ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ ΜΙΑΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: **ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΜ: 6750**
ΚΟΥΡΚΟΥΤΑ ΕΙΡΗΝΗ ΑΜ: 6496

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και πραγματοποιεί κατασκευή σε εργαστηριακή κλίμακας μιας πιλοτικής εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών απόβλητων ελαιοτριβείων.

Η απόφαση μας να εκπονήσουμε την παρούσα πτυχιακή εργασία είναι διότι, τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι το παραπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιολάδου, μίας δραστηριότητας που έχει ιδιαίτερη κοινωνική και οικονομική σημασία για το πληθυσμό των ελαιοπαραγωγικών χωρών, όπως είναι η Ελλάδα. Τεράστιες ποσότητες αποβλήτων παράγονται κάθε ελαιοκομική περίοδο και σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά τους, καθιστούν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα καθώς είναι επικίνδυνα για την απευθείας διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Από την θέση αυτή, θα θέλαμε να εκφράσουμε τις θερμότερες ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μας Δρ. Παναγιωτάρα Διονύσιο, για τις πολύτιμες συμβουλές του καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή του κατά την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Καθηγητή Δρ. Ηλία Σταθάτο και Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Γεώργιο Παναγόπουλο, καθώς επίσης και την Καθηγήτρια Εφαρμογών Δρ. Βλασούλα Μπεκιάρη, για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τις οικογένειες μας, για την υπομονή και στήριξη που μας παρείχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής εργασίας αλλά και συνολικά κατά τη διάρκεια των σπουδών μας. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στον συνάδελφό μας Μπούμπουκα Κοσμά, φοιτητή του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε Δυτικής Ελλάδας για την πολύτιμη βοήθειά του στην έκβαση της πτυχιακής μας εργασίας.

<u>Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών:</u> Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές

(Ονοματεπώνυμο)	(Ονοματεπώνυμο)
Ηλιόπουλος Ιωάννης	Κουρκούτα Ειρήνη
……	……
(Υπογραφή)	(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι διεξαγωγή πειράματος με στόχο την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων σε μονάδα παραγωγής ελαιολάδου στο νομό Ηλείας της Δυτικής Ελλάδας με την χρήση προηγμένης τεχνολογίας. Συγκεκριμένα θα χρησιμοποιηθούν υμένια (nanopowder) από διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) διότι χαρακτηρίζονται από το χαμηλό κόστος και την χαμηλή τοξικότητα, καθώς επίσης και με την χρήση αποτελεσματικού φωτοκαταλύτη για την αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου των λυμάτων

Αρχικά θα πραγματοποιηθεί μια ανάλυση των ελαιοτριβείων καθώς και των υγρών αποβλήτων που παράγουν κατά την διεξαγωγή του ελαιολάδου. Για την κατανόηση αυτόν γίνεται σε γενικά στοιχεία με στόχο την περιγραφή των ελαιόδεντρών, των καρπών τους και τον προϊόντων που παραγίνονται από την ελαιοκομία. Στην συνέχεια αναφέρονται οι τύποι των ελαιοτριβείων και η διαδικασία της παραγωγής του ελαιολάδου δίνοντας έμφαση στα παραπροϊόντα που δημιουργούνται και ιδιαίτερα στα υγρά απόβλητα και τα χαρακτηριστικά τους.

Στην συνέχεια αναλύονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δημιουργούνται από την λειτουργία των ελαιοτριβείων. Υπάρχουν αρκετές αρνητικές επιδράσεις των αποβλήτων όταν αυτά διατίθενται απερίσκεπτα στο περιβάλλον ιδιαίτερα στο έδαφος, στους υδάτινους αποδέκτες καθώς και στα φυτά. Επιπλέον, ο κατσίγαρος , ο οποίος παράγεται από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων επηρεάζει αρνητικά το οικοσύστημα και οι φαινολικές ενώσεις θεωρούνται βασικό εμπόδιο για την αποτοξικοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

Τα υγρά απόβλητα μπορούν να επεξεργαστούν με διαφορές μεθόδους, όπως μηχανική επεξεργασία η οποία αποτελείται από την μέθοδο διήθησης, επίπλευσης, καθίζησης και απολίπωσης, με φυσικοχημική επεξεργασία που πραγματοποιείται με μεμβράνες, αποτέφρωση, εξάτμιση και απόσταξη, συσσωμάτωση, καθίζηση οξείδωση / αναγωγή και αποτοξικοποίηση και προσρόφησης και με βιολογική επεξεργασία που πραγματοποιείται με λίμνες οξείδωσης, αναερόβια επεξεργασία και μέθοδος ενεργούς υλίους. Για καλύτερα αποτελέσματα προτείνεται ο συνδυασμός μεθόδων με στόχο την απομάκρυνση και την πλήρη αντιμετώπιση του ρυπαντικού φορτίου.

Στην συνέχεια αναλύονται τα αποτελέσματα του πειράματος με τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που δίνονται από την χρήση TiO_2. Η υψηλή απόδοση του για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε υδατικό διάλυμα υπό UV ακτινοβολία, η υψηλή σταθερότητα στο νερό και η μη τοξική απόκριση θεωρούνται τα βασικά πλεονεκτήματα του. Ωστόσο, η απαίτηση της ενέργειας να κυμαίνεται κοντά σε περιοχές UV είναι το βασικό μειονέκτημα διότι μόνο το 5% κυμαίνεται στην περιοχή αυτή.

Τέλος, δίνονται τα συμπεράσματα της παρούσας πτυχιακής εργασία, η βιβλιογραφία που απαιτήθηκε για την σύνταξη αυτής καθώς και τα Παράρτημα Α (με την σύνταξη της εργασίας για το 15th International Conference on Environmental Science and Technology) και Παράρτημα Β (Νομοθετικό πλαίσιο για την διαχείριση αποβλήτων).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων (OMW) όπως έχει προαναφερθεί και αναλυθεί αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης ιδιαίτερα για τις περιοχές παραγωγής ελαιολάδου. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων θεωρούνται ως ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που χρήζει λύση στη γεωργική βιομηχανία. Για την ασφάλεια του περιβάλλοντος τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων θα πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία και να διατίθενται σε αυτό. Ωστόσο, οι μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που παράγονται σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα δυσκολεύουν την άμεση επεξεργασία. Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό περιεχόμενο με αποτέλεσμα να είναι επιτακτική η χρήση προηγμένων τεχνολογιών οξείδωσης για τη μείωση του οργανικού φορτίου αυτών των λυμάτων.

Όπως γίνεται κατανοητό η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων θα πρέπει να πραγματοποιείται με προηγμένες μεθόδους όπου θα χαρακτηρίζονται για το χαμηλό κόστος αλλά και από την χαμηλή τοξικότητα τους. Επιπλέον, κάθε προηγμένη μέθοδος θα πρέπει να στοχεύει στη μετατροπή των ανθεκτικών οργανικών μορίων σε άλλα που θα μπορούσαν να υποστούν περαιτέρω βιοαποικοδόμηση στο φυσικό περιβάλλον.

ΜΕΡΟΣ Α΄

Θεωρητικό Υπόβαθρο

1. ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

1.1.1. Ελαιόδεντρα

Η ελιά (ελαιόδενδρο ή λιόδεντρο) κατατάσσεται στα καρποφόρα δέντρα και ανήκει στην οικογένεια Oleaceae και το γένος Olea. Ο καρπός της φέρει το ίδιο όνομα με αυτή και οι ποικιλίες της ξεπερνούν τις τριάντα. Η ελιά σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της έχει την δυνατότητα να καλλιεργείται σχεδόν σε όλο τον πλανήτη με επικρατέστερες όμως της Μεσογειακές χώρες, αφού η παραγωγή των ελαιόδεντρών ανέρχεται στο 95% του παγκόσμιου ποσοστού (Ποντίκης, 2000).

Συμφώνα με την ιστορία διακρίνεται ότι η ελιά κατείχε μια ξεχωριστή θέση στην Ελλάδα, αφού χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα στην διατροφή, στην υγεία, στη τέχνη αλλά και στη θρησκεία. Στην Ελλάδα ακόμα και σήμερα η ελιά καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της καλλιεργούμενης γης με δενδρώδη, αφού παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως ότι είναι αιωνόβιο, επηρεάζεται εξαιρετικά από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και έχει θετικές αντιδράσεις στη ιδιαίτερη φροντίδα του από τον παραγωγό (Ποντίκης, 2000 ; Ζακούρα, 2014).

Εικόνα 1: Το 2800 π.Χ., άρχισε να καλλιεργείται η ελιά στα ελληνικά νησιά (Κρήτη), τη Λιβύη και την Καρχηδόνα (αρχαία πόλη στη σημερινή Τυνησία)
[Πηγή: https://www.shutterstock.com/]

1.1.2. Ελαιόκαρπος

Ο καρπός της ελιάς είναι σαρκώδης με ξυλώδες ενδοκάρπιο, δηλαδή ανήκει στην κατηγορία των δρυπών. Το σαρκώδες τμήμα της που ονομάζεται και περικάρπιο αποτελεί το 56% του νωπού βάρους του καρπού ενώ το ενδοκάρπιο το 83%. Ωστόσο, ο καρπός της ελιάς δεν μεταβάλει μόνο τον όγκο του κατά την ωρίμανση του, αλλά και το χρώμα του αφού από ανοιχτό πράσινο καταλήγει σε σκούρο μαύρο χρώμα. Η καρπός της ελιάς συντάσσεται από 50% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες, 1.6% πρωτεΐνες, καθώς και άλλα συστατικά όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές, πολυφαινόλες και ανόργανα συστατικά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια από τα προαναφερόμενα συστατικά συντάσσονται και στα απόβλητα που παράγονται κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου.

Εικόνα 2: Καρπός της ελιάς κατά την διαδικασία ωρίμανσης της
[Πηγή: https://www.shutterstock.com/]

Όμως ο καρπός κατά την διαδικασία της ωρίμανσης δεν περνά μόνο από την μεταβολή μεγέθους και σχήματος αλλά και από φάσεις όπως η αλλαγή του βάρους του που μεγιστοποιείται μεταξύ Οκτωβρίου και Νοεμβρίου για τον μέγιστο αριθμό ποικιλιών. Επιπλέον, μετά από αυτή την αλλαγή, ο καρπός χάνει σταδιακά την υγρασία του με συνέπεια την αύξηση της ελαιοπεριεκτικότητάς του. Στο περικάρπιο συγκεντρώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό του λαδιού το οποίο κυμαίνεται από 96-98% (Ποντίκης, 2000).

1.1.3. Ελαιοκομία

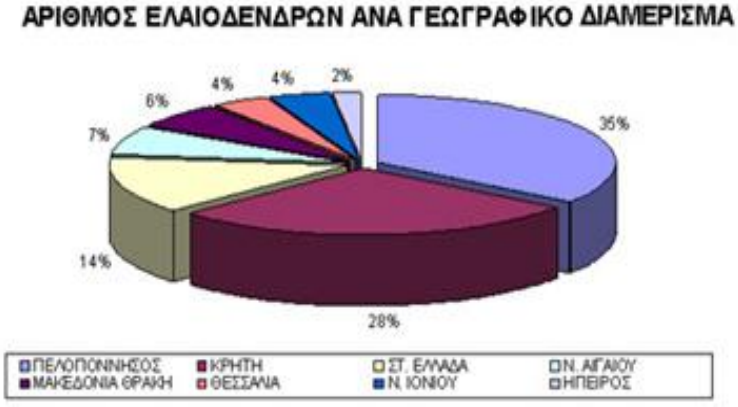
Η συστηματική καλλιέργεια της ελιάς (ελαιοκομία, ελαιοκαλλιέργεια, συγκομιδή, παραλαβή ελαιόλαδου, αποθήκευση, τυποποίηση) επιδρά στη ζωή πολλών λαών στον πλανήτη. Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής του ελαιολάδου πραγματοποιείται στη νότια Ευρώπη, στη βόρειο Αφρική και στην Εγγύς Ανατολή. Συγκεκριμένα από την Ευρώπη το ποσοστό που παράγεται αγγίζει το 93% και οι χώρες που συμβάλουν σε αυτό είναι Ισπανία, Ιταλία και Ελλάδα όπου παράγουν έως και το 80% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Σημειώνεται ότι ο ελαιοπαραγωγικός κλάδος θεωρείται από τους βασικούς της γεωργικής παραγωγής της χώρας μας και επηρεάζει αισθητά την αγροτική οικονομία, την τοπική κληρονομιά και το περιβάλλον (Ποντικής, 2000 ; Ζακούρα, 2014)

Πίνακας 1: Κυριότερες χώρες παραγωγής ελαιολάδου (1.000 τόνοι)
[Πηγή: Ζακούρα, 2014]

Χωρά	1997/98	1998/99	1999/00	2000/01	2001/02	2002/03	2003/04	2006/07
Ε.Ε.	2.116,5	1.707,0	1.878,5	1.940,5	2.463,5	1.942,5	2.307	2.230
Αλγερία	15	54	33,5	26,5	25,5	16,5	40	40
Αργεντινή	8	6,5	11	4	10	11	22	14
Κύπρος	1,5	2,5	3,5	5,5	6,5	6,5	7	8,1
Ισραήλ	3	4,5	2,5	7	3,5	9	2,5	8,5
Κροατία	5	9	5,5	5	7	3	3	
Ιορδανία	14	21,5	6,5	27	14	28	11.5	36
Λίβανος	3,5	7	6	5	5	6	4	6
Μαρόκο	70	65	40	35	60	45	80	80
Παλαιστίνη	9	5,5	2	20	18	21,5	5	16
Συρία	70	115	81	165	92	165	110	154
Τυνησία	93	215	210	130	35	70	180	130
Τουρκία	40	170	70	175	65	160	60	140
Αυστραλία	0,5	0,5	1	1	2	3	11	
Αίγυπτος	1	0,5	2,5	0,5	1,5	5	2	2
Ιράν	3	2,5	2,5	3	2,5	1,5	4	3
Λιβύη	6	8	7	4	7	6,5	6,5	11

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν γίνεται κατανοητό ότι τα προϊόντα της ελιάς συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στα εθνικά έσοδα της χώρας μας. Τα ελαιόδεντρα της Ελλάδας υπολογίζεται ότι είναι περίπου 130 εκατομμύρια και τα ελαιοτριβεία που λειτουργούν δεν ξεπερνούν τα 2500 όπου είναι διασκορπισμένα στην Πελοπόννησο, Στερεά Ελλάδας, στα Ιόνια νησιά, στην Λέσβο και στην Κρήτη, η οποία έχει και τα περισσότερα. Επιπλέον, υπάρχουν 500 συσκευαστήρια - ραφιναριστήρια - πυρηνελαιουργεία και 80 εργοστάσια επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς (Ποντίκης, 2000 ; Award et al., 2006 ; Μπίλκας, 2009).

Η γεωγραφική κατανομή των ελαιόδεντρων είναι αυτή που καθορίζει και την κατανομή των ελαιοτριβείων. Η λειτουργία τους γίνεται σε συγκεκριμένους μήνες τον χρόνο και είναι από τον Νοέμβριο έως το Μάρτιο. Οι περιοχές που ξεχωρίζουν για την μεγαλύτερη συγκέντρωση ελαιοτριβείων είναι οι νομοί Μεσσηνίας, Ηρακλείου, Ηλείας, Χανίων, Λακωνίας και Αχαΐας. Στο διάγραμμα 1 και στον πίνακα 2 καταγράφεται η χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων της Ελλάδας (Μπίλκα, 2009).



Διάγραμμα 1: Αριθμός ελαιόδεντρων ανά γεωγραφικό διαμέρισμα στην Ελλάδα**.**

Πίνακας 2: Χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα (έτος 2004) [Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Νομός	Σύνολο	Κλασσικά	Φυγοκεντρικά
Αττικής	46	8	38
Αργολίδας	72	6	66
Αρκαδίας	37	10	27
Αχαΐας	120	42	78
Βοιωτίας	43	0	43
Δωδεκανήσου	37	7	30
Εύβοιας	71	16	55
Κορινθίας	82	3	79
Ηρακλείου	248	5	243
Λασιθίου	74	1	73
Ρεθύμνου	93	3	90
Φθιώτιδας	56	2	54
Χαλκιδικής	40	1	39
Ηλείας	153	20	133
Μεσσηνίας	263	27	236
Λακωνίας	132	38	94
Λέσβου	63	1	62
Αιτωλοακαρνανίας	85	7	78
Κέρκυρας	109	21	88
Μαγνησίας	49	5	44
Σύνολο	1873	223	1650
Σύνολο χώρας	**2310**	**282**	**2028**

Συμφώνα με τα στοιχεία του Μπαλατσούρα (1997) τα οποία αποκόμισε από την τότε Αγροτική Τράπεζα της Ελλάδας, το 1984 στην χώρας μας λειτουργούσαν 3530 ελαιοτριβεία, εκ των οποίων τα 2.825 ήταν κλασσικού τύπου υδραυλικά πιεστήρια και τα υπόλοιπα 705 φυγοκεντρικού τύπου. Ωστόσο, τα τελευταία στοιχεία οδηγούν σε σημαντικές αλλαγές αφού υπάρχει αισθητή μείωση των κλασσικού τύπου των ελαιοτριβείων που αγγίζει τον υποδεκαπλασιασμό και αύξησης των φυγοκεντρικών έως και ο τριπλασιαμός αυτών. Η αιτία που υπάρχει αυτή η αυξομείωση στους τύπους των ελαιοτριβείων είναι διότι τα φυγοκεντρικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυναμικότητα επεξεργασίας καρπών με αποτέλεσμα να προτιμείται η τεχνολογία των φυγοκεντρικών μεθόδων διαχωρισμού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση των ελαιοτριβείων δεν σήμαινε μείωση των ελαιόδεντρων αλλά τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία έχουν την δυνατότητα να επεξεργάζονται μεγαλύτερη ποσότητα ελαιόκαρπου σε σχέση με τα κλασικά (Μπίλκα, 2009 ; Ζακούρα, 2014).

Όπως προαναφέρθηκε η καλλιέργεια της ελιάς συμβάλει αρκετά στα εθνικά έσοδα μιας χώρας. Στην Ελλάδα όμως δεν θεωρείται σημαντική η καλλιέργεια της για οικονομικούς λόγους αλλά και για κοινωνικούς αφού 450.000 περίπου οικογένειες ασχολούνται με την καλλιέργεια της. Η παραγωγική διαδικασία της ελιάς κατατάσσεται στους πιο αναπτυσσόμενους αγροτο-τροφικούς τομείς στην Ευρωπαϊκή Ένωση ακόμα και σήμερα που έχει κλονιστεί όλη η Ευρώπη από την οικονομική κρίση. Ο ρυθμός ανάπτυξης καταγράφεται ότι ξεπερνά το 4%. Τονίζεται ότι υπάρχουν δυνατότητες η παραγωγή της ελιάς να παρουσιάσει ακόμα μεγαλύτερο ρυθμό

ανάπτυξης διότι ακόμα και σήμερα υπάρχει αύξηση στην καλλιέργεια και στην ζήτηση του ελαιόδεντρου και των παράγωγων αυτού (IOOC, 2004 ; Blika, 2009).

1.1.4. Προϊόντα ελαιοκομίας

Σύμφωνα με την Νασιούλα (2010), το ελαιόλαδο είναι ο χυμός που προκύπτει από τον καρπό της ελιάς, ενώ το πυρηνέλαιο προέρχεται από την επεξεργασία του πυρήνα του ελαιοκάρπου. Τα δύο εν λόγω προϊόντα διακρίνονται σε βρώσιμα και σε μη βρώσιμα (βιομηχανικά) και ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες, βάσει της επεξεργασίας που έχουν υποστεί και της οξύτητάς τους σε ελαϊκό οξύ.

Ελαιόλαδο:

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (1985) κατηγοριοποίησε το ελαιόλαδο σε επιμέρους κατηγορίες οι οποίες ισχύουν ακόμα και σήμερα και είναι οι ακόλουθες (Γιαννίμπα, 2011):

- Παρθένο Ελαιόλαδο:
  - Παρθένο ελαιόλαδο είναι το λάδι που παραλαμβάνεται από τον καρπό της ελιάς με μηχανικά ή φυσικά μέσα και κατά την παραλαβή του εφαρμόζονται συνθήκες οι οποίες δεν προκαλούν αλλοιώσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του.

- Παρθένο Ελαιόλαδο Κατάλληλο για Κατανάλωση
  - Εξαιρετικά (extra) Παρθένο Ελαιόλαδο (βρώσιμο, οξύτητας 0-1 βαθμών. Δηλαδή η μέγιστη οξύτητά του, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, είναι 1/100 γραμμ. λαδιού).
  - Εκλεκτό ή Φίνο (fine) Παρθένο Ελαιόλαδο (βρώσιμο, οξύτητας 1-1,5 βαθμών).
  - Κουράντε ή Κανονικό (semi-fine) Παρθένο Ελαιόλαδο (βρώσιμο, οξύτητας 3 βαθμών που μπορεί να φθάσει ακόμη και τους 3,3 βαθμούς).

- Παρθένο Ελαιόλαδο Λαμπάντε (lampante)
  - Μη βρώσιμο, οξύτητας μεγαλύτερης των 3,3 βαθμών. Προορίζεται για ραφινάρισμα ή για βιομηχανική χρήση.

- Εξευγενισμένο Ελαιόλαδο (refined olive oil)
  - Βρώσιμο, οξύτητας που δε ξεπερνά τους 0,5 βαθμούς. Λαμβάνεται από παρθένο (κυρίως μειονεκτικό) ελαιόλαδο, με εξευγενισμό (ραφινάρισμα) που δεν προκαλεί αλλαγές στην αρχική δομή των γλυκεριδίων.

- Ελαιόλαδο Γνήσιο ή Κουπέ ή Αγνό (pure olive oil)
  - Βρώσιμο, οξύτητας έως 1,5 βαθμούς. Πρόκειται για μίγμα παρθένου (βρώσιμου) ελαιολάδου και εξευγενισμένου. Οι προσμίξεις γίνονται σε διάφορες αναλογίες και δίνουν διαφορετικούς τύπους. Το προϊόν που προκύπτει πρέπει να έχει τα χαρακτηριστικά ποιότητας που έχουν καθιερωθεί για το γνήσιο ελαιόλαδο.

Εικόνα 3: Ελαιόλαδο
[Πηγή: https://olivestories.eu/]

<u>Πυρηνέλαιο:</u>

Ωστόσο, το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (1985) κατηγοριοποίησε το πυρηνέλαιο σε επιμέρους κατηγορίες οι οποίες είναι οι ακόλουθες (Γιαννίμπα, 2011):

- Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο
  - Προέρχεται από την κατεργασία πυρηνελαίων με διαλύτη.

- Εξευγενισμένο Πυρηνέλαιο
  - Προέρχεται από τον εξευγενισμό (ραφινάρισμα) του ακατέργαστου πυρηνελαίου. Η οξύτητά του δεν υπερβαίνει τους 0,5 βαθμούς.

- Πυρηνέλαιο
  - Αποτελείται από μίγμα εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένων, βρώσιμων ελαιόλαδων. Η οξύτητά του δεν υπερβαίνει τους 1,5 βαθμούς.

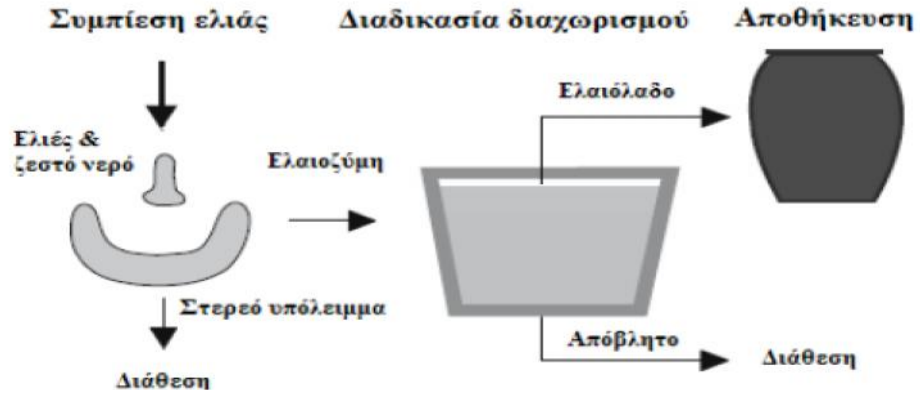
Εικόνα 4: Πυρηνέλαιο
[Πηγή: https://olivestories.eu]

1.2. ΤΥΠΟΙ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Η αύξηση του ρυθμού της καλλιέργειας της ελιάς έδωσε βήμα για μία ταυτόχρονη ανάπτυξη των διαδικασιών εξαγωγής ελαιολάδου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση τα πρώτα δήγματα για την διεξαγωγή του ελαιολάδου δόθηκαν το 5000 π.Χ. όπου ο άνθρωπος με την χρήση βράχων – μεγάλων πετρών συμπίεζε τις ελιές (Giovacchino, 2000). Με το πέρασμα των χρόνων η διαδικασία αυτή γινόταν σε μία κεκλιμένη λεκάνη πετρών που ονομάζονταν γουδόπετρα και είχε μια έξοδο από την οποία συλλεγόταν η ελαιοζύμη και οδηγούνταν σε ένα δοχείο. Ωστόσο, για τον διαχωρισμό του ελαιολάδου τοποθετούσαν νερό και με την βοήθεια της μικρότερης πυκνότητας του (συγκρινόμενης με το νερό) συλλεγόταν από την επιφάνεια και στην συνέχεια τοποθετούνταν σε πήλινα δοχεία (Melena, 1983 ; Davaras, 1976 ; Ψιλάκης et al., 2003).

Σημειώνεται ότι το λάδι, από τα αρχαία χρόνια ήταν βασικό συστατικό της διατροφής των ανθρώπων με αποτέλεσμα να απαιτείται αρκετή ποσότητα για να καλύψει των αναγκών τους. Αυτό το γεγονός οδήγησε η εγκατάσταση για την παραγωγή του ελαιολάδου να είναι απαραίτητη για κάθε νοικοκυριό καθώς επίσης η λειτουργία της να είναι εύκολη με στόχο να μπορούν να την χρησιμοποιήσουν τα μέλη κάθε οικογένειας (Blika, 2009).

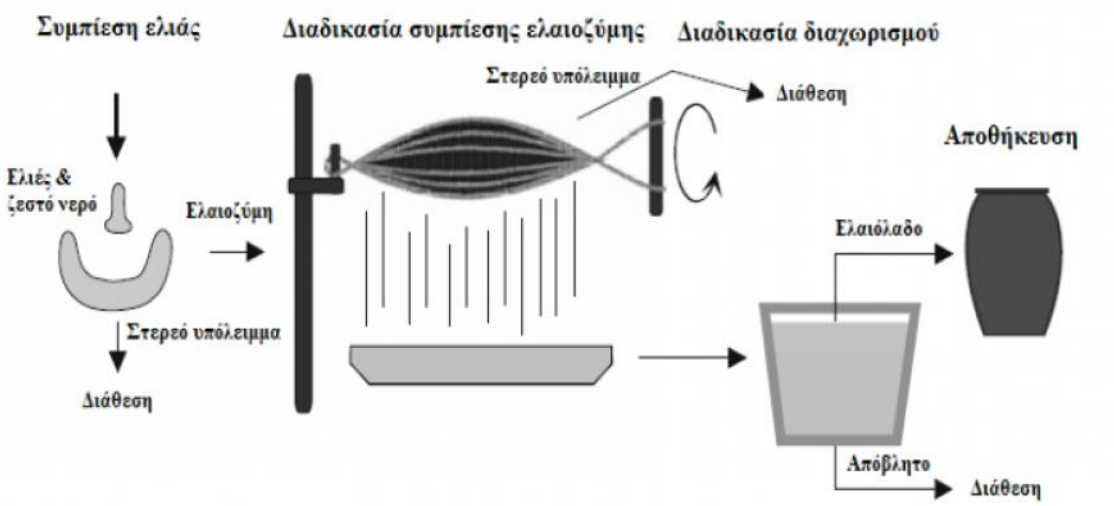
Στην συνέχεια στο σχήμα 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιόλαδου και των αποβλήτων κατά τη διάρκεια της περιόδου του Χαλκού.



Σχήμα 1: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου την περιόδου του Χαλκού
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Φτάνοντας στο 1450 π.Χ (Μυκηναϊκή εποχή) η διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου παρουσιάζει αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με εκείνη της εποχής του Χαλκού. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι γινόταν χρήση κάποιων υφασμάτων, τα οποία ήταν πανομοιότυπα με τα Αιγυπτιακά. (Αλεξάκης, 2003 ; Ψιλάκης et al., 2003). Η διαδικασία που έχει διασωθεί πραγματοποιείται ως εξής, αρχικά οι ελιές συνθλίβονται και στην συνέχεια τοποθετούνταν στα υφάσματα και συμπιέζονταν επάνω από εγκατεστημένες δεξαμενές για καλύτερο φιλτράρισμα της ελαιοζύμης (Isager & Skydsgaard, 1995).

Στην συνέχεια στο σχήμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιόλαδου και των αποβλήτων κατά τη διάρκεια της Μυκηναϊκής εποχής.

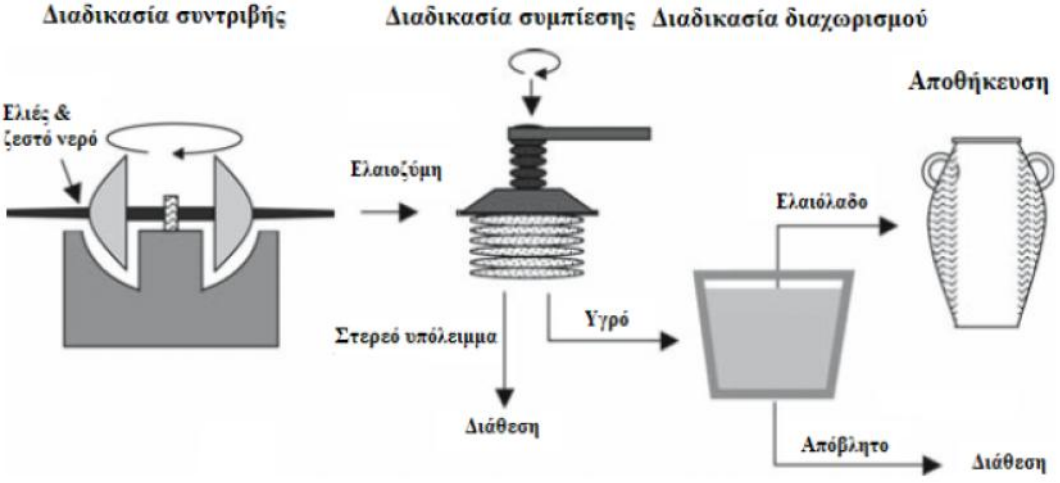


Σχήμα 2: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου την Μυκηναϊκή εποχή
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Με το πέρασμα των χρόνων η αυξημένη απαίτηση ελαιολάδου από τις εμπορικές συναλλαγές μεταξύ Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας και περιοχών της Μεσόγειου Θάλασσας οδήγησε στην μη ικανότητα κάλυψης του ζητούμενου ελαιολάδου με την χρήση των ήδη υπαρχόντων μεθόδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αναζήτηση μια νέας διαδικασίας παραγωγής με στόχο να μπορεί να ανταπεξέλθει στις «νέες» απαιτήσεις.

Σύμφωνα με τον Μπίλκα (2009) οι Ρωμαίοι συνέβαλαν στην τεχνολογική ανάπτυξη της επεξεργασίας των ελιών με την επίσπευση της λειτουργίας συντριβής με περιστρεφόμενες μυλόπετρες (θραυστήρες) και στη βελτίωση του συστήματος διαχωρισμού της ελαιοζύμης με την εισαγωγή του πιεστηρίου όπου βελτιώθηκε αργότερα από τους ίδιους, δημιουργώντας μεγαλύτερη αποδοτικότητα στην όλη επεξεργασία (Μπίλκας, 2009 ; Giovacchino, 2000 ; Kiourellis, 2005).

Ακολουθεί το σχήμα 3 όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιόλαδου και των αποβλήτων κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας.

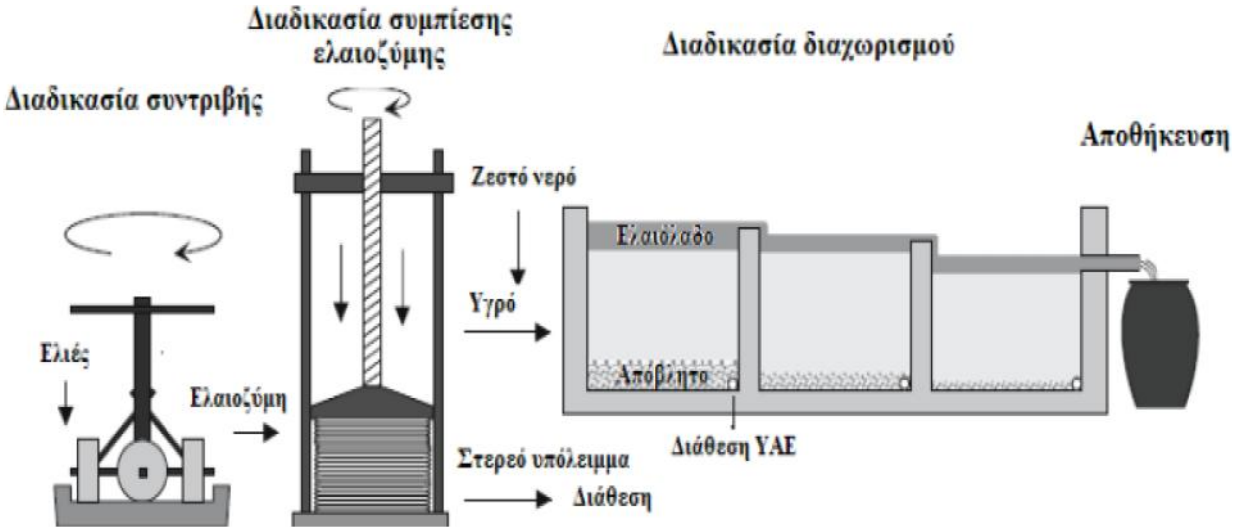


Σχήμα 3: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου κατά τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Ακόμα και πριν τρεις αιώνες, η διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου παρουσίαζε μεγάλη δυσκολία κατά την διεξαγωγή της αφού απαιτείτο μεγάλη δύναμη με στόχο τη διάλυση του ελαιόκαρπου. Ωστόσο, με την εξέλιξη της τεχνολογίας οι περιστρεφόμενοι τροχοί λαμβάνουν μέρος στην παραγωγική διαδικασία, όπου με την βοήθεια ζώων (άλογα ή αγελάδες) ασκείται η απαιτούμενη δύναμη για την άλεση του ελαιοκάρπου (Ψιλάκης et al., 1999 ; Μπίλκα, 2009).

Με την άλεση αυτή παραγόταν ελαιοζύμη και στην συνέχεια προσθέτοντας ζεστό νερό πραγματοποιούσαν τον καλύτερο διαχωρισμό του ελαιολάδου (Καρύδης, 1983), ακολουθούσε η τοποθέτηση διαφραγμάτων ελαίου τα οποία ονομαζόντουσαν μποξάδες. Στην ουσία τα διαφράγματα έπαιζαν τον ρόλο των φίλτρων και ήταν τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο στην κατώτατη πλευρά του πιεστηρίου. Το μίγμα που έβγαινε από το πιεστήριο ήταν ελαίου και νερού και τοποθετούνταν σε πέτρινες δεξαμενές όπου ήταν διατεταγμένες σε σειρά. Έπειτα γινόταν ο διαχωρισμός του νερού και του ελαιολάδου το οποίο όπως προαναφέρθηκε λόγο πυκνότητας βρισκόταν στην επιφάνεια του μίγματος.

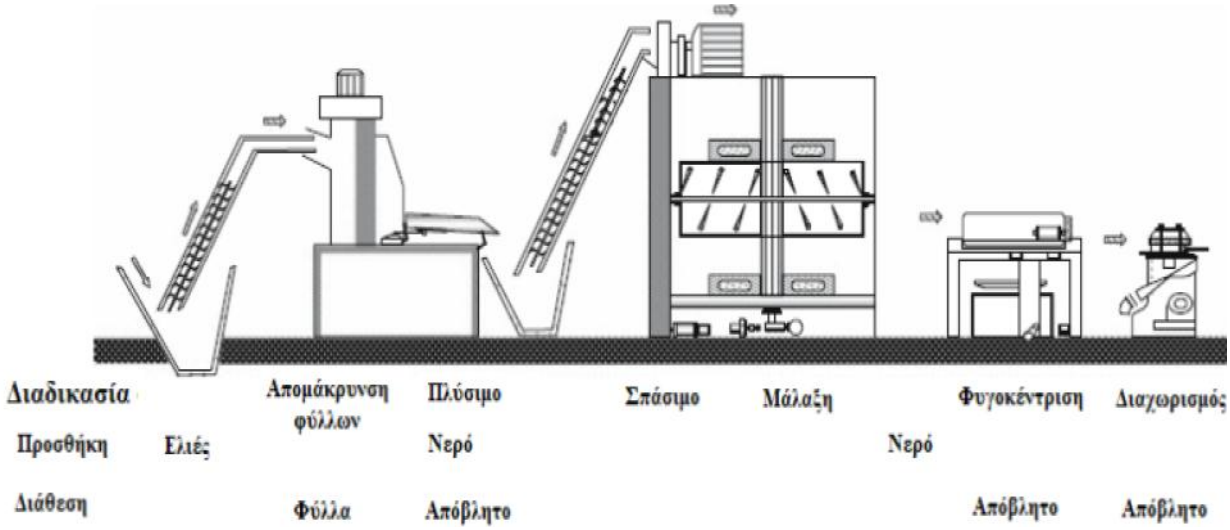
Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του ελαιολάδου και της διαδικασίας παραγωγής των υποπροϊόντων κατά τον 20^{ο} αιώνα.



Σχήμα 4: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου κατά τον 20^{ο} αιώνα
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Το 1795 ο Joseph Graham εξελίσσει το σύστημα της διεξαγωγής ελαιολάδου και αντικαθιστά το πιεστήριο με υδραυλικό (Μπαλατσούρας, 1986). Ωστόσο, η επέκταση του υδραυλικού πιεστηρίου πραγματοποιείται στα μέσα του 20^{ού} αιώνα όπου παρατηρούνται και καινοτομίες με τεχνολογικές βελτιώσεις. Το ελαιόλαδο δεν διαχωριζόταν με παραδοσιακές μεθόδους αλλά με διαχωριστές ελαιολάδου και το υδραυλικό πιεστήριο αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την παραγωγικότητα, όπου και πάλι δεν είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα (Σηφουνάκης, 1994).

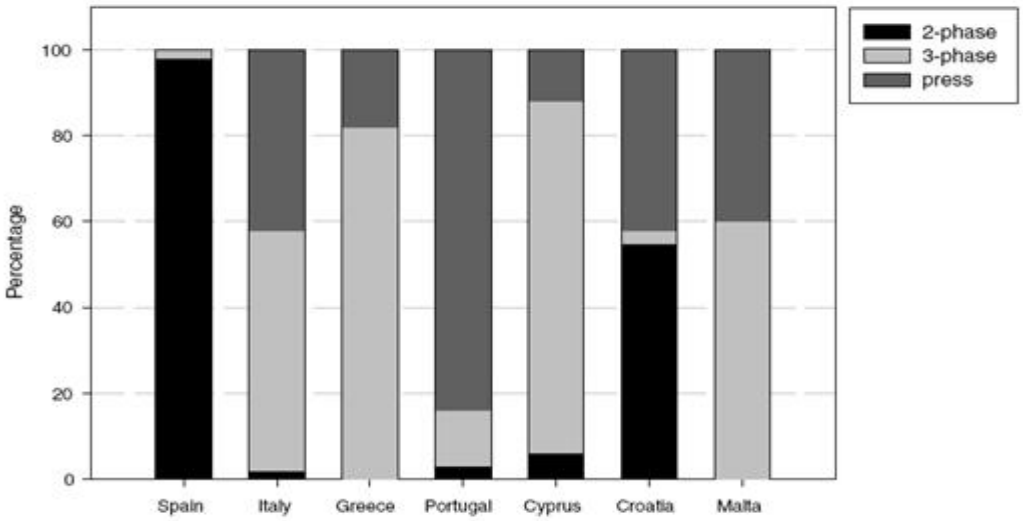
Φτάνοντας στο σήμερα η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι της φυγοκέντρισης, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός, νερού-ελαιόλαδου-στερεών. Η μέθοδος αυτή θεωρείται ότι το προϊόν που παράγεται χαρακτηρίζεται από την υψηλή ποιότητα καθώς και την αποτελεσματική αύξηση της παραγωγής Μπίλκα, 2009). Στο σχήμα 5 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιολάδου στην σημερινή εποχή.



Σχήμα 5: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου στις μέρες μας
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

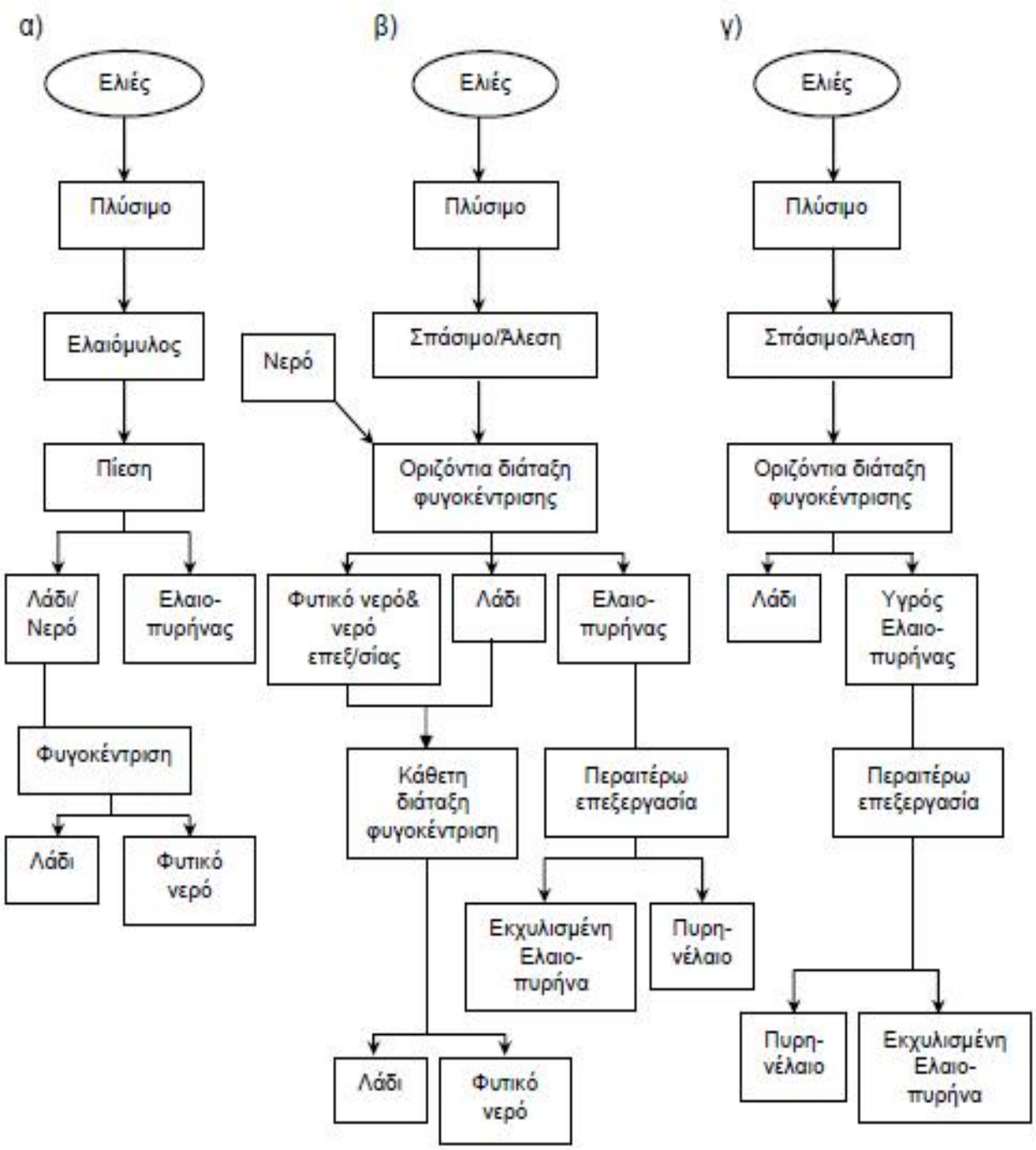
Τα φυγοκεντρικά συστήματα διαχωρίζονται σύμφωνα με τις φάσεις τους, είτε δύο είτε τρείς, δηλαδή ανάλογα με τα προϊόντα που εξάγονται με την ολοκλήρωση της διαδικασίας του ελαιολάδου. Ωστόσο, αν και λίγες υπάρχουν ακόμα κάποιες μονάδες που χρησιμοποιούν παραδοσιακές διαδικασίες και το ελαιόλαδο εξάγεται με πίεση σε υδραυλικό πιεστήριο. Η βασική διαφορά των συστημάτων είναι τα υγρά απόβλητα και τα άλλα παραπροϊόντα που παράγουν (Μπίλκα, 2009).

Σημειώνεται ότι με την εξέλιξη της τεχνολογίας αναπτύσσονται νέες τεχνικές για την παραγωγή ελαιολάδου. Στην ουσία οι μέθοδοι αυτοί παρουσιάζουν συνδυασμό των παραδοσιακών και φυγοκεντρικών μεθόδων. Όμως η αποδοχή των μεθόδων αυτών είναι περιορισμένη διότι δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση. (Μπίλκα, 2009). Στην συνέχεια στο σχήμα 6 απεικονίζεται ένα γράφημα όπου διακρίνεται το εύρος των πιο διαδεδομένων μεθόδων παραγωγής ελαιόλαδου.



Σχήμα 6: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στα ελαιοτριβεία της Ευρώπης
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Ωστόσο, όποια εξέλιξη και αν υπάρχει στην τεχνολογία της παραγωγής του ελαιολάδου οι τρεις βασικοί τρόποι που αναλύθηκαν (παραδοσιακό – κλασσικό φυγοκεντρικό δύο ή τριών φάσεων) προτιμούνται ακόμα και σήμερα. Όπως προαναφέρθηκε η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου μεταξύ των συστημάτων παρουσιάζει σημαντικές διαφορές οι οποίες απεικονίζονται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7: Διάγραμμα ροής των τριών διαφορετικών διαδικασιών παραγωγής ελαιόλαδου α) Παραδοσιακή β) τριών φάσεων γ) δύο φάσεων**.**
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Για την υλοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιολάδου απαιτείται να πραγματοποιηθούν συγκεκριμένα βήματα τα οποία είναι τα ακόλουθα (Μπίλκα, 2009):

- Παραλαβή του καρπού
- Πλύσιμο
- Σπάσιμο-άλεση ελαιόκαρπου
- Μάλαξη
- Παραλαβή του ελαιόλαδου
- Καθαρισμός του ελαιόλαδου
- Τελικός διαχωρισμός

Σύμφωνα με την Μπίλκα (2009) στην συνέχεια του εδαφίου θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση των βημάτων της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιολάδου.

- *Βήμα 1:Παραλαβή του καρπού*

Αφού έχει πραγματοποιηθεί η συγκομιδή, τότε οι ελιές μεταφέρονται σε μεταποιητικές μονάδες με στόχο να επεξεργαστούν το ταχύτερο δυνατόν. Αυτή η μεταφορά γίνεται σε πλαστικούς σάκους ή πλαστικά τελάρα, τα οποία έχουν κάποιες οπές για αερισμό. Σε περίπτωση που απαιτείται ο καρπός να αποθηκευτεί για μικρό χρονικό διάστημα, τότε ο χώρος που φυλάσσονται πρέπει να έχει καλό αερισμό.

- *Βήμα 2: Πλύσιμο*

Αρχικά ο ελαιόκαρπος τοποθετείται σε κατάλληλη χοάνη παραλαβής και έπειτα οδηγούνται σε μεταφορική ταινία με στόχο να περάσουν από το αποφυλλωτήριο και να απομακρυνθούν φύλλα και άλλα φερτά υλικά. Στην συνέχεια πραγματοποιείται το πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (σκόνη, χώμα, κ.ά.). Προτείνεται το νερό να ανακυκλώνεται μετά από την διείσδυση των στερεών σωμάτων ή την κατακρήμνιση. Για την πλύση 1tn ελαιοκάρπου απαιτούνται 100 – 120 lit. Αφού ολοκληρωθεί η πλύση τους ακολουθεί η άλεση του καρπού είτε σε ελαιόμυλο είτε σπαστήρα.

- *Βήμα 3: Σπάσιμο-άλεση ελαιόκαρπου*

Στην περίπτωση των παραδοσιακών ελαιοτριβείων η άλεση του καρπού πραγματοποιείται με κυλινδρικές μυλόπετρες. Στην περίπτωση των σύγχρονων μονάδων χρησιμοποιούνται μεταλλικοί μύλοι, σφυρόμυλοι και σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους. Σημειώνεται ότι αν οι καρποί που υποβάλλονται σε επεξεργασία είναι παγωμένοι ή ξηροί τότε προστίθεται μικρή ποσότητα νερού (100-150 lit ανά 1tn καρπού).

- *Βήμα 4: Μάλαξη*

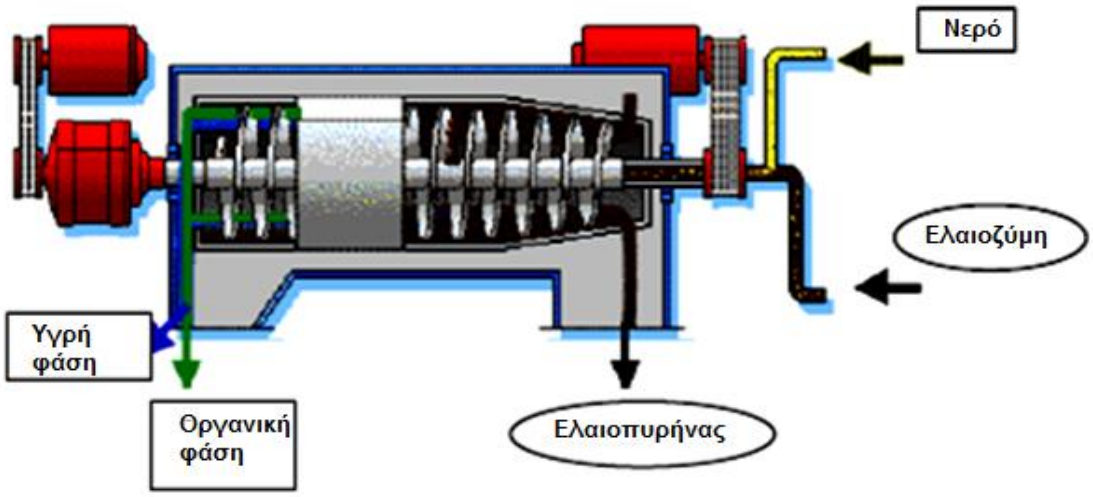
Μετά την πραγματοποίηση της άλεσης, η ελαιοζύμη αναμιγνύεται στο μαλακτήρα με την προσθήκη ζεστού νερού. Η μάλαξη είναι βασικό στάδιο της επεξεργασίας και συντελεί στην συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων με μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας η ελαιοζύμη θερμαίνεται στους 28-30^{o}C. Στο μαλακτήρα προστίθεται νερό μέχρι και 10 % της

ποσότητας της ελαιοζύμης, πριν την εξαγωγή του ελαιόλαδου σε διφασικό ή τριφασικό φυγοκεντρικό σύστημα.

- *Βήμα 5: Παραλαβή του ελαιόλαδου*

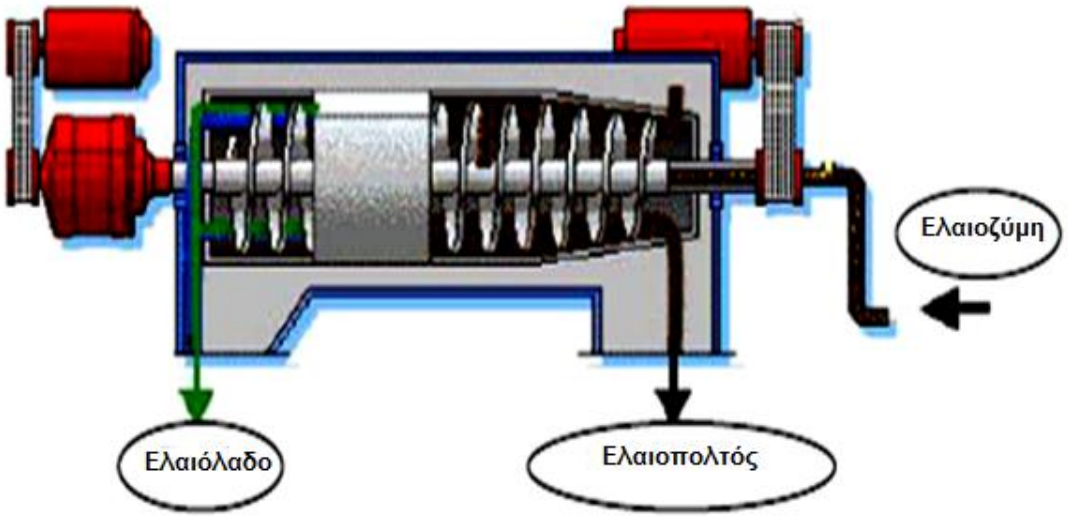
Με την παραδοσιακή μέθοδο της πίεσης και τη διαδικασία των τριών φάσεων παράγουν παρθένο ελαιόλαδο καθώς και απόβλητα (υγρά και στερεά). Αυτή η μέθοδος είναι μια ασυνεχής διαδικασία που διαφοροποιείται σε δύο φάσεις με την πίεση των αλεσμένων καρπών. Η υγρή φάση (μίγμα νερού/λαδιού) διαχωρίζεται αργότερα προκειμένου να ληφθεί το ελαιόλαδο. Σε 1tn καρπού παράγονται περίπου 350 kg ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 25 %) και περίπου 450 kg υγρά απόβλητα (απόνερα). Ωστόσο, η παραδοσιακή μέθοδος ενώ έχει το πλεονέκτημα ότι είναι πιο οικολογική έχει ένα βασικό μειονέκτημα το οποίο είναι η ασυνέχεια που παρουσιάζει με συνέπεια να μην προτιμάτε από την σύγχρονη βιομηχανία.

Η τριφασική διαδικασία (σχήμα 8) είναι μια συνεχής διαδικασία και είναι αυτή που με το πέρασμα των χρόνων αντικατέστησε την παραδοσιακή μέθοδο. Με την μέθοδο αυτή οι αλεσμένες ελιές τοποθετούνται σε τριφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα όπου το ελαιόλαδο, τα απόνερα και ο ελαιοπυρήνας διαχωρίζονται με την δράση της φυγοκέντρου δυνάμεως. Βασικό μειονέκτημα της είναι οι μεγάλες ποσότητες νερού που χρειάζονται με συνέπεια να υπάρχουν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Υπολογίζεται ότι από 1 tn καρπό, παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 50 %) και 1200 kg υγρά απόβλητα.



Σχήμα 8: Τριφασικός διαχωριστήρας.
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Το τελευταίο σύστημα που κατασκευάστηκε είναι το διφασικό σύστημα όπου και ονομάζεται και οικολογικό (σχήμα 9). Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο ενσωματώνονται τα απόνερα. Το βασικό πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μείωση των υγρών αποβλήτων αφού δεν απαιτεί τις ίδιες ποσότητες νερού. Υπολογίζεται ότι κατά την επεξεργασία 1 tn καρπού παράγονται 800 kg περίπου υγρής ελαιοπυρήνας. Ωστόσο, το μειονέκτημα του συστήματος είναι ότι η ελαιοπυρήνα που προκύπτει έχει μεγάλο ποσοστό υγρασίας και είναι δύσκολη στο χειρισμό, στη μεταφορά και την επεξεργασία αφού ξηραίνεται με αργό ρυθμό και έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο.



Σχήμα 9: Διφασικός διαχωριστήρας.
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

- *Βήμα 6: Καθαρισμός του ελαιόλαδου*

Τα στερεά σωματίδια τα οποία είναι τα τεμαχίδια σάρκας ή φλοιού, τα θρύμματα πυρηνόξυλου, βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση με αποτέλεσμα να απαιτούνται παλινδρομικά κινούμενα κόσκινα. Το βάρος που έχουν τα στερεά σωματίδια υπολογίζονται σε ποσοστό που κυμαίνεται από 0.5 έως 1 % επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσης.

- *Βήμα 7: Τελικός διαχωρισμός*

Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά γίνεται με τη χρήση φυγοκεντρικών ελαιοδιαχωριστήρων.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν οι τρεις επεξεργασίες παραλαβής ελαιόλαδου (παραδοσιακή, τριφασική και διφασική) παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ιδιαίτερα στον όγκο και στην σύσταση των αποβλήτων που παράγουν. Στον πίνακα 3 καταγράφονται οι διαφορές μεταξύ των διαδικασιών. Ακολουθεί ο πίνακας 4 με τη μέση σύσταση των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 3: Σύγκριση χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις επεξεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

	Παραδοσιακή	3Φάσεων	2Φάσεων
Στερεό υπόλειμμα (kg/tn καρπού)	330	500	800
Υγρά απόβλητα (l/tn καρπού])	600	1200	250
Φυτικό νερό των υγρών αποβλήτων (%)	94	90	99
BOD5 υγρών αποβλήτων (g/l)	100	80	10
Πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα (mg/l)	203	164	200
Δείκτης Πικρότητας	1.4	0.5	-

Πίνακας 4: Μέση σύσταση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Χαρακτηριστικά	Τιμή (g/L)
Ολικά στερεά	14-126
Πτητικά οργανικά στερεά	12-105
Ολικά αιωρούμενα στερεά	0.4-24
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	25-162
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	9.2-100
Ολικό οργανικό άζωτο	0.009-3.2

Στην συνέχεια ακολουθεί ο πίνακας 5 όπου καταγράφονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων σύμφωνα με τον τύπο του ελαιοτριβείου δηλαδή αν ανήκουν στην κατηγορία των κλασσικών ελαιουργείων ή στην κατηγορίας των φυγοκεντρικών ελαιουργείων.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά αποβλήτων από κλασικά και φυγοκεντρικά ελαιουργεία
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

ΤΥΠΟΣ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ	ΚΛΑΣΙΚΟ	ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΟ
Μέγεθος		
pH	4.5-5.5	4.7-5.2
Ρυπογόνο δυναμικό		
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, (COD) (g/L)	120-130	45-60
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, (BOD) (g/L)	90-100	35-48
Αιωρούμενα στερεά (%)	0.1	0.9
Ολικά στερεά (%)	12	6
Ολικά οργανικά στερεά (%)	10.5	5.5
Ολικά ανόργανα στερεά (%)	1.5	0.5
Οργανικές ουσίες (%)		
Ολικά σάκχαρα	2-8	0.5-2.6
Αζωτούχες ενώσεις	0.5-2	1.7-2.4
Οργανικά οξέα	0.5-1	0.2-0.4
Πολυαλκοόλες	1-1.5	0.3-0.5
Πηκτίνες, ταννίνες	1-1.5	0.2-0.5
Πολυφαινόλες	2-2.4	0.3-0.8
Λίπη	0.03-1	0.5-2.3
Ανόργανα στοιχεία (%)		
P	0.11	0.03
K	0.72	0.27
Ca	0.07	0.02
Mg	0.04	0.01
Na	0.09	0.03

Σύμφωνα με τα στοιχεία που καταγράφονται στους παραπάνω πίνακες γίνεται κατανοητό ότι το διφασικό σύστημα παράγει μεγαλύτερο όγκο στερεών υπολειμμάτων αλλά μικρότερο όγκων υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, οι τιμές του βιομηχανικού

απαιτούμενου οξυγόνου για χρόνο πέντε ημερών (BOD_5) είναι σε χαμηλότερα επίπεδα. Όσο αφορά το τριφασικό σύστημα, το ελαιόλαδο που παράγεται παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα πολυφαινόλες και αυτό οφείλεται στο γεγονός του μεγάλου όγκου νερού που απαιτείται κατά την διαδικασία.

Όσο αφορά τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία παρουσιάζουν μειωμένη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε στερεά συγκρινόμενη με τα κλασικά ελαιοτριβεία. Ο λόγος είναι ότι στην φυγοκεντρική διαδικασία πραγματοποιείται μια επιπλέον προσθήκη νερού στους κατακόρυφους διαχωριστήρες αλλά και μια συνεχή προσθήκη νερού της τάξης του 30-50 % του επεξεργάσιμου καρπού. Με την προσθήκη αυτή προκαλείται η φυσική αραίωση των συστατικών αλλά ταυτόχρονα γίνεται και αύξηση των υγρών αποβλήτων ανά μονάδα επεξεργαζόμενου καρπού. Το προϊόν που εξάγεται από την διφασική ροή χαρακτηρίζεται από την καλή ποιότητα του αλλά και από την σταθερή του οξείδωση (Μπίλκα, 2009).

Η επιλογή της μεθόδου για την διεξαγωγή του ελαιολάδου εξαρτάται από διαφόρους παράγοντες, αυτό έχει συνέπεια κάθε χώρα να επιλέγει την κατάλληλη για αυτή, με στόχο την πλήρη εκμετάλλευση των θετικών χαρακτηριστικών. Στις νότιες περιοχές η παραγωγή πραγματοποιείται από μεσαίου και μεγάλου μεγέθους συνεταιρισμούς και χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά η μέθοδος της διφασικής εξαγωγής ελαιόλαδου.

Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα των ελαιοτριβείων είναι οι περιβαλλοντικοί παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Στην Ελλάδα το πρόβλημα των ελαιοτριβείων είναι τα υγρά απόβλητα (κατσίγαρος) που παράγονται. Ο συνηθέστερος τύπος ελαιοτριβείων στην χώρα μας είναι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες τριών φάσεων και παράγουν μεγάλες ποσότητες καθώς και κάποια στερεά υπολείμματα που ονομάζονται πυρηνόξυλα και θεωρούνται χρήσιμα διότι αποτελούν την πρώτη ύλη των πυρηνελαιουργείων (Μπίλκα, 2009).

1.4. ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

Κατά την παραγωγική διαδικασία ενός ελαιοτριβείου δεν παράγεται μόνο το προϊόν που επιθυμείται δηλαδή το ελαιόλαδο αλλά και παραπροϊόντα τα οποία μπορεί να είναι είτε σε στερεή είτε σε αέρια είτε σε υγρή φάση.

Το βασικό στερεό παραπροϊόν που παράγεται μετά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου είναι ο ελαιοπυρήνας ή πηρυνόξυλο. Η σύσταση του βασίζεται από τα στερεά συστατικά του ελαιοκάρπου που είναι το εξωκάρπιο, το σαρκώδες μεσοκάρπιο καθώς και αποξυλωμένο ενδοκάρπιο. Ωστόσο, μαζί με τον καρπό πολλές φορές μεταφέρονται και κάποια ελαιόφυλλα.

Η αρχική χρήση του ελαιοπυρήνα ήταν είτε ως καύσιμη ύλη είτε ως πρόσθετο των ζωοτροφών διότι χαρακτηριζόταν από το πλούσιο υπόλειμμα του λαδιού. Όμως με την εξέλιξη της τεχνολογίας και την χρήση των φυγοκεντρικών συστημάτων ο ελαιοπυρήνας ήταν πιο «φτωχός» σε λάδι με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τόσο μεγάλη επιτυχία αφού η κτηνοτροφική του αξία είχε μειωθεί. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο ελαιοπυρήνας να μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις οι οποίες ονομάζονται πυρηνελαιουργεία και περνά από την διαδικασία της ξήρανσης και εκχυλίζεται με διάλυμα εξανίου με στόχο την παραγωγή του πυρηνελαίου.

Το πυρηνόξυλο που μένει από την πραγματοποίηση της διαδικασίας χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη, η οποία έχει την δυνατότητα να καλύπτει κάποιες ή όλες τις ενεργειακές ανάγκες ελαιουργείων ή πυρηνελαιουργείων ή θερμοκηπίων για

την θέρμανση τους ή για την θέρμανση του νερού σε αγροτικές οικίες. Όμως έχει και την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως φυτόχωμα έχοντας εξαιρετικά χαρακτηριστικά αλλά μπορεί να προσφερθεί και στην κομποστοποίηση.

Εικόνα 5: Στερεά απόβλητα ελαιοτριβείων
[Πηγή: http://www.prosodol.gr]

Εικόνα 6: Στερεά απόβλητα ελαιοτριβείου προς κομποστοποίηση
[Πηγή: http://www.prosodol.gr]

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τα παραπροϊόντα κατά την διαδικασία της παραγωγής του ελαιόλαδου είναι τα ακόλουθα (Γιαννίμπα, 2011):

- Ολική χρήση του νερού
- Περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε φυτικά υγρά
- Υγρασία ελαιοπυρήνα
- Ποσοστό φυτικών υγρών που μεταφέρεται στα απόβλητα

- Περιεκτικότητα των διαφόρων συστατικών στα φυτικά υγρά
- Ποσοστό ελαιόλαδου
- Ποσοστό στερεών στην ελαιοζύμη

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των στερεών παραπροϊόντων των ελαιουργείων που δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου (πίνακας 5).

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων ελαιουργείων
[Πηγή: Ντόλια 2006]

Παράμετροι	Σύστημα πίεσης	Φυγοκέντρηση 3-φάσεων	Φυγοκέντρηση 2-φάσεων
Υγρασία %	27,2 ± 1,048	50,23 ± 1,935	56,80 ± 2,188
Λίπη και έλαια %	8,72 ± 3,254	3,89 ± 1,449	4,65 ± 1,736
Πρωτεΐνες %	4,77 ± 0,024	3,43 ± 0,017	2,87 ± 0,014
Ολικά σάκχαρα %	1,38 ± 0,016	0,99 ± 0,012	0,83 ± 0,010
Κυτταρίνη %	24,1 ± 0,283	17,37 ± 0,203	14,54 ± 0,170
Ημικυτταρίνη%	11,0 ± 0,608	7,92 ± 0,438	6,63 ± 0,366
Στάχτη %	2,36 ± 0,145	1,70 ± 0,105	1,42 ± 0,088
Λιγνίνη, %	14,1 ± 0,291	10,21 ± 0,209	8,54 ± 0,175
N Kjendahl, %	0,71 ± 0,010	0,51 ± 0,007	0,43 ± 0,006
Φώσφορος σαν P_2O_5, %	0,07 ± 0,005	0,05 ± 0,004	0,04 ± 0,003
Φαινολικά συστατικά, %	1,14 ± 0,06	0,326 ± 0,035	2,43± 0,15
Κάλιο σαν K_2O, %	0,54 ± 0,045	0,39 ± 0,033	0,32 ± 0,027
Ασβέστιο σαν CaO, %	0,61 ± 0,059	0,44 ± 0,043	0,37 ± 0,036
Ολικός άνθρακας, %	42,9 ± 3,424	29,03 ± 2,317	25,37± 2,025
Λόγος C/N	60,7 ± 5,352	57,17 ± 5,033	59,68± 5,254
Λόγος C/P	588,7 ±51,25	552,9 ± 48,20	577,2± 50,31

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα προαναφερόμενα δεν δίνεται η δυνατότητα να διαχωριστούν κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου αλλά συμπαρασύρονται αναμιγμένα μεταξύ τους σαν ρεύμα και αποτελούν τα απόβλητα της διαδικασία του. Ο διαχωρισμός τους απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία.

Όμως κατά την καύση του ελαιοπυρήνα παράγονται και κάποια καυσαέρια τα οποία αποτελούν τα αέρια απόβλητα, τα οποία θεωρούνται αμελητέα, χωρίς όμως να υποβαθμίζεται η επιβάρυνση που προκαλούν στην ατμόσφαιρα. Οι λόγοι που θεωρούνται αμελητέα τα αέρια απόβλητα είναι οι ακόλουθοι:

- Τα ελαιοτριβεία κατασκευάζονται σε βιομηχανικές περιοχές ή απομακρυσμένα από αστικές περιοχές με συνέπεια να μην κινδυνέψουν οι κατοικημένες περιοχές που μπορεί να εκπέμπονταν
- Οι ποσότητες των αέριων αποβλήτων είναι μικρές συγκρινόμενες με τον τεράστιο όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη με αποτέλεσμα η επιβάρυνση που επιφέρουν να θεωρείται αμελητέα.

Ωστόσο, τα υγρά παραπροϊόντα δεν μπορούν να διαχειριστούν με μεγάλη ευκολία όπως τα στερεά και τα αέρια με συνέπεια να απαιτούνται ειδικοί χειρισμοί για

τους λόγους αυτούς θα αναλυθούν δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην συνέχεια του Κεφαλαίου.

1.4.1. Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (ΥΑΕ)

Όπως προαναφέρθηκε το κύριο προϊόν του ελαιοκάρπου είναι το ελαιόλαδο, όμως δεν είναι μόνο αυτό που εξάγεται – παράγεται κατά την διαδικασία παραγωγής του, υπάρχουν και δευτερεύοντα προϊόντα που είτε είναι απόβλητα, διότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάποια εφαρμογή με συνέπεια να είναι άχρηστα, είτε είναι υποπροϊόντα – παραπροϊόντα τα οποία δημιουργούνται με ειδική επεξεργασία. Τα παραπαίοντα που διεξάγονται από την βιομηχανία της ελαιουργίας ονομάζονται λιόζουμα, απόνερα ή κατσίγαρος, αποτελούν προϊόντα χωρίς όμως να έχουν κάποια εμπορική αξία, ωστόσο, είναι πλούσια σε συστατικά που θεωρούνται πολύτιμα όπως σάκχαρα, πρωτεΐνες, υπολείμματα λαδιού, φαινολικές ουσίες, χρωστικές και χλωροφύλλες.

Εικόνα 7: Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων
[Πηγή: Καπελλάκης, 2015]

Όπως έχει προαναφερθεί το μεγαλύτερο ποσοστό των υγρών αποβλήτων από ελαιοτριβεία παράγονται από αυτά του φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων. Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) δημιουργούνται από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου και του νερού που χρησιμοποιείται στις διάφορες φάσεις της παραγωγικής διαδικασία του ελαιολάδου, όπως στην πλύση του καρπού, τη μάλαξη, τη φυγοκέντριση στον οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και στον ελαιοδιαχωριστήρα κατά το διαχωρισμό του ελαιολάδου (Μπίλκα, 2009).

Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) δίνεται με διαφορές ορολογίες όπως olive mill waste-water (OMW), olive press waste-water, olive vegetation water, olive vegetable water (OVW) (Ursinos and Padilla, 1992). Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η συνηθέστερη ορολογία που χρησιμοποιείται για τη περιγραφή των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σύμφωνα με τη μέθοδο παραγωγής του ελαιόλαδού σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 6: Ορολογία για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ
Παραδοσιακή ή κλασσική μέθοδος	acqua di vegetazione/ Ιταλικά
	água ruça/ Πορτογαλικά
	alpechín/ Ισπανικά
	amorca/ Ισπανικά
	amorgi (αμόργη)/ Αρχαία Ελληνικά
	amurca/ Λατινικά
	mourga (μούργα)/ Ελληνικά
	kara su/ Τούρκικα
	katsigaros(κατσίγαρος)/ Ελληνικά
	liozumia (λιοζούμια)/ Ελληνικά
	margine/ Γαλλικά
	morga/ Ισπανικά
	mrar/ Μαλτέζικα
	murga/ Ισπανικά
	olive lees/ Αγγλικά
	veget abilna voda/ Κροάτικα
	vegetable water/ Αγγλικά
	olive mill wastewater/ Αγγλικά
Φυγοκεντρική τριών φάσεων	acqua di vegetazione/ Ιταλικά
	água ruça de 3 fases/ Πορτογαλικά
	alpechín / Ισπανικά
	amorca/ Ισπανικά
	kara su/ Τούρκικα
	katsigaros(κατσίγαρος)/ Ελληνικά
	liozumia (λιοζούμια)/ Ελληνικά
	margine/ Γαλλικά
	morga/ Ισπανικά
	mrar/ Μαλτέζικα
	murga/ Ισπανικά
	veget abilna voda/ Κροάτικα
	zubar/ Αραβικά
Φυγοκεντρική δύο φάσεων	água residual de 2 fases/ Πορτογαλικά
	alpechín -2/ Ισπανικά
	margine-2/ Γαλλικά
	jamila-2/ Ιταλικά
	mrar/ Μαλτέζικα

Οι σημαντικότεροι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται ο όγκος των παραγόμενων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι οι ακόλουθοι (Μπίλκα, 2009):

- Η ποικιλία προέλευσης του ελαιοκάρπου, ο βαθμός ωριμότητας καθώς και ο χρόνος εναποθήκευσης πριν την ελαιοποίηση.
- Η μέθοδος παραλαβής του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη, με τη κλασική μέθοδο του υδραυλικού πιεστηρίου, με τη μέθοδο φυγοκέντρισης τριών φάσεων ή με φυγοκέντριση δύο φάσεων.
- Η ποσότητα νερού που είναι διαθέσιμη για την επεξεργασία του ελαιοκάρπου

Για την παραγωγή 100 kg ελαιοκάρπου, από φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων, παράγονται 20 kg ελαιόλαδο, 4 kg ελαιόφυλλα, 40 kg ελαιοπυρήνα και περίπου 100 kg υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ). Γίνεται σαφές ότι τα υγρά απόβλητα παράγονται σε τόση μεγάλη ποσότητα λόγο του νερού που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση του ελαιόλαδου από τη ζύμη.

Ωστόσο, τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως το χρώμα τους, το οποίο κυμαίνεται από ανοικτό πράσινο έως καφέ σκούρο μαύρο, η θολότητα τους, η έντονη οσμή η οποία οφείλεται κυρίως σε πτητικά οξέα. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων παρουσιάζουν όξινο pH, υψηλή ρυθμιστική ικανότητα και επιφανειακή τάση, καθώς επίσης είναι πλούσια σε ανόργανα και οργανικά υδατοδιαλυτά συστατικά (Μπαλατσούρας, 1997 ; Μπίλκα, 2009).

Τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά καθιστούν τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) ένα μείζων θέμα για την διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων. Η σύνθεση αυτών των αποβλήτων δεν παρουσιάζει σταθερότητα διότι επηρεάζεται από τους κάτωθι παράγοντες (Κοψαχείλης, 2009):

- Τη σύσταση των αποβλήτων, η οποία ποικίλει σύμφωνα με:
  - Την ποικιλία της ελιάς
  - Την ωριμότητα του καρπού
  - Την ώρα συγκομιδής του καρπού
  - Τη περιεκτικότητα του καρπού σε νερό
  - Τις εδαφοκλιματικές συνθήκες
  - Την παρουσία φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων

- Τη μέθοδο εξαγωγής ελαιολάδου:

  Κάθε τύπος ελαιοτριβείου, έχει και διαφορετικές απαιτήσεις νερού κατά τη διεργασία, με συνέπεια τα φυτικά υγρά που παράγονται από τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων να υφίστανται κάποια αραίωση λόγω ότι χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες νερού.

- Το χρόνο αποθήκευσης

  Η αποθήκευση μπορεί να αλλάξει τα βιολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου, καθώς παρατηρείται έντονη βιολογική δραστηριότητα (αύξηση της οξύτητας), καθώς επίσης και φυσικοχημικές μεταβολές όπως η καθίζηση των στερεών.

Στους πίνακες 7 και 8 αντίστοιχα, παρουσιάζονται τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και συστατικά των υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ). Η σύνθεση και τα κύρια

φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες που προαναφέρθηκαν.

Πίνακας 7: Κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ) [Πηγή: Ursinos and Padilla, 1992; Hamdi and Ellouz, 1992]

Παράμετρος	Όρια τιμών
Νερό %	83-94
Οργανικά συστατικά %	4-16
Ανόργανα συστατικά %	1-2
Πυκνότητα (g/cm3)	1,024
Αγωγιμότητα (μS/cm)	80.000-160.000
pH	4,5-6,5
Βιολογικά απαιτούμενα οξυγόνο (BOD_5) mg/L	14.000-110.0000
Χημικά απαιτούμενα οξυγόνο (COD) mg/L	41.400-130.000

Πίνακας 8: Κύρια συστατικά των υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ) [Πηγή: Zervakis and Balis, 1996]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (%)	ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ
Νερό	83-92	
Λίπη	0,03-1,00	Υπολείμματα ελαίου
Αζωτούχες ουσίες	1,2-2,4	Γλουταμίνη, Γλυκίνη, Αργινίνη, Ιστιδίνη, Προλίνη, Τυροσίνη, Φαινυλαλανίνη, Λυσίνη, Μεθειονίνη, Γλυκοζαμίνη κ.ά.
Σάκχαρα	2,0-8,0	Ραφινόζη, Μανόζη, Σακχαρόζη, Γλυκόζη, Αραβινόζη, Ραμνόζη, Γαλακτόζη, Ξυλόζη
Οργανικά οξέα	0,5-1,5	Οξικό, Ηλεκτρικό, Κιτρικό, Γλυκερινικό, Γαλακτικό, Μηλικό, Μηλονικό, Οξαλικό, Τρυγικό, Φουμαρικό,
Πολυαλκοόλες	0,5-1,5	Γλυκερίνη, Μανιτόλη
Πηκτίνες, Ταννίνες	0,4-1,5	Πηκτίνες, Ταννίνες
Φαινολικές ενώσεις	0,3-0,8	Φλαβονοειδή: Απεγινίνη, Λουτεολίνη, Κερσετίνη,Λουτεολίνη. Φαινόλες: Καφεϊκό, Κινναμικό, 2,6- διυδροξυβενζοϊκό, π-υδροηυβενζοϊκό, Συρινγγικό, Φερουλικό, π-κουμαρικό, Βανιλλικό, Βερατρικό, Πρωτοκατεχικό, Υδροξυτυροσολή, Τυροσόλη, Πυροκατεχικό. Ελαιοευρωπαϊνη
Ανόργανα συστατικά	0,4-1,5	K, P, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cl, S

Τα ανόργανα χαρακτηριστικά που βρίσκονται εντός των υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ), όπως Κάλιο, Φώσφορος, Μαγνήσιο καθώς και πολλά ιχνοστοιχεία έχουν μεγάλο ενδιαφέρον αφού παρουσιάζουν μεγάλη λιπαντική αξία. Όσο αφορά τις φαινόλες απαιτείται η πρόσθεση πολυμερών ουσιών καστανόμαυρου χρώματος με στόχο την δέσμευση των δευτερογενών μέσω ενζυμικών αντιδράσεων που δημιουργούνται με την έκθλιψη του ελαιοκάρπου (Μπίλκα, 2009).

Στις φαινολικές ενώσεις θα πραγματοποιηθεί πρόσθεση πολυμερικών ουσιών καστανόμαυρου χρώματος με στόχο την δέσμευση των δευτερογενών ενζυμικών αντιδράσεων που δημιουργούνται αμέσως μετά την έκθλιψη του ελαιοκάρπου. Σύμφωνα με την ανάλυση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων έχουν ανιχνευτεί περίπου 30 διαφορετικές φαινολικές ενώσεις, οι οποίες συνήθως κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το μοριακό τους βάρος. Οι προαναφερόμενες κατηγορίες είναι οι ακόλουθες (Tsagaraki et al., 2006):

- Φαινολικά μονομερή, φλαβονοειδή, μη αυτοοξειδούμενες ταννίνες και άλλες ενώσεις με MB < 10kDa.
- Μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους (MB > 10kDa) σκουρόχρωμα πολυμερή, τα οποία προέρχονται από τον πολυμερισμό και την αυτοοξείδωση των φαινολικών ενώσεων της πρώτης ομάδας.

Αυτές οι δύο ομάδες των υγρών αποβλήτων επηρεάζουν άμεσα το χρώμα τους και σύμφωνα με την χημική σύσταση διαχωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες (Tsagaraki et al., 2006):

- Παράγωγα του κινναμικού οξέος (κινναμικό οξύ, ο-, π- κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ).
- Παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (βενζοϊκό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ).
- Παράγωγα της β-3,4-διυδροξυφαινυλαιθανόλης όπως τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη.

Επιπλέον, οι οργανικές ουσίες των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων διαχωρίζονται σε ενώσεις οι οποίες κατηγοριοποιούνται ως εξής (Οιχαλιώτης και Ζερβάκης, 1999):

- Άμεσα διασπούμενες (σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα),
- Βιοαποδομήσιμα πολυμερή (πρωτεΐνες, ημικυταρρίνες
- Δύσκολα διασπώμενα συστατικά (μεγαλομοριακές λιπαρές ουσίες, φαινολικές ενώσεις.

Σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που πραγματοποιηθήκαν τα εκχυλίσματα που προέρχονται από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων διαθέτουν αντιοξειδωτική δράση με συνέπεια να μπορεί να δίνεται η δυνατότητα να είναι μια οικονομική φυσικών αντιοξειδωτικών.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού κλάσματος αποτελείται από σάκχαρα, όμως από ποιοτική άποψη επηρεάζεται από τις πολυφαινόλες και οι λιπαρές ουσίες που θεωρούνται πολύ σημαντικά συστατικά αφού προσδίδουν στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων ανεπηθήμητες ιδιότητες όπως χρώμα, φυτοτοξικότητα κ.ά. (Μπίλκα, 2009).

Ωστόσο, στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων συγκεντρώνονται μικροοργανισμοί της τάξης 10^5/mL. Τα βακτήρια που συναντώνται με μεγαλύτερη

συχνότητα είναι γένους Pseudomonas και χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα τους να μετασχηματίζουν διασπώμενα συστατικά με δυσκολία. Τα συστατικά είναι αυτά που προαναφέρθηκαν όπως μεγαλομοριακές λιπαρές ουσίες, και φαινολικά. Ωστόσο, παρατηρείται η ύπαρξη ζυμών του γένους Saccharomyces και μύκητες Penicillium και Aspegillus. Ακόμα, έχουν απομονωθεί από των ελαιόκαρπο στελέχη μυκήτων και βακτηρίων από τα γένη Aerobacter, Escherichia, Bacillus, Rhizopus, Alternaria, Fusarium (Μπίλκα, 2009).

2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναλύθηκε στο Πρώτο Κεφάλαιο κατά την λειτουργία των ελαιοτριβείων δημιουργούνται κάποια απόβλητα (λίοζουμα, κατσίγαρος). Η διάθεση τους στο περιβάλλον είτε είναι στο έδαφος είτε σε υδάτινους αποδέκτες δημιουργεί αρκετά προβλήματα ρύπανσης με συνέπεια να θεωρείται απαραίτητη η μελέτη για τις επιπτώσεις που δημιουργούνται με την εναπόθεση τους. Τα προβλήματα της ρύπανσης από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων παρουσιάζονται στους οργανισμούς που ζουν σε νερό και έδαφος.

Στην συνέχεια καταγράφονται επιγραμματικά οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δημιουργούνται από την λειτουργία των ελαιοτριβείων και είναι οι ακόλουθες (Ζακούρα, 2014):

- Οπτική ρύπανση και προβλήματα δυσοσμίας

- Επιπτώσεις στα ύδατα και τους υδρόβιους οργανισμούς
  - Προβλήματα ευτροφισμού.
  - Δημιουργία ανοξικών συνθηκών.
  - Αδιαπέρατο φιλμ (συσσωρευμένα λίπη στην επιφάνεια των υδάτων που εμποδίζουν τις ακτίνες του ήλιου να εισχωρήσουν στην υδάτινη στήλη).
  - Χρωματισμό φυσικών υδάτων (λόγω της οξείδωσης και του πολυμερισμού των τανινών)

- Επιπτώσεις στο έδαφος
  - Αλλαγές στο πορώδες του εδάφους
  - Μικροβιοστατική και μικροβιοκτόνο δράση
  - Φυτοτοξική δράση
    - ✓ Ύπαρξη πολυφαινολών
    - ✓ Αύξηση αλάτων
    - ✓ Παρουσία οργανικών οξέων (πχ οξικό και φορμικό οξύ)

Σημειώνεται ότι η απερίσκεπτη κατασκευή των ελαιοτριβείων μπορεί να καταστρέψει την ικανότητα αποκαθαρισμού των συστημάτων στα οποία γίνεται εναπόθεση των αποβλήτων και οδηγούν στην μεταβολή της βιολογικής ισορροπίας.

2.2. ΑΡΝΗΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Οι επιδράσεις που δέχεται το σύστημα από τα απόβλητα που δημιουργούνται κατά την λειτουργία ενός ελαιοτριβείου είναι πολλές. Αρχικά οι αρνητικές επιδράσεις

εμφανίζονται στα ύδατα και στην υδρόβια ζωή καθώς στο έδαφος και στα φυτά. Στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί ανάλυση των επιδράσεων από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων που εναποθέτονται στο περιβάλλον χωρίς να υποστούν την απαραίτητη επεξεργασία.

2.2.1. Επίδραση στα ύδατα

Η υδρόβια ζωή επηρεάζεται άμεσα από το οργανικό φορτίο που περιέχουν τα υγρά απόβλητα του ελαιοτριβείου. Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν ένα ελαιοτριβείο μέσης δυναμικότητας παράγει ημερήσιο συνολικό όγκο φυτικών αποβλήτων 50 m^3/day, με BOD 40 g/L, το οποίο είναι ισοδύναμο με την ρυπογόνο δύναμη των αστικών λυμάτων μια περιοχής με 30.000 κατοίκους. Όμως θα πρέπει να τονιστεί ότι η ελαιοκομική περίοδος διαρκεί μόνο μερικούς μήνες το χρόνο (4-5 μήνες) (Μπίλκα, 2009 ; Ζακούρα, 2014).

Με το πέρασμα των χρόνων και την επέκταση του προβλήματος της ρύπανσης στο θαλάσσιο οικοσύστημα αλλά και στους υδάτινους αποδέκτες έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα πειραματικών μελετών. Το 1994 η Βορεάδου ανακοίνωσε της περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην μείωση της βιοποικιλότητας, όπου επηρεάζεται ιδιαίτερα από τα λιπίδια τα οποία δημιουργούν ένα στρώμα στην επιφάνεια των υδάτων με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την είσοδο του φωτός και του οξυγόνου. Ακόμα παρατήρησε τη συσσώρευση στερεών συστατικών στον πυθμένα των χειμάρρων, όπου κατ' επέκταση γίνεται εισχώρηση αυτών στους υδρόβιους οργανισμούς. Σε χείμαρρους με μεγάλη παροχή νερού και παραμονής αυτού στη κοίτη για χρονικό διάστημα 7-8 μήνες, παρατηρήθηκε μείωση των ειδών στα ρυπασμένα από τον κατσίγαρο τμήματα της διαδρομής μέχρι και 41%, ενώ σε χείμαρρους με μικρότερη παροχή νερού έφθασε και στο 71% περίπου. Ωστόσο, και τα ύδατα και η υδρόβια ζωή επηρεάζεται από την δράση των τοξικών συστατικών (φαινόλες) των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων (Βορεάδου, 1994).

Εικόνα 8: Υγρά απόβλητα Ελαιοτριβείου που εναποτέθηκαν σε ποταμό
[Πηγή: http://www.attikos.gr/]

Τα λιπίδια από υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων όπως, διακρίνεται και στην εικόνα 8, δημιουργούν ένα στρώμα που στην πραγματικότητα είναι ένα αδιαπέρατο φιλμ, από το οποίο δεν δίνεται η δυνατότητα να περάσει το φώς και το οξυγόνο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μη ικανότητα ανάπτυξης των μικροοργανισμών στα ύδατα και με το πέρασμα του χρόνου δημιουργεί διάβρωση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το αδιαπέρατο φιλμ εντοπίζεται κυρίως σε ποταμούς και λίμνες καθώς και σε παραθαλάσσιες ακτές (Γιαννίμπα, 2011).

2.2.2. Επίδραση στο έδαφος

Τα απόβλητα που εναποτίθενται στο έδαφος από τα ελαιοτριβεία δημιουργούν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και μπορεί να είναι είτε τα στερεά είτε τα υγρά. Όπως έχει προαναφερθεί τα στερεά απόβλητα δεν προκαλούν τόσο σημαντικά προβλήματα σε αντίθεση με τα υγρά όπου υποβαθμίζουν την ποιότητα του εδάφους. Ο κατσίγαρος είναι ο βασικός παράγοντας υποβάθμισης του εδάφους, διότι αποτελείται από φαινόλες, οξέα, μέταλλα και οργανικές ουσίες, οι οποίες έχουν την δυνατότητα να ανατρέψουν την ισορροπία των μικροοργανισμών του εδάφους με αποτέλεσμα να επηρεάσουν αρνητικά την γονιμότητα του.

Εικόνα 9: Εναπόθεση κατσίγαρου στο έδαφος
[Πηγή: http://www.prosodol.gr/]

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δημιουργεί ο κατσίγαρος παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται μελέτες με στόχο την επίδραση του στους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο έδαφος καθώς και αν έχει κάποιο ποσοστό θρεπτικών συστατικών στην φυσικοχημική του σύσταση. Σύμφωνα με μελέτες παρατηρήθηκε ότι ο κατσίγαρος παρουσιάζει αντιβακτηριδιακή δράση, ειδικά σε βακτήρια που δημιουργούν σπόρια.

Ωστόσο, η ποσότητα που εναποτίθεται παίζει σημαντικό ρόλο, αφού σε μικρές ποσότητες ο κατσίγαρος προκαλεί αύξηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών, δηλαδή αύξηση των μυκήτων και των βακτηρίων, με συνέπεια την έντονη βιοαποικοδόμηση. Όταν όμως αυξηθεί η ποσότητα που εναποτίθεται στο έδαφος τότε

παρατηρείται μείωση συγκεκριμένων μυκήτων, οι οποίοι βρίσκονται συχνά στο έδαφος, και αύξηση με τεράστιους ρυθμούς άλλων μυκήτων, οι οποίοι συναντώνται και στον κατσίγαρο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη πιθανή διατάραξη της ισορροπίας της μικροβιακής χλωρίδας του εδάφους.

Εικόνα 10: Δημιουργία αδιαπέρατου φιλμ από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου στο έδαφος
[Πηγή: http://www.prosodol.gr/]

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδάφους που είχε κατεργαστεί με κατσίγαρο διαπιστώθηκε η αυξημένη αγωγιμότητα που δεν αντιστρεφόταν κατά τη χρονική διάρκεια των πειραμάτων, αυξημένες συγκεντρώσεις Na, K, Mg που αρχικά θεωρείται ως θετικό στοιχείο, διότι οδηγεί σε αυξημένη γονιμότητα εδάφους. Ωστόσο, μακροπρόθεσμα υπάρχουν η κατεργασία του εδάφους με κατσίγαρο έχει αρνητικές επιπτώσεις, διότι δίνεται η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί αντικατάσταση του Ca του εδάφους από αυτά τα κατιόντα (Μπίλκα, 2009 ; Ζακούρα, 2014 ; Γιαννίμπα, 2011).

2.2.2.1. Επίδραση στα φυτά

Οι φαινολικές ενώσεις και τα οργανικά οξέα (οξικό και φορμικό οξύ) που βρίσκονται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων δημιουργούν φαινόμενα φυτοτοξικότητας. Ο κατσίγαρος επηρεάζει αρνητικά στην βλάστηση διαφόρων τύπων πόρων άλλα και στην ανάπτυξη κάποιων φυτών. Επιπλέον, μελέτες έδειξαν ότι σε περίπτωση άμεσης εφαρμογής ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε φυτά οδηγεί σε πτώση φύλλων και καρπών.

Τα συστατικά του κατσίγαρου δρουν αρνητικά ιδιαίτερα όταν είναι σε μεγάλες συγκεντρώσεις, δηλαδή όταν πραγματοποιείται ανεξέλικτη εναπόθεση τους σε αγρούς ή σε περιοχές που υπάρχουν φυτά και βρίσκονται στο στάδιο της βλάστησης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή ελεγχόμενη εναπόθεση των αποβλήτων δεν αποτελούν κίνδυνο για τα φυτά. Αυτός είναι και ο λόγος όπου τα τελευταία χρόνια

γίνεται προσπάθεια χρησιμοποίησης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων σαν ενισχυτικό εδάφους - λίπασμα, χωρίς όμως να υποστούν κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία, η οποία να αλλοιώνει τη σύσταση τους (Γιαννίμπα, 2011).

2.3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟ

Με την βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε παρατηρήθηκε ότι οι επιπτώσεις της ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων ακολουθούν μερικούς βασικούς κανόνες.

Στην περίπτωση που αναφέρεται η ύπαρξη οργανικής ρύπανσης, νοείται ότι δίνεται η δυνατότητα τα οργανικά φορτία να αποικοδομηθούν μέσα στο νερό. Στην αρχή δίνεται η αίσθηση της μείωσης του αριθμού των ειδών αλλά και το πλήθος αυτών αφού υπάρχουν και είδη που παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία στην ρύπανση με αποτέλεσμα να πεθάνουν. Ωστόσο, στην συνέχεια πραγματοποιείται μείωση του οργανικού φορτίου και η λάσπη που έχει συγκεντρωθεί στο πυθμένα των υδάτινων οικοσυστημάτων από την αποκόμιση των οργανικών ουσιών, βοηθάει θετικά στην αύξηση των αφθονιών ορισμένων μόνο ζωικών ειδών.

Στην περίπτωση που αναφέρεται η ύπαρξη χημικής ρύπανσης, διακρίνεται επίσης μια μείωση των ειδών και του πλήθους των ζωικών ειδών, όπως προαναφέρθηκε και στην οργανική ρύπανση. Όμως υπάρχει πιθανότητα είδη που απομακρύνονται λόγω της ύπαρξης της οργανικής ρύπανσης να μην απομακρύνεται λόγω της χημικής ρύπανσης. Ωστόσο, όταν πραγματοποιείται αραίωση του τοξικού φορτίου που ευθύνεται για την χημική ρύπανση δεν παρουσιάζεται αύξηση της αφθονίας ορισμένων ζωικών ειδών, όπως γίνεται στην οργανική ρύπανση, γιατί δεν δίνεται η δυνατότητα συγκέντρωσης οργανική λάσπη.

Στην περίπτωση που υπάρχει ο συνδυασμός της χημικής με την οργανική ρύπανση, τότε παρατηρείται ομοίως μείωση των ειδών και των πληθυσμών των ζωικών ειδών. Ωστόσο, με την αραίωση των μιγμάτων δεν παρουσιάζεται αύξηση μερικών ζωικών ειδών όπως μπορεί να συμβεί στην περίπτωση που υπάρχει μόνο οργανική ρύπανση. Αυτό συμβαίνει διότι ενώ υπάρχει συγκέντρωση οργανικής λάσπης δεν δίνεται η δυνατότητα χρήσης της γιατί στο περιεχόμενο της υπάρχουν τοξικές ουσίες. Αν όμως οι τοξικές ουσίες είναι οργανικής προέλευσης, όπως οι φαινόλες, τότε αν υπάρξει αραίωση οι επιπτώσεις που προκαλούνται είναι όμοιες με της οργανικής ρύπανσης. Σύμφωνα με τις μελέτες οι φαινόλες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού έχουν χαρακτηριστεί από το δίμορφο αποτέλεσμα (Βορεάδου, 1993).

2.3.1. Χημική σύσταση κατσίγαρου

Στα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων όπως έχει προαναφερθεί συναντώνται συστατικά που προέρχονται από τον καρπό και από τη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου. Αρά γίνεται κατανοητό ότι η σύσταση και η ποσότητα του κατσίγαρου, επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες (Κουρέση, 2008):

- Τον τύπο του ελαιοτριβείου και συγκεκριμένα από τον τρόπο διαχωρισμού του λαδιού από την ελαιοζύμη

- Την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωριμότητας της και τον χρόνο αποθήκευσης της πριν από την επεξεργασία της
- Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων ή όχι
- Την περιοχή καλλιέργειας της ελιάς.
- Τις κλιματολογικές συνθήκες
- Το διαθέσιμο στο ελαιουργείο νερό, αφού κατά το πλύσιμο του καρπού είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μικρότερες ποσότητες νερού από τις συνηθισμένες.

Σύμφωνα με την Κουρέση (2008) η μέση σύνθεση των αποβλήτων των ελαιουργείων είναι: 80 - 95% νερό και 5 -15% στερεά. Το 1/2 ως τα 2/3 των στερεών είναι οργανικά, τα υπόλοιπα αδρανή συστατικά και ανόργανα άλατα.

Επιπλέον, όσο αφορά το οργανικό φορτίο, αποτελείται από σάκχαρα, οργανικά οξέα και αμινοξέα, πολυφαινόλες, ταννίνες και λιπαρές ουσίες και απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου με στόχο την πραγματοποίησης της βιοαποικοδόμηση του. Οι πολυφαινόλες, συστατικό κατ' ουσίαν του καρπού, συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα και τους προδίδει τοξικές ιδιότητες. Παράλληλα, ως δύσκολα βιοαποδομούμενες και αποκρινόμενες ουσίες, οι πολυφαινόλες δημιουργούν το σοβαρότερο πρόβλημα των αποβλήτων.

Θα πρέπει να σημειωθούν και κάποιες ουσίες που χαρακτηρίζονται χρήσιμες ή και πολύτιμες, διότι περιέχουν αζωτούχα, αμμωνιακά, φωσφορούχα και καλιούχα άλατα κατάλληλα για λίπανση, καθώς και λάδι, λιπαρές ουσίες, πολυφαινόλες κ.ά.. Ωστόσο, τα ίχνη των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στον κατσίγαρο (χαλκός, μαγγάνιο κ.ά.), δεν έχουν διευκρινιστεί οι ποσότητες τους με αποτέλεσμα να μην είναι σαφές αν συμβάλλουν και αυτά στο τοξικό κλάσμα του κατσίγαρου (Κουρέση, 2008).

2.4. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φαινολικές ενώσεις έχουν μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες συνδεδεμένες με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους. Οι φαινολικές ενώσεις ανιχνεύονται στα φυτά, αφού είναι ένα τμήμα του αμυντικού τους μηχανισμού με στόχο την προστασία τους από παθογόνους μικροοργανισμούς και έντομα.

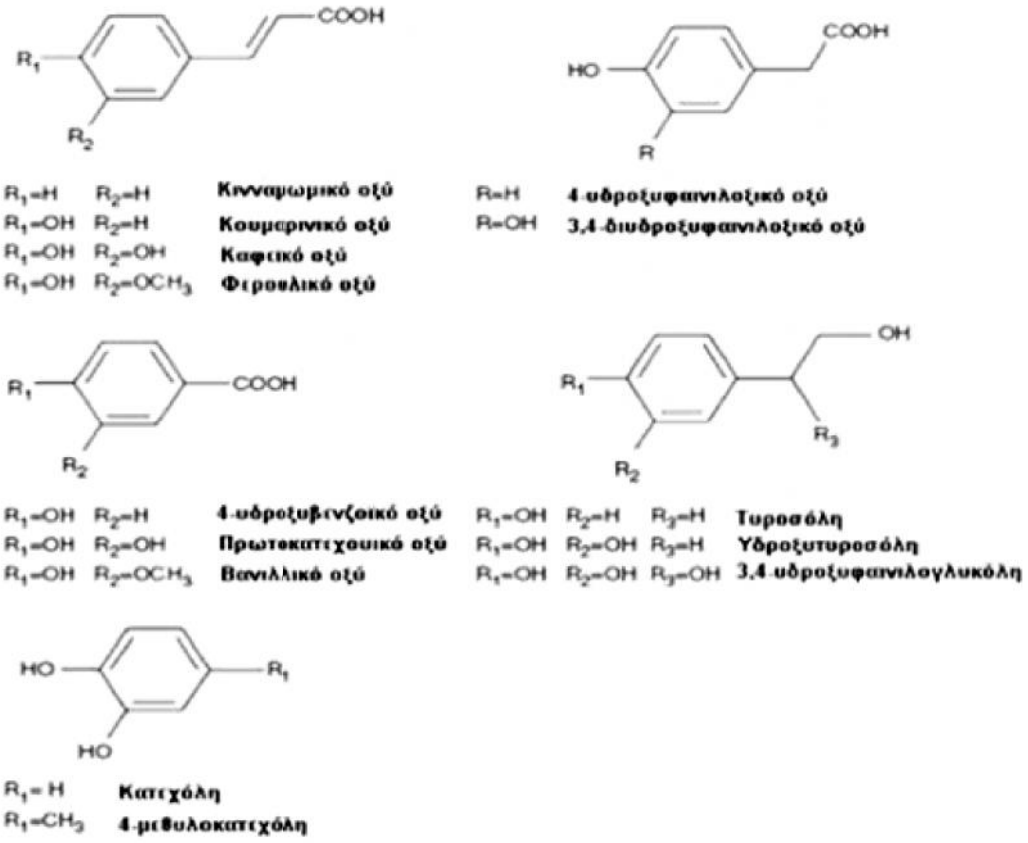
Όπως έχει προαναφερθεί στον ελαιόκαρπο υπάρχει ένα ποσοστό φαινολικών ενώσεων, το οποίο εξαρτάται από διαφόρους παράγοντες όπως είναι το στάδιο ωρίμανσης του καρπού καθώς και οι εδαφολογικές και κλιματικές συνθήκες που επικρατούν. Σημειώνεται ότι στο αρχικό στάδιο ωρίμανσης, δηλαδή όταν είναι ακόμα ο καρπός άγουρος έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπεΐνη, η οποία είναι το κύριο φαινολικό συστατικό του. Οι πολυφαινόλες είναι υδατοδιαλυτές ενώσεις δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου και μεταφέρονται στην υδάτινη φάση. Επιπλέον, η ελαιοευρωπεΐνη υπάρχει σε μικρό ποσοστό συγκέντρωσης στα απόβλητα και ο λόγος είναι ότι υφίσταται υδρόλυση προς υδροξυτυροσόλη και ελενολικό οξύ κατά τη παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου (Ντόλια, 2006 ; Μπίλκα 2009).

Σύμφωνα με μελέτες οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στα απόβλητα ελαιοτριβείου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες και είναι οι ακόλουθες (Ντόλια 2006):

- Άπλες φαινολικές ενώσεις: που περιλαμβάνουν τανίνες μικρού μοριακού βάρους και φλαβονοειδή

- Πολυφαινόλες: που περιλαμβάνουν σκούρου χρώματος πολυμερή και προκύπτουν σαν αποτέλεσμα του πολυμερισμού και της οξείδωσης των απλών φαινολικών ενώσεων.

Σύμφωνα με τις μελέτες και την επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείων έχουν ανιχνευτεί πάνω από τριάντα φαινολικές ενώσεις. Ωστόσο, κάποιες οι βασικές παρουσιάζονται στο σχήμα 10.



Σχήμα 10: Κυριότερες φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στα απόβλητα ελαιοτριβείων
[Πηγή: Ντόλια, 2006]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι φαινολικές ενώσεις θεωρούνται ως το βασικό εμπόδιο για την αποτοξικοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Όμως πολλές επιστημονικές εργασίες απέδειξαν ότι οι φαινολικές ενώσεις είναι σημαντικές και χρήσιμές για την ανθρώπινη υγεία, αφού παρουσιάζουν αντιοξειδωτική, αντικαρκινική και καρδιοπροστατευτική δράση με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών (Ντόλια, 2006 ; Μπίλκα, 2009).

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το επιστημονικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων οφείλεται σε δύο παράγοντες. Ο αρχικός λόγος είναι ότι θεωρείται μια καλή πηγή ανάκτησης αφού παρουσιάζει κάποια θετικά χαρακτηριστικά και δίνεται η δυνατότητα εκμετάλλευσης τους και δεύτερος λόγος είναι ότι ταυτόχρονα είναι αποτέλεσμα να απαιτείται η σωστή διαχείριση τους. Όπως έχει προαναφερθεί τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από το υψηλό οργανικό φορτίο, αιωρούμενα στερεά και λιπίδια με αποτέλεσμα να έχουν αναπτυχθεί διαφορές μέθοδοι καθώς και συνδυασμός αυτών με στόχο την αποτελεσματική διαχείριση τους. Οι βασικές μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί είναι χημικές, μηχανικές, φυσικές, βιολογικές και θερμικές καθώς και ο συνδυασμός τους.

Ωστόσο, σύμφωνα με τις πρακτικές μελέτες καθώς και με τις εφαρμογές που έχουν πραγματοποιηθεί οι φυσικές, χημικές, βιολογικές (αερόβιες ή αναερόβιες) μεθόδους διαχείρισης υγρών αποβλήτων θεωρούνται ως πιο αποδοτικές. Οι χρήσεις των αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι διάφορες και ανάλογες με την μορφή τους (στέρεά ή υγρά). Αρχικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα είτε με απευθείας καύση είτε με την παραγωγή βιοαερίου. Επιπλέον, μπορεί να πραγματοποιηθεί ανακύκλωση του νερού που περιέχουν και τα υπολείμματα που απομένουν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικό φυτών ή να οδηγηθούν για κομποστοποίηση ή ως ακατέργαστο υλικό για την παραγωγή αντιοξιδωτικών (Νασιούλα, 2010).

3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η μηχανική επεξεργασία διακρίνεται στις εξής μεθόδους (Μπίλκα, 2009):

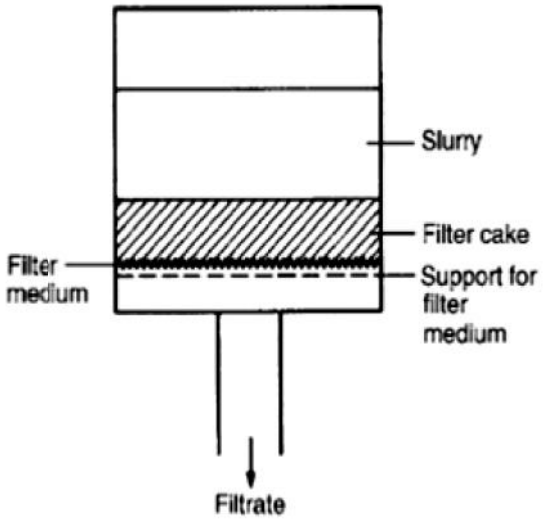
- Διήθηση (Filtration)
- Καθίζηση (Sedimentation)
- Επίπλευση (Flotation)
- Απολίπωση (Degreasing)

Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση καθώς και η περιγραφή κάθε μεθόδου της μηχανικής επεξεργασίας.

3.1.1. Μέθοδος Διήθησης

Με την μέθοδο της διήθηση (Filtration) πραγματοποιείται η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος της διήθησης θεωρείται μια από τις παλαιότερες μεθόδους. Ο διαχωρισμός των στερεών (π.χ. άργιλο, ιλύ, οργανική ουσία, ιζήματα από άλλες επεξεργασίες, σίδηρο, μαγγάνιο και

μικροοργανισμούς) από τα υγρά πραγματοποιείται με την χρήση πορώδους υλικού το οποίο συγκρατεί τα στερεά και δίνει την δυνατότητα να διαπερνά η υγρή φάση. Το πορώδες υλικό που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι κάποιο φίλτρο από στρώματα άμμου ή αμμοχάλικου ή ενεργού άνθρακα που μπορούν να συγκρατήσουν ακόμα και τα πιο μικρά μόρια των αποβλήτων. Η διήθηση είναι μια μέθοδος η οποία καθορίζεται από το νερό και ενισχύει την απολύμανση έχοντας πολύ θετικά αποτελέσματα (Israilides et al., 1996).



Σχήμα 11: Διαδικασία μεθόδου διήθησης υγρών αποβλήτων
[Πηγή: https://www.slideshare.net/sjykmuch/filtration-17008170]

Η μέθοδος της διήθησης μπορεί να εφαρμοστεί είτε μόνη της είτε σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους διαχείρισης υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, η διήθηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με φυσική ροή, δηλαδή με το βάρος που έχουν τα απόβλητα είτε με εξαναγκασμένη, δηλαδή με την εφαρμογή κάποιας πίεσης κατά την είσοδο ή με την εφαρμογή κενού κατά την έξοδο των αποβλήτων. Η χρήση της διήθησης γίνεται τις περισσότερες φορές με στόχο την απομάκρυνση των στερεών σωμάτων από τα υγρά απόβλητα με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία και την ταυτόχρονη αποφυγή παρεμπόδισης της ροής των υγρών αποβλήτων από αγωγούς – σωλήνες.

Αυτό που τονίζεται είναι ότι η μέθοδος της διήθησης με στόχο την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα βασίζεται στις μεθόδους διαχωρισμού μεμβρανών (Μπίλκα, 2009 ; Γιαννιμπα, 2011)

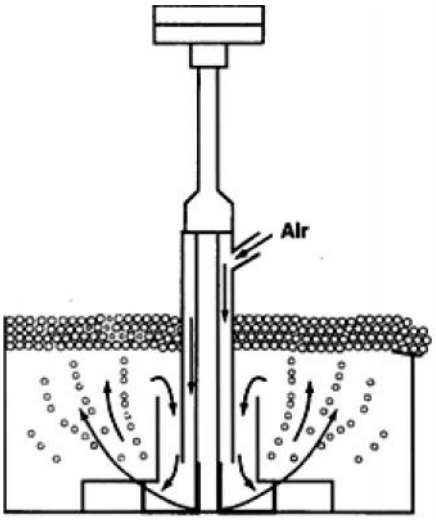
3.1.2. Μέθοδος Επίπλευση

Η μέθοδος της επίπλευσης (flotation) κατατάσσεται και αυτή στην κατηγορία της μηχανική μεθόδου διαχωρισμού των υγρών αποβλήτων από τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια. Για την διευκόλυνση της διαδικασία διαχωρισμού χρησιμοποιείται αέρας ή άζωτο με στόχο να διοχετευτεί υπό πίεση στα υγρά απόβλητα με συνέπεια τον σχηματισμό λεπτών φυσσαλίδων. Στην συνέχεια οι φυσσαλίδες προσκολλούνται

στα στερεά σωματίδια με συνέπεια να μειώνεται το ειδικό βάρος και ο διαχωρισμός να πραγματοποιείται με ευκολία.

Για την διευκόλυνση της διαδικασία του διαχωρισμού χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες όπως (Μπίλκα, 2009):

- Ουσίες που προκαλούν αφρισμό (foaming chemicals): όταν δημιουργείται αφρός πραγματοποιείται σταθεροποίηση στην επιφάνεια της δεξαμενής, στην αντίθετη περίπτωση (μη σχηματισμός αφρού και φυσαλίδων) τα αιωρούμενα στερεά θα κατακρημνιστούν.
- Ουσίες που καθιστούν τα αιωρούμενα στερεά υδρόφοβα: τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να προσκολληθούν στις φυσαλίδες του αέρα και κινούνται προς την επιφάνεια. Σημειώνεται ότι οι χημικοί παράγοντες ονομάζονται συλλέκτες (collectors).
- Ρυθμιστικοί παράγοντες: είναι ρυθμιστές pH, ουσίες που προκαλούν κροκίδωση κ.ά..



Σχήμα 12: Μέθοδος επίπλευσης για τον διαχωρισμό υγρών αποβλήτων
[Πηγή: https://www.911metallurgist.com/]

Η διαδικασία της επίπλευσης παρουσιάζει διαφορές οι οποίες εξαρτάται από τον τρόπο που παράγονται οι φυσαλίδες ή ο αφρός. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η επίπλευση με διαλυμένο αέρα (dissolved air flotation), διότι έχει την δυνατότητα να απομακρύνει μεγάλη ποικιλία στερεών. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η μέθοδος αυτή μέχρι και σήμερα χρησιμοποιείτο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Για την περίπτωση των ελαιοτριβείων η μέθοδος της επίπλευσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σκοπό την απομάκρυνση της πιο λεπτής φάσης ελαίου (γαλάκτωμα) στα απόβλητα. Ωστόσο, η χρήση της μεθόδου για την περίπτωση των ελαιοτριβείων γίνεται οριακά διότι η αναλογία δαπάνη/ όφελος κυμαίνεται σε πολύ χαμηλές τιμές (Μπίλκα, 2009 ; Νασιούλα, 2010).

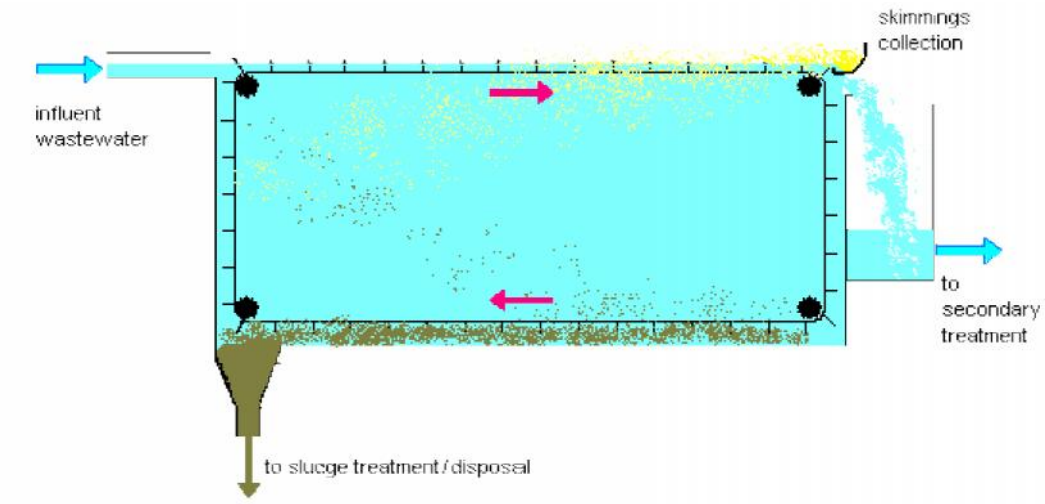
Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες η μέθοδος της διήθησης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της λιγνίνης καθώς και των πολυμερών αυτής από τα υγρά απόβλητα. Τα συστατικά αυτά έχουν την δυνατότητα να διασπαστούν με την βοήθεια κάποιων μυκήτων όπως Actinobacteria, οι οποίοι χρησιμοποιούν τη λιγνίνη ως θρεπτικό υπόστρωμα (Perez et al., 2001).

3.1.3. Μέθοδος καθίζησης

Η καθίζηση (sedimentation) είναι μία μέθοδος η οποία βασίζεται στην διάφορα πυκνότητας που παρουσιάζουν τα μόρια των αποβλήτων με τα μόρια του νερού. Συγκεκριμένα τα μόρια των αποβλήτων έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα με συνέπεια να καθιζάνουν και στην συνέχεια να μπορούν αν απομακρυνθούν με σχετική ευκολία από την υδατική φάση. Η διαδικασία της καθίζησης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε φυσικά, δηλαδή να γίνει κατακρήμνιση λόγω βαρύτητας, είτε εξαναγκασμένα, δηλαδή με την βοήθεια φυγοκεντρικού διαχωριστήρα ή κυκλώματος.

Για την χρήση της μεθόδου καθίζησης αρχικά απομακρύνονται τα ογκώδη στερεά που μπορεί να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα και στην συνέχεια με συγκεκριμένο σύστημα αγωγών - σωληνώσεων ρέουν στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Στο σημείο αυτό η ταχύτητα των υγρών αποβλήτων μειώνεται και τα αιωρούμενα υλικά να βυθίζονται δηλαδή καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής. Με αυτή την διαδικασία δίνεται η δυνατότητα να απομακρυνθεί έως και το 50% των διαλυμένων στερεών και περίπου το 35% του BOD_5.

Ωστόσο, κατά την διαδικασία αυτή επιπλέουν κάποια συστατικά, λόγω της μικρής πυκνότητας τους, και συλλέγονται από την επιφάνεια της δεξαμενής. Το υλικό που καθιζάνει, ονομάζεται και πρωτοβάθμια ιλύς, συγκεντρώνεται σε μία χοάνη και μεταφέρεται με στόχο την περεταίρω επεξεργασία (σχήμα 13). Σημειώνεται ότι το υλικό αυτό παρουσιάζει έντονες οσμές με αποτέλεσμα να προτείνεται η χρήση ασβέστη με στόχο την μείωση των ανεπιθύμητων οσμών (Μπίλκα, 2009).



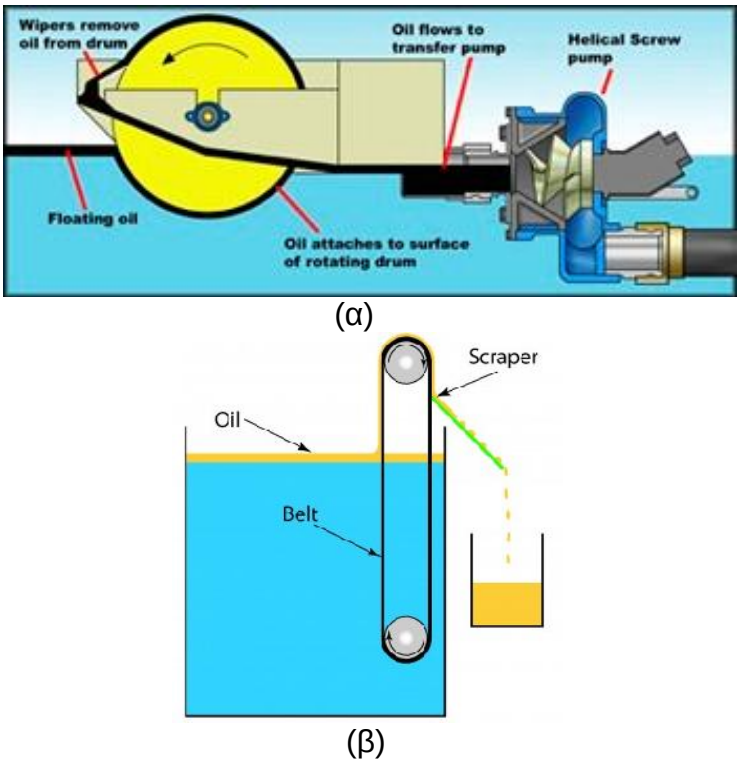
Σχήμα 13: Διαδικασία μεθόδου καθίζησης
[Πηγή: http://isu.indstate.edu/ebermudez/hlth210/lessonfourc.html]

3.1.1. Μέθοδο Απολίπωσης

Πριν πραγματοποιηθεί η διαδικασία της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, απαιτείται αρχικά η απομάκρυνση της λιπαρής φάσης, η οποία γίνεται με την προσθήκη παγίδων λίπους. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του λίπους ονομάζεται απολίπωση (degreasing). Σε περίπτωση που δεν

απομακρυνθεί αυτό το λεπτό στρώμα λιπιδίων τότε δημιουργούνται προβλήματα κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Ο βασικός παράγοντας για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος απολίπωσης είναι το μέγεθος των ελαιοσταγονιδίων. Τα μεγάλα μεγέθους σταγονίδια ελαίου έχουν την δυνατότητα να σχηματίσουν ένα φιλμ. Όσο μεγαλύτερα είναι τόσο αυξάνεται η τάση σχηματισμού του φιλμ ελαίου στην επιφάνεια των υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, ο σχηματισμός αυτού του φιλμ δίνει την δυνατότητα της εύκολης απομάκρυνσης τους. Η απομάκρυνση του φιλμ πραγματοποιείται από ειδικές συσκευές οι οποίες ονομάζονται απολιπωτές (oil skimmer). Οι απολιπωτές αποτελούνται είτε από ιμάντες είτε από χαλύβδινος ή πλαστικούς δίσκους, οι οποίοι βυθίζονται στα υγρά απόβλητα και το έλαιο προσκολλάται στην υδρόφιλη φάση και στη συνέχεια απομακρύνεται από την επιφάνεια.



Σχήμα 14: Διαδικασία μεθόδου απολίπωσης με χρήση (α) δίσκων και (β) ιμάντων [Πηγή: http://www.ctgclean.com/]

Όταν όμως τα ελαιοσταγονίδια είναι μικρά ή η συγκέντρωση τους κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, τότε γίνεται χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστήρων ή διαχωριστήρες βαρύτητας (Μπίλκα, 2009).

3.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Για την αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πρέπει να πραγματοποιηθεί μια προ- επεξεργασία με μεθόδους όπως διήθηση, συσσωμάτωση (flocculation) και φιλτράρισμα. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή του χημικού παράγοντα (πολυηλεκτρολύτη) που χρησιμοποιείται με στόχο την

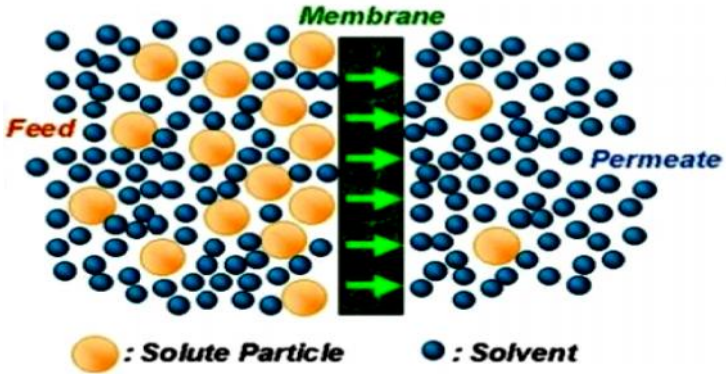
συσσωμάτωση. Με αυτή την διαδικασία και με το κατάλληλο φίλτρο άμμου (sandbed) δίνεται η δυνατότητα απομάκρυνσης μεγάλου ποσοστού κολλοειδών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα. Ολοκληρώνοντας την διαδικασία της προ-επεξεργασίας πραγματοποιείται η διήθηση μέσω μεμβρανών που εξασφαλίζει συνολική μείωση του οργανικού φορτίου σε ποσοστό που μπορεί να αγγίξει το 95%. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η φυσικοχημική επεξεργασία βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο αλλά τα μέχρι τώρα δείγματα είναι θετικά για μια μελλοντική λύση (Μπίλκα, 2009).

Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί ανάλυση των μεθόδων που κατατάσσονται στην φυσικοχημική επεξεργασία και είναι οι ακόλουθες (Μπίλκα, 209):

- Διαχωρισμός με μεμβράνες
- Προσρόφηση
- Οξείδωση/Αναγωγή και Αποτοξικοποίηση
- Καθίζηση
- Συσσωμάτωση
- Εξάτμιση και απόσταξη
- Αποτέφρωση

3.2.1. Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η μέθοδος διαχωρισμού υγρών αποβλήτων με μεμβράνες (membrane separation) προτείνεται για εφαρμογές όπου απαιτείται η απομάκρυνση αιωρούμενων, κολλοειδών και διαλυμένων ουσιών από τα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί μια ημιπερατή ή πορώδης μεμβράνη όπου έχει τον ρόλο του φυσικού φράγματος. Αυτού του τύπου οι μεμβράνες παρακρατούν κάποιο ποσοστό ουσιών ανάλογα με το μέγεθος τους, όμως ουσίες με πολύ μικρό μέγεθος μπορούν να τις διαπεράσουν (Γιαννίμπα, 2011).



Σχήμα 15: Διαδικασία επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την χρήση μεμβρανών
[Πηγή: https://www.slideshare.net/ArvindHeer/membrane-separation]

Η φύση του διαχωρισμού των υγρών αποβλήτων εξαρτάται αποκλειστικά από την δομή και τα χαρακτηριστικά της επιλεγμένης μεμβράνης για την πραγματοποίηση της διαδικασίας. Ωστόσο, όποια και να είναι η επιλογή του τύπου της πορώδους μεμβράνης η διαδικασία διήθησης έχει κοινό χαρακτηριστικό την υποχρεωτική άσκηση πίεσης με στόχο την αναγκαστική διαπέραση του διαλύματος από αυτή. Όμως όπως προαναφέρθηκε η διαπερατότητα αυτή εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων καθώς και από τους πόρους της μεμβράνης (Νασιούλα, 2010 ; Γιαννίμπα, 2011).

Τα συστήματα διαχωρισμού με μεμβράνες μπορεί να διαχωρίσει (Μπίλκα, 2009):

- Στερεά από αέρια
- Στερεά από υγρά
- Αέρια από αέρια
- Αέρια από υγρά
- Υγρά από υγρά
- Διαλυμένα υλικά ή κολλοειδή από υγρά

Η χρήση των μεμβρανών γίνεται με στόχο τη συγκέντρωση (concentration), τον καθαρισμό (purification) και την κλασματοποίηση (fractionation) των υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, η τεχνολογία αυτή είναι αποτελεσματική για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση πρώτων υλών, προϊόντων και νερού. Προτείνεται ότι είναι κατάλληλη για εφαρμογές που απαιτούν συγκέντρωση υγρών όπως στην βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων.

Σε γενικές γραμμές ο διαχωρισμός των μεμβρανών πραγματοποιείται σύμφωνα με το μέγεθος των πόρων που έχουν, δηλαδή ποιο μέγεθος σωματιδίων μπορούν να συγκρατήσουν με επιτυχία. Στον πινάκα 9 παρουσιάζεται ο προαναφερόμενος διαχωρισμός σύμφωνα με το μέγεθος των σωματιδίων.

Πίνακας 9: Διαχωρισμός μεγεθών σωματιδίων
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Μέγεθος Σωματιδίων	
Μεγάλα ↓ **Μικρά**	Μικροδιήθηση (Microfiltration) (συγκρατεί βακτήρια)
	Υπερδιήθηση (Ultrafiltration) (συγκρατεί πρωτεΐνες, αιωρούμενα στερεά)
	Νανοδιήθηση (Nanofiltration) (συγκρατεί σάκχαρα)
	Αντίστροφη ώσμωση (Reverse osmosis) (συγκρατεί άλατα)

Οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται αφού αρχικά πραγματοποιηθεί στα υγρά απόβλητα η προ - επεξεργασία τους με στόχο την απομάκρυνση των μεγάλων αιωρούμενων στερεών. Σύμφωνα με τους Rozzi et al. (1996) η τεχνολογία των μεμβρανών επιτρέπει το διαχωρισμό ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων (πολυφαινόλες), όμως μέχρι και σήμερα δεν έχει βρεθεί κάποια μονάδα επεξεργασία υγρών αποβλήτων που να κινείται και να αξιοποιεί τα υγρά απόβλητα προς αυτή την κατεύθυνση.

Όταν τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται για το υψηλό ρυπαντικό φορτίο δεν προτείνεται η χρήση μεμβρανών διότι δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί ομαλή επεξεργασία αυτών λόγω του φραξίματος των πόρων και φαινομένων συσσωμάτωσης και προσρόφησης. Γίνεται κατανοητό ότι στην επιφάνεια της μεμβράνης δημιουργείται ένα στρώμα με γλοιώδες υφή. Επιπλέον, και τα λιπαρά οξέα των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση των μεμβρανών, αφού μπορούν να φράξουν τους πόρους και να μειώσουν αισθητά την ροή διαμέσου των μεμβρανών (Rozzi et al., 1996; Brinck et al., 1998).

Για να χρησιμοποιηθεί η τεχνολογία των μεμβρανών σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων απαιτείται αρχικά η μείωση του ρυπαντικού φορτίου με την χρήση άλλων μεθόδων (μηχανικές ή βιολογικές) με αποτέλεσμα την μείωση των λιπαρών οξέων και το μεγάλο ποσοστό αιωρούμενων σωματιδίων. Σημειώνεται ότι η τεχνολογία μεμβρανών έχουν υψηλό κόστος όταν χρησιμοποιούνται σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (Brenes et al., 1993).

Σύμφωνα με την Μπίλκα (2009) ένα αποτελεσματικό σύστημα διήθησης που χρησιμοποιεί μεμβράνη είναι η νανοδιήθηση (nanofiltration). Η νανοδιήθηση είναι μια μέθοδος φιλτραρίσματος που χρησιμοποιεί μεμβράνες για να διαχωρίσει διαφορετικά ρευστά ή ιόντα. Δεν είναι τόσο αποτελεσματική μέθοδος όπως η αντίστροφη όσμωση, αλλά απαιτεί λιγότερη ενέργεια για να εκτελέσει το διαχωρισμό. Η νανοδιήθηση είναι αποτελεσματική για το διαχωρισμό σακχάρων, δισθενών αλάτων, βακτηρίων, πρωτεϊνών, σωματιδίων, χρωστικών ουσιών και άλλων συστατικών που έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 1000 mol/gr. Η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση επηρεάζονται από το φορτίο των προς επεξεργασία σωματιδίων. Έτσι, σωματίδια με μεγαλύτερο φορτίο είναι πιθανότερο να απορριφθούν. Η μέθοδος της διήθησης δεν είναι αποτελεσματική για οργανικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους, όπως η μεθανόλη.

Πίνακας 10: Παροχή και διαπερατές παράμετροι
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

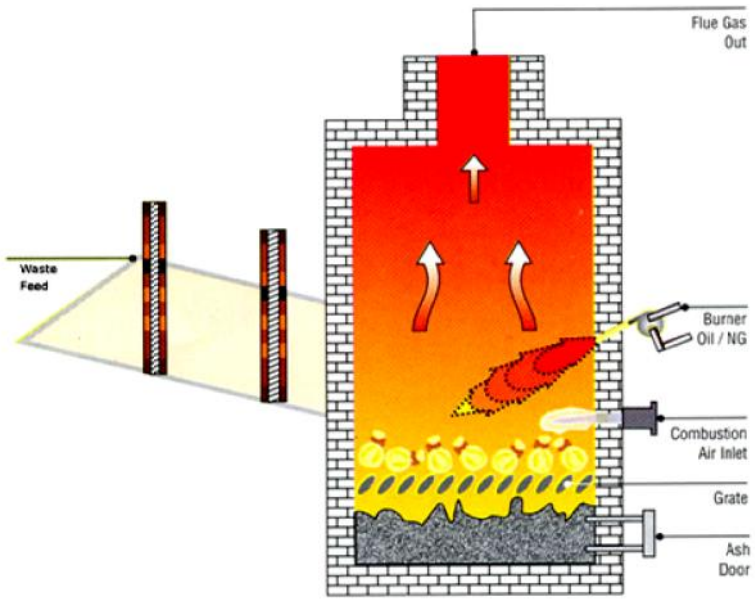
Συστατικό	Είσοδος	Έξοδος	Απόρριψη (%)
Βακτήρια (No/mL)	108	0	100
Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	1090	0	100
COD (mg/L)	8950	705	92
BOD5 (mg/L)	5970	500	92
Έλαιο/λίπος (mg/L)	150	0	100
Διαλυτά στερεά (mg/L)	150	0	100

Όταν γίνεται συνδυασμός συστημάτων όπως της νανοδιήθησης με εξατμιστή «κύματος» (flash evaporator), τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά αφού μειώνουν τον όγκο των υγρών αποβλήτων έως και 75%. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η υγρή φάση μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με συνέπεια την μείωση του απαιτούμενου ύδατος. Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες δίνεται επιπλέον, η δυνατότητα διαχωρισμού των λιπαρών οξέων από τα υγρά απόβλητα με την μέθοδο της διήθησης (Dangel et al., 1995).

3.2.2. Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση (incineration) είναι μία μέθοδος όπου καταστρέφει το οργανικό φορτίο που έχουν τα υγρά απόβλητα παρουσία αέρα σε υψηλή θερμοκρασία, που συνοδεύεται από πλήρη εξάτμιση του ύδατος. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με αποτέφρωση θεωρείται κατάλληλη διότι η περιεκτικότητα τους σε οργανική ουσία είναι μεγάλη και όσο μεγαλύτερή είναι η περιεκτικότητα αυτή τόσο αποτελεσματικότερη είναι η μέθοδος.

Ο φούρνος ρευστοποιημένης κλίνης (fluid bed oven) ή θάλαμος στατικής αποτέφρωσης (static incineration chambers) χρησιμοποιείται συνήθως για αποτέφρωση των υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, ο θάλαμος στατικής αποτέφρωσης με περιστροφικούς σωλήνες (rotary tube ovens) χρησιμοποιείται για συνδυασμένη αποτέφρωση στερεών και υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα ψεκάζονται στο θάλαμο αποτέφρωσης υπό μορφή λεπτών σταγονιδίων μέσω ειδικών ακροφυσίων, επιτυγχάνοντας έτσι την καλύτερη ανάμιξη με το θερμό αέρα (Μπίλκα, 2009).



Σχήμα 16: Διαδικασία αποτέφρωσης υγρών αποβλήτων
[Πηγή: http://www.maharashtradirectory.com/]

Σημαντικό ρόλο στην διαδικασία παίζει η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται η διαδικασία αποτέφρωσης. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 650°C έως 1600°C περίπου. Επιπλέον, ζωτικής σημασίας είναι το ιξώδες των υγρών αποβλήτων είναι εξαιρετικής σημασίας, αφού ενεργεί ως υπόστρωμα (feed) και θα πρέπει να είναι μικρότερο από 10.000 SSU (Γιαννίμπα, 2011).

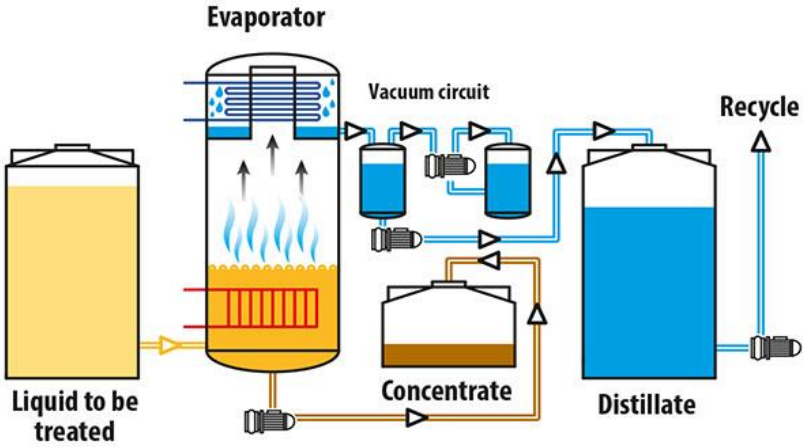
Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλοι οι τύποι αποτέφρωσης λειτουργούν με πυρόλυση με συνέπεια την μείωση του οξυγόνου. Όμως το βασικό πρόβλημα της τεχνολογίας της αποτέφρωσης είναι η σχηματιζόμενη τέφρα καθώς και τα καυσαέρια, τα οποία έχουν δαπανηρή διαχείριση (Rozzi et al., 1996; Brenes et al., 1993).

3.2.3. Εξάτμιση και απόσταξη

Η εξάτμιση και η απόσταξη (evaporation and distillation) των υγρών αποβλήτων συμπυκνώνουν το οργανικό και ανόργανο περιεχόμενο τους καθώς επίσης και τις μη-πτητικές διαλυμένες ουσίες. Η εξάτμιση πραγματοποιείται με την ενέργεια που παράγεται κατά την καύση (θερμότητα) ή από κάποια φυσική πηγή (ήλιος). Το βασικό μειονέκτημα των προαναφερόμενων μεθόδων είναι η διάθεση των προϊόντων που προκύπτουν, όπως η διάθεση των ημιστερεών υπολειμμάτων. Τα

υπολείμματα που παράγονται χρησιμοποιούνται περιορισμένα διότι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο και πικρή γεύση ακόμα και για την χρήσης τους ως ζωοτροφή (Rozzi et al., 1996).

Τα στερεά υπολείμματα αποτελούνται από υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, τα νερό που εξατμίζεται μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην μονάδα μεταποίησης αφού πρώτα συμπυκνωθεί. Αφού πραγματοποιηθεί η ξήρανση (απομάκρυνση του συνολικού νερού) του στερεού υπολείμματος τότε δίνεται η δυνατότητα αποτέφρωσης με αποτέλεσμα να μπορεί να συμμετέχει στην παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, αν απομείνει κάποιο συμπύκνωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφικό βελτιωτικό. Η αποδοτικότητα της εξάτμισης υπολογίζεται στο 50% των ολικών διαλυμένων στερεών (Μπίλκα, 2009).



Σχήμα 17: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με εξάτμιση και απόσταξη [Πηγή: http://www.pf10.com/evaporators-and-concentration-units.html]

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την μέθοδο της απόσταξης γίνεται σε περιπτώσεις που τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλό ρυπαντικό φορτίο όπως και τα απόβλητα του ελαιοτριβείου. Επιπλέον, το συμπυκνωμένο στερεό υπόλειμμα το οποίο προκύπτει από την εξάτμιση, χρησιμοποιείται από τις εγκαταστάσεις με στόχο την παραγωγή θερμικής ενέργειας.

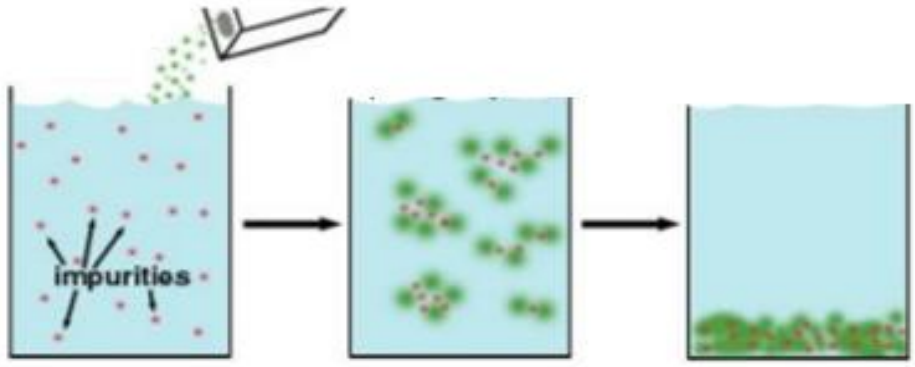
Ωστόσο, τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της απόσταξης είναι ότι κατά την καύση πρέπει να επεξεργαστούν περεταίρω τα αέρια καθώς και ότι το συμπύκνωμα της απόσταξης δεν είναι καθαρό νερό αλλά περιέχει κλάσματα πτητικών λιπαρών οξέων και αλκοολών, δηλαδή ενώσεις που παρουσιάζουν υψηλές τιμές COD (Rozzi et al., 1996).

3.2.4. Συσσωμάτωση

Με την μέθοδο της συσσωμάτωσης (flocculation) πρέπει να πραγματοποιηθεί χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων ηλεκτρολυτών. Οι ηλεκτρολύτες έχουν την δυνατότητα να μειώνουν το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων, με συνέπεια να ελαττώνονται οι

ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και τα κολλοειδή να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, τα οποία καθιζάνουν ως ίζημα.

Η συσσωμάτωση επηρεάζεται από παράγοντες όπως είναι η βαθμίδα ταχύτητας, ο χρόνος καθώς και το pH. Η κροκίδωση-συσσωμάτωση των σωματιδίων επηρεάζεται περισσότερο από την ταχύτητα και τον χρόνο. Ενώ το pH παίζει ρόλο για την απομάκρυνση των κολλοειδών. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι η διαδικασία πραγματοποιείται με προσθήκη ενός χημικού αντιδραστηρίου, του κροκιδωτικού μέσου, το οποίο προάγει την συσσωμάτωση. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι διαλυτές κολλοειδείς ουσίες αφαιρούνται με συνδυασμό συσσωμάτωσης-κροκίδωσης (Μπίλκα, 2009 ; Νασιούλα, 2010).



Σχήμα 18: Διαδικασία συσσωμάτωσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων
[Πηγή: https://www.slideshare.net/vikash_94/liquid-liquid-extraction-and-flocculation]

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι αυτή η μέθοδος δεν θεωρείται αρκετά αποδοτική για τη μείωση των ρύπων στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων. Τα περισσότερα οργανικά συστατικά (σάκχαρα ή τα πτητικά οξέα) των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι δύσκολο να κατακρημνιστούν. Η μέθοδος της συσσωμάτωσης θεωρείται κατάλληλη για την περίπτωση της αφαιρέσεις των υπόλοιπων ανασταλμένων στερεών μετά από τη βιολογική επεξεργασία (Rozzi et al., 1996).

3.2.5. Καθίζηση

Η μέθοδος της καθίζησης (precipitation) εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που απαιτείται η απομάκρυνση των διαλυμένων ουσιών από τα υγρά απόβλητα. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη χημικού παράγοντα ο οποίος βοηθά τη συσσωμάτωση των σωματιδίων και ταυτόχρονα παρεμποδίζει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που τα κρατούν τα σωματίδια χωριστά (Γιαννίμπα, 2011 ; Νασιούλα, 2010).

Η διαδικασία της μεθόδου της καθίζισης διαχωρίζεται σε τέσσερα στάδια και είναι τα ακόλουθα (Μπίλκα, 2009):

- Ρύθμιση pH
- Συσσωμάτωση
- Διαύγαση
- Διήθηση

Η μέθοδος της καθίζησης απομακρύνει το ρυπαντικό φορτίο με την μορφή ιζήματος, το οποίο εμφανίζεται μόνο όταν το διάλυμα είναι υπερκορεσμένο. Υπερκορεσμός ορίζεται ότι ένα διάλυμα περιέχει περισσότερες διαλυμένες ουσίες από εκείνες που θα μπορούσαν να βρίσκονται διαλυμένες (Brenes et al., 1993 Μπίλκα 2009).

Η μέθοδος της καθίζησης θεωρείται από τις χρησιμότερες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου μια χημική αντίδραση έχει την δυνατότητα να δημιουργήσει ένα στερεό ίζημα από το διάλυμα. Το διάλυμα με την σειρά του μπορεί να απομακρυνθεί με φιλτράρισμα, φυγοκέντριση ή να χωριστεί διαφορετικά από την υγρή φάση (Brenes et al., 1993 ; Νασιούλα, 2010).

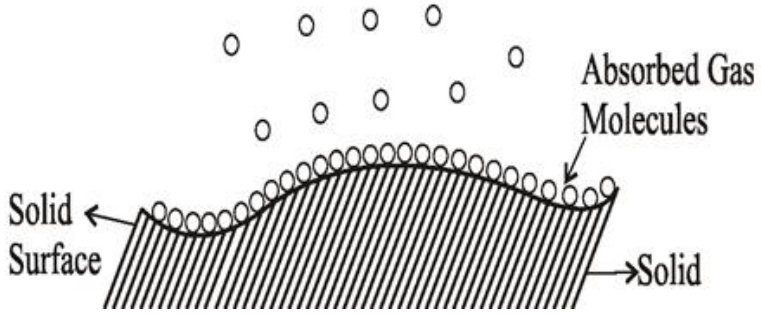
3.2.6. Οξείδωση / Αναγωγή και Αποτοξικοποίηση

Με την χρήση της οξείδωσης / αναγωγής και αποτοξικοποίησης (oxidation / reduction and detoxification) μπορούν να καταστραφούν ή να αποτοξινωθούν απόβλητα που περιέχουν ακόμα και τοξικές ουσίες. Η χημική οξείδωση πραγματοποιείται με την χρήση οξειδωτικών μέσων όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ή το χλώριο με στόχο την μείωση COD και BOD_5 καθώς και για την απομάκρυνση του οργανικού όσο και του οξειδόμενου ανόργανου ρυπαντικού φορτίου. Η διαδικασία οξείδωσης ενισχύεται όταν εφαρμόζονται τα οξειδωτικά μέσα σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία.

Η μέθοδος της οξείδωσης / αναγωγής και αποτοξικοποίησης δεν χρησιμοποιείται συχνά για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, αφού απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξειδωτικών μέσων που είναι απαραίτητες για την επεξεργασία του υψηλού οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Μετά την οξείδωση, οι χημικές ουσίες παραμένουν στην υδατική φάση και είναι αδύνατο να υποστούν περαιτέρω βιολογική επεξεργασία (Μπίλκα, 2009).

3.2.7. Προσρόφηση

Η προσρόφηση (adsorption) είναι η φυσική σύνδεση είτε αερίων είτε διαλυμένων ουσιών στην επιφάνεια πορωδών στερεών.



Σχήμα 19: Διαδικασία προσρόφησης για επεξεργασία υγρών απόβλητων
[Πηγή: http://chemistry-desk.gr/2012/10/adsorption.html]

Επί το πλείστον χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας ως παράγοντας προσρόφησης. Η προσρόφηση εφαρμόζεται στην επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε περιπτώσεις όπως εξάλειψη οσμών, χρώματος ή γεύσης, ανάκτηση διαλυτών, καθαρισμός υγρών αποβλήτων, απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα απόβλητα, όπως φυτοφάρμακα, φαινόλες κ.ά. (Μπίλκα, 2009).

3.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

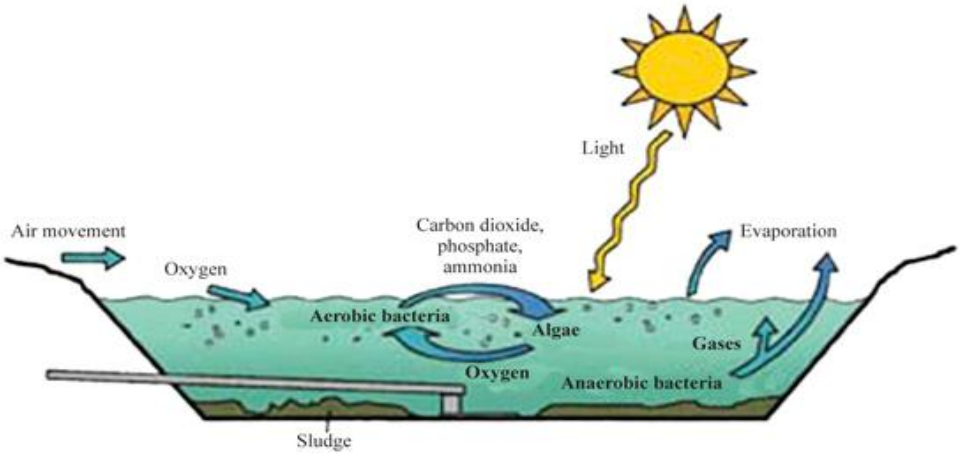
Η βιολογική επεξεργασία διακρίνεται στις εξής μεθόδους (Μπίλκα, 2009):

- Λίμνες Εξάτμισης (Lagoons)
- Μέθοδος Ενεργού ιλύος (Activated Sludge)
- Αναερόβια επεξεργασία (Anaerobic treatment)

Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση καθώς και η περιγραφή κάθε μεθόδου της βιολογικής επεξεργασίας.

3.3.1. Λίμνες Εξάτμισης

Οι λίμνες εξάτμισης (Lagoons) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εδώ και πάρα πολλές δεκαετίες. Κάθε βιολογική μέθοδος βασίζεται στους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται με στόχο να αποικοδομούν τα οργανικά συστατικά των υγρών αποβλήτων. Η αποικοδόμηση αυτή των συστατικών δημιουργεί προϊόντα αβλαβή και ενεργειακά σταθερά (Μπίλκα, 2009).



Σχήμα 20: Λίμνη εξάτμισης
[Πηγή: http://extensionpublications.unl.edu/assets/html/]

Οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιούνται σήμερα ως αποθηκευτικός χώρος με στόχο την εξάτμιση του ύδατος καθώς και τον διαχωρισμό των στερεών από την υγρή φάση που πραγματοποιείται με την καθίζησης. Οι δυνατότητες των λιμνών είναι περιορισμένες αφού η εξάτμιση ύδατος κατά την περίοδο των 30 ημερών είναι

περίπου $1m^3$ ανά $1m^2$. Επιπλέον, τα στερεά απόβλητα που απομένουν στο εσωτερικό την λίμνης απομακρύνονται και χρησιμοποιεί ως εδαφικό βελτιωτικό (Rozzi et al., 1996).

Οι λίμνες εξάτμισης αν και θεωρούνται ότι κατατάσσονται στις πιο απλές μεθόδους επεξεργασίας καθώς και στις οικονομικότερες λύσεις παρουσιάζουν κινδύνους ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα σε περιπτώσεις όπου η μόνωση της λεκάνης δεν είναι σωστή ή υπάρξει κάποια διαρροή (Νασιούλα, 2010).

Οι λίμνες εξάτμισης έχουν βασικά μειονεκτήματα και είναι οι μεγάλες επιφάνειες που απαιτούνται καθώς και η μεγάλη χρονική περίοδο που πρέπει να παραμείνουν τα υγρά απόβλητα με στόχο την ολοκλήρωση της αποικοδόμησης. Η διαδικασία μπορεί να απαιτεί περισσότερες από 60 ημέρες. Επιπλέον, η παραμονή αυτή των υγρών αποβλήτων οδηγεί σε μεγάλη δυσοσμία, η οποία μπορεί να γίνει αντιληπτή ακόμα και σε μεγάλη απόσταση.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από παράγοντες όπως το κλίμα που επικρατεί στην περιοχή με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιπτώσεις που απαιτείται περισσότερος χρόνος για την αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών. Ακόμα, με το τέλος της διαδικασία παραμένει μια υγρή λάσπη (Rozzi et al., 1996 ; Μπίλκα, 2009).

3.3.2. Μέθοδος Ενεργού ιλύος

Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι η μέθοδος της ενεργού ιλύος (activated sludge) (Drysdale et al., 1999). Σύμφωνα με την Μπίλκα (2009) η βιομάζα αποτελείται από βακτήρια, που είναι υπεύθυνα για τη διαδικασία αποικοδόμησης και πρωτόζωα που τρώνε τα βακτήρια. Η διαδικασία αυτή της βιοκένωσης (biocenosis) καλείται ενεργός ιλύς (Μπίλκα 2009 ; Γιαννίμπα, 2011)

Με την διαδικασία αποικοδόμησης παράγονται υψηλές ποσότητες ιλύος, διοξείδιο του άνθρακα και νιτρικά ιόντα (NO^{3-}). Όμως η ιλύς ανακυκλώνεται εν μέρει στην δεξαμενή αερισμού όπου παραμένει κάποιο πλεόνασμα και δέχεται επιπλέον επεξεργασία με στόχο να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω.

Με το πέρασμα του χρόνου η μέθοδο ενεργούς ιλύος βελτιώθηκε και τροποποιήθηκε με στόχο την καλύτερη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Για την βελτίωση χρησιμοποιήθηκε μία δεξαμενή αερισμού καθώς και ένας συνδυασμός δεξαμενών στις οποίες επικρατούν αερόβιες, ανοξικές (δηλαδή συνθήκες όπου το διαλυμένο οξυγόνο είναι μεταξύ 0-0,5 ppm) και αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες απομακρύνουν ανόργανα στοιχεία όπως το άζωτο και ο φωσφόρος (Drysdale et al., 1999).

Ωστόσο, με στόχο την κατανόηση των όσων προαναφέρθηκαν θεωρείται απαραίτητο να γίνει ανάλυση κάποιων στοιχείων.

- Απομάκρυνση Αμμωνιακού Αζώτου

Οι αζωτούχες ενώσεις προκαλούν ευτροφισμό και είναι επικίνδυνες για την υγεία του ανθρώπου. Οι συχνότερες αζωτούχες ενώσεις που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι η αμμωνία, τα νιτρώδη και νιτρικά άλατα (Drysdale et al., 1999). Για την επιτυχή απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα πραγματοποιούνται δύο διαδικασίες και είναι η νιτροποίηση (nitrification) και η απονιτροποίηση (denitrification). Αυτό οδηγεί στην οξείδωση της οργανικής ουσίας καθώς επίσης και

στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και τέλος σε οξείδια του αζώτου και αέριο άζωτο (Drysdale et al., 1999; Schlegel, 1992).

Η νιτροποίηση πραγματοποιείται σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες και περιλαμβάνει δύο στάδια (Schlegel, 1992; Drysdale et al., 1999;):

1. Μετατροπή των αμμωνιακών ιόντων σε νιτρώδη με τη δράση νιτροβακτηρίων του γένους Nitrozomonas:

$$NH_4^+ + 1{,}5\ O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$$

2. Μετατροπή των νιτρωδών ιόντων σε νιτρικά με τη δράση νιτροβακτηρίων του γένους Nitrobacter:

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 \rightarrow NO_3^-$$

Η απονιτροποίηση είναι το δεύτερο στάδιο στην απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα, κατά το οποίο οι μικροοργανισμοί προσλαμβάνουν την απαραίτητη ενέργεια για την αναπαραγωγή τους από την αναγωγή των νιτρικών σε αέριο άζωτο. Για την αναγωγή των νιτρικών σε άζωτο απαιτείται οπωσδήποτε μία πηγή άνθρακα που μπορεί να προέρχεται από τις διαλυτές οργανικές ενώσεις των ακατέργαστων αποβλήτων. Η ακόλουθη σχέση παρουσιάζει αυτήν τη διαδικασία (Schlegel, 1992 ; Drysdale et al., 1999;)

$$2NO_3^- + 2H^+ + 10[H] \rightarrow N_2\uparrow + 6H_2O$$

- Απομάκρυνση Φωσφόρου

Για τις συνθήκες ευτροφισμού το μεγαλύτερο μέρος ευθηνής το έχει ο φώσφορος αφού έχει την δυνατότητα να προκαλεί σημαντική πληθυσμιακή πυκνότητα των αλγών. Αυτό έχει ως συνέπεια το διαλυμένο οξυγόνο που βρίσκεται στους υδάτινους αποδέκτες να μειώνεται σε ποσοστό όπου προκαλείται ο θάνατος των υδρόβιων οργανισμών (Lemmer et al., 1996).

Σύμφωνα με την Μπίλκα (2009) κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, ένα μέρος του στοιχείου αυτού ενσωματώνεται στην κυτταρική βιομάζα ως απαραίτητο συστατικό της δομής της, ενώ η περίσσεια μπορεί να απομακρυνθεί είτε με βιολογική διεργασία είτε με χημική καθίζηση. Στις μέρες μας συμβαίνει συχνά να απομακρύνεται ο φωσφόρος από τα υγρά απόβλητα με χημική διεργασία (καθίζηση), χρησιμοποιώντας χημικά πρόσθετα $Ca(OH)_2$ και $FeCl_3$. Ο φωσφόρος καταβυθίζεται είτε ως άλας ασβεστίου ή άλας σιδήρου. Τα ιζήματα παραλαμβάνονται είτε στην πρωτογενή είτε στη δευτερογενή λάσπη (Μπίλκα, 2009 ; Νασιούλα, 2010).

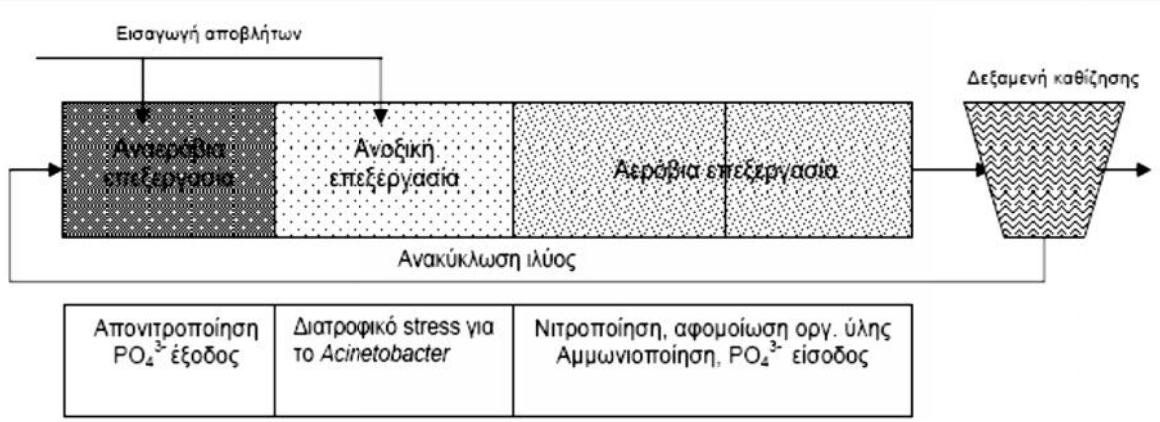
Τα βασικά μειονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της ενεργούς ιλύος είναι το υψηλό κόστος που οφείλεται στην χημική επεξεργασία καθώς και τα μεγάλα ποσά κατακρημνισμένης λάσπης, τα οποία πρέπει να απορριφθούν (Lemmer et al., 1996).

- Γενική περιγραφή της μεθόδου.

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος κατά την πραγματοποίηση της κάνει χρήση μικροοργανισμών, όπου οι πιο βασικοί είναι οι ακόλουθοι (Lacko et al., 1999):

- Βακτήρια
- Νηματοειδή βακτήρια
- Πεντάζωα ή τριχόποδα
- Πρωτόζωα
- Φύκη

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την πραγματοποίηση της διαδικασίας της ενεργούς ιλύος απαιτείται η μικροχλωρίδα να δημιουργεί συσσωματώματα με αποτέλεσμα να αυξάνεται το βάρος και να καθιζάνουν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται απόβλητα με σχετική διαύγεια καθώς και με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών σωματιδίων (Lacko et al., 1999). Ωστόσο, βασικός παράγοντας για την επιτυχή ολοκλήρωση της μεθόδου είναι η γνωστοποίηση των βακτηρίων που λαμβάνουν μέρος στην επεξεργασία με στόχο τον έλεγχο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους (Dabert et al, 2002).



Σχήμα 21: Διάγραμμα ροής με μερικές σημαντικές λειτουργίες στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας τα κλασσικά συστήματα ενεργούς ιλύος αντικαθίστανται με βιο-αντιδραστήρες μεμβρανών (MBRs), με εξωτερική ή εσωτερική μονάδα μικρο-διήθησης (microfiltration) και υπερδιήθησης (ultrafiltration). Τα αποτελέσματα θεωρούνται αρκετά ελπιδοφόρα. Τα νέα αυτά συστήματα είναι συμπαγή με συνέπεια να μην γίνεται χρήση δεξαμενής καθίζησης, παρέχουν υψηλές αποδόσεις με συγκεντρώσεις λάσπης διπλάσιες και τριπλάσιες συγκρινόμενες με τις ποσότητες των συμβατικών συστημάτων. Επιπλέον, τα συστήματα αυτά έχουν δυνατότητες να επεξεργαστούν υγρά απόβλητα από βιομηχανίες τροφίμων με υψηλό COD.

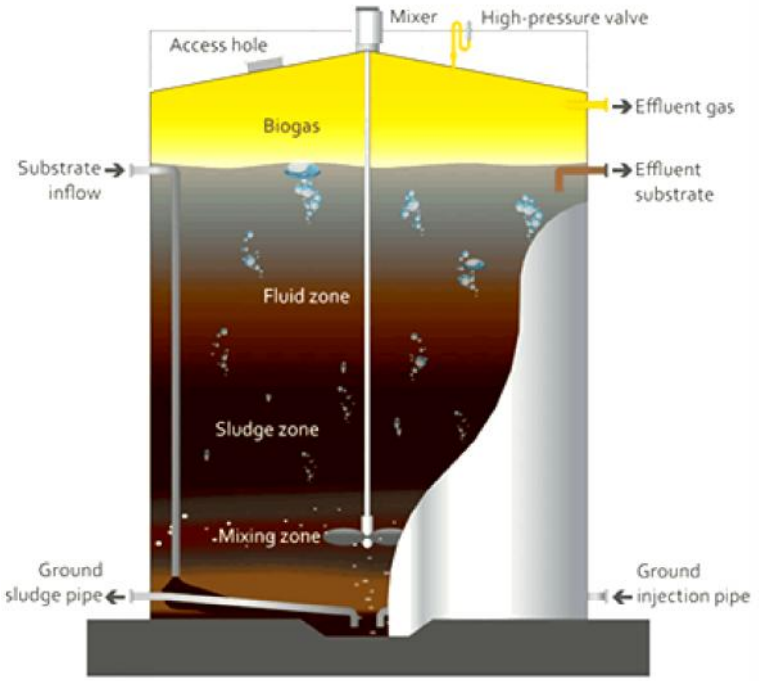
Η μέθοδος της ενεργούς ιλύος προτείνεται για απόβλητα με BOD < 3000 mg/L και χρησιμοποιείται επί το πλείστον στο δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων. Στην πραγματικότητα χρησιμοποιείται όταν τα υγρά απόβλητα μειώσουν το υψηλό BOD_5, το οποίο κυμαίνεται από 20.000 έως 35.000 mg/L (Brenes et al., 1993).

Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στα απόβλητα χρησιμοποιούν τους ρύπους ως θρεπτικό υπόστρωμα. Αυτό έχει σαν συνέπεια την οξείδωση τους σε CO_2 και ταυτόχρονα σχηματίζεται μια νέα βιομάζα. Η αξιοποίηση της ενεργούς ιλύος γίνεται όταν επιθυμείται η αφαίρεση διαλυμένων κολλοειδών ρύπων από τα υγρά απόβλητα χαμηλής συγκέντρωσης. Ωστόσο, η μέθοδος θεωρείται ακατάλληλη για άμεση επεξεργασία υγρών αποβλήτων υψηλών συγκεντρώσεων και αργές κινητικές απομάκρυνσης των ρύπων καθώς επίσης δεν θεωρείται αποτελεσματική στην απομάκρυνση των πολυφαινολών και χρωστικών ουσιών (ταννίνες) (Ζακούρα, 2014 ; Μπίλκα, 2009).

3.3.3. Αναερόβια επεξεργασία

Η μέθοδος της αναερόβιας επεξεργασίας (anaerobic treatment) θεωρείται κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι ιδιαίτερα μολυσμένα. Η αναερόβια επεξεργασία πραγματοποιείται με βακτήρια τα όποια δεν απαιτούν οξυγόνο για την απομάκρυνση και αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου από τα υγρά απόβλητα. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά της αναερόβιας διαδικασίας είναι ο αργός ρυθμός που απαιτεί για την αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου. Ο ρυθμός αυτός οφείλεται στο είδος των μικροοργανισμών και στην μεταβολική δραστηριότητα που παρουσιάζουν. Συγκρινόμενη η διαδικασία της αερόβιας με την αναερόβια επεξεργασία η δεύτερη παρουσιάζει κάποιες ευαισθησίες.

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την αναερόβια μέθοδο κερδίζει καθημερινά έδαφος, διότι επιτρέπει την ανάκτηση ποσότητας μεθανίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας. Ακόμα, κατά την αναερόβια επεξεργασία παράγονται μικρότερες ποσότητες ιλύος (λάσπης), που επίσης θεωρείται πολύ σημαντικό αφού όπως προαναφέρθηκε απαιτεί επιπλέον επεξεργασία για περεταίρω χρήση (Νασιούλα, 2010 ; Ζακούρα, 2014).



Σχήμα 22: Διαδικασία αναερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων
[Πηγή: http://www.mannvit.com/services/anaerobic-digestion/]

Η μέθοδος της αναερόβιας επεξεργασίας θεωρείται κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου διότι το ρυπαντικό φορτίο τους αποτελείται από οργανικές και διαλυτές ενώσεις (π.χ. σάκχαρα, πηκτίνη, κ.ά.). Ωστόσο, η παραγωγή του μεθανίου (methanogenesis) παρεμποδίζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Αυτό οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις COD και BOD_5 (πάνω από 7 g/L), στην παρουσία λιπαρών οξέων καθώς και πολυφαινολών με συνέπεια να προκαλείται αστάθεια στο μεταβολισμό των

μικροοργανισμών, οι οποίοι και αυτοί με την σειρά τους συμβάλλουν στη τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (Rozzi et al., 1996).

Στην περίπτωση που το φορτίο των υγρών αποβλήτων είτε οργανικό είτε ανόργανο δεν κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, τότε δίνεται η δυνατότητα η επεξεργασία να πραγματοποιηθεί σε εγκαταστάσεις αστικών λυμάτων. Επιπλέον, αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η επεξεργασία με την μέθοδο της ενεργούς ιλύος έχει δυνατότητες απομάκρυνσης COD και BOD_5 (έως και 80 – 85% του ολικού φορτίου, όμως αυτό είναι εφικτό μόνο στην περίπτωση που ο ρυθμός λειτουργίας είναι της τάξεως των 2-4 g/L ανά ημέρα (Rozzi et al., 1996).

3.4. ΆΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Διάφορες μέθοδοι που συμπεριλαμβάνουν την αποτοξικοποίηση και τον καθαρισμό έχουν ελεγχθεί για τη μερική ή ολική επεξεργασία των ΥΑΕ. Για παράδειγμα, σε μία μελέτη η μαγιά Yarrowia lipolytica ATCC 20255 χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία ΥΑΕ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μαγιά ήταν ικανή να μειώσει το COD κατά 80% στις 24h, και τη βιομάζα κατά 22,45 g/L, ενώ αποκτήθηκε το ένζυμο λιπάση σε έναν αντιδραστήρα ζύμωσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας απομακρύνθηκαν λίπη και έλαια, φαινόλες, και υδατάνθρακες.

Η ενζυματική απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων μικρού μοριακό βάρους και η χρήση καθαρής μικροβιακής πολυφαινολών – οξυδάσεις (Trametes versicolor laccasi) ελέγχθηκε σε άλλη μελέτη για την απομάκρυνση των φαινολών από τα ΥΑΕ. Παρόλο που τα δύο ενζυματικά συστήματα είχαν παρόμοια δραστικότητα έναντι του πολυμερισμού των φαινολών, η φλούδα της ελιάς είναι πιο ελκυστική απ’ ότι τα ΥΑΕ για πιθανές εφαρμογές. Αυτό οφείλεται στην τεράστια διαθεσιμότητα χαμηλού κόστους στα ελαιουργεία καθώς επίσης και στην ενζυματική δραστικότητα και ειδικότητα (Μπίλκα 2009 ; Γιαννιμπα, 2011)

3.5. ΧΡΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό με στόχο την παραγωγή αντιοξειδωτικών. Στο καρπό της ελιάς υπάρχουν φυσικοί αντιβακτηριδιακοί παράγοντες όπου κατά την διαδικασία της παραγωγής του ελαιολάδου εξάγονται στα απόβλητα αν και είναι σημαντικά συστατικά, αφού είναι φυσικά αντιοξειδωτικά που έχουν μεγάλη οικονομική αξία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ακατέργαστη πρώτη ύλη στη βιομηχανία. Επιστήμονες απέδειξαν ότι η παρουσία 1500 – 4000 mg/L πολυφαινολών στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου μπορεί να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για την παραγωγή αντιοξειδωτικών (Γιαννίμπα, 2011).

Ακόμα μια σημαντική έρευνα για την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων, δείχνει ότι περιέχουν 4,5 g/L ολικά στερεά, εκ των οποίων 1,5 g/L είναι ανόργανα άλατα, κυρίως καλιούχα, που μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως θρεπτικά συστατικά για την παραγωγή βιομάζας αλγών, πλούσιας σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (Sanchez et al., 2000).

Πίνακας 11: Χρήσεις των υποπροϊόντων των ελαιοτριβείων
[Πηγή: Μπίλκα, 2009]

Χρήση	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Λίπασμα (για τους ελαιώνες)	Εύκολη, άμεση εφαρμογή στο έδαφος.	Δυσοσμία. Ρύπανση υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα (πολλές χώρες έχουν θεσπίσει περιορισμούς στις ποσότητες που διαθέτουν, λόγω της υψηλής απαίτησης σε COD). Ζημιές στα ελαιόδενδρα (ιδίως στις ρίζες).
Δημιουργία κομπόστ & βιοαποκατάσταση	Υψηλής ποιότητας προϊόν, πλούσιο σε άζωτο.	Μεγάλη περίοδος ωρίμανσης. Χρειάζονται πρόσθετα μέτρα για να αποτραπεί η δυσοσμία.
Παραγωγή βιοαερίου	Αποδοτική μέθοδος.	Απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός. Υψηλό κόστος.
Ζωοτροφή	Χαμηλό κόστος.	Χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη. Έλλειψη λυσίνης. Υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη. Πικρή γεύση.
Καύσιμα, εμπορικός ξυλάνθρακας	Φιλικός προς το περιβάλλον και βιο-διασπόμενος.	Χαμηλή θερμαντική αξία.
Ανάκτηση ενέργειας (π.χ. ο πυρήνας χρησιμοποιείται ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας)	Υψηλή αποδοτικότητα (η θερμαντική αξία είναι 3.600 - 3.700 kcal/kg και η υγρασία 10-14%)	Ατμοσφαιρική ρύπανση (υπάρχει οριακή τιμή εκπομπών για τα βιο-καύσιμα στην Ιταλία, την Ισπανία και σύντομα στην Πορτογαλία. Τα όρια αυτά αναμένεται να περιορίσουν τη χρήση της ελαιοπυρήνας ως βιο-καύσιμο).

Όπως έχει προαναφερθεί κατά την επεξεργασία του ελαιολάδου απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα που παράγονται έχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Ο μεγαλύτερος αριθμός των μονάδων των ελαιοτριβείων εναποθέτουν τα απόβλητα τους στους τοπικούς βιολογικούς καθαρισμούς των περιοχών. Όμως οι μεγάλες ποσότητες αποβλήτων αυξάνουν το οικονομικό κόστος της διάθεσης τους αλλά παράλληλα δυσκολεύουν και την διαδικασία επεξεργασίας τους αφού αυξάνεται το ρυπαντικό φορτίο.

Κάθε μέθοδος επεξεργασία υγρών αποβλήτων χαρακτηρίζεται από τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που προσφέρει. Ωστόσο, η αποδοτικότητα είναι ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Συμφωνά με την ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε η καύση και η αεριοποίηση έχουν αποδοτικότητα μεταξύ 65-70%, η γρήγορη πυρόλυση 45- 60%, η αναερόβια χώνευση ή κομποστοποίηση 35-50% (Μπίλκα, 2009 ; Γιαννίμπα, 2011)

ΜΕΡΟΣ Β'

Διεξαγωγή πειράματος

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα από τα μείζονα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη αλλά ιδιαίτερα για τις μεσογειακές χώρες όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες ελαιολάδου (Daufin, 2001; Pizzichini & Russo, 2005; Fillaudeau et al., 2006; Mekonnen & Hoekstra, 2011). Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από τις όξινες τιμές του pH, το υψηλό οργανικό φορτίο καθώς και τις μεγάλες ποσότητες της λυματολάσπης, η οποία κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα (Dhaouadi & Marrot, 2008).

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων παράγονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των ελιών, σε διαφορετικά στάδια και σύμφωνα με το σύστημα παραγωγής ελαιολάδου είτε παραδοσιακό είτε διφασικό - τριφασικό φυγοκεντρικό (Gonçalves et al., 2009 ; Stoller & Bravi, 2010).

Σύμφωνα με την εκτίμηση του D'Annibale και των συνεργατών του (2004) τα υγρά απόβλητα που παράγονται στις εγκαταστάσεις των ελαιοτριβείων στη Μεσόγειο είναι περίπου 30 εκατομμύρια m^3. Ωστόσο, η σύνθεση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων παρουσιάζει διαφορές ανάλογα με την μεθοδολογία παραγωγής του ελαιολάδου, την ηλικία των δένδρων, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες (Paraskeva et al., 2007). Γενικά, για κάθε 100 κιλά ελαιοκαλλιέργειας παράγονται 100-120 κιλά υγρών αποβλήτων.

Το οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων αποτελείται από ουσίες όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα, πρωτεΐνες, λίπη και πολυφαινόλες. Τα απόβλητα περιέχουν υψηλή συγκέντρωση πολυφαινολών, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση βιοτοξικών φαινομένων στο φυσικό περιβάλλον. Μία τυπική σύνθεση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι: οργανική ύλη, η όποια καταλαμβάνει ποσοστό που κυμαίνεται από 4 έως 16% w/w (κατά βάρος), τα μέταλλα με ποσοστό από 1 έως 2% w/w καθώς και νερό το ποσοστό του οποίου κυμαίνεται από 83 έως 92% w/w (Di Giovacchino & Mascolo, 1988 ; Vlyssides et al., 1996 ; Gebreyohannes et al., 2015). Οι συνολικές φαινόλες είναι μεταξύ 10,6-17,2 g/lit, το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5) 45,5-68,7 g/lit και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) 85,7-158 g/lit (Di Giovacchino & Mascolo, 1988 ; Vlyssides et al., 1996).

Η παράνομη απόρριψη των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων χωρίς προεπεξεργασία προκαλεί μεγάλη ανησυχία ιδιαίτερα στις περιοχές της Μεσογείου, όπου υπάρχει και η μεγαλύτερη παραγωγή ελαιολάδου, διότι προκαλεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως ο ευτροφισμός, τα τοξικά φαινόμενα στην υδρόβια πανίδα, η φυτοτοξικότητα, η αισθητική υποβάθμιση, καθώς και κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις σε περιφερειακή κλίμακα (Roig et al., 2006 ; Gebreyohannes et al.,2015). Κατά το παρελθόν, έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες προκειμένου να βρεθεί μια αποτελεσματική μέθοδος υποβάθμισης του υψηλού οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

Για την προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές όπως αερόβια-αναερόβια επεξεργασία (Fountoulakis et al., 2002 ; Fadil et al., 2003 ; Bertin et al., 2004), ενζυματική κατάλυση (D'Annibale et al., 2000), κομποστοποίηση (Chatjipavlidis et al., 1996), υπερδιήθηση μεμβράνης (UF) σε συνδυασμό με τη φυγοκέντρηση (Turano et al., 2002) ή την οξείδωση UV/H_2O_2, προχωρημένες τεχνικές οξείδωσης χρησιμοποιώντας O_3/UV (Kestiog˘lu et al., 2005), φωτοκατάλυση (Chatzisymeon et al., 2009), αντίδραση fenton και ηλεκτροχημική οξείδωση (Kallel et al., 2009, Chatzisymeon et al., 2009).

Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα των προαναφερόμενων τεχνικών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι ότι δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε πραγματικές συνθήκες μονάδων παραγωγής ελαιολάδου. Λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς της χρήσης προηγμένων τεχνολογιών οξείδωσης για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, προτείνεται μια απλή μεθοδολογία βασισμένη στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του ολικού οργανικού φορτίου με χρήση TiO_2 ως φωτοκαταλύτη για την αποτελεσματική επεξεργασία τους.

4.2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Τα δείγματα των υγρών αποβλήτων συλλέχθηκαν από φυγοκεντρικό σύστημα δύο φάσεων, μονάδας παραγωγής ελαιολάδου, η οποία βρίσκεται στον Δήμο Πύργου που ανήκει στο Νομό Ηλείας της Δυτικής Ελλάδας. Μετά από τη συλλογή, τα δείγματα ψύχθηκαν μέχρι την επεξεργασία τους στο εργαστήριο. Το ακατέργαστο αυτό δείγμα υποβλήθηκε σε επεξεργασία με χρήση φίλτρων, 9 mesh και μέγεθος πόρων 2 mm. Τα δείγματα υγρών αποβλήτων στην συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν δύο φορές για δέκα λεπτά το καθένα, με ταχύτητα 3000 rpm. Οι εικόνες 11-16 δείχνουν την διαδικασία επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ώστε αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το πείραμα της φωτοκατάλυσης.

Εικόνα 11: Προετοιμασία δειγμάτων για επεξεργασία

Εικόνα 12:Προετοιμασία δειγμάτων για επεξεργασία

Εικόνα 13: Μάζα 0,10 gr φωτοκαταλύτη TiO_2

Εικόνα 14: Μάζα 0,50 gr φωτοκαταλύτη TiO_2

Εικόνα 15: Μάζα 0,80 gr φωτοκαταλύτη TiO_2

Εικόνα 16: Απεικόνιση προετοιμασίας δειγμάτων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου προς φωτοκατάλυση.

Στον πίνακα 12 παρουσιάζεται η ταυτότητα των δειγμάτων με την μάζα της σκόνης του φωτοκαταλύτη TiO_2 καθώς και ο όγκος των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε για κάθε δείγμα. Το εμπορικά διαθέσιμο TiO_2-Degussa P-25 χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης. Τα χαρακτηριστικά του Degussa P-25 είναι λόγος ανατάση προς ρουτίλιο 80:20, μέγεθος σωματιδίων 20 nm και ειδική επιφάνεια σωματιδίων 50 m^2 / g.

Πίνακας 12: Αναλογία μάζας προς όγκο των δειγμάτων που αναλύθηκαν

Αριθμός δείγματος	Ταυτότητα δείγματος	Μάζα TiO_2 (mg)	Όγκος υγρού αποβλήτου (ml)	Λόγος μάζας φωτοκαταλύτη/όγκο υγρού αποβλήτου (mg/ml)
1	OMW1	100	200	0.5
2	OMW2	500	200	2.5
3	OMW3	1500	200	7.5
4	OMW4	3000	200	15

Για την διεξαγωγή όλων των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας κυλινδρικός αντιδραστήρας (εικόνα 17), στον οποίο είχαν τοποθετηθεί περιμετρικά τέσσερις λάμπες μαύρου φωτός με ονομαστική ισχύ 4 Watt. Ωστόσο, όλη η συσκευή καλύφθηκε με έναν κυλινδρικό ανακλαστήρα αλουμινίου. Η ψύξη έγινε με ροή αέρα ο οποίος εισερχόταν στο σύστημα από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας έναν ανεμιστήρα. Στην συνέχεια για την πραγματοποίηση της συνεχής ανάδευσης των δειγμάτων που ήταν τοποθετημένα στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ένας μαγνητικός αναδευτήρας.

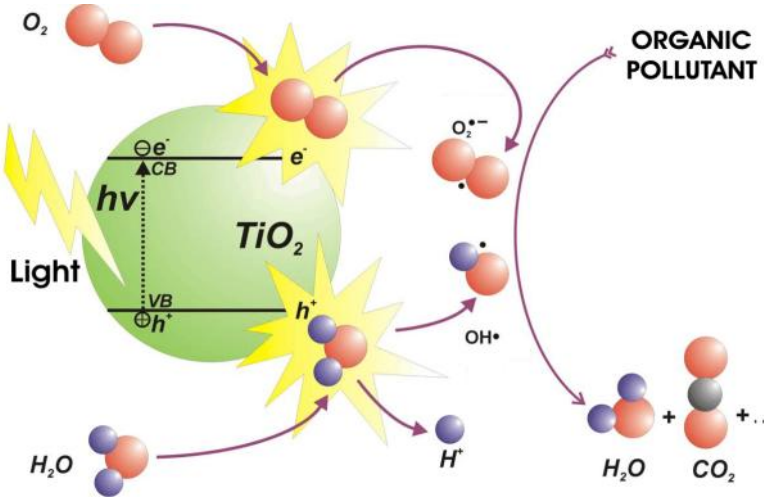
Εικόνα 17: Φωτοκαταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος

Η ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε με PMA-2100 UV-Photometer και υπολογίσθηκε ότι είναι ίση με 0,9 mWatt / cm^2. Στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν 200 ml δείγματος υγρών αποβλήτων και η ακτινοβολία εφαρμόστηκε για συνολικό χρονικό διάστημα 300 λεπτών. Η ανάλυση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) έγινε χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο (SM) 5310B (τυποποιημένες μέθοδοι για την εξέταση ύδατος και λυμάτων, American Water Works Association) (Eaton, 2005 ; Bekiari & Avramidis, 2014). Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας αναλυτή Shimadzu TOC (TOC-VCSH).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η απόφαση για την επιλογή του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη έγινε με γνώμονα ότι το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας πολύ γνωστός, χαμηλού κόστους, μη τοξικός φωτοκαταλύτης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αποδόμηση μεγάλης γκάμας ρυπαντών. Επιπλέον, μπορεί να εφαρμοσθεί με επιτυχία σε πολλούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα από έναν ανειδίκευτο εργαζόμενο σε μονάδα παραγωγής ελαιολάδου.

Η υψηλή απόδοση του TiO_2 για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε υδατικό διάλυμα υπό UV ακτινοβολία, η υψηλή σταθερότητα στο νερό και η μη τοξική απόκριση θεωρούνται από τα κύρια χαρακτηριστικά του. Επιπλέον, το TiO_2 είναι ένας οικονομικά αποδοτικός και πολύ αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης για την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών στο νερό και στον αέρα (Mahlambi, Ngila & Mamba, 2015 ; Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).



Σχήμα 23: Σχηματική παρουσίαση της παραγωγής ●OH μέσω φωτο-διέργεσης TiO_2 και αποικοδόμησης οργανικών ρύπων.
[Πηγή: Ibhadon & Fitzpatrick, 2013]

Οι ρίζες υδροξυλίου (●OH) έχουν την δυνατότητα να δημιουργηθούν από το νερό (H_2O) χρησιμοποιώντας TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Οι ενώσεις ●OH είναι πολύ δραστικές χημικές ουσίες με οξειδοαναγωγικό δυναμικό +2,8 Volt (έναντι ηλεκτροδίου υδρογόνου Nernst) και μπορούν να αντιδράσουν με τους οργανικούς ρύπους με σταθερά ταχύτητας αντίδρασης 10^7-10^{10} M^{-1} s^{-1}. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης των ριζών ●OH με τις οργανικές ενώσεις είναι το CO_2, το H_2O καθώς και τα ανόργανα άλατα (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013 ; Mahlambi et al., 2015).

Επίσης, λόγω του οξειδοαναγωγικού δυναμικού των ριζών υδροξυλίου (+2,8 Volt), αυτές παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα για την αποσύνθεση των

οργανικών ρύπων από άλλα οξειδωτικά όπως το O_3 (+2,07 Volt), το HOCl (+1,49 Volt) και το H_2O_2 (+1,78 Volt) τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού H_2O (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013 ; Mahlambi et al., 2015).

Η αποτελεσματικότητα των ημιαγωγών για τη φωτοενεργοποίηση είναι συνάρτηση της ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των κρυστάλλων τους. Ως συμπέρασμα η διέγερση των νανοκρυστάλλων TiO_2 απαιτεί ενέργεια η οποία θα κυμαίνεται πολύ κοντά στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) (ακτινοβολία με μήκος κύματος λ≤380 nm για ανατάση και μήκος κύματος λ≤400 nm για ρουτίλιο). Ωστόσο, αυτός ο περιορισμός θεωρείται ως το βασικό μειονέκτημα της χρήσης TiO_2 ως φωροκαταλύτη διότι μόνο το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην περιοχή UV (Xiaoyong Wu et all., 2013).

Με στόχο τον υπολογισμό του ρυθμού φωτο-αποδόμησης (R) του συνολικού οργανικού άνθρακα στα δείγματα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (TOC) χρησιμοποιείται η ακολουθεί σχέση:

$$R = \frac{C_O - C}{C_O} \qquad [1]$$

Όπου:

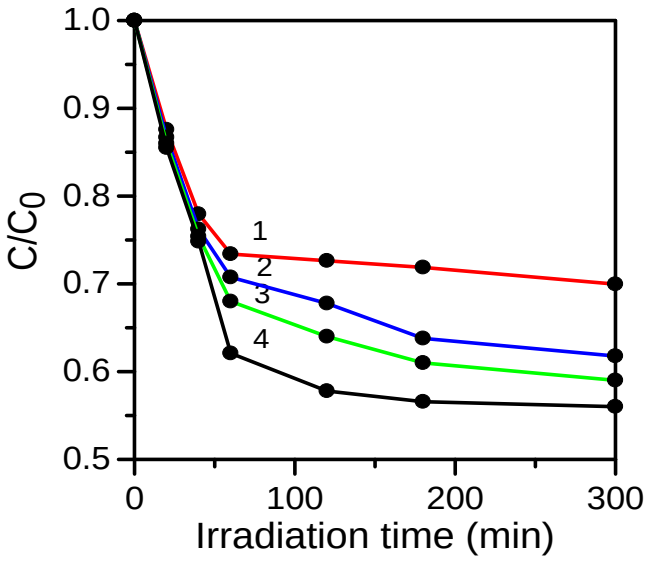
C_o: αρχική συγκέντρωση του TOC που μετράται σε διάλυμα

C: τελική συγκέντρωση του TOC μετά την εφαρμογή φωτοκατάλυσης.

Στη συνέχεια, δίνεται η δυνατότητα να υπολογιστεί η αποδοτικότητα αποδόμησης (E%) από την ακόλουθη σχέση:

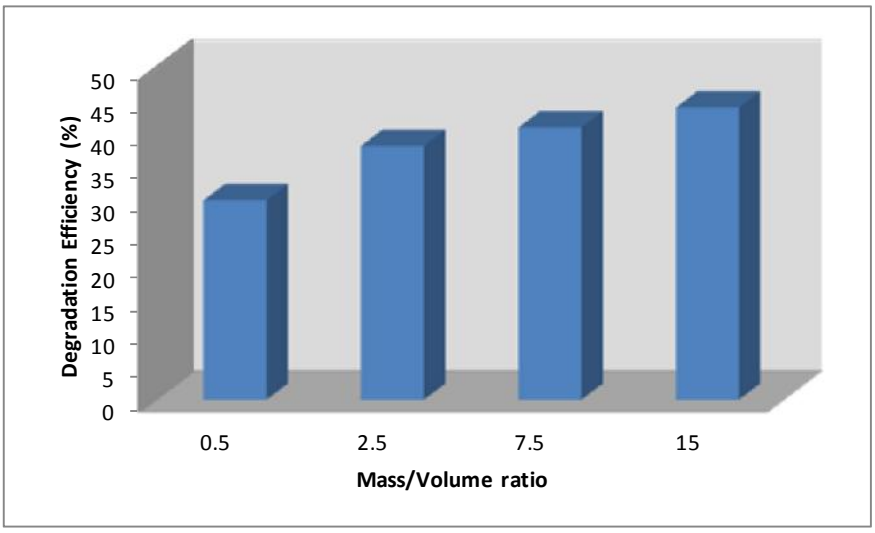
$$E\% = \left(\frac{C_O - C}{C_O}\right) * 100\% \qquad [2]$$

Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι η απόδοση του TiO_2, ως φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση του TOC, στα δείγματα σχετίζεται με τον χρόνο ακτινοβολίας και τη μάζα του χρησιμοποιούμενου υλικού. Συγκεκριμένα μετά από το πέρας των 150 λεπτών ακτινοβόλησης, τα δείγματα δεν έδειξαν κάποια διαφορά στην ταχύτητα φωτο-αποδόμησης του TOC (σχήμα 24).



Σχήμα 24: Ποσοστό αποδόμησης του TOC σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης.

Η μάζα του καταλύτη ως προς τον ολικό όγκο του δείγματος, υποδεικνύει ότι η μεγαλύτερη αναλογία μάζας / όγκου προκαλεί την αποτελεσματικότερη αποδόμηση του TOC μεταξύ όλων των μετρούμενων δειγμάτων (σχήμα 3).



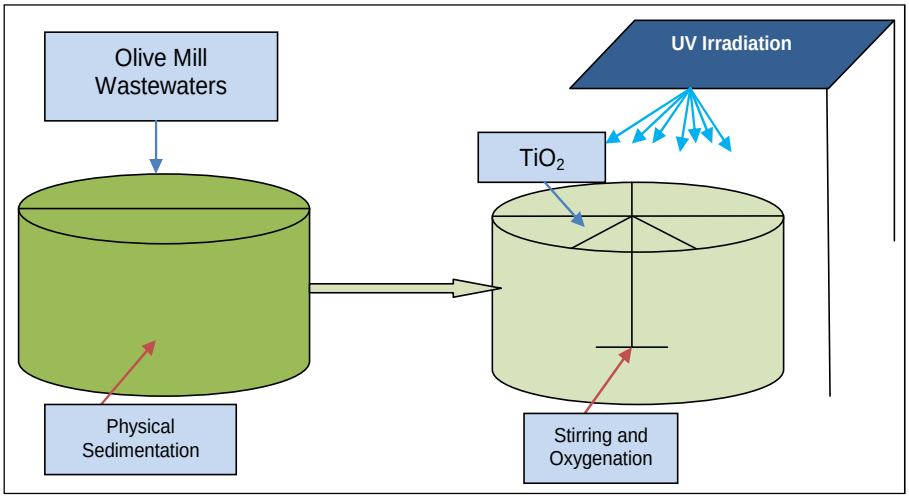
Σχήμα 25: Απόδοση αποικοδόμησης του καταλύτη μετά από 300 λεπτά ακτινοβόλησης σε σχέση με την αναλογία μάζας / όγκου**.**

Η υψηλή απόδοση αποδόμησης του TOC ανέρχεται σε ποσοστό 44% και πραγματοποιήθηκε στην υψηλότερη αναλογία μάζας / όγκου. Ωστόσο, η χαμηλότερη απόδοση 30%, εμφανίζεται στην χαμηλότερη αναλογία μάζας / όγκου. Τα αποτελέσματα αφορούν την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για χρονικό διάστημα 300 λεπτών (σχήματα 22, 25).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το TiO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί δίνοντας πολύ καλά αποτελέσματα σχετικά με την φωτοκαταλυτική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Η αποδόμηση του ολικού οργανικού φορτίου (TOC) των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι μεγαλύτερη (44%) όταν ο λόγος του φωτοκαταλύτη προς τον όγκο των υγρών αποβλήτων είναι 15. Μετά από την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για χρονικό διάστημα 150 λεπτών δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή του ρυθμού αποδόμησης του TOC.

Το TiO_2 Degussa P-25, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χαμηλού κόστους αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον υλικό για την επεξεργασία των λυμάτων που παράγονται σε ελαιουργείο. Η διαδικασία που προτείνεται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με την μέθοδο της φωτοκατάλυσης φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 4).



Σχήμα 26: Σχηματική απεικόνιση μιας οικονομικά αποδοτικής, αποτελεσματικής και εύκολης διαδικασίας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Σύμφωνα με το σχήμα 4 η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων περιλαμβάνει φυσική καθίζηση στην πρώτη δεξαμενή ώστε να καθιζάνουν τα βαριά στερεά σωματίδια και ένα δεύτερο στάδιο με μια δεξαμενή για ανάδευση, οξυγόνωση και φωτοκαταλυτική επεξεργασία με το TiO_2 Degussa P-25 υπό την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για το χρονικό διάστημα των 150 λεπτών.

Η οξυγόνωση μπορεί περαιτέρω να διευκολύνει τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του TOC εξαιτίας των παραγόμενων ενεργών ριζών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) (Zhao et al., 2014).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

Αλεξάκης Α. Σ., 2003, Το ελαιόλαδο και η παραγωγή του, Εκδόσεις Σιδέρη Μιχάλη, Αθήνα.

Βορεάδου Α., 1993, Επιπτώσεις Υγρών Αποβλήτων των Ελαιουργείων στα οικοσυστήματα των τρεχούμενων νερών της Κρήτης, Τμήμα Βιολογίας, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Κρήτης-, Διδακτορική Διατριβή Ηράκλειο.

Βορεάδου Κ. 1994, Υγρά απόβλητα των ελαιουργείων – Σημερινή διαχείριση των αποβλήτων και προοπτικές για το μέλλον. Πρακτικά Διεθνούς Διημερίδας- Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων, Εκδόσεις Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Αθήνα

Γιαννίμπα Ε., 2011, Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και διαχείριση απόβλητων ελαιοτριβείου. Μελέτη περίπτωσης ελαιοτριβείου στο Νόμο Ηλείας, Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας, Πτυχιακή Εργασία, Πάτρα

Ζακούρα, 2014, Ανάπτυξη ταχύρυθμου αναερόβιου συστήματος αξιοποίησης απόβλητων ελαιοτριβείου, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πάτρα.

Κοψαχείλης Α., 2009, Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (pabr) και κλασματοποίηση των εκροών, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης, Πάτρα

Καρύδη Χ.*,1983,* Αγροτικά *της* Κρήτης παλιά *και* σύγχρονα*, Εκδόσεις Εκπολιτιστικός Λαογραφικός Σύλλογος Οροπεδίου* Λασιθίου*,* Λασίθι

Κουρέση Ε., 2008, Συνεισφορά εντός κοίτης αποθέσεων κατσίγαρου στην ποιότητα του ποταμού Ευρώτα, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Μπαλατσούρας, Γ, 1986, Ελαιόλαδο – Σπορέλαια – Λίπη, Εκδόσεις Καραμπερόπουλος Α.Ε., Αθήνα.

Μπαλατσούρας Γ., 1994, Το ελαιόδεντρο. Εκδόσεις Πελεκάνος, Αθήνα

Νασιούλα Χ., 2010, Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιοκάρπου, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, μεταπτυχιακή διατριβή Ειδίκευσης, Αθήνα

Ντόλια Σ., 2006, Διαχείριση απόβλητων ελαιουργείων, Ανασκόπηση Ερευνών και Προβλήματα, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Διατριβή, Αθήνα

Οιχαλιώτης, Κ. και Ζερβάκης, Γ., 1999, Τα απόβλητα και παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων δύο και τριών φάσεων: Μια αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης, Ελιά & Ελαιόλαδο, 14, p.52-59.

Ποντίκης Α.Κ., 2000, Ειδική Δεντροκομία Ελαιοκομίας, Τρίτος Τόμος, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα

Σηφουνάκης, Ν., 1994, Βιομηχανικά κτίρια στη Λέσβο: Ελαιοτριβεία - Σαπωνοποιεία, 2η Έκδοση. Εκδόσεις Καστανιώτη, Αθήνα.

Τσουγκαράκης Δ., 1990, Η Βυζαντινή Κρήτη, Εκδόσεις Προμηθευτής Δωρικός, Αθήνα
Ψιλάκης Ν., Ψιλάκη Μ. και Καστανάς Η., 1999, Το ελαιόλαδο, Εκδόσεις Καρμάνωρ, Ηράκλειο Κρήτης

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Bertin L., Berselli S., Fava F., Petrangeli-Papini M. and Marchetti L., 2004, Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and ‘‘Manville” silica beads, Water Research, 38, 3167–3178.

Bekiari V. and Avramidis P. (2014), Data quality in water analysis: validation of combustion-infrared and combustion-chemiluminescence methods for the simultaneous determination of Total Organic Carbon (TOC) and Total Nitrogen (TN), International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 94, 65-76,

Brenes M., García A., García P., Rios, J. J. and Garrido A., 1993, Phenolic compounds in Spanish olive oils, Journal of Agricultural Food and Chemistry, 47, p.3535-3540.

Brinck, J., Jönsson, A. S., Jönsson, B. and Lindau, J., 1998, Influence of the pH on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes by fatty acid, Journal of Membrane Sciences, 164, p.187 – 194.

Boskou D., 1996. In: Boskou D (ed), History and characteristics of the olive tree. Olive oil: chemistry and technology, AOCS Press, Champaign, Illinois, p.1–11.

Casani S., Rouhany M. and Knøchel S., 2005, A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry, Water Research, 39, 1134–1146.

Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bordiu A., Dupuy de Lome, E. and Murillo, J. M., 1996. Land treatment of Olive Mill Wastewater, International Biodeterioration and Biodegradation, p.215-225.

Chatzisymeon E., Xekoukoulotakis N.P. and Mantzavinos D., 2009, Determination of key operating conditions for the photocatalytic treatment of olive mill wastewaters, Catalysis Today, 144, 143–148.

Chatzisymeon E., Dimou A., Mantzavinos D., and Katsaounis A., 2009, Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO_2 anode, Journal of Hazardous Materials,167, 268–274.

Chatjipavlidis I., Antonakou M., Demou D., Flouri F. and Balis C., 1996, Bio-fertilization of olive oil mills liquid wastes. The pilot plant in Messinia, Greece, International Biodeterioration & Biodegradation, 38, 183–187.

Davaras, K., 1976, Guide to Cretan Antiquities, Noyes Press, NJ, p.xiv, 370

Dabert P., Delgenes R., Moletta R. and Godon, J. J., 2002, Contribution of molecular microbiology to the study in water pollution removal of microbial community dynamics, Review in Environmental Sciences and Biotechnology, 1, p.39-49.

Dangel A. R., Austraukis D. and Palmateer, J., 1995, Fatty Acid Separation from Hydrolyzer Wastewater by Ultrafiltration˝, Environmental Progress, 14(1), p.65-68.

Daufin G., Escudier J.P., Carrère H., Bérot S., Fillaudeau L. and Decloux M., 2001, Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry, Food and Bioproducts Processing, 79, 89–102.

Di Giovacchino, L., 2000. In: Hardwood, J. and Aparicio, R. (eds), Technological aspects. Handbook of olive oil. Analysis and properties, Aspen Publications, p.17–59.

Di Giovacchino L. and Mascolo A., 1988, Incidenza delle techniche operative nell, estrazione dell, olio dale olive con il sistema continuo, Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, 65, 283-289

Dhaouadi H. and Marrot B., 2008, Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances, Chemical Engineering Journal, 145, 225–231.

Drouiche M., Le Mignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A. and Mameri N. 2004, A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining OF and UV/H_2O_2 techniques, Desalination, 169, 81–88

Drysdale G. D., Kasan H. C. and Bux F., 1999, Denitrification by heterotrophic bacteria during activated sludge treatment˝, Water SA, 25(3), p.357-362.

D'Annibale A., Ricci M., Quaratino D., Federici F. and Fenice M., 2004, Panus tigrinus efficiently removes phenols, color and organic load from olive-mill wastewater, Research in Microbiology, 155, 596–603

D'Annibale A., Stazi S.R., Vinciguerra V. and Giovannozzi Sermanni G., 2000, Oxirane-immobilized Lentinula edodes laccase: stability and phenolics removal efficiency in olive mill wastewater, Journal of Biotechnology, 77, 265–273.

Eaton A. D., 2005, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, ed. (Washington DC, APHA-AWWA-WEF).

Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A. and Borja R., 2003, Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry, Int. Biodeterior, Biodegradation, 51, 37–41.

Fiestas Ros de Ursinos, J. A., and Borja-Padilla, R., 1992, Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain, Grasas y Aceites, 43 (2), p.101–106 (in Spanish).

Fillaudeau L., Blanpain-Avet P. and Daufin G., 2006, Water, wastewater and waste management in brewing industries, Journal of Cleaner Production, 14, 463-471.

Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G. and Lyberatos G. (2002), Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus Pleurotus ostreatus, Water Research, 36, 4735–4744.

Gebreyohannes A.Y., Curcio E., Poerio T., Mazzei R., Di Profio G., Drioli E. and Giorno L., 2015, Treatment of olive mill wastewater by forward osmosis, Separation and Purification Technology, 147, 292–302.

Gonçalves C., Lopes M., Ferreira J.P. and Belo I., 2009, Biological treatment of olive mill wastewater by non-conventional yeasts, Bioresource Technology, 100, 3759–3763.

Hamdi M. and Ellouz R., 1992, Use of Aspergillus niger to improve filtration of olive mill wastewaters˝, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 53(2), p.195–200.

Ibhadon A.O. and Fitzpatrick P., 2013, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Catalysts, 3, 189-218.

Isager S. and Skydsgaard J. E., 1995, Ancient Greek agriculture, 2nd edn., Routledge, London, UK, p. x, 234.

Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karvouni G., 1996, Olive oil Waste treatment with the use of an electrolysis system˝. In: Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, 16-18/10/1996, IAWQ Greek National Committee, Athens, Greece, p.840-843.

IOOC, 2004. International olive oil council, Trade standard applying to table olives. Resolution No. RES-2/91-IV/04.

Kallel M., Belaid C., Boussahel R., Ksibi M., Montiel A. and Elleuch B., 2009, Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide, Journal of Hazardous Materials,163, 550–554

Kestiog˘lu K., Yonar T. and Azbar N., 2005, Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), Process Biochemistry, 40, 2409–2416.

Kiourellis, A., 2005, I Tehnologia Paragogis Elaioladou sti Lesvo kata tin Arhaiotita. (The Technology of Olive Oil Production in the Island of Lesvos in Antiquity), Prefecture of Lesvos, p.148.

Lacko N., Bux F. and Kasan H. C., 1999, Survey of filamentous bacteria in activated sludge plants in KwaZulu-Natal, Water SA, 25(1), p.63-68.

Lemmer H., Griebe T. and Flemming, H. C., 1996, Ökologie der Abwasserorganismen, Springer Verlag Berlin Heidelberg, p.313.

Mahlambi M.M., Ngila C.J. and Mamba B.B., 2015, Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review, Journal of Nanomaterials, Article ID 790173, P.29

Melena J., 1983, Olive oil in the Mycenaean tablets, Minos, 18, p.99.

Tsagaraki E., Lazarides H. N. and Petrotos K. B. 2006, Olive Mill Wastewater Treatment, In: Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry, Springer US edition, p.133-157.

Mekonnen M.M. and Hoekstra A.Y., 2011, The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products, Hydrology and Earth System Sciences, 15, 1577–1600.

Paraskeva C.A., Papadakis V.G., Tsarouchi E., Kanellopoulou D.G. and Koutsoukos P.G., 2007, Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, Desalination, 213, 218–229.

Perez J., de La Rubia T., Hamman O. B. and Martinez J., 1998, Phanerochaete flavido-alba laccase induction and modification of manganese peroxidase isoenzyme pattern in decolorized olive oil mill wastewaters, Applied and Environmental Microbiology, 64, p.2726–2729.

Pizzichini M. and Russo C., 2005, Process for Recovering the Components of Olive Mill Wastewater with Membrane Technologies, Google Patents.

Roig A., Cayuela M.L. and Sánchez-Monedero M.A., 2006, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, Waste Management, 26, 960–969.

Rozzi A. and Malpei F., 1996, Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents, International Biodeterioration and Biodegradation, p.135-144.

Sánchez A. H., Rejano L., Montano A. and de Catro A., 2000, Utilization at high pH of starter cultures of lactobacilli for Spanish-style green olive fermentation, International Journal of Food Microbiology, 67, p.115 –122.

Stoller M. and Bravi M., 2010, Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation waste water streams: some case studies, Desalination, 250, 578–582.

Schlegel H. G., 1992, Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, Siebte Auflage, p.634.

Tsagaraki E. and Lazarides H., 2010, Fouling analysis and performance of tubular ultrafiltration on pretreated olive mill waste water, Food Bioprocess Technology, 1–9.

Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabrò V. and Iorio G., 2002, An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, Journal of Membrane Science, 209, 519–531

Vlyssides A.G., Bouranis D.L., Loizidou M. and Karvouni G., 1996, Study of a demonstration plant for the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue, Bioresource Technology, 56, 187-193.

Xiaoyong Wu, Shu Yin, and others, 2013, UV, visible and near-infrared lights induced NOx destruction activity of (Yb,Er)-$NaYF_4$/C-TiO_2 composite, Scientific Reports, 3, 2918.

Zervakis G. and Balis C., 1991, Pleurotus species of Greece: An evaluation of their morphological and physiological characteristics, In: Science and cultivation of Edible Fungi, Maher (ed), p.537-544. Balkena, Rotterdam.

Zhao C., Pelaez M., Dionysiou D. D., Pillai, S. C., Byrne, J. A. and O'Shea K. E., 2014, UV and Visible Light Activated TiO_2 Photocatalysis of 6-Hydroxymethyl Uracil, a Model Compound for the Potent Cyanotoxin Cylindrospermopsin, Catalysis Today, 224, 70−76.

Ιστότοποι

Καπελλάκης Ι., 2015, Εφαρμογή υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων για επεξεργασία, λίπανση και Άρδευση σε ελαιώνες (Ε.Λ.ΑΙΟ.Ν.Α.Σ.) http://science.agrigate.gr/2015-11-19-11-28-46/
Η ιστορία του ελαιολάδου https://olivestories.eu/el/%CE%BD%CE%AD%CE%B1/

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

OLIVE MILL WASTEWATERS TOTAL ORGANIC CARBON DEGRADATION USING TIO_2 NANOPARTICLES

15th International Conference on Environmental Science and Technology
Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017

Olive Mill Wastewaters Total Organic Carbon Degradation using TiO_2 Nanoparticles

ILIOPOULOS I.[1], KOURKOUTA E.[1], BEKIARI V.[2], STATHATOS E.[3], PANAGOPOULOS G.[1] and PANAGIOTARAS D.[1,*]

[1]Department of Mechanical Engineering, Technological Educational Institute (TEI) of Western Greece, 263 34 Patras, Greece.
[2]Department of Fisheries & Aquaculture Technology, Technological Educational Institute (TEI) of Western Greece, Messolonghi, Nea Ktiria, 302 00 Messolonghi, Greece.
[3]Department of Electrical Engineering, Technological Educational Institute (TEI) of Western Greece, 263 34 Patras, Greece.

*corresponding author:
e-mail: sakpanag@teiwest.gr

Abstract
Olive mill wastewaters (OMW) constitute an important pollution factor for the olive oil-producing regions but also a significant problem to be solved for the agricultural industry. The main reason is the large wastes amounts produced in relatively small time interval, which should be processed with safety for the environment.
Because of the high organic content, it is imperative to use Advanced Oxidation Technologies in order to reduce the organic load of these wastewaters.
We used TiO_2 nanopowder (Degussa P-25) as a low cost, low toxicity and effective photocatalyst for the degradation of the organic load of the wastewaters in an olive oil production facility at the prefecture of Ileia Western Greece. The treatment of OMW showed that the Total Organic Carbon (TOC) can be reduced over 44% after 300 minutes under UV irradiation. In addition we studied the effect of the TiO_2 mass in respect to the total volume ratio of OMW as a critical factor for the effective degradation of the TOC. The sample with a mass/volume = 15 mg/ml shows the highest photocatalytic decomposition efficiency (44%) in comparison to the mass/volume = 0.5 mg/ml which shows a 30% efficiency after 300 minutes of UV exposure.
This easy-going treatment technology, aim to transform resistant organic molecules into others which could be further biodegraded in the natural environment.

Keywords: Olive Mills Wastewater, Photocatalysis, TiO_2 nanopowder.

1. Introduction

Olive mill wastewaters (OMW) are of the major environmental problems in Mediterranean countries where large quantities of olive oil are produced (1-5). The acidic pH values, the high organic load and the large quantities are the major characteristics that constitute olive mills wastewaters, hazardous wastes (6).

The OMW produced during the treatment of the olives, in different stages, in traditional, and/or two-three phase centrifugal systems (7-8). An estimation of the OMW produced under these facilities in the Mediterranean is about 30 million m^3 (9). However, the composition of the OMW exhibits variations in regard to the methodology of the oil extraction, the age of the trees, the soil characteristics and other environmental factors (10).

In general, for each 100 kilos of olive-crop, 100-120 kilos of humid wastes are produced.
The substantial high organic load constitutes by substances like sugars, organic acids, amino-acids, proteins, fats and polyphenols. Wastes contain high concentration of polyphenols, which may cause the appearance of bio-toxic phenomena in the natural environment.

A typical composition of the OMW is organic matter of about 4-16 %wt, minerals 1-2 %wt and water 83-92 %wt (11-13). Total phenols are between 10.6-17.2 g/l, BOD_5 45.5-68.7 g/l and COD 85.7-158 g/l (11-12).

The illegal discharge of the OMW without pretreatment is of a major concern in oils produced countries in the Mediterranean region and causes a lot of environmental problems such as eutrophication, toxic phenomena to the aquatic fauna, phytotoxicity, aesthetic degradation, as well as socioeconomic impacts in a regional scale (13-15). During the past, much research has been conducted in order to achieve an efficient degradation method of the high organic load of the OMW.

These methodologies used various techniques such as the aerobic-anaerobic treatment (16-18), enzymatic catalysis (19), composting (20), membrane ultra-filtration (UF) combined with centrifugation (21) or UV/H_2O_2 oxidation (22), advance oxidation using O_3/UV (23), photocatalysis (24), Fenton and electrochemical oxidation (25, 26).

However, a major disadvantage of the above mention techniques is the up-scaling application, and their use in real conditions olive oil production units.

Table 1. Mass to volume ratio of the samples analyzed

Sample Number	Sample ID	Mass TiO_2 (mg)	Volume Wastewater (ml)	Mass/Volume (mg/ml)
1	OMW1	100	200	0.5
2	OMW2	500	200	2.5
3	OMW3	1500	200	7.5
4	OMW4	3000	200	15

Taking into consideration the limitations of the use of advance oxidation technologies for OMW in large scale applications, we propose a simple methodology based on the photocatalytic degradation of the total organic load using TiO_2 as the photocatalyst for OMW effective treatment.

2. Methodology, Results and Discussion

2.1. Materials and Methodology

Samples were collected from a two phase centrifugal system, oil production facility, located in Pyrgos municipality, Ileia prefecture Western Greece. After collection, the samples were deep frozen until their treatment to the laboratory. The raw sample was processed to a 9 mesh, 2 mm pore size strainer (Fig. 1). The wastewater was then centrifuged two times (10 minutes each) using a speed of 3000 r/min. Aliquots of the sample were used for the photocatalysis.

Figure 1. Photographs showing the treatment of the samples analyzed.

In Table 1 we present the samples identification and the mass of TiO_2 nanopowder and volume of sample used. Commercially available TiO_2 -Degussa P-25 was used as the photocatalyst. The Degussa P-25 characteristics are anatase to rutile ratio 80:20, particle size 20 nm and particle specific area 50 m^2/g.

A cylindrical reactor was used in all experiments (Fig. 2). Four black light fluorescent tubes of 4 W each nominal power, were placed around the reactor. The whole construction was covered with a cylindrical aluminum reflector. Cooling was achieved by air flow from below the reactor using a ventilator. Continuously stirring of the samples in the reactor was achieved with a magnetic stirrer.

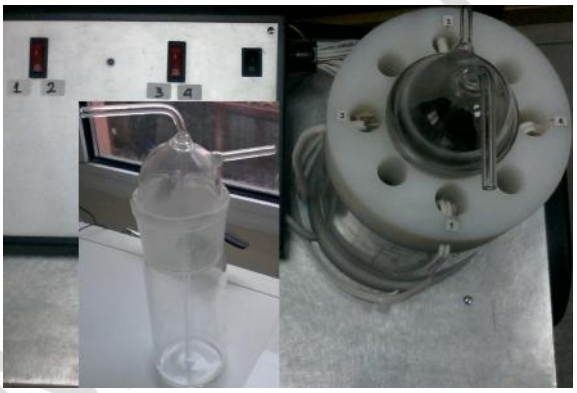


Figure 2. Photographs showing the photocatalytic system used.

The intensity of radiation was measured with a Solar Light PMA-2100 UV-Photometer and found equal with 0.9 mW/cm^2. The reactor was filled with 200 ml of the sample and the irradiation applied for a total of 300 minutes. TOC analysis was performed using the Combustion-Infrared method, Standard Method (SM) 5310B (Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, American Water Works Association) (27, 28). All analyses were carried out using a Shimadzu TOC analyzer (TOC-VCSH).

2.2. Results and Discussion

The use of TiO_2 powder as the photocatalyst was decided because titanium dioxide is a well-known low cost nontoxic photocatalyst for a variety of pollutants. Also it can be used with success in many photocatalytic cycles and can be easily handled by an unskilled worker in an oil production unit. The high efficiency of TiO_2 to produce hydroxyl radicals in solution under UV light illumination, the high stability in water and the nontoxic response are major characteristics. In addition TiO_2 is a cost efficient and very effective photocatalyst for the decomposition of organic substances in water and air (Fig. 3; 29, 30).

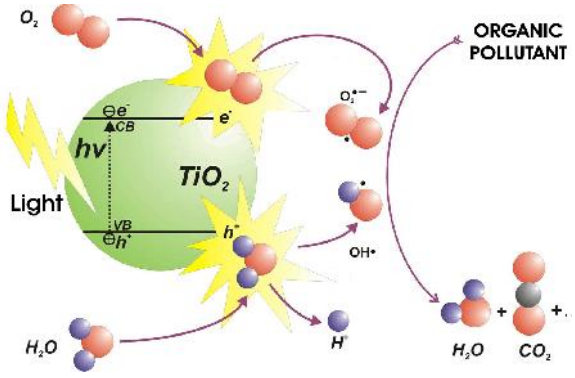


Figure 3. Schematic presentation of ●OH generation through TiO_2 photoexcitation and organic pollutants degradation (adopted from 30).

Hydroxyl radicals (●OH) can be generated from water using TiO_2 as a photocatalyst. The ●OH compounds are very reactive chemicals with a redox potential of +2.8 V (vs. Nernst Hydrogen Electrode) and they can react with the organic pollutants with a 10^7-10^{10} M^{-1} s^{-1} constant reaction rate. The end product of the reaction of the ●OH radicals with the organic compounds are CO_2, H_2O and inorganic salts (29, 30). Because of hydroxyl radicals' high redox potential (+2.8 V), they are more effective for the decomposition of organic pollutants than other oxidants like O_3 (+2.07 V), HOCl (+1.49 V) and H_2O_2 (+1.78 V) used for water purification and disinfection (29, 30).

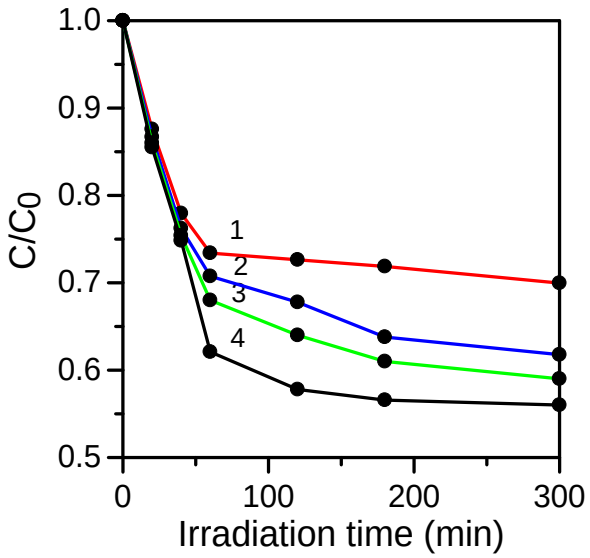


Figure 4. Decomposition rate of TOC in relation to the irradiation time.

The effectiveness of semiconductors for photoactivation is a function of the energy required for the excitation of their crystals. For TiO_2 in the anatase form this energy must be higher than the E_g=3.2 eV and for the rutile higher than E_g=3.0 eV. As a conclusion TiO_2 nanocrystals excitation requires energy in the near UV region (radiation with λ≤380 nm for anatase and λ≤400 nm for rutile). This limitation is a major disadvantage of the use of TiO_2 as a photocatalyst because only 5% of the solar light radiation is in the UV region (31).

In order to estimate the photo-degradation rate (R) of the TOC we employ the following equation:

$R = (C_o\text{-}C)/C_o$

Where C_o is the initial concentration of the pollutant measured in solution and C is the final concentration after irradiation with UV light. Then we can calculate the degradation efficiency (E%) as:

$E\% = [(C_o\text{-}C)/C_o] \times 100\%$

Our experiments reviled that the photocatalytic efficiency of the TiO_2 used for the degradation of the TOC in the samples analyzed is related to the time of irradiation and the mass of the material used. In particular after more than 150 minutes of illumination all the samples showed no difference in the photo-degradation rate of TOC (Fig. 4).

The mass of the catalyst to the total volume of the sample, indicates that the higher mass/volume ratio causes the most efficient degradation of the TOC among all measured samples (Fig. 5).

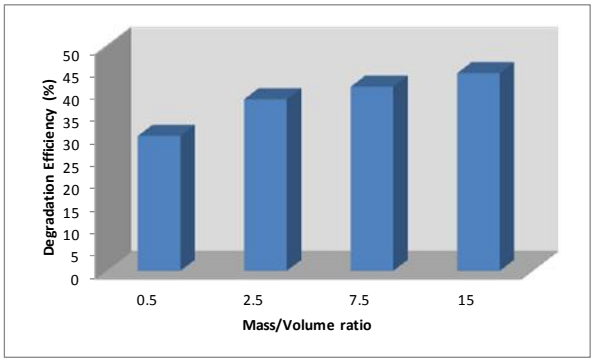


Figure 5. Degradation efficiency of the catalyst after 300 min of irradiation with respect to the mass/volume ratio.

High TOC decomposition efficiency 44% is apparent when we use the higher mass/volume ratio while the lowest mass/volume ratio shows a degradation efficiency of 30% after 300 min of illumination (Fig. 5). Higher mass/volume ratio could be used and repetition measurements could be helpful.

3. Conclusions

The data presented here show that TiO_2 can be efficiently used for the photocatalytic treatment of Olive Mills Wastewaters. The degradation efficiency of the photocatalyst used for the decomposition of the

Total Organic Carbon of the samples is accelerated when high mass TiO_2/volume sample ratios have been used. After 150 minutes of UV irradiation there is no change of the decomposition rate of TOC.

Degussa P-25 can be used as a low cost, efficient and environmental friendly material for the treatment of the olive mills wastewaters generated in an olive oil production facility. The procedure we propose for an easy going process is illustrated in figure 6. To this perspective, the OMW treatment includes physical sedimentation in the first concrete tank in order for the heavy solid particles to precipitate and a second step with stirring, oxygenation and photocatalytic treatment with Degussa P-25 under UV illumination for 150 minutes.

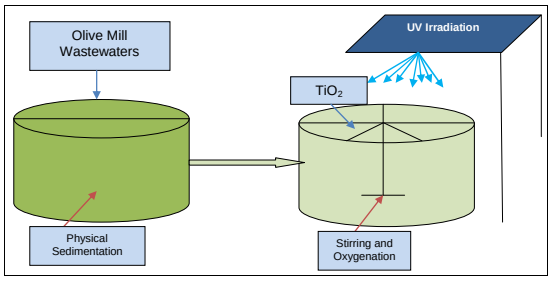


Figure 6. Shematic illustration of a cost effective, efficient and easy going procedure for OMW treatment.

Oxygenation can further facilitate the TOC photocatalytic degradation because of the major reactive oxygen species (ROS) produced (32).

References

[1] Fillaudeau L., Blanpain-Avet P. and Daufin G. (2006), Water, wastewater and waste management in brewing industries, *Journal of Cleaner Production*, **14**, 463-471.

[2] Mekonnen M.M. and Hoekstra A.Y. (2011), The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products, *Hydrology and Earth System Sciences*, **15**, 1577–1600.

[3] Casani S., Rouhany M. and Knøchel S. (2005), A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry, *Water Research*, **39**, 1134–1146.

[4] Daufin G., Escudier J.P., Carrère H., Bérot S., Fillaudeau L. and Decloux M. (2001), Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry, *Food and Bioproducts Processing*, **79**, 89–102.

[5] Pizzichini M. and Russo C. (2005), Process for Recovering the Components of Olive Mill Wastewater with Membrane Technologies, Google Patents.

[6] Dhaouadi H. and Marrot B. (2008), Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances, *Chemical Engineering Journal*, **145**, 225–231.

[7] Gonçalves C., Lopes M., Ferreira J.P. and Belo I. (2009), Biological treatment of olive mill wastewater by non-conventional yeasts, *Bioresource Technology*, **100**, 3759–3763.

[8] Stoller M. and Bravi M. (2010), Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation waste water streams: some case studies, *Desalination*, **250**, 578–582.

[9] D'Annibale A., Ricci M., Quaratino D., Federici F. and Fenice M. (2004), Panus tigrinus efficiently removes phenols, color and organic load from olive-mill wastewater, *Research in Microbiology*, **155**, 596–603.

[10] Paraskeva C.A., Papadakis V.G., Tsarouchi E., Kanellopoulou D.G. and Koutsoukos P.G. (2007), Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, *Desalination*, **213**, 218–229.

[11] Vlyssides A.G., Bouranis D.L., Loizidou M. and Karvouni G. (1996), Study of a demonstration plant for the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue, *Bioresource Technology*, **56**, 187-193.

[12] Di Giovacchino L. and Mascolo A. (1988), Incidenza delle techniche operative nell, estrazione dell, olio dale olive con il sistema continuo, *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, **65**, 283-289.

[13] Gebreyohannes A.Y., Curcio E., Poerio T., Mazzei R., Di Profio G., Drioli E. and Giorno L. (2015), Treatment of olive mill wastewater by forward osmosis, *Separation and Purification Technology*, **147**, 292–302.

[14] Roig A., Cayuela M.L. and Sánchez-Monedero M.A. (2006), An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Management*, **26**, 960–969.

[15] Tsagaraki E. and Lazarides H. (2010), Fouling analysis and performance of tubular ultrafiltration on pretreated olive mill waste water, *Food Bioprocess Technology*, 1–9.

[16] Bertin L., Berselli S., Fava F., Petrangeli-Papini M. and Marchetti L.(2004), Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and ‘‘Manville” silica beads, *Water Research*, **38**, 3167–3178.

[17] Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A. and Borja R. (2003), Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil

industry, Int. Biodeterior, *Biodegradation*, **51**, 37–41.

[18] Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G. and Lyberatos G. (2002), Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus Pleurotus ostreatus, *Water Research*, **36**, 4735–4744.

[19] D'Annibale A., Stazi S.R., Vinciguerra V. and Giovannozzi Sermanni G. (2000), Oxirane-immobilized *Lentinula* edodes laccase: stability and phenolics removal efficiency in olive mill wastewater, *Journal of Biotechnology*, **77**, 265–273.

[20] Chatjipavlidis I., Antonakou M., Demou D., Flouri F. and Balis C. (1996), Bio-fertilization of olive oil mills liquid wastes. The pilot plant in Messinia, Greece, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **38**, 183–187.

[21] Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabrò V. and Iorio G. (2002), An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science*, **209**, 519–531.

[22] Drouiche M., Le Mignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A. and Mameri N. (2004), A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining OF and UV/H_2O_2 techniques, *Desalination*, **169,** 81–88.

[23] Kestiog˘lu K., Yonar T. and Azbar N. (2005), Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry*, **40**, 2409–2416.

[24] Chatzisymeon E., Xekoukoulotakis N.P. and Mantzavinos D. (2009), Determination of key operating conditions for the photocatalytic treatment of olive mill wastewaters, *Catalysis Today*, **144**, 143–148.

[25] Kallel M., Belaid C., Boussahel R., Ksibi M., Montiel A. and Elleuch B. (2009), Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials*,**163**, 550–554.

[26] Chatzisymeon E., Dimou A., Mantzavinos D., and Katsaounis A. (2009), Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO_2 anode, *Journal of Hazardous Materials*,**167**, 268–274.

[27] Eaton A. D. (2005), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*, ed. (Washington DC, APHA-AWWA-WEF).

[28] Bekiari V. and Avramidis P. (2014), Data quality in water analysis: validation of combustion-infrared and combustion-chemiluminescence methods for the simultaneous determination of Total Organic Carbon (TOC) and Total Nitrogen (TN), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **94**, 65-76,

[29] Mahlambi M.M., Ngila C.J. and Mamba B.B. (2015), Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 790173, 29 pages.

[30] Ibhadon A.O. and Fitzpatrick P. (2013), Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, **3**, 189-218.

[31] Xiaoyong Wu, Shu Yin, and others (2013), UV, visible and near-infrared lights induced NOx destruction activity of (Yb,Er)-$NaYF_4$/C-TiO_2 composite, *Scientific Reports*, **3**, 2918.

[32] Zhao C., Pelaez M., Dionysiou D. D., Pillai, S. C., Byrne, J. A. and O'Shea K. E. (2014) UV and Visible Light Activated TiO_2 Photocatalysis of 6-Hydroxymethyl Uracil, a Model Compound for the Potent Cyanotoxin Cylindrospermopsin, *Catalysis Today*, **224**, 70−76.

Dr. Dionisios Panagiotaras

Από: cest@gnest.org
Αποστολή: Τρίτη, 25 Απριλίου 2017 4:13 μμ
Προς: sakpanag@teiwest.gr
Θέμα: [CEST] New decision has been made

Dear Dr. Dionisios Panagiotaras

On behalf of the Scientific Committee of the 15th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2017), we are pleased to inform you that your paper

Ref No: cest2017_00589
Title: Olive Mill Wastewaters Total Organic Carbon Degradation using TiO2 Nanoparticles

has been accepted for oral presentation. The evaluation was based on the feedback that we received from the reviewers taking into consideration the quality and the relevance of your paper.

Thanking you for your contribution, we are looking forward to seeing you in Rhodes, Greece.

Yours sincerely,

Dr Demetris F. Lekkas
On behalf of the Scientific and Programme Committee

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ

ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ (ΥΑΕ) ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η διάθεση των αποβλήτων σε Κοινοτικό επίπεδο, το άρθρο 4 της Οδηγίας 75/442/ΕΕC για το θέμα των αποβλήτων, αξιώνει ότι οι χώρες – μέλη πρέπει να λάβουν όλα τα απαραίτητα μέτρα ώστε να διασφαλισθεί η ανάκτηση ή η διάθεση των αποβλήτων χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

- **ΝΟΜΟΣ ΥΠ. ΑΡΙΘΜ. 2516/97**: Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων και άλλες διατάξεις (ΦΕΚ 159/Α/8-8-97). Σύμφωνα με το άρθρο 1 και με βάση την κινητήρια εγκατεστημένη ισχύ που είναι πάνω από 16 HP, τα ελαιοτριβεία νοούνται ως Βιομηχανία ή Βιοτεχνία.

- **ΚΥΑ 69269/5387/90**: Κατάταξη έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, περιεχόμενο μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθορισμός περιεχομένου ειδικών περιβαλλοντικών μελετών και λοιπές συναφείς διατάξεις, σύμφωνα με τον Ν. 1650/86 (ΦΕΚ 678Β/25-10-90).

- **ΚΥΑ 10537/93:** Καθορισμός αντιστοιχίας της κατάταξης των βιομηχανικών – βιοτεχνικών δραστηριοτήτων της ΚΥΑ 69269/90 με την αναφερόμενη στις πολεοδομικές ή άλλες διατάξεις διάκριση των δραστηριοτήτων σε χαμηλή, μέση και υψηλή όχληση (ΦΕΚ 139Β/11-3-93). Σύμφωνα με το άρθρο 1, τα ελαιοτριβεία κατατάσσονται στις δραστηριότητες χαμηλής όχλησης.

- **ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ Ε1β/221**: Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (ΦΕΚ 138/Β/24-12-1965). Η Διάταξη αυτή του Υπουργείου Υγείας και Πρόνοιας, θέτει ουσιαστικά τα πλαίσια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσο αφορά την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους. Στο άρθρο 1 δίνονται οι ορισμοί των λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων, επεξεργασίας κ.α. Το άρθρο 2 αναφέρεται με γενικούς όρους όσον αφορά την διάθεση των λυμάτων και στα άρθρα 3 και 4 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν τα επιφανειακά και τα θαλάσσια νερά ανάλογα με τις χρήσεις τους. Στην συνέχεια στα άρθρα 7 και 8 θέτονται οι όροι για τη διάθεση των λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος και στο υπέδαφος. Τα άρθρα 9 έως 13 αναφέρονται στους όρους και στις μεθόδους που πρέπει να τηρούν και να ακολουθούν μεμονωμένες μονάδες (κατοικίες, σχολεία, ξενοδοχεία κ.α.) κατά την επεξεργασία των λυμάτων τους. Τέλος, στα άρθρα 14, 15 και 16 καθορίζονται ο τρόπος και οι απαιτήσεις για την αδειοδότηση της διάθεσης λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, η ισχύς της Διατάξεως και οι κυρώσεις και επίσης δίνονται μεταβατικές διατάξεις για τις υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαθέσεως των λυμάτων και μέθοδοι εξετάσεως βιομηχανικών αποβλήτων ή υδάτων.

- Μια σημαντική οδηγία εφαρμογής της Υ.Δ. Ε1β/221 που κοινοποιήθηκε με την εγκύκλιο του ΥΚΥ με αριθμό Α5/4690/ΕΓΚ.62/26-4-80, αναφέρει τους όρους για τη χορήγηση άδειας διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, τον τρόπο ανανέωσης προσωρινής άδειας διαθέσεως τους και στοιχεία για τον

έλεγχο αποδόσεως των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Στο παράρτημα 1 της Οδηγίας υπάρχει ενδεικτικός πίνακας με τα προτεινόμενα χαρακτηριστικά ποιοτικών παραμέτρων, για τον έλεγχο των βιομηχανικών αποβλήτων κατά κλάδο και είδος βιομηχανίας. Έτσι στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του κλάδου Τροφών και Ποτών, οι τακτικοί ποιοτικοί παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι το BOD5, και το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και το Ph ενώ οι συμπληρωματικοί παράμετροι είναι το N, ο P, τα θειικά και τα θειούχα κατά περίπτωση. Επίσης σημαντικότατες Οδηγίες Εφαρμογής της Υ.Δ. Ε1β/221/65 αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. ΥΜ/2985/29-5-1991, που αναφέρεται στις προϋποθέσεις που απαιτούνται για την διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες στο έδαφος και σε υπόνομους, καθώς και η εγκύκλιος.

- ΥΥΠ&ΚΑ ΜΕ ΑΡ. 242/27-1-1992, που αναφέρεται στην έγκριση των μελετών επεξεργασίας και διαθέσεως των υγρών αποβλήτων καθώς και στις σχετικές άδειες.

- Το πιο σημαντικό βήμα που έχει γίνει μέχρι σήμερα στην ελληνική νομοθεσία για τα Απόβλητα των Ελαιοτριβείων, αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. ΥΜ/5784/23-1-1992 και αρ. 4419/23-10-1992. Αυτή η εγκύκλιος αναφέρει αναλυτικά: «Έχοντας υπόψη τα προβλήματα που δημιουργούνται στο περιβάλλον από τη διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων», σας γνωρίζουμε τα εξής:

1. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων με χημική μέθοδο (εξουδετέρωση με υδράσβεστο και χημική κροκίδωση) αποτελεί μια μέθοδος μείωσης του οργανικού και χημικού ρυπαντικού φορτίου, για χαμηλά όμως ποσοστά. Ακόμα και με πλήρη σχεδόν απόδοση των εγκαταστάσεων δεν προσεγγίζει τα επιθυμητά επίπεδα, όπως προβλέπεται από την Υ.Δ.Ε1β/221/65 και τις σχετικές εγκυκλίους

2. Η προαναφερόμενη μέθοδος είναι μια κλασσική και ευρέως διαδεδομένη μέθοδος μείωσης της ρύπανσης, πλην όμως υπάρχουν και άλλες παραλλαγές αυτής ή και συμπληρωματικές (π.χ. διάφορα κροκιδωτικά υλικά, συνδυασμός με αναερόβια βιολογική επεξεργασία κ.λ.π). Επειδή πρόκειται για επιβαρημένα και δύσκολα στο χειρισμό απόβλητα , θα πρέπει η επιλεγόμενη μέθοδος επεξεργασίας, πέραν της υψηλής αποδοτικότητας και λειτουργικότητας, να είναι και τεχνικό – οικονομικώς συμφέρουσα στις μικρές επιχειρήσεις (ελαιοτριβεία). Στα πλαίσια αυτά στρέφονται και οι ερευνητικές μελέτες που έγιναν και γίνονται και που οπωσδήποτε τα αποτελέσματα θα συνεκτιμηθούν και θα γίνουν οι ανάλογες νομοθετικές ρυθμίσεις (εγκύκλιοι, τροποποιήσεις Υγειονομικών Διατάξεων κ.λ.π).

3. Ο τελικός αποδέκτης των επεξεργασμένων αποβλήτων θα καθορίζεται πάντοτε στα πλαίσια της Υ.Δ.Ε1β/221/65 και της εγκυκλίου με αρ. οικ. ΥΜ 2985/29-5-91 και οπωσδήποτε θα λαμβάνονται υπόψη οι τοπικές συνθήκες. Η θάλασσα και γενικότερα οι υδάτινοι αποδέκτες θα πρέπει να αποφεύγονται και αποτελούν μόνο την αναπόφευκτη λύση, αφού αποκλεισθούν όλες οι άλλες δυνατότητες τελικής διάθεσης (υπεδάφιας, επιφανειακά στο έδαφος κ.λ.π).

- **ΠΡΟΕΔΡΙΚΟ ΔΙΑΤΑΓΜΑ ΥΠ' ΑΡΙΘΜΟΝ 1180**: Περί ρυθμίσεως θεμάτων αναγόμενων εις τα της λειτουργίας βιομηχανιών, βιοτεχνών, πάσης φύσης μηχανολογικών εγκαταστάσεων και αποθηκών και της εκ τούτων διασφαλίσεως περιβάλλοντος εν γένει (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981). Το Προεδρικό αυτό Διάταγμα αποτελεί την προγενέστερη μορφή του Ν. 1650/86, δηλαδή του νόμου πλαίσιο για το περιβάλλον. Έτσι, δίνει ορισμούς όπως για το περιβάλλον, τη ρύπανση, τη μόλυνση, κ.λ.π. Μεταξύ άλλων το Διάταγμα αυτό καθορίζει με το άρθρο 3 τις κατευθυντήριες τιμές, για τον καθορισμό των επιτρεπόμενων ορίων εκπομπής ρυπαινουσών ουσιών σε υδάτινο αποδέκτη, ανάλογα της χρήσης και της αφομοιωτικής ικανότητας αυτού, σύμφωνα με τις εκάστοτε ισχύουσες υγειονομικές διατάξεις.

Πίνακας: Κατευθυντήριες τιμές για τις ανώτατες τιμές εκπομπών σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το Προεδρικό Διάταγμα 1180

Είδος Εγκατάστασης	Παράμετροι	Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου (mg/l)	Μέσος όρος για 30 συνεχείς ημέρες (mg/l)
Παραγωγή και επεξεργασία φυτικών/ζωικών λιπών κ ελαίων Όλες οι εγκαταστάσεις	BOD_5	800	400
	COD	1200	600
	Αιωρούμενα στερεά	1000	400
	Λίπη και έλαια	200	100
	pH	6-9	6-9

Ωστόσο, σημειώνεται ότι στην Ελλάδα μέχρι το 1987 τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων διοχετεύονταν ανεξέλεγκτα σε φυσικούς αποδέκτες, κυρίως σε χείμαρρους ή στη θάλασσα. Με στόχο τον έλεγχο της ανεξέλεγκτης ρύπανσης, η Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση υποχρέωσε τους υπεύθυνους των ελαιουργείων να καταθέτουν, κατά τη διάρκεια ανανέωσης της άδειας λειτουργίας της επιχείρησής τους, μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Μ.Π.Ε), που βασίζεται στην Ε1β/221/22-1-65 Υγειονομική Απόφαση. Σύμφωνα με την νομοθεσία αυτή, απαγορεύεται η ανεξέλεγκτη διάθεση των υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων σε υδατικούς αποδέκτες, ενώ υποχρεώνει τους ιδιοκτήτες των ελαιουργείων να κατασκευάσουν συστήματα επεξεργασίας (υποχρεωτικά από το 1987 και έπειτα) και εξατμισοδεξαμενές (υποχρεωτικά από το 1993 και έπειτα). Σύμφωνα με αυτή, τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων πρέπει να διοχετευθούν δια μέσου λιποσυλέκτη και ανάμιξης με $Ca(OH)_2$ σε εξατμισοδιαπνοή (Ντόλια, 2006).

Με τον Ν.3010/25-4-2002 και τις ΚΥΑ ΗΠ 15393/2332/2002 και ΚΥΑ ΗΠ 11014/703/Φ104/2003 γίνεται εναρμόνιση της Ελληνικής νομοθεσίας με την Οδηγία IPPC 96/61/ΕΚ, ενώ από τις 20-3-2003 ισχύει η νέα κατηγοριοποίηση και η νέα διαδικασία περιβαλλοντικής αδειοδότησης

Σύμφωνα με την ΚΥΑ 15393/2332/2002 λοιπόν, τα ελαιοτριβεία κατατάσονται (όσον αφορά την περιβαλλοντική αδειοδότηση) στις παρακάτω κατηγορίες:

- Κατηγορία Α, υποκατηγορία $2^η$ για δυναμικότητα >50τόνους/ ημέρα (σε α΄ύλη)
- Κατηγορία Β, υποκατηγορία $3^η$ για δυναμικότητα <50τόνους/ημέρα

- Κατηγορία Β, υποκατηγορία 4η για δυναμικότητα <10τόνους/ημέρα
  Σύμφωνα με την ΚΥΑ 13727/724/2000 κατατάσονται:
- Στη μέση όχληση για δυναμικότητα >=50τόνους/ ημέρα
- Στη χαμηλή όχληση για δυναμικότητα <50τόνους/ ημέρα

Παρόλες τις απαγορεύσεις όμως το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών καταλήγει σε χείμμαρους (58%), ή στη θάλασσα και τα ποτάμια (11.5%), ή στο έδαφος (19,5%), σύμφωνα με τα στοιχεία της μελέτης «IMPEL Olive Oil». Επίσης δεν υπάρχουν συγκεκριμένες οριακές τιμές για τα ΥΑΕ, αλλά υπάρχουν συγκεκριμένες οριακές τιμές εκρεόντων για κάθε αποδέκτη, όπως φαίνονται στον Πίνακα, που ακολουθεί και τα οποία αναφέρονται και στην ΥΑ 179182/656 (ΦΕΚ 582/2-7-1979).

Πίνακας: Οριακές τιμές εκρεόντων
[Πηγή: Ντόλια, 2006]

Παράμετρος	Διάθεσης σε επιφανειακά νερά		Διάθεση σε θάλασσα		Διάθεση στο αποχετευτικό	
	Ελλάδα	Κύπρος	Ελλάδα	Κύπρος	Ελλάδα	Κύπρος
pH	6-9	6.5-8	6-9	6,5-8	6-9	5-9,5
BOD_5 (mg/L)	40	25	40	25	500	250
COD (mg/L)	120	125	120	125	1000	700
Ολικά διαλελυμένα στερεά (mg/L)	40	35	50	35	500	80
Λάδι και λίπη (mg/L)	5	25	5	25	40	100
Φαινόλες (mg/L)	0,5	0,1	0,5	0,1	5	10
Ολικό N (mg/L)					25	
Ολικός P (mg/L)					10	
T (o C)		35		35	35	45
Anion surfactans		1		1		10
Mineral oil		5		5		30
TDS	1000				3000	
% O_2	<30%					

Στη συνέχεια παρατίθεται Πίνακας, όπου αναφέρονται οι οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που αφορούν γενικά τα απόβλητα και επομένως ισχύουν και για τα απόβλητα της ελαιουργίας.

Πίνακας: Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για τη διάθεση των αποβλήτων
[Πηγή: [Πηγή: Ντόλια, 2006]

Αριθμός Αναφοράς Οδηγίας	Τίτλος	Ελλάδα	Στόχος
75/442/ΕΟΚ **Όπως τροποποιήθηκε από την 91/156/ΕΟΚ και απόφαση 96/350, για την προσαρμογή των παραρτημάτων ΙΙΑ και ΙΙΒ της Οδηγίας 75/442**	Οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1975 των αποβλήτων	Για την 75/442/ΕΟΚ: Υπουργική Απόφαση 49541/1424/86 Περί στερεών αποβλήτων, σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1980 Για την 91/156: ΚΥΑ 69728/824/96 Μέτρα και όροι για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων και ΚΥΑ 114218/1997 Κατάρτιση πλαισίου Προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων	Αποτελεί το νομικό πλαίσιο της Ευρωπαϊκής πολιτικής στη διαχείρισης των αποβλήτων για το περιορισμό της παραγωγής τους Ακλούθησε τροποποίησης με οδηγία 91/692/ΕΕC του Συμβουλίου, Οδηγία 96/350/ΕΚ του Συμβουλίου
76/464/ΕΕC	Οδηγία 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαίου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας	ΚΥΑ 18186/271/1988 Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός τιμών των επικινδύνων ουσιών στα υγρά απόβλητα ΚΥΑ 4859/726/2001 Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικινδύνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβούλιου της 4ης Μαΐου 1976 ΠΡΑΞΗ Υ.Σ. 2/1.2.2001 Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ ΤΗΣ Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβούλιου της 4ης Μαΐου 1976	Η οδηγία εφαρμόζεται στα εσωτερικά επιφανειακά νερά στα εσωτερικά παράκτια νερά και στα υπόγεια νερά και ρυθμίζει την απόρριψη σε αυτά τα δύο κατηγοριών επικινδύνων ουσών, που αναφέρονται σε παράρτημα της οδηγίας
80/68/ΕΟΚ	Οδηγία 80/68/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 17ης Δεκεμβρίου 1979 περί προστασία των υπόγειων υδάτων από την ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες	ΚΥΑ 26857/553/1988 Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία των υπόγειων νερών από απορρίψεις ορισμένων επικινδύνων ουσιών	Στόχος της Οδηγίας η αποφυγή απόρριψης τοξικών ανθεκτικών και βιοσυσσωρευόμενων ουσιών στα υπόγεια νερά
86/280/ΕΟΚ όπως τροποποιήθηκε **Από τις Οδηγίες 88/347/ΕΟΚ και 90/415/ΕΟΚ του Συμβουλίου**	Οδηγία 86/280/ΕΟΚ, σχετικά με τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο Ι του παραρτήματος της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ	Για την 86/280/ΕΟΚ: ΚΥΑ 55648/2210/91 Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα και ότι ισχύει για τις 88/347/ΕΟΚ και 90/415/ΕΟΚ Για την 90/415/ΕΟΚ ΚΥΑ 90461/2193/94 Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ' αριθμό 55648/2210/91 ΚΥΑ και ΠΥΣ 255/94 Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ' αριθμό 55648/2210/91 ΚΥΑ Για τη 88/347/ΕΟΚ Καθαρισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις επικινδύνων ουσιών, που υπάγονται στον Κατάλογο Ι του παραρτήματος Α του άρθρου 6 της αριθμ. 144/2.11.1987 Πράξης του Υπουργικού Συμβουλίου	
259/93/ΕΟΚ	Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 259/93 του Συμβουλίου της 1ης Φεβρουαρίου 1993 σχετικά με την παρακολούθηση και τον έλεγχο των μεταφορών αποβλήτων στο εσωτερικό της Κοινότητας καθώς και κατά την είσοδο και έξοδό τους		Καθορίζει τους κανόνες που διέπουν την μεταφορά αποβλήτων μεταξύ των χωρών μελών και στο εσωτερικό κράτους μέλους, καθώς και την εισαγωγή και την εξαγωγή αποβλήτων προς διάθεση

96/61/ ΕC όπως τροποποιήθηκε από τις Οδηγίες 2003/87/ΕΚ και 2003/35/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου	Οδηγία 96/61του Συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996 σχετικά με την ολοκλήρωση πρόληψης και ελέγχου ρύπανσης	ΚΥΑ 15393/2332/2002 Κατάταξη δημοσίων και ιδιωτικών έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες σύμφωνα με το άρθρο 3 του Ν.1650/1986 όπως αντικαταστάθηκε από το άρθρο 1 του Ν.2010/2002 «Εναρμόνιση του Ν.1650/86 με τις οδηγίες 97/11/ΕΕ και 96/61/ΕΕ κ.ά..» ΚΥΑ 11014/703/Φ104/2003 ΔΙΑΔΙΚΑ΄ΣΙΑ Προκαταρκτικής Περιβαλλοντικής Εκτίμησης και Αξιολόγησης (Π.Π.Ε.Α) και Έγκρισης Περιβαλλοντικών όρων (Ε.Π.Ο) σύμφωνα με το άρθρο 4 του Ν. 1650/1986 όπως αντικαταστάθηκε με το άρθρο 2 του Ν.3010/2002 «Εναρμόνιση του Ν.1650/86 με τις οδηγίες 97/11/ΕΕ και 96/61/ΕΕ κ.ά..»	Στόχος η αποφυγή ή ελαχιστοποίησης των εκπομπών στην ατμόσφαιρα στο νερό και στο έδαφος καθώς και των αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις στην κοινότητα, ώστε να επιτευχθεί υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος. Καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις οι οποίες πρέπει να τηρούνται για κάθε σχετική βιομηχανική εγκατάσταση, νέα ή ήδη υπάρχουσα. Οι εν λόγων θεμελιώδεις υποχρεώσεις καλύπτουν μια σειρά μέτρων εναντίον της διοχέτευσης ρύπων στο νερό, στον αέρα και στο έδαφος της παραγωγής των αποβλήτων, της κατασπατάλησης υδάτινων και ενεργειακών πόρων και της πρόκλησης περιβαλλοντικών ατυχημάτων. Χρησιμεύουν ως βάση για την έκδοση αδειών εκμετάλλευσης των αντίστοιχων εγκαταστάσεων
99/31/ΕΚ	Οδηγία του Συμβουλίου 1999/31/ΕΚ της 26ης Απριλίου περί της υγειονομικής ταφής των αποβλήτων	ΚΥΑ 29407/3508/2002 Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων	Στόχος η πρόληψη και μείωση κατά το δυνατό των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την υγειονομική ταφή των αποβλήτων, στα επιφανειακά ύδατα, στα υπόγεια νερά, στο έδαφος και στον αέρα ή στη υγεία του ανθρώπου, μέσω εισαγωγής αυστηρών τεχνικών απαιτήσεων για τα απόβλητα και τους χώρους υγειονομικής ταφής. Παρουσιάζει λεπτομερώς τις διάφορες κατηγορίες αποβλήτων και ισχύει για όλους τους χώρους της ταφής, οι οποίοι ορίζονται ως χώροι διάθεσης αποβλήτων, με εναπόθεση των αποβλήτων επί ή εντός του εδάφους.
2000/532 όπως τροποποιήθηκε από την απόφαση 2001/573/ΕΚ	Απόφαση Επιτροπής της 3ης Μαΐου 2000, που καθιστά τη Απόφαση 94/3/ΕΚ για τη θέσπιση καταλόγου Αποβλήτων, σύμφωνα με το άρθρο 1(α) της Οδηγίας του Συμβουλίου 75/442/ΕΟΚ για τα στερεά απόβλητα και την Απόφαση του Συμβουλίου 94/904/εκ, για την κατάρτιση καταλόγου επικίνδυνων αποβλήτων, κατ' εφαρμογή του άρθρου 1(4) της Οδηγίας του Συμβουλίου 91/689 για τα επικίνδυνα απόβλητα	ΚΥΑ 50910/2727/2003 Μέτρα και όροι για τη Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης	Περιλαμβάνει τον κατάλογο των επικίνδυνων και μη αποβλήτων
2000/76	Οδηγία 2000/76/ΕC ΤΟΥ Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Δεκεμβρίου 2000 για την αποτέφρωση των αποβλήτων		Στόχο η πρόληψη ή περιορισμός στο μέτρο του δυνατού, της ρύπανσης του αέρα του νερού και του εδάφους, η οποία προέρχεται από την αποτέφρωση και τη συνδυασμένη αποτέφρωση αποβλήτων, καθώς και των κινδύνων που απορρέουν για την ανθρώπινη υγεία. Καλύπτει τα κενά που υπήρχαν σε θέματα αποτέφρωσης αποβλήτων η οποία καλύπτονταν παλαιότερα από τις οδηγίες 89/369/EEC, 89/429/EEC και 94/67/EC (ΚΥΑ 2487/455/1999)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

1. Ντόλια Σ., 2006, Διαχείριση απόβλητων ελαιουργείων, Ανασκόπηση Ερευνών και Προβλήματα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα
2. Γιαννίμπα Ε., 2011, Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και διαχείριση απόβλητων ελαιοτριβείου. Μελέτη περίπτωσης ελαιοτριβείου στο Νόμο Ηλείας, Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας, Πάτρα
3. ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε. Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και ασφάλειας εργασίας: http://www.elinyae.gr/el/