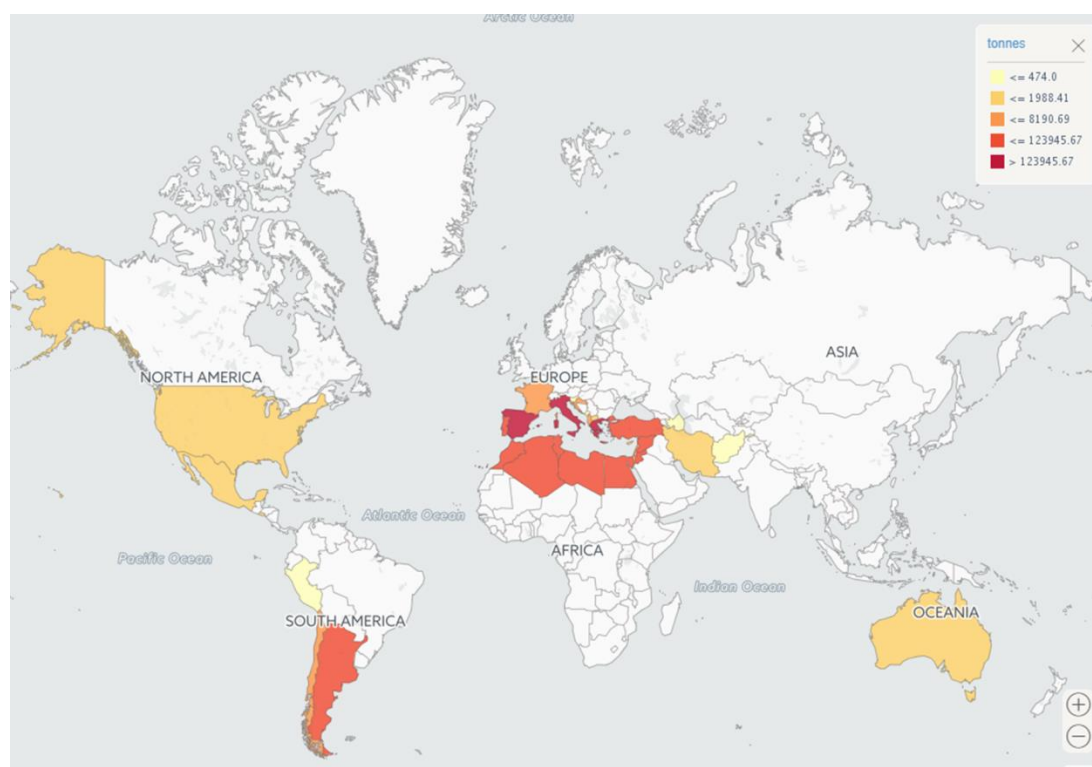
AOPs	Advanced Oxidation Processes	Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης
BOD	Biological Oxygen Demand	Βιολογικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο
COD	Chemical Oxygen Demand	Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο
UV	UltraViolet	Υπεριώδες

1. Προϊόντα και παραπροϊόντα από την παραγωγή ελαιολάδου

1.1 Ο κλάδος της ελαιοπαραγωγής στη Μεσόγειο

Η παραγωγή ελαιολάδου αποτελεί σημαντική δραστηριότητα στη λεκάνη της Μεσογείου. Ενδεικτικό της σημασίας της Μεσογειακής λεκάνης για την ελαιοπαραγωγή αποτελεί το γεγονός ότι σήμερα καλλιεργούνται σε παγκόσμια κλίμακα περίπου 900.000.000 ελαιόδεντρα που αντιστοιχούν σε περισσότερα από 10.000.000 εκτάρια και το 98% της έκτασης αυτής εντοπίζεται στις Μεσογειακές χώρες (Dermeche *et al.*, 2013).

Σύμφωνα με δεδομένα του ευρωπαϊκού επιστημονικού και ερευνητικού προγράμματος PROSODOL (2013) το οποίο αφορούσε στα απόβλητα της ελαιουργίας, μεταξύ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο, η Ισπανία και η Ιταλία ηγούνται στον τομέα της ελαιοπαραγωγής, με την Ελλάδα να βρίσκεται στην τρίτη θέση.

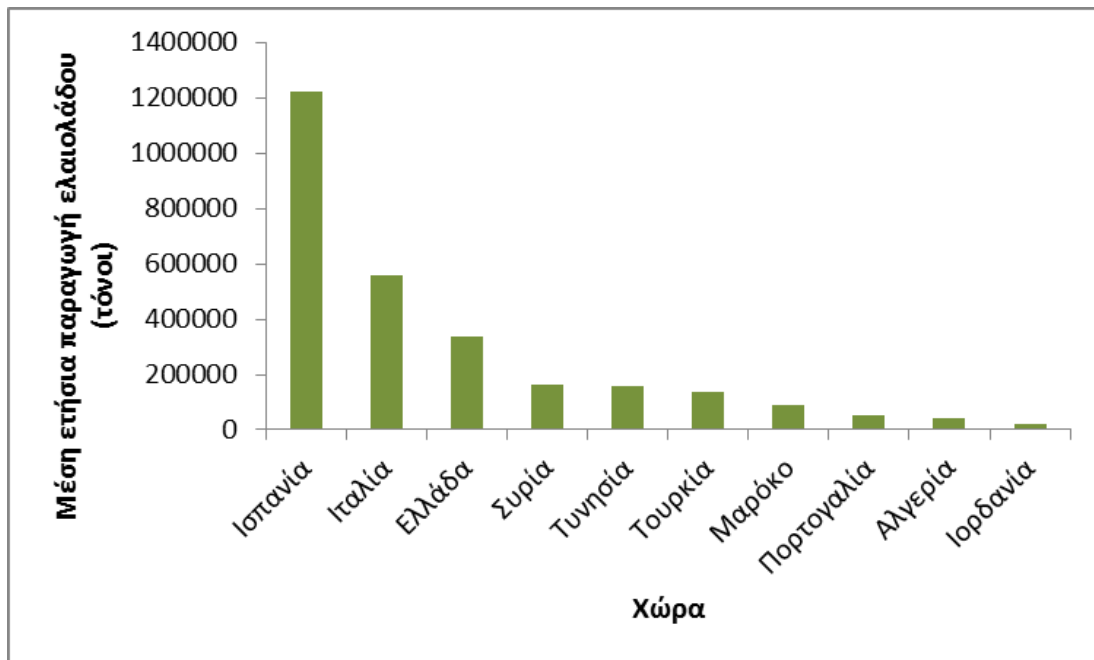


Εικόνα 1 Παγκόσμια παραγωγή (τόνοι) ελαιολάδου την περίοδο 1961-2014 (FAOSTAT, 2017).

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με στοιχεία του ιστότοπου του προγράμματος PROSODOL (2011-2017), σε παγκόσμιο επίπεδο καλλιεργούνται περισσότερα από 750.000.000 ελαιόδεντρα, με το 95% αυτών να απαντάται στη Μεσογειακή λεκάνη. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου προέρχεται από τη νότια Ευρώπη, τη βόρεια Αφρική και την Εγγύς Ανατολή. Τα στοιχεία αυτά επιβεβαιώνονται και από τα δεδομένα της FAOSTAT (2017). Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται η παγκόσμια κατανομή της παραγωγής ελαιολάδου (σε τόνους) σύμφωνα με τα δεδομένα της FAOSTAT (2017) για τα έτη 1961 - 2014. Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά, το 77,1% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου προέρχεται από την Ευρώπη, ενώ ακολουθούν η Ασία (11,1%), οι χώρες της Αφρικής (10,8%), η Βόρειος και Νότιος Αμερική με αθροιστικό ποσοστό της τάξης του 0,9% και η Ωκεανία με 0,1%. Όπως προκύπτει και από την Εικόνα 1, η παραγωγή ελαιολάδου σε Ευρώπη, Αφρική και Ασία είναι σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα εντοπισμένη στη λεκάνη της Μεσογείου.

Το ποσοστό επί της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου για την Ευρώπη ανέρχεται σε 74,3% για τα έτη 2004-2014, λόγω μίας μικρής αύξησης της παραγωγής ελαιολάδου στην Αφρική (11,6%) και την Ασία (12,9%) (FAOSTAT, 2017). Για τα έτη 2004-2014, η μέση ετήσια παραγωγή ελαιολάδου (σε τόνους) για τις δέκα κύριες ελαιοπαραγωγικές χώρες παρουσιάζεται στο Γράφημα 1.

Η Ισπανία αποτελεί διαχρονικά την κύρια ελαιοπαραγωγική χώρα τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Σύμφωνα με στοιχεία του προγράμματος PROSODOL (2011-2017), στην Ισπανία καλλιεργούνται περισσότερα από 300 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, ενώ το 92% των ελαιώνων αξιοποιείται για την παραγωγή ελαιολάδου. Τα στοιχεία αυτά καθιστούν την Ισπανία τη μεγαλύτερη παραγωγό και εξαγωγέα ελιών και ελαιολάδου παγκοσμίως (PROSODOL, 2011-2017). Περίπου το 80% των καλλιεργήσιμων εκτάσεων με σκοπό την παραγωγή ελαιολάδου συγκεντρώνεται στο νότο και συγκεκριμένα στην Ανδαλουσία και την περιοχή Χαέν (Jaén).



Γράφημα 1 Μέση ετήσια παραγωγή (τόνοι) ελαιολάδου κατά τα έτη 2004-2014 για τις δέκα χώρες με την υψηλότερη παραγωγή (FAOSTAT, 2017).

Στην Ανδαλουσία βρίσκονται δύο κύριες ελαιοπαραγωγικές περιοχές, αυτή της Χαέν και αυτή της Κόρδοβα (Córdoba). Οι ποικιλίες ελαιοποιήσιμης ελιάς που καλλιεργούνται στη Χαέν είναι κυρίως η Picual και δευτερευόντως οι Verdala, Real και Manzanilla de Jaén. Αντίστοιχα, στην Κόρδοβα καλλιεργούνται οι Picuda (γνωστή και ως Carrasqueña de Córdoba), Picual, Lechín, Chorrió, Pajarero και Hojiblanco (Ποντίκης, 2000; PROSODOL, 2011-2017). Τα πιστοποιημένα ελαιόλαδα από την Ανδαλουσία έχουν ως κοινά χαρακτηριστικά τη «γεμάτη» γεύση και τη χαμηλή οξύτητα (έως 0,4% για τα παρθένα ελαιόλαδα ποιοτικής κατηγορίας A και έως 1% για αυτά της κατηγορίας B) (PROSODOL, 2011-2017). Στην Ισπανία παράγεται ελαιόλαδο και στην αυτόνομη κοινότητα της Καταλονίας, το οποίο χαρακτηρίζεται από «ελαφρύτερη» σύσταση σε σχέση με το ανδαλουσιανό.

Η Ιταλία αποτελεί τη δεύτερη σημαντικότερη ελαιοπαραγωγική χώρα στην Ευρώπη και παγκόσμια. Ιδιαίτερης σημασίας αποτελεί το γεγονός ότι τα δύο τρίτα της παραγωγής ιταλικού ελαιόλαδου αντιστοιχούν σε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ενώ υπάρχουν 37 προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (Π.Ο.Π.) από τις διάφορες περιοχές της χώρας (PROSODOL, 2011-2017). Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής προέρχεται από τον ιταλικό νότο και κυρίως της περιοχής της Σικελίας (Sicilia), της Καλάβριας

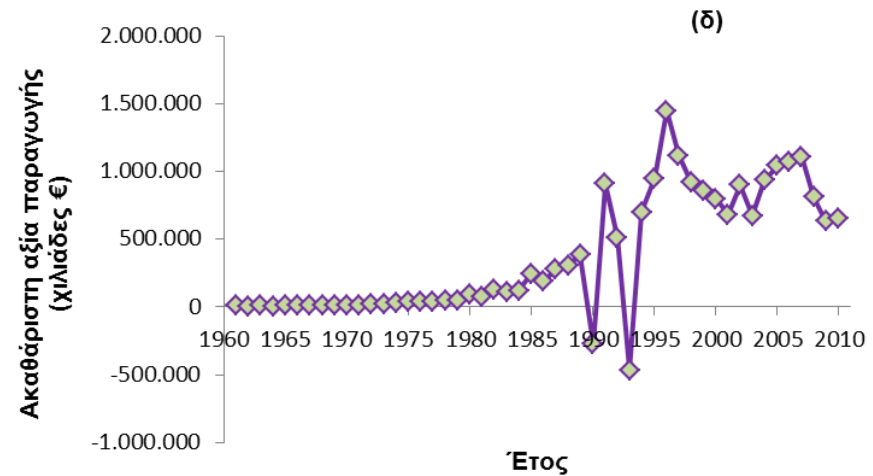
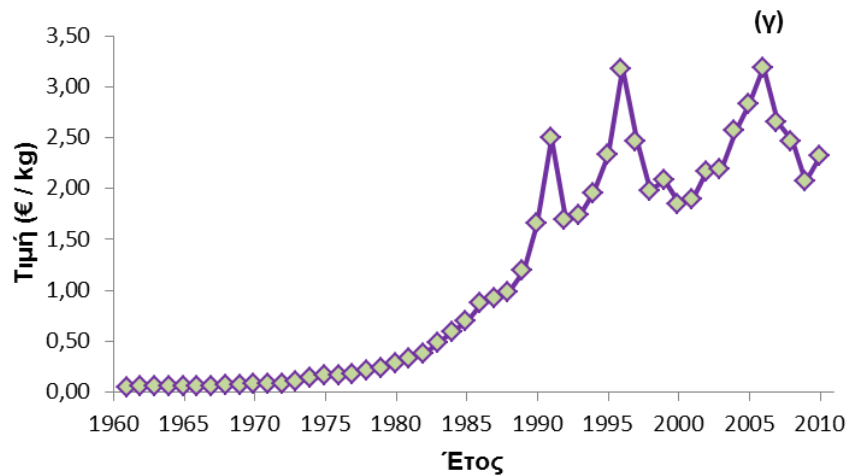
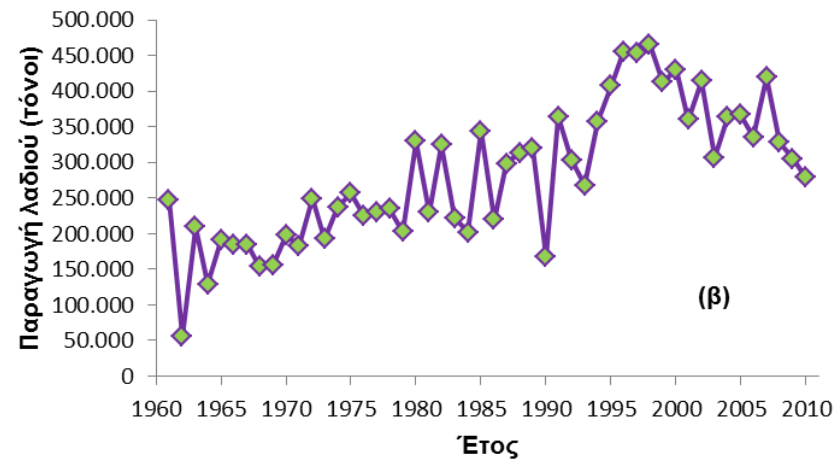
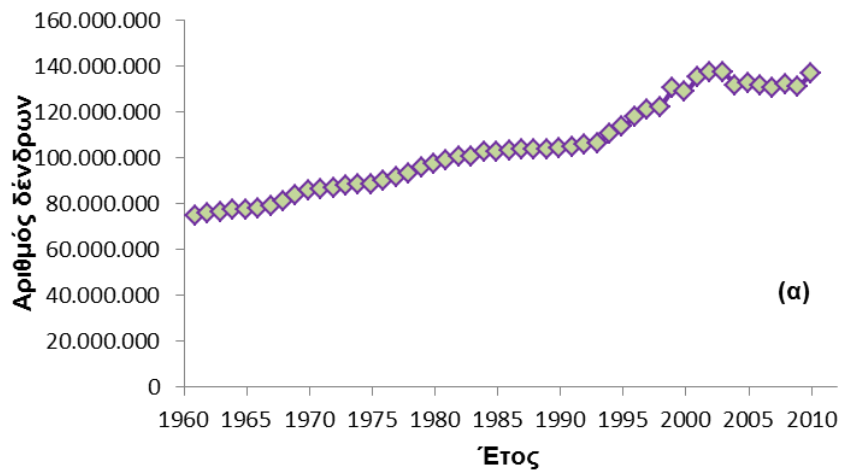
(Calabria) και της Απουλίας (Puglia). Οι κυριότερες ελαιοπαραγωγικές ποικιλίες στην Ιταλία είναι οι Frantoio, Leccino Pendolino και Moraiolo (Ποντίκης, 2000; PROSODOL, 2011-2017).

1.2 Ο κλάδος της ελαιοπαραγωγής στην Ελλάδα

Το 60% περίπου των συνολικών καλλιεργούμενων εκτάσεων στην Ελλάδα, καλύπτεται από ελαιώνες, με τη χώρα να αποτελεί το μεγαλύτερο παραγωγό μαύρων ελιών (PROSODOL, 2011-2017).

Η Ελλάδα κατατάσσεται στην τρίτη παγκοσμίως θέση ως προς την ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου (FAOSTAT, 2017). Τα στατιστικά στοιχεία της περιόδου 1961-2010 που αφορούν στην καλλιέργεια ελαιοποιήσιμης ελιάς, την ελαιοπαραγωγή και την οικονομική σημασία του ελαιόλαδου στη χώρα μας, σύμφωνα με το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (ΥΠΑΑΤ, 2017), παρουσιάζονται στο Γράφημα 2. Τα οικονομικά στοιχεία των ετών 1961-2000 που αναφέρονταν σε δραχμές δίνονται μετά τη μετατροπή σε ευρώ (€). Όπως προκύπτει, ο αριθμός των καλλιεργούμενων ελαιόδεντρων παρουσίαζε μία συνεχώς αυξανόμενη τάση έως τις αρχές του αιώνα, οπότε και ο αριθμός αυτός φαίνεται να παραμένει σταθερός έως σήμερα και να ξεπερνά τα 120.000.000 δένδρα (Γράφημα 2α). Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι η αυξητική αυτή τάση και η μετέπειτα επίτευξη μίας σχεδόν σταθερής τιμής δεν παρατηρείται στις περιπτώσεις της παραγόμενης ποσότητας ελαιόλαδου (Γράφημα 2β), της τιμής ανά κιλό ελαιόλαδου (Γράφημα 2γ) και της ακαθάριστης αξίας παραγωγής (Γράφημα 2δ). Τα στοιχεία αυτά αξίζει να μελετηθούν περαιτέρω, να εντοπιστούν οι αιτίες των φαινομένων αυτών και να υιοθετηθούν τα απαραίτητα επιστημονικά, πολιτικά και οικονομικά μέτρα που θα επιτρέψουν την ποιοτική αναβάθμιση της ελαιοπαραγωγής στη χώρα μας.

Η παραγωγή ελαιόλαδου της Ελλάδας κατευθύνεται κατά περίπου 50% σε εξαγωγές, ωστόσο μόλις ένα ποσοστό της τάξης του 5% διατίθεται σε εμπορικές συσκευασίες που αναγράφουν την προέλευσή του (PROSODOL, 2011-2017).



Γράφημα 2 Στατιστικά στοιχεία της καλλιέργειας ελαιοποιήσιμης ελιάς και της παραγωγής ελαιολάδου στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1961 – 2010.

Το στοιχείο αυτό έρχεται σε συμφωνία με την εικόνα που προκύπτει από το Γράφημα 2 και να υπογραμμίσει την αναγκαιότητα για ποιοτική αναβάθμιση του ελληνικού ελαιολάδου ως τελικού εμπορικού προϊόντος με έμφαση στην τυποποίησή του, προκειμένου να προστατευτούν οι Έλληνες παραγωγοί και μεταποιητές και συνολικά να βελτιστοποιηθεί η αξιοποίηση του ελαιολάδου ως κομβικής σημασίας προϊόντος για τον καλλιεργητή, τον καταναλωτή και την ελληνική οικονομία γενικότερα.

Το ελληνικό ελαιόλαδο εξάγεται κυρίως σε άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και κυρίως στην Ιταλία, η οποία απορροφά περίπου το 75% της συνολικής εξαγόμενης ποσότητας (PROSODOL, 2011-2017).

Σε ότι αφορά στη γεωγραφική κατανομή της ελαιοπαραγωγής στην Ελλάδα, η μεγαλύτερη ποσότητα ελαιόλαδου παράγεται στην Πελοπόννησο και ειδικότερα στη Μεσσηνία, ενώ ακολουθούν η Κρήτη, τα νησιά του Αιγαίου και τα Επτάνησα (PROSODOL, 2011-2017).

Η Ελλάδα αναφέρεται ως η χώρα με τις περισσότερες ποικιλίες ελιάς παγκοσμίως (PROSODOL, 2011-2017). Οι κύριες καλλιεργούμενες ποικιλίες ελιάς με κατεύθυνση την παραγωγή ελαιολάδου είναι (Ποντίκης, 2000):

- Κορωνέικη: Αποτελεί τη σημαντικότερη καλλιεργούμενη ποικιλία για την παραγωγή ελαιόλαδου. Καλλιεργείται κυρίως στην Πελοπόννησο, αλλά και την Αιτωλοακαρνανία, τα Επτάνησα και την Κρήτη. Η περιεκτικότητα του καρπού σε λάδι φτάνει το 25%. Δίνει λάδι εκλεκτής ποιότητας, το οποίο, όταν καταναλωθεί φρέσκο, προκαλεί χαρακτηριστικό «κάψιμο» στο στόμα, ανεξαρτήτως οξύτητας.
- Λιανολιά Κερκύρας: Καλλιεργείται κυρίως στην Κέρκυρα και τα υπόλοιπα νησιά του Ιονίου, αλλά και την Ήπειρο, όπου καλύπτονται ευκολότερα οι υψηλές απαιτήσεις της σε υγρασία. Ο καρπός περιέχει περίπου 19% λάδι, το οποίο χαρακτηρίζεται ως καλής ποιότητας.
- Κουτσουρελιά: Καλλιεργείται κυρίως στο βόρειο τμήμα της Πελοποννήσου και την Αιτωλοακαρνανία. Παρά την υψηλή περιεκτικότητα του καρπού σε λάδι (έως 25%), η αξιοποίησή της είναι περιορισμένη εξαιτίας του ότι το παραγόμενο λάδι θεωρείται μέτριας ποιότητας.

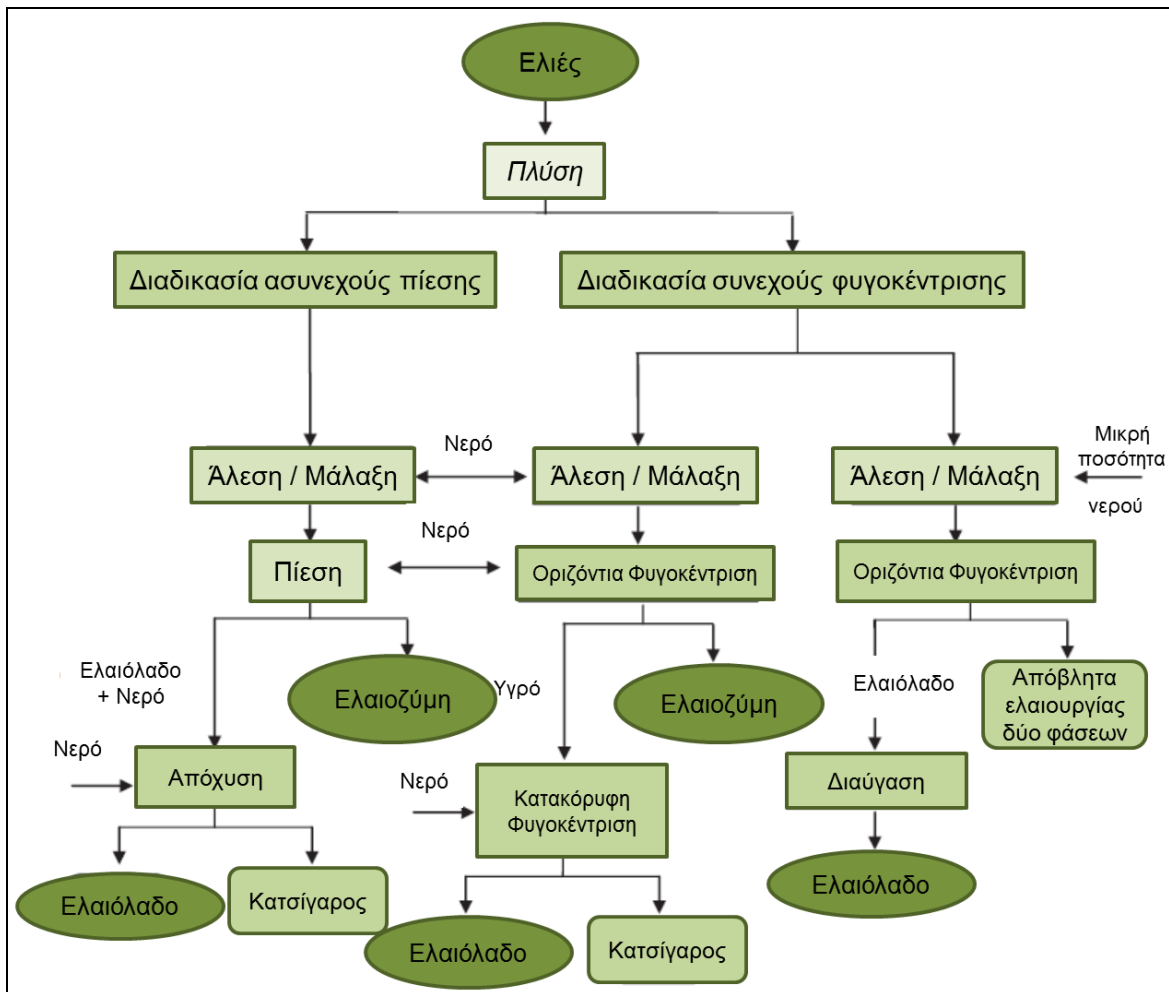
- Μαστοειδής: Καλλιεργείται σε ορισμένες περιοχές της Πελοποννήσου και της Κρήτης. Το λάδι της θεωρείται εκλεκτής ποιότητας, ενώ η ελαιοπεριεκτικότητα του καρπού κυμαίνεται περίπου στο 20%.
- Αγουρομανακολιά ή Μανάκι: Καλλιεργείται στην Αργολίδα, την Αρκαδία και την Κορινθία, ο καρπός έχει περιεκτικότητα περίπου 30% σε λάδι, το οποίο είναι εκλεκτής ποιότητας. Καλλιεργείται και για την παραγωγή επιτραπέζιων ελιών.
- Αδραμυτινή: Η καλλιέργειά της εντοπίζεται στη Λέσβο, όπου αποτελεί το 20% των ελαιώνων, καθώς και τα άλλα νησιά του Βορείου Αιγαίου. Η ελαιοπεριεκτικότητά της είναι περίπου 23% και το λάδι της θεωρείται ως καλής ποιότητας.
- Βαλανολιά: Αποτελεί την κύρια ποικιλία του λεσβιακού και του χιώτικου ελαιώνα, με περιεκτικότητα σε λάδι εκλεκτής ποιότητας που κυμαίνεται στο 25%.

1.3 Παραγωγή ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο παράγεται από τον καρπό της ελιάς μέσω διαφόρων διαδικασιών, οι κυριότερες των οποίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 2, όπως περιγράφονται διαγραμματικά από τους Dermeche *et al.* (2013). Των διαδικασιών αυτών προηγούνται προφανώς η παραλαβή και αποθήκευση του ελαιοκάρπου στις εγκαταστάσεις του ελαιοτριβείου, καθώς και η προετοιμασία του καρπού για την ελαιοτριβήση. Μετά τη συγκομιδή του καρπού, αυτός μεταφέρεται στο ελαιοτριβείο. Συνήθως η μεταφορά γίνεται σε πάνινους σάκους, παρά τη γενική σύσταση για τη χρήση ανοικτών πλαστικών κιβωτίων. Κατά τη μεταφορά και αποθήκευση είναι σημαντικό ο ελαιόκαρπος να αερίζεται ικανοποιητικά (Φωτεινόπουλος, 2016). Ο χρόνος αποθήκευσης των ελαιοκάρπων στις εγκαταστάσεις του ελαιοτριβείου θα πρέπει να είναι ο ελάχιστος δυνατός, ώστε να αποφεύγονται αλλοιώσεις (Φωτεινόπουλος, 2016).

Η διαδικασία της προετοιμασίας του καρπού περιλαμβάνει τα στάδια της αποφύλλωσης και του πλυσίματος (Φωτεινόπουλος, 2016). Ο καρπός τοποθετείται στη χοάνη παραλαβής και με μηχανικά μέσα (ιμάντες, αναβατόρια, κ.ά.) κατευθύνεται στο αποφυλλωτήριο. Εκεί, παράλληλα με τα φύλλα,

απομακρύνονται επίσης μικρά κλαδιά και κάθε άλλη στερεά ξένη ύλη. Στη συνέχεια ο καρπός οδηγείται και πάλι μηχανικά στο πλυντήριο όπου γίνεται η πλύση του. Οι διαδικασίες αυτές της προετοιμασίας είναι καθοριστικής σημασίας για την ποιότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου, καθώς τυχόν παρουσία άλλων φυτικών μερών (κλαδιών, φύλλων, κ.ά.) έχει ως συνέπεια την παραγωγή ελαιόλαδου με δυσάρεστη οσμή και πικρή γεύση (Ποντίκης, 2000).



Εικόνα 2 Κύριες διαδικασίες για την παραγωγή του ελαιόλαδου [προσαρμογή από Dermeche *et al.* (2013)].

Στη συνέχεια, ακολουθεί η καθεαυτή διαδικασία της εξαγωγής του ελαιόλαδου (Εικόνα 2), η οποία μπορεί να γίνει είτε μέσω μη συνεχούς διαδικασίας πίεσης είτε μέσω μιας συνεχούς διαδικασίας φυγοκέντρησης (Dermeche *et al.*, 2013). Μεταξύ των δύο αυτών διαδικασιών, η πρώτη αποτελεί την παλαιότερη και πλέον

διαδεδομένη μέθοδο (Dermeche *et al.*, 2013). Κοινό χαρακτηριστικό των δύο αυτών διαδικασιών αποτελεί η χρήση νερού σε διάφορα στάδια, όπως για παράδειγμα αυτά της άλεσης και μάλαξης (Εικόνα 2), με σκοπό να επιτευχθεί η παραλαβή της μέγιστης δυνατής ποσότητας ελαιολάδου από τον καρπό (Dermeche *et al.*, 2013).

Πρώτο στάδιο τόσο της ασυνεχούς, όσο και της συνεχούς διαδικασίας αποτελεί η άλεση και μάλαξη του καρπού (Εικόνα 2). Σύμφωνα με τον Φωτεινόπουλο (2013), οι παραδοσιακές μυλόπετρες που χρησιμοποιούνταν για την άλεση έχουν αντικατασταθεί στις σύγχρονες ελαιουργικές μονάδες από μεταλλικούς σπαστήρες με σφυρόμυλους ή δίσκους.

Μετά την άλεση, το άλεσμα που προκύπτει αναδεύεται και μαλάσσεται έτσι ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του διαθέσιμου προς παραλαβή ελαιολάδου (Εικόνα 2). Η μάλαξη διευκολύνει επίσης το διαχωρισμό μεταξύ υδατικής φάσης και ελαιολάδου, καθώς μέσω αυτής, τα σταγονίδια ελαίου έρχονται σε μικρότερη απόσταση μεταξύ τους και συνενώνονται σε μεγαλύτερες μάζες (Dermeche *et al.*, 2013). Η ανάδευση γίνεται με τη χρήση αναδευτήρων, ενώ η μάλαξη λαμβάνει χώρα στους μαλακτήρες, οι οποίοι είναι λεκάνες με διπλά τοιχώματα μεταξύ των οποίων κυκλοφορεί ζεστό νερό (Φωτεινόπουλος, 2013). Η υψηλή θερμοκρασία του νερού έχει ως αποτέλεσμα το άλεσμα να θερμαίνεται και ως εξ τούτου να λαμβάνει χώρα θερμική διάσπαση του ελαιολάδου και σχηματισμός μεγαλύτερων σταγόνων και τελικά διακριτής φάσης του ελαιολάδου (Φωτεινόπουλος, 2013). Το στάδιο της άλεσης και της μάλαξης, με εξαίρεση μία διαφοροποίηση ως προς την ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται (Εικόνα 2), είναι κοινό για τις διαδικασίες πίεσης και φυγοκέντρισης.

Σε ότι αφορά στην παραδοσιακή, ασυνεχή διαδικασία πίεσης, η άλεση και μάλαξη του καρπού ακολουθείται από την άσκηση πίεσης στο παραγόμενο προϊόν (Εικόνα 2). Συγκεκριμένα, το προϊόν της άλεσης και μάλαξης απλώνεται σε τελάρα με πυθμένα από ελαιόπανα τα οποία τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο και στη συνέχεια τοποθετούνται σε υδραυλικές πρέσες, όπου δέχονται υψηλή πίεση (Dermeche *et al.*, 2013; Φωτεινόπουλος, 2013). Η υψηλή πίεση έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος της στερεάς φάσης της ελαιοζύμης και να διηθείται, μέσω της αποστράγγισης των ελαιόπανων, η υγρή φάση που αποτελείται από το ελαιόλαδο και τα φυτικά υγρά. Κατά τη διαδικασία της πίεσης,

προστίθεται μικρή ποσότητα νερού προκειμένου να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από τη στερεά φάση και κυρίως από τα φυτικά υγρά (Dermeche *et al.*, 2013). Τα πιεστικά ελαιοτριβεία παράγουν, πέραν του ελαιολάδου, και παραπροϊόντα που περιλαμβάνουν τη στερεά φάση (ελαιοζύμη) και τα φυτικά υγρά (κασίγαρος). Η ελαιοζύμη αποτελείται από στέρα υπολείμματα της σάρκας της ελιάς, το φλοιό, τον πυρήνα και ορισμένη ποσότητα νερού (Dermeche *et al.*, 2013). Ο κασίγαρος αρχικά παραλαμβάνεται με τη μορφή γαλακτώματος μαζί με το ελαιόλαδο. Ο διαχωρισμός του κασίγαρου από το ελαιόλαδο γίνεται μέσω απόχυσης σε συστοιχία δεξαμενών (Εικόνα 2) και παραλαβής του επιπλέοντος ελαιολάδου είτε με τη χρήση φυγοκεντρικού διαχωριστή (Φωτεινόπουλος, 2013).

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της διαδικασίας πίεσης σε σύγκριση με τις φυγοκεντρικές μεθόδους είναι ότι (α) είναι οικονομικότερη σε ότι αφορά στον απαιτούμενο εξοπλισμό, (β) δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες τεχνικές απαιτήσεις, (γ) παράγει ποιοτικά ανώτερο ελαιόλαδο λόγω της μικρότερης θερμικής καταπόνησης του καρπού και του ελαίου και (δ) λόγω της προσθήκης μικρής ποσότητας νερού, παράγεται μικρή ποσότητα κασίγαρου (Dermeche *et al.*, 2013; Φωτεινόπουλος, 2013). Στον αντίποδα, τα κυριότερα μειονεκτήματα της διαδικασίας πίεσης σε σύγκριση και πάλι με τις φυγοκεντρικές μεθόδους είναι ότι (α) αποτελεί ασυνεχή διαδικασία και (β) είναι σημαντικά πιο δαπανηρή σε ότι αφορά στο εργατικό κόστος (Dermeche *et al.*, 2013; Φωτεινόπουλος, 2013). Η παραδοσιακή διαδικασία πίεσης, αν και χρησιμοποιείται ακόμη σε ορισμένα ελαιοτριβεία, έχει προοδευτικά εγκαταλειφθεί και αντικατασταθεί από τη φυγοκεντρική διαδικασία λόγω του αυξημένου κόστους των εργατικών και της εντατικότερης εργασίας που απαιτεί.

Σε αντίθεση με την ελαιοτριβήση μέσω πίεσης, στη συνεχή διαδικασία φυγοκέντρισης, ο διαχωρισμός των φάσεων που προκύπτουν γίνεται μέσω βιομηχανικού φυγοκεντρητή, εκμεταλλευόμενος τις διαφορές πυκνότητας του ελαιολάδου, του νερού και των μη διαλυτών στερεών (Dermeche *et al.*, 2013). Τα φυγοκεντρικά συστήματα διακρίνονται σε συστήματα τριών και δύο φάσεων.

Στα φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων, το προϊόν που προκύπτει μετά την άλεση και μάλαξη αναμιγνύεται με σημαντική ποσότητα θερμού νερού και στη συνέχεια εισάγεται σε οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστή (Εικόνα 2). Έτσι, διαχωρίζονται μεταξύ τους η στερεά φάση (ελαιοζύμη), αυτή του ελαιόλαδου και

αυτή του κασίγαρου, ο οποίος παραλαμβάνεται σε διάλυμα με το στο νερό που χρησιμοποιήθηκε.

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της φυγοκέντρισης τριών φάσεων είναι ότι (α) είναι πλήρως αυτοματοποιημένη διαδικασία, (β) έχει μικρές απαιτήσεις αναφορικά με το χώρο των εγκαταστάσεων, (γ) οδηγεί σε υψηλότερη δυναμικότητα ελαιοτριβείου σε σύγκριση με τα διφασικά φυγοκεντρικά συστήματα, (δ) παράγει υψηλής ποιότητας ελαιόλαδο και (ε) ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα, έχει υψηλή εμπορική αξία και μπορεί να κατεργαστεί σε κατάλληλα πυρηνελαιουργεία (Dermeche *et al.*, 2013; Φωτεινόπουλος, 2013). Αντίθετα, τα κυριότερα μειονεκτήματα της τριφασικής φυγοκεντρικής διαδικασίας είναι ότι (α) απαιτεί μεγάλες εισροές σε νερό και ενέργεια, (β) έχει σημαντικό κόστος εγκατάστασης, (γ) οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων κασίγαρου και (δ) η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων νερού έχει ως αποτέλεσμα την έκπλυση ωφέλιμων συστατικών του ελαιολάδου όπως οι φαινόλες (Dermeche *et al.*, 2013; Φωτεινόπουλος, 2013). Οι Dermeche *et al.* (2013) αναφέρουν ότι η φυγοκέντρωση τριών φάσεων, παρά τα μειονεκτήματά της, είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος παραλαβής παρθένου ελαιολάδου, ιδιαίτερα σε χώρες που παράγουν μεγάλες ποσότητες ελιών εντός περιορισμένου χρονικού διαστήματος. Σε ότι αφορά στην Ελλάδα, το 70% του συνόλου των ελαιοτριβείων αξιοποιεί τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Στο πλαίσιο της μείωσης του όγκου των υγρών αποβλήτων, αλλά και της αποφυγής έκπλυσης των φαινολών, αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1990 τα φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων (Dermeche *et al.*, 2013), τα οποία καλούνται επίσης 'οικολογικά συστήματα' λόγω της χρήσης μικρής ποσότητας νερού (Φωτεινόπουλος, 2013). Στα συστήματα αυτά, το προϊόν που προκύπτει μετά την άλεση και μάλαξη αρχικά εισάγεται σε φυγοκεντρικό διαχωριστή και διαχωρίζεται στο ελαιόλαδο και σε ένα μείγμα στερεών και υγρών που λέγεται διφασικός ελαιοπυρήνας (Εικόνα 2) (Φωτεινόπουλος, 2013). Ο διφασικός ελαιοπυρήνας είναι δυνατό να υποστεί περαιτέρω κατεργασία με σκοπό την παραλαβή επιπλέον ποσότητας ελαιολάδου, είτε μέσω εκχύλισης με διαλύτες, είτε μέσω εκχύλισης με φυσικά μέσα ή με φυγοκέντρωση (Dermeche *et al.*, 2013).

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της φυγοκέντρισης δύο φάσεων είναι ότι (α) παράγει περιορισμένη ποσότητα υγρών αποβλήτων, (β) έχει μικρότερες εισροές σε νερό και ενέργεια και επομένως χαμηλότερο λειτουργικό κόστος, (γ) απαιτεί λιγότερο πολύπλοκο εξοπλισμό σε σύγκριση με τα τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα και (δ) παράγει ποιοτικά ανώτερο και πλουσιότερο σε φαινολικές ενώσεις ελαιόλαδο (Φωτεινόπουλος, 2013). Το κυριότερο μειονέκτημα της διφασικής φυγοκεντρικής διαδικασίας είναι ότι ο διφασικός ελαιοπυρήνας έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα, έχει χαμηλότερη ποιότητα και εμπορική αξία, δεν έχει μελετηθεί επαρκώς από την επιστημονική κοινότητα, η κατεργασία του αυξάνει το κόστος λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων και η διαχείρισή του ως αποβλήτου είναι δυσκολότερη λόγω του συμπυκνωμένου ρυπαντικού τους φορτίου (Dermeche *et al.*, 2013; Φωτεινόπουλος, 2013). Οι Dermeche *et al.* (2013) αναφέρουν ότι, τα τελευταία χρόνια, η φυγοκέντρωση δύο φάσεων αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραλαβής ελαιολάδου στην Ισπανία, όπου και αξιοποιείται περίπου στο 90% των ελαιοτριβείων. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δε φαίνεται να γίνεται αποδεκτή στις υπόλοιπες ελαιοπαραγωγικές χώρες, κατά κύριο λόγο για ζητήματα που αφορούν στη διαχείριση του διφασικού ελαιοπυρήνα (Dermeche *et al.*, 2013).

1.4 Απόβλητα ελαιοτριβείου

Η ελαιοκομική (καλλιέργεια ελαιόδεντρων, συγκομιδή ελαιοκάρπου) και ελαιοουργική δραστηριότητα χαρακτηρίζονται αμφότερες από την παραγωγή παραπροϊόντων και αποβλήτων στο σύνολο των σταδίων τους.

Σε ότι αφορά στα απόβλητα της ελαιοκομίας, τα οποία αποτελούν αντικείμενο της παρούσας μελέτης, η παραγωγή τους εντοπίζεται τόσο στο στάδιο της παραγωγής ελαιολάδου στα ελαιοτριβεία, όσο και στη μετέπειτα επεξεργασία του ελαιοπυρήνα για την παραγωγή του πυρηνέλαιου. Ένα σύστημα διάκρισης των αποβλήτων αυτών είναι σε: (α) υγρά, (β) στερεά και (γ) αέρια απόβλητα.

1.4.1. Υγρά απόβλητα

Τα φυτικά υγρά (κασιγάρος) αποτελούν τον κυριότερο τύπο υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (Εικόνα 2), τόσο από άποψη παραγόμενου όγκου, όσο και εξαιτίας της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκαλούν. Δευτερεύουσας σημασίας υγρά απόβλητα αποτελούν το νερό πλύσης του καρπού και το νερό που χρησιμοποιείται στους διαχωριστήρες για την τελική διαύγαση του ελαιολάδου (Φωτεινόπουλος, 2013).

Ο κασιγάρος είναι ένα ελαφρά όξινο υγρό, υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και χρώματος σκούρου κόκκινου έως μαύρου. Τόσο η ποιοτική, όσο και η ποσοτική του σύσταση διαφοροποιείται μεταξύ των διάφορων ποικιλιών ελιάς, των κλιματικών συνθηκών κατά την ανάπτυξη του ελαιοκάρπου, την καλλιεργητική πρακτική που εφαρμόστηκε, το χρόνο αποθήκευσης των καρπών και την ακολουθούμενη διαδικασία παραλαβής του ελαιόλαδου (Dermeche *et al.*, 2013). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα δίνουν μεγάλες ποσότητες κασιγάρου, ενώ αντίθετα τα διφασικά οδηγούν στο σχηματισμό περιορισμένων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων αναμιγμένων με τον ελαιοπυρήνα (διφασικός ελαιοπυρήνας).

Από χημικής άποψης, ο κασιγάρος αποτελείται κατά 83-92% από νερό, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του περιλαμβάνουν φαινολικές ενώσεις, σάκχαρα, οργανικά οξέα και ορισμένα ανόργανα στοιχεία όπως κάλιο (Dermeche *et al.*, 2013).

1.4.2 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο την ελαιοζύμη και το διφασικό ελαιοπυρήνα, με την πρώτη να αναφέρεται στα στερεά απόβλητα της διαδικασίας πίεσης και της τριφασικής φυγοκέντρισης και το δεύτερο στα αντίστοιχα που προκύπτουν από τη διαδικασία φυγοκέντρισης δύο φάσεων (Εικόνα 2). Ήσσονος σημασίας στερεά απόβλητα αποτελούν τα φύλλα και μικρά κλαδιά που απομακρύνονται κατά το στάδιο της προετοιμασίας του καρπού και συγκεκριμένα κατά την αποφύλλωση και τα οποία συνήθως εφαρμόζονται ως εδαφοβελτιωτικό στους ελαιώνες (Φωτεινόπουλος, 2013).

Η σύσταση της ελαιοζύμης δεν είναι ομοιόμορφη, αλλά διαφοροποιείται μεταξύ των διάφορων ποικιλιών ελιάς, των συνθηκών και πρακτικών καλλιέργειας, τη γεωγραφική προέλευση του καρπού, καθώς και τις διαδικασίες παραλαβής του ελαιολάδου από τις οποίες προέκυψε (Demerche *et al.*, 2013). Η ελαιοζύμη αποτελείται κατά κύριο λόγο από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη, ενώ επίσης περιέχει λιπίδια και πρωτεΐνες (Rodríguez *et al.*, 2008).

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας διαφέρει σημαντικά από την ελαιοζύμη κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε υγρασία. Ο διφασικός ελαιοπυρήνας είναι ημίρρευστος, με υψηλή πυκνότητα και περιέχει τμήματα του πυρήνα και των στερεών της σάρκας του ελαιόκαρπου αναμιγμένα με φυτικά υγρά (Demerche *et al.*, 2013). Παρόλο που η υψηλή υγρασία που περιέχει δημιουργεί προβλήματα στη διαχείρισή του, υπάρχουν πλέον κατάλληλα πυρηνελαιουργεία στα οποία μπορεί να γίνει κατεργασία του διφασικού ελαιοπυρήνα για την παραγωγή πυρηνέλαιου και πυρηνόξυλου (Φωτεινόπουλος, 2013).

1.4.3 Αέρια απόβλητα

Τα αέρια απόβλητα που σχηματίζονται από την ελαιουργική δραστηριότητα είναι, αφενός, τα καυσαέρια από τα μηχανήματα των ελαιοτριβείων και αφετέρου οι αέριοι ρύποι που παράγονται στα πυρηνελαιουργεία (υδρατμοί από τα ξηραντήρια ελαιοπυρήνα, καυσαέρια θερμοθαλάμων ξηραντήριων). Στο βαθμό που τα ελαιοτριβεία και πυρηνελαιουργεία βρίσκονται σε ζώνες εκτός αστικών περιοχών, τα αέρια απόβλητά τους δε θεωρείται ότι αποτελούν σημαντικό πρόβλημα.

Ωστόσο, σε κατοικημένες περιοχές, οι αέριοι ρύποι των πυρηνελαιουργείων ενδέχεται να αποτελέσουν παράγοντα όχλησης, εξαιτίας κυρίως της χαρακτηριστικής, δυσάρεστης οσμής τους. Η διαδικασία ξήρανσης των ελαιοπυρήνων στα ξηραντήρια έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων υδρατμών, οι οποίοι διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα. Οι υδρατμοί αυτοί έχουν μια χαρακτηριστική, δυσάρεστη οσμή, ενώ, εάν οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή είναι ευνοϊκές, ενδέχεται να δημιουργηθεί ακόμη και νέφος από τους υδρατμούς πάνω από την περιοχή του πυρηνελαιουργείου.

Πέραν της ενόχλησης των περιοίκων, οι υδρατμοί των πυρηνελαιουργείων δεν αναφέρεται να αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης της ατμόσφαιρας, καθώς σε αυτούς απουσιάζουν γενικά επικίνδυνες ουσίες όπως βαρέα μέταλλα, οξειδία του θείου ή του αζώτου, κ.ά. Η σύσταση των υδρατμών σε ότι αφορά σε παράγοντες ρύπανσης της ατμόσφαιρας χαρακτηρίζεται κυρίως από την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών τα οποία δεν απομακρύνθηκαν επαρκώς μέσω των συστημάτων καθαρισμού των υδρατμών πριν τη διοχέτευσή τους στην ατμόσφαιρα.

Τα σύγχρονα πυρηνελαιουργεία είναι εξοπλισμένα με αποτελεσματικά συστήματα κυκλωνικών ή πολυκυκλωνικών συστημάτων καθαρισμού των υδρατμών, ενώ συνίσταται και ψεκασμός των αερίων αποβλήτων με ειδικές αντισομητικές ουσίες (Φωτεινόπουλος, 2016). Βάσει αυτών, η διαχείριση των αέριων αποβλήτων της ελαιουργίας θεωρείται ως ζήτημα ήσσονος σημασίας.

1.4.4 Περιβαλλοντικά ζητήματα της διαχείρισης αποβλήτων ελαιουργίας

Η αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων της ελαιουργίας αποτελεί επιτακτική ανάγκη, καθώς αποτελούν παράγοντα ρύπανσης και υποβάθμισης του περιβάλλοντος.

Μεταξύ των διάφορων τύπων αποβλήτων, τα υγρά απόβλητα αποτελούν το σημαντικότερο πρόβλημα. Τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα έχουν εξαιρετικά υψηλό τοξικό οργανικό φορτίο, χαμηλό pH, υψηλές τιμές COD (έως 110 g/L) και υψηλές τιμές βιολογικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD έως 170 g/L). Η περιβαλλοντική επιβάρυνση που ενδέχεται να προκύψει από ακατάλληλη διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιουργίας ποικίλλει από το χρωματισμό των φυσικών υδάτων έως την εμφάνιση φαινομένων τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς, ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, υποβάθμιση των εδαφών, φυτοτοξικότητα, και όχληση λόγω δυσάρεστων οσμών (Demerche *et al.*, 2013).

Τα προαναφερθέντα περιβαλλοντικά προβλήματα οξύνονται λόγω του μεγάλου όγκου και της σύντομης χρονικής περιόδου ελαιοπαραγωγής στο σύνολο της λεκάνης της Μεσογείου (Demerche *et al.*, 2013). Επιπλέον, όπως αναφέρει ο Φωτεινόπουλος (2016), τα ελαιοτριβεία είναι στην πλειονότητά τους μικρομεσαίες

επιχειρήσεις, για τις οποίες το κόστος επεξεργασίας των αποβλήτων είναι δύσκολο να απορροφηθεί. Ως συνέπεια των παραγόντων αυτών, τα υγρά απόβλητα καταλήγουν συνήθως να απορρίπτονται ως έχουν στο αποχετευτικό δίκτυο, σε χείμαρρους, στη θάλασσα ή σε χωράφια.

2. Επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων

Το παρόν κεφάλαιο παρουσιάζει τις κυριότερες μεθόδους και τεχνικές επεξεργασίας των υγρών και στερεών αποβλήτων των ελαιουργείων. Λόγω του περιορισμένου όγκου και περιβαλλοντικής επίπτωσης των αερίων αποβλήτων της ελαιουργικής δραστηριότητας, κρίνεται ότι η αναφορά σε αυτά στο προηγούμενο κεφάλαιο καλύπτει σε ικανοποιητικό βαθμό το ζήτημα της διαχείρισής τους χωρίς περαιτέρω αναφορά στο παρόν κεφάλαιο.

Αναφορικά στις μεθόδους που αναφέρονται στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται αυτές που εφαρμόζονται στα υγρά και στερεά απόβλητα ως μέθοδοι ρουτίνας για τη διαχείριση των αποβλήτων. Περισσότερο εξειδικευμένες μέθοδοι που στοχεύουν στην παραγωγή χρήσιμων προϊόντων παρουσιάζονται εκτενώς, λόγω της σημασίας τους για την παρούσα εργασία, στο επόμενο κεφάλαιο.

2.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργικών μονάδων χαρακτηρίζονται από υψηλό περιεχόμενο σε τοξικές οργανικές ενώσεις, χαμηλή τιμή pH και υψηλές τιμές βιολογικώς (BOD) και χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) (Φωτεινόπουλος, 2016). Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τα υγρά απόβλητα έναν ιδιαίτερα επιβλαβή παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος και ανάγουν το ζήτημα της διαχείρισής τους σε μείζον πρόβλημα. Οι επιπτώσεις της μη ορθολογικής διάθεσης των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, τη μόλυνση και υποβάθμιση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, αλλά και του εδάφους, καθώς την πρόκληση φαινομένων ευτροφισμού και τοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς και φυτά.

Η παρουσίαση των μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που ακολουθεί γίνεται βάσει της κατάταξής τους σε (α) μηχανικές, (β) θερμικές, (γ) χημικές, (δ) βιολογικές και (ε) συνδυαστικές μεθόδους.

2.1.1 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως κοινό στόχο το διαχωρισμό μεταξύ των διάφορων φάσεων των υγρών αποβλήτων. Κυριότερες και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μηχανικές μέθοδοι είναι η διήθηση, η καθίζηση, η επίπλευση, η φυγοκέντριση, η αραίωση και ο διαχωρισμός με μεμβράνες (Φωτεινόπουλος, 2016).

Οι μηχανικές μέθοδοι, όπως αναλύεται στη συνέχεια, αποτελούν κυρίως τεχνικές προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων και στην πλειονότητα των περιπτώσεων επιβάλλεται ο συνδυασμός περισσότερων της μίας μηχανικών μεθόδων ή ο συνδυασμός με άλλες μεθόδους (χημικές, βιολογικές, κ.ά.), έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η μείωση του οργανικού περιεχομένου (μείωση του COD και του BOD) σε επίπεδα τέτοια που να επιτρέπεται η τελική τους απόρριψη, βάσει των κριτηρίων που προβλέπονται από τη νομοθεσία (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006).

α. Διήθηση

Κατά τη μέθοδο αυτή, τα υγρά απόβλητα διέρχονται μέσω πορώδους υλικού το οποίο συγκρατεί τη στερεή φάση και επιτρέπει τη συλλογή της υγρής φάσης ως διηθήματος. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηθμός είναι συνήθως φίλτρα ενεργού άνθρακα, στρώμα άμμου ή άμμου - χαλικιών, φίλτρα βαρύτητας ή φίλτρα πίεσης (Βολικάκη, 2008).

Η μέθοδος της διήθησης, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα και οδηγεί στην απομάκρυνση τόσο των αιωρούμενων στερεών, όσο και των κολλοειδών ενώσεων από τα υγρά απόβλητα (Φωτεινόπουλος, 2016). Ωστόσο, η σταδιακή εναπόθεση στερεών ουσιών, κολλοειδών και λιπών στον ηθμό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός αδιαπέρατου στρώματος που εμποδίζει τη σωστή λειτουργία του φίλτρου και εγείρει σημαντικά προβλήματα αναφορικά με την πρακτική εφαρμογή της διήθησης (Mitrakas *et al.*, 1996).

β. Επίπλευση

Η επίπλευση, όπως και η διήθηση, έχει προταθεί για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων και ειδικότερα για την απομάκρυνση της στερεάς φάσης. Η επίπλευση βασίζεται στη διοχέτευση στα απόβλητα φυσαλίδων αέρα ή μίγματος CO₂ και αέρα υπό πίεση, οι οποίες παρασύρουν τα αιωρούμενα στερεά στην επιφάνεια (Ντόλια, 2006).

Η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών με τη μέθοδο της επίπλευσης είναι ελάχιστα αποτελεσματική, ενώ η μείωση του COD είναι μικρότερη από την αντίστοιχη άλλων μεθόδων, γεγονός που εμποδίζει την ευρεία αξιοποίησή της στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (Mitrakas *et al.*, 1996).

γ. Καθίζηση

Όπως και οι προηγούμενες μέθοδοι, έτσι και η καθίζηση έχει ως στόχο το διαχωρισμό και την απομάκρυνση της στερεάς φάσης από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων. Αυτό επιτυγχάνεται με την παραμονή των υγρών αποβλήτων σε δεξαμενές για περίπου δέκα ημέρες, διάστημα μετά το οποίο, τα αιωρούμενα στερεά σχηματίζουν ίζημα στον πυθμένα και διαχωρίζονται από την υπερκείμενη υγρή φάση. Αναφέρεται ότι η υγρή φάση που σχηματίζεται μέσω της καθίζησης αντιστοιχεί σε ποσοστό περίπου ίσο με το 68% του συνολικού αρχικού όγκου των υγρών αποβλήτων και χαρακτηρίζεται από χαμηλό COD (22.000 mg/L), ενώ το ίζημα που σχηματίζεται από τα στερεά αντιστοιχεί στο υπολειπόμενο 32% του αρχικού όγκου και εμφανίζει υψηλό COD (162.000 mg/L) (Georgacakis & Dalis, 1993). Παράλληλα με τη μείωση του COD, η καθίζηση επιτυγχάνει και σημαντική μείωση του BOD, καθώς μεγάλο ποσοστό των οργανικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων απαντάται με τη μορφή αιωρούμενων στερεών (Ντόλια, 2006).

Δεδομένης της μείωσης του COD και του BOD, αλλά και λόγω της απλότητάς της, η μέθοδος της καθίζησης αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο προκατεργασίας υγρών λυμάτων. Μειονέκτημά της αποτελεί το γεγονός ότι είναι χρονοβόρα και παρόλο που μπορεί να επιταχυνθεί με τη χρήση κροκιδωτικών παραγόντων που ευνοούν τη δημιουργία συσσωματωμάτων, η πρακτική αυτή αυξάνει σημαντικά το κόστος της καθίζησης (Duarte *et al.*, 2011).

δ. Αραίωση

Η τεχνική της αραίωσης εφαρμόζεται στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων με σκοπό τη μείωση του περιεχομένου τους σε οργανικές ουσίες μέσω της ανάμιξής τους με νερό ή, συνηθέστερα, με άλλα υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα, η αραίωση μπορεί να γίνει με χρήση νερού άρδευσης, νερού από παρακείμενους υδάτινους όγκους, νερού που προέρχεται από τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο ελαιοτριβείο κατά την προκατεργασία του ελαιοκάρπου (πλύση, μάλαξη, κ.ά.) ή και με χρήση αστικών λυμάτων (Φωτεινόπουλος, 2016). Στην περίπτωση αραίωσης με αξιοποίηση αστικών λυμάτων και εφόσον η αναλογία των υγρών αποβλήτων του ελαιοτριβείου προς τα αστικά λύματα είναι μικρή, τα αραιωμένα υγρά απόβλητα που προκύπτουν μπορούν να διοχετευτούν στο αποχετευτικό δίκτυο και, εν συνεχεία, στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Κύριο πλεονέκτημα της αραίωσης αποτελεί το γεγονός ότι, μέσω της μείωσης της συγκέντρωσης οργανικών ουσιών, επιτρέπει την επίτευξη αντίστοιχων τελικών συγκεντρώσεων τέτοιων που να εναρμονίζονται σχετικά εύκολα με την κείμενη νομοθεσία, μειώνοντας τις απαιτήσεις αναφορικά στην τελική απόρριψη των αποβλήτων. Επιπλέον πλεονεκτήματα της αραίωσης είναι η δυνατότητα άμεσης εφαρμογής εντός ή εκτός του ελαιοτριβείου, αλλά και εντός του αποχετευτικού δικτύου, ενώ αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδο στις περιπτώσεις όπου τα απόβλητα υπόκεινται σε βιολογική επεξεργασία (Rozzi & Malpei, 1996). Βασικότερο μειονέκτημα της αραίωσης αποτελεί η αύξηση του όγκου των αποβλήτων και η ακόλουθη αύξηση του κόστους αποθήκευσής τους έως ότου πραγματοποιηθεί η τελική επεξεργασία τους.

ε. Φυγοκέντρωση

Η εφαρμογή της τεχνικής της φυγοκέντρωσης σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους σε τρεις διακριτές φάσεις, τη φάση του ελαίου, την υγρή φάση στην οποία περιέχονται και οι όποιες διαλυμένες ενώσεις και τη στερεή φάση του ιζήματος, η οποία αποτελείται από τα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή των υγρών αποβλήτων.

Παράλληλα με την απλότητά της, κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι το έλαιο ανακτάται και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, ακόμη και μετά τη φυγοκέντρισή τους, τα υγρά απόβλητα εξακολουθούν να παρουσιάζουν υψηλές τιμές COD εξαιτίας των οργανικών ενώσεων που παραμένουν στην υγρή φάση, γεγονός που καθιστά αναγκαία την περαιτέρω κατεργασία τους με βιολογικές μεθόδους προκειμένου να επιτευχθούν τα επιτρεπτά όρια για την τελική απόρριψή τους (Mitrakas *et al.*, 1996).

στ. Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η αξιοποίηση μεμβρανών διαφορετικού πορώδους στοχεύει στο διαχωρισμό, βάσει του μεγέθους τους, των στερεών που βρίσκονται διαλυμένα στα υγρά απόβλητα. Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης μεμβρανών είναι η ικανότητα επεξεργασίας αποβλήτων με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στερεών, όπως και η δυνατότητα διαχωρισμού μεταξύ ελαίου και νερού χωρίς να απαιτείται η χρήση διαλυτών. Στην κατηγορία των μεθόδων αυτών εντάσσεται και η διαδικασία της αντίστροφης ώσμωσης, κύριο πλεονέκτημα της οποίας αποτελεί το γεγονός ότι το νερό που παραλαμβάνεται είναι καλής ποιότητας και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε αγροτικές ή βιομηχανικές εφαρμογές (Φωτεινόπουλος, 2016).

2.1.2 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως κοινό στόχο τη μείωση της ποσότητας των υγρών αποβλήτων μέσω συμπύκνωσης και εξάτμισης του νερού που περιέχεται σε αυτά. Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να διακριθούν σε:

- φυσικοθερμικές: εξάτμιση και απόσταξη,
- θερμοχημικές, μη αντιστρεπτές: καύση και πυρόλυση και
- συνδυασμό φυσικών και βιολογικών μεθόδων, στην περίπτωση των λιμνών εξάτμισης (Φωτεινόπουλος, 2016).

α. Φυσικοθερμικές μέθοδοι (εξάτμιση και απόσταξη)

Η εφαρμογή της εξάτμισης και της απόσταξης οδηγεί στο σχηματισμό ενός στερεού συμπυκνώματος (συμπυκνωμένη ελαιόπαστα), ενώ το νερό και οι πτητικές ενώσεις που αρχικά περιέχονταν στα υγρά απόβλητα απομακρύνονται ως αέρια.

Η εξάτμιση, σύμφωνα με τη Ντόλα (2006), μειώνει τον όγκο τους κατά 70-75% και το συμπύκνωμα που παράγεται έχει COD κατά 80% χαμηλότερο από το αρχικό και ολικό περιεχόμενο σε άζωτο κατά 90% χαμηλότερο. Η εφαρμογή της εξάτμισης είναι απλή και προϋποθέτει τη χρήση απλών βιομηχανικών εξατμιστήρων. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή, ως λίπασμα ή να υποστεί απόσταξη, ενώ ο παραγόμενος ατμός μπορεί να αξιοποιηθεί για την πλύση του ελαιοκάρπου (Ντόλια, 2006).

Κυριότερα μειονεκτήματα των φυσικοθερμικών μεθόδων αποτελούν η ανάγκη περεταίρω επεξεργασίας και διάθεσης του στερεού υπολείμματος, το υψηλό ενεργειακό κόστος της μεθόδου -το οποίο, εάν δεν αξιοποιηθούν φυσικές πηγές θερμότητας, αυξάνει και το οικονομικό κόστος, τα διαβρωτικά αέρια του παραγόμενου ατμού που επιβάλλουν δαπανηρές εγκαταστάσεις από ανοξείδωτο μέταλλο και οι παραγόμενες οσμές (Rozzi & Malpei, 1996). Δεδομένων των μειονεκτημάτων αυτών, το κόστος των μεθόδων αυτών είναι υψηλό και στην πράξη καθιστά την εφαρμογή τους συμφέρουσα μόνο σε μεγάλες ελαιουργικές μονάδες.

β. Θερμοχημικές, μη αντιστρεπτές μέθοδοι (καύση και πυρόλυση)

Τόσο η καύση, όσο και η πυρόλυση, ως μη αντιστρεπτές μέθοδοι, αποκλείουν την επαναχρησιμοποίηση μέρους των αποβλήτων μετά την επεξεργασία τους. Ωστόσο, έχουν εφαρμοστεί ως μέσο ανάκτησης θερμικής ενέργειας και επαναχρησιμοποίησής της στο ελαιουργείο (Φωτεινόπουλος, 2016). Γενικά, χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση συμπυκνωμένων υγρών αποβλήτων, συνηθέστερα σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους και στην περίπτωση αποβλήτων με ιδιαίτερα υψηλό περιεχόμενο σε ρυπογόνες ουσίες.

Η διαδικασία της καύσης έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση των υγρών αποβλήτων και την παράλληλη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα, νερού και θερμότητας. Η πυρόλυση αναφέρεται στη θερμική διάσπαση των υγρών αποβλήτων απουσία οξυγόνου και εφαρμόζεται κυρίως στις περιπτώσεις

συμπυκνωμένων διαλυμάτων υγρών αποβλήτων, αλλά και ελαιοπυρήνα (Ντόλια, 2006).

Κυριότερα πλεονεκτήματα της καύσης και της πυρόλυσης αποτελούν η μείωση του όγκου των υγρών αποβλήτων και η ανάκτηση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Ωστόσο, οι τεχνικές αυτές είναι ιδιαίτερα δαπανηρές αναφορικά στις απαιτούμενες υποδομές, έχουν υψηλό ενεργειακό κόστος, είναι πιθανό να οδηγήσουν σε τοξικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα και απαιτούν προεπεξεργασία των αποβλήτων ή ανάμιξή τους με άλλα απόβλητα (Rozzi & Malpei, 1996; Paraskeva & Diamadopoulos, 2006; Ντόλια, 2006).

γ. Λίμνες εξάτμισης

Πρόκειται για τεχνητές λίμνες αποθήκευσης και αποτελούν μία από τις παραδοσιακότερες και οικονομικότερες μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περίπτωση αποβλήτων με μικρό περιεχόμενο σε ρυπογόνες ουσίες.

Στις λίμνες εξάτμισης, το νερό και οι περιεχόμενες πτητικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων εξατμίζεται και το οργανικό υλικό που απομένει αποικοδομείται. Πηγή θερμότητας για την εξάτμιση είναι η ηλιακή ακτινοβολία, ενώ η έκθεση στον ήλιο επιδρά και στη μεταβολή της χημικής δομής των οργανικών ενώσεων.

Πέραν του χαμηλού οικονομικού κόστους εγκατάστασης και εφαρμογής της μεθόδου, το κύριο μειονέκτημά τους που είναι οι παραγόμενες δυσάρεστες οσμές μπορεί να αντιμετωπιστεί εύκολα με αντίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (Paraskevas, 2013). Στον αντίποδα, τα μειονεκτήματα των λιμνών εξάτμισης, πέραν των δυσάρεστων οσμών, αναφέρονται στο γεγονός ότι η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες, στην απαίτηση για πλήρη στεγανότητα προκειμένου να αποφευχθούν απορροές προς το έδαφος και στη δημιουργία ιζήματος που δυσχεραίνει την απομάκρυνση των υπολειμμάτων από τον πυθμένα. Επιπλέον, η διαδικασία της εξάτμισης και της διάσπασης της οργανικής ύλης ενδέχεται να επηρεαστεί αρνητικά από την επιφανειακή στιβάδα ελαίου που σχηματίζεται και εμποδίζει τη διέλευση φωτός και οξυγόνου. Αναφορικά με την εγκατάσταση των λιμνών εξάτμισης, απαιτούν τη δέσμευση μεγάλης έκτασης και εμφανίζουν

ιδιαίτερες απαιτήσεις σχετικά με τη μη γεινιάσή τους με οικισμούς ή ζώνες έντονης οικονομικής δραστηριότητας, κυρίως λόγω των παραγόμενων οσμών.

2.1.3 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Κυριότερες και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες χημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων είναι η εξουδετέρωση και η κροκίδωση, η προσρόφηση και η οξειδωση (Φωτεινόπουλος, 2016).

α. Εξουδετέρωση και κροκίδωση

Οι τεχνικές της εξουδετέρωσης και της κροκίδωσης στοχεύουν στην αποσταθεροποίηση των κολλοειδών και των αιωρούμενων στερεών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων και στον ακόλουθο σχηματισμό ίζηματος το οποίο, εν τέλει, διαχωρίζεται και απομακρύνεται.

Η εξουδετέρωση αποτελεί τεχνική προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων και επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη θειικού οξέος (H_2SO_4) σε όξινο περιβάλλον ($pH=2$) είτε με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) σε $pH=11$. Μεταξύ των δύο αυτών μεθόδων, αυτή της αντίδρασης με $Ca(OH)_2$ εφαρμόζεται συχνότερα στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων. Παρά τα ικανοποιητικά της αποτελέσματα, η εξουδετέρωση απαιτεί ελεγχόμενο περιβάλλον, γεγονός που σε συνδυασμό με το κόστος εφαρμογής, την καθιστά πρακτικά εφαρμόσιμη μόνο σε μικρές ελαιουργικές μονάδες (Mitrakas *et al.*, 1996).

Η κροκίδωση οδηγεί στην αποσταθεροποίηση των μορίων των αιωρούμενων στερεών και ακολούθως στη δημιουργία συσσωματωμένων. Έτσι, σχηματίζεται ίζημα, το οποίο διαχωρίζεται και απομακρύνεται με ευκολία. Δεδομένου ότι η πλειονότητα των οργανικών ενώσεων δε σχηματίζει εύκολα ίζημα, η κροκίδωση συνήθως χρησιμοποιείται σε συνέχεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων με βιολογικές μεθόδους (Rozzi & Malpei, 1996).

Ως κροκιδωτικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται ανόργανες ενώσεις όπως ο χλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3$), το θειικό αργίλιο ($Al_2(SO_4)_3$), ο θειικός σίδηρος ($Fe_2(SO_4)_3$), το πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3), το οξείδιο και το υδροξείδιο του ασβεστίου (CaO , $Ca(OH)_2$), το ορυκτό μπετονίτης, αλλά και οργανικές ενώσεις (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006; Duarte *et al.*, 2011).

β. Προσρόφηση

Η τεχνική της προσρόφησης στοχεύει στη δέσμευση των διαλυτών ενώσεων των υγρών αποβλήτων στην επιφάνεια προσροφητικών υλικών, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο μπετονίτης. Ουσίες που δεσμεύονται με την τεχνική αυτή είναι συνήθως οι χρωστικές και ουσίες που βιοαποικοδομούνται δύσκολα (Φωτεινόπουλος, 2016).

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί, μεταξύ άλλων, από το πυρηνόξυλο ή τον εκχυλισμένο ελαιοπυρήνα και αποτελεί ισχυρότατο προσροφητικό υλικό που οδηγεί σε σημαντική μείωση των φαινολικών ενώσεων και του COD των υγρών αποβλήτων (Duarte *et al.*, 2011). Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους του ενεργού άνθρακα, η μέθοδος της προσρόφησης εμφανίζει περιορισμένη εφαρμογή, ενώ εξετάζονται και εναλλακτικά, χαμηλότερου κόστους προσροφητικά υλικά όπως ο μπετονίτης και άλλα αργιλικά ορυκτά (Φωτεινόπουλος, 2016).

γ. Οξειδωση

Οι διάφορες τεχνικές επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που βασίζονται στην οξειδωση παρουσιάζουν αυξανόμενο ενδιαφέρον παρά το υψηλό κόστος τους, καθώς επιτρέπουν τη διάσπαση ανθεκτικών και τοξικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Μεταξύ των οξειδωτικών παραγόντων που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνονται το οξυγόνο (O_2), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το όζον (O_3), το χλώριο (Cl_2), το χλωριούχο νάτριο ($NaCl$) και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) (Duarte *et al.*, 2011).

Το όζον αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, οδηγεί σε ικανοποιητική διάσπαση των φαινολικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων, μειώνοντας σημαντικά την τοξικότητά τους. Αναφέρεται ενδεικτικά ότι η οξειδωση με όζον απομάκρυνε έως το 90% των φαινολικών ενώσεων και χρωστικών και μείωσε έως 60% το COD σε απόβλητα που βρίσκονταν σε λίμνη εξάτμισης (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006). Βάσει αυτού, η μέθοδος της οξειδωσης με όζον συνιστάται να εφαρμόζεται για την προκατεργασία υγρών αποβλήτων, πριν αυτά να υποστούν επεξεργασία με άλλες χημικές ή βιολογικές μεθόδους (Paraskeva, 2013).

Ως προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes - AOPs) αναφέρονται οι διεργασίες που περιλαμβάνουν τη δημιουργία και δράση ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες σχηματίζονται από μία πηγή οξυγόνου και μια πηγή ενέργειας (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006). Οι υδροξυλικές ρίζες είναι ασταθείς και αντιδρούν εύκολα. Ως πηγή οξυγόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το όζον (O_3) ή το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), ενώ η απαιτούμενη ενέργεια προέρχεται από υπεριώδη (UV) ακτινοβολία ή αξιοποιείται η ηλιακή ενέργεια. Λόγω της ισχυρής οξειδωτικής δράσης της υδροξυλικής ρίζας (OH^\cdot), επιτυγχάνεται ικανοποιητική διάσπαση ανθεκτικών και τοξικών χημικών ουσιών.

Άλλη τεχνική της κατηγορίας αυτής αποτελεί αυτή της υγρής οξειδωσης. Στις συγκεκριμένες διεργασίες χρησιμοποιείται οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, το οποίο είτε σε συνδυασμό με ορισμένους καταλύτες είτε απουσία αυτών, μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα βιοαποικοδόμησης των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων ή και να οδηγήσει στην πλήρη ορυκτοποίησή τους (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006). Βασικό πλεονέκτημα της υγρής οξειδωσης είναι η μεγάλη μείωση του COD σε σύντομο χρόνο, ενώ, παράλληλα, η διεργασία δεν εμφανίζει υψηλές απαιτήσεις για προσφορά θερμότητας, λόγω του υψηλού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων σε οργανικές ενώσεις, το οποίο καθιστά τη διαδικασία θερμικά αυτοσυντηρούμενη (Mantzavinos & Kalogerakis, 2005). Ωστόσο, η τεχνική αυτή έχει υψηλό κόστος, κυρίως λόγω των ειδικών συνθηκών και υλικών των εγκαταστάσεων που απαιτούνται.

Μια διεργασία οξειδωσης που συνδυάζει τη χημική οξειδωση και την κροκίδωση είναι η οξειδωση Fenton. Το αντιδραστήριο Fenton είναι ένα διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και θειικού σιδήρου ($FeSO_4$) το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την οξειδωση ρυπαντών και λυμάτων. Η οξειδωση Fenton επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκέντρωση δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το pH και το χρόνο της αντίδρασης. Σύμφωνα με τους Paraskeva & Diamadoroulos (2006), διάφορες μελέτες αναφέρουν μείωση του COD κατά 40-60% μέσω της οξειδωσης Fenton και ανάλογα με τη διαφοροποίηση των προαναφερθέντων παραγόντων. Αν και μία μικρή μονάδα επεξεργασίας μέσω οξειδωσης Fenton είναι δυνατό να επεξεργαστεί τα υγρά απόβλητα μίας μικρής ελαιουργικής μονάδας, η οξειδωση Fenton

παραμένει ακριβότερη από τη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Mantzavinos & Kalogerakis, 2005).

Ο συνδυασμός της οξειδωσης Fenton με τη φωτοκατάλυση αναφέρεται ότι επιτυγχάνει σημαντική μείωση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων σε απόβλητα ελαιουργείων και άλλα απόβλητα της αγροτικής βιομηχανίας. Η απαιτούμενη φωτεινή ενέργεια και στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης προέρχεται από υπεριώδη (UV) ακτινοβολία ή αξιοποιείται το ηλιακό φως. Σε αντίθεση με το συνδυασμό με το αντιδραστήριο Fenton, ο συνδυασμός της φωτοκατάλυσης με διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) δεν κρίνεται επιτυχής, καθώς απομακρύνει μικρό ποσοστό της οργανικής ύλης των υγρών αποβλήτων και αυτό μόνο μετά την προσθήκη είχε περιορισμένα αποτελέσματα στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης και μόνο μετά την προσθήκη υπερθεικών ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006). Οι Mantzavinos & Kalogerakis (2005) αναφέρουν ότι η απόδοση της φωτοκατάλυσης αυξάνεται εάν προηγηθεί της διεργασίας κροκίδωση ή φυγοκέντριση των υγρών αποβλήτων, προκειμένου να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά και να διευκολυνθεί η διέλευση του φωτός στον όγκο των αποβλήτων.

Τέλος, μία νέα μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων είναι αυτή της ηλεκτροχημικής οξειδωσης. Τα απόβλητα διοχετεύονται σε αντιδραστήρα όπου προσροφώνται από την επιφάνεια της ανόδου του ηλεκτροδίου και στη συνέχεια διασπώνται (Karellakis *et al.*, 2008). Η μέθοδος αυτή μπορεί να απομακρύνει σχεδόν το σύνολο των φαινολικών ενώσεων και χρωστικών που περιέχονται στα απόβλητα με αντίστοιχη μείωση του COD σε ποσοστό έως 40%. Ωστόσο, η τοξικότητα των αποβλήτων σύμφωνα με τη δοκιμασία *Daphnia magna* βρέθηκε ότι αυξάνεται μετά την οξειδωσή τους (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006).

2.1.4 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων αξιοποιούνται για τη μείωση σε αυτά της συγκέντρωσης οργανικών ενώσεων και ανόργανων στοιχείων ή και την πλήρη απομάκρυνσή τους. Στις μέρες μας, γνωρίζουν ευρεία εφαρμογή, κυρίως λόγω των ικανοποιητικών αποδόσεών τους,

της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον και του χαμηλού, συνήθως, κόστους τους.

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες, με τις τελευταίες να είναι περισσότερο διαδεδομένες λόγω των συγκριτικών τους πλεονεκτημάτων. Συγκεκριμένα, οι αναερόβιες μέθοδοι παρουσιάζουν μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις, οδηγούν στο σχηματισμό μικρότερης ποσότητας στερεού υπολείμματος, ενώ μπορούν να αξιοποιηθούν και για την παραγωγή βιοαερίου (Φωτεινόπουλος, 2016).

Τόσο στην περίπτωση των αερόβιων, όσο και σε αυτή των αναερόβιων διεργασιών, είναι απαραίτητη πολλές φορές η αραίωση των υγρών αποβλήτων πριν υποστούν επεξεργασία, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση των περιεχόμενων σε αυτά οργανικών ενώσεων. Το γεγονός αυτό θεωρείται ως μειονέκτημα των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας, λόγω της ακόλουθης αύξησης του κόστους εφαρμογής τους. Επιπλέον μειονέκτημα των βιολογικών μεθόδων αποτελεί η ευαισθησία τους στην ύπαρξη φαινολικών ενώσεων και λιπιδίων. Οι μεν φαινολικές ενώσεις παρεμποδίζουν τη δράση των μικροοργανισμών, καθιστώντας απαραίτητο τον προκαταρκτικό έλεγχο των υποψήφιων προς αξιοποίηση μικροοργανισμών, ώστε να επιβεβαιωθεί εκ των προτέρων η δυνατότητα εφαρμογής τους στο συγκεκριμένο υπό επεξεργασία υγρό απόβλητο. Από την άλλη, αν παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις λιπιδίων, τα υγρά απόβλητα είναι ακατάλληλα προς βιολογική επεξεργασία και η εφαρμογή προκατεργασίας για την απομάκρυνσή τους καθίσταται αναγκαία (Mantzavinou & Kalogerakis, 2005).

α. Αερόβιες διεργασίες

Η αερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων βασίζεται στη χρήση αερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι αποδομούν μέρος των αποβλήτων οξειδώνοντάς το. Το οξυγόνο που απαιτείται για τη δράση των μικροοργανισμών διοχετεύεται από κάποια εξωτερική πηγή και μπορεί να είναι είτε ατμοσφαιρικός αέρας είτε καθαρό οξυγόνο (Φωτεινόπουλος, 2016).

Οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που αξιοποιούνται συνήθως στις αερόβιες διεργασίες είναι στελέχη των: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Coriolus versicolor*, *Funalia trogii*, *Geotrichum candidum*, *Lentinus edodes*, *Phanerochaete*

chryso sporium, *Phanerochaete flavido-alba* και *Pleurotus ostreatus* (Duarte *et al.*, 2011). Γενικά, στις αερόβιες διεργασίες, οι μικροοργανισμοί διασπούν, μέσω οξειδωσης, την οργανική ύλη που περιέχεται στα υγρά απόβλητα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), νερού, νιτρικών και θειικών αλάτων.

Χαρακτηριστικό των αερόβιων διεργασιών είναι ότι παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε περιπτώσεις που τα υγρά απόβλητα έχουν αρχική τιμή COD της τάξης του 1g/L, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις υποβαθμίζουν την αποδοτικότητα των διεργασιών. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι, δεδομένου πως η αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων παράγει μεγάλη ποσότητα στερεού υπολείμματος, σε περιπτώσεις που η αρχική τιμή COD είναι της τάξης των 50g/L, ο όγκος του στερεού αυτού υπολείμματος ισούται με τον αρχικό όγκο των υγρών αποβλήτων (Φωτεινόπουλος, 2016). Για την αύξηση της αποδοτικότητας της αερόβιας επεξεργασίας συνίσταται η αραίωση των υγρών αποβλήτων με αστικά λύματα, υπό την προϋπόθεση ότι τα τελευταία έχουν υψηλότερη συγκέντρωση ρυπαντών από τα υγρά απόβλητα και ότι η επεξεργασία λαμβάνει χώρα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (Rozzi & Malpei, 1996).

Οι διάφορες μέθοδοι αερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτικές στην απομάκρυνση πολυφαινολών και χρωστικών. Για το λόγο αυτό, προτείνεται η εφαρμογή τους σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006). Ενδεικτικά, προτείνεται η συνδυασμένη εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων και στη συνέχεια τεχνικών αερόβιας επεξεργασίας, προκειμένου τα απόβλητα που υπόκεινται σε βιολογική επεξεργασία να είναι εκ των προτέρων απαλλαγμένα από ένα σημαντικό -κατά το δυνατό- ποσοστό τοξικών ουσιών, αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα των βιολογικών μεθόδων (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006; Kapellakis *et al.*, 2007).

β. Αναερόβιες διεργασίες

Σε αντίθεση με την αερόβια επεξεργασία, οι μέθοδοι αναερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων λαμβάνουν χώρα απουσία οξυγόνου και με την αξιοποίηση αναερόβιων μικροοργανισμών. Τα κυριότερα στάδια της αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν: την υδρόλυση, την οξεογένεση και τη μεθανογένεση (Φωτεινόπουλος, 2016).

Όπως και στις αερόβιες μεθόδους, έτσι και στην αναερόβια επεξεργασία, το υψηλό οργανικό περιεχόμενο και η παρουσία ουσιών που παρεμποδίζουν τη χώνευση, μειώνει την αποδοτικότητά των μεθόδων. Για το λόγο αυτό, έχουν δοκιμαστεί αρκετοί τύποι βιοαντιδραστήρων, ενώ η διάλυση, η προσθήκη θρεπτικών ουσιών και η ρύθμιση της αλκαλικότητας θεωρούνται ως προαπαιτούμενα για την επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης μέσω των αναερόβιων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006).

Διακρίνονται δύο τύποι αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων: η μεσόφιλη και η θερμόφιλη. Κατά τη μεσόφιλη χώνευση, η οποία εφαρμόζεται συνήθως, τα υγρά απόβλητά παραμένουν στο χωνευτήρα σε θερμοκρασία 30-35°C και για διάστημα 15-30 ημερών. Στη θερμόφιλη χώνευση, αντίστοιχα, η θερμοκρασία είναι 55°C και το χρονικό διάστημα παραμονής 12-14 ημέρες. Η μεσόφιλη χώνευση παράγει μικρότερη ποσότητα βιοαερίου, απαιτεί μεγαλύτερου όγκου χωνευτήρες και ενδέχεται να υπάρξει ανάγκη για εφαρμογή κάποιας διακριτής διεργασίας για την εξυγίανση των αποβλήτων. Αντίθετα, η θερμόφιλη χώνευση οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας μεθανίου και ικανοποιητικότερη εξυγίανση από παθογόνους μικροοργανισμούς και ιούς. Ωστόσο, η θερμόφιλη χώνευση γνωρίζει έως σήμερα περιορισμένη εφαρμογή, καθώς εμφανίζει υψηλότερο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις και υψηλότερες απαιτήσεις ελέγχου της διεργασίας (Arvanitoyannis *et al.*, 2007).

2.1.5 Συνδυαστικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι προαναφερθείσες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων, όπως ήδη αναφέρθηκε και όπως προκύπτει από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζει κάθε μία, δεν επιτρέπουν την ολοκληρωμένη και ικανοποιητική -από άποψη αποτελέσματος, κόστους, κλπ.- επεξεργασία των αποβλήτων με χρήση μίας και μόνο μεθόδου.

Οι μηχανικές μέθοδοι, όπως αναφέρθηκε, επιλέγονται και εφαρμόζονται κυρίως ως μέθοδοι προκαταρκτικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, πριν την εφαρμογή άλλων μεθόδων. Στην πράξη, οι χημικές μέθοδοι, επίσης, χρησιμοποιούνται συνήθως για την προκατεργασία αποβλήτων τα οποία, στη

συνέχεια, υφίστανται βιολογική επεξεργασία. Πέραν των βιολογικών μεθόδων, κατά το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας ενδέχεται να εφαρμοστεί η κροκίδωση και η οξειδωση, ενώ η τελική επεξεργασία των αποβλήτων συχνά γίνεται με εφαρμογή του διαχωρισμού με μεμβράνες ή της διήθησης με φίλτρα ενεργού άνθρακα (Φωτεινόπουλος, 2016).

Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει μία σύνοψη των τεχνικών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων και των χαρακτηριστικών τους, όπως αρχικά αναφέρονται από τους Paraskeva & Diamadoroulos (2006).

Πίνακας 1 Σύνοψη των τεχνικών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων [προσαρμογή από Paraskeva & Diamadoroulos (2006)].

Είδος επεξεργασίας	Αποτελέσματα	Παρατηρήσεις
<i>Φυσικοχημική επεξεργασία</i>	μείωση COD 30-50%, 80- 95% με συνδυασμό μεθόδων	φυγοκέντριση, διήθηση, κροκίδωση, προσρόφηση
<i>Αναερόβια χώνευση</i>	μείωση COD 60-80% με χρόνο παραμονής 2-5 ημέρες, ως 90% με αύξηση χρόνου (25 ημέρες) ή προσθήκη υποστηρικτικών ουσιών	αραίωση, απαιτούμενη ρύθμιση αλκαλικότητας και προσθήκη θρεπτικών
<i>Αναερόβια χώνευση μετά από φυσικοχημική προκατεργασία</i>	αύξηση της μείωσης COD κατά 50-70% έως μέγιστη τιμή 95%, μείωση φαινολικών ουσιών άνω του 90%	προκατεργασία με: διήθηση, κροκίδωση, προσρόφηση με ενεργό άνθρακα, οξειδωση
<i>Αναερόβια χώνευση μετά από αερόβια προκατεργασία</i>	μείωση COD 40-60% στην προκατεργασία, 60-90% μείωση φαινολικών ουσιών, μείωση τοξικότητας	προκατεργασία με επιλεγμένα στελέχη αερόβιων μικροοργανισμών
<i>Αερόβια επεξεργασία</i>	58-74% μείωση COD ανάλογα με το οργανικό φορτίο και το χρόνο παραμονής, 81- 84% για μεγαλύτερους χρόνους	ενεργός ιλύ, τεχνητοί υγρότοποι
<i>Συνδυαστικές βιολογικές μέθοδοι</i>	ως 90% μείωση COD και φαινολικών ενώσεων	συνδυασμοί δύο και τριών σταδίων επεξεργασίας

Είδος επεξεργασίας	Αποτελέσματα	Παρατηρήσεις
<i>Αναερόβια χώνευση με άλλα απόβλητα</i>	75-90% μείωση COD ανάλογα με την αραιώση και την μετέπειτα επεξεργασία	βιολογική επεξεργασία με άλλα απόβλητα (κοπριά χοίρων, αστικά λύματα, λυματολάσπη υπονόμων, απόβλητα σφαγείων)
<i>Μέθοδοι οξειδωσης και AOPs</i>	40-60% μείωση COD ή 70- 90% σε περίσσεια οξειδωτικού παράγοντα, υπό υπερκρίσιμες συνθήκες ή μετά από προκατεργασία	Όζον/H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , ηλεκτροχημική οξείδωση, υγρή οξείδωση, οξείδωση Fenton
<i>Συνδυαστικές μέθοδοι</i>	80-99% μείωση COD	συνδυασμοί οξείδωσης - βιολογικής επεξεργασίας, διαχωρισμού με μεμβράνες

2.2 Επεξεργασία στερεών αποβλήτων

Τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων περιλαμβάνουν, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, κυρίως την ελαιοζύμη (παραπροϊόν της διαδικασίας πίεσης και της τριφασικής φυγοκέντρισης) και το διφασικό ελαιοπυρήνα (παραπροϊόν από τη διαδικασία φυγοκέντρισης δύο φάσεων).

Τόσο η ελαιοζύμη, όσο και ο διφασικός ελαιοπυρήνας υπόκεινται σε επεξεργασία σε πυρηνελαιουργεία προκειμένου κυρίως να καταστεί δυνατή η παραλαβή της ποσότητας ελαίου (πυρηνέλαιο) που παραμένει στα στερεά αυτά υπολείμματα και δε μπορεί να παραληφθεί μέσω παραδοσιακών μεθόδων ελαιουργίας. Η περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο ανέρχεται σε 6 - 8,7% για την ελαιοζύμη από παραδοσιακή διαδικασία ελαιοτρίβησης, 3 - 7% για την αντίστοιχη από τριφασική φυγοκέντριση και 2,5 - 4,65% στην περίπτωση του διφασικού ελαιοπυρήνα (Κάλφας, 2007).

2.2.1 Επεξεργασία ελαιοζύμης

Η επεξεργασία της ελαιοζύμης από τα παραδοσιακά και κυρίως, στις μέρες μας, από τα τριφασικά ελαιουργεία γίνεται στα πυρηνελαιουργεία ακολουθώντας τα εξής στάδια (Φωτεινόπουλος, 2016):

α. Παραλαβή, αποθήκευση και ξήρανση

Η ελαιοζύμη παραλαμβάνεται και αποθηκεύεται συνήθως σε μη στεγαζόμενους χώρους, παρόλο που η πρακτική αυτή έχει συχνά ως δυσμενή συνέπεια την αύξηση της υγρασίας της ελαιοζύμης, αλλά και την επιβάρυνση εξαιτίας της δυσάρεστης οσμής του υλικού.

Η ελαιοζύμη αποτελείται από την ψίχα και το ξυλάκι, τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους συνήθως πριν το στάδιο της ξήρανσης, δεδομένου ότι η ψίχα περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ελαιολάδου της ελαιοζύμης, ενώ το ξυλάκι αποτελείται κυρίως από τα στερεά συστατικά της ελαιοζύμης, έχει μικρή ελαιοπεριεκτικότητα και η παραλαβή αυτής της ποσότητας ελαίου συνήθως θεωρείται ότι στερείται οικονομικής σημασίας (Νασιούλα, 2010). Ωστόσο, και παρά το γεγονός ότι προκαλεί μείωση της απόδοσης του πυρηνελαιουργείου, σε ορισμένες περιπτώσεις ο διαχωρισμός της ψίχας από το ξυλάκι γίνεται μετά την ξήρανση της ελαιοζύμης.

Η ξήρανση της ελαιοζύμης γίνεται σε περιστρεφόμενους, θερμαινόμενους μεταλλικούς κυλίνδρους. Η θέρμανση των κυλίνδρων γίνεται μέσω της κυκλοφορίας θερμού αέρα στο εσωτερικό τους. Η θερμοκρασία του αέρα ενδέχεται να υπερβαίνει τους 427°C, ενώ η διαδικασία της ξήρανσης θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν η περιεκτικότητα του υλικού σε υγρασία κυμαίνεται περίπου σε ποσοστό 8%. Στο τμήμα του κυλίνδρου που αντιστοιχεί στην εξαγωγή τοποθετούνται κυκλωνατικά συστήματα, σύστημα επεξεργασίας των αερίων και των ατμών της καύσης, έτσι ώστε να απομακρύνονται τυχόν σωματίδια και τα αέρια απόβλητα να μπορούν να διοχετευτούν στην ατμόσφαιρα.

β. Εκχύλιση ελαιοζύμης και παραλαβή ελαίου

Μετά την ξήρανσή της, η ελαιοζύμη εκχυλίζεται για να παραληφθεί το πυρηνέλαιο. Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε ειδικές διατάξεις (εκχυλιστήρες) και

με χρήση εξανίου ως εκχυλιστή διαλύτη. Τα προϊόντα της εκχύλισης αποτελούνται από την εκχυλισμένη ελαιοζύμη και από ένα μίγμα πυρηνελαίου και εξανίου που ονομάζεται βενζινόλαδο ή μισέλα.

Το πυρηνόξυλο υπόκειται σε εξάτμιση προκειμένου να απομακρυνθεί το εξάνιο.

γ. Απόσταξη βενζινόλαδου

Στο στάδιο αυτό, το βενζινόλαδο αποστάζεται προκειμένου να απομακρυνθεί το εξάνιο με τη μορφή ατμών και να παραληφθεί το πυρηνέλαιο. Πριν την απόσταξη, το βενζινόλαδο διηθείται ώστε να απομακρυνθούν τυχόν αιωρούμενα σωματίδια.

Το μίγμα ατμών εξανίου και τυχόν υδρατμών που προκύπτει από τη διαδικασία της απόσταξης συμπυκνώνεται μέσω ψύξης. Στη συνέχεια αποθηκεύεται σε δεξαμενές καθίζησης, όπου και διαχωρίζεται το νερό από το εξάνιο, καθιστώντας δυνατή την ανάκτηση του εξανίου.

δ. Τελική επεξεργασία πυρηνελαίου

Η τελική επεξεργασία του πυρηνελαίου που προκύπτει περιλαμβάνει την ψύξη του και την αποθήκευσή του σε δεξαμενές. Από εκεί, μεταφέρεται σε για περαιτέρω επεξεργασία στις εγκαταστάσεις εξευγενισμού του (ραφινάρισμα).

2.2.2 Επεξεργασία διφασικού ελαιοπυρήνα

Η διαδικασία επεξεργασίας στην οποία υπόκειται ο διφασικός ελαιοπυρήνας οδηγεί στην παραλαβή πυρηνελαίου και πυρηνόξυλου, όπως και η επεξεργασία της ελαιοζύμης. Ωστόσο, οι διαφορές μεταξύ ελαιοζύμης και διφασικού ελαιοπυρήνα επιβάλλουν να ακολουθούνται διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας των δύο αυτών τύπων στερεών αποβλήτων των ελαιουργείων. Μεταξύ των διαφορών αυτών, βαρύνουσα σημασία έχει η μεγάλη περιεκτικότητα του διφασικού ελαιοπυρήνα σε υγρασία (Φωτεινόπουλος, 2016).

Η επεξεργασία του διφασικού ελαιοπυρήνα ακολουθεί τα εξής στάδια (Φωτεινόπουλος, 2016):

α. Παραλαβή, μεταφορά και αποθήκευση

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας μεταφέρεται προς αποθήκευση στα πυρηνελαιουργεία, όπου θα λάβει χώρα η επεξεργασία του. Η διαφορά σε σύγκριση με τη διαδικασία που ακολουθείται για την ελαιοζύμη είναι ότι τόσο για τη μεταφορά, όσο και για την αποθήκευση του διφασικού ελαιοπυρήνα είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν φορητά και, αντίστοιχα, δεξαμενές αποθήκευσης με πλήρη στεγανότητα λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του διφασικού ελαιοπυρήνα σε υγρασία.

β. Εκπυρήνωση

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας τοποθετείται στον εκπυρηνωτή, διάταξη η οποία, μέσω φυγοκέντρησης, διαχωρίζει το πυρηνόξυλο από τα λοιπά μέρη του διφασικού ελαιοπυρήνα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αντί της φυγοκέντρησης, ο διαχωρισμός γίνεται με τη χρήση κοσκίνων μικρής διατομής.

γ. Φυγοκέντρηση και παραλαβή ελαίου

Η μάζα του διφασικού ελαιοπυρήνα που προκύπτει μετά την απομάκρυνση του πυρηνόξυλου μαλάσσεται σε ειδικές διατάξεις (μαλακτήρες) και κατόπιν τοποθετείται σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές προκειμένου να πραγματοποιηθεί η παραλαβή του πυρηνελαίου. Το έλαιο που προκύπτει αντιστοιχεί στο 40 - 60% του ελαιολάδου που περιείχε ο εκπυρηνωμένος διφασικός ελαιοπυρήνας και καλείται ελαιολάδο *repasso* ή ελαιολάδο δεύτερης φυγοκέντρησης. Το ελαιολάδο αυτό, πριν την εμπορική του διάθεση, υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία σε φυγοκεντρικό διαχωριστή, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερος καθαρισμός και διαύγαση.

δ. Ξήρανση

Το τμήμα του εκπυρηνωμένου διφασικού πυρήνα που προκύπτει μετά την απομάκρυνση του ελαιολάδου τοποθετείται σε ξηραντήρες. Οι ξηραντήρες που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι όμοιοι με τους αντίστοιχους που χρησιμοποιούνται για την ξήρανση της ελαιοζύμης από τα πιεστικά και τριφασικά ελαιοτριβεία. Το παραγόμενο πυρηνόξυλο μπορεί να διατεθεί απευθείας ως τελικό

προϊόν ή και να υποστεί εκχύλιση για την παραλαβή του πυρηνελαίου που δεν παραλήφθηκε μέσω της φυγοκέντρισης.

2.2.3 Προϊόντα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων ελαιουργείων

Συνοψίζοντας τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, η επεξεργασία των στερεών αποβλήτων των ελαιουργείων η οποία λαμβάνει χώρα στα πυρηνελαιουργεία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πυρηνέλαιου, εκχυλισμένης ελαιοζύμης και πυρηνόξυλου (ξυλάκι).

Κύριες χρήσεις των προϊόντων αυτών, όπως αναφέρονται από τον Φωτεινόπουλο (2016), είναι:

α. Πυρηνέλαιο

Ο όρος χρησιμοποιείται τόσο για το έλαιο που προκύπτει από τη διαδικασία της εκχύλισης, όσο και για το ελαιόλαδο *perpasso* που παραλαμβάνεται μέσω φυγοκέντρισης. Μεταξύ των δύο αυτών τύπων πυρηνέλαιου, το ελαιόλαδο *perpasso* είναι ποιοτικά ανώτερο και θεωρείται κατάλληλο και για ανθρώπινη κατανάλωση.

Το πυρηνέλαιο υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία καθαρισμού (ραφινάρισμα), αναμιγνύεται με ελαιόλαδο και το μίγμα διατίθεται εμπορικά με τη σήμανση 'εξευγενισμένο (ραφιναρτισμένο) ελαιόλαδο' ή πυρηνέλαιο. Ωστόσο, κύρια χρήση του πυρηνέλαιου αποτελεί η αξιοποίησή του ως πρώτη ύλη στη σαπυνοποιία.

β. Εκχυλισμένη ελαιοζύμη

Κύρια χρήση της εκχυλισμένης ελαιοζύμης αποτελεί η αξιοποίησή της, σε συνδυασμό με το πυρηνόξυλο, ως καύσιμης ύλης. Παράλληλα, έχει προταθεί η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικού και ως ζωοτροφής, με την τελευταία να μη χαιρεί ευρείας εφαρμογής λόγω της χαμηλής διατροφικής αξίας που έχει.

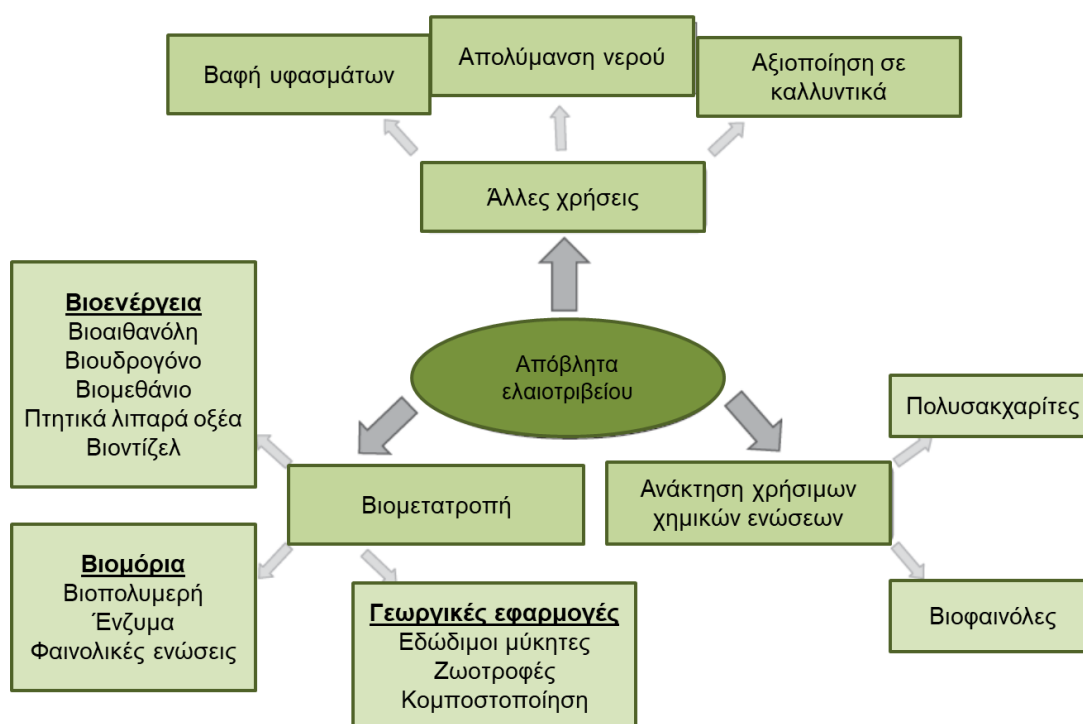
γ. Πυρηνόξυλο (ξυλάκι)

Θεωρείται ανώτερης ποιότητας καύσιμη ύλη και αξιοποιείται τόσο μέσω της διάθεσής της ως εμπορικό προϊόν, όσο και για την κάλυψη των αναγκών λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων. Η αξία του πυρηνόξυλου ως καύσιμης ύλης προκύπτει ως αποτέλεσμα του συνδυασμού της υψηλής θερμογόνου δύναμής

του, του χαμηλού κόστους του και των χαμηλών εκπομπών σε αέρια του θερμοκηπίου, οι οποίες το καθιστούν περιβαλλοντικά φιλικό καύσιμο.

3. Παραγωγή χρήσιμων προϊόντων

Τόσο τα στερεά, όσο και τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία με στόχο την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Μια σχηματική απεικόνιση των δυνητικών προϊόντων αυτών και των πεδίων εφαρμογής τους, όπως περιγράφονται από τους Dermeche *et al.* (2013), δίνεται στην Εικόνα 3. Ο χαρακτηρισμός 'δυνητικά' χρησιμοποιείται καθώς, όπως επισημαίνουν οι ερευνητές, η πλειονότητα των εφαρμογών που παρουσιάζονται στην Εικόνα 3 δεν έχουν ενσωματωθεί στη βιομηχανική πράξη και περιγράφονται μόνο στην επιστημονική βιβλιογραφία, δεδομένου ότι η εμπορική αξιοποίηση των παραπροϊόντων της ελαιουργίας παραμένει σχετικά περιορισμένη.



Εικόνα 3 Δυνητική αξιοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων [Dermeche *et al.* (2013)].

3.1 Ενεργειακή αξιοποίηση

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν μελετηθεί αρκετά ως προς την αξιοποίησή τους για την παραγωγή ενέργειας, μέσω της χρήσης τους για το σχηματισμό βιομεθανίου, βιοαιθανόλης και βιοντήζελ. Κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων των ελαιοτριβείων που τα καθιστούν τόσο ενδιαφέρουσα πηγή βιοκαυσίμων είναι το υψηλό τους περιεχόμενο σε οργανική ύλη και η υψηλή συγκέντρωση σακχάρων, πτητικών λιπαρών οξέων, πολυαλκοολών και λιπιδίων.

Ως βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς αναφέρονται αυτά που προέρχονται από φυτά που καλλιεργούνται με το σκοπό την ενεργειακή τους αξιοποίηση. Τα βιοκαύσιμα αυτά έχουν δεχτεί πλήθος επικρίσεων, κυρίως εξαιτίας του περιορισμού των διαθέσιμων καλλιεργήσιμων εκτάσεων για την παραγωγή τροφής. Ως εναλλακτική σε αυτά, έχουν προταθεί τα βιοκαύσιμα δεύτερης και τρίτης γενιάς. Τα πρώτα αναφέρονται σε καύσιμα που έχουν προκύψει από την κατεργασία φυτικών τμημάτων πλούσιων σε κυτταρίνες και ημικυτταρίνες, ενώ τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς είναι αυτά που παράγονται από φύκη.

Έτσι, στο πλαίσιο αναζήτησης πηγών παραγωγής βιοενέργειας που θα αξιοποιούν τα παραπροϊόντα των καλλιεργειών και της επεξεργασίας τους, τα απόβλητα των ελαιοτριβείων συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον των ερευνητών (α) για τα ιδιαίτερα χημικά χαρακτηριστικά τους που αναπτύχθηκαν προηγουμένως, (β) γιατί δεν είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμα εμπορικά και (γ) γιατί αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος εάν απορριφθούν ως έχουν.

3.1.1 Παραγωγή βιομεθανίου

Οι διεργασίες που έχουν προταθεί για την παραγωγή βιοαερίου (βιομεθανίου) από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων περιλαμβάνουν αναερόβιες - αερόβιες προκατεργασίες δύο σταδίων και αναερόβια χώνευση δύο φάσεων (Dermeche *et al.*, 2013).

Η προκατεργασία των αποβλήτων έχει ως στόχο να μειώσει την τοξικότητά τους και να αυξήσει την ικανότητα βιοαποικοδόμησής τους, κυρίως μέσω της διάσπασης των φαινολικών ενώσεων που περιέχουν (Hamdi *et al.*, 1992). Μεταξύ των μυκήτων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προκατεργασία των υγρών

αποβλήτων είναι το είδος *Aspergillus niger*, η εφαρμογή του οποίου είχε ως αποτέλεσμα, μετά την αναερόβια χώνευση που ακολούθησε, να μειωθεί το COD κατά ποσοστό της τάξης του 60% του αρχικού των αποβλήτων, οδηγώντας σε αποδόσεις μεθανίου ίσες με 1 CH₄/g COD που απομακρύνθηκε, τιμή η οποία είναι πολύ κοντά στη θεωρητική (Hamdi *et al.*, 1992; Hamdi & Ellouz, 1993).

Αντίστοιχα ευρήματα αναφέρονται και μετά την εφαρμογή προκατεργασίας με το είδος *Aspergillus terreus*, η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των φαινολικών ενώσεων και την αύξηση του παραγόμενου βιομεθανίου ως και κατά 23% σε σύγκριση με την ποσότητα βιοαερίου που προέκυψε από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων που δεν είχαν υποστεί προκατεργασία (Borja *et al.*, 1995).

Αερόβια προκατεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου έχει πραγματοποιηθεί με εφαρμογή του μύκητα *Candida tropicalis*, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του COD κατά 62% και της συγκέντρωσης μονοκυκλικών φαινολικών ουσιών κατά 51%, ενώ η συγκέντρωση μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο κυμαινόταν από 65% έως 74% (Martinez-Garcia *et al.*, 2009).

3.1.2 Παραγωγή βιοαιθανόλης

Η κατεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων με βακτήρια ή ζυμομύκητες τα καθιστά πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης, λόγω της ιδιαίτερα υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οργανική ύλη.

Οι πολυσακχαρίτες που περιέχονται στα απόβλητα ελαιοργίας μετατρέπονται σε βιοαιθανόλη μέσω διεργασιών που περιλαμβάνουν δύο διακριτά στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά στην απελευθέρωση αναγόντων σακχάρων και μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω ενζυμικής υδρόλυσης είτε με εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων προκατεργασίας των αποβλήτων. Στο δεύτερο και τελικό στάδιο, τα ανάγοντα σάκχαρα μετατρέπονται σε βιοαιθανόλη από τους ζυμομύκητες ή τα βακτήρια που χρησιμοποιούνται (Dermeche *et al.*, 2013).

Στη βιβλιογραφία περιγράφεται πλήθος τέτοιων μεθόδων για την παραγωγή βιοαιθανόλης από απόβλητα ελαιοτριβείων.

Σε ότι αφορά τα στερεά απόβλητα, το κλάσμα λιγνινών και κυτταρινών της ελαιοζύμης έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης (El Asli & Qatibi, 2009). Η προκατεργασία περιελάμβανε αρχικά ενζυμική υδρόλυση (θειικό οξύ

1,75% w/v) και θερμική κατεργασία (160°C για 10 min). Στα σάκχαρα που προέκυψαν ως προϊόντα της προκατεργασίας εφαρμόστηκαν στελέχη FBR5 του βακτηρίου *Escherichia coli* που έχουν τροποποιηθεί γενετικά για την εκλεκτική παραγωγή βιοαιθανόλης. Αποτέλεσμα της μεθόδου ήταν η παραγωγή αιθανόλης με απόδοση 0,44 g/g.

Άλλη μέθοδος για την παραγωγή βιοαιθανόλης από ελαιοζύμη περιλαμβάνει την προκατεργασία με δύο μίγματα ενζύμων (Celluclast και Novozyme 188) και στη συνέχεια την εφαρμογή των μικροοργανισμών *Saccharomyces cerevisiae* και *Thermoanaerobacter mathranii* (Haagensen *et al.*, 2009). Η μέγιστη απόδοση σε βιοαιθανόλη βρέθηκε να ισούται με 0,42 g/g και σημειώθηκε όταν στα στερεά απόβλητα εφαρμόστηκε μόνο η ενζυμική προκατεργασία και όχι ο συνδυασμός της με υγρή οξείδωση.

Ωστόσο, στην επιστημονική βιβλιογραφία αναφέρονται και μέθοδοι που δε χαρακτηρίζονται ως ικανοποιητικές. Οι Tayeh *et al.* (2014) επίσης επιχείρησαν να παράγουν βιοαιθανόλη από στερεά απόβλητα ελαιουργίας, αξιοποιώντας ωστόσο δύο ζυμομύκητες που βρήκαν ότι υπήρχαν ήδη στα απόβλητα, τους *Issatchenkia orientalis* και *Pichia galeiformis/manshurica*. Τα αποτελέσματα της μεθόδου τους ανέδειξαν ότι και τα δύο είδη είχαν την ικανότητα να αξιοποιήσουν την ξυλόζη και να παράγουν ξυλιτόλη, χωρίς ωστόσο να παρατηρηθεί παραγωγή βιοαιθανόλης. Με την προσθήκη επιπλέον γλυκόζης, ο ζυμομύκητας *I. orientalis* παρουσίασε τη μέγιστη παραγωγή αιθανόλης, με ιδιαίτερα όμως χαμηλή απόδοση της τάξης των 0,03 g/g ξηρών στερεών αποβλήτων.

Η θερμική προκατεργασία αραιωμένων κατά 50% υγρών αποβλήτων ελαιουργίας και στη συνέχεια η ζύμωσή τους -και πάλι στο στάδιο της προκατεργασίας- με το μύκητα *Pleurotus sajor-caju* είχε ως αποτέλεσμα, όταν το προϊόν της προκατεργασίας χρησιμοποιήθηκε για την καλλιέργεια του μύκητα *Saccharomyces cerevisiae*, να παραχθούν 14,2 g βιοαιθανόλης/L, ενώ ταυτόχρονα απομακρύνθηκαν και οι φαινολικές ενώσεις που περιείχονταν στα υγρά απόβλητα (Massadeh & Modallal, 2007).

3.1.3 Παραγωγή βιοντήζελ

Το βιοντήζελ αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό καύσιμο το οποίο, σε αντίθεση με το πετρέλαιο ως υποκατάστατο του οποίου προτείνεται, συνδυάζει τα πλεονεκτήματα ότι είναι μη τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο και ανανεώσιμο (Dermeche *et al.*, 2013).

Ο ζυμομύκητας *Lipomyces starkey* βρέθηκε ότι έχει τη δυνατότητα να επιβιώνει και να πολλαπλασιάζεται παρουσία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων στο υπόστρωμα ανάπτυξής του, παρά τις αντιμικροβιακές ιδιότητες των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα (Yousuf *et al.*, 2010). Η ανάπτυξη πληθυσμών του *L. starkey* σε υπόστρωμα υγρών αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα τη διάσπασή τους και την παραγωγή λιπιδίων. Μεταξύ των λιπιδίων αυτών, κυρίαρχο ήταν το ελαϊκό οξύ, γεγονός που, σύμφωνα με τους ερευνητές, αναδεικνύει τη δυναμική της χρήσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων σε συνδυασμό με το συγκεκριμένο ζυμομύκητα ως πρώτης ύλης για την παραγωγή δεύτερης γενιάς βιοντήζελ.

Αντίστοιχες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και σε στερεά υπολείμματα ελαιοτριβείων. Συγκεκριμένα, λιπάση από τον μύκητα *Thermomyces lanuginosus* έχει εφαρμοστεί σε ελαιοζύμη η οποία είχε προηγουμένως υποστεί ενεργοποίηση με πολυγλουταραλδεΐδη (Yücel, 2012). Υπό τις συνθήκες που προσδιορίστηκαν ως βέλτιστες (θερμοκρασία αντίδρασης 40°C, λόγος αλκοόλης:νερού 5,3:1, συγκέντρωση λιπάσης 5,8% w/w και χρόνος αντίδρασης 24 ώρες), παρατηρήθηκε απόδοση σε βιοντήζελ περίπου ίση με 93%.

3.2 Αξιοποίηση στη γεωργία

3.2.1 Παραγωγή οργανικών λιπασμάτων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων δε μπορούν να αξιοποιηθούν ως έχουν σε γεωργικές εφαρμογές. Σε περίπτωση που εφαρμοστούν άμεσα στο έδαφος, επηρεάζουν εξαιρετικά δυσμενώς τόσο την ανάπτυξη των φυτών, όσο και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών, ενώ παράλληλα επιδρούν αρνητικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (Paredes *et al.*, 1987; Gallardo - Lara *et al.*,

2000; Mekki *et al.*, 2006; Aqeel & Hameed, 2007; Graber *et al.*, 2009; Aharonov-Nadborny *et al.*, 2017).

Βασικότερη αιτία των φαινομένων φυτοτοξικότητας που παρατηρούνται εξαιτίας της απευθείας εφαρμογής των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων αποτελεί η ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι φυτοτοξικές και έχει βρεθεί ότι ενδέχεται να παρεμποδίσουν τη φυτρωτικότητα των σπερμάτων Dermeche *et al.* (2013).

Ωστόσο, εάν απομακρυνθούν επιτυχώς οι φαινολικές ενώσεις, η υψηλή συγκέντρωση νερού, οργανικής ύλης και θρεπτικών -για τα φυτά- στοιχείων καθιστά τα απόβλητα των ελαιουργείων υποσχόμενη πρώτη ύλη για τη δημιουργία λιπασμάτων, αλλά και εδαφοβελτιωτικών.

Για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων έχει προταθεί η κατεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, μεταξύ άλλων, με *Candida holstii* (Sassi *et al.*, 2008), *Candida oleophilla* (Amaral *et al.*, 2012) και *Lentinula edodes* (D'Annibale *et al.*, 2004). Στην πρώτη περίπτωση, η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μειώθηκε κατά 39% και η εφαρμογή των κατεργασμένων αποβλήτων σε κριθάρι είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της φυτρωτικής του ικανότητας (Sassi *et al.*, 2008). Η κατεργασία με *Candida oleophilla* μείωσε κατά 83% το φαινολικό περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων και οδήγησε σε βελτίωση της φυτρωτικής ικανότητας σπόρων κάρδαμου (*Lepidium sativum*) στους οποίους εφαρμόστηκαν τα υγρά απόβλητα μετά την κατεργασία τους (Amaral *et al.*, 2012). Τέλος, η κατεργασία με *Lentinula edodes* μείωσε το περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις κατά 88% και οδήγησε σε βελτιωμένη φυτρωτικότητα των σπόρων σκληρού σιταριού που δέχθηκαν την εφαρμογή κατεργασμένων υγρών αποβλήτων (Amaral *et al.*, 2012).

Η δημιουργία κομπόστ έχει επίσης προταθεί για τη μετατροπή των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων σε λίπασμα. Οι Zenjari *et al.* (2006) αναφέρουν ότι η κομποστοποίηση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με άχυρο κριθαριού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ολικής οργανικής ύλης κατά 52% και τη διάσπαση του 95% των φαινολικών ενώσεων μετά από δύο μήνες κομποστοποίησης. Τα αποτελέσματα είναι, σύμφωνα με τους ερευνητές, ενδεικτικά μίας κανονικής διεργασίας χουμοποίησης, κατά την οποία τα αρχικά ιδιαίτερα τοξικά υγρά

απόβλητα μετατρέπονται σε ένα προϊόν με ικανοποιητικές ιδιότητες για τη χρήση του ως οργανικού λιπάσματος.

3.2.2 Εφαρμογή ως παρασιτοκτόνων

Μεταξύ των εφαρμογών που έχουν προταθεί για την αξιοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι και η χρήση τους ως προϊόντων με φυτοπροστατευτική δράση.

Στο πλαίσιο αυτό, οι Carasso *et al.* (1995) αναφέρουν ότι οι πολυφαινόλες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα ελαιουργίας αποδείχτηκαν ιδιαίτερα τοξικές για τα φυτοπαθογόνα βακτήρια *Pseudomonas syringae* pv. *savastanoi* (Gram-αρνητικό) και *Corynebacterium michiganense* (Gram-θετικό). Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι η βακτηριοκτόνος δράση παρατηρήθηκε χωρίς τα υγρά απόβλητα να έχουν υποστεί προηγουμένως κάποια επεξεργασία. Μεταξύ των κύριων πολυφαινολών των υγρών αποβλήτων, την υψηλότερη βακτηριοκτόνο δράση έναντι του *Ps. syringae* pv. *savastanoi* επέδειξε η μεθυλοκατεχόλη, ενώ η ο-κινόνη, αν και απαντάται σε μικρότερη συγκέντρωση, παρουσίασε ισχυρή τοξική δράση έναντι και των δύο εξεταζόμενων βακτηρίων.

Τα φαινολικά κλάσματα που παραλήφθηκαν από τα υγρά απόβλητα μετά την ελαιοτριβήση καρπών τόσο της ποικιλίας Mission, όσο και της ποικιλίας Frantoio στην Αυστραλία βρέθηκαν να παρουσιάζουν ευρέος φάσματος αντιβακτηριδιακή δράση έναντι στελεχών των *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* και *Pseudomonas aeruginosa* (Obied *et al.*, 2007). Τα φαινολικά κλάσματα των υγρών αποβλήτων των δύο ποικιλιών παρουσίασαν και αξιόλογη κοχλιολειμακοκτόνα δράση έναντι του *Isidorella newcombi*, με τιμές LD₅₀ ίσες με 424 ppm για την ποικιλία Mission και 541 ppm για την Frantoio.

Παράλληλα, συμπυκνωμένα υγρά αποβλήτων ελαιοτριβείων πλούσια σε υδροξυτυροσόλη βρέθηκε ότι, όταν εφαρμοστούν σε σπόρους τομάτας και πεποنيού, έχουν ικανοποιητική απολυμαντική δράση έναντι των *Fusarium sambucinum*, *Verticillium dahliae* και *Alternaria solani*, ενώ παράλληλα, ενισχύουν την ευρωστία των σποροφύτων, η οποία αξιολογήθηκε βάσει του ποσοστού φυτρωτικότητας, του βάρους και ύψους του βλαστού και του μήκους των ριζών (Yangui *et al.*, 2009).

3.3 Αξιοποίηση στην κτηνοτροφία

Τα απόβλητα των διφασικών συστημάτων ελαιουργίας έχει προταθεί να αξιοποιούνται ως ζωτροφή (Alcaide & Nefzaoui, 1996). Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητά τους σε δύσπεπτες διαιτητικές ίνες και η χαμηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών και ιδιαίτερα λυσίνης, καθιστά απαραίτητο τον εμπλουτισμό τους με πρωτεϊνικά συμπληρώματα (Alcaide *et al.*, 2003).

Οι Brozzoli *et al.* (2010) διερεύνησαν την επίδραση της κατεργασίας με μύκητες των ειδών *Pleurotus ostreatus* και *Pleurotus pulmonarius* στη βελτίωση της θρεπτικής αξίας της ελαιοζύμης. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι σε μίγμα 25% ελαιοζύμης με συμβατικές ζωτροφές (πίτουρο σίτου, κόκκους κριθαριού, τριφύλλι, κ.ά.), το πρωτεϊνικό περιεχόμενο αυξήθηκε κατά 7–29% και απομακρύνθηκε ποσοστό 50–90% των περιεχόμενων φαινολικών ενώσεων μετά από επώαση έξι εβδομάδων με τους μύκητες. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μέτρια απομάκρυνση των λιγνινών και σημαντική μείωση των ημικυτταρινών, γεγονός που οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι, μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου, δεν ήταν δυνατή η ταυτόχρονη βελτίωση της πεπτικότητας και του ενεργειακού περιεχομένου του μίγματος ελαιοζύμης - ζωτροφών.

Γενικά, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος των διεργασιών απομάκρυνσης των αντιθρεπτικών παραγόντων που περιέχονται στα απόβλητα των ελαιотριβείων, η αξιοποίησή τους ως ζωτροφή δεν αποτελεί κατά το μάλλον οικονομικά βιώσιμη επιλογή.

3.4 Αξιοποίηση ως υποστρώματος για την παραγωγή εδώδιμων μυκήτων

Μεταξύ των εφαρμογών των αποβλήτων της ελαιουργίας περιλαμβάνεται και η αξιοποίησή τους ως θρεπτικού υποστρώματος για την ανάπτυξη εδώδιμων μυκήτων.

Η χρήση κομπόστ από υγρά απόβλητα ελαιουργείου αναδείχτηκε ότι επιδρά θετικά στην παραγωγή μυκήτων του είδους *Agaricus bisporus* (Lange) Sing., του

γνωστού λευκού μανιταριού, το οποίο αποτελεί και το κυριότερο καλλιεργούμενο είδος βρώσιμων μυκήτων (Altieri *et al.*, 2009). Συγκεκριμένα οι ερευνητές αναφέρουν ότι το κομπόστ που προήλθε από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων υπερέιχε του υποστρώματος ελέγχου αναφορικά στο σύνολο των κριτηρίων ποιότητας που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση. Το υπόστρωμα από υγρά απόβλητα υποστήριξε μεγαλύτερους πληθυσμούς ωφέλιμων μυκήτων, ιδιαίτερα ακτινομυκήτων, γεγονός που ενίσχυσε τη διάσπαση των συστατικών του υποστρώματος.

Σε αντίστοιχη έρευνα αναδείχτηκε ότι η καλλιέργεια μυκήτων του είδους *Pleurotus* (*P. eryngii* και *P. pulmonarius*) ευνοήθηκε από τη χρήση πεπτισμένων στερεών αποβλήτων ελαιουργίας (ελαιοζύμη) εμπλουτισμένης με υγρά απόβλητα (Zervakis *et al.*, 1996). Συγκεκριμένα, όταν το υπόστρωμα είχε εμπλουτισθεί με υγρά απόβλητα σε χαμηλή συγκέντρωση (12,5% v/w) παρουσιάστηκε ικανοποιητικός βαθμός ανάπτυξης των αποικιών και απόδοση σε μύκητες. Ωστόσο, ο εμπλουτισμός του υποστρώματος με υψηλές συγκεντρώσεις υγρών αποβλήτων (75–100% v/w), τα στελέχη του μύκητα επέδειξαν απόλυτη αδυναμία ανάπτυξης. Οι Zervakis *et al.* (1996) προτείνουν ως βέλτιστο η συγκέντρωση υγρών αποβλήτων στο υπόστρωμα ανάπτυξης να κυμαίνεται μεταξύ 25–50%, ανάλογα και με το είδος του μύκητα του γένους *Pleurotus* που καλλιεργείται. Εμπλουτισμός του υποστρώματος ανάπτυξης με υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων σε συγκέντρωση έως 25% παρουσίασε θετική επίδραση και στην περίπτωση μυκήτων του είδους *Pleurotus ostreatus* (Kalmis *et al.*, 2008).

Στο πλαίσιο συγκριτικής αξιολόγησης στελεχών του μύκητα *Lentinula edodes*, του γνωστού μανιταριού σιτάκε, οι Lakhtar *et al.* (2010) μπόρεσαν να ταυτοποιήσουν τέσσερα στελέχη των οποίων η απόδοση σε βιομάζα ήταν ικανοποιητική όταν καλλιεργήθηκαν σε υπόστρωμα εμπλουτισμένο με 20% υγρά απόβλητα ελαιουργείων. Αυτό που αξίζει, ωστόσο, να σημειωθεί είναι ότι όταν ένα από τα τέσσερα αυτά στελέχη, το Le119, καλλιεργήθηκε απευθείας σε υγρά απόβλητα, παρουσίασε αποχρωματισμό των αποβλήτων κατά 65% και απομάκρυνση του 75% των φαινολικών ενώσεων. Έτσι, η μέθοδος αυτή εμφανίζει δυνατότητες για διπλή αξιοποίηση, τόσο για την παραγωγή του μανιταριού σιτάκε, όσο και για τη μείωση του φυτοτοξικού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων.

3.5 Αξιοποίηση για την απομόνωση χρήσιμων χημικών ενώσεων

3.5.1 Παραλαβή αντιοξειδωτικών και φαινολικών ενώσεων

Η αξιοποίηση τόσο των στερεών, όσο και των υγρών αποβλήτων των ελαιотριβείων για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων και ενώσεων με υψηλή αντιοξειδωτική δράση έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές. Το ενδιαφέρον αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην υψηλή συγκέντρωση των ομάδων των ενώσεων αυτών στα απόβλητα της ελαιουργίας και αφετέρου στο βιολογικό ρόλων των αντιοξειδωτικών και φαινολικών ενώσεων και το μεγάλο αριθμό των σχετικά πρόσφατων εφαρμογών που προτείνονται για την αξιοποίησή τους.

Μία επιγραμματική ανασκόπηση των φαινολικών ενώσεων που έχουν απομονωθεί από απόβλητα ελαιотριβείων δίνεται από τους Araújo *et al.* (2015) (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 Κύριες φαινολικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε απόβλητα ελαιотριβείων [προσαρμογή από Araújo *et al.* (2015)].

Ομάδα ενώσεων	Ενώσεις
Φαινολικές αλκοόλες	υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, γλυκοζίτες υδροξυτυροσόλης
Σεκοίριδοειδή	ολευρωπαΐνη, 3,4-DHPEA-EA, λιγκστροζίτης, 3,4-DHPEA-EDA, π-HPEA-EDA
Φαινολικά οξέα και αλδεΐδες	καφεϊκό οξύ, π-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, γαλλικό οξύ, βανιλικό οξύ, βανιλίνη, πρωτοκατεχικό οξύ
Φλαβονοειδή	ρουτίνη, λουτεολίνη, 7-Ο-γλυκοζίτης της λουτεολίνης, απιγενίνη, 7-Ο-γλυκοζίτης της απιγενίνης
Γλυκοζίτες φαινυλαιθανοειδών	βερμπασκοζίτης
Παράγωγα π-κουμαρικού οξέος	κομσελογοζίτης

Ενδεικτικά και σε ότι αφορά τα υγρά απόβλητα ελαιотριβείων, έχει βρεθεί ότι περιέχουν τις πολυφαινόλες μεθυλοκατεχόλη, κατεχόλη, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, ακετυλοκατεχόλη, γουαϊακόλη, ο-κινόνη (Capasso *et al.*, 1995). Πέραν της υδροξυτυροσόλης και της τυροσόλης, οι De Leonardis *et al.* (2007) αναφέρουν

την ταυτοποίηση καφεϊκού και φερουλικού οξέος σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων που εκχυλίστηκαν με οξικό αιθυλεστέρα.

Σε ότι αφορά την ελαιοζύμη, μεθανολικά εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν μετά από όξινη και αλκαλική υδρόλυση βρέθηκε ότι περιέχουν τόσο ελεύθερες φαινολικές ενώσεις (πρωτοκατεχικό οξύ, υδροξυβενζοϊκό οξύ, σιναπτικό οξύ, π-κουμαρικό οξύ, ρουτίνη και εσπεριδίνη), όσο και δεσμευμένες φαινολικές ενώσεις, όπως συριγγικό, σιναπτικό, καφεϊκό και πρωτοκατεχικό οξύ (Alu'datt *et al.*, 2010).

Παράλληλη, τα βουτανολικά εκχυλίσματα ελαιοζύμης αναφέρεται ότι εμφανίζουν σημαντική αντιοξειδωτική δόση συγκρινόμενα με αυτή του ευρέως χρησιμοποιούμενου συνθετικού αντιοξειδωτικού BHT (Amro *et al.*, 2002). Τα εκχυλίσματα αναφέρεται ότι εμφανίζουν αποτελεσματική δράση έναντι των ελεύθερων ριζών, ενώ βρέθηκαν να περιέχουν κουμαρικό, φερουλικό και κινναμικό οξύ και ολεωρωπαΐνη.

Συμπερασματικά, το σύνολο των ερευνητικών εργασιών δείχνουν να συγκλίνουν στο ότι τόσο τα στερεά, όσο και τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν μία ιδιαίτερα αξιόλογη πηγή φαινολικών ενώσεων, δεδομένου ότι έχουν πολύ μικρό οικονομικό κόστος και είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Ωστόσο, η ανομοιομορφία των αποβλήτων ως προς τη σύστασή τους σε φαινολικές ενώσεις καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη εύρωστων και επαναλήψιμων ενόργανων χημικών μεθόδων απομόνωσης και ταυτοποίησής των μεταβολιτών αυτών, προκειμένου να μπορέσει να αξιοποιηθούν σε κατά το δυνατό περισσότερες εφαρμογές.

3.5.2 Παραλαβή πηκτινών

Οι πηκτίνες αποτελούν φυσικά κολλοειδή που χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόσθετα από τη βιομηχανία τροφίμων ως γαλακτωματοποιητές, πηκτωματογόνα και σταθεροποιητές, αναφερόμενα στην ευρωπαϊκή κωδικοποίηση ως E440. Κυριότερες πηγές τους αποτελούν τα μήλα και οι φλοιοί των εσπεριδοειδών (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2008). Ωστόσο, το ενδιαφέρον των ερευνητών κατευθύνεται στην εξεύρεση επιπλέον πηγών πηκτινών. με έμφαση στην αξιοποίηση παραπροϊόντων ως πρώτων υλών.

Τα απόβλητα διφασικών συστημάτων ελαιουργίας αναφέρεται ότι αποτελούν χαμηλού κόστους πρώτη ύλη που έχει πειραματικά δοκιμαστεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, το εκχύλισμα πηκτινών που παραλήφθηκε από αυτό τον τύπο αποβλήτων ελαιουργίας συγκρίθηκε με ένα εκχύλισμα πηκτινών εσπεριδοειδών, ως τυπικό δείγμα των εμπορικά διαθέσιμων πηκτινών (Cardoso *et al.*, 2003). Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διφασική ελαιοζύμη μπορεί να αποτελέσει πηγή πηκτινών με ιδιαίτερα χρήσιμες ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές.

3.5.3 Παραλαβή ενζύμων

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν αξιοποιηθεί σε ερευνητικό επίπεδο και για την παραγωγή ενζύμων με ιδιαίτερη σημασία για πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, κυρίως στον τομέα των γαλακτοκομικών και φαρμακευτικών προϊόντων, αλλά και των απορρυπαντικών (Dermeche *et al.*, 2013).

Οι Crognale *et al.* (2006), σε μία ανασκόπηση των ερευνητικών αποτελεσμάτων του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης και Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας του ιταλικού πανεπιστημίου της Tuscia σχετικά με την αξιοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείων, αναφέρουν ότι έχουν επιτύχει, μεταξύ άλλων, την παραλαβή των εξής ενζύμων από απόβλητα ελαιουργίας: λιπάσης από το μύκητα *Candida cylindracea*, λακκάσης και Μn-εξαρτώμενης υπεροξειδάσης από τον *Panus tigrinus* και πηκτινασών από τον *Cryptococcus albidus* var. *albidus*.

Λιπάση έχει επίσης παραληφθεί από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων μετά από την κατεργασία τους με χρήση στελεχών του μύκητα *Yarrowia lipolytica*, διεργασία η οποία είχε ως αποτέλεσμα και το σχηματισμό κιτρικού οξέος (Lanciotti *et al.*, 2005). Στελέχη των μυκήτων *Geotrichum candidum*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger* και *Penicillium citrinum* οδήγησαν επίσης στην παραγωγή λιπασών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (D'Annibale *et al.*, 2006).

Σε ότι αφορά τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων, αναφέρεται ότι μίγμα ελαιοζύμης και στερεών υπολειμμάτων καλλιέργειας ζαχαροκάλαμου έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή λιπάσης, μετά από την κατεργασία με

μύκητες των ειδών *Rhizomucor pusillus* και *Rhizopus rhizopodiformis* (Cordova et al., 1998).

3.6 Αξιοποίηση για τον καθαρισμό νερού και λυμάτων

Τα απόβλητα ελαιοτριβείων εμφανίζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης, αυξημένη δηλαδή ικανότητα να δεσμεύουν ή να έλκουν μόρια ή ιόντα από μία επιφάνεια (Dermeche et al., 2013). Αυτή ακριβώς την ιδιότητα στοχεύουν να αξιοποιήσουν οι μέθοδοι που προτείνονται για εφαρμογές των αποβλήτων στον καθαρισμό του νερού και των λυμάτων.

Σε ότι αφορά στα λύματα, αναφέρεται ότι η εφαρμογή ελαιοζύμης σε λύματα που περιείχαν τη δραστική βαφή υφασμάτων RR198 είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλών τιμών προσρόφησης της χρωστικής που κυμαίνονταν από $6,05 \times 10^{-5}$ ως $1,08 \times 10^{-4}$ mol/g, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Βέλτιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε pH=2, ενώ για την επίτευξη κατάστασης ισορροπίας χρειάστηκαν 40 min και συγκέντρωση ελαιοζύμης ίση με 3,0 g/L λυμάτων. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ελαιοζύμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως ως βιοπροσροφητικό υλικό για την κατεργασία λυμάτων, λαμβάνοντας υπόψη και το γεγονός ότι δεν απαιτείται κάποια προκατεργασία της (Akar et al., 2009).

Ο ελαιοπυρήνας έχει, επίσης, προταθεί για τον καθαρισμό νερού και λυμάτων. Ενεργός άνθρακας από ελαιοπυρήνες παρουσίασε παρόμοια ικανότητα προσρόφησης και συγκρίσιμες αποδόσεις με εμπορικά διαθέσιμα προσροφητικά υλικά όταν χρησιμοποιήθηκε για τη δέσμευση των χρωστικών μπλε του μεθυλενίου (methylene blue), ροδαμίνη Β (rhodamine B) και ερυθρό του Κονγκό (Congo red) από υδατικά διαλύματα και δείγματα λυμάτων (Najar-Souissi et al., 2005; Berrios et al., 2012). Κατεργασμένοι με θειικό οξύ ελαιοπυρήνες παρουσίασαν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σύγκριση με χαμηλού κόστους εμπορικά διαθέσιμα προσροφητικά υλικά, όταν εφαρμόστηκαν για την απομάκρυνση της χρωστικής σαφρανίνης από υδατικά διαλύματα (Aziz et al., 2009b)

Σημαντικός αριθμός ερευνητικών εργασιών έχει αναδείξει την καταλληλότητα των αποβλήτων ελαιουργείων και των προϊόντων τους σε εφαρμογές δέσμευσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Ενεργός άνθρακας που παραλήφθηκε τόσο από εκχυλίσματα ελαιοζύμης, όσο και από αντίστοιχα ελαιοπυρήνων αναφέρεται ότι απομακρύνει αποτελεσματικά ιόντα του τρισθενούς αρσενικού [As(III)] από υδατικά διαλύματα, με τον ενεργό άνθρακα που προέκυψε από ελαιοζύμη μέσω πυρόλυσης παρουσία υδρατμών να εμφανίζει τη βέλτιστη απόδοση (Budínona *et al.*, 2006). Ικανοποιητικά αποτελέσματα είχε και η εφαρμογή ενεργού άνθρακα από ελαιοπυρήνες σε δείγματα νερού με σκοπό τη δέσμευση αργιλίου, ενώ υπό τις άριστες πειραματικές συνθήκες (pH=7 και θερμοκρασία περιβάλλοντος ~25°C) παρατηρήθηκε 100% απομάκρυνση του περιεχόμενου στο νερό αργιλίου (Ghazy *et al.*, 2006). Επεξεργασμένοι ελαιοπυρήνες αναφέρεται ότι εμφάνισαν υψηλότερη απόδοση σε σύγκριση με άλλα χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά όταν εφαρμόστηκαν για τη δέσμευση ιόντων δισθενούς καδμίου [Cd(II)] που περιέχονταν σε δείγματα νερού και λυμάτων (Aziz *et al.*, 2009a; Aziz *et al.*, 2009b; Moubarik & Grimi, 2015). Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρονται και στην περίπτωση της απομάκρυνσης ιόντων τρισθενούς [Cr(III)] και εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] από υδατικά διαλύματα μέσω της εφαρμογής ελαιοπυρήνων (Blázquez *et al.*, 2009). Οι ερευνητές σημειώνουν ότι η προσροφητική ικανότητα των ελαιοπυρήνων επηρεάζεται από το pH του διαλύματος με τις άριστες αποδόσεις να ισούνται με δέσμευση της τάξης του 90%, για τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)] σε pH μεταξύ 4 και 6, ενώ η απομάκρυνση ιόντων εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] ήταν υψηλότερη από 80% σε pH≤2. Ικανοποιητική χαρακτηρίζεται και η απομάκρυνση ιόντων δισθενούς μολύβδου [Pb(II)] από υδατικά διαλύματα με αξιοποίηση κατεργασμένων ελαιοπυρήνων ως προσροφητικό μέσο (Martin-Lara *et al.*, 2012).

4. Συμπεράσματα

Η ελαιοκομία και ελαιουργία αποτελούν σημαντική οικονομική δραστηριότητα για αρκετές χώρες και ιδιαίτερα αυτές της Μεσογειακής λεκάνης, όπως η χώρα μας. Ωστόσο, η ελαιουργία παράγει μεγάλους όγκους αποβλήτων -τόσο στερεών, όσο και υγρών- η διάθεση των οποίων αποτελεί πρόκληση εξαιτίας των ιδιαίτερα δυσμενών επιπτώσεών τους στο περιβάλλον. Η μη ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων ενδέχεται να οδηγήσει σε ιδιαίτερα έντονα προβλήματα φυτοτοξικότητας, υποβάθμισης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους και ρύπανσης του ατμοσφαιρικού και υδάτινου περιβάλλοντος.

Οι αρνητικές συνέπειες των αποβλήτων της ελαιουργίας στο περιβάλλον αποδίδονται, κατά κύριο λόγο, στο υψηλό τους περιεχόμενο σε οργανική ύλη, λιπίδια και φαινολικές ενώσεις. Στο πλαίσιο αυτό, έχει αναπτυχθεί πλήθος μηχανικών, θερμικών, χημικών, βιολογικών αλλά και συνδυαστικών μεθόδων επεξεργασίας τόσο των υγρών, όσο και των στερεών αποβλήτων, οι οποίες έχουν ως σκοπό τη μείωση της ρυπογόνου δράσης τους ώστε η απόρριψή τους στο περιβάλλον να καταστεί, κατά το δυνατό, ασφαλής.

Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επιστημονικές και ερευνητικές προσεγγίσεις που σχετίζονται με μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων με σκοπό όχι απλά τη μείωση του ρυπαντικού τους φορτίου, αλλά την αξιοποίησή τους για την απομόνωση ή, γενικά, την παραγωγή χρήσιμων χημικών ενώσεων ή/και προϊόντων.

Οι προτεινόμενες μέθοδοι για την αξιοποίηση των αποβλήτων των ελαιουργείων που περιγράφονται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ενδεικτικά βάσει των τομέων εφαρμογής των παραγόμενων προϊόντων σε:

- εφαρμογές βιοενέργειας: αξιοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων για την παραγωγή βιομεθανίου, βιοαιθανόλης και βιοντήζελ,
- εφαρμογές στον αγροτικό τομέα: αξιοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων για την παραγωγή λιπασμάτων, φυτοπροστατευτικών, ζωοτροφών ή συμπληρωμάτων τους, υποστρωμάτων για την καλλιέργεια εδώδιμων μυκήτων,

- εφαρμογές απομόνωσης χρήσιμων χημικών ενώσεων: αξιοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων, φυσικών αντιοξειδωτικών, πηκτινών, ενζύμων και
- εφαρμογές για την απομάκρυνση επιβλαβών ουσιών από το νερό και από λύματα.

Ωστόσο, αυτό που αξίζει να υπογραμμισθεί είναι ότι, παρά το πλήθος των ερευνητικών εργασιών και των υποσχόμενων αποτελεσμάτων που αναφέρονται, η αξιοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων φαίνεται να αποτελεί περισσότερο τομέα επιστημονικού ενδιαφέροντος και λιγότερο καθημερινή βιομηχανική πρακτική. Έτσι, τα όποια θετικά αποτελέσματα μπορούν να προκύψουν από την επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοργιάς για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων κινδυνεύουν να παραμείνουν κενό γράμμα όσο περιγράφονται στην επιστημονική βιβλιογραφία χωρίς παράλληλα να ενσωματώνονται στην καθημερινή βιομηχανική πρακτική.

Αναγνωρίζοντας τις προκλήσεις που συνεπάγεται η παραγωγή χρήσιμων προϊόντων από απόβλητα ελαιοτριβείων εξαιτίας της ανομοιογενούς τους σύστασης και της ανάγκης -σε αρκετές περιπτώσεις- κατεργασίας τους πριν την καθ' αυτή επεξεργασία τους για την παραλαβή συγκεκριμένου προϊόντος, προκύπτει ως αναγκαιότητα η ακόμη στενότερη συνεργασία των ακαδημαϊκών και ερευνητικών φορέων με τη βιομηχανία με σκοπό τη διάχυση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την αλληλοτροφοδότηση με την εμπειρία από τη διαχείριση των αποβλήτων στο εργαστήριο και στη βιομηχανία. Η συνεργασία αυτή θα ενισχύσει τη θεωρητική και πρακτική γνώση που απαιτείται για την προώθηση της αξιοποίησης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

Βιβλιογραφία

- Βολικάκη Χρυσή (2008). *Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κάλφας, Χ. Δ. (2007). *Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολλτού*. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Νασιούλα, Χ. (2010). *Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιοκάρπου*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Ντόλια, Σ. (2006). *Διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο - Πανεπιστήμιο Πειραιά.
- Ποντίκης, Κ. Α. (2000). *Ειδική Δενδροκομία - Ελαιοκομία*. Αθήνα, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης.
- ΥΠΑΑΤ (2017). *Στατιστικά Δεδομένα – Χρονολογικές Σειρές. Εξέλιξη καλλιέργειας ελαιοποίησιμης ελιάς*. http://www.minagric.gr/greek/agro_pol/ladi.htm (τελευταία προσπέλαση: 29 Μαΐου 2017).
- Γενικό Χημείο του Κράτους (2008). *Οδηγός για Πρόσθετα Τροφίμων (Αριθμοί Ε)*. Κύπρος.
[https://www.moh.gov.cy/Moh/fsc/fsc.nsf/All/B30493BC226F04E1C22579B20032C56D/\\$file/O%CE%B4%CE%B7%CE%B3%CF%8C%CF%82%20%CE%B3%CE%B9%CE%B1%20%CE%A0%CF%81%CF%8C%CF%83%CE%B8%CE%B5%CF%84%CE%B1%20%CE%A4%CF%81%CE%BF%CF%86%CE%AF%CE%BC%CF%89%CE%BD%20\(%CE%91%CF%81%CE%B9%CE%B8%CE%BC%CE%BF%CE%AF%20%CE%95\)%202008.pdf](https://www.moh.gov.cy/Moh/fsc/fsc.nsf/All/B30493BC226F04E1C22579B20032C56D/$file/O%CE%B4%CE%B7%CE%B3%CF%8C%CF%82%20%CE%B3%CE%B9%CE%B1%20%CE%A0%CF%81%CF%8C%CF%83%CE%B8%CE%B5%CF%84%CE%B1%20%CE%A4%CF%81%CE%BF%CF%86%CE%AF%CE%BC%CF%89%CE%BD%20(%CE%91%CF%81%CE%B9%CE%B8%CE%BC%CE%BF%CE%AF%20%CE%95)%202008.pdf) (τελευταία προσπέλαση: 4 Ιουλίου 2017).
- Φωτεινόπουλος, Ι. (2016). *Διαχείριση των Αποβλήτων της Ελαιουργικής Δραστηριότητας στο Νομό Μεσσηνίας*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Aharonov-Nadborny, R., Tsechansky, L., Raviv, M., & Graber, E.R. (2017). Impact of spreading olive mill waste water on agricultural soils for leaching of metal micronutrients and cations. *Chemosphere*, 179, 213-221.

- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E.N., & Akar, S.T. (2009). An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 1217-1225.
- Alcaide, E. M., & Nefzaoui, A. (1996). Recycling of olive oil by-products: possibilities of utilization in animal nutrition. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 227-235.
- Alcaide, E. M., Ruiz, D. Y., Moumen, A., & Garcia, A. M. (2003). Ruminant degradability and in vitro intestinal digestibility of sunflower meal and in vitro digestibility of olive by-products supplemented with urea or sunflower meal: comparison between goats and sheep. *Animal Feed Science and Technology*, 110(1), 3-15.
- 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*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(8), 993-997.
- Alu'datt, M.H., Alli, I., Ereifej, K., Alhamad, M., Al-Tawaha, A.R., & Rababah, T. (2010). Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. *Food Chemistry*, 123(1), 117-122.
- Amaral, C., Lucas, M.S., Sampaio, A., Peres, J.A., Dias, A.A., Peixoto, F., Anjos, M., & Pais, C. (2012). Biodegradation of olive mill wastewaters by a wild isolate of *Candida oleophila*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 68, 45-50.
- Amro, B., Aburjai, T., & Al-Khalil, S. (2002). Antioxidative and radical scavenging effects of olive cake extract. *Fitoterapia*, 73(6), 456-461.
- Aqeel, A.M., & Hameed, K.M. (2007). Implementation of olive mill by products in agriculture. *World Journal of Agricultural Sciences*, 3(3), 380-385.
- Araújo, M., Pimentel, F.B., Alves, R.C., & Oliveira, M. B. P. (2015). Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), 200-211.
- Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., & Stefanatos, S. (2007). Olive oil waste treatment: a comparative and critical presentation of methods, advantages

- & disadvantages. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(3), 187-229.
- Aziz, A., Elandalousi, E.H., Belhafaoui, B., Ouali, M.S., & De Ménorval, L.C. (2009a). Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(2), 192-198.
- Aziz, A., Ouali, M.S., Elandalousi, E.H., De Menorval, L.C., & Lindheimer, M. (2009b). Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 441-447.
- Berrios, M., Martín, M.Á., & Martín, A. (2012). Treatment of pollutants in wastewater: adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 780-784.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., & Tenorio, G. (2009). The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 473-479.
- Borja, R., Alba, J., Garrido, S. E., Martinez, L., Garcia, M. P., Incerti, C., & Ramos-Cormenzana, A. (1995). Comparative study of anaerobic digestion of olive mill wastewater (OMW) and OMW previously fermented with *Aspergillus terreus*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 13(6), 317-322.
- Brozzoli, V., Bartocci, 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. *Enzyme and Microbial Technology*, 46(3), 223-228.
- Budinova, T., Petrov, N., Razvigorova, M., Parra, J., & Galiatsatou, P. (2006). Removal of arsenic (III) from aqueous solution by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp and olive stones. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(6), 1896-1901.
- Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marcialis, M.A., & Cristinzio, G. (1995). Antibacterial polyphenols from olive oil mill waste waters. *Journal of Applied Microbiology*, 79(4), 393-398.
- Cardoso, S.M., Coimbra, M.A., & Da Silva, J.L. (2003). Calcium-mediated gelation of an olive pomace pectic extract. *Carbohydrate polymers*, 52(2), 125-133.

- Cordova, J., Nemmaoui, M., Ismaili-Alaoui, M., Morin, A., Roussos, S., Raimbault, M., & Benjlali, B. (1998). Lipase production by solid state fermentation of olive cake and sugar cane bagasse. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 5(1), 75-78.
- Crognale, S., D'Annibale, A., Federici, F., Fenice, M., Quaratino, D., & Petruccioli, M. (2006). Olive oil mill wastewater valorisation by fungi. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9), 1547-1555.
- D'Annibale, A., Casa, R., Pieruccetti, F., Ricci, M., & Marabottini, R. (2004). *Lentinula edodes* removes phenols from olive-mill wastewater: impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere*, 54(7), 887-894.
- D'Annibale, A., Sermanni, G.G., Federici, F., & Petruccioli, M. (2006). Olive-mill wastewaters: a promising substrate for microbial lipase production. *Bioresource Technology*, 97(15), 1828-1833.
- De Leonardis, A., Macciola, V., Lembo, G., Aretini, A., & Nag, A. (2007). Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. *Food Chemistry*, 100(3), 998-1004.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48 (10), 1532-1552.
- Duarte, J. C., Pires, S., Paixão, S. M., & Sàágua, M. C. (2011). New approaches to olive mill wastes bioremediation. *Olive Oil and Health*, 289-308.
- El Asli, A., & Qatibi, A. I. (2009). Ethanol production from olive cake biomass substrate. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14(1), 118-122.
- FAOSTAT (2017). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QD/visualize> (τελευταία προσπέλαση: 07 Ιουνίου 2017).
- Gallardo - Lara, F., Azcon, M., & Polo, A. (2000). Phytoavailability and extractability of potassium, magnesium and manganese in calcareous soil amended with olive oil wastewater. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 35(5), 623-643.
- Georgacakis, D., & Dalis, D. (1993). Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. *Bioresource technology*, 46(3), 221-226.

- Ghazy, S.E.S., Samra, S.E.S., Mahdy, A.E.F.M., & El-Morsy, S.M. (2006). Removal of aluminum from some water samples by sorptive-flotation using powdered modified activated carbon as a sorbent and oleic acid as a surfactant. *Analytical Sciences*, 22(3), 377-382.
- Graber, E.R., Tagger, S., & Wallach, R. (2009). Role of divalent fatty acid salts in soil water repellency. *Soil Science Society of America Journal*, 73(2), 541-549.
- Haagensen, F., Skiadas, I.V., Gavala, H.N., & Ahring, B.K. (2009). Pre-treatment and ethanol fermentation potential of olive pulp at different dry matter concentrations. *Biomass and bioenergy*, 33(11), 1643-1651.
- Hamdi, M., & Ellouz, R. (1993). Treatment of detoxified olive mill wastewaters by anaerobic filter and aerobic fluidized bed processes. *Environmental Technology*, 14(2), 183-188.
- Hamdi, M., Garcia, J.L., & Ellouz, R. (1992). Integrated biological process for olive mill wastewater treatment. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 8(1), 79-84.
- Kalmis, E., Azbar, N., Yıldız, H., & Kalyoncu, F. (2008). Feasibility of using olive mill effluent (OME) as a wetting agent during the cultivation of oyster mushroom, *Pleurotus ostreatus*, on wheat straw. *Bioresource Technology*, 99(1), 164-169.
- Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., & Crowther, J.C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 1-26.
- Lakhtar, H., Ismaili-Alaoui, M., Philippoussis, A., Perraud-Gaime, I., & Roussos, S. (2010). Screening of strains of *Lentinula edodes* grown on model olive mill wastewater in solid and liquid state culture for polyphenol biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(3), 167-172.
- Lanciotti, R., Gianotti, A., Baldi, D., Angrisani, R., Suzzi, G., Mastrocola, D., & Guerzoni, M. E. (2005). Use of *Yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 96(3), 317-322.
- Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environment international*, 31(2), 289-295.

- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I.L., & Calero, M. (2012). Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1006-1012.
- Martinez-Garcia, G., Johnson, A.C., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A., & Edyvean, R.G. (2009). Anaerobic treatment of olive mill wastewater and piggery effluents fermented with *Candida tropicalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1398-1405.
- Massadeh, M.I., & Modallal, N. (2007). Ethanol production from olive mill wastewater (OMW) pretreated with *Pleurotus sajor-caju*. *Energy & Fuels*, 22(1), 150-154.
- 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.
- Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslis, A., & Sakellaropoulos, G. (1996). Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters. *European Water Pollution Control*, 6(6), 10-16.
- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169-175.
- Najar-Souissi, S., Ouederni, A., & Ratel, A. (2005). Adsorption of dyes onto activated carbon prepared from olive stones. *Journal of Environmental Sciences*, 17(6), 998-1003.
- Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Characterization of olive processing waste. *Waste Management Series*, 23-64.
- Obied, H. K., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., & 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.
- Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9), 1475-1485.

- Paraskevas, P.A. (2013). Olive mill wastewater management in Greece: Perspectives in the light of the new Greek legislation. In: *Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology Athens, Greece* (pp. 5-7).
- Paredes, M.J., Moreno, E., Ramos-Cormenzana, A., & Martinez, J. (1987). Characteristics of soil after pollution with waste waters from olive oil extraction plants. *Chemosphere*, 16(7), 1557-1564.
- PROSODOL (2011-2017). *Olive Oil Production in the Mediterranean* <http://www.prosodol.gr/?q=node/203> (τελευταία προσπέλαση: 07 Ιουνίου 2017).
- PROSODOL (2013). *Final Report - Covering the project activities from 1/1/2009 to 31/12/2012* http://www.prosodol.gr/sites/prosodol.gr/files/Final%20Report%20PROSODOL_web%20.pdf (τελευταία προσπέλαση: 07 Ιουνίου 2017).
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández-Bolanos, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99(13), 5261-5269.
- Rozzi, A., & Malpei, F. (1996). Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 135-144.
- Sassi, A. B., Ouazzani, N., Walker, G. M., Ibensouda, S., El Mzibri, M., & Boussaid, A. (2008). Detoxification of olive mill wastewaters by Moroccan yeast isolates. *Biodegradation*, 19(3), 337-346.
- Tayeh, H. A., Najami, N., Dosoretz, C., Tafesh, A., & Azaizeh, H. (2014). Potential of bioethanol production from olive mill solid wastes. *Bioresource Technology*, 152, 24-30.
- Yangui, T., Dhoub, A., Rhouma, A., & Sayadi, S. (2009). Potential of hydroxytyrosol-rich composition from olive mill wastewater as a natural disinfectant and its effect on seeds vigour response. *Food Chemistry*, 117(1), 1-8.
- Yousuf, A., Sannino, F., Addorisio, V., & Pirozzi, D. (2010). Microbial conversion of olive oil mill wastewaters into lipids suitable for biodiesel production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(15), 8630-8635.

- Yücel, Y. (2012). Optimization of biocatalytic biodiesel production from pomace oil using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, 99, 97-102.
- Zenjari, B., El Hajjouji, H., Baddi, G.A., Bailly, J.R., Revel, J.C., Nejmeddine, A., & Hafidi, M. (2006). Eliminating toxic compounds by composting olive mill wastewater–straw mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 433-437.
- Zervakis, G., Yiatras, P., & Balis, C. (1996). Edible mushrooms from olive oil mill wastes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 237-243.