



Ικανότητα Προσρόφησης Φαινολών από Εδάφη Διαφορετικής Σύστασης

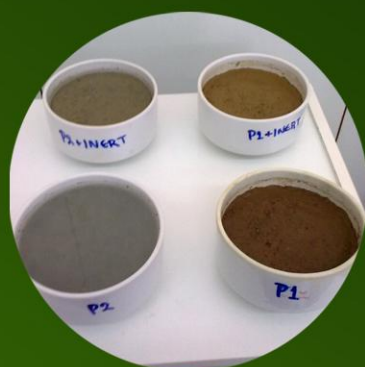


Διπλωματική Εργασία

Μαρία Απ. Γιαλιτάκη



Εξεταστική επιτροπή:
Καθ. Κ. Κομνίτσας (επιβλέπων)
Ομότ. Καθ. Β. Περδικάτσης
Καθ. Δ. Βάμβουκα



Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Εντάσσεται στα πλαίσια των δραστηριοτήτων του Προγράμματος LIFE–Environment της Γενικής Διεύθυνσης «Περιβάλλον» της Ευρωπαϊκής Ένωσης (LIFE07 ENV/GR/000280–01/01/2009 έως 31/12/2012) και έχει τίτλο «Στρατηγικές για τη βελτίωση και την προστασία της ποιότητας του εδάφους από τη διάθεση αποβλήτων ελαιοτριβείων στην περιοχή της Μεσογείου». Η εργασία πραγματοποιήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών» και στο Εργαστήριο «Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας» του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Μαρία Γιαλιτάκη

Χανιά, 2013

Ευχαριστίες.....	v
Περίληψη.....	vi
Abstract.....	vii
Κατάλογος Πινάκων.....	viii
Κατάλογος Σχημάτων.....	x

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή – Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας.....	1
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Ο ελαιοπαραγωγικός κλάδος στην Ευρώπη.....	5

Κεφάλαιο 2

Ο ελαιόκαρπος και οι μέθοδοι επεξεργασίας του.....	8
2.1 Χημική σύσταση και συστατικά του ελαιοκάρπου.....	8
2.2 Παραγωγή ελαιολάδου.....	10
2.3 Κατηγορίες ελαιολάδου.....	16
2.4 Παραπροϊόντα επεξεργασίας ελαιοκάρπου.....	17
2.5 Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου.....	19
2.5.1 Παραδοσιακή μέθοδος πίεσης.....	20
2.5.2 Φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων.....	20
2.5.3 Φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων.....	22
2.6 Παραγόμενα απόβλητα των συστημάτων παραγωγής ελαιολάδου.....	25

Κεφάλαιο 3

Υγρά Απόβλητα Ελαιοουργείων – Μέθοδοι διαχείρισης.....	29
3.1 Σύσταση Υγρών Αποβλήτων Ελαιοουργείων (Υ.Α.Ε.).....	29

3.2 Φαινόλες.....	31
3.3 Περιβαλλοντικά προβλήματα από την ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων των ελαιουργείων.....	34
3.4 Νομοθετικό πλαίσιο για τη διαχείριση των Υ.Α.Ε.....	36
3.5 Επίδραση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων στις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους.....	37
3.6 Το έδαφος ως μέσο διάθεσης και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	38
3.7 Διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων.....	39
3.7.1 Φυσική επεξεργασία.....	40
3.7.1.1 Αραίωση (Dilution).....	40
3.7.1.2 Εξάτμιση (Evaporation).....	41
3.7.1.3 Καθίζηση (Sedimentation).....	41
3.7.1.4 Διήθηση (Filtration).....	42
3.7.1.5 Φυγοκέντρωση (Centrifugation).....	42
3.7.1.6 Επίπλευση (Flotation).....	43
3.7.1.7 Τεχνολογία μεμβρανών (Membrane processes).....	44
3.7.2 Φυσικοχημική επεξεργασία.....	45
3.7.2.1 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση (Flocculation).....	45
3.7.2.2 Προσρόφηση (Adsorption).....	46
3.7.2.3 Χημική οξείδωση (Chemical oxidation).....	46
3.7.2.4 Ιοντοανταλλαγή (Ion exchange).....	47
3.7.3 Βιολογική επεξεργασία.....	47
3.7.3.1 Αναερόβια επεξεργασία.....	47
3.7.3.2 Αερόβια επεξεργασία.....	48
3.7.4 Θερμική επεξεργασία.....	49

3.7.4.1 Εξάτμιση και Απόσταξη (Evaporation and Distillation).....	49
3.7.4.2 Καύση και Πυρόλυση (Combustion and Pyrolysis).....	49
3.7.4.3 Εξατμισοδεξαμενές (Lagooning).....	50
3.7.5 Συνδυασμένη επεξεργασία.....	51
3.8 Επαναχρησιμοποίηση των Υ.Α.Ε.....	51
3.9 Κόστος εφαρμογής διαφόρων μεθόδων.....	52

Κεφάλαιο 4

Πειραματική μεθοδολογία.....	53
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών.....	53
4.2 Προσδιορισμός ιλύος, αργίλων και φαινολών σε εδαφικά κλάσματα.....	53
4.3 Προσδιορισμός προσρόφησης φαινολών από εδάφη.....	61
4.4 XRD.....	64
4.5 Εκτίμηση ποιότητας εδαφικών υποστρωμάτων εξατμισοδεξαμενών.....	68

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα–Συζήτηση.....	72
5.1 Προσδιορισμός ιλύος, αργίλων και φαινολών σε εδαφικά κλάσματα.....	73
5.2 Προσδιορισμός προσρόφησης φαινολών από εδάφη.....	83
5.3 Εκτίμηση ποιότητας εδαφικών υποστρωμάτων εξατμισοδεξαμενών.....	93
Συμπεράσματα.....	116
Βιβλιογραφία.....	119
Παράρτημα.....	126

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, για τη συνεχή υποστήριξη, καθοδήγηση, επίβλεψη και την άψογη συνεργασία.

Πολύτιμες υπήρξαν οι συμβουλές και τα σχόλια του καθηγητή κ. Βασίλειου Περδικάτση ως προς τη μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων. Τον ευχαριστώ πολύ για τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Δέσποινα Βάμβουκα για τον χρόνο που διέθεσε και τις παρατηρήσεις της.

Σημαντικές υπήρξαν οι συμβουλές και οι προτάσεις της Δρ. Δήμητρας Ζαχαράκη κατά την εκτέλεση των πειραμάτων καθώς και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η βοήθεια της κ. Χρύσας Αποστολάκη κατά την εκτέλεση των πειραμάτων στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας ήταν ουσιαστική.

Ευχαριστώ επίσης τους κ. Αντώνη Στρατάκη, Λέκτορα κ. Δέσποινα Πεντάρη, και κ. Όλγα Παντελάκη για τη βοήθεια και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στους γονείς μου για τη συνεχή υποστήριξη και ενθάρρυνση.

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (Υ.Α.Ε.) παράγονται κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου από τα παραδοσιακά και τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων. Τα Υ.Α.Ε. έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά τα οποία εξαρτώνται από τη διαδικασία παραγωγής και τον τύπο των ελίων που χρησιμοποιούνται. Τα περισσότερα ελαιοτριβεία στην Ελλάδα χρησιμοποιούν την τριφασική διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου. Παρόλα αυτά, κάποια καινούρια χρησιμοποιούν τη διφασική διαδικασία. Παραδοσιακά ελαιοτριβεία συνεχίζουν να υπάρχουν, αλλά σε μικρότερη έκταση. Τα Υ.Α.Ε. αποτελούν ένα σημαντικό πρόβλημα για την περιοχή της Μεσογείου, όπου παράγεται το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου, εξαιτίας της υψηλής τους συγκέντρωσης σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και της ικανότητάς τους να αντιστέκονται στη βιοαποδόμηση εξαιτίας της υψηλής τους περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις.

Διάφορες μέθοδοι διαχείρισης έχουν προταθεί για την επεξεργασία των Υ.Α.Ε., συμπεριλαμβανομένων φυσικών, φυσικοχημικών, βιολογικών, θερμικών και συνδυασμό τους, όπως αραίωση, φυγοκέντρωση, επίπλευση, κροκίδωση/συσσωμάτωση, προσρόφηση, αναερόβια και αερόβια επεξεργασία, εξάτμιση-απόσταξη, καύση-πυρόλυση, κ.ά.

Από τα συστατικά των Υ.Α.Ε. ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες ως αντιοξειδωτικές ουσίες εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού. Είναι όμως η κύρια ρυπαντική παράμετρος, η οποία ευθύνεται για τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων.

Επειδή τα υγρά απόβλητα περιέχουν φαινόλες, οξέα, μεταλλικά στοιχεία και οργανικές ενώσεις, η άμεση εφαρμογή αυτών των αποβλήτων στο έδαφος, επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές (pH, αγωγιμότητα, συγκέντρωση αμμωνιακού, νιτρικού αζώτου και οργανικού άνθρακα) και βιολογικές (μικροβιακή δραστηριότητα) ιδιότητές του. Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι να εκτιμηθεί η ικανότητα προσρόφησης φαινολών από εδάφη διαφορετικής σύστασης.

Olive mill wastewater (OMW) is produced during the extraction of oil from the olive fruit through the traditional mill and press process. OMW has a wide range of characteristics depending on the type of the mill and the type of olive and equipment employed. Most of the mills in Greece use a three-phase extraction process. However, some of the newer ones use the two-phase extraction process. Traditional mills still exist but to a limited extent. OMW treatment and disposal has become a critical environmental problem in the Mediterranean area that accounts for approximately 97% of the world olive oil production. This is because of its high concentration of chemical oxygen demand (COD) and because of its resistance to biodegradation due to its high content in phenolic compounds.

Several treatment options have been considered including physical, physico-chemical, biological, thermal technologies and combinations of them, such as dilution, centrifugation, flotation, flocculation, adsorption, anaerobic and aerobic processes, evaporation-distillation, combustion-pyrolysis, etc.

One of the most important components of OMW are phenols, which have antioxidant properties, prevent the dissociation of fatty acids and contribute to oil's conservation. However, phenols are the main polluting parameter which are responsible for the environmental impacts of OMW.

As OMW contains phenols, acids, metal components and organic compounds, its direct disposal on soil affects its physico-chemical (pH, conductivity, ammonium and nitrate nitrogen concentration and organic carbon) and biological (microbial activity) properties. The aim of the present diploma thesis is to study the adsorption of phenols on different types of soils.

Πίνακας 1.1: Οι Νομοί στην Ελλάδα με τον μεγαλύτερο αριθμό ελαιοδένδρων	3
Πίνακας 1.2: Παραγωγή ελαιολάδου στην Ε.Ε. (σε χιλιάδες τόνους)	7
Πίνακας 2.1: Βασικά συστατικά των επιμέρους τμημάτων του καρπού	10
Πίνακας 2.2: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις διάφορες επεξεργασίες παραγωγής ελαιολάδου	27
Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά των αποβλήτων των κλασικών και των φυγοκεντρικών ελαιουργείων	28
Πίνακας 3.1: Γενική σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (Υ.Α.Ε.)	30
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών του κατσίγαρου	34
Πίνακας 3.3: Κόστος για διάφορες συνδυασμένες μεθόδους επεξεργασίας Υ.Α.Ε. για ελαιοτριβεία τριών φάσεων	52
Πίνακας 4.1: Δείγματα εδαφών που συλλέχθηκαν στο Δήμο Ρεθύμνου (πρώην Δήμο Ν. Φωκά), συντεταγμένες, προέλευση και βάθος δειγματοληψίας	55
Πίνακας 4.2: Τιμές pH, Eh και συγκέντρωση φαινολών στο αρχικό διάλυμα	61
Πίνακας 4.3: Τιμές pH, Eh και συγκέντρωση φαινολών στο διάλυμα	64
Πίνακας 4.4: Ορυκτολογική σύσταση εδάφους P1	65
Πίνακας 4.5: Ορυκτολογική σύσταση εδάφους P2	66
Πίνακας 4.6: Ορυκτολογική σύσταση αδρανών υλικών	67
Πίνακας 4.7: Τιμές pH, Eh και αγωγιμότητας (EC) διαλύματος με συγκέντρωση φαινολών 100 mg/L	68
Πίνακας 5.1: Ποσοτικές αναλύσεις (%) δειγμάτων με μέγεθος κόκκων -63 μm , όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα TOPAS	75
Πίνακας 5.2: Ποσοτικές αναλύσεις (%) δειγμάτων με μέγεθος κόκκων -2 μm , όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα TOPAS	76
Πίνακας 5.3: Συγκέντρωση πολυφαινολών και ποσοστά οργανικού υλικού στα δείγματα	77
Πίνακας 5.4: Ποσοστά υλός στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -63 μm	77
Πίνακας 5.5: Ποσοστά αργίλου στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -2 μm	78
Πίνακας 5.6: Τιμές pH (20 g/L υλικών P1 και P2, συγκέντρωση φαινολών αρχικού διαλύματος 10 mg/L)	83
Πίνακας 5.7: Τιμές Eh (mV) - 20 g/L υλικών P1 και P2, συγκέντρωση φαινολών αρχικού διαλύματος 10 mg/L	83

<i>Πίνακας 5.8:</i> Συγκέντρωση φαινολών (mg/L) στο διάλυμα (20 g/L υλικών P1 και P2, συγκέντρωση φαινολών αρχικού διαλύματος 10 mg/L)	83
<i>Πίνακας 5.9:</i> Τιμές pH (20 g/L υλικών P1 και P2, αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L)	88
<i>Πίνακας 5.10:</i> Διακύμανση Eh (mV) - 20 g/L υλικών P1 και P2, αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L	88
<i>Πίνακας 5.11:</i> Συγκέντρωση φαινολών (mg/L) στο διάλυμα (20 g/L υλικών P1 και P2, αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L)	88
<i>Πίνακας 5.12:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1 σε σχέση με το χρόνο (1 ^η δόση = 200 mL)	94
<i>Πίνακας 5.13:</i> Τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC), συγκέντρωσης φαινολών και δόσεις (mL) στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1	95
<i>Πίνακας 5.14:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1 σε σχέση με το χρόνο (2 ^η δόση = 200 mL)	96
<i>Πίνακας 5.15:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1+INERT σε σχέση με το χρόνο (1 ^η δόση = 200 mL)	98
<i>Πίνακας 5.16:</i> Τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1+INERT	99
<i>Πίνακας 5.17:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1+INERT σε σχέση με το χρόνο (2 ^η δόση = 200 mL)	100
<i>Πίνακας 5.18:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 σε σχέση με το χρόνο (1 ^η δόση = 200 mL)	102
<i>Πίνακας 5.19:</i> Τιμές pH, Eh (mV), αγωγιμότητας (EC), συγκέντρωσης φαινολών και χρόνος (ημέρες) για το παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P2	103
<i>Πίνακας 5.20:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 σε σχέση με το χρόνο (2 ^η δόση = 200 mL)	103
<i>Πίνακας 5.21:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 σε σχέση με το χρόνο (3 ^η δόση = 150 mL)	104
<i>Πίνακας 5.22:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT σε σχέση με το χρόνο (1 ^η δόση = 200 mL)	106
<i>Πίνακας 5.23:</i> Τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P2+INERT	106
<i>Πίνακας 5.24:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT σε σχέση με το χρόνο (2 ^η δόση = 200 mL)	107
<i>Πίνακας 5.25:</i> Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT σε σχέση με το χρόνο (3 ^η δόση = 200 mL)	107

Σχήμα 1.1: Παραγωγή ελαιολάδου στην Ε.Ε. και τον υπόλοιπο κόσμο	6
Σχήμα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου ανά χώρα, για την περίοδο 2008-2009	6
Σχήμα 2.1: Τα επιμέρους τμήματα του καρπού της ελιάς	8
Σχήμα 2.2: Χοάνη παραλαβής και ταινία μεταφοράς του ελαιοκάρπου	12
Σχήμα 2.3: Απομάκρυνση ξένων υλών-Αποφύλλωση	12
Σχήμα 2.4: Πλύσιμο ελαιοκάρπου	13
Σχήμα 2.5: Σπαστήρας για τη θραύση του ελαιοκάρπου	13
Σχήμα 2.6: Μάλαξη ελαιοζύμης	14
Σχήμα 2.7: Παραλαβή του ελαιόλαδου	14
Σχήμα 2.8: Σύστημα κατακόρυφων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων για τον καθαρισμό του ελαιόλαδου	15
Σχήμα 2.9: Τελικός διαχωρισμός	15
Σχήμα 2.10: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου	16
Σχήμα 2.11: Υγρά απόβλητα ελαιουργείων (κατσίγαρος)	18
Σχήμα 2.12: Διάγραμμα ροής των τριών διαφορετικών διαδικασιών παραγωγής ελαιόλαδου α) Παραδοσιακή β) Τριών φάσεων γ) Δύο φάσεων	19
Σχήμα 2.13: Τριφασικός διαχωριστήρας	21
Σχήμα 2.14: Διφασικός διαχωριστήρας	22
Σχήμα 2.15: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στα ελαιοτριβεία της Ευρώπης	25
Σχήμα 3.1: Φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στον κατσίγαρο	33
Σχήμα 3.2: Διάθεση Υ.Α.Ε. στη θάλασσα	35
Σχήμα 3.3: Εξατμισοδεξαμενή	51
Σχήμα 4.1: Σημεία δειγματοληψίας εδαφών στην περιοχή διάθεσης Υ.Α.Ε. στο Δήμο Ρεθύμνου (πρώην Δήμος Ν. Φωκά), τα οποία απεικονίζονται ως πορτοκαλί σημεία	54
Σχήμα 4.2: Εργαστηριακός φούρνος Heraeus D-6450, type T 5050 EK	56
Σχήμα 4.3: Μαγνητικός αναδευτήρας Snijders 34521	56

Σχήμα 4.4: Μεταλλικός αναδευτήρας Hamilton Beach Commercial	57
Σχήμα 4.5: Ογκομετρικοί κύλινδροι με μίγματα εδαφών-πολυφωσφορικού νατρίου-απιονισμένου νερού	58
Σχήμα 4.6: Πιπέτες για λήψη δείγματος	58
Σχήμα 4.7: Δειγματοφορείς υλικών	59
Σχήμα 4.8: Ξηραντήρας γλυκόλης	60
Σχήμα 4.9: Εργαστηριακός φούρνος Nabertherm D-2804, model N11/H	60
Σχήμα 4.10: Ζυγαριά ακριβείας KERN, ALS 120-4	62
Σχήμα 4.11: Πεχάμετρο HANNA Instruments pH 211 Microprocessor pH Meter	62
Σχήμα 4.12: Χρωματόμετρο LaMotte, SMART2, Colorimeter	63
Σχήμα 4.13: Μεταλλικοί αναδευτήρες POLYMIX PX-SR 50 E	63
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα XRD του εδάφους P1 (1: ιλλίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας, 4: καολινίτης, 5: χλωρίτης)	65
Σχήμα 4.15: Διάγραμμα XRD του εδάφους P2 (1: ιλλίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας)	66
Σχήμα 4.16: Διάγραμμα XRD των αδρανών υλικών (INERT) (1: Στάνταρ πυριτίου, 2: χαλαζίας, 3: αμφίβολος, 4: κλινόχλωρο, 5: δολομίτης, 6: μαγνησίτης, 7: τάλκης)	67
Σχήμα 4.17: Χωνιά Buchner πληρωμένα με δείγματα P1, P2, P1+INERT, P2+INERT	69
Σχήμα 4.18: Χωνιά Buchner και ογκομετρικοί κύλινδροι με πλαστικά χωνάκια και φίλτρα για τη συλλογή του εκχυλισμάτων	70
Σχήμα 4.19: Αγωγιμόμετρο HANNA instruments, EC 215, Conductivity Meter	70
Σχήμα 4.20: Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος φαινολών με συγκέντρωση 100 mg/L σε σχέση με το χρόνο για τα δείγματα P1, P1+INERT, P2 και P2+INERT	71
Σχήμα 5.1: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD δείγματος C1 με μέγεθος κόκκων – 63 μm	73
Σχήμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD του δείγματος C1 με μέγεθος κόκκων -2 μm	74
Σχήμα 5.3: Συσχέτιση τιμών οργανικού υλικού (%) και πολυφαινολών (mg/kg)	78
Σχήμα 5.4: Συσχέτιση τιμών ιλύος (%) και πολυφαινολών (mg/kg)	79

<i>Σχήμα 5.5:</i> Συσχέτιση τιμών ιλύος (%) και οργανικού υλικού (%)	79
<i>Σχήμα 5.6:</i> Ραβδόγραμμα ποσοστών των ορυκτών στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -63 μm	80
<i>Σχήμα 5.7:</i> Ραβδόγραμμα ποσοστών των ορυκτών στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -2 μm	81
<i>Σχήμα 5.8:</i> Περιεκτικότητα πολυφαινολών, οργανικού υλικού στα δείγματα εδαφών, περιεκτικότητα ιλύος στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -63 μm και περιεκτικότητα αργίλου στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -2 μm	82
<i>Σχήμα 5.9:</i> Διακύμανση τιμών pH συναρτήσει του χρόνου των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L	84
<i>Σχήμα 5.10:</i> Διακύμανση τιμών Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L	85
<i>Σχήμα 5.11:</i> Διακύμανση συγκέντρωσης φαινολών συναρτήσει του χρόνου των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L)	86
<i>Σχήμα 5.12:</i> Διακύμανση (%) απομάκρυνσης φαινολών συναρτήσει του χρόνου των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L	87
<i>Σχήμα 5.13:</i> Διακύμανση τιμών pH των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)	89
<i>Σχήμα 5.14:</i> Διακύμανση τιμών Eh (mV) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)	90
<i>Σχήμα 5.15:</i> Διακύμανση τιμών της συγκέντρωσης φαινολών (mg/L) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)	91
<i>Σχήμα 5.16:</i> Διακύμανση τιμών της απομάκρυνσης φαινολών (%) για τα διαλύματα με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)	92
<i>Σχήμα 5.17:</i> Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P1	97
<i>Σχήμα 5.18:</i> Διακύμανση όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P1	97
<i>Σχήμα 5.19:</i> Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P1+INERT	101

<i>Σχήμα 5.20:</i> Διακύμανση τιμών όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P1+INERT	101
<i>Σχήμα 5.21:</i> Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P2	104
<i>Σχήμα 5.22:</i> Διακύμανση τιμών όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P2	105
<i>Σχήμα 5.23:</i> Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P2+INERT	108
<i>Σχήμα 5.24:</i> Διακύμανση τιμών όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P2+INERT	109
<i>Σχήμα 5.25:</i> Διακύμανση τιμών pH εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου (ημέρες) για διάφορα υποστρώματα	110
<i>Σχήμα 5.26:</i> Διακύμανση τιμών Eh (mV) εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου (ημέρες) για διάφορα υποστρώματα	111
<i>Σχήμα 5.27:</i> Διακύμανση τιμών αγωγιμότητας στο εκχύλισμα συναρτήσει του χρόνου (ημέρες) για διάφορα υποστρώματα	112
<i>Σχήμα 5.28:</i> Διακύμανση τιμών της συγκέντρωσης φαινολών (mg/L) στο εκχύλισμα συναρτήσει του χρόνου (ημέρες)	113
<i>Σχήμα 5.29:</i> Διακύμανση τιμών της απομάκρυνσης φαινολών (%) συναρτήσει του χρόνου (ημέρες)	114

Εισαγωγή – Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας

1.1 Γενικά

Το ελαιόδενδρο είναι ένα ευλογημένο δέντρο, που ευδοκimeί στον πετρώδη και άγονο χώρο της Μεσογείου. Σύμβολο γνώσης, σοφίας, αφθονίας, ειρήνης, υγείας, δύναμης και ομορφιάς λατρεύτηκε επί χιλιάδες χρόνια. Αποτελεί ζωντανό μέρος μιας βαριάς πολιτιστικής κληρονομιάς, με θρύλους, παραδόσεις και θρησκευτικές τελετουργίες άρρηκτα συνδεδεμένες με την ανθοφορία, με τη συγκομιδή και την παραγωγή του. Η ελιά είναι μεταξύ των παλαιότερων γνωστών καλλιεργήσιμων δέντρων στον κόσμο (Liphschitz et al., 1991), το οποίο υπήρχε πριν από την ανακάλυψη της γραφής.

Περισσότερα από 30 είδη ελαιόδενδρων είναι γνωστά στις μέρες μας. Η καταγωγή του ελαιόδενδρου έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών συζητήσεων (Loukas and Krimbas, 1983). Αν και απολιθώματα που έχουν βρεθεί, και χρονολογούνται 1 εκατομμύριο έτη πριν, αποδεικνύουν την ύπαρξη ενός προγόνου της ελιάς στην Ιταλία (Boskou, 1996), είναι σίγουρο ότι η ελιά, όπως είναι γνωστή σήμερα, είχε την προέλευσή της 5.000-6.000 χρόνια πριν, στην περιοχή που αντιστοιχεί στην αρχαία Περσία και Μεσοποταμία και από εκεί διαδόθηκε στη Συρία και την Παλαιστίνη (Kiritsakis et al., 1998; Di Giovacchino, 2000). Οι άνθρωποι που ζούσαν σε αυτές τις περιοχές ανέπτυξαν την καλλιέργεια της ελιάς και την έφεραν έπειτα στη βόρεια Αφρική από τη στεριά ή τη θάλασσα. Άλλοι θεωρούν ότι το δέντρο δημιουργήθηκε στην Αφρική, δεδομένου ότι οι αρχαίοι Αιγύπτιοι καλλιεργούσαν ελιές και καρποί ελιάς έχουν βρεθεί σε αιγυπτιακούς τάφους που χρονολογούνται από το 2.000 π.Χ. (Μπαλατσούρας, 1997).

Οι Φοίνικες διέδωσαν την ελιά στις δυτικές περιοχές, καθώς έκαναν εμπόριο με άλλα θαλάσσια κέντρα. Γύρω στο 2.800 π.Χ., άρχισε να καλλιεργείται στα ελληνικά νησιά (Κρήτη), τη Λιβύη και την Καρχηδόνα (αρχαία πόλη στη σημερινή Τυνησία). Στην Κρήτη αποτελούσε την πηγή πλούτου του Μινωικού πολιτισμού. Στην αρχαία Ελλάδα, το ελαιόλαδο, χρησιμοποιήθηκε για φαρμακευτικούς και θρησκευτικούς λόγους και ως κύριο καλλυντικό για λίγα εκλεκτά πρόσωπα. Οι Έλληνες δημιουργώντας αποικίες σε άλλα μέρη της λεκάνης της Μεσογείου, όπως στην Ισπανία, εισήγαγαν την ελιά στις αποικημένες περιοχές (De Graaff and Errpink, 1999). Η πρώτη σημαντική βελτίωση στην καλλιέργεια ελιών εμφανίστηκε στον 8^ο και 7^ο αιώνα π.Χ., όταν καλλιεργήθηκε πιο συστηματικά η ελιά

(Fiorino and Nizzi Griffi, 1992). Από τον 7^ο αιώνα π.Χ., στους νικητές των ολυμπιακών αγώνων απονεμόταν ένα στεφάνι από κλάδους ελιών.

Αργότερα οι Ρωμαίοι ανακάλυψαν τις ελιές μέσω των επαφών τους με τις ελληνικές αποικίες στην Ιταλία. Αρχικά χρησιμοποίησαν το ελαιόλαδο στα λουτρά τους και ως καύσιμο, αλλά όχι για διατροφικούς λόγους, δεδομένου ότι το θεωρούσαν προϊόν μέτριας ποιότητας. Με την κατάκτηση όμως της Ελλάδας, της Μικράς Ασίας και της Αιγύπτου, από τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία, αυξήθηκαν οι δρόμοι των εμπορικών συναλλαγών γύρω από τη Μεσόγειο Θάλασσα με αποτέλεσμα το ελαιόλαδο να γίνει πιο σημαντικό, όχι μόνο ως βασικό τρόφιμο, αλλά και ως πηγή φαρμακευτικών ειδών και ενέργειας (Chazau-Gillig, 1994). Τον 5^ο αιώνα μ.Χ., η επέκταση της ελαιοκαλλιέργειας άρχισε να ακμάζει και πάλι λόγω της ανάπτυξης του εμπορίου. Τον 15^ο αιώνα μ.Χ., οι ιεραπόστολοι και οι πρώτοι άποικοι εισήγαγαν τις ελιές στην πρόσφατα ανακαλυφθείσα Αμερική. Οι ελιές καλλιεργήθηκαν μόνο σε περιορισμένες περιοχές, στη Χιλή, την Αργεντινή και την Καλιφόρνια, περιοχές όπου υπήρχαν παρόμοιες κλιματολογικές συνθήκες με αυτές της λεκάνης της Μεσογείου Θάλασσας (Kapellakis et al., 2008).

Η ελιά (*Olea europaea*) είναι ένα μικρό αειθαλές δένδρο το οποίο φτάνει τα 3-5 m ύψος. Γενικά, η καλλιέργεια της ελιάς απαιτεί χρόνο, καθώς η πρώτη αποδοτική παραγωγή υπολογίζεται μετά από 8-10 χρόνια. Βέβαια υπάρχουν και ποικιλίες οι οποίες δίνουν εξαιρετική παραγωγή μέσα σε 4-6 χρόνια. Το δένδρο φέρει μικρά, ημίλευκα λουλούδια το Μάιο και έχει χαρακτηριστικά μικρά φύλλα: με απαλό πράσινο χρώμα στο πάνω μέρος και ασημί στο κάτω.

Οι ποικιλίες της ελιάς διακρίνονται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με τη χρήση των καρπών της:

- Ποικιλίες επιτραπέζιες ή βρώσιμες που παράγουν καρπό για επιτραπέζια κατανάλωση (π.χ. Καλαμών, Βασιλικάδα, Καρυδολιά).
- Ποικιλίες ελαιοποιήσιμες, οι οποίες παράγουν καρπό για την παραγωγή ελαιολάδου (π.χ. Κορωνέϊκη, Λιανολιά Κέρκυρας, Μαυρελιά).
- Ποικιλίες διπλής χρήσεως, που παράγουν καρπό και για τους δυο σκοπούς (π.χ. Θρουμπολιά, Μεγαρείτικη κ.ά.) (Κυριακόπουλος, 2005).

Οι νομοί με το μεγαλύτερο αριθμό ελαιοδένδρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 (Ποντίκης, 2000).

Πίνακας 1.1: Οι Νομοί στην Ελλάδα με τον μεγαλύτερο αριθμό ελαιοδένδρων

Α/α	Νομοί	Αριθμός ελαιοδένδρων
1	Μεσσηνίας	13.545.000
2	Ηρακλείου	13.378.000
3	Λακωνίας	10.936.000
4	Λέσβου	10.567.000
5	Χανίων	7.321.000
6	Ηλείας	6.914.000
7	Φθιώτιδας	6.382.000
8	Ευβοίας	5.530.000
9	Μαγνησίας	5.106.000
10	Αιτωλοακαρνανίας	4.627.000
11	Κέρκυρας	3.718.000
12	Αχαΐας	3.338.000

Υπάρχουν περίπου 25.000 ελαιουργεία παγκοσμίως (Niaounakis and Halvadakis, 2004).

Ο κλάδος της παραγωγής ελαιολάδου σε εθνικό επίπεδο αποτελείται από 3.500 ελαιουργεία που λειτουργούν διασκορπισμένα κυρίως σε επαρχίες της Κρήτης, της Πελοποννήσου, των Ιονίων νησιών και της Λέσβου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε πολιτικό, κοινωνικό και επιστημονικό επίπεδο, παρουσιάζει εδώ και πολλές δεκαετίες η επεξεργασία των στερεών και υγρών αποβλήτων, που προκύπτουν κατά την παραγωγή του ελαιολάδου.

Απόβλητα ονομάζουμε τα "παραπροϊόντα" της ανθρώπινης δραστηριότητας, τα οποία αφού δεν έχουν άμεση πλέον χρησιμότητα για τον άνθρωπο, πρέπει να διατεθούν με ασφαλή τρόπο πίσω στο φυσικό περιβάλλον. Τα απόβλητα διαχωρίζονται σε υγρά και στερεά και

προέρχονται κυρίως από οικιακές, βιομηχανικές καθώς και άλλες δραστηριότητες του ανθρώπου. Τα υγρά απόβλητα πρέπει αρχικά να επεξεργαστούν με κατάλληλη μέθοδο και στη συνέχεια να διατεθούν σε υδάτινους φυσικούς αποδέκτες όπως η θάλασσα, τα ποτάμια ή οι λίμνες. Ομοίως, τα στερεά απόβλητα, αφού επεξεργαστούν, μπορούν να διατεθούν στο έδαφος ή στο υπέδαφος ώστε να διασφαλιστεί ότι δεν προκαλείται περαιτέρω ρύπανση του περιβάλλοντος.

Τονίζεται ότι τα απόβλητα ενός ελαιοτριβείου μεγάλης δυναμικότητας, κατά την τρίμηνη λειτουργία του, ισοδυναμούν σε οργανικό φορτίο με την ετήσια παραγωγή αστικών λυμάτων μιας πόλης 10.000 κατοίκων (Χρυσοβαλάντου, 2010).

Τα τελευταία είκοσι χρόνια με την προτροπή και την οικονομική ενίσχυση της Ευρωπαϊκής Ένωσης πραγματοποιούνται συνεχώς ερευνητικές προσπάθειες, για την εύρεση των τεχνολογικά και οικονομικά εφικτών μεθόδων επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων (Κορνάρος, 2006). Η ρύπανση από τα απόβλητα των ελαιουργείων αποτελεί κρίσιμο πρόβλημα, ειδικότερα στις τέσσερις κύριες ελαιοπαραγωγούς χώρες: Στην Ιταλία, Ισπανία, Ελλάδα και Τυνησία καθώς και άλλες Μεσογειακές χώρες (Hamdi and Ellouz, 1992). Το ρυπαντικό φορτίο των ελαιουργείων των Μεσογειακών χωρών σε μια ελαιοπαραγωγική περίοδο η οποία διαρκεί 100 ημέρες είναι 2800-3600 t BOD₅ day⁻¹ (Boari et al., 1984).

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται ο ελαιόκαρπος και οι μέθοδοι επεξεργασίας του. Περιγράφονται η χημική σύσταση και τα συστατικά του, η παραγωγή του ελαιολάδου, οι κατηγορίες του, τα παραπροϊόντα της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, τα συστήματα παραγωγής του ελαιολάδου και τα παραγόμενα απόβλητα των συστημάτων παραγωγής ελαιολάδου.

Το Κεφάλαιο 3 παρέχει γενικές πληροφορίες όσον αφορά τα Υγρά Απόβλητα Ελαιουργείων (Υ.Α.Ε.). Παρουσιάζονται η γενική σύσταση και τα συστατικά τους, τα περιβαλλοντικά προβλήματα από την ανεξέλεγκτη διάθεσή τους, το Νομοθετικό Πλαίσιο για τη διαχείρισή τους, η επίδρασή τους στις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους, το έδαφος ως μέσο διάθεσης υγρών αποβλήτων, οι μέθοδοι διαχείρισής τους, η επαναχρησιμοποίησή τους μετά την επεξεργασία και τέλος, το κόστος εφαρμογής των μεθόδων.

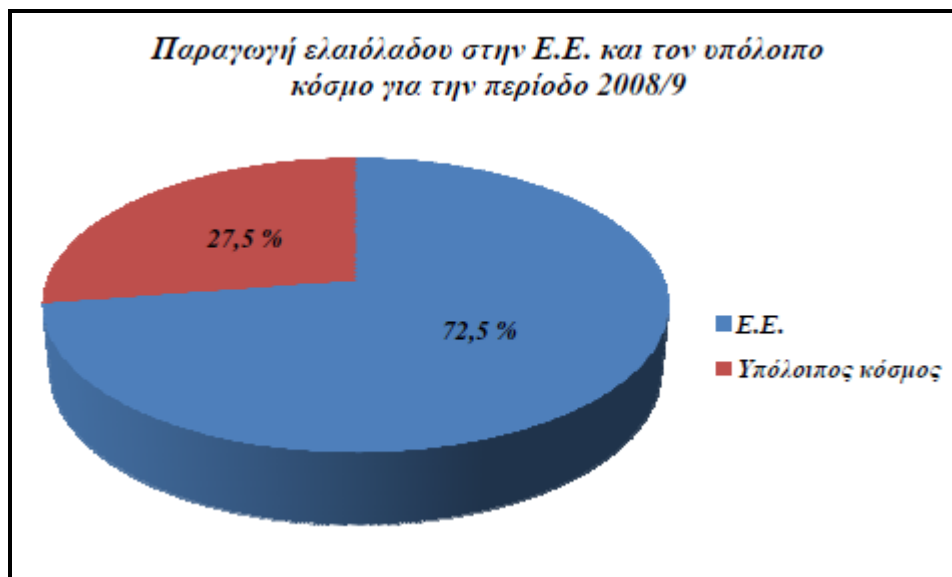
Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στη διπλωματική εργασία. Περιγράφονται ο χαρακτηρισμός των υλικών, ο προσδιορισμός της ιλύος, των αργίλων και των φαινολών σε εδαφικά κλάσματα, ο προσδιορισμός προσρόφησης φαινολών από εδάφη, οι ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) και εκτιμάται η ποιότητα εδαφικών υποστρωμάτων εξατμισοδεξαμενών.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία.

1.2 Ο ελαιοπαραγωγικός κλάδος στην Ευρώπη

Η παραγωγή του ελαιόλαδου εντοπίζεται κυρίως στις χώρες της Νότιας Ευρώπης όπου παράγεται σχεδόν το 80-84% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου (περίπου 2,5 εκατομμύρια t/έτος) (<http://www.fao.org/>). Η μεγαλύτερη Ευρωπαϊκή παραγωγή συγκεντρώνεται στη λεκάνη της Μεσογείου.

Το ελαιόλαδο είναι ένα χαρακτηριστικό και πολύτιμο αγροβιομηχανικό προϊόν στις Μεσογειακές χώρες. Κάθε ελαιόδενδρο παράγει μεταξύ 15 και 40 kg ελιάς ανά έτος. Οι Μεσογειακές χώρες παράγουν το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006). Ο ελαιοπαραγωγικός κλάδος αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς της γεωργικής παραγωγής της χώρας μας. Κατά την ελαιοκομική περίοδο 2008-2009, στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) παρήχθησαν 1.933.000 τόνοι ελαιόλαδου, ενώ παγκοσμίως 2.665.500 τόνοι (Σχήμα 1.1), όπως προκύπτει από τα στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (International Olive Oil Council, I.O.O.C.). Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα σε παγκόσμιο επίπεδο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία (<http://www.tdcolive.net/>), με ποσοστό παραγωγής 11,5% για την περίοδο 2008-2009 (Σχήμα 1.2) (<http://www.internationaloliveoil.org>). Η ποιότητα του ελληνικού ελαιόλαδου εκτιμάται ως ανώτερη των λοιπών ελαιοπαραγωγικών χωρών και η μέση ετήσια παραγωγή ελαιόλαδου ανέρχεται στους 430.000 t (<http://www.fao.org/>).



Σχήμα 1.1: Παραγωγή ελαιολάδου στην Ε.Ε. και τον υπόλοιπο κόσμο

Η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου, παρά τις ετήσιες διακυμάνσεις, αυξάνεται ετησίως από το 1990-1991. Η αύξηση αυτή αποτελεί θετική οικονομική εξέλιξη, καθώς οι γεωργικές εκμεταλλεύσεις της πρωτογενούς παραγωγής και οι μονάδες επεξεργασίας των προϊόντων της ελιάς, βρίσκονται στη λιγότερο ανεπτυγμένη περιοχή της Νότιας Ευρώπης και της Μεσογειακής λεκάνης (<http://www.internationaloliveoil.org>).



Σχήμα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου ανά χώρα, για την περίοδο 2008-2009

Στον Πίνακα 1.2 δίδεται για τη δεκαετία 2001-2010 η εξέλιξη της παραγωγής ελαιολάδου στις ευρωπαϊκές ελαιοπαραγωγές χώρες.

Πίνακας 1.2: Παραγωγή ελαιολάδου στην Ε.Ε. (σε χιλιάδες τόνους)

Χώρα	2000/1	2001/2	2002/3	2003/4	2004/5	2005/6	2006/7	2007/8	2008/9	2009/10
Ισπανία	937,7	1.411,4	861,1	1.412	989,8	826,9	1.111,4	1.236,1	1.028	1200
Ιταλία	509	656,7	634	685	879	636,5	490	510	540	540
Ελλάδα	430	358,3	414	308	435	424	370	327	305	348
Πορτογαλία	24,6	33,7	28,9	31,2	41,2	29,1	47,5	36,3	49	50
Γαλλία	3,2	3,6	4,7	4,6	4,7	4,4	3,3	4,7	7	5
Κύπρος	-	-	-	7	7,5	7,2	8,3	4	3,5	5
Σλοβενία	-	-	-	0,2	0,0	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4
Σύνολο	1.940,5	2.463,7	1.942,7	2.448	2.357,2	1.928,6	2.030,8	2.118,7	1.933,0	2.148,4

Ο ελαιόκαρπος και οι μέθοδοι επεξεργασίας του

2.1 Χημική σύσταση και συστατικά του ελαιόκαρπου

Ο καρπός είναι το κύριο προϊόν του ελαιοδένδρου, αφού τα φύλλα και το ξύλο είναι πολύ μικρότερης σημασίας για την καλλιέργεια. Ο καρπός του ελαιοδένδρου είναι η δρύπη και αποτελείται από τα 3 παρακάτω μέρη (Σχήμα 2.1):

- το επικάρπιο ή επιδερμίδα ή φλοιό (1,5-3%)
- το μεσοκάρπιο ή σαρκοκάρπιο ή σάρκα (68-81%)
- το ενδοκάρπιο ή πυρήνα ή κουκούτσι (10-30%)



Σχήμα 2.1: Τα επιμέρους τμήματα του καρπού της ελιάς

Οι εκατοστιαίες αναλογίες των τμημάτων του καρπού επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες όπως:

- Την ποικιλία
- Την καλλιεργητική φροντίδα
- Την πορεία των καιρικών συνθηκών
- Το έδαφος του ελαιώνα
- Το στάδιο ωριμότητας του καρπού

Ο ελαιόκαρπος περιέχει νερό, λιπαρές ουσίες, απλά σάκχαρα, πολυσακχαρίτες, πηκτίνες, πρωτεΐνες και οργανικά οξέα.

- Νερό: Το νερό είναι το πιο σημαντικό συστατικό του καρπού, αντιπροσωπεύει το 70-74% του νωπού βάρους και συσσωρεύεται κυρίως εντός των χυμοτοπίων.
- Λιπαρές ουσίες: Το λάδι ή γενικότερα οι λιπαρές ουσίες απαντούν σε ποσοστό 17-30% του βάρους της ελαιομάζας. Το λάδι είναι αδιάλυτο στο νερό, αποτελεί κύρια πηγή θερμίδων και επηρεάζει την συνεκτικότητα της σάρκας του ελαιοκάρπου. Το νερό και οι λιπαρές ουσίες (έλαιο) είναι δυο συστατικά που βρίσκονται σε ανταγωνισμό. Όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του ενός, μειώνεται η περιεκτικότητα του άλλου, ώστε το άθροισμα και των δυο να είναι σχεδόν σταθερό.
- Σάκχαρα και Πολυσακχαρίτες: Από τα απλά σάκχαρα απαντούν κυρίως η γλυκόζη, η φρουκτόζη και σε μικρότερο ποσοστό η σακχαρόζη. Μεταξύ των πολυάριθμων πολυσακχαριτών που απαντούν στον ελαιόκαρπο, σημαντικές είναι η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και τα κόμμεα. Είναι αδιάλυτοι στο νερό (περιεκτικότητα 3-6% της ελαιομάζας).
- Φαινολικά συστατικά: Οι φυτικές φαινόλες παρουσιάζουν ετερογένεια ως προς τη διαλυτότητά τους, αφού μερικές είναι διαλυτές μόνο σε οργανικούς διαλύτες, μερικές είναι υδατοδιαλυτές, ενώ άλλες είναι ισχυρά αδιάλυτα ισομερή. Όλα τα φαινολικά συστατικά έχουν ένα αρωματικό δακτύλιο, ο οποίος φέρει τουλάχιστον μία υδροξυλική ομάδα συνδεδεμένη με άνθρακα του πυρήνα ή δραστικά παράγωγα, όπως καρβοξυλικές ή μεθοξυλικές ομάδες ($-O-CH_3$), καθώς επίσης και άλλες δομές μη αρωματικού δακτυλίου.
- Φλαβονοειδή: Αποτελούν μία από τις μεγαλύτερες κλάσεις των φυτικών φαινολικών παραγώγων. Έχει αναφερθεί η παρουσία φλαβονοειδών, όπως η λουτεολίνη, η απιγενίνη και η ρουτίνη.
- Πηκτίνες: Οι πηκτίνες, και μάλιστα η πρωτοπηκτίνη, ευθύνονται για τη συνεκτικότητα της σάρκας. Η περιεκτικότητα της σάρκας του ελαιοκάρπου σε πηκτίνες ανέρχεται σε 1,5%.
- Πρωτεΐνες: Το ποσοστό των πρωτεϊνών στον ελαιόκαρπο είναι μικρό και φθάνει στο 1,5% του βάρους της ελαιομάζας.
- Οργανικά οξέα: Τα οργανικά οξέα απαντούν διάσπαρτα σε μικρές ποσότητες στη σάρκα του ελαιοκάρπου, όπου εξασφαλίζεται ομοιογενές pH, του οποίου οι τιμές κυμαίνονται από 4,5-5. Τα πιο σημαντικά είναι το κιτρικό οξύ και το οξαλικό οξύ.

- **Ελευρωπαΐνη:** Η ουσία ελευρωπαΐνη είναι μια πολυφαινόλη και συναντάται σε σημαντικό ποσοστό στον άγουρο ελαιοκάρπο. Είναι το συστατικό του καρπού στο οποίο οφείλεται η πικρή του γεύση. Όσο ο καρπός ωριμάζει, η περιεκτικότητα μειώνεται, και πολλές φορές δεν συναντάται καθόλου. Στα προϊόντα οξείδωσης της ελευρωπαΐνης οφείλεται το μαύρο χρώμα των ελιών.
- **Χρωστικές ουσίες:** Είναι δυο κατηγοριών, οι λιποδιαλυτές (χλωροφύλλη, α και β καροτένια) και οι υδατοδιαλυτές (ανθοκυάνες).
- **Τανίνες:** Στις τανίνες, που απαντούν σε ποσοστό 1,5-2% επί του νωπού βάρους της ελαιομάζας, οφείλεται η στυφή γεύση του φρέσκου ελαιοκάρπου.
- **Βιταμίνες:** Θειαμίνη, Ριβοφλαβίνη, Νιασίνη, Ασκορβικό οξύ.
- **Ανόργανα άλατα:** Ca, P, Fe, Na, K (Κυριακόπουλος, 2005 και Χρυσοβαλάντου, 2010)

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα βασικά συστατικά των επιμέρους τμημάτων του καρπού.

Πίνακας 2.1: Βασικά συστατικά των επιμέρους τμημάτων του καρπού

Συστατικά	Μεσοκάρπιο (%)	Πυρήνας (%)	Αμύγδαλο (%)
Νερό	50-60	9,3	30
Λάδι	15-30	0,7	27,3
Αζωτούχες ενώσεις	2-5	3,4	10,2
Σάκχαρα	3-7,5	41	26,6
Κυτταρίνη	3-6	38	1,9
Μέταλλα	1-2	4,1	1,5
Πολυφαινόλες	2-2,25	0,1	0,5 - 1
Άλλα	-	3,4	24

2.2 Παραγωγή ελαιολάδου

Η επεξεργασία του ελαιολάδου (Σχήμα 2.10) περιλαμβάνει οκτώ βήματα:

1. Παραλαβή του καρπού

Ο ελαιοκάρπος μετά τη συλλογή του μεταφέρεται στο ελαιοτριβείο όπου υποβάλλεται σε επεξεργασία για την παραλαβή του ελαιολάδου (Σχήμα 2.2).

2. Απομάκρυνση ξένων υλών-Αποφύλλωση

Οι ξένες προσμίξεις εάν αλεσθούν μαζί με τον ελαιόκαρπο, επηρεάζουν αρνητικά το άρωμα του ελαιολάδου και αυξάνουν την οξύτητά του. Γι' αυτό το λόγο πρέπει να απομακρύνονται τα φύλλα, οι κλαδίσκοι, τα θρύμματα από καρκινώματα, τα κομμάτια φλοιού, κ.ά. (Σχήμα 2.3).

3. Πλύσιμο ελαιόκαρπου

Το πλύσιμο του ελαιόκαρπου (Σχήμα 2.4) αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες προπαρασκευαστικές φάσεις κατά τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου. Ο καρπός πολλές φορές καλύπτεται από λάσπη, γαιώδη συστατικά, σκόνη, χώμα και άλλες ουσίες που μπορεί να δώσουν στο ελαιόλαδο δυσοσμία και υψηλή οξύτητα.

4. Θραύση-άλεση ελαιόκαρπου

Στα νέου τύπου ελαιουργικά συγκροτήματα (φυγοκεντρικά) χρησιμοποιούνται οι μεταλλικοί σπαστήρες που είναι κυρίως σπαστήρες με αντίθετα περιστροφικούς οδοντωτούς δίσκους ή κυλινδροσπαστήρες ή σφυρόμυλοι (Σχήμα 2.5).

5. Μάλαξη της ελαιοζύμης

Μετά την άλεση η ελαιοζύμη έρχεται σε ειδικούς ανοξείδωτες δεξαμενές με διπλά τοιχώματα που θερμαίνονται με κυκλοφορία ζεστού νερού του οποίου η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 25°C. Η ελαιοζύμη θερμαίνεται και μαλάσσεται για 30 λεπτά με ειδικούς περιστροφικούς μαλακτήρες. Με την μάλαξη απελευθερώνεται το ελαιόλαδο από τα φυτικά κύτταρα και γίνεται συνένωση των μικρών σταγόνων του σε μεγαλύτερες (Σχήμα 2.6).

6. Παραλαβή του ελαιόλαδου (Σχήμα 2.7)

7. Καθαρισμός του ελαιόλαδου (Σχήμα 2.8)

Μετά την παραλαβή του ελαιολάδου είναι αναγκαίος ένας τελικός καθαρισμός του από το νερό και τις ξένες ύλες. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται με φυγοκέντρωση.

8. Τελικός διαχωρισμός (Σχήμα 2.9)

(<http://www.tdcolive.net>, Κυριακόπουλος, 2005)



Σχήμα 2.2: Χοάνη παραλαβής και ταινία μεταφοράς του ελαιοκάρπου



Σχήμα 2.3: Απομάκρυνση ξένων υλών-Αποφύλλωση



Σχήμα 2.4: Πλύσιμο ελαιοκάρπου



Σχήμα 2.5: Σπαστήρας για τη θραύση του ελαιοκάρπου



Σχήμα 2.6: Μάλαξη ελαιοζύμης



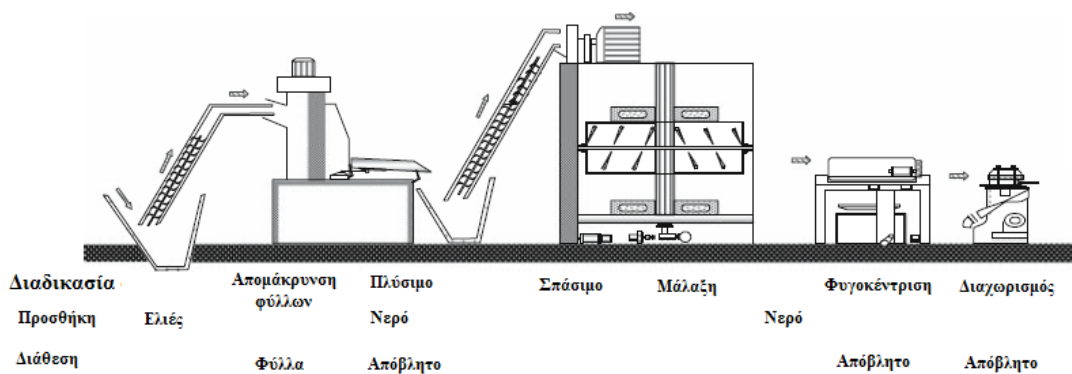
Σχήμα 2.7: Παραλαβή του ελαιόλαδου



Σχήμα 2.8: Σύστημα κατακόρυφων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων για τον καθαρισμό του ελαιόλαδου



Σχήμα 2.9: Τελικός διαχωρισμός



Σχήμα 2.10: Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου (Μπλίκια, 2009)

2.3 Κατηγορίες ελαιολάδου

Το 1985 το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου καθιέρωσε διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου, οι οποίες ισχύουν μέχρι σήμερα και είναι οι εξής (<http://www.internationaloliveoil.org>):

- Παρθένο Ελαιόλαδο: Ως παρθένο ελαιόλαδο ορίζεται 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:
 - i. Εξαιρετικά (extra) Παρθένο Ελαιόλαδο (βρώσιμο, οξύτητας 0-1 βαθμών. Δηλαδή η μέγιστη οξύτητά του, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, είναι 1/100 γραμ. λαδιού).
 - ii. Εκλεκτό ή Φίνο (fine) Παρθένο Ελαιόλαδο: Βρώσιμο, οξύτητας 1-1,5 βαθμών.
 - iii. 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 δεν 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 μείγμα 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 (Χρυσοβαλάντου, 2010).

2.4 Παραπροϊόντα επεξεργασίας ελαιοκάρπου

Κατά την κατεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία (ελαιοπαραγωγική περίοδος: Οκτώβριος έως Μάρτιος), παράλληλα με το ελαιόλαδο παράγεται και μία σειρά παραπροϊόντων. Αυτά είναι ο ελαιοπυρήνας, που αποτελείται από τα αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (κυρίως του κουκουτσιού), τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιοκάρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων, που είναι γνωστά ως "κατσίγαρος" ή "μούργα" (Σχήμα 2.11) (Κορνάρος, 2006).

Από την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων παράγονται επίσης αέρια απόβλητα, όπως καυσαέρια τόσο από την καύση του ελαιοπυρήνα, όσο και αυτά από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης. Θεωρούνται αμελητέα χωρίς να υποεκτιμάται η επιβάρυνση που επιφέρουν στην ατμόσφαιρα. Το παραπάνω δικαιολογείται αν ληφθούν υπόψη τα εξής:

- Τα ελαιοτριβεία σε πολύ μεγάλο ποσοστό χωροθετούνται εκτός των αστικών περιοχών και έτσι δεν κινδυνεύουν κατοικημένες περιοχές από τους αέριους ρύπους που ενδεχόμενα εκπέμπονται.
- Οι ποσότητες των αέριων αποβλήτων είναι πολύ μικρές σε σχέση με τον τεράστιο όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη και επομένως η επιβάρυνση που επιφέρουν σε αυτόν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα (Σαρίκα, 2004).

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων προέρχονται από το "λιοζούμι" και από το νερό που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια παραγωγής του λαδιού και περιέχουν ελαιάλευρο, γλίσχρασμα, πηκτίνη, λάδι, κ.ά., αιωρούμενα σε ένα σχετικά σταθερό γαλάκτωμα (Paredes et al., 1999) και αποτελούν ένα σκούρο, δύσοςμο και θολό υγρό.



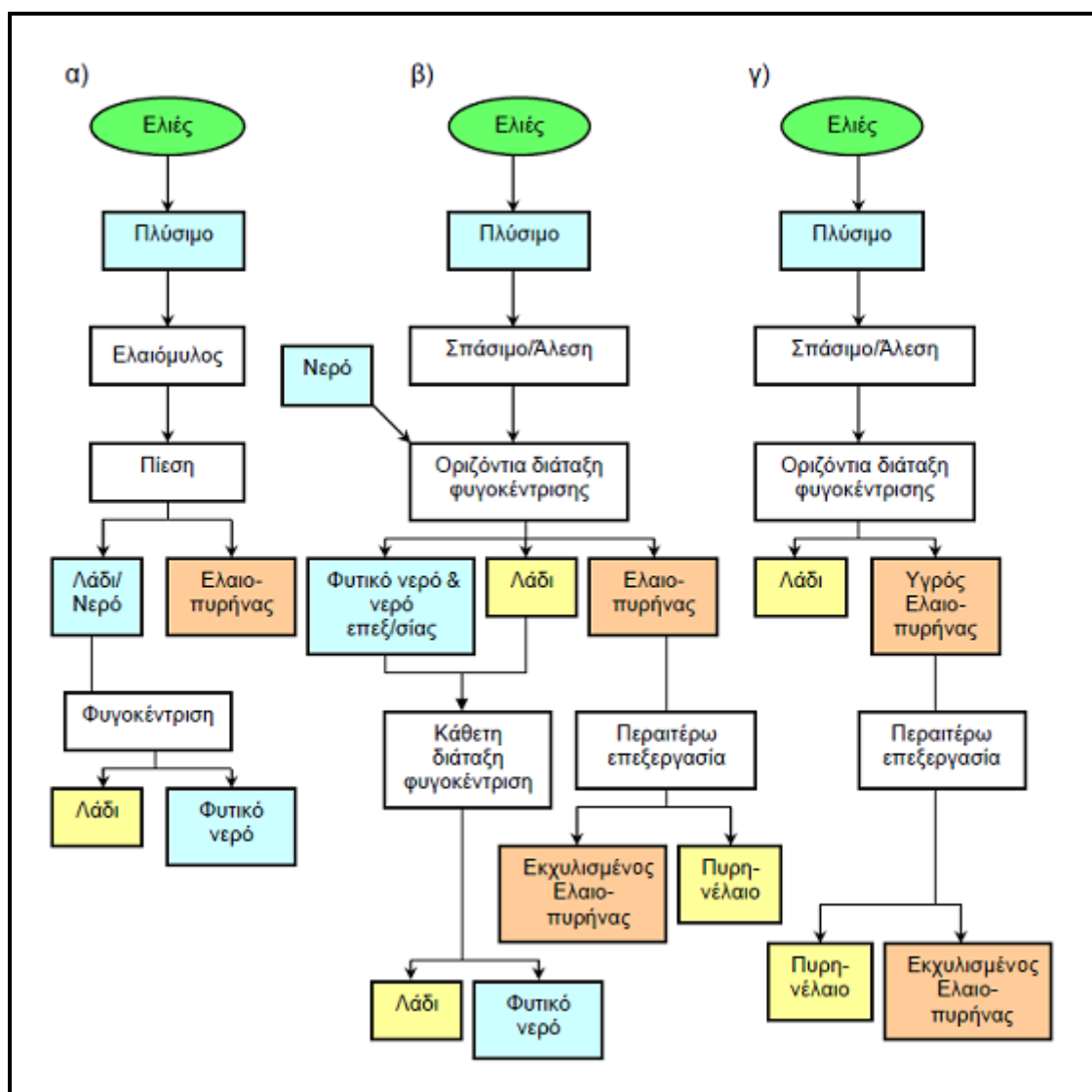
Σχήμα 2.11: Υγρά απόβλητα ελαιουργείων (κατσίγαρος)

Ο κατσίγαρος συνίσταται από το υδατικό κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου και από το νερό που χρησιμοποιείται στις διάφορες φάσεις παραγωγής του λαδιού στο ελαιουργείο. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα υδατικό φυτικό εκχύλισμα, που περιέχει μία σειρά από ουσίες όπως σάκχαρα, αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, πολυφαινόλες και υπολείμματα ελαίου. Η άμεση επίπτωση του κατσίγαρου στο περιβάλλον είναι η αισθητική υποβάθμιση που προκαλεί και η οποία οφείλεται στην έντονη οσμή του και στο σκούρο χρώμα του.

Παράλληλα, εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει, είναι πιθανόν να δημιουργήσει ευτροφικά φαινόμενα σε περιπτώσεις που καταλήγει σε αποδέκτες με μικρή ανακυκλοφορία νερών (κλειστούς θαλάσσιους κόλπους, λίμνες κλπ). Από τα συστατικά που περιέχονται στον κατσίγαρο, οι πολυφαινόλες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι από τη μία πλευρά προσδίδουν στα απόβλητα τοξικές ιδιότητες έναντι των φυτών και αποδομούνται με βραδύ σχετικά ρυθμό από εξειδικευμένες ομάδες μικροοργανισμών, ενώ από την άλλη είναι υπεύθυνες για τη συντήρηση της ποιότητας του λαδιού στο χρόνο (χαμηλή οξύτητα) ως φυσικό συντηρητικό. Επειδή η παραγωγή του ελαιολάδου είναι μία φυσική διαδικασία, πρέπει να σημειωθεί ότι ο κατσίγαρος δεν περιέχει άλλες ουσίες που είναι ιδιαίτερα τοξικές, όπως βαρέα μέταλλα και συνθετικές οργανικές ενώσεις (http://www3.aegean.gr/environment/eda/naias/apovlita_gr.htm#apovlita).

2.5 Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου

Σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως δύο διαφορετικές διαδικασίες εξαγωγής ελαιόλαδου οι οποίες βασίζονται στη φυγοκέντρωση. Τα φυγοκεντρικά συστήματα, διακρίνονται σε τριών (three phase decanter) (Σχήμα 2.12β) και δύο φάσεων (dual phase decanter) (Σχήμα 2.12γ), ανάλογα με τα προϊόντα που δίνουν στο τέλος της επεξεργασίας. Επιπλέον εφαρμόζεται η «παραδοσιακή διαδικασία» (Σχήμα 2.12α), κατά την οποία το ελαιόλαδο εξάγεται με πίεση σε υδραυλικό πιεστήριο. Η παραδοσιακή μέθοδος της πίεσης και η διαδικασία των τριών φάσεων παράγουν το παρθένο ελαιόλαδο και δύο τύπους αποβλήτων: τα υγρά απόβλητα (κατσίγαρος) και τα στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Το σύστημα τριών φάσεων διαφέρει σημαντικά ως προς την ποσότητα των υγρών αποβλήτων και των άλλων παραπροϊόντων που παράγει (<http://www.tdcolive.net>).



Σχήμα 2.12: Διάγραμμα ροής των τριών διαφορετικών διαδικασιών παραγωγής ελαιόλαδου

α) Παραδοσιακή β) Τριών φάσεων γ) Δύο φάσεων

2.5.1 Παραδοσιακή μέθοδος πίεσης

Στα κλασικά συγκροτήματα εφαρμόζεται υψηλή πίεση στην ελαιοζύμη και το έλαιο διαχωρίζεται μηχανικά σε υδραυλικές πρέσες (σε πιέσεις που μπορεί να ανέλθουν ακόμη και σε 400 atm). Η τεχνική αυτή είναι η παλαιότερη και η χρήση της σήμερα είναι πολύ περιορισμένη. Η παραδοσιακή μέθοδος είναι μια ασυνεχής διαδικασία (batch type process), που περιλαμβάνει δύο φάσεις στη συμπίεση του αλεσμένου ελαιοκάρπου. Η υγρή φάση (μείγμα νερού/λαδιού) διαχωρίζεται σε επόμενο στάδιο προκειμένου να παραληφθεί το ελαιόλαδο. Για το λόγο ότι η διαδικασία παραγωγής είναι ασυνεχής και δεν χρησιμοποιείται πλέον στη σύγχρονη βιομηχανία (Χρυσοβαλάντου, 2010).

2.5.2 Φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων

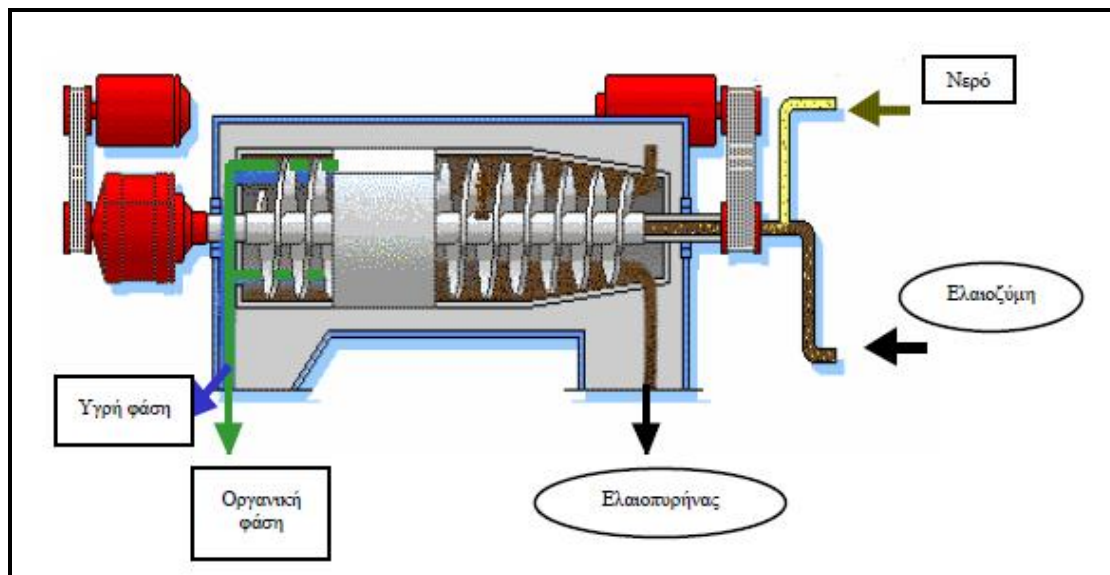
Η τριφασική διαδικασία, που αντικαθιστά την παραδοσιακή μέθοδο, χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα για την εξαγωγή του ελαιόλαδου και χρονολογείται από τη δεκαετία του 1960-1970. Η πλειονότητα των ελαιουργείων που λειτουργούν στην Ελλάδα είναι φυγοκεντρικά τριών φάσεων. Ουσιαστικά αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται την διαφορά του ειδικού βάρους ανάμεσα στο νερό και στο λάδι. Οι αλεσμένες ελιές τοποθετούνται σε ένα τριφασικό ελαιουργικό συγκρότημα που αποτελείται από μια σειρά φυγοκεντρικών διαχωριστών οριζόντιου άξονα (decanter), όπου διαχωρίζονται τα διάφορα κλάσματα (Σχήμα 2.13). Η παραγωγική ικανότητα των ελαιοτριβείων φυγοκεντρικού τύπου εξαρτάται άμεσα από την απόδοση των οριζόντιων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων.

Όλοι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ελαιοζύμης περιλαμβάνουν:

- Οριζόντιο άξονα και οριζόντιο τύμπανο
- Εξωθητικό κοχλία, που περιστρέφεται με ελαφρά λιγότερες στροφές, αλλά κατά την ίδια φορά με το τύμπανο, έτσι ώστε να μετατοπίζει συνεχώς τις στερεές ύλες προς το άκρο του τυμπάνου.

Ο φυγοκεντρικός αυτός διαχωριστής διαχωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις χωριστές φάσεις, τον ελαιοπυρήνα, το ελαιόλαδο και τα φυτικά υγρά και νερά. Είναι συνεχούς λειτουργίας (continuous flow), με τη λάσπη (ελαιοπυρήνα) να ωθείται συνεχώς έξω από τον ελαιοδιαχωριστή με τη βοήθεια κοχλία μεταφοράς (Βολικάκη, 2008).

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγάλες ποσότητες ύδατος που απαιτούνται και συνεπώς η παραγωγή σημαντικού όγκου υγρών αποβλήτων που προκαλούν ρύπανση. Υπολογίζεται ότι από 1.000 kg καρπό, παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνας (περιεκτικότητα σε υγρασία 50%) και 1.200 kg υγρά απόβλητα (<http://www.tdcolive.net>).



Σχήμα 2.13: Τριφασικός διαχωριστήρας

Στη συνέχεια αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του φυγοκεντρικού διαχωριστήρα οριζόντιου άξονα (decanter).

Πλεονεκτήματα:

- Απαιτεί για την εγκατάστασή του έκταση 60% μικρότερη έκταση από την αντίστοιχη ενός υδραυλικού πιεστηρίου.
- Επιτρέπει την πλήρη αυτοματοποίηση της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου και την μικρότερη εξάρτηση του ελαιοτριβείου από εργατικά χέρια.
- Εξασφαλίζει συνθήκες για την τήρηση καθαριότητας σε όλη την παραγωγική γραμμή.

Μειονεκτήματα:

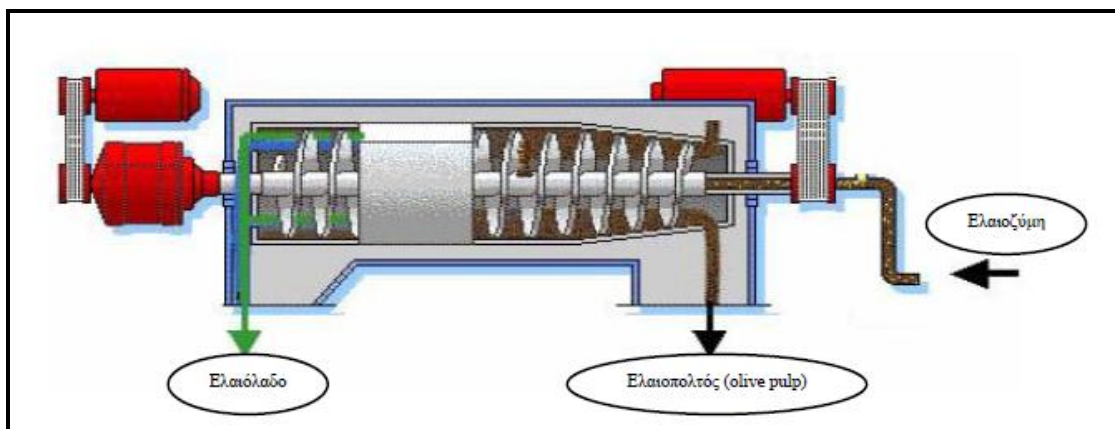
- Έχει σημαντικά υψηλότερο κόστος αγοράς, εγκατάστασης και συντήρησης του απαιτούμενου εξοπλισμού.
- Εμφανίζει υψηλή απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια και κυρίως σε νερό, που σε πολλές περιοχές είναι δυσεύρετο.

- Παράγει ελαιοπυρήνα με ποσοστό υγρασίας 50-65%, σε σχέση με αυτή που παράγεται από τα υδραυλικά πιεστήρια όπου έχει 25% υγρασία και συνεπώς απαιτεί την κατανάλωση περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας για την απομάκρυνσή της.
- Παρουσιάζει αραίωση των φυσικών αντιοξειδωτικών (τοκοφερόλες και φαινόλες) και μείωση του ποσοστού που παραμένει στο ελαιόλαδο (Κυριακόπουλος, 2005).

2.5.3 Φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων

Στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων για την παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο απαιτείται αραίωση της ελαιοζύμης με μεγάλη ποσότητα νερού. Αντίθετα, στα ελαιοτριβεία δύο φάσεων ο φυγοκεντρωτής δεν χρειάζεται αραίωση της ελαιοζύμης με νερό και τη διαχωρίζει τελικά σε δύο μέρη (Σχήμα 2.14). Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο ενσωματώνονται τα απόνερα. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μειωμένη κατανάλωση νερού και η έλλειψη υγρών αποβλήτων παράλληλα όμως το πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων μετατοπίζεται από τα υγρά στα στερεά απόβλητα.

Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων περιλαμβάνει μηχανικές μεθόδους όπως συμπίεση και ξήρανση, βιολογικές μεθόδους όπως διάθεση στο έδαφος και απόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής, κομποστοποίηση-αερόβια βιοεπεξεργασία, αναερόβια βιοεπεξεργασία-χώνευση και τέλος θερμικές μεθόδους όπως πυρόλυση, καύση/αποτέφρωση και αεριοποίηση/θερμοχημική εξαερίωση.



Σχήμα 2.14: Διφασικός διαχωριστήρας

Συγκριτικά, η διφασική επεξεργασία παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με τα τριφασικά συστήματα:

- Έχει διαπιστωθεί ότι το ελαιόλαδο που παράγεται από τα διφασικά ελαιοτριβεία είναι καλύτερης ποιότητας. Έχει υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα και καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
- Στα διφασικά συστήματα δεν απαιτείται η προσθήκη επιπλέον ποσοτήτων νερού για την παραγωγή της ελαιόπαστας ελαττώνοντας το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης.
- Η απαίτηση των διφασικών συστημάτων σε ενέργεια είναι μικρότερη, λόγω της μικρότερης ποσότητας ελαιόπαστας που πρέπει να επεξεργαστεί.
- Στα διφασικά συστήματα, δεν απαιτείται επιπλέον φυγοκεντρωτής για την επεξεργασία των φυτικών υγρών που παράγονται, καθώς αυτά ανακυκλώνονται.
- Στα τριφασικά συστήματα πριν την δεύτερη φυγοκέντριση απαιτείται ανάμιξη των φυτικών υγρών και του ελαιόλαδου. Πτητικά συστατικά όμως από τα φυτικά υγρά δύναται να δημιουργήσουν ένα κολλώδες ίζημα στον decanter.
- Η κατασκευή του διφασικού decanter είναι λιγότερο περίπλοκη, κάνοντάς τον λειτουργικά πιο αξιόπιστο και περισσότερο οικονομικό από τον τριφασικό (Βολικάκη, 2008).

Στα μειονεκτήματα των ελαιοτριβείων δύο φάσεων σε σχέση με τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων συγκαταλέγεται η παραγωγή ελαιοπυρήνα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία (50-65%), καθιστώντας την επεξεργασία του πολύπλοκη. Αντίθετα από ότι πιστεύεται δεν υπάρχει μείωση του ρυπαντικού φορτίου με τη χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστήρων δύο φάσεων, διότι αυτό που τελικά επιτυγχάνεται είναι η παραγωγή ημίρρευστου ελαιοπυρήνα, με αυξημένη συγκέντρωση ρυπαντικού φορτίου ανά μονάδα όγκου. Η διαφορά με τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων είναι ότι το ρυπαντικό φορτίο εδώ παραμένει στον ελαιοπυρήνα, που διαχωρίζεται στο Decanter και είναι διαποτισμένος με απόνερα μέχρι και 65% κατά βάρος. Ο ελαιοπυρήνας αυτός για να επεξεργαστεί σε πυρηνελαιουργείο, πρέπει να αφυδατωθεί από 50-65% αρχικής υγρασίας σε 11% για να εκχυλισθεί με οργανικούς διαλύτες. Η δαπάνη για την εγκατάσταση κατάλληλων ξηραντηρίων και για καύσιμα που απαιτούνται, για την μείωση της υγρασίας του ήταν δυσβάστακτη και για το λόγο αυτό ο ελαιοπυρήνας των decanter δύο φάσεων έμενε αδιάθετος. Λόγω της αδυναμίας μετατροπής των υφιστάμενων πυρηνελαιουργείων σε μονάδες ικανές να επεξεργάζονται τον ελαιοπυρήνα του Decanter των δύο φάσεων, η αφυδάτωσή του επιτυγχάνεται με δεύτερη και πολλές φορές τρίτη φυγοκέντριση.

Ακολούθως ο εξαντλημένος ελαιοπυρήνας, ο οποίος είναι ο φορέας όλου του ρυπαντικού φορτίου της ελαιοζύμης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως βελτιωτικό εδάφους και όχι ως καύσιμη ύλη λόγω της αυξημένης υγρασίας του (Μπαλατσούρας 1999).

Οι διαφορές των ελαιοτριβείων παραδοσιακού και φυγοκεντρικού συστήματος παρουσιάζονται παρακάτω.

Παραδοσιακό σύστημα:

Πλεονεκτήματα

- Σημαντικά μικρότερο κόστος αγοράς
- Μικρότερο ποσοστό υγρασίας στον ελαιοπυρήνα
- Κόστος αντικατάστασης ελαιοσφυρίδων
- Κατασκευασμένα από σίδηρο
- Παραγωγή ποιοτικού ελαιολάδου

Μειονεκτήματα

- Απαιτείται μεγάλο κόστος εργατικών
- Χρήση ελαιοσφυρίδων
- Μικρή απόδοση σε ελαιόλαδο

Φυγοκεντρικό σύστημα:

Πλεονεκτήματα

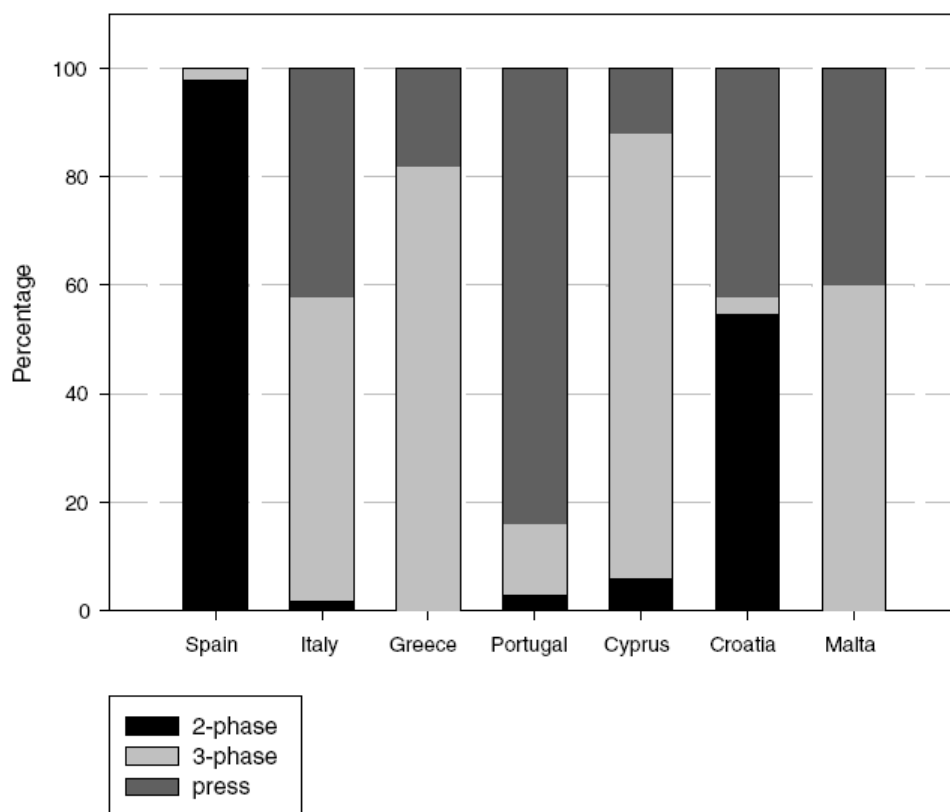
- Μικρότερο κόστος εργατικών (μέχρι και 70%)
- Κατασκευασμένο από ανοξείδωτο μέταλλο
- Αυτοματοποιημένη λειτουργία
- Μεγαλύτερη απόδοση σε ελαιόλαδο
- Εξασφαλίζει συνθήκες για τήρηση της καθαριότητας σε όλη την παραγωγική γραμμή

Μειονεκτήματα

- Μεγάλο κόστος αγοράς, εγκατάστασης και συντήρησης του απαιτούμενου εξοπλισμού
- Μεγαλύτερη υγρασία στην ελαιοπυρήνα
- Απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό

- Μεγαλύτερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και νερού
- Αραίωση των φυσικών αντιστοιχειών και συνεπώς μείωση του ποσοστού τους που παραμένει στο ελαιόλαδο
- Παραγωγή λιγότερο ποιοτικού ελαιολάδου σε σχέση με τα ελαιотριβεία παραδοσιακού συστήματος (Βέρβερη, 2004).

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας ελαιολάδου στις μεγαλύτερες ελαιοπαραγωγικές χώρες της Ευρώπης (Roig et al., 2006).



Σχήμα 2.15: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στα ελαιотριβεία της Ευρώπης (Roig et al., 2006)

2.6 Παραγόμενα απόβλητα των συστημάτων παραγωγής ελαιολάδου

Η κύρια περιβαλλοντική παράμετρος που συνδέεται με τη λειτουργία των ελαιουργείων στην Ελλάδα, είναι τα παραγόμενα υγρά απόβλητα. Ο κατσίγαρος παράγεται από ελαιουργεία που χρησιμοποιούν φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες τριών φάσεων.

Το στερεό υπόλειμμα (πυρηνόξυλο) της συγκεκριμένης παραγωγικής διαδικασίας μπορεί να εκληφθεί ως χρήσιμο παραπροϊόν αφού αποτελεί την πρώτη ύλη των πυρηνελαιουργιών (Κορνάρος, 2006).

Οι ποσότητες και η σύσταση των αποβλήτων είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια σε ένα ελαιοτριβείο, διότι ποικίλλουν αρκετά από περιοχή σε περιοχή και επηρεάζονται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Την ποικιλία προέλευσης του ελαιόκαρπου και τον χρόνο αποθήκευσης πριν την ελαιοποίηση
- Τον χρόνο διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη
- Το διαθέσιμο νερό στο ελαιοτριβείο, καθώς και το κόστος προμήθειάς του
- Το είδος της επεξεργασίας που χρησιμοποιείται στα εκάστοτε ελαιοτριβεία
- Τον χρόνο συγκομιδής και το στάδιο ωριμότητας
- Το κλίμα και τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή
- Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων (Κυριακόπουλος, 2005)

Από τη μελέτη της επίδρασης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργιών τριών φάσεων σε εδάφη διαφόρου λιθολογίας (Περδικάτσης κ.ά., 2004) έχει παρατηρηθεί ότι ο κατσίγαρος επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες των εδαφών, όπως το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης στα εδάφη στα οποία έχει διατεθεί κατσίγαρος έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη μικροβιακής χλωρίδας. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα υγρά απόβλητα ελαιουργιών διαλυτοποιούν τον ασβεστίτη που περιέχουν τα πετρώματα και διασπούν ορυκτά του σιδήρου αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις σε CaO και Fe_2O_3 στο έδαφος (http://www.geo.auth.gr/ege2004/articles/EN11_200.pdf).

Στον Πίνακα 2.2 φαίνεται η σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις διάφορες επεξεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου.

Πίνακας 2.2: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις διάφορες επεξεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου για 1000 kg καρπού (www.tdcolive.net)

	Παραδοσιακή	3 Φάσεων	2 Φάσεων
Στερεό υπόλειμμα (kg)	330	500	800
Υγρά απόβλητα (L)	600	1200	250
Φυτικό νερό των υγρών αποβλήτων (%)	94	90	99
BOD ₅ υγρών αποβλήτων (g/L)	100	80	10
Πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα (mg/L)	203	164	200
Δείκτης Πικρότητας	1,4	0,5	-

Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων των κλασικών και των φυγοκεντρικών ελαιουργείων.

Από τους Πίνακες 2.2-2.3 προκύπτει ότι το διφασικό σύστημα δημιουργεί μεγαλύτερο όγκο στερεού υπολείμματος, παράγει όμως μικρότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων με χαμηλότερες τιμές βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου πέντε ημερών (BAO₅). Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε πολυφαινόλες είναι μικρότερη στο τριφασικό σύστημα λόγω των υψηλών ποσοτήτων προστιθέμενου νερού. Επιπλέον στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία έχουμε μειωμένη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε στερεά σε σχέση με τα κλασικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαδικασία της φυγοκέντρισης απαιτεί εκτός από την προσθήκη νερού στους κατακόρυφους διαχωριστήρες, οι οποίοι υπάρχουν κατά κανόνα τόσο στα κλασικά όσο και στα φυγοκεντρικά ελαιουργεία, και συνεχή προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερού ίσης προς το 30-50% του επεξεργάσιμου καρπού. Η προσθήκη αυτή αφ' ενός προκαλεί φυσιολογική αραίωση των περιεχόμενων συστατικών, αφ' ετέρου όμως αυξάνει την τελικά παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων ανά μονάδα επεξεργαζόμενου καρπού (<http://www.cprac.org/en/search/node/Pollution%20Prevention%20in%20Olive%20Oil%20Production>).

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά αποβλήτων κλασικών και φυγοκεντρικών ελαιουργείων

Τύπος ελαιουργείου	Κλασικό	Φυγοκεντρικό
pH	4,5–5,5	4,7–5,2
Ρυπαντικό 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

Υγρά Απόβλητα Ελαιουργείων - Μέθοδοι διαχείρισης

3.1 Σύσταση Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων (Υ.Α.Ε.)

Σχετικά με τη σύσταση και την παραγωγή των Υγρών Απόβλητων Ελαιουργείων έχουν γίνει μελέτες σε διαφορετικές περιοχές και συνθήκες λειτουργίας. Οι μελέτες αυτές συμφωνούν ως προς τα γενικά χαρακτηριστικά, όπως την υψηλή τοξικότητα και το οργανικό φορτίο, τις περιεχόμενες ουσίες και το μέγεθος της παραγωγής. Παρουσιάζουν, όμως, κάποιες, όχι μεγάλες, διαφορές στα ποσοτικά αποτελέσματα.

Μέρος των διαφορών αυτών οφείλεται στους εναλλακτικούς τρόπους επεξεργασίας του ελαιοκάρπου (π.χ. κλασικό ή φυγοκεντρικό ελαιουργείο). Επιπλέον, η σύστασή τους ποικίλει ανάλογα με τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες, την ποικιλία των ελαιοκάρπων, το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, τη χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων, τον τρόπο συγκομιδής και αποθήκευσής του (Cabrer et al., 1996). Επίσης, οι μετρούμενες διαφορές ίσως να οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες δειγματοληψίας του κατσίγαρου, π.χ. αμέσως μετά την παραγωγή ή αφού περάσουν κάποιες ημέρες, από ανοιχτή ή κλειστή δεξαμενή απόθεσης, δείγμα επιφανειακό ή βάθους.

Η γενική σύσταση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1 (S'habou et al., 2005; Martin et al., 1991).

Το pH των Υ.Α.Ε. είναι χαμηλό, περίπου 5, η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους (EC) είναι σχετικά υψηλή και έχουν υψηλή συγκέντρωση φαινολών. Έχει βρεθεί ότι το κάλιο (K^+), το νάτριο (Na^+), το ασβέστιο (Ca^{++}) και τα φωσφορικά (PO_4^{2-}) είναι τα συστατικά που περιέχονται συχνότερα στα Υ.Α.Ε. με συγκεντρώσεις 15.3, 5.4, 1.2 και 0.8 g L⁻¹ αντίστοιχα (S'habou et al., 2008).

Πίνακας 3.1: Γενική σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων

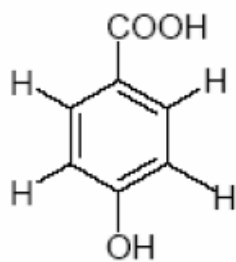
Παράμετροι	Τιμή
pH	4,5-5,2
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS cm ⁻¹)	8-16
COD (Chemical Oxygen Demand) (g L ⁻¹)	45-130
BOD (Biological Oxygen Demand) (g L ⁻¹)	35-100
Αιωρούμενα στερεά (g L ⁻¹)	1-9
Συνολικά στερεά (g L ⁻¹)	60-120
Ορυκτά στερεά (g L ⁻¹)	5-15
Πτητικά στερεά (g L ⁻¹)	55-105
Σάκχαρα (g L ⁻¹)	10-80
Πηκτίνες, γλίσχρασμα και ταννίνες (g L ⁻¹)	3,7-15
Πολυαλκοόλες (g L ⁻¹)	1,1-15
Πολυφαινόλες (g L ⁻¹)	5-24
Λίπη (g L ⁻¹)	0,5-10
Οργανικά οξέα (g L ⁻¹)	5-10
Αμινοξέα (g L ⁻¹)	2,8-20
PO ₄ ²⁻ (g L ⁻¹)	0,8
Cl ⁻ (g L ⁻¹)	0,27
SO ₄ ²⁻ (g L ⁻¹)	0,01
Na ⁺ (g L ⁻¹)	5,37
K ⁺ (g L ⁻¹)	15,29
Ca ⁺⁺ (g L ⁻¹)	1,17
Mg ⁺⁺ (g L ⁻¹)	0,41
Mn ⁺⁺ (g L ⁻¹)	0,01

3.2 Φαινόλες

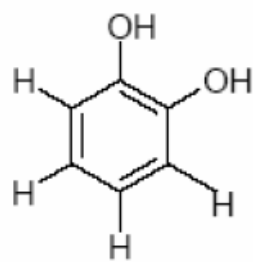
Από τα συστατικά του κατσίγαρου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες ως αντιοξειδωτικές ουσίες εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού (Tsimidou et al., 1992). Είναι όμως η κύρια ρυπαντική παράμετρος, η οποία ευθύνεται για τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (Κορνάρος, 2006).

Οι φαινόλες υπάρχουν σε όλα τα φυτά και ποικίλουν για κάθε είδος φυτού και στα διάφορα μέρη του. Στο ελαιόδενδρο υπάρχουν στα φύλλα και στον ελαιόκαρπο. Φαινολικές ενώσεις είναι οι ουσίες που αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο ο οποίος περιέχει μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Η συγκέντρωσή τους στο ελαιόλαδο επηρεάζεται από την ωριμότητα του ελαιόκαρπου, τον τρόπο και τον χρόνο αποθήκευσης, τον τύπο ελαιοτριβείου και από τις κλιματολογικές συνθήκες κάθε περιοχής (Ryan and Robards, 1998). Στο λάδι και τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν, χαρακτηρίζονται ως πολυφαινόλες. Αυτός ο όρος έχει καθιερωθεί, χωρίς να σημαίνει ότι όλες οι φαινόλες είναι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με περισσότερες από 2 υδροξυλομάδες. Για παράδειγμα, το κινναμικό οξύ, το ελενολικό οξύ, το σικιμικό οξύ και το κουινικό οξύ φέρονται ως φαινολικά οξέα, παρόλο που βρίσκεται ένας αρωματικός δακτύλιος ή μια υδροξυλομάδα. Κατά τη διάρκεια αποθήκευσης του ελαιοκάρπου μειώνεται η συγκέντρωση πολυφαινολών λόγω οξειδωτικών και υδρολυτικών διαδικασιών. Λόγω της υδατοδιαλυτότητας των πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών κατά την παραγωγή ελαιόλαδου, επηρεάζουν τις φαινολικές ενώσεις με μερική διάλυση, όπου στη συνέχεια απομακρύνονται με τα απόνερα (Tsimidou et al., 1992). Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη είναι κύρια φαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο ελαιόλαδο. Υπάρχουν και άλλα φαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο ελαιόλαδο όπως ελαιοευρωπαϊνή, καφεϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, o-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, σιναπικό οξύ, p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, γαλλικό οξύ, γεντιστικό οξύ, το σικιμικό οξύ, p-φαινυλοξικό, οι ενώσεις θυμόλη, καρβακρόλη και οι φλαβονοειδείς ενώσεις καμφορόλη, απιγενίνη και κερκετίνη (Χριστοφορίδου, 2001 και Unal, 1994).

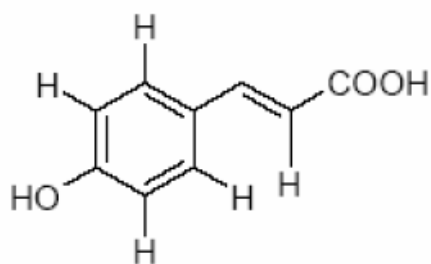
Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στον κατσίγαρο περιλαμβάνουν φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, φαινολικές αλκοόλες και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1 (Knurr et al., 1996).



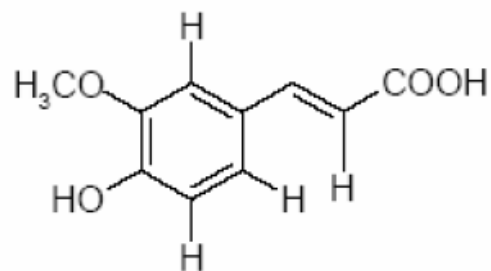
1. p-Υδροξυβενζοϊκό οξύ



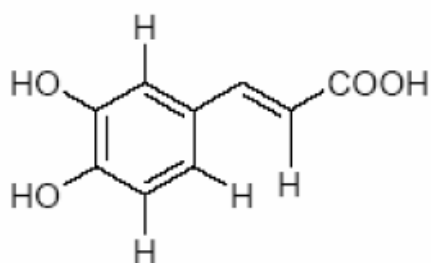
2. Βενζυλκατεχόλη



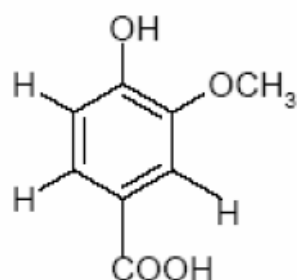
3. p-Κουμαρικό οξύ



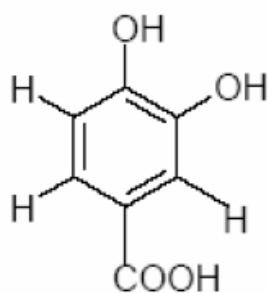
4. Φερουλικό οξύ



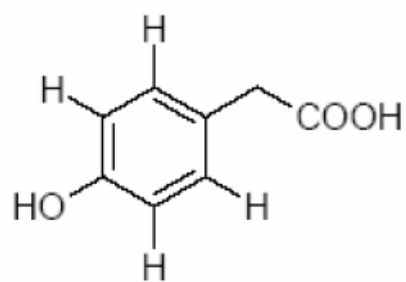
5. Καφεϊκό οξύ



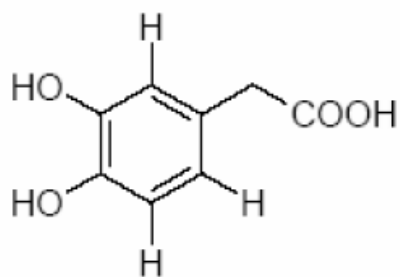
6. Βανιλικό οξύ



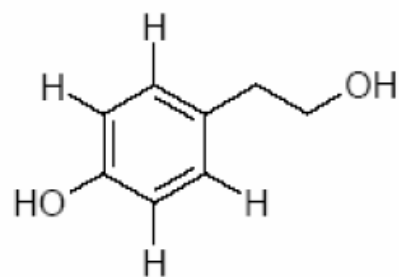
7. Πρωτοκατεχικό οξύ



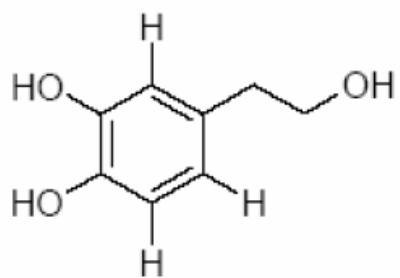
8. p-Υδροξυφαινολικό οξύ



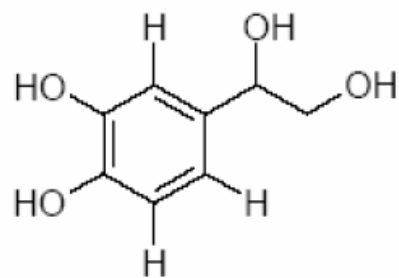
9. Ομοπρωτοκατεχικό οξύ



10. Τυροσόλη



11. Υδροξυτυροσόλη



12. 3,4-Διυδροξυφαινυλγλυκόλη

Σχήμα 3.1: Φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στον κατσίγαρο

Οι φαινολικές ενώσεις είναι υδατοδιαλυτές. Έτσι εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιόλαδου στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων, μεγάλο ποσοστό φαινολών που περιέχονται στον ελαιόκαρπο μεταφέρονται στα υγρά απόβλητα (Κυριτσάκης, 1988). Περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις έχουν προσδιοριστεί στα υγρά απόβλητα. Το γεγονός αυτό είναι υπεύθυνο για την υψηλή τοξικότητα του κατσίγαρου.

Διάφορες συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών του κατσίγαρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 (Lesage–Meessen et al., 2001).

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών του κατσίγαρου

Φαινολικά συστατικά	Εύρος τιμών (mg/L)
Τυροσόλη	5-100
Υδροξυτυροσόλη	35-130
Καφεϊκό οξύ	4-12
Ελενολικό οξύ	17-1430
Λουτεολίνη	2-623
Κινναμικό οξύ	1-118

Εκτός από τη διατήρηση της ποιότητας του ελαιόλαδου, η αντιοξειδωτική δράση των φαινολών προκαλεί θεραπευτικές ιδιότητες στον άνθρωπο (μείωση καρδιοαγγειακών παθήσεων) (Briante et al., 2003).

3.3 Περιβαλλοντικά προβλήματα από την ανεξέλεγκτη διάθεση Υ.Α.Ε.

Η διατάραξη που προκαλούν τα Υ.Α.Ε. στα φυσικά οικοσυστήματα οφείλεται κυρίως στο πολύ υψηλό οργανικό φορτίο που φέρουν, με τις τιμές του BOD₅ να κυμαίνονται στα 20-50 g/L και του COD στα 60-150 g/L (Κορνάρος, 2006).

Τα απόνερα όπως προκύπτουν από τα ελαιοτριβεία, οδηγούνται αρκετές φορές, μέχρι και σήμερα, σε κοντινούς υδάτινους αποδέκτες όπως ρεματιές, ποτάμια, λίμνες και θάλασσες (Σχήμα 3.2). Στις περιπτώσεις αυτές δημιουργούνται τεράστια προβλήματα ρύπανσης των υπογείων υδάτων λόγω της τοξικότητας των αποβλήτων, καθώς και μία γενικότερη υποβάθμιση του περιβάλλοντος γύρω από τα ελαιοτριβεία.

Το είδος της ρύπανσης εντοπίζεται στους παρακάτω παράγοντες (Τσώνης, 1996):

- οξύτητα
- θερμοκρασία που κυμαίνεται από 25-33°C
- αιωρούμενα στερεά
- χρωστικές ουσίες, οι οποίες διαλύονται εύκολα, αλλά πολύ δύσκολα βιοαποικοδομούνται

- οργανικό φορτίο με τη μορφή απλών σακχάρων, οργανικών οξέων, πρωτεϊνών, αμινοξέων και φαινόλων, ταννινών και λιπαρών ουσιών.



Σχήμα 3.2: Διάθεση Υ.Α.Ε. στη θάλασσα

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων εμποδίζουν τη βλάστηση, την ανάπτυξη των φυτών, ενώ ακόμα προκαλούν πτώση των φύλλων και των καρπών όταν διατεθούν στο έδαφος. Αυτή η φυτοτοξικότητα οφείλεται στις φαινόλες και στα οργανικά οξέα του κασιόγαρου. Η διάθεσή τους στην επιφάνεια του νερού, δημιουργεί μια ελαιώδη κρούστα, με αποτέλεσμα να μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό. Αυτό προκαλεί μείωση του αριθμού διαφόρων ζωντανών οργανισμών στο νερό, οπότε διαταράσσεται ολόκληρη η ισορροπία του οικοσυστήματος. Ένα ορατό πρόβλημα λόγω της διάθεσης του κασιόγαρου είναι ο χρωματισμός των φυσικών νερών. Αυτό το σκούρο καφέ χρώμα οφείλεται στις αντιδράσεις οξείδωσης και στον πολυμερισμό των ταννινών, δίνοντας σκουρόχρωμες πολυφαινόλες. Την διατάραξη του οικοσυστήματος την προκαλεί η υψηλή συγκέντρωση φωσφόρου. Ο φώσφορος βοηθά στο να αναπτυχθούν πολύ γρήγορα άλγη, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα ευτροφισμού. Ο φώσφορος δεν μπορεί να αποικοδομηθεί όπως ο άνθρακας και το άζωτο, όπου μετά την αποικοδόμησή τους μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και αέριο άζωτο. Απομακρύνεται ένα μικρό ποσοστό φωσφόρου μόνο μέσω της τροφικής αλυσίδας (Niaounakis and Halvadakis, 2004; Chtourou et al., 2004).

Οι υψηλές τιμές BOD και COD αποδεικνύουν πόσο δύσκολα γίνεται η αποδόμηση του οργανικού φορτίου του κασιόγαρου όταν διοχετευθεί στο φυσικό περιβάλλον. Οι μεγάλες ποσότητες θρεπτικών συστατικών στον κασιόγαρο προκαλούν ένα ιδανικό μέσο για την

ανάπτυξη παθογόνων οργανισμών, οι οποίοι προκαλούν σοβαρές βλάβες στην υδρόβια ζωή και στον άνθρωπο όταν έρθει σε επαφή με το νερό. Στα θετικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων αναφέρονται η απουσία συνθετικών οργανικών ενώσεων υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου, βαρέων μετάλλων, αμιάντου ή άλλων μη βιοαποδομήσιμων συνθετικών οργανικών ενώσεων (Ναυροζίδης, 2008).

Γενικότερα, οι πιθανές αρνητικές επιδράσεις του κατσίγαρου στο περιβάλλον σχετίζονται με:

- Την εκδήλωση έντονων φυτοτοξικών φαινομένων στη βλάστηση των φυτών, λόγω των πτητικών λιπαρών οξέων και φαινολών που περιέχουν, με καταστροφή ή μείωση της έκτασης οποιασδήποτε αγροτικής καλλιέργειας.
- Εκδήλωση τοξικών φαινομένων στην υδρόβια πανίδα και χλωρίδα λόγω των υψηλών τιμών BOD και COD.
- Ρύπανση επίγειων και υπόγειων υδάτινων όγκων και θαλασσών, λόγω της παρεμπόδισης οξυγόνωσης των υδάτινων αυτών αποδεκτών εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε λιπαρές ουσίες.
- Αισθητική και ποιοτική υποβάθμιση των επιφανειακών νερών και θαλασσών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε χρωστικές ουσίες.
- Ενοχλήσεις των κατοίκων σε αστικές περιοχές λόγω της έντονης δυσοσμίας που εκλύουν (Niaounakis and Halvadakis, 2004).

Αντιθέτως, η ελεγχόμενη διάθεση των Υ.Α.Ε. στο έδαφος μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα στην καλλιέργεια της ελιάς, καθώς επίσης και σε άλλες καλλιέργειες όπως τα αμπέλια, το καλαμπόκι ή το ηλιοτρόπιο. Βέβαια, η μέθοδος αυτή θα πρέπει να εφαρμοστεί έπειτα από διεξοδική αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Demicheli and Bondoux, 1996).

3.4 Νομοθετικό πλαίσιο για τη διαχείριση των Υ.Α.Ε.

Καθώς τα Υ.Α.Ε. παράγονται μόνο σε Μεσογειακές περιοχές, η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) δεν έχει θέσει σε ισχύ γενικές κατευθυντήριες γραμμές για τη διαχείρισή τους. Η Οδηγία του Συμβουλίου της Ε.Ε. 91/271/EEC για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων αφορά προστασία από δυσμενείς επιπτώσεις λόγω απόρριψης αστικών λυμάτων και λυμάτων της βιομηχανίας τροφίμων.

Στην Ελλάδα δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανονισμοί που να αφορούν την απόρριψη των Υ.Α.Ε. Οι βασικές αρχές για τη διαχείριση των Υ.Α.Ε. βασίζονται στον ελληνικό Νόμο 1650/86 «Για την προστασία του περιβάλλοντος» σύμφωνα με τον οποίο οι ιδιοκτήτες ελαιοτριβείων είναι υποχρεωμένοι να υποβάλλουν μια μελέτη εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η αναπροσαρμοσμένη εγκύκλιος ΥΜ/5784/23-1-1992 (Νο 4419/23-10-1992) αναφέρεται στα προβλήματα που παρουσιάζονται εξαιτίας της διάθεσης Υ.Α.Ε., την ανάγκη για αποτελεσματική προεπεξεργασία και την προσοχή που απαιτείται για την αποφυγή διάθεσης σε διάφορες υδάτινες πηγές. Ο κάθε νομός είναι υπεύθυνος να υιοθετήσει σωστές πρακτικές διαχείρισης των Υ.Α.Ε., ενθαρρύνοντας διαφορετικές προσεγγίσεις διαχείρισης αποβλήτων (Komnitsas and Zaharaki, 2009).

Στο νησί της Κρήτης, μέχρι το 1987 τα Υ.Α.Ε. απορρίπτονταν ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον. Περίπου το 80-90% των συνολικών Υ.Α.Ε. που είχαν παραχθεί ρίχνονταν σε εφήμερα ποτάμια (Voreadou, 1994). Από τότε, οι τοπικές δημοτικές αρχές απαγόρευσαν την ανεξέλεγκτη διάθεση σε υδατικούς αποδέκτες και υποχρέωσαν τους ιδιοκτήτες ελαιοτριβείων να κατασκευάσουν μονάδες επεξεργασίας (που περιλαμβάνουν μίξη με καθίζηση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και απομάκρυνση ελαίων) και εξατμισοδεξαμενές με χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης. Προς αποφυγή ενδεχόμενης διαρροής των Υ.Α.Ε., θα πρέπει να τοποθετηθεί μια επένδυση συμπαγούς αργίλου στον πυθμένα της δεξαμενής. Μετά την εξάτμιση των Υ.Α.Ε., η λάσπη που έχει απομείνει πρέπει να απορριφθεί σε χώρο ταφής απορριμμάτων (Kapellakis et al., 2002; 2006).

3.5 Επίδραση Υ.Α.Ε. στις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους

Επειδή τα υγρά απόβλητα περιέχουν φαινόλες, οξέα, μεταλλικά στοιχεία και οργανικές ενώσεις, η άμεση εφαρμογή τους στο έδαφος, επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές (pH, αγωγιμότητα, συγκέντρωση ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού αζώτου και οργανικού άνθρακα) και βιολογικές (μικροβιακή δραστηριότητα) ιδιότητες του εδάφους (Paredes et al., 1987; Piotrowska et al., 2006). Ο κατσίγαρος έχει αντιβακτηριακή δράση, με αποτέλεσμα ο πληθυσμός των μελών του γένους *Bacillus* να μειώνεται σημαντικά, ενώ αντιστοίχως ο πληθυσμός των ακτινομύκητων να αυξάνεται. Επίσης υπάρχει αύξηση τοξικότητας σε βλαστώνοντα σπέρματα και αύξηση της αγωγιμότητας (Paredes et al., 1986). Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων επηρεάζουν τη μικροβιακή χλωρίδα του εδάφους, προκαλώντας μείωση του αριθμού των σπορογόνων βακτηρίων και αύξηση των οξεόφιλων μικροοργανισμών του εδάφους, οι οποίοι συμμετέχουν στον κύκλο του αζώτου.

Η διάθεση των αποβλήτων στο έδαφος επιδρά στην αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων K^+ , Na^+ και Mg^{+2} γεγονός που στην αρχή φαίνεται ως θετικό, αλλά μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα έχει αρνητικές επιδράσεις, διότι προκαλεί την αντικατάσταση του Ca του εδάφους με ένα από αυτά τα κατιόντα. Επιπλέον η σχέση άνθρακα προς άζωτο είναι 30-40 (Paredes et al., 1987). Κατά την διάθεση του κατσίγαρου στο έδαφος παρατηρείται αύξηση της σταθερότητας των εδαφικών συσσωματωμάτων (Kotsou et al., 2004). Η διάθεση προεπεξεργασμένου κατσίγαρου σε έδαφος για περίπου δέκα χρόνια σε περιοχή με ασβεστολιθικά εδάφη έδειξε αυξημένη συγκέντρωση θρεπτικών (ενώσεων αζώτου και φωσφόρου), οργανικού υλικού, αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αύξηση συγκέντρωσης φαινολών. Οι τιμές αυτές διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα ακόμη και μετά το τέλος της διάθεσης για δύο χρόνια. Μετά από δύο χρόνια διακοπής της διάθεσης οι τιμές άρχισαν να μειώνονται (Sierra et al., 2001).

3.6 Το έδαφος ως μέσο διάθεσης και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η επεξεργασία των αποβλήτων στο έδαφος στηρίζεται στην ικανότητα της εδαφικής και ακόρεστης ζώνης να μειώνουν το ρυπαντικό φορτίο, μέχρι και πλήρους εξασθένησης.

Για το λόγο αυτό τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα ή τα ποιοτικά υποβαθμισμένα νερά διηθούνται στο έδαφος, καθαρίζονται κινούμενα προς την κορεσμένη ζώνη και αντλούνται ως αναγεννημένα νερά ή εκφορτίζονται από τον υδροφόρο.

Τα εδαφικά συστήματα επεξεργασίας περιλαμβάνουν:

- το έδαφος όπου φιλτράρονται τα απόβλητα και μειώνεται η συγκέντρωση των ρύπων, μέσω διαδικασιών προσρόφησης, ιοντοανταλλαγής, κατακρήμνισης κ.ά.
- τα φυτά, τα οποία χρησιμοποιούν τις ανόργανες ουσίες και τα θρεπτικά στοιχεία των αποβλήτων.
- τους μικροοργανισμούς και τα βακτήρια που επιταχύνουν διάφορες αντιδράσεις.

Οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την εδαφική επεξεργασία των αποβλήτων είναι η κίνηση των ρύπων και του νερού στο έδαφος, η συγκράτηση αιωρούμενων στερεών κλπ. Οι χημικές διαδικασίες σχετίζονται με φαινόμενα ιοντοανταλλαγής, προσρόφησης, κατακρήμνισης και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οι βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνουν την πρόσληψη θρεπτικών ουσιών από τα φυτά και τις διάφορες μικροβιακές διασπάσεις.

Ο βαθμός αναγέννησης των υγρών αποβλήτων εξαρτάται από τα εδαφικά χαρακτηριστικά, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων, τη βλάστηση, τους κλιματικούς παράγοντες, καθώς και τον τρόπο διάθεσης.

Το έδαφος έχει την ικανότητα συγκράτησης των οργανικών ουσιών κατά τη διέλευσή τους από αυτό και τη βιολογική διάσπασή τους. Ο ρυθμός διάθεσης στο έδαφος δεν πρέπει να υπερβαίνει τη μέγιστη οργανική φόρτιση που μπορεί αυτό να δεχθεί. Υπέρβαση του ρυθμού αυτού δημιουργεί αναερόβιες συνθήκες με συνέπεια τη συσσώρευση οργανικής ύλης, την εμφάνιση οσμών και το φράξιμο των πόρων (http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_8.pdf).

3.7 Διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων

Ως πηγή ρύπανσης, τα Υ.Α.Ε. υπάρχουν χιλιάδες χρόνια, αλλά οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον είναι σήμερα περισσότερο αισθητές λόγω των παρακάτω αιτιών:

1. Η παραγωγή του ελαιολάδου έχει αυξηθεί αισθητά κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 χρόνων.
2. Τα ελαιουργεία παλαιότερα ήταν μικρά και διασκορπισμένα ανά τη χώρα και διέθεταν τα απόβλητά τους άμεσα στο έδαφος ή στο υπέδαφος (ειδικά σε καρστικές περιοχές), αλλά σήμερα είναι μεγαλύτερα και αρκετά από αυτά συνδέονται με οχετούς.
3. Η ευαισθησία του κόσμου για τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι σήμερα μεγαλύτερη σε σχέση με το παρελθόν (Rozzi and Malpei, 1996).

Τα Υ.Α.Ε. παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον από περιβαλλοντικής απόψεως. Έχουν υψηλό οργανικό φορτίο, αιωρούμενα στερεά και λιπίδια και παράλληλα παράγονται σε μεγάλες ποσότητες (Κορνάρος, 2006).

Τα Υ.Α.Ε. είναι περισσότερο ή λιγότερο αραιωμένα διαλύματα χυμού ελιάς μετά το διαχωρισμό από το λάδι. Τα κύρια οργανικά συστατικά είναι σάκχαρα, αζωτούχες ενώσεις, πτητικά οξέα και πολυαλκοόλες, πηκτίνες, λίπη και πολυφαινόλες.

Εφόσον τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων προέρχονται από αραιωμένο χυμό ελιάς προκύπτει ότι είναι βιοαποικοδομήσιμα. Αλλά αν και τα συστατικά των υγρών αποβλήτων είναι βιοαποικοδομήσιμα εξ ορισμού (είναι βιοσυνθετικά), κάποια από αυτά, όπως οι πολυφαινόλες και τα λιπίδια, αποσυντίθενται με αρκετά βραδύτερους ρυθμούς αντίδρασης σε σχέση με άλλα, όπως τα σάκχαρα ή τα πτητικά οξέα. Επομένως τα Υ.Α.Ε. προκαλούν

σοβαρό πρόβλημα κατά τη βιολογική επεξεργασία, διότι μια αποδοτική επεξεργασία αποβλήτων απαιτεί γρήγορη βιοαποικοδόμηση των ρύπων και παράλληλα οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας πρέπει να είναι αρκετά μικρές και οικονομικές. Πολλές άλλες μη βιολογικές διαδικασίες έχουν δοκιμαστεί για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιουργείων (Rozzi and Malpei, 1996).

Έχουν εφαρμοστεί διάφορες επεξεργασίες, συμπεριλαμβανομένων φυσικών, φυσικοχημικών, βιολογικών, θερμικών τεχνολογιών, καθώς επίσης και συνδυασμένες προσεγγίσεις που θα μπορούσαν να βελτιώσουν το βαθμό απορρύπανσης των Υ.Α.Ε. (Komnitsas and Zaharaki, 2009).

3.7.1 Φυσική επεξεργασία

Η φυσική επεξεργασία περιλαμβάνει το διαχωρισμό διαφορετικών φάσεων με μηχανικά μέσα. Μέχρι σήμερα, όταν χρησιμοποιείται μεμονωμένα για την επεξεργασία των Υ.Α.Ε. αδυνατεί να μειώσει το οργανικό κλάσμα και την τοξικότητα των αποβλήτων σε αποδεκτά επίπεδα.

Η φυσική επεξεργασία περιλαμβάνει τις παρακάτω μεθόδους:

- Αραίωση
- Εξάτμιση
- Καθίζηση
- Διήθηση
- Φυγοκέντρωση
- Επίπλευση

3.7.1.1 Αραίωση (Dilution)

Η αραίωση είναι μια απλή μέθοδος για την μείωση του οργανικού φορτίου των Υ.Α.Ε. Η αραίωση μπορεί να επιτευχθεί με ανάμιξη του υγρού αποβλήτου με νερά άρδευσης, αστικά απόβλητα, ύδατα πηγών ή ακόμη και με νερά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πλύση του ελαιόκαρπου και του εξοπλισμού των ελαιοτριβείων όπως δηλαδή γίνεται στα τριφασικά ελαιοτριβεία.

Μερικοί ερευνητές προτείνουν, όταν το οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι χαμηλό σε σχέση με τον πληθυσμό της εκάστοτε περιοχής, να διατίθεται στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας των απλών αστικών αποβλήτων με

βιολογικές διεργασίες (Boari and Mancini, 1990). Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος της αραίωσης από μόνη της είναι εμφανώς επιτυχής, διότι μειώνει το οργανικό φορτίο των Υ.Α.Ε. και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν η εκάστοτε περιοχή δεν έχει πρόβλημα με αποθέματα ύδατος που οφείλονται σε άλλες αστικές ή αγροτικές δραστηριότητες.

3.7.1.2 Εξάτμιση (Evaporation)

Η εξάτμιση μπορεί να συμπυκνώσει τα Υ.Α.Ε. κατά 70-75% κυρίως εξαιτίας του διαχωρισμού φάσεων και της αφυδάτωσης. Στη διαδικασία αυτή υπάρχουν σημαντικά προβλήματα οσμής σε ανοικτές περιοχές και η πάστα που απομένει απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία (Komnitsas and Zaharaki, 2009).

3.7.1.3 Καθίζηση (Sedimentation)

Η καθίζηση είναι μια από τις πιο απλές και ευρέως διαδεδομένες μεθόδους για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και είναι η διεργασία διαχωρισμού στερεών από ρευστό χρησιμοποιώντας την βαρύτητα. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό καθιζανόντων συστατικών από την υδατική φάση. Η απομάκρυνση στερεών μέσω καθίζησης βασίζεται στη διαφορά πυκνότητας μεταξύ των στερεών σωματιδίων και του υγρού.

Η καθίζηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- Καθίζηση διακεκριμένων στερεών
- Καθίζηση συσσωματούμενων στερεών
- Καθίζηση ζώνης

Η καθίζηση είναι μια αργή φυσική διεργασία όπου μετά το πέρας περίπου 10 ημερών, στην δεξαμενή καθίζησης σχηματίζονται ζώνες διαφορετικού βαθμού συμπίκνωσης με ένα ενδιάμεσο οριακό στρώμα μεταξύ του υπερκείμενου υγρού με χαμηλό COD και της ιλύος που σχηματίζεται στον πυθμένα με υψηλό COD (Georgacakis and Dalis, 1993). Επειδή ακριβώς η καθίζηση είναι μια αργή διαδικασία, συνήθως συνδυάζεται με χημική κροκίδωση. Σε αυτή την περίπτωση, με τη χρήση κροκιδωτικού μέσου το οποίο διευκολύνει την συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων, επιταχύνεται η διαδικασία. Παράλληλα όμως, αυξάνεται σημαντικά το κόστος της μεθόδου, καθώς οι κροκιδωτικές ουσίες θεωρούνται αρκετά ακριβές. Δυστυχώς, στην Ελλάδα, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων όπου λαμβάνει χώρα μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία για την επεξεργασία των Υ.Α.Ε., η καθίζηση είναι η μοναδική διεργασία στην οποία υποβάλλεται το υγρό απόβλητο (Αϊβαζίδης,

2000α).

3.7.1.4 Διήθηση (Filtration)

Η διήθηση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους για την απομάκρυνση των στερεών (αιωρούμενων και κolloειδών) από τα υγρά απόβλητα και χρησιμοποιείται κυρίως σε ελαιοτριβεία μικρής κλίμακας. Τα στερεά περιλαμβάνουν άργιλο και ιλύ, οργανικές ουσίες, ιζήματα από άλλες επεξεργασίες, σίδηρο, μαγγάνιο και μικροοργανισμούς. Ο διαχωρισμός γίνεται με τη βοήθεια πορώδους υλικού που συγκρατεί τα στερεά και επιτρέπει τη διέλευση της υγρής φάσης. Τα φίλτρα μπορεί να είναι στρώματα άμμου, αμμοχάλικου ή ενεργού άνθρακα που βοηθούν στην αφαίρεση και των πιο μικρών μορίων. Μια πρώτη ταξινόμηση των φίλτρων μπορεί να γίνει σε σχέση με το είδος του διηθητικού υλικού που χρησιμοποιείται.

Έτσι διακρίνονται δύο κατηγορίες:

- Τα φίλτρα στρώματος, που περιέχουν σε σημαντικό βάθος συνήθως άμμο, ανθρακίτη ή συνδυασμό τους, καθώς και άλλα διηθητικά υλικά.
- Τα προεπενδεδυμένα φίλτρα (pre-coat filters), που οι κόκκοι του πληρωτικού υλικού καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα πολύ λεπτομερούς υλικού.

Άλλη ταξινόμηση μπορεί να γίνει ανάλογα με τα υδραυλικά χαρακτηριστικά των φίλτρων:

- Φίλτρα βαρύτητας, τα οποία είναι ανοικτά στην ατμόσφαιρα στο επάνω μέρος τους και η ροή του διηθητικού υλικού γίνεται με τη βαρύτητα.
- Φίλτρα πίεσεως, όπου το διηθητικό υλικό βρίσκεται μέσα σε μια συσκευή υπό πίεση. Το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται υπό πίεση και εξέρχεται με ελαφρά μειωμένη πίεση.

Η μέθοδος της διήθησης μπορεί να εφαρμοστεί μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλη τεχνολογία επεξεργασίας ως προεπεξεργασία. Συνήθως χρησιμοποιείται μετά την καθίζηση ή την κροκίδωση, για την απομάκρυνση των στερεών υλικών από τα υγρά απόβλητα που μπορεί να εμποδίσουν την περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. φράξιμο σωλήνων).

3.7.1.5 Φυγοκέντρωση (Centrifugation)

Σε γενικές γραμμές, όταν το υγρό απόβλητο υποβάλλεται στην διαδικασία της φυγοκέντρωσης, σχηματίζονται τρεις διακεκριμένες φάσεις. Ένα επιφανειακό στρώμα ελαίου, ένα υγρό στρώμα που περιέχει διαλυτά συστατικά και μια ζώνη καθίζησης όπου

είναι συγκεντρωμένα κολλοειδή και αιωρούμενα στερεά.

Εξετάστηκε η ικανότητα της μεθόδου για διαχωρισμό (Mitrakas et al., 1996), καθώς και η επίδραση χημικών προσθέτων στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην μείωση του COD και στον βαθμό ανάκτησης ελαίου που περιέχεται στα Υ.Α.Ε. Η φυγοκέντριση αποδείχθηκε αρκετά καλή μέθοδος για τον πλήρη διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών. Αυτό είχε ως άμεση συνέπεια την μείωση του COD μέχρι και κατά 70% και της ανάκτησης ελαίου σε βαθμό 30–50%. Παρατηρήθηκε επίσης, μείωση των δυο αυτών παραμέτρων σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Σε όξινο περιβάλλον παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ανάκτηση ελαίου, ενώ η μείωση του COD ήταν 68%. Παρόλα αυτά η ποιότητα των ανακτώμενων ελαίων ήταν φτωχή μετά την υδρόλυσή τους. Με την προσθήκη αλκαλικού μέσου όπως η υδράσβεστος ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, lime) και κατακρήμνιση των ανθρακούχων αλάτων των λιπαρών οξέων παρουσιάστηκε μεγαλύτερη μείωση του COD (83%) αλλά και μικρότερη ανάκτηση ελαίων (12%). Η απλότητα της μεθόδου της φυγοκέντρισης την καθιστά μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο σε περίπτωση που επιθυμείται ανάκτηση ελαίων. Μια τυπική απώλεια ελαίων ενός ελαιοτριβείου μικρής κλίμακας ανέρχεται στο ποσοστό των 1-1,5% και μια ανάκτηση της τάξης των 0,3-0,75% με τη βοήθεια της φυγοκέντρισης, αποτελεί ένα σημαντικό οικονομικό όφελος που γρήγορα μπορεί να καλύψει το λειτουργικό κόστος που απαιτεί ένα φυγοκεντρικό σύστημα.

3.7.1.6 Επίπλευση (Flotation)

Η επίπλευση είναι μια μέθοδος διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα. Η χρήση ενός αερίου στο σύστημα, όπως αέρα ή αζώτου, διευκολύνει το διαχωρισμό. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή. Το αέριο διοχετεύεται υπό πίεση στα απόβλητα σχηματίζοντας λεπτές φυσαλίδες και προσροφάται στην επιφάνεια των στερεών, μειώνοντας το ειδικό βάρος και διευκολύνοντας το διαχωρισμό. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες όπως:

- Ουσίες που προκαλούν αφρισμό (foaming chemicals). Η δημιουργία αφρού σταθεροποιεί τις φυσαλίδες και τον αφρό στην επιφάνεια της δεξαμενής. Σε διαφορετική περίπτωση, εάν σταματήσει ο σχηματισμός φυσαλίδων και αφρού, τα αιωρούμενα στερεά θα κατακρημνιστούν.
- Ουσίες που καθιστούν τα αιωρούμενα στερεά υδρόφοβα. Με τη χρήση των ουσιών αυτών, τα αιωρούμενα στερεά προσκολλώνται ευκολότερα στις φυσαλίδες του αέρα και κινούνται προς την επιφάνεια. Αυτοί οι χημικοί παράγοντες καλούνται επίσης συλλέκτες (collectors).

- Μερικοί ρυθμιστικοί παράγοντες όπως ρυθμιστές pH, ουσίες που προκαλούν κροκίδωση, κ.ά.

Εφαρμόζονται διάφοροι τύποι επίπλευσης, οι όποιοι διαφέρουν κυρίως στον τρόπο που παράγονται οι φυσαλίδες. Η Επίπλευση με Διαλυμένο Αέρα (Dissolved Air Flotation) είναι η πλέον συνηθισμένη μέθοδος που εφαρμόζεται λόγω της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση μεγάλου εύρους στερεών. Μέχρι τώρα η επίπλευση χρησιμοποιούνταν μόνο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Η επίπλευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση της πολύ λεπτής φάσης ελαίου (γαλάκτωμα) στα απόβλητα, αλλά η εφαρμογή παραμένει οριακή λόγω του χαμηλού λόγου δαπάνη/όφελος (<http://de.wikipedia.org/wiki/Flotation>).

3.7.1.7 Τεχνολογία μεμβρανών (Membrane processes)

Οι μεμβράνες είναι λεπτά μοριακά φύλλα από πλαστικά ή κεραμικά υλικά με διακεκριμένη πορώδη δομή, τα οποία επιτρέπουν επιλεκτικά την διέλευση μόνο ορισμένων συστατικών, ενώ συγχρόνως παρεμποδίζουν τη διέλευση άλλων που αποτελούσαν με τα πρώτα ένα διάλυμα ή ένα μίγμα (ημιπερατές μεμβράνες).

Η χρήση των ημιπερατών μεμβρανών καθιστά δυνατή την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών που δεν απομακρύνονται κατά τη διήθηση στρώματος, καθώς και την απομάκρυνση χημικών ενώσεων με μοριακό βάρος από μερικές δεκάδες έως και εκατομμύρια και επιβλήθηκε από την ανάγκη επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών.

Η τεχνολογία των μεμβρανών χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση (concentration), τον καθαρισμό (purification) και την κλασματοποίηση (fractionation) και είναι αποτελεσματική για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση πρώτων υλών, προϊόντων και νερού (Κορνάρος, 2006).

Στις εγκαταστάσεις οι οποίες βασίζονται στην παραπάνω διαδικασία, η πίεση των υγρών αποβλήτων αυξάνεται με μια αντλία και στη συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται μέσω μιας ειδικής μεμβράνης η οποία μπορεί να εμποδίσει τη διέλευση των οργανικών ενώσεων με μοριακά βάρη της τάξης των 10.000-100.000 Da (υπερδιήθηση) ή ακόμα και να σταματήσει μικρότερα ανόργανα μόρια άλατος με μοριακό βάρος της τάξης των 150 Da (Rozzi and Malpei, 1996).

Οι πιο γνωστές μέθοδοι χρήσης μεμβρανών είναι η υπερδιήθηση (ultrafiltration), η μικροδιήθηση (microfiltration) και η αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis) (Αϊβαζίδης, 2000β).

3.7.2 Φυσικοχημική επεξεργασία

Η φυσικοχημική επεξεργασία των Υ.Α.Ε. περιλαμβάνει:

- Κροκίδωση/συσσωμάτωση
- Προσρόφηση
- Χημική οξείδωση
- Ιοντοανταλλαγή

3.7.2.1 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση (Flocculation)

Η συσσωμάτωση αναφέρεται στη χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών εξαιτίας της προσθήκης κατάλληλων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι μειώνουν το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και τα κολλοειδή τεμαχίδια να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν ως ίζημα.

Οι παράγοντες που ευνοούν τη συσσωμάτωση είναι η βαθμίδα (gradient) ταχύτητας, ο χρόνος και το pH. Ο χρόνος και η ταχύτητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την κροκίδωση-συσσωμάτωση των σωματιδίων. Επιπλέον το pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την απομάκρυνση των κολλοειδών. Συχνά είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός χημικού αντιδραστηρίου (πολυ-ηλεκτρολύτη) που ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο που προάγει τη συσσωμάτωση (http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=laymanReport&fil=LIFE99_ENV_D_000424_LAYMAN.pdf).

Η συσσωμάτωση δεν αποτελεί αποδοτική διεργασία για τη μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων στα Υ.Α.Ε., διότι οι περισσότερες οργανικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται στα απόβλητα είναι δύσκολο να καθιζήσουν (π.χ. σάκχαρα και πτητικά οξέα). Η διεργασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δευτερογενής επεξεργασία για να απομακρύνει τους απομένοντες ρύπους και τα αιωρούμενα στερεά μετά από βιολογικές διαδικασίες (Rozzi and Malpei, 1996).

3.7.2.2 Προσρόφηση (Adsorption)

Η προσρόφηση είναι μια φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία μια ουσία (προσρόφημα) συσσωρεύεται σε μια διεπιφάνεια (προσροφητής ή προσροφητικό υλικό). Εφαρμογές της προσρόφησης αφορούν κυρίως σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων (απομάκρυνση οργανικών ρύπων και διαλυμένων οργανικών ουσιών) με χρήση στερεών προσροφητών.

Οι προσροφητές είναι υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή εκλεκτικότητα και δυναμικότητα. Εμπορικοί προσροφητές που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί, είναι ο ενεργός άνθρακας ($500\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$), ο λιγνίτης ($200\text{--}250\text{ m}^2/\text{g}$), οι προσροφητικές ρητίνες ($400\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$) και η ενεργός αλούμινα ($300\text{--}350\text{ m}^2/\text{g}$).

Ο ενεργός άνθρακας είναι από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους προσροφητές κυρίως λόγω της υψηλής προσροφητικής του ικανότητας και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του. Παρόλα αυτά, η επαναχρησιμοποίησή του είναι αδύνατη (Βολικάκη, 2008).

3.7.2.3 Χημική οξείδωση (Chemical oxidation)

Η χημική οξείδωση των υγρών αποβλήτων είναι μια διεργασία μετατροπής των ανεπιθύμητων ουσιών σε ουσίες που ενοχλούν λιγότερο ή και καθόλου και έτσι βελτιώνεται η ποιότητα των αποβλήτων. Μια μεγάλη ποικιλία συστατικών των αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των τοξικών ουσιών, μπορεί να καταστραφεί ή να αποτοξινωθεί μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Για τη χημική οξείδωση χρησιμοποιούνται παράγωγα οξυγόνου (οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον), χλώριο, χλωριωμένες ενώσεις (διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), χλωρικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο, υποχλωριούχο ασβέστιο, υποχλωριούχο κάλιο), καθώς και υπερμαγγανικό κάλιο. Οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, A.O.P.) περιλαμβάνουν τεχνολογίες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η φωτοκατάλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση καθώς και συνδυασμό διαφορετικών τεχνικών για την απομάκρυνση τόσο του οργανικού όσο και του οξειδωμένου ανόργανου ρυπαντικού φορτίου. Η μέθοδος της χημικής οξείδωσης χρησιμοποιείται σπάνια για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων οξειδωτικών μέσων που χρειάζονται για την επεξεργασία του υψηλού οργανικού φορτίου τους. Μετά την οξείδωση, οι χημικές ουσίες παραμένουν στην υδάτινη φάση και είναι αδύνατο να επεξεργαστούν περαιτέρω βιολογικά.

3.7.2.4 Ιοντοανταλλαγή (Ion exchange)

Η ιοντοανταλλαγή είναι μια μέθοδος κατά την οποία ιόντα που κατακρατώνται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων στην επιφάνεια στερεών, ανταλλάσσονται από ιόντα άλλου είδους στο διάλυμα.

Η ανταλλαγή αυτή απομακρύνει κυρίως βαρέα μέταλλα, αλκαλικά μέταλλα και θειούχα ιόντα. Τα κατιόντα που συνήθως απομακρύνονται με ιονταλλαγή είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το βάριο και το ράδιο. Τα ανιόντα περιλαμβάνουν τα φθοριούχα, νιτρικά, χουμικά και χρωμικά. Μια άλλη εφαρμογή των ιονταλλακτικών στρωμάτων είναι η προσπάθεια απομάκρυνσης φαινολικών και πολυφαινολικών ενώσεων, ουσιών που περιέχονται στα Υ.Α.Ε. (Βολικάκη, 2008).

3.7.3 Βιολογική επεξεργασία

Οι βιολογικές μέθοδοι διαχείρισης των Υ.Α.Ε. εφαρμόζονται παγκοσμίως. Θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον, αξιόπιστες και στις περισσότερες περιπτώσεις οικονομικά αποδοτικές. Μέσω της βιολογικής επεξεργασίας απομακρύνεται η οργανική ύλη και τα ανόργανα συστατικά (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006). Η βιολογική επεξεργασία αξιοποιεί τους μικροοργανισμούς για να διασπάσει τα βιοδιασπώμενα χημικά είδη που υπάρχουν στα Υ.Α.Ε. Ο τύπος των μικροοργανισμών εξαρτάται από την επιλογή επεξεργασίας. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε αναερόβιες και αερόβιες (Komnitsas and Zaharaki, 2009).

3.7.3.1 Αναερόβια επεξεργασία

Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί κατάλληλη μέθοδο για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από ιδιαίτερα ρυπασμένα υγρά απόβλητα. Η αναερόβια αποδόμηση πραγματοποιείται σε αεροστεγή δοχεία από βακτήρια τα οποία δεν απαιτούν οξυγόνο για να αποσυνθέσουν οργανικές ενώσεις και εφαρμόζεται όλο και περισσότερο για την επεξεργασία υγρών οργανικών αποβλήτων, διότι επιτρέπει την ανάκτηση ενός σημαντικού κλάσματος, χημικής ενέργειας καθώς και μεθανίου και παράγει σημαντικά μικρότερες ποσότητες ιλύος σε σχέση με τις αερόβιες διαδικασίες. Η αναερόβια επεξεργασία γίνεται όμως με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με την αερόβια, επειδή αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν χαμηλότερη μεταβολική δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο ευαίσθητη. Τα Υ.Α.Ε. είναι κατάλληλα για αναερόβια επεξεργασία καθώς το ρυπαντικό φορτίο τους περιλαμβάνει

οργανικές και διαλυτές ενώσεις (σάκχαρα, πολυφαινόλες, πηκτίνες, κ.ά.). Διάφορες αναερόβιες διεργασίες έχουν δοκιμαστεί στα Υ.Α.Ε.: Αναερόβιες εξατμισοδεξαμενές, αναερόβια επαφή μόνο για Υ.Α.Ε., αναερόβια επαφή ή συμβατική χώνευση για Υ.Α.Ε. αναμεμειγμένα με ιλύ από τον καθαρισμό των λυμάτων, χωνευτήρες ανοδικής ροής μέσω στρώματος λάσπης (UASB) και αναερόβια φίλτρα μόνο για Υ.Α.Ε. ή αναμεμειγμένα με νερό αραιώσης (νερό γεώτρησης ή λύματα) (Rozzi and Malpei, 1996).

Επιπλέον, κατά την αναερόβια επεξεργασία παράγονται σημαντικά μικρότερες ποσότητες ιλύος (λάσπης). Όμως η παραγωγή μεθανίου (methanogenesis) συχνά παρεμποδίζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις COD και BOD₅ (πάνω από 7 g/L), η έλλειψη αζώτου και φωσφόρου, η παρουσία πολυφαινόλων και λιπαρών οξέων προκαλούν αστάθεια στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών και συμβάλλουν στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Εάν το οργανικό και ανόργανο φορτίο των αποβλήτων δεν είναι υψηλό, είναι δυνατόν η επεξεργασία να γίνει σε εγκαταστάσεις αστικών λυμάτων.

3.7.3.2 Αερόβια επεξεργασία

Στην αερόβια επεξεργασία μικροοργανισμοί μειώνουν το κλάσμα των ρύπων οξειδώνοντάς τους με οξυγόνο το οποίο παρέχεται από εξωτερική πηγή (αέρας ή καθαρό αέριο οξυγόνο). Οι αερόβιες διαδικασίες, όπως η μέθοδος της ενεργού ιλύος και των βιολογικών φίλτρων αξιοποιούνται συνήθως για να απομακρύνουν διαλυμένους ή κολλοειδείς ρύπους χαμηλής συγκέντρωσης από τα απόβλητα. Η μέθοδος της ενεργούς ιλύος περιλαμβάνει τη χρήση διαφορετικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, νηματοειδή βακτήρια, πλεντάζωα ή τριχόποδα (rotifers), πρωτόζωα και φύκη (algae).

Είναι σημαντικό κατά τη διαδικασία της ενεργού ιλύος η υπάρχουσα μικροχλωρίδα να σχηματίζει συσσωματώματα, τα οποία καθιζάνουν εύκολα, δημιουργώντας διαυγή απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (Lacko et al., 1999). Για την επιτυχία της μεθόδου είναι επίσης σημαντικό να γνωρίζουμε τους τύπους βακτηρίων και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις (Dabert et al, 2002).

3.7.4 Θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει τη συμπύκνωση των Υ.Α.Ε. μειώνοντας το περιεχόμενο νερό και τον συνολικό όγκο. Χρησιμοποιούνται τρεις κύριες επιλογές επεξεργασίας:

- i. Φυσικοθερμική (εξάτμιση-απόσταξη των Υ.Α.Ε. και αποξήρανση του ελαιοπυρήνα)
- ii. Μη αντιστρεπτή θερμοχημική (καύση και πυρόλυση) η οποία απαιτεί ακριβείς εγκαταστάσεις και συνδέεται με πιθανή εκπομπή τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα.
- iii. Συνδυασμένη φυσική και βιολογική, όπως οι εξατμισοδεξαμενές (lagooning) όπου η ηλιακή ενέργεια επιταχύνει την εξάτμιση και την αποξήρανση των Υ.Α.Ε. και ακολουθεί μερική αποδόμηση σε μεγάλες χρονικές περιόδους (Komnitsas and Zaharaki, 2009).

3.7.4.1 Εξάτμιση και Απόσταξη (Evaporation and Distillation)

Οι διεργασίες αυτές συγκεντρώνουν τα οργανικά και ανόργανα συστατικά των Υ.Α.Ε. με εξάτμιση του νερού. Η ενέργεια που απαιτείται για την εξάτμιση του νερού παρέχεται είτε από μια τεχνητή πηγή θερμότητας ή από μια φυσική πηγή (αέρας).

Το μειονέκτημα αυτών των διεργασιών σχετίζεται με την επεξεργασία και τη διάθεση των προϊόντων που προκύπτουν, όπως η διάθεση των ημιστερεών υπολειμμάτων. Τα υπολείμματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή, αλλά η χρήση τους είναι περιορισμένη λόγω της πικρής γεύσης και της υψηλής περιεκτικότητας σε κάλιο (Rozzi and Malpei, 1996).

Η μέθοδος της απόσταξης εφαρμόζεται για ιδιαίτερα ρυπασμένα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων ή για την αναγέννηση ιοντο-ανταλλακτικών ρητινών. Το συμπυκνωμένο στερεό υλικό που προκύπτει από την εξάτμιση μπορεί να καεί και να παρέχει θερμική ενέργεια στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου (Κορνάρος, 2006).

3.7.4.2 Καύση και Πυρόλυση (Combustion and Pyrolysis)

Η καύση ή αποτέφρωση (περίσσεια οξυγόνου), είναι η διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η οξείδωση των αποβλήτων παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα, επιτυγχάνοντας παράλληλα και μείωση του όγκου των αποβλήτων. Η πυρόλυση αποτελεί τη θερμική διάσπαση σε πλήρη απουσία οξυγόνου ενός σύνθετου οργανικού

υλικού σε επί μέρους πτητικά μέρη.

Η καύση είναι κατάλληλη για πολύ επικίνδυνα απόβλητα, διότι είναι αυτοσυντηρούμενη διαδικασία και ξεπερνά το πρόβλημα των συμπυκνωμένων καταλοίπων τα οποία παρουσιάζονται στη μέθοδο της απόσταξης. Επίσης αυξάνει την ατμοσφαιρική ρύπανση εξαιτίας των τοξικών προϊόντων (Rozzi and Malpei, 1996).

Τα υγρά απόβλητα ψεκάζονται στο θάλαμο αποτέφρωσης υπό μορφή λεπτών σταγονιδίων μέσω ειδικών ακροφυσίων, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερη ανάμιξη με τον θερμό αέρα. Η θερμοκρασία αποτέφρωσης κυμαίνεται από 650°C μέχρι 1600°C περίπου. Το ιξώδες των υγρών αποβλήτων είναι εξαιρετικής σημασίας, επειδή ενεργεί ως υπόστρωμα (feed) (Κορνάρος, 2006).

3.7.4.3 Εξατμισοδεξαμενές (Lagooning)

Η αποθήκευση και η εξάτμιση σε λίμνες (εξατμισοδεξαμενές) είναι η πιο κοινή μέθοδος για τη διάθεση των Υ.Α.Ε. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, τα απόβλητα αποθηκεύονται σε λίμνες κατά τη διάρκεια λειτουργίας του ελαιοτριβείου, η οποία διαρκεί περίπου τρεις μήνες, και το υγρό κλάσμα εξατμίζεται στη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου. Η ηλιοφάνεια που επικρατεί στην Ελλάδα συντελεί στην εξάτμιση και κατά συνέπεια στη μείωση του όγκου των υγρών αποβλήτων.

Το κύριο μειονέκτημα αυτής της επιλογής είναι η δυσοσμία, που προκαλείται από τις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων και τα ενοχλητικά έντομα (συνήθως σκνίπες).

Οι μεταβολές των ιδιοτήτων του εδάφους και του υπόγειου νερού οι οποίες παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των Υ.Α.Ε. αφορούν το pH, την περιεκτικότητα σε φαινόλες, την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), την υγρασία και τα οργανικά συστατικά (S'habou et al., 2008).

Γενικά οι εξατμισοδεξαμενές (Σχήμα 3.3) κατασκευάζονται μακριά από κατοικημένες περιοχές, επειδή δημιουργούνται αντιαισθητικές καταστάσεις, δυσοσμία κλπ. ενώ περιμετρικά δεν πρέπει να υπάρχουν σημεία ύδατος (γεωτρήσεις, πηγάδια, πηγές). (Βουδούρης, 2006).

Ο πυθμένας με κλίση εδάφους 0-1% και τα τοιχώματα της δεξαμενής πρέπει να επιστρώνονται με στρώμα αργίλου, πάχους τουλάχιστον 0,5 m, αν κατά την εκσκαφή παρατηρηθούν υδροπερατοί σχηματισμοί. Πρέπει επίσης να επιτυγχάνεται ελαφριά κλίση (1%) της ελεύθερης επιφάνειας των αποβλήτων με κατεύθυνση αντίθετη από αυτήν

του μορφολογικού αναγλύφου. Συνιστάται η περίφραξη και δενδροφύτευση της δεξαμενής, όπου είναι δυνατόν για προστασία και τον περιορισμό δυσοσμίας (http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_8.pdf).



Σχήμα 3.3: Εξατμισοδεξαμενή

3.7.5 Συνδυασμένη επεξεργασία

Η ολική μείωση των ρύπων του κατσίγαρου δε μπορεί να γίνει με την εφαρμογή μόνο ενός τύπου επεξεργασίας. Η αποτελεσματική διαχείριση των Υ.Α.Ε. περιλαμβάνει προεπεξεργασία πριν την εφαρμογή επιλεγμένης επεξεργασίας. Η συνδυασμένη επεξεργασία οξονισμού και αερόβιας επεξεργασίας μπορεί να μειώσει το συνολικό COD κατά 82,5%, το οποίο είναι υψηλότερο από το ποσοστό που μπορεί να επιτευχθεί όταν κάποια από τις προηγούμενες τεχνικές χρησιμοποιείται μεμονωμένα (Komitsas and Zaharaki, 2009). Παρόμοια μείωση COD παρατηρείται όταν η αερόβια επεξεργασία προηγείται του οξονισμού (Benitez et al., 1999).

3.8 Επαναχρησιμοποίηση των Υ.Α.Ε.

Κάποιες από τις φυσικοχημικές, χημικές, βιολογικές (αερόβιες ή αναερόβιες) μεθόδους διαχείρισης φαίνεται να είναι αποδοτικές. Ωφέλιμη χρήση των Υ.Α.Ε. και των τελικών προϊόντων τους περιλαμβάνει ανακύκλωση του νερού, ανάκτηση των οργανικών συστατικών και χρήση των υπολειμμάτων ως λίπασμα είτε απευθείας ή μετά από

κομποστοποίηση ή ως ακατέργαστο υλικό για την παραγωγή αντιοξειδωτικών. Τα απόβλητα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως καύσιμα είτε με απευθείας καύση είτε μετά την παραγωγή βιοαερίου.

3.9 Κόστος εφαρμογής διαφόρων μεθόδων

Στον Πίνακα 3.3 αναφέρεται το κόστος που απαιτείται για την εφαρμογή διάφορων συνδυασμένων μεθόδων επεξεργασίας Υ.Α.Ε. σε ελαιοτριβεία τριών φάσεων (Azbar et al., 2004).

Πίνακας 3.3: Κόστος για διάφορες συνδυασμένες μεθόδους επεξεργασίας Υ.Α.Ε. για ελαιοτριβεία τριών φάσεων

Συνδυασμός μεθόδων	Κόστος επένδυσης (€)	Συνολικό κόστος (€/m ³ Υ.Α.Ε.)	Εκτιμώμενο κόστος (€/t ελαιολάδου)
Μεμβράνες για ανάκτηση πολυφαινολών και λιπασματοποίηση	1.150.000	59	295
Φυσικοχημική επεξεργασία και εξάτμιση	72.600-138.000	2-3,6	~14
Εξαναγκασμένη φυσική εξάτμιση	42.200	1,31	1,5
Εξαναγκασμένη μηχανική εξάτμιση και απόθεση σε δεξαμενές	180.700	3,95	19,7
Φυσικοχημική επεξεργασία-Υπερδιήθηση-Αντίστροφη ώσμωση	250.000	12	60
Μηχανική βιολογική προεπεξεργασία (παραγωγή βιοαερίου)- Διαχείριση ιλύος (αερόβια σταθεροποίηση, ηλιακή ξήρανση)	500.000-850.000	13,5-22,5	~90

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε α) για την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού και των πολυφαινολών τα οποία περιέχονται στα υπό εξέταση εδάφη και β) για την αξιολόγηση των εδαφών αυτών ως προς την προσρόφηση φαινολών. Συγκεκριμένα, για την α' περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα εδαφών τα οποία έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε φαινόλες, διάλυμα πολυφωσφορικού νατρίου και απιονισμένο νερό. Από την ανάμειξη των τελευταίων επιτυγχάνεται η διασπορά των αργιλικών κόκκων και ο διαχωρισμός τους σε κλάσματα $-63\ \mu\text{m}$ και $-2\ \mu\text{m}$ (ίλύς και άργιλοι). Τα ορυκτά, το οργανικό υλικό και οι πολυφαινόλες προσδιορίζονται χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθόδους ανάλυσης.

4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Για τον προσδιορισμό της ιλύος, των αργίλων και της συγκέντρωσης των φαινολών χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα εννέα εδάφη τα οποία προήλθαν από δεξαμενές κατσίγαρου (εξατμισοδεξαμενές) του Δήμου Ρεθύμνου (πρώην Δήμος Νικηφόρου Φωκά) (Σχήμα 4.1) και έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε φαινόλες. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Για τον προσδιορισμό της προσρόφησης φαινολών επιλέχθηκαν δύο δείγματα εδαφών, P1 και P2 από την περιοχή της Παλαιόχωρας, καθώς και αδρανή υλικά (INERT). Τα αδρανή υλικά παράγονται κατά την επεξεργασία του μαγνησίτη στα μεταλλεία των Ελληνικών Λευκολίθων της Γερακινής Χαλκιδικής.

4.2 Προσδιορισμός ιλύος, αργίλων και φαινολών σε εδαφικά κλάσματα

Τα πειράματα που περιγράφονται στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Αρχικά τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε εργαστηριακό φούρνο (Heraeus D-6450, type T 5050 EK) στους 60°C για απομάκρυνση της υγρασίας (ξήρανση) (Σχήμα 4.2). Έπειτα κοσκινίστηκαν σε κόσκινο No 10 ($2\ \text{mm}$) προκειμένου να διαχωριστεί το κλάσμα $-2\ \mu\text{m}$ από το υπόλοιπο δείγμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρακάτω πειραματική διαδικασία. Από το κλάσμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν 30 g από το κάθε δείγμα.



Σχήμα 4.1: Σημεία δειγματοληψίας εδαφών στην περιοχή διάθεσης Υ.Α.Ε. στο Δήμο Ρεθύμνου (πρώην Δήμος Ν. Φωκά), τα οποία απεικονίζονται ως πορτοκαλί σημαίες

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε διάλυμα 1 L πολυφωσφορικού νατρίου (NaPO_3)_n. Σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκε 1 L απιονισμένο νερό και 50 g πολυφωσφορικού νατρίου. Έπειτα έγινε ανάδευση του διαλύματος με μαγνητικό αναδευτήρα (Snijders, 34521) (Σχήμα 4.3). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 8,46. Επιλέχθηκε πολυφωσφορικό νάτριο διότι η συγκεκριμένη ένωση δεν επηρεάζει τις ιδιότητες του εδάφους και διασπά τους δεσμούς των κόκκων.

Ακολούθησε προσθήκη 30 g κάθε δείγματος σε ποτήρια ζέσεως. Έπειτα προστέθηκαν 60 mL διαλύματος πολυφωσφορικού νατρίου σε κάθε ποτήρι και έγινε ανάδευση με γυάλινη ράβδο. Μετά από 24 ώρες το περιεχόμενο κάθε ποτηριού ζέσεως αναδεύτηκε σε μεταλλικός αναδευτήρα (Hamilton Beach Commercial) (Σχήμα 4.4) για 1,5 min. Αφού πραγματοποιήθηκε η ανάδευση, τα μείγματα τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους (στήλες) (Σχήμα 4.5), οι οποίοι συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό.

Πίνακας 4.1: Δείγματα εδαφών που συλλέχθηκαν στο Δήμο Ρεθύμνου (πρώην Δήμο Ν. Φωκά), συντεταγμένες, προέλευση και βάθος δειγματοληψίας

Δείγμα	Συντεταγμένες (ΧΥ ΕΓΣΑ'87*)	Προέλευση	Βάθος δειγματοληψίας (cm)
S1 (NF1.5)	005-37-330/ 039-08-482	Εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 1	0-25
S2 (NF2.1)	005-37-394/ 039-08-690	Εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 2	0-25
S3 (NF4.3)	005-33-287/ 039-07-138	Εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 3	0-25
S4 (NF4.3)	005-33-287/ 039-07-138	Εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 3	25-50
S5 (NF4.7)	005-33-318/ 039-07-145	25 m από τη δεξαμενή 3, περιοχή επιφανειακής διάθεσης (υπάρχει ξηρός κατσίγαρος)	0-25
S6 (NF4.8)	005-33-346/ 039-07-161	Περίπου 50 m από τη δεξαμενή 3 και 15 m από τη δεξαμενή 1	25-50
S8 (NF6.1)	005-34-534/ 039-04-781	Κέντρο ανενεργής δεξαμενής 4	50-75
C1 (NF1.3)	005-37-370/ 039-08-505	Περίπου 10 m από τη δεξαμενή 1	50-75
C2 (NF2.4)	005-37-405/ 039-08-693	Από το εσωτερικό της εγκαταλελειμμένης δεξαμενής 2	0-25

* Ελληνικό Γεωδαιτικό Σύστημα Αναφοράς 1987



Σχήμα 4.2: Εργαστηριακός φούρνος Heraeus D-6450, type T 5050 EK



Σχήμα 4.3: Μαγνητικός αναδευτήρας Snijders 34521

Η ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων υπολογίζεται με βάση το νόμο του Stokes. Η μέθοδος του Stokes βασίζεται στην αρχή της διασποράς και καθίζησης των εδαφικών κόκκων των ορυκτών στο νερό με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από το σχήμα, το μέγεθος και το βάρος τους.

Η σχέση που περιγράφει το νόμο του Stokes είναι :

$$u = \frac{(\rho_s - \rho_v) \times g \times d^2}{18 \times \eta}$$

όπου:

u: ταχύτητα καθίζησης (m/sec)

ρ_s : πυκνότητα σωματιδίου (kg/m³)

ρ_v : πυκνότητα υγρού (kg/m³)

η : ιξώδες υγρού (N*sec/m²)

g: επιτάχυνση της βαρύτητας (9,81 m/sec²)

d: ισοδύναμη διάμετρος τεμαχίου (m)



Σχήμα 4.4: Μεταλλικός αναδευτήρας Hamilton Beach Commercial



Σχήμα 4.5: Ογκομετρικοί κύλινδροι με μίγματα εδαφών-πολυφωσφορικού νατρίου-απιονισμένου νερού

Αφού αναδεύτηκαν τα μείγματα μέσα στους ογκομετρικούς κυλίνδρους με συγκεκριμένο όγκο διαλύματος, 8 sec μετά από κάθε ανάδευση λήφθηκε δείγμα -63 μm από κάθε δείγμα με χρήση πιπέτας (Σχήμα 4.6). Μετά από χρόνο 2 ωρών και 20 λεπτών από την ανάδευση των μειγμάτων λήφθηκε δείγμα -2 μm από κάθε δείγμα με χρήση πιπέτας. Οι παραπάνω χρόνοι υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος Atterberg, το οποίο βασίζεται στο νόμο του Stokes.



Σχήμα 4.6: Πιπέτες για λήψη δείγματος

Στη συνέχεια τα δείγματα των -63 μm και -2 μm από το κάθε μείγμα τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς (Σχήμα 4.7) και αφέθηκαν να ξηραθούν (εξάτμιση περιεχόμενου νερού) σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 22° C).



Σχήμα 4.7: Δειγματοφορείς υλικών

Ακολούθησε ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) από την οποία προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των διάφορων ορυκτών (ιλλίτης, καολινίτης, χαλαζίας, αλβίτης, κ.ά.) που περιέχονται σε κάθε δείγμα. Στο Κεφάλαιο 5 παρατίθενται πίνακες και διαγράμματα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

Από τις αναλύσεις προέκυψε ότι τα δείγματα περιείχαν μεγάλο ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά και προκειμένου να προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια ορυκτά όπως ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης και ο ιλλίτης, οι δειγματοφορείς τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα γλυκόλης (Σχήμα 4.8) και έπειτα σε εργαστηριακό φούρνο (Nabertherm D-2804, model N11/H) στους 40° C.



Σχήμα 4.8: Ξηραντήρας γλυκόλης



Σχήμα 4.9: Εργαστηριακός φούρνος Nabertherm D-2804, model N11/H

Επιλέχθηκαν τα δείγματα S5, S6, S8 και C2 (με μέγεθος κόκκων $-2\ \mu\text{m}$) και τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο (Σχήμα 4.9) στους 550°C και παρέμειναν εκεί για δύο ώρες.

Σκοπός της παραπάνω διαδικασίας ήταν η επιβεβαίωση της παρουσίας καολινίτη στα δείγματα, αφού η θερμοκρασία διάσπασής του είναι 550° C. Η ανάκλαση των 7Å είναι η κύρια ανάκλαση του καολινίτη. Η παρουσία του καολινίτη επιβεβαιώνεται με θέρμανση στους 550° C, δεδομένου ότι μειώνεται η ένταση της ανάκλασης των 7Å, λόγω καταστροφής του. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD στα δείγματα.

4.3 Προσδιορισμός προσρόφησης φαινολών από εδάφη

Τα πειράματα που περιγράφονται στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στην Ερευνητική Μονάδα «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών» του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Επιλέχθηκαν δύο δείγματα εδαφών P1 και P2 από την περιοχή της Παλαιόχωρας, τα οποία λειοτριβήθηκαν σε αχάτη και ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας (KERN, ALS 120-4) (Σχήμα 4.10).

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προσρόφησης φαινολών με χρήση συνθετικού διαλύματος με συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L και συγκέντρωση εδάφους 20 g/L. Οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε κωνικές φιάλες υπό μαγνητική ανάδευση. Παρασκευάστηκε διάλυμα φαινολών (συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L) με απιονισμένο νερό. Τα pH και Eh του διαλύματος μετρήθηκαν με πεχάμετρο (HANNA Instruments pH 211 Microprocessor pH Meter) (Σχήμα 4.11). Επίσης μετρήθηκε η συγκέντρωση των φαινολών του διαλύματος με χρωματόμετρο (LaMotte, SMART2, Colorimeter) (Σχήμα 4.12).

Οι μετρήσεις των pH, Eh και των φαινολών του διαλύματος (2g εδάφους P1 και 2g P2) συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2: Τιμές pH, Eh και συγκέντρωση φαινολών στο αρχικό διάλυμα

pH	Eh (mV)	Συγκέντρωση φαινολών (mg/L)
5,68	63,20	10



Σχήμα 4.10: Ζυγαριά ακριβείας KERN, ALS 120-4



Σχήμα 4.11: Πεχάμετρο HANNA Instruments pH 211 Microprocessor pH Meter



Σχήμα 4.12: Χρωματόμετρο LaMotte, SMART2, Colorimeter

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως και προστέθηκαν 100 mL από το αρχικό διάλυμα φαινολών. Αναδεύτηκαν σε μεταλλικούς αναδευτήρες (POLYMIX PX-SR 50 E) (Σχήμα 4.13) για 96 ώρες με ταχύτητα ανάδευσης 300 rpm. Λήφθηκαν δείγματα στα 30 min, 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h και 96 h.



Σχήμα 4.13: Μεταλλικοί αναδευτήρες POLYMIX PX-SR 50 E

Λήφθηκαν 4 mL από το κάθε διάλυμα με χρήση πιπέτας και πουάρ και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση με χρήση φίλτρων (MACHEREY-NAGEL MN 615 Ø 90 mm).

Η διαδικασία συνεχίστηκε με τα δείγματα εδαφών P1 και P2 (40 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L), τα οποία λειοτριβήθηκαν στον αχάτη και μετρήθηκαν σε ζυγαριά ακριβείας 4,0071g και 4,0033g αντίστοιχα. Έπειτα παρασκευάστηκε διάλυμα φαινολών με συγκέντρωση 88 mg/L. Τα pH και Eh του διαλύματος μετρήθηκαν με πεχάμετρο. Επίσης μετρήθηκε η συγκέντρωση των φαινολών του διαλύματος με χρωματόμετρο (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3: Τιμές pH, Eh και συγκέντρωση φαινολών στο διάλυμα

pH	Eh (mV)	Συγκέντρωση φαινολών (mg/L)
5,73	61,60	88

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως και προστέθηκαν 200 mL από το διάλυμα φαινολών. Αναδεύτηκαν σε μεταλλικούς αναδευτήρες για 48 ώρες με ταχύτητα ανάδευσης 300 rpm. Λήφθηκαν δείγματα στα 30 min, 2 h, 6 h, 24 h και 48 h.

4.4 XRD

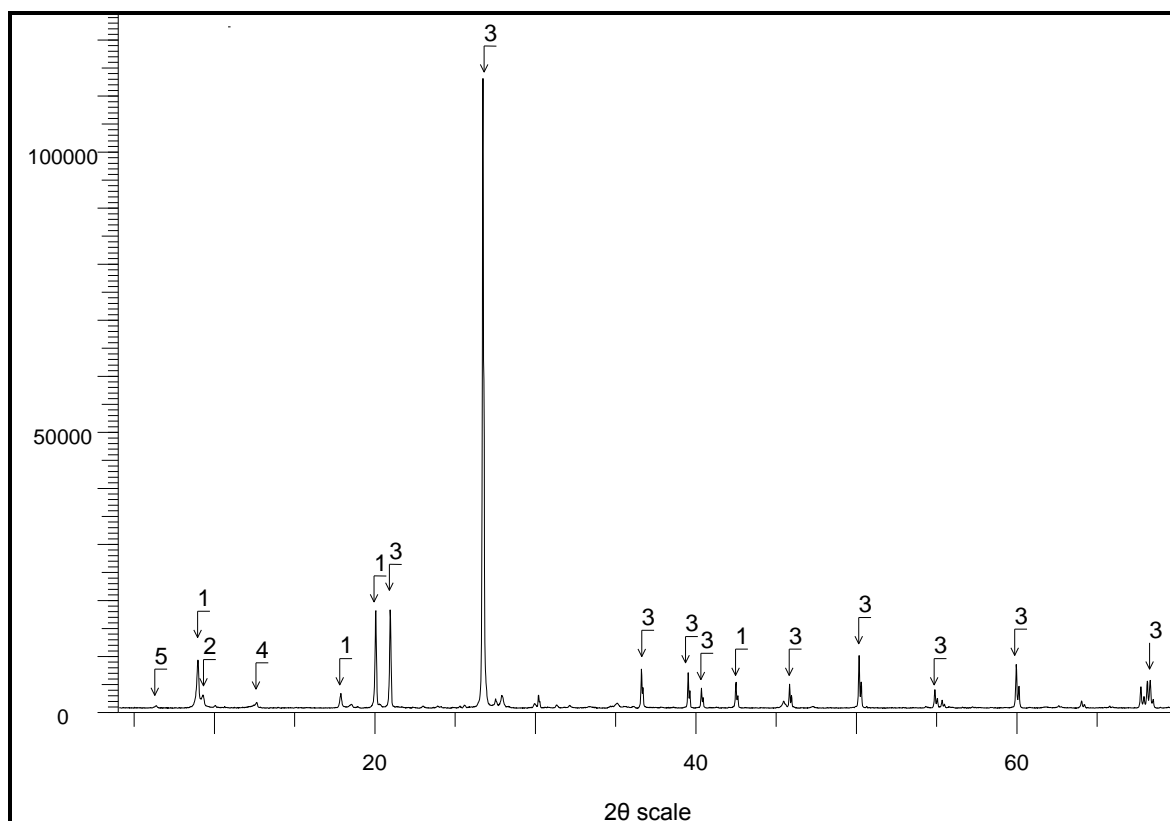
Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-X χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών (πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων κ.ά.). Είναι επίσης χρήσιμη όσον αφορά τον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων ορυκτών που βρίσκονται σε ένα δείγμα και παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-X είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας α) ίδιας συχνότητας όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και β) μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες (Ζαχαράκη, 2009).

Οι αναλύσεις των εδαφών πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας με περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το

φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως 70° 2θ , με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα / βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

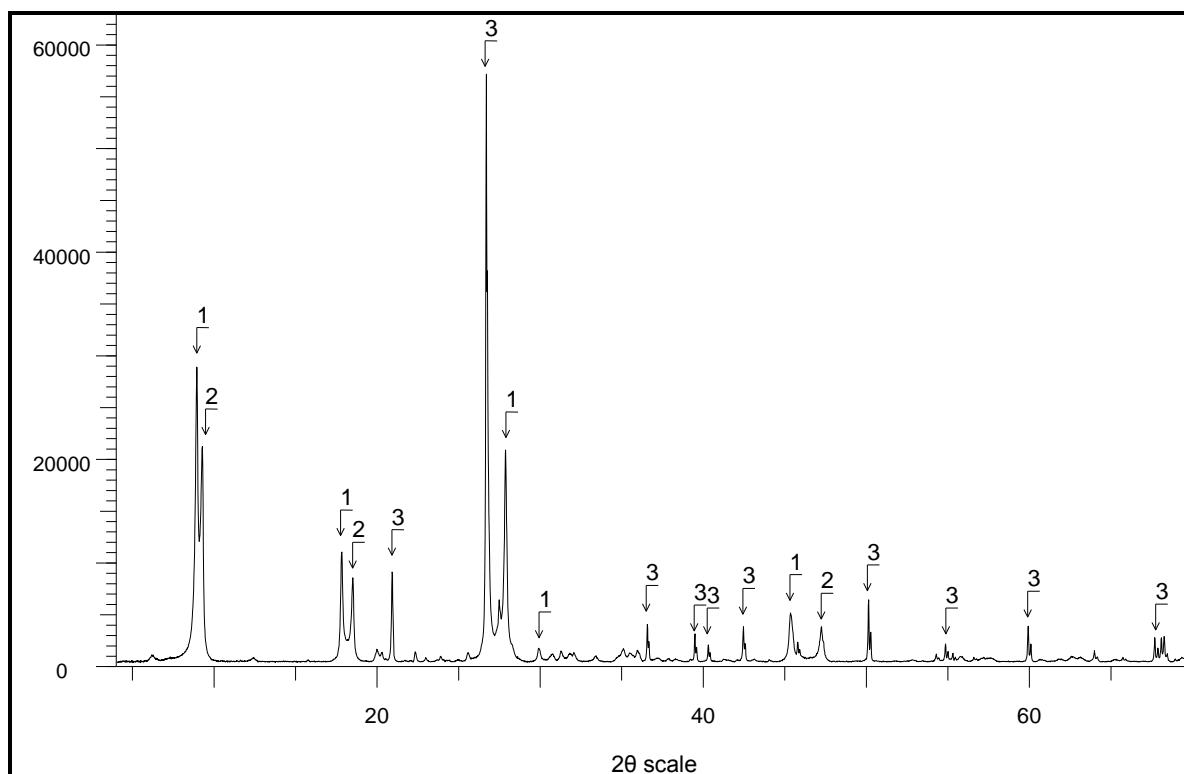
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για τα εδάφη P1, P2 και INERT (Σχήματα 4.14-4.16 και Πίνακες 4.4-4.6).



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα XRD του εδάφους P1 (1: ιλλίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας, 4: καολινίτης, 5: χλωρίτης)

Πίνακας 4.4: Ορυκτολογική σύσταση εδάφους P1

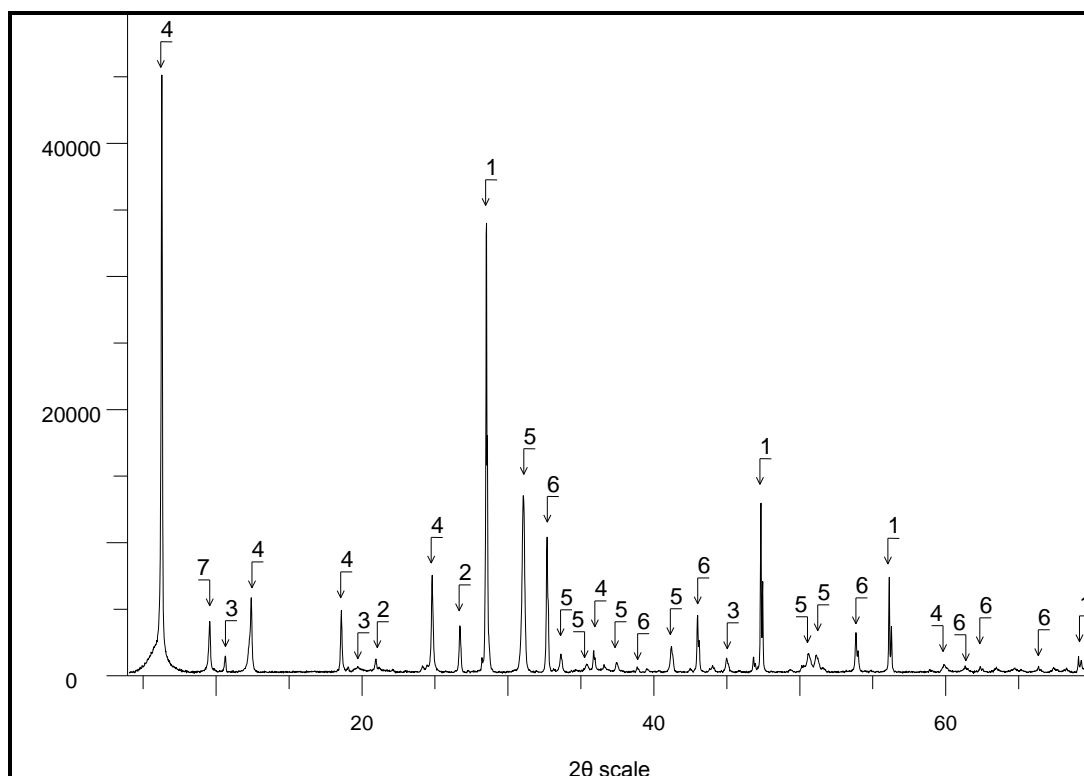
Ορυκτό	Σύσταση (%)
Ιλλίτης, $(K_{0.82}Na_{0.18})(Fe_{0.03}Al_{1.97})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	18
Παραγονίτης, $NaAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	7
Χαλαζίας, SiO_2	69,5
Καολινίτης, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	4
Χλωρίτης, $Mg_3(Mg_2Al)((Si_3Al)O_{10})(OH)_2O_3$	1
Σύνολο	99,5



Σχήμα 4.15: Διάγραμμα XRD του εδάφους P2 (1: ιλλίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας)

Πίνακας 4.5: Ορυκτολογική σύσταση εδάφους P2

Ορυκτό	Σύσταση (%)
Ιλλίτης, $(K_{0.82}Na_{0.18})(Fe_{0.03}Al_{1.97})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	39
Παραγονίτης, $NaAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	27
Χαλαζίας, SiO_2	34
Σύνολο	100,0



Σχήμα 4.16: Διάγραμμα XRD των αδρανών υλικών (INERT) (1: στάνταρ πυριτίου, 2: χαλαζίας, 3: αμφίβολος, 4: κλινόχλωρο, 5: δολομίτης, 6: μαγνησίτης, 7: τάλκης)

Πίνακας 4.6: Ορυκτολογική σύσταση αδρανών υλικών

Ορυκτό	Σύσταση (%)
Στάνταρ πυριτίου	3
Χαλαζίας, SiO_2	4,8
Αμφίβολος, $\text{Al}_{3,2}\text{Ca}_{3,4}\text{Fe}_{4,02}\text{K}_{0,6}\text{Mg}$	2,81
Κλινόχλωρο, $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	30
Δολομίτης, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	26,5
Μαγνησίτης, MgCO_3	24,7
Τάλκης, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	8,29
Σύνολο	100,1

- Το στάνταρ πυριτίου προστέθηκε στο δείγμα ώστε να είναι πιο εύκολος ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός.

4.5 Εκτίμηση ποιότητας εδαφικών υποστρωμάτων εξαμυσοδεξαμενών

Για την εκτίμηση της ποιότητας των εδαφικών υποστρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα P1, P2 και INERT.

Για να σπάσουν τα συσσωματώματα, τα δείγματα εδαφών P1 και P2 λειοτριβήθηκαν στον αχάτη και το δείγμα αδρανών σε συσκευή λειοτρίβησης FRITSCH-BICO pulverizer (μύλος λειοτρίβησης με περιστρεφόμενους δακτυλίους). Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα χωνιά Buchner (διαμέτρου 13,5 cm και ύψους 5 cm και συνεπώς όγκου 715,33 cm³) (Σχήμα 4.17) και τοποθετήθηκαν φίλτρα (MACHEREY-NAGEL MN 615 Ø 15 cm) στη βάση τους ώστε να εμποδίζεται η μεταφορά λεπτομερών στην απορροή (Σχήμα 4.18). Το χωνί 1 πληρώθηκε με έδαφος P1, το χωνί 2 με έδαφος P1 και λειοτριβημένα αδρανή (δείγμα INERT) σε αναλογία 50-50% w/w, το χωνί 3 με έδαφος P2 και το χωνί 4 με έδαφος P2 και λειοτριβημένα αδρανή (δείγμα INERT) σε αναλογία 50-50% w/w. Τα χωνιά πληρώθηκαν με υλικό έως περίπου 3,5 cm ύψος και το υπόλοιπο 1,5 cm έμεινε κενό ώστε να προστεθεί το συνθετικό διάλυμα φαινολών. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε 1 L διαλύματος φαινολών με συγκέντρωση 100 mg/L, για το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μετρήσεις (Πίνακας 4.7).

Πίνακας 4.7: Τιμές pH, Eh και αγωγιμότητας (EC) διαλύματος με συγκέντρωση φαινολών 100 mg/L

pH	Eh (mV)	Αγωγιμότητα EC (μS/cm)
6,29	47	19

Αρχικά προστέθηκαν 200 mL διαλύματος φαινολών στα χωνιά. Στην εκροή των χωνιών τοποθετήθηκαν ογκομετρικοί κύλινδροι και πλαστικά χωνάκια με φίλτρα για τη συλλογή του εκχυλίσματος. Στα εκχυλίσματα μετρήθηκαν pH, Eh, συγκέντρωση φαινολών και αγωγιμότητα. Τα pH και Eh των εκχυλισμάτων μετρήθηκαν με πεχάμετρο. Η αγωγιμότητα μετρήθηκε με χρήση αγωγιμόμετρου (HANNA Instruments, EC 215, Conductivity Meter) (Σχήμα 4.19). Η συγκέντρωση των φαινολών στα εκχυλίσματα προσδιορίστηκε με χρωματόμετρο.

Τα τέσσερα χωνιά Buchner πληρώθηκαν ως εξής:

P1: 600 g από το έδαφος P1

P2: 600 g από το έδαφος P2

P1+INERT: 300 g από το έδαφος P1 και 300 g αδρανή από μεταλλεία εκμετάλλευσης λευκόλιθου

P2+INERT: 300 g από το έδαφος P2 και 300 g αδρανή από μεταλλεία εκμετάλλευσης λευκόλιθου

Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο όγκος που καταλάμβανε το υλικό σε κάθε χωνί:

$$V = 3,14 * (6,75^2) * 3,5 = 500,73 \text{ cm}^3$$

Επίσης υπολογίστηκε ο κενός όγκος πάνω από το κάθε χωνί (που ήταν διαθέσιμος για να προστεθεί το διάλυμα):

$$V_{\text{κενός}} = 3,14 * (6,75^2) * 1,5 = 214,60 \text{ cm}^3$$

Έπειτα έγινε διαβροχή του κάθε υλικού με 50 mL απιονισμένου νερού (πριν την προσθήκη διαλύματος φαινολών).



Σχήμα 4.17: Χωνιά Buchner πληρωμένα με δείγματα P1, P2, P1+INERT, P2+INERT

Στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα φαινολών με συγκέντρωση 100 mg/L στα δείγματα P1, P1+INERT, P2 και P2+INERT.

Μετά από χρονικό διάστημα 24 ωρών προστέθηκαν άλλα 200 mL διαλύματος φαινολών στα δείγματα P1, P1+INERT, P2 και P2+INERT.



Σχήμα 4.18: Χωνιά Buchner και ογκομετρικοί κύλινδροι με πλαστικά χωνάκια και φίλτρα για τη συλλογή του εκχυλισμάτων



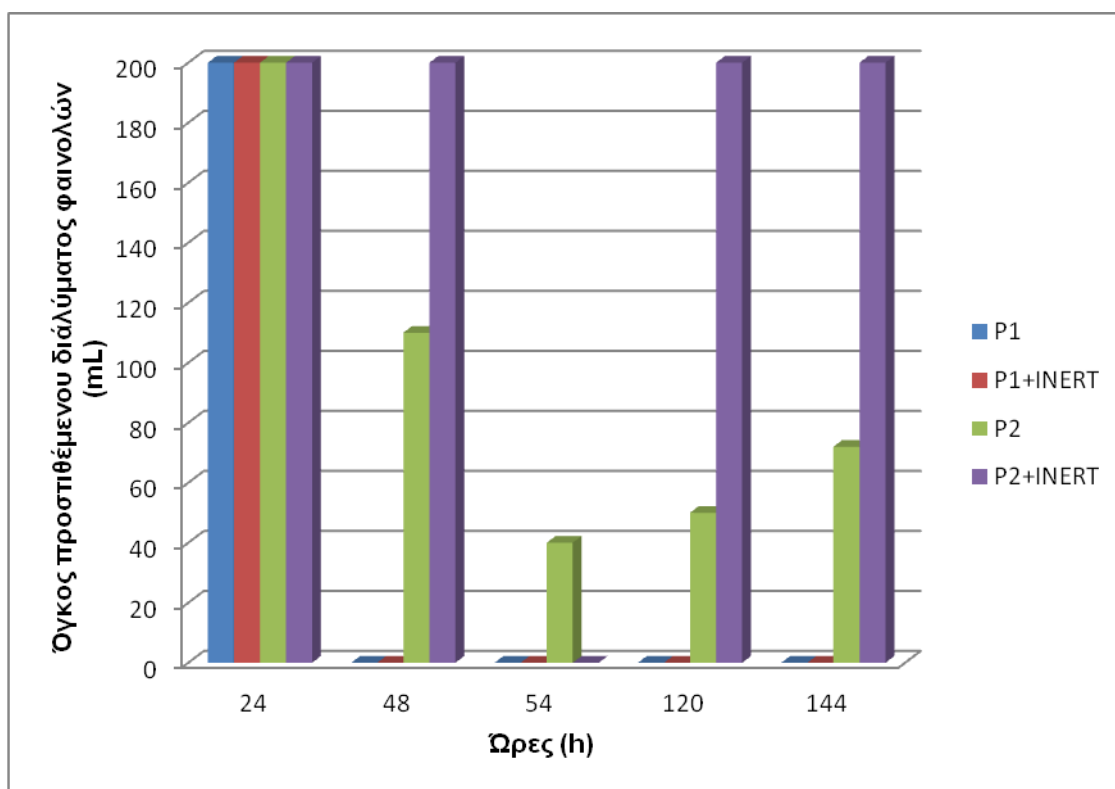
Σχήμα 4.19: Αγωγιμόμετρο HANNA instruments, EC 215, Conductivity Meter

Μετά από χρονικό διάστημα 48 ωρών προστέθηκαν άλλα 110 mL του παραπάνω διαλύματος στο δείγμα P2 και 200 mL διαλύματος στο δείγμα P2+INERT.

Μετά από χρονικό διάστημα 54 ωρών προστέθηκαν άλλα 40 mL διαλύματος στο δείγμα P2.

Μετά από χρονικό διάστημα 120 ωρών προστέθηκαν 50 mL διαλύματος στο δείγμα P2 και 200 mL διαλύματος στο δείγμα P2+INERT.

Μετά από χρονικό διάστημα 144 ωρών προστέθηκαν 200 mL διαλύματος φαινολών στο δείγμα P2+INERT και 70 mL διαλύματος στο δείγμα P2 (Σχήμα 4.20).



Σχήμα 4.20: Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος φαινολών με συγκέντρωση 100 mg/L σε σχέση με το χρόνο για τα δείγματα P1, P1+INERT, P2 και P2+INERT

Μετά από χρονικό διάστημα 30 ημερών προστέθηκαν 200 mL διαλύματος στα δείγματα P2 και P2+INERT, από τα οποία λήφθηκε αμέσως ο ίδιος όγκος εκχυλίσματος αφού τα εδάφη ήταν ξηρά και είχαν δημιουργηθεί ρωγμές.

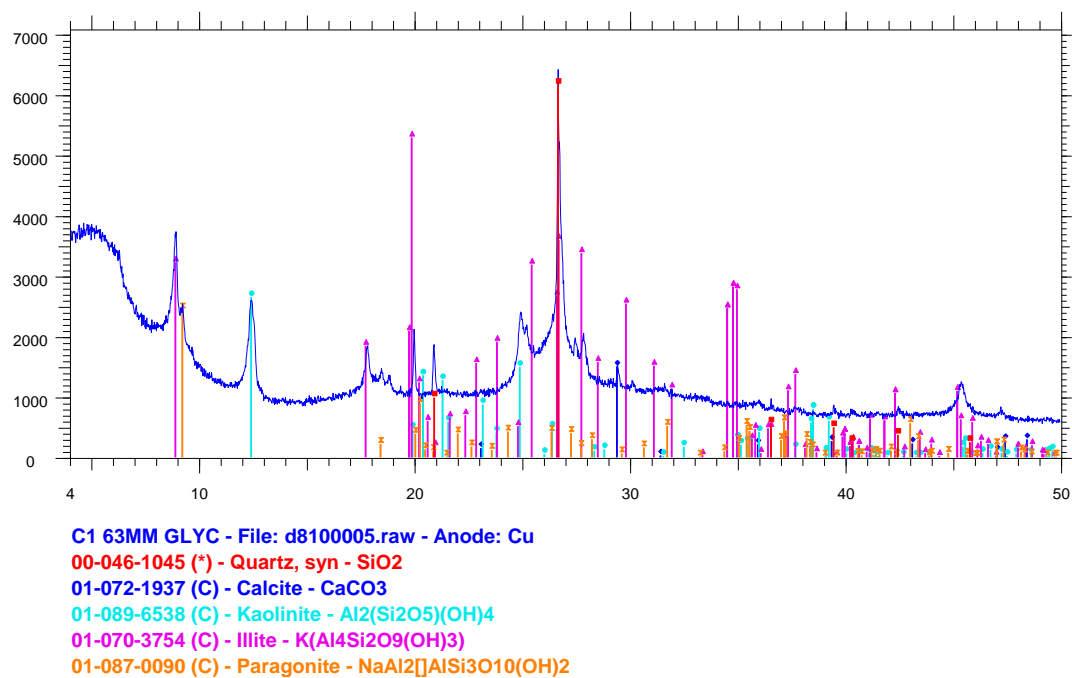
Στο δείγμα P1 προστέθηκαν συνολικά 200 mL διαλύματος φαινολών (με συγκέντρωση 100 mg/L). Ομοίως για το δείγμα P1+INERT. Στο δείγμα P2 προστέθηκαν συνολικά 472 mL διαλύματος, ενώ στο δείγμα P2+INERT προστέθηκαν 800 mL διαλύματος.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν είναι το pH, το Eh, η αγωγιμότητα (EC), η συγκέντρωση των φαινολών στο διάλυμα ώστε να προσδιοριστεί ο βαθμός προσρόφησής τους από κάθε υλικό, καθώς και ο όγκος εκχυλίσματος για κάθε δείγμα. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD για το χαρακτηρισμό του κάθε δείγματος.

5.1 Προσδιορισμός ιλύος, αργίλων και φαινολών σε εδαφικά κλάσματα

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD από την οποία προσδιορίστηκαν οι διάφορες ορυκτολογικές φάσεις (χαλαζίας, καολινίτης, ιλλίτης, αλβίτης, κ.ά.) που περιέχονται στα δείγματα C1, C2, S1, S2, S3, S4, S5, S6 και S8. Ακολουθούν πίνακες και διαγράμματα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Ενδεικτικά, παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα XRD του δείγματος C1 με μέγεθος κόκκων $-63\ \mu\text{m}$ και $-2\ \mu\text{m}$ (Σχήμα 5.1 και 5.2).

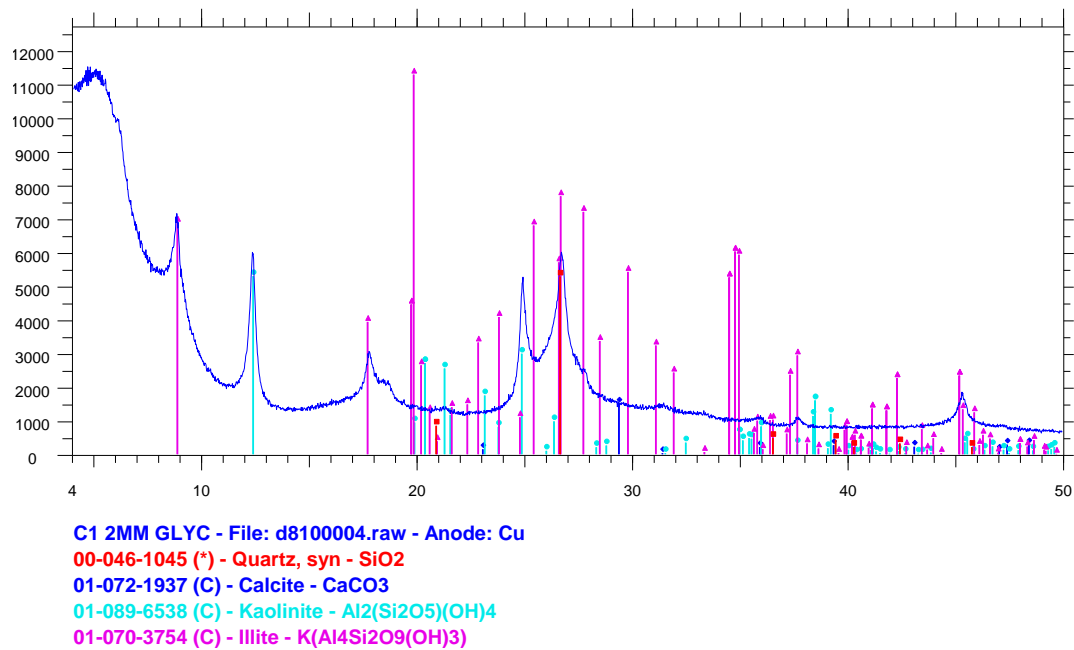


C1 63MM GLYC

Σχήμα 5.1: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD δείγματος C1 με μέγεθος κόκκων –63 μm

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού EVA (Diffrac Plus Evaluation) και της βάσης δεδομένων PDF.

Από το Σχήμα 5.1 προκύπτει ότι το δείγμα C1 με μέγεθος κόκκων –63 μm περιέχει ιλλίτη, καολινίτη, ασβεστίτη, παραγονίτη και χαλαζία.



C1 2MM GLYC

Σχήμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD του δείγματος C1 με μέγεθος κόκκων $-2\ \mu\text{m}$

Από το Σχήμα 5.2 προκύπτει ότι το δείγμα C1 με μέγεθος κόκκων $-2\ \mu\text{m}$ περιέχει ιλλίτη, καολινίτη, ασβεστίτη και χαλαζία.

Όμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα δείγματα (βλ. Παράρτημα).

Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού TOPAS.

Στους Πίνακες 5.1 και 5.2 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση (%) των δειγμάτων με μέγεθος κόκκων $-63\ \mu\text{m}$ και $-2\ \mu\text{m}$ αντίστοιχα, όπως προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

Πίνακας 5.1: Ποσοτικές αναλύσεις (%) δειγμάτων με μέγεθος κόκκων -63 μm , όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα TOPAS

Δείγμα (63 μm)	Χαλαζίας SiO_2	Ασβεστίτης CaCO_3	Καολινίτης $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_3$	Ιλλίτης $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$	Καολινίτης + Ιλλίτης	Αλβίτης $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Παραγονίτης $\text{NaAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Μοντοριλλονίτης
C1	9	2	14	63	77		12		
C2	6	2	16	77	93				
S1	16	7	11	53	64	14			
S2	8	3	8	62	70	11	8		
S3	10	16	6	40	46	17	6	6	*
S4	10	17	8	46	53	15		5	*
S5	10	8	13	49	62	13	8		*
S6	9	6	13	52	64	12	10		

Πίνακας 5.2: Ποσοτικές αναλύσεις (%) δειγμάτων με μέγεθος κόκκων <2 μm, όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα TOPAS

Δείγμα (2 μm)	Χαλαζίας SiO ₂	Ασβεστίτης CaCO ₃	Καολινίτης Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₃	Ιλλίτης K(Al ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃)	Καολινίτης + Ιλλίτης	Αλβίτης Na(AlSi ₃ O ₈)	Μοντοριλλονίτης
C1	5	1	16	78	94		
C2	5	2	16	77	93		
S1	10	3	13	63	75	11	
S2	5	3	12	67	79	13	
S3	1	9	11	55	66	25	*
S4	1	13	9	61	70	15	*
S5	4	3	16	64	80	13	*
S6	2	4	15	67	82	12	*
S8	2		16	74	90	8	

➤ Οι αστερίσκοι (*) συμβολίζουν ίχνη ορυκτών που προέκυψαν από την ανάλυση XRD.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται η συγκέντρωση πολυφαινόλων και τα ποσοστά οργανικού υλικού στα δείγματα.

Πίνακας 5.3: Συγκέντρωση πολυφαινόλων και ποσοστά οργανικού υλικού στα δείγματα

Κωδικοί	Δείγματα	Βάθος δειγματοληψίας (cm)	Πολυφαινόλες (mg/kg)	Οργανικό υλικό (%)
C1	NF1.3	50-75	4,88	2,13
C2	NF2.4	0-25	4,40	0,33
S1	NF1.5	0-25	134,77	23,35
S2	NF2.1	0-25	311,14	36,1
S3	NF4.3	0-25	449,50	41,62
S4	NF4.3	25-50	56,28	3,5
S5	NF4.7	0-25	80,16	5,42
S6	NF4.8	25-50	67,60	4,76
S8	NF6.1	50-75	74,34	1,87

Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα ποσοστά ιλύος στα δείγματα με μέγεθος κόκκων <63 μm.

Πίνακας 5.4: Ποσοστά ιλύος στα δείγματα με μέγεθος κόκκων <63 μm

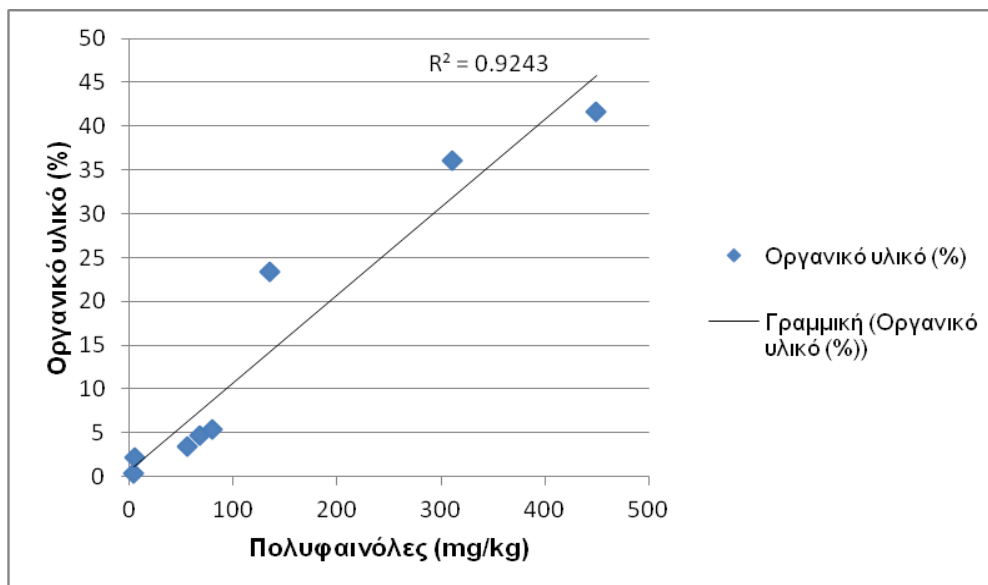
Κωδικοί	Δείγματα	Βάθος δειγματοληψίας (cm)	Ιλύς (%)
C1	NF1.3	50-75	20
C2	NF2.4	0-25	12
S1	NF1.5	0-25	20
S2	NF2.1	0-25	16
S3	NF4.3	0-25	20
S4	NF4.3	25-50	30
S5	NF4.7	0-25	34
S6	NF4.8	25-50	32

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα ποσοστά αργίλου στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -2 μm .

Πίνακας 5.5: Ποσοστά αργίλου στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -2 μm

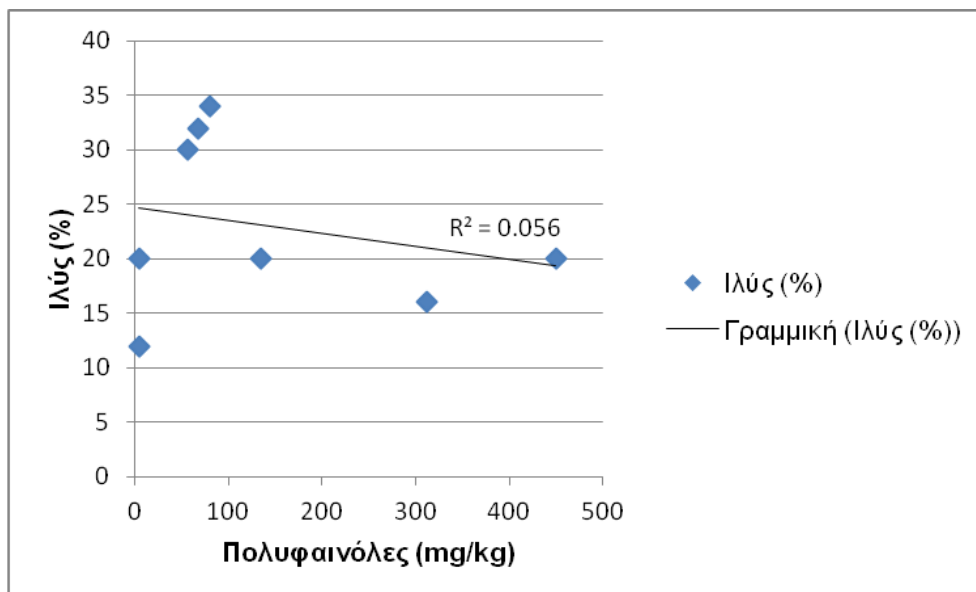
Κωδικοί	Δείγματα	Βάθος δειγματοληψίας (cm)	Άργιλος (%)
C1	NF1.3	50-75	44
C2	NF2.4	0-25	80
S1	NF1.5	0-25	24
S2	NF2.1	0-25	16
S3	NF4.3	0-25	58
S4	NF4.3	25-50	48
S5	NF4.7	0-25	34
S6	NF4.8	25-50	38
S8	NF6.1	50-75	60

Στα Σχήματα 5.3-5.5 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των πολυφαινόλων (mg/kg), του οργανικού υλικού (%) και της ιλύος (%).

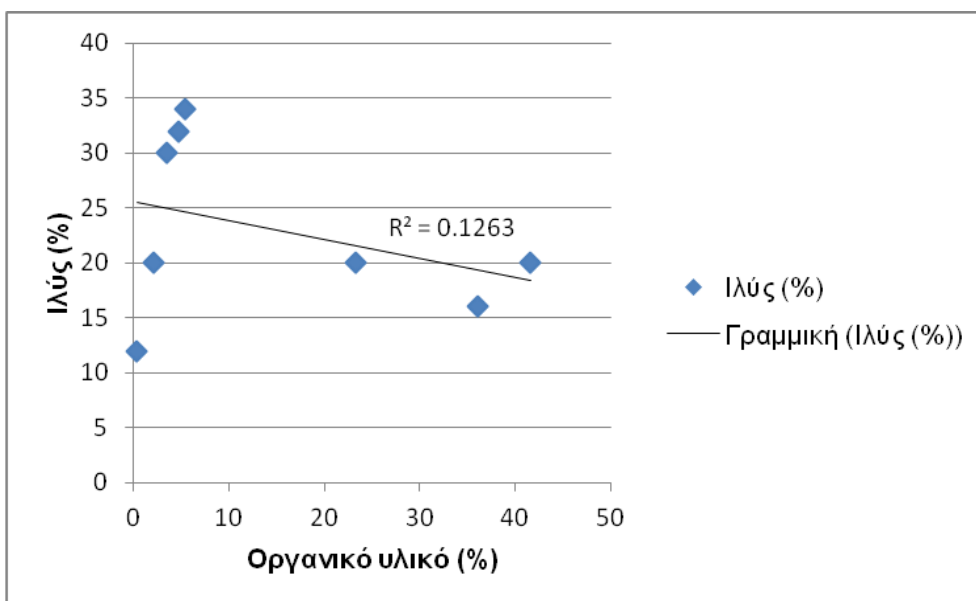


Σχήμα 5.3: Συσχέτιση τιμών οργανικού υλικού (%) και πολυφαινόλων (mg/kg)

Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ των τιμών του οργανικού υλικού (%) και των πολυφαινολών (mg/kg) ερμηνεύεται με την προσρόφηση των πολυφαινολών στο οργανικό υλικό.



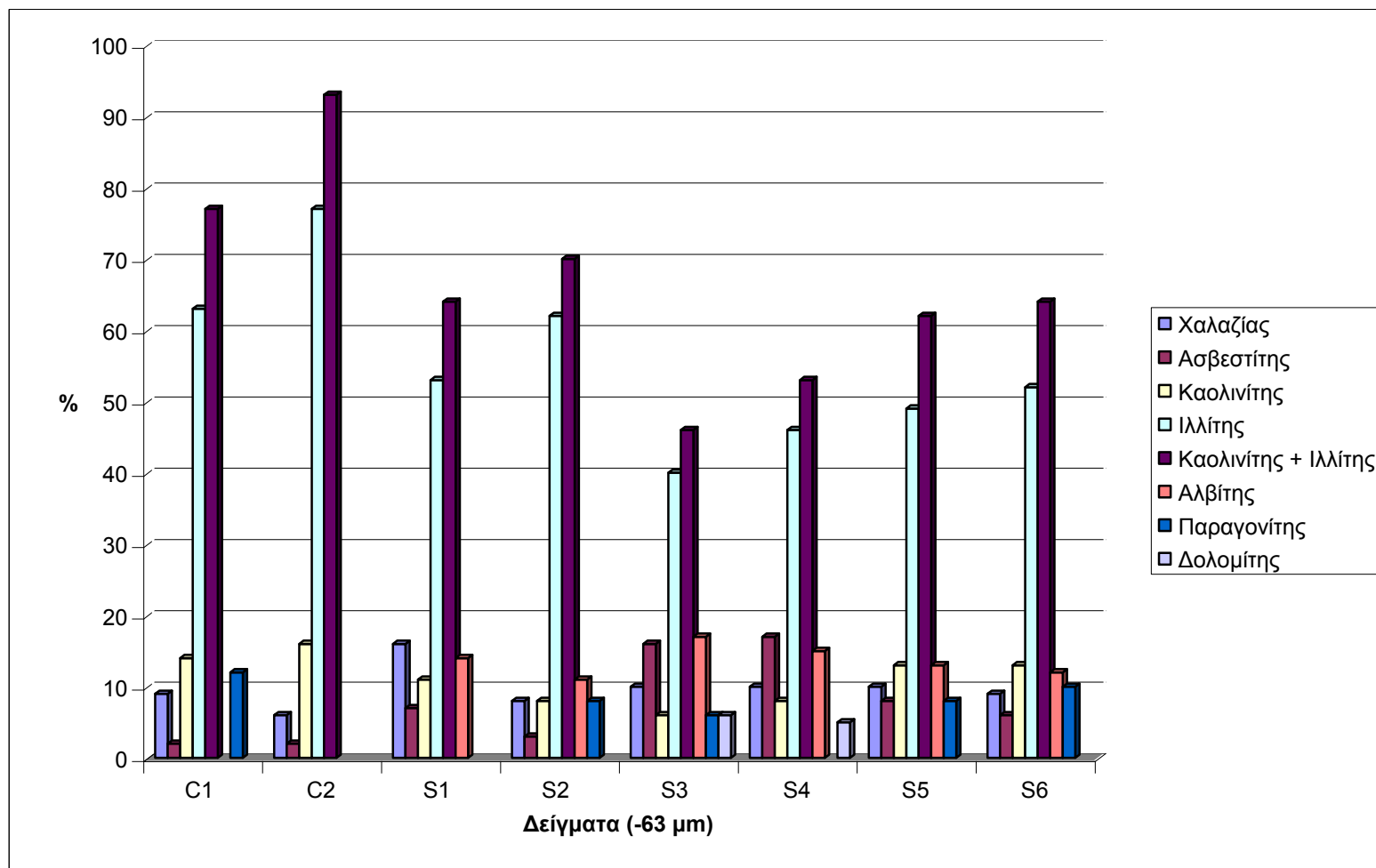
Σχήμα 5.4: Συσχέτιση τιμών ιλύος (%) και πολυφαινολών (mg/kg)



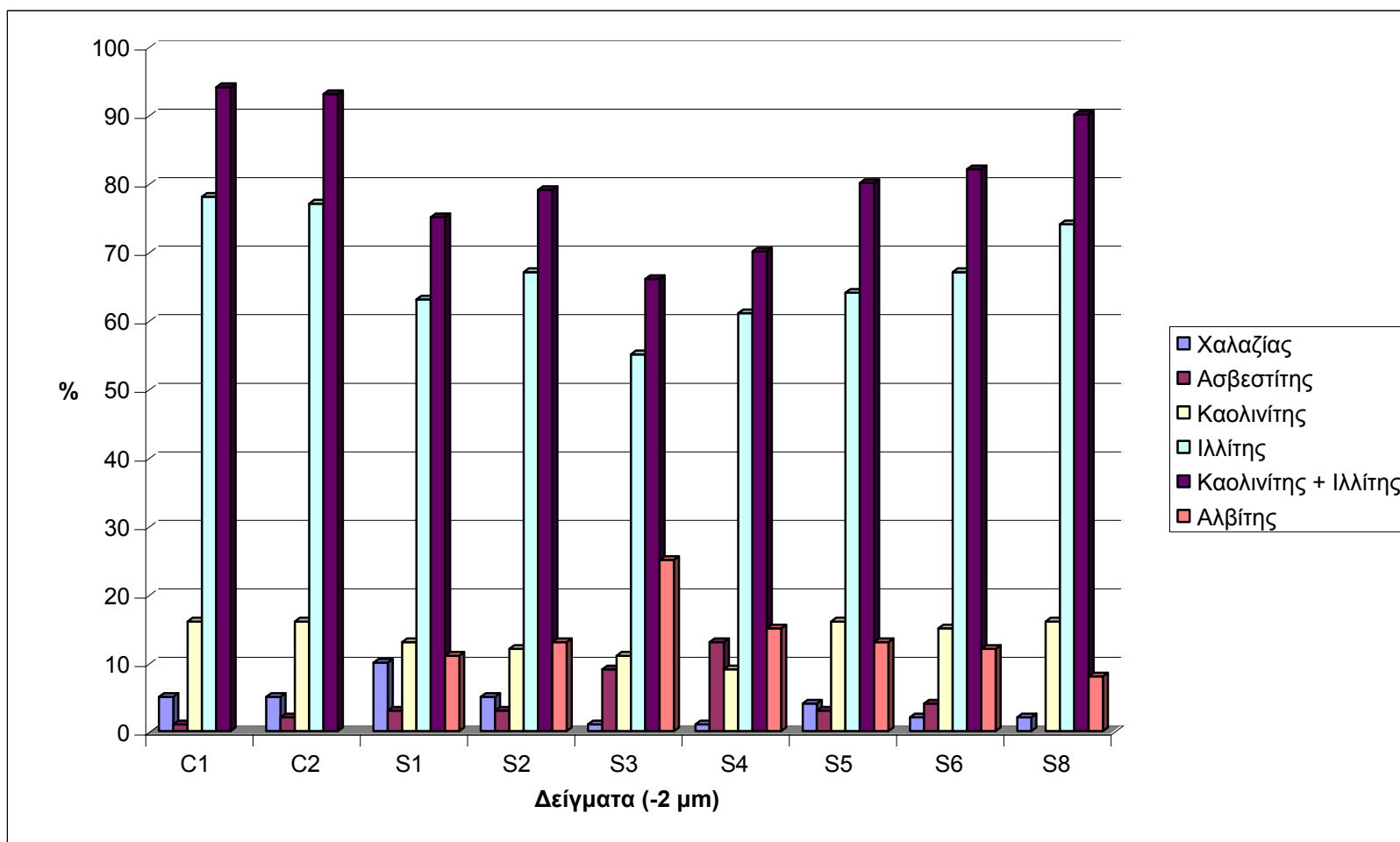
Σχήμα 5.5: Συσχέτιση τιμών ιλύος (%) και οργανικού υλικού (%)

- Οι τιμές των πολυφαινολών και του οργανικού υλικού λήφθηκαν από το Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικών Ερευνών (ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.), Ινστιτούτο Εδαφολογίας, στη Λυκόβρυση Αττικής, και αφορούν το έδαφος συνολικά.

Στα Σχήματα 5.6 και 5.7 παρουσιάζονται τα ποσοστά των ορυκτών στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -63 μm και -2 μm αντίστοιχα.



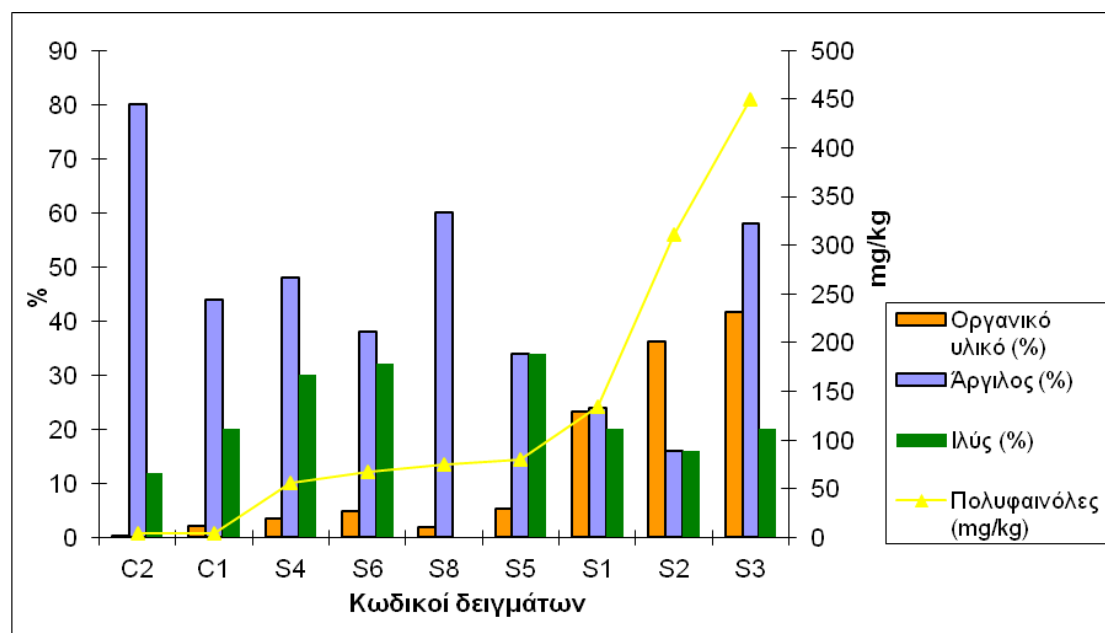
Σχήμα 5.6: Ραβδόγραμμα ποσοστών των ορυκτών στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -63 μm



Σχήμα 5.7: Ραβδόγραμμα ποσοστών των ορυκτών στα δείγματα με μέγεθος κόκκων -2 μm

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων 5.6 και 5.7 προκύπτει ότι δεν έγινε ποσοτικά ο διαχωρισμός του κλάσματος $-2\mu\text{m}$, με αποτέλεσμα σχετικά υψηλά ποσοστά αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα $-63\mu\text{m}$. Παρατηρείται επίσης αύξηση των αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα $< 2\mu\text{m}$, όπως αναμένεται.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται η περιεκτικότητα των πολυφαινόλων, του οργανικού υλικού στα δείγματα εδαφών, η περιεκτικότητα της ιλύος στα δείγματα με μέγεθος κόκκων $-63\mu\text{m}$ και η περιεκτικότητα της αργίλου στα δείγματα με μέγεθος κόκκων $-2\mu\text{m}$.



Σχήμα 5.8: Περιεκτικότητα πολυφαινόλων, οργανικού υλικού στα δείγματα εδαφών, περιεκτικότητα ιλύος στα δείγματα με μέγεθος κόκκων $-63\mu\text{m}$ και περιεκτικότητα αργίλου στα δείγματα με μέγεθος κόκκων $-2\mu\text{m}$

Από το Σχήμα 5.8 προκύπτει ότι το δείγμα S3 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 3 και βάθος δειγματοληψίας 0-25 cm) περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα πολυφαινόλων (449,5 mg/kg). Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού το δείγμα S3 προέρχεται από τα εσωτερικά τοιχώματα της εξατμισοδεξαμενής και έχει την υψηλότερη τιμή σε οργανικό υλικό. Ακολουθούν τα δείγματα S2 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 2 και βάθος δειγματοληψίας 0-25 cm), S1 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 1 και βάθος δειγματοληψίας 0-25 cm), S5 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, 25 m από τη δεξαμενή 3, περιοχή επιφανειακής διάθεσης και βάθος δειγματοληψίας 0-25 cm), S8 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, κέντρο ανενεργής δεξαμενής 4 και βάθος δειγματοληψίας 50-75 cm), S6 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, περίπου 50 m από τη δεξαμενή 3 και 15 m από τη δεξαμενή 1 και βάθος δειγματοληψίας 25-50 cm), S4 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, εσωτερικά τοιχώματα δεξαμενής 3 και βάθος δειγματοληψίας 25-50 cm), C1

(από τον Δήμο Ρεθύμνου – περίπου 10 m από τη δεξαμενή 1 και βάθος δειγματοληψίας 50-75 cm) και C2 (από τον Δήμο Ρεθύμνου, από το εσωτερικό της εγκαταλειμμένης δεξαμενής 2 και βάθος δειγματοληψίας 0-25 cm). Προκύπτει επίσης ότι το δείγμα S3 περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα οργανικού υλικού (41,62 %). Ακολουθούν τα δείγματα S2, S1, S5, S6, S4, C1, S8 και C2. Το δείγμα S5 περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ιλύος (34%). Ακολουθούν τα δείγματα S6, S4, C1, S1, S3, S2 και C2. Το δείγμα C2 περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό αργίλου (80%). Ακολουθούν τα δείγματα S8, S3, S4, C1, S6, S5, S1 και S2. Τέλος, από το Σχήμα 5.8 προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των πολυφαινολών εξαρτάται κυρίως από το οργανικό υλικό και λιγότερο από το αργιλικό.

5.2 Προσδιορισμός προσρόφησης φαινολών από εδάφη

Στους Πίνακες 5.6-5.8 παρουσιάζεται η διακύμανση των pH, Eh (mV) και της συγκέντρωσης των φαινολών (mg/L) στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 5.6: Τιμές pH (20 g/L υλικών P1 και P2, συγκέντρωση φαινολών αρχικού διαλύματος 10 mg/L)

Υλικό	0 min	30 min	2 h	6 h	24 h	48 h	72 h	96 h
P1	5,68	10,53	10,12	8,90	8,62	8,66	8,81	8,80
P2	5,68	7,02	7,34	7,71	8,28	8,51	8,66	8,57

Πίνακας 5.7: Τιμές Eh (mV) - 20 g/L υλικών P1 και P2, συγκέντρωση φαινολών αρχικού διαλύματος 10 mg/L

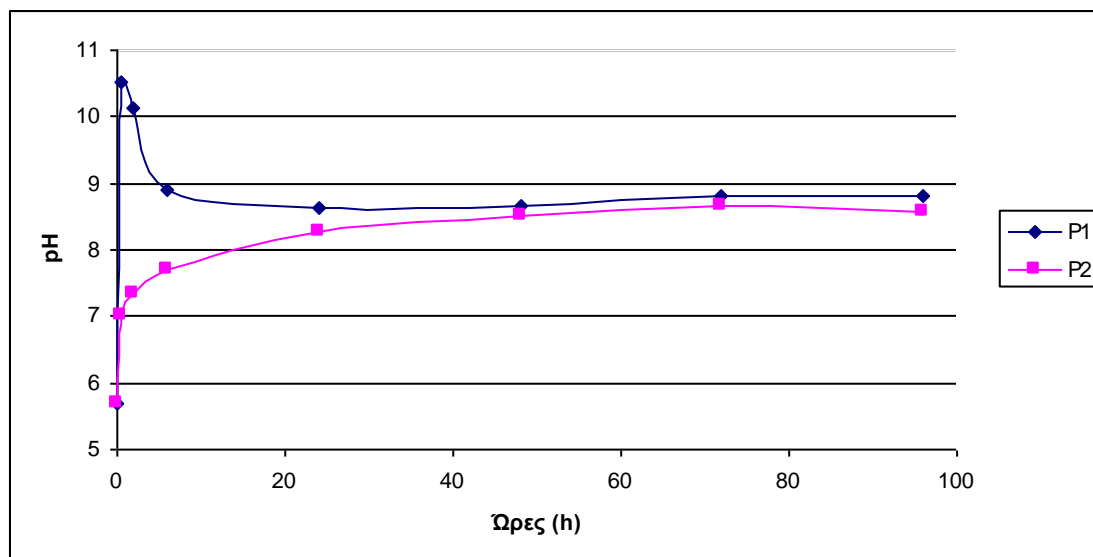
Υλικό	0 min	30 min	2 h	6 h	24 h	48 h	72 h	96 h
P1	63,2	-182,2	-160,8	-95,9	-80,2	-82,0	-89,3	-86,5
P2	63,2	6,5	-10,6	-30,5	-61,6	-73,5	-81,7	-76,9

Πίνακας 5.8: Συγκέντρωση φαινολών (mg/L) στο διάλυμα (20 g/L υλικών P1 και P2, συγκέντρωση φαινολών αρχικού διαλύματος 10 mg/L)

Υλικό	0 min	30 min	2 h	6 h	24 h	48 h	72 h	96 h
P1	9,80	9,65	7,20	7,40	8,45	5,75	0,50	2,80
P2	9,80	9,25	7,75	8,20	8	6,15	2,80	6,10

Από τους πίνακες 5.6-5.8 προκύπτει ότι η προσρόφηση των φαινολών συναρτήσει του χρόνου αυξάνει το pH και επηρεάζει το Eh, αλλάζοντας το περιβάλλον από οξειδωτικό σε αναγωγικό.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών pH των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου.

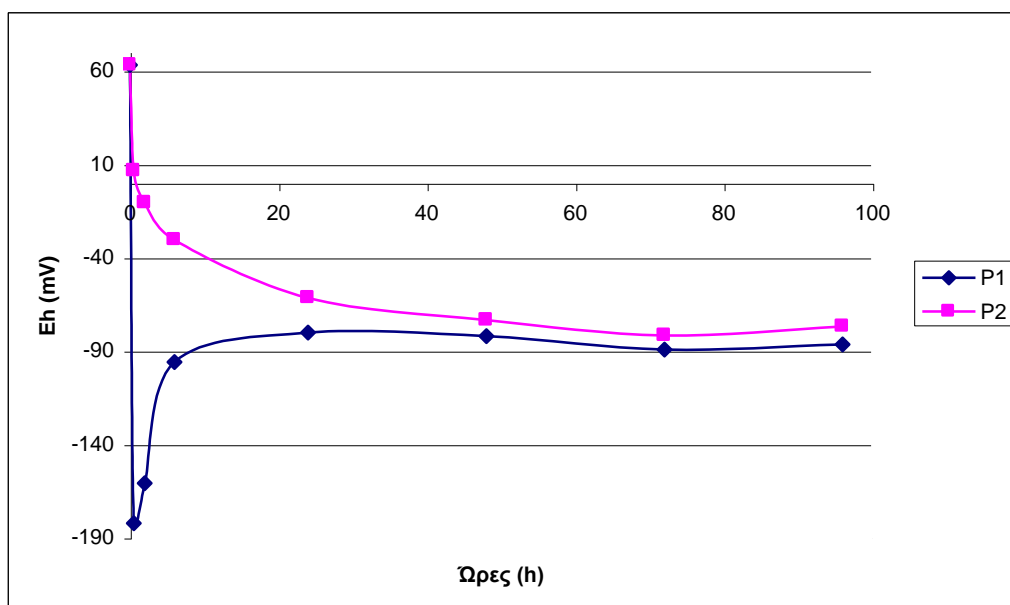


Σχήμα 5.9: Διακύμανση τιμών pH των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου

Αρχικά, η τιμή του pH για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 με αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L είναι 5,68. Σε χρονικό διάστημα 30 λεπτών η τιμή του pH αυξάνεται σε 10,53. Στο χρονικό διάστημα από 30 λεπτά έως 48 ώρες οι τιμές του pH μειώνονται σταδιακά σε 8,66. Μετά την πάροδο των 48 ωρών επέρχεται ισορροπία και η τιμή του pH αυξάνεται ελάχιστα μέχρι τις 96 ώρες.

Για το υλικό P2 σε χρονικό διάστημα 48 ωρών η τιμή του pH αυξάνεται σε 8,66 και στη συνέχεια παραμένει σταθερή μέχρι τις 96 ώρες.

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών Eh (mV) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου.



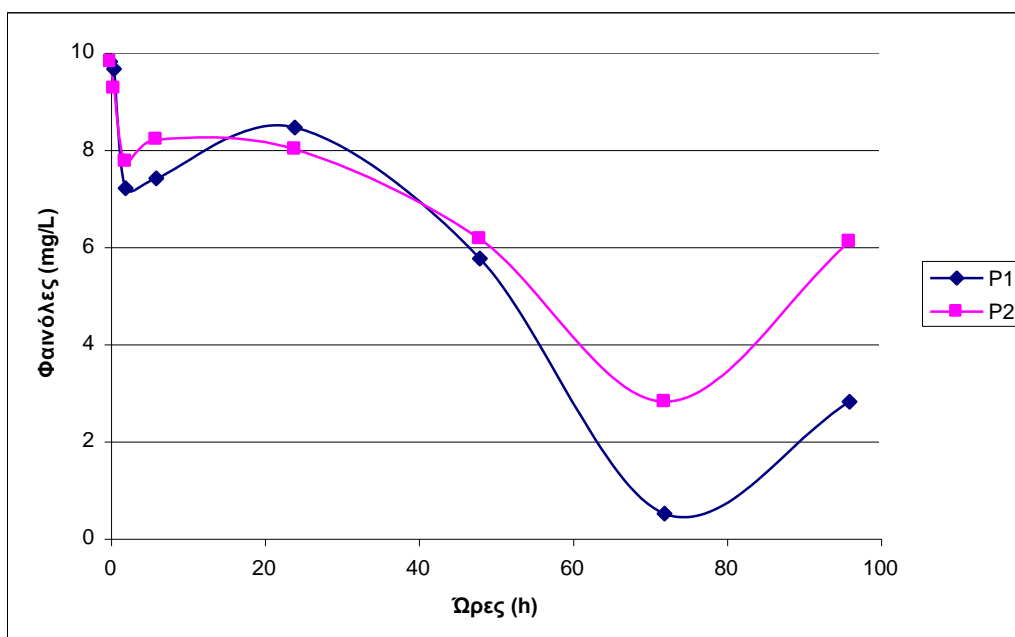
Σχήμα 5.10: Διακύμανση τιμών Eh (mV) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου

Αρχικά, η τιμή του Eh για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 με αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L είναι 63,2 mV. Σε χρονικό διάστημα 30 λεπτών η τιμή του Eh μειώνεται σε -182,2 mV. Στο χρονικό διάστημα από 30 λεπτά έως 24 ώρες οι τιμές του Eh αυξάνονται σταδιακά σε -80,2 mV. Στο χρονικό διάστημα από 24 έως 72 ώρες η τιμή του Eh μειώνεται, ενώ στο χρονικό διάστημα από 72 έως 96 ώρες η τιμή του Eh αυξάνεται σε -86,5 mV.

Για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P2 η τιμή του Eh μειώνεται σε -81,7 mV σε χρονικό διάστημα 72 ωρών και στη συνέχεια παραμένει σχετικά σταθερή.

Οι αρνητικές τιμές του Eh δείχνουν ότι επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης φαινολών των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου.



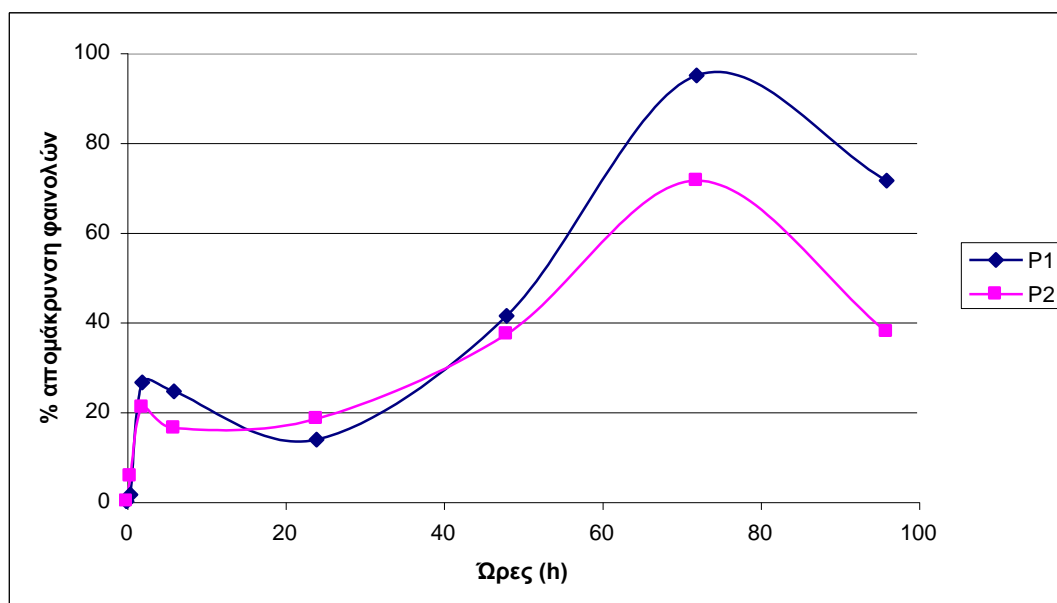
Σχήμα 5.11: Διακύμανση συγκέντρωσης φαινολών των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου

Η συγκέντρωση των φαινολών για το δείγμα P1 μειώνεται σε χρονικό διάστημα 2 ωρών σε 7,2 mg/L, λόγω προσρόφησης των φαινολών από το υλικό. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 24 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σταδιακά σε 8,45 mg/L (παρατηρείται εκρόφηση). Στο χρονικό διάστημα από 48 έως 72 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε 0,5 mg/L, ενώ στο χρονικό διάστημα από 72 έως 96 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 2,8 mg/L.

Η συγκέντρωση των φαινολών για το δείγμα P2 μειώνεται σε χρονικό διάστημα 2 ωρών έως 7,75 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 6 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 8,2 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από 24 έως 72 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε 2,8 mg/L, ενώ στο χρονικό διάστημα από 72 έως 96 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 6,1 mg/L.

Το αρχικό διάστημα (έως 6h) δε θεωρείται ιδιαίτερα αντιπροσωπευτικό. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ρόφηση μέχρι τις 72 ώρες, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται εκρόφηση.

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η διακύμανση (%) της απομάκρυνσης φαινολών για τα διαλύματα με 20 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 5.12: Διακύμανση (%) απομάκρυνσης φαινολών για τα διαλύματα με 20 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L συναρτήσει του χρόνου

Θεωρείται ότι η απομάκρυνση των φαινολών εξαρτάται από τη χημεία του διαλύματος που επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού μέσου, λόγω διάφορων αλληλεπιδράσεων. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η ορυκτολογική σύσταση των υλικών. Το πλούσιο σε χαλαζία εδαφικό δείγμα (P1) καθώς επίσης και το εδαφικό δείγμα (P2) που είναι πλούσιο σε ιλλίτη παρουσιάζουν ικανοποιητική ικανότητα προσρόφησης των φαινολών. Αυτό οφείλεται κυρίως στην προσροφητική ικανότητα του ιλλίτη που περιέχεται και στα δύο εδάφη σε σημαντικό ποσοστό (18% και 39% στα εδάφη P1 και P2 αντίστοιχα).

Αρχικά, η % απομάκρυνση των φαινολών για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 είναι 1,53%. Σε χρονικό διάστημα 2 ωρών η % απομάκρυνση αυξάνεται σε 26,53%. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 24 ώρες η απομάκρυνση μειώνεται σταδιακά σε 13,78%. Στο χρονικό διάστημα από 48 έως 72 ώρες η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 94,90, ενώ στο χρονικό διάστημα από 72 έως 96 ώρες η % απομάκρυνση μειώνεται σε 71,43%.

Αρχικά, η % απομάκρυνση των φαινολών για το υλικό P2 είναι 5,61%. Σε χρονικό διάστημα 2 ωρών η % απομάκρυνση αυξάνεται σε 20,92%. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 6 ώρες η απομάκρυνση μειώνεται σε 16,33%. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 72 ώρες η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 71,43%, ενώ στο χρονικό διάστημα από 72 έως 96 ώρες η % απομάκρυνση των φαινολών μειώνεται σε 37,76%.

Η ρόφηση συσχετίζεται με την ειδική επιφάνεια και τις δεσμευτικές ικανότητες των ορυκτών (ικανότητες ιοντοανταλλαγής). Η κοκκομετρία αποτελεί επίσης παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται η ρόφηση. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των κόκκων που αποτελούν το υπόστρωμα, τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά φαινολών που συγκρατεί.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η ρόφηση των φαινολών χρησιμοποιώντας ίδια συγκέντρωση εδαφών, αλλά αυξάνοντας τη συγκέντρωση των φαινολών στο διάλυμα σε 88 mg/L.

Στους Πίνακες 5.9 - 5.11 παρουσιάζεται η διακύμανση των pH, Eh (mV) και η συγκέντρωση των φαινολών (mg/L) στο διάλυμα.

Πίνακας 5.9: Τιμές pH (20 g/L υλικών P1 και P2, αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L)

Υλικό	0 min	30 min	2 h	6 h	24 h	48 h
P1	5,73	10,31	10,47	10,32	9,91	9,14
P2	5,73	6,66	6,76	6,41	6,94	6,69

Πίνακας 5.10: Διακύμανση Eh (mV) - 20 g/L υλικών P1 και P2, αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L

Υλικό	0 min	30 min	2 h	6 h	24 h	48 h
P1	61,6	-191,7	-200,9	-192,7	-168,4	-127,2
P2	61,6	10,2	4,6	24,3	-5,6	8,6

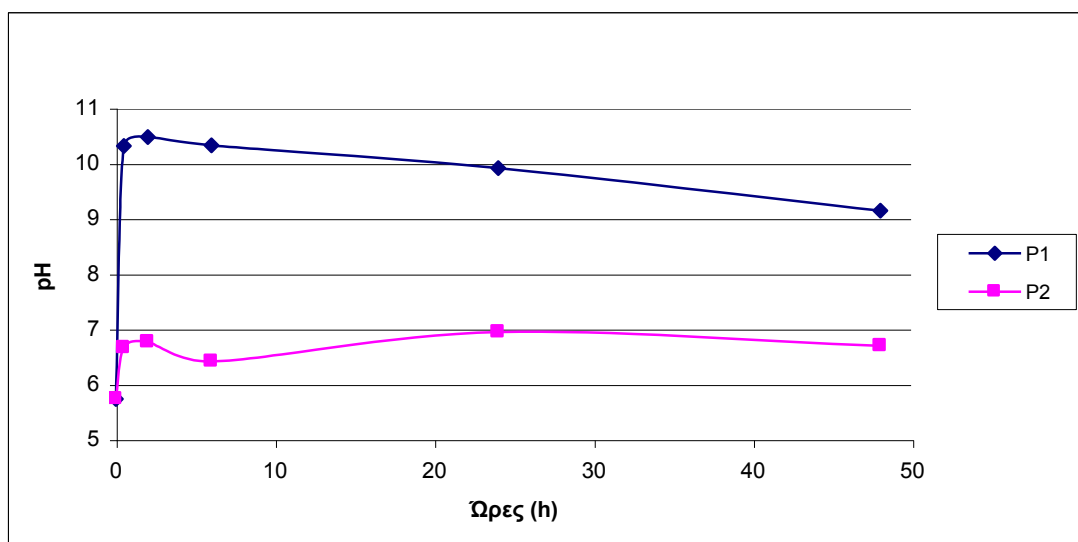
Από τον Πίνακα 5.10 προκύπτει ότι παρουσιάζεται αλλαγή από οξειδωτικό σε αναγωγικό περιβάλλον.

Πίνακας 5.11: Συγκέντρωση φαινολών (mg/L) στο διάλυμα (20 g/L υλικών P1 και P2, αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L)

Υλικό	0 min	30 min	2 h	6 h	24 h	48 h
P1	88	76,75	75	76,75	72,25	85,75
P2	88	81,50	74,50	71,50	74	80,50

Από τον Πίνακα 5.11 προκύπτει ότι δεν παρατηρείται συγκράτηση φαινολών στα δείγματα.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται ο χρόνος (h) συναρτήσει των τιμών του pH των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L.



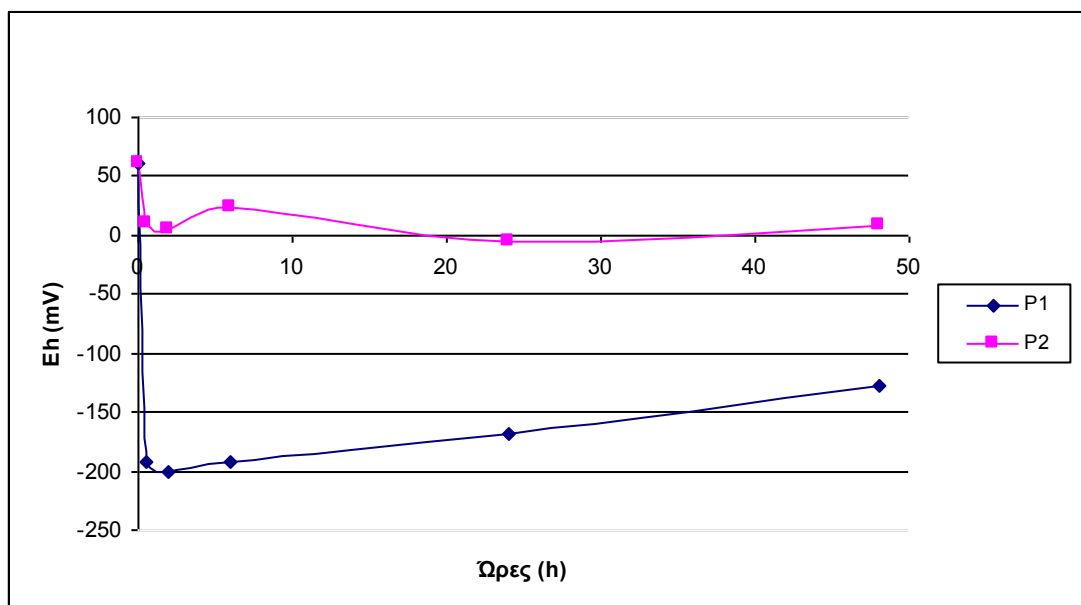
Σχήμα 5.13: Διακύμανση τιμών pH των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)

Αρχικά, η τιμή του pH για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 με συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L είναι 5,73. Σε χρονικό διάστημα 2 ωρών η τιμή του pH αυξάνεται σε 10,47. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 48 ώρες οι τιμές του pH μειώνονται σταδιακά σε 9,14.

Για το διάλυμα με το υλικό P2 σε χρονικό διάστημα 2 ωρών η τιμή του pH αυξάνεται σε 6,76. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 6 ώρες η τιμή του pH μειώνεται ελάχιστα. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 24 ώρες η τιμή του pH αυξάνεται, ενώ στο χρονικό διάστημα από 24 έως 48 ώρες η τιμή του pH μειώνεται σε 6,69.

Τα υλικά P1 και P2 περιέχουν αργιλικά ορυκτά (18% ιλλίτη, 4% καολινίτη, 1% χλωρίτη το P1 και 39% ιλλίτη το P2). Οι κόκκοι της αργίλου είναι επιφανειακά ηλεκτρικά φορτισμένοι. Τα ιόντα αυτά είναι δυνατόν να εναλλάσσονται με άλλα ιόντα των εδαφικών διαλυμάτων εμφανίζοντας το φαινόμενο της ιοντικής εναλλαγής. Από το φαινόμενο αυτό καθορίζεται το pH.

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται ο χρόνος (h) συναρτήσει των τιμών Eh (mV) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L.



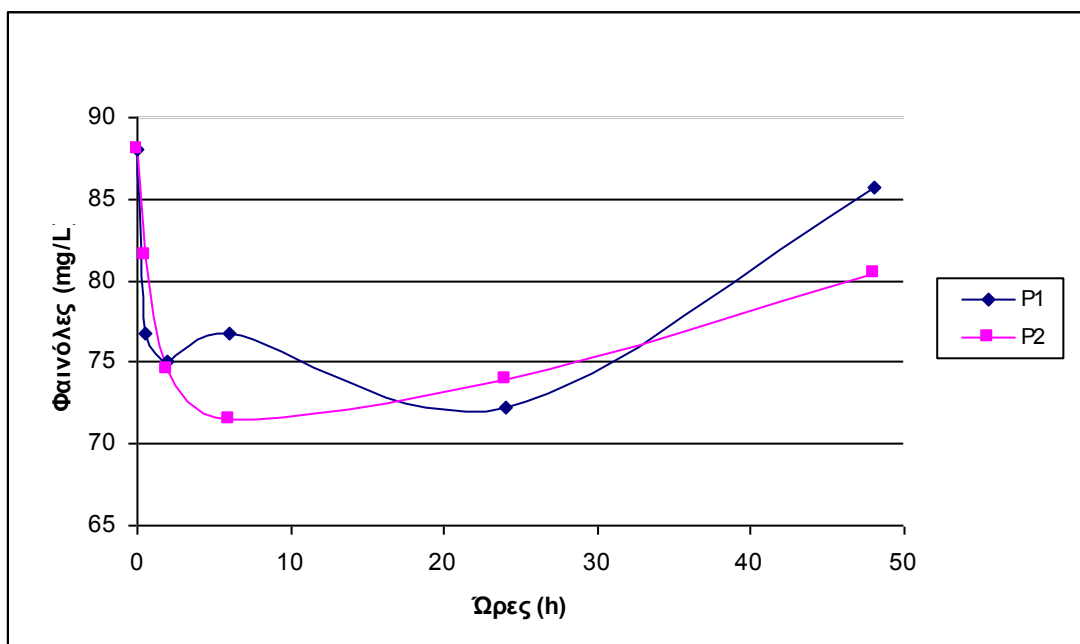
Σχήμα 5.14: Διακύμανση τιμών Eh (mV) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)

Αρχικά, η τιμή του Eh για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 με συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L είναι 61,6 mV. Σε χρονικό διάστημα 2 ωρών η τιμή του Eh μειώνεται σε -200,9 mV. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 48 ώρες οι τιμές του Eh αυξάνονται σταδιακά σε -127,2 mV.

Για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P2 η τιμή του Eh μειώνεται σε 4,6 mV σε χρονικό διάστημα 2 ωρών. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 6 ώρες οι τιμές του Eh αυξάνονται σε 24,3 mV, στο διάστημα από 6 έως 24 ώρες μειώνονται, ενώ στο χρονικό διάστημα από 24 έως 48 ώρες η τιμή του Eh αυξάνεται σε 8,6 mV.

Πιθανόν οι αλλαγές των τιμών Eh από θετικές σε αρνητικές να επηρεάζουν τη συμπεριφορά των δειγμάτων P1 και P2 ως προς τις προσροφητικές τους ιδιότητες.

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται ο χρόνος (h) συναρτήσει των τιμών της συγκέντρωσης φαινολών (mg/L) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L.

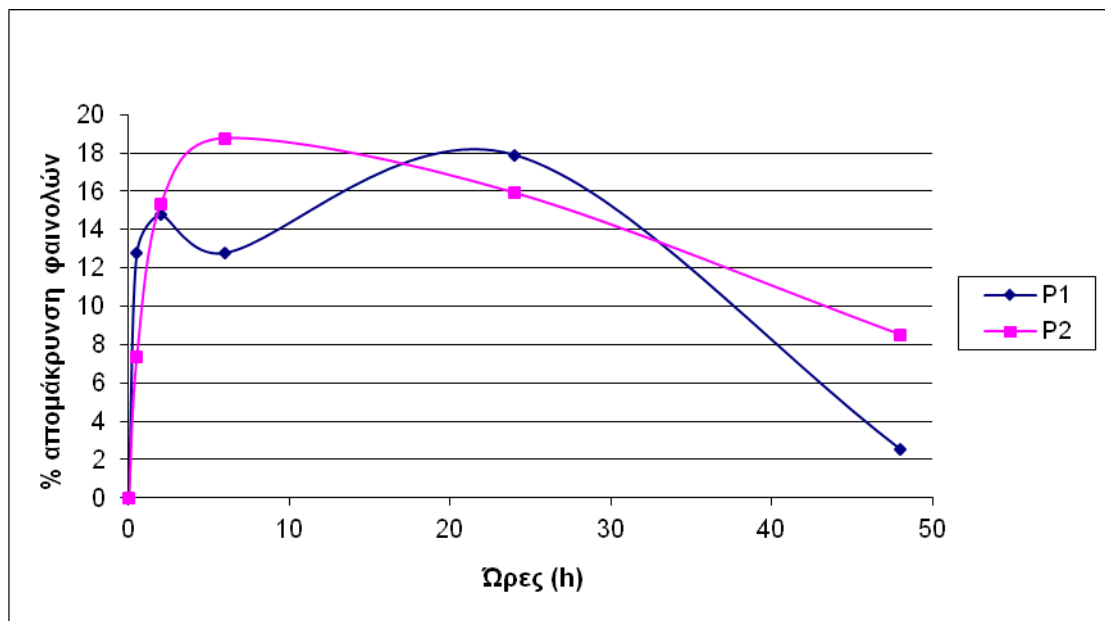


Σχήμα 5.15: Διακύμανση τιμών της συγκέντρωσης φαινολών (mg/L) των διαλυμάτων με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)

Αρχικά, η συγκέντρωση των φαινολών για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 είναι 88 mg/L. Η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε χρονικό διάστημα 2 ωρών σε 75 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 6 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται ελάχιστα. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 24 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε 72,25 mg/L, ενώ στο χρονικό διάστημα από 24 έως 48 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 85,75 mg/L.

Για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P2 η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε 71,5 mg/L σε χρονικό διάστημα 6 ωρών. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 48 ώρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 80,5 mg/L.

Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται ο χρόνος (h) συναρτήσει των τιμών της απομάκρυνσης φαινολών (%) για τα διαλύματα με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L.



Σχήμα 5.16: Διακύμανση τιμών της απομάκρυνσης φαινολών (%) για τα διαλύματα με 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L συναρτήσει του χρόνου (h)

Αρχικά, η % απομάκρυνση των φαινολών για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 με συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L είναι 12,78%. Σε χρονικό διάστημα 2 ωρών η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 14,77%. Στο χρονικό διάστημα από 2 έως 6 ώρες οι τιμές των φαινολών μειώνονται ελάχιστα. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 24 ώρες η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 17,9%, ενώ στο χρονικό διάστημα από 24 έως 48 ώρες η % απομάκρυνση μειώνεται σε 2,56%.

Αρχικά, η % απομάκρυνση των φαινολών για το διάλυμα που περιέχει το υλικό P2 με συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L είναι 7,39%. Σε χρονικό διάστημα 6 ωρών η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 18,75%. Στο χρονικό διάστημα από 6 έως 48 ώρες η % απομάκρυνση μειώνεται σε 8,52%.

5.3 Εκτίμηση ποιότητας εδαφικών υποστρωμάτων εξατμισοδεξαμενών

Για την εκτίμηση της ποιότητας εδαφικών υποστρωμάτων των εξατμισοδεξαμενών χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα P1, P2 και INERT. Για να σπάσουν τα συσσωματώματα, τα δείγματα εδαφών P1 και P2 λειοτριβήθηκαν στον αχάτη και το δείγμα αδρανών σε συσκευή λειοτρίβησης. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα χωνιά Buchner και τοποθετήθηκαν φίλτρα στις βάσεις τους ώστε να εμποδίζεται η μεταφορά λεπτομερών στην απορροή. Το χωνί 1 πληρώθηκε με έδαφος P1, το χωνί 2 με έδαφος P1 και λειοτριβημένα αδρανή (δείγμα INERT) σε αναλογία 50-50% w/w, το χωνί 3 με έδαφος P2 και το χωνί 4 με έδαφος P2 και λειοτριβημένα αδρανή (δείγμα INERT) σε αναλογία 50-50% w/w. Τα χωνιά πληρώθηκαν με υλικό έως περίπου 3,5 cm ύψος και το υπόλοιπο 1,5 cm έμεινε κενό ώστε να προστεθεί το συνθετικό διάλυμα φαινολών. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε 1 L διαλύματος φαινολών με συγκέντρωση 100 mg/L για το οποίο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, Eh και αγωγιμότητας (EC).

Αρχικά προστέθηκαν 200 mL διαλύματος (1^η δόση) με συγκέντρωση φαινολών 100 mg/L στα δείγματα P1, P1+INERT, P2 και P2+INERT και στη συνέχεια προστέθηκε 2^η δόση (200 mL) του ίδιου διαλύματος στο υπόστρωμα. Τέλος, προστέθηκε 3^η δόση από το διάλυμα φαινολών στα P2 (150 mL) και P2+INERT (200 mL) (Πίνακες 5.11-5.24 και Σχήματα 5.15-5.22).

Στον Πίνακα 5.12 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος που προέκυψε από τη διαβροχή των υποστρωμάτων σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P1, αφού προστέθηκε η 1^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.12: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1 σε σχέση με το χρόνο
(1^η δόση=200 mL)

Υπόστρωμα	Χρόνος	Αθροιστικός όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P1	0 min	0
	25	6
	28	9
	35	22
	40	28
	45	35
	50	40
	51	42
	1,1 h	53
	1,4	55
	2,4	57
	3,1	57
	5,0	58
	23,5	58
Σύνολο	41,07 h	520

Ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος για το υπόστρωμα P1 την πρώτη ημέρα είναι 200 mL και ο όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος είναι 58 mL.

Στον Πίνακα 5.13 παρουσιάζονται οι τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1.

Πίνακας 5.13: Τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC), συγκέντρωσης φαινολών και δόσεις (mL) στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1

Υπόστρωμα	pH	Eh (mV)	Αγωγιμότητα EC (μS/cm)	Συγκέντρωση φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα (mg/L)	Δόσεις (mL)
	6,56	32,60	1473	25,50	200
P1	6,70	25,60	846	28,25	200
	7,96	-39,80	179,40	51	400

Η αύξηση του pH και η αντίστοιχη μείωση του Eh μειώνουν την αγωγιμότητα (διαλυτοποίηση αλάτων) και τη συγκέντρωση των φαινολών στο εκχύλισμα.

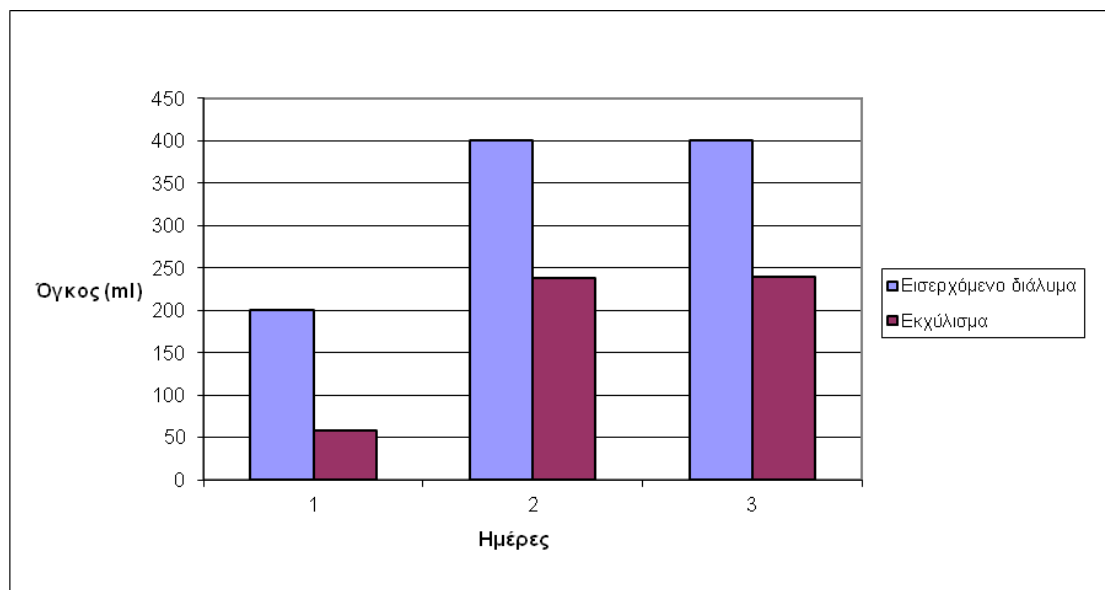
Στον Πίνακα 5.14 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P1, αφού προστέθηκε η 2^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.14: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1 σε σχέση με το χρόνο
(2^η δόση = 200 mL)

Υπόστρωμα	Χρόνος	Αθροιστικός όγκος
		παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P1	0 min	0
	11	8
	17	19
	25	33
	30	41
	35	47
	38	50
	40	56
	42	61
	45	64
	1,1 h	90
	1,4	118
	2,0	163
	2,8	180
	3,4	180
	22,2	181
Σύνολο	37,62 h	1291

Ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος για το υπόστρωμα P1 τη δεύτερη ημέρα είναι 200 mL και ο όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος είναι 180 mL.

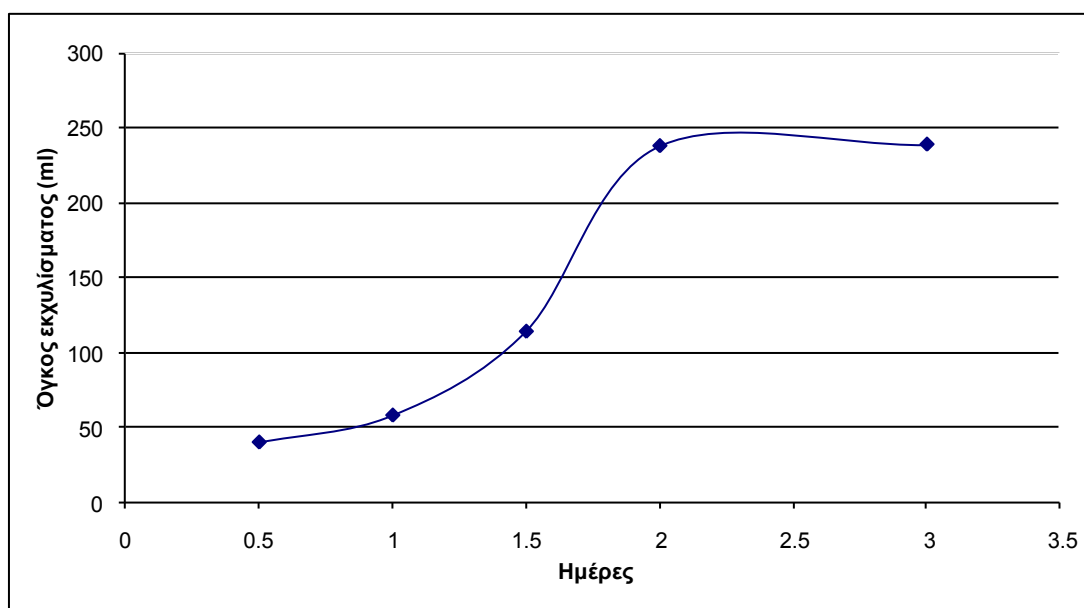
Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζεται ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P1.



Σχήμα 5.17: Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P1

Από το Σχήμα 5.17 προκύπτει ότι με αύξηση του όγκου του προστιθέμενου διαλύματος ο όγκος του εκχυλίσματος αυξάνεται. Ο όγκος του εκχυλίσματος είναι περίπου ίδιος τη δεύτερη (238 mL) και την τρίτη ημέρα (239 mL).

Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η διακύμανση του όγκου του εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P1.



Σχήμα 5.18: Διακύμανση όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P1

Από το Σχήμα 5.18 προκύπτει ότι ο όγκος του εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1 αυξάνεται σταδιακά σε συνάρτηση με το χρόνο. Η αρχική τιμή του όγκου του εκχυλίσματος είναι 40 mL, ενώ η μέγιστη τιμή του σημειώνεται την τρίτη ημέρα και είναι 239 mL (μετά τη δεύτερη σταθεροποίηση).

Το υλικό P1 περιέχει ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη (18%, 4% και 1% αντίστοιχα) τα οποία είναι αργιλικά ορυκτά. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (<0,002 mm–2 μm). Κατά την διέλευση του διαλύματος φαινολών από τα αργιλικά ορυκτά προκαλείται διόγκωση. Το υλικό P1 έχει μεγάλη διαπερατότητα, άρα δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως υπόστρωμα.

Στον Πίνακα 5.15 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P1+INERT, αφού προστέθηκε η 1^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.15: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1+INERT σε σχέση με το χρόνο (1^η δόση = 200 mL)

Υπόστρωμα	Χρόνος	Αθροιστικός όγκος
		παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P1 + INERT	0 min	0
	12	2
	25	14
	28	21
	35	31
	40	36
	45	40
	50	42
	52	44
	1,1 h	47
	1,4	48
	2,4	48
	3,1	48
	5,0	48
	23,5	48
Σύνολο	41,3	517

Ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος για το υπόστρωμα P1+INERT την πρώτη ημέρα είναι 200 mL και ο όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος είναι 48 mL.

Στον Πίνακα 5.16 παρουσιάζονται οι τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1+INERT.

Πίνακας 5.16: Τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1+INERT

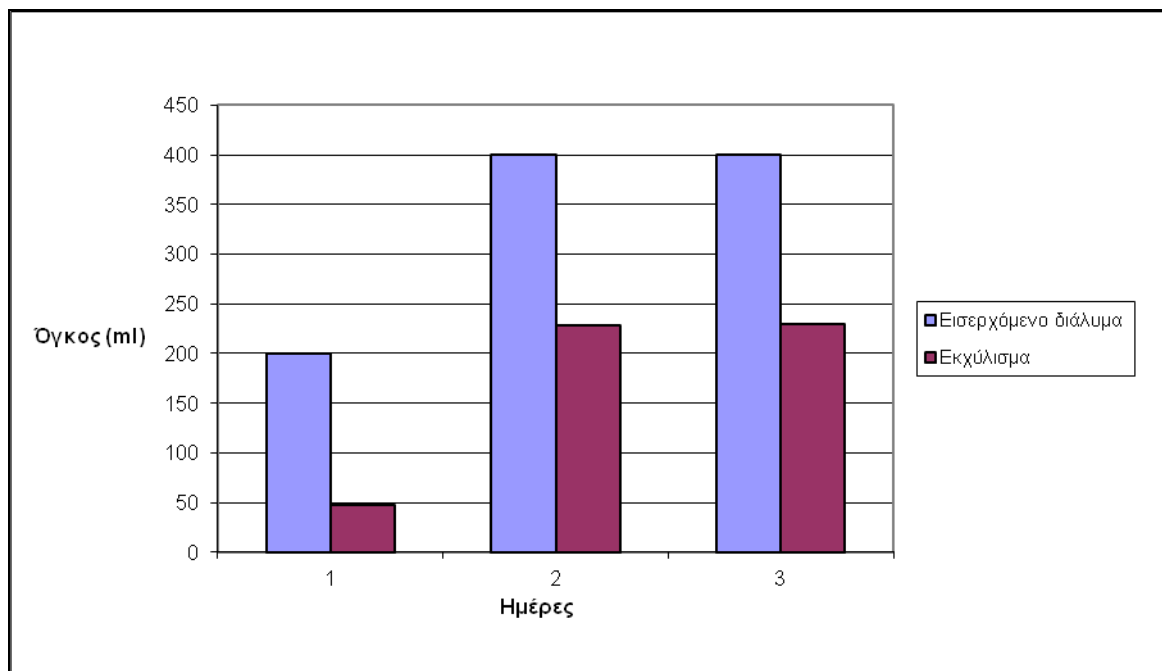
Υπόστρωμα	pH	Eh (mV)	Αγωγιμότητα EC (μS/cm)	Συγκέντρωση φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα (mg/L)
	8,54	-69,80	707	69,75
P1+INERT	8,30	-57,40	-	53,25
	8,69	-77,90	492	55,25

Στον Πίνακα 5.17 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P1+INERT, αφού προστέθηκε 2^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.17: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1+INERT σε σχέση με το χρόνο (2^η δόση = 200 mL)

Υπόστρωμα	Χρόνος	Αθροιστικός όγκος
		παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P1 + INERT	0 min	0
	11	9
	17	17
	25	28
	30	35
	35	41
	37	43
	40	47
	42	50
	45	55
	1,1 h	83
	1,4	104
	2,0	143
	2,8	180
	3,4	180
	22,2	181
Σύνολο	37,6 h	1196

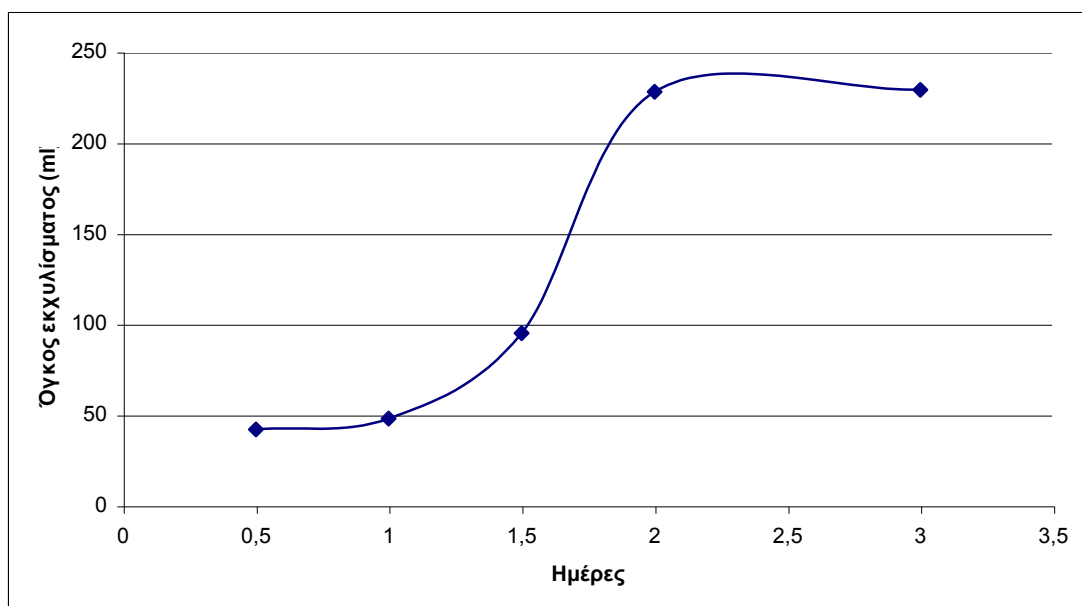
Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P1+INERT.



Σχήμα 5.19: Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P1+INERT

Από το Σχήμα 5.19 προκύπτει ότι με αύξηση του όγκου του προστιθέμενου διαλύματος ο όγκος του εκχυλίσματος αυξάνεται. Ο μέγιστος όγκος εκχυλίσματος (229 mL) παρατηρείται την τρίτη ημέρα.

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του όγκου του εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P1+INERT.



Σχήμα 5.20: Διακύμανση τιμών όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P1+INERT

Από το Σχήμα 5.20 προκύπτει ότι ο όγκος του εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P1+INERT αυξάνεται σταδιακά σε συνάρτηση με το χρόνο. Η αρχική τιμή του όγκου του εκχυλίσματος είναι 42 mL, ενώ η μέγιστη τιμή του σημειώνεται την τρίτη ημέρα και είναι 229 mL.

Το υλικό P1+INERT έχει μεγάλη διαπερατότητα, άρα δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως υπόστρωμα.

Στον Πίνακα 5.18 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P2, αφού προστέθηκε η 1^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.18: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 σε σχέση με το χρόνο (1^η δόση = 200 mL)

Υπόστρωμα	Ώρες (h)	Αθροιστικός όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P2	0	0
	23,5	8

Σημείωση: Στο υλικό P2 εμφανίστηκαν επιφανειακές ρωγμές. Το υλικό P2 περιέχει ιλλίτη σε ποσοστό 39%. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ιδιότητα είτε να προσροφούν νερό και να διογκώνονται, είτε να αποδίδουν το νερό και να συρρικνώνονται. Επομένως, με την προσρόφηση του διαλύματος φαινολών, η διατμητική τους αντοχή πρακτικά μηδενίζεται, ενώ με την διέλευση του διαλύματος δημιουργούνται ρωγμές.

Στον Πίνακα 5.19 παρουσιάζονται οι τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P2.

Πίνακας 5.19: Τιμές pH, Eh (mV), αγωγιμότητας (EC), συγκέντρωσης φαινολών και χρόνος (ημέρες) για το παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P2

Υπόστρωμα	pH	Eh (mV)	Αγωγιμότητα EC (μS/cm)	Συγκέντρωση φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα (mg/L)	Χρόνος (ημέρες)
P2	7,31	-6,40	-	44,75	0
	7,51	-16,50	2990	62	1
	7,14	2,50	1840	77,50	4
	7,85	-34,10	600	85,75	5
	7,69	-26	252	61,75	24

Στον Πίνακα 5.20 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P2, αφού προστέθηκε 2^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.20: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 σε σχέση με το χρόνο (2^η δόση = 200 mL)

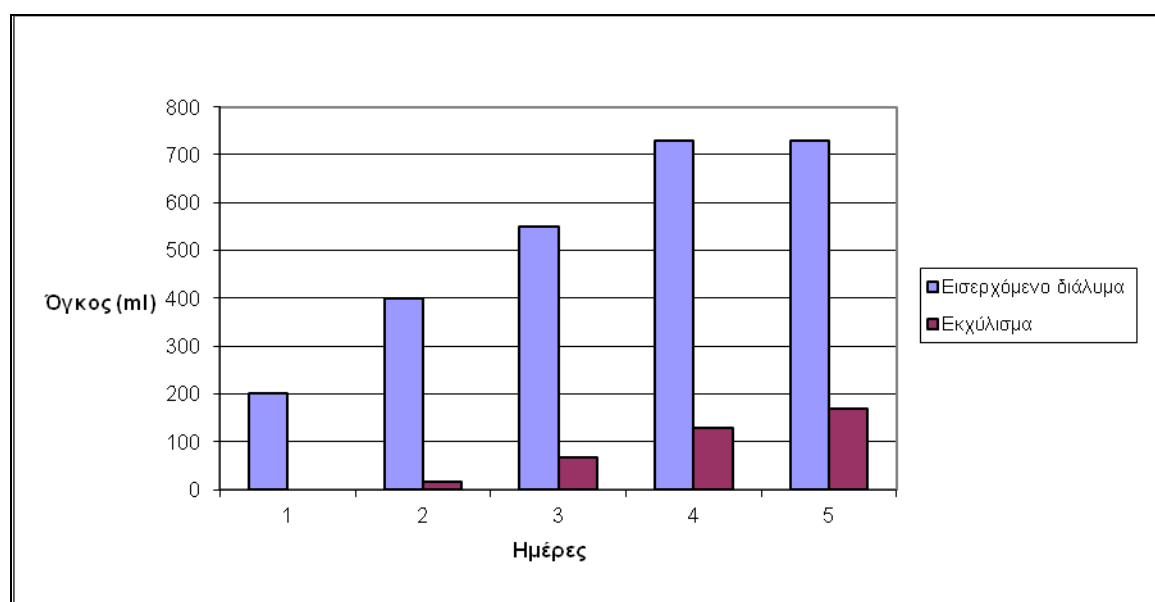
Υπόστρωμα	Ωρες (h)	Αθροιστικός όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P2	0	0
	1,1	2
	1,4	3
	2,0	4
	2,8	5
	3,4	7
	22,2	43
	23,2	45
	Σύνολο	109

Στον Πίνακα 5.21 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P2, αφού προστέθηκε 3^η δόση από το διάλυμα φαινολών (150 mL).

Πίνακας 5.21: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 σε σχέση με το χρόνο (3^η δόση = 150 mL)

Υπόστρωμα	Ώρες (h)	Αθροιστικός όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P2	0	0
	0,7	2
	1,2	3
	3,3	8
	6,4	15
	23,5	126
	24,4	128
Σύνολο	59,5	282

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P2.

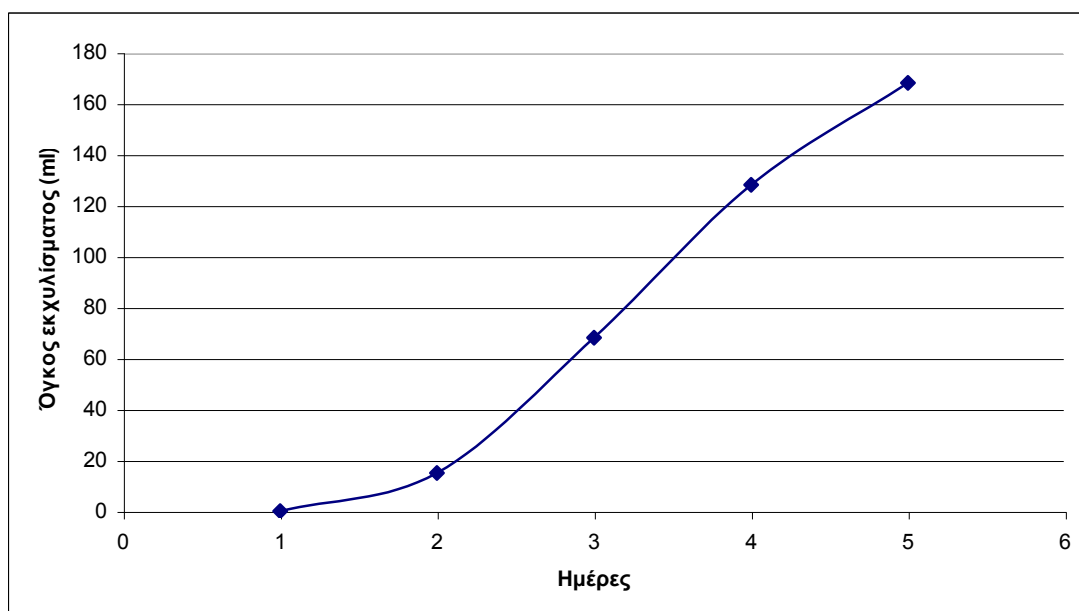


Σχήμα 5.21: Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P2

Από το Σχήμα 5.21 προκύπτει ότι με αύξηση του όγκου του προστιθέμενου διαλύματος ο όγκος του εκχυλίσματος αυξάνεται. Ο μέγιστος όγκος εκχυλίσματος (168 mL) παρατηρείται την πέμπτη ημέρα. Το υπόστρωμα P2 συγκριτικά με τα υποστρώματα P1 και P1+INERT κατακρατά μεγαλύτερο όγκο διαλύματος και για το λόγο αυτό ο όγκος του εκχυλίσματος είναι μικρότερος.

Το υλικό P2 περιέχει ιλλίτη (αργιλικό ορυκτό) σε ποσοστό 39%. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Το υλικό INERT περιέχει κλινόχλωρο, μαγνησίτη και τάλκη (30%, 24,7% και 8,29% αντίστοιχα). Τα ορυκτά αυτά είναι λεπτομερή και παρουσιάζουν επίσης μεγάλη προσροφητική ικανότητα.

Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του όγκου του εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P2.



Σχήμα 5.22: Διακύμανση τιμών όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P2

Από το Σχήμα 5.22 προκύπτει ότι ο όγκος του εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2 αυξάνεται σταδιακά σε συνάρτηση με το χρόνο. Η αρχική τιμή του όγκου του εκχυλίσματος είναι 0 mL, ενώ η μέγιστη τιμή του σημειώνεται την πέμπτη ημέρα και είναι 168 mL.

Στον Πίνακα 5.22 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P2+INERT, αφού προστέθηκε η 1^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.22: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT σε σχέση με το χρόνο (1^η δόση = 200 mL)

Υπόστρωμα	Ωρες (h)	Αθροιστικός όγκος
		παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P2+INERT	0	0
	1,8	2
	2,1	5
	2,2	7
	2,4	9
	3,1	16
	3,4	19
	4,2	27
	5,0	34
	23,5	39
Σύνολο	47,7	158

Στον Πίνακα 5.23 παρουσιάζονται οι τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P2+INERT.

Πίνακας 5.23: Τιμές pH, Eh, αγωγιμότητας (EC) και συγκέντρωσης φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P2+INERT

Υπόστρωμα	pH	Eh	Αγωγιμότητα EC (μS/cm)	Συγκέντρωση
		(mV)		φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα (mg/L)
P2+INERT	8,49	-67,30	3990	61,50
	8,84	-85,70	-	67,25
	8,81	-83,60	1209	69,50
	8,93	-90,40	423	92,25
	8,93	-90,60	331	62,75
	9,02	-95,5	327	78,75

Στον Πίνακα 5.24 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P2+INERT, αφού προστέθηκε 2^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.24: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT σε σχέση με το χρόνο (2^η δόση = 200 mL)

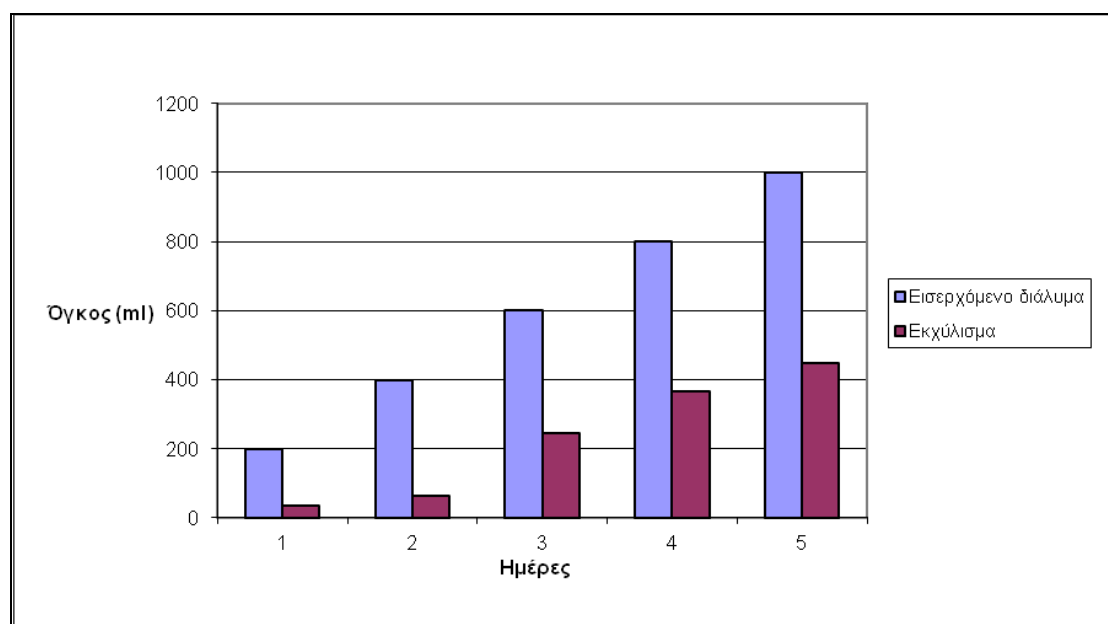
Υπόστρωμα	Ωρες (h)	Αθροιστικός όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P2 + INERT	0	0
	1,1	4
	1,4	7
	2,0	12
	2,8	19
	3,4	26
	22,2	152
	Σύνολο	220

Στον Πίνακα 5.25 παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με τον χρόνο για το υπόστρωμα P2+INERT, αφού προστέθηκε 3^η δόση από το διάλυμα φαινολών (200 mL).

Πίνακας 5.25: Όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT σε σχέση με το χρόνο (3^η δόση = 200 mL)

Υπόστρωμα	Ωρες (h)	Αθροιστικός όγκος παραγόμενου εκχυλίσματος (mL)
P2+INERT	0	0
	0,7	5
	0,9	7
	1,2	10
	3,3	27
	6,4	54
	23,5	176
	24,4	176
	Σύνολο	455

Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζεται ο όγκος του προστιθέμενου διαλύματος και του παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P2+INERT.

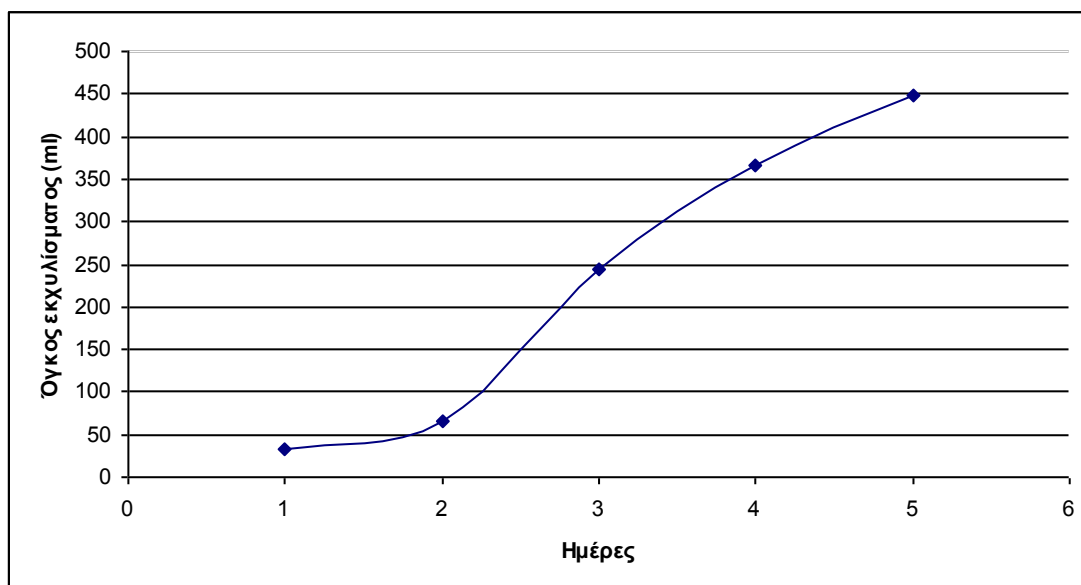


Σχήμα 5.23: Ραβδόγραμμα όγκου προστιθέμενου διαλύματος και παραγόμενου εκχυλίσματος σε σχέση με το χρόνο για το υπόστρωμα P2+INERT

Από το Σχήμα 5.23 προκύπτει ότι με αύξηση του όγκου του προστιθέμενου διαλύματος ο όγκος του εκχυλίσματος αυξάνεται. Ο μέγιστος όγκος εκχυλίσματος (449 mL) παρατηρείται την πέμπτη ημέρα. Σε σύγκριση με το υπόστρωμα P2, το P2+INERT απορροφά λιγότερο το εισερχόμενο διάλυμα φαινολών και για το λόγο αυτό ο όγκος εκχυλίσματος είναι μεγαλύτερος από τον όγκο εκχυλίσματος του υποστρώματος P2.

Το υλικό P2 περιέχει ιλλίτη (αργιλικό ορυκτό) σε ποσοστό 39%. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Το υλικό INERT περιέχει κλινόχλωρο, μαγνησίτη και τάλκη (30%, 24,7% και 8,29% αντίστοιχα). Τα ορυκτά αυτά είναι λεπτομερή και παρουσιάζουν επίσης μεγάλη προσροφητική ικανότητα.

Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P2+INERT.



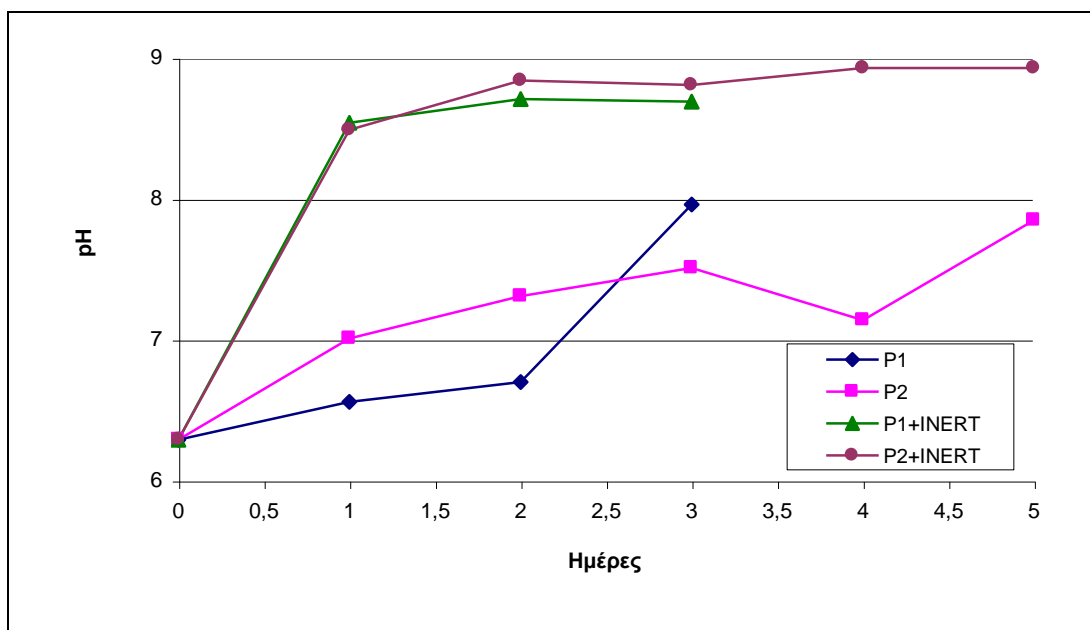
Σχήμα 5.24: Διακύμανση τιμών όγκου εκχυλίσματος συναρτήσει του χρόνου όταν χρησιμοποιείται το υπόστρωμα P2+INERT

Από το Σχήμα 5.24 προκύπτει ότι ο όγκος του εκχυλίσματος για το υπόστρωμα P2+INERT αυξάνεται σταδιακά σε συνάρτηση με το χρόνο. Η αρχική τιμή του όγκου εκχυλίσματος είναι 34 mL, ενώ η μέγιστη τιμή του σημειώνεται την πέμπτη ημέρα και είναι 449 mL.

Σημείωση:

- Στις περιπτώσεις που δεν υπάρχει μέτρηση για την αγωγιμότητα, αυτή δεν πραγματοποιήθηκε λόγω ελάχιστης ποσότητας εκχυλίσματος.
- Για τα υποστρώματα P1 και P1+INERT έγιναν μετρήσεις κάθε τρεις ημέρες. Για τα υποστρώματα P2 και P2+INERT έγιναν μετρήσεις κάθε πέντε ημέρες.

Στο Σχήμα 5.25 παρουσιάζεται ο χρόνος (ημέρες) συναρτήσει των τιμών pH των εκχυλισμάτων που προέκυψαν για διάφορα υποστρώματα.



Σχήμα 5.25: Διακύμανση τιμών pH εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου (ημέρες) για διάφορα υποστρώματα

Αρχικά, η τιμή του pH στο εκχύλισμα που προέκυψε από το υπόστρωμα P1 είναι 6,29. Σε χρονικό διάστημα τριών ημερών η τιμή του pH αυξάνεται σε 7,96.

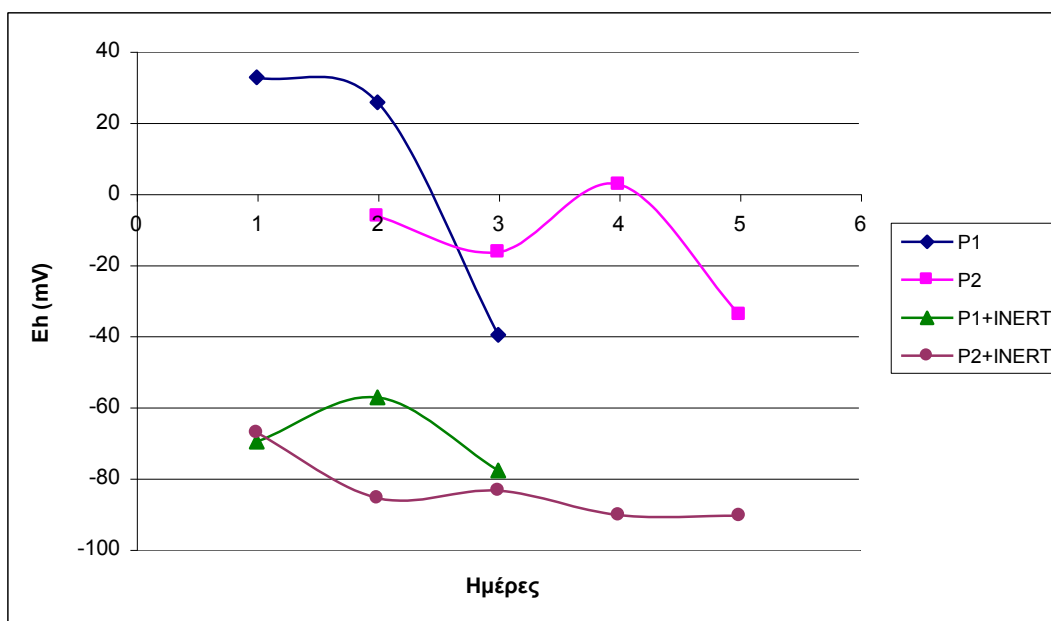
Η αρχική τιμή του pH για το υπόστρωμα P1+INERT είναι 6,29. Μετά από μία ημέρα η τιμή του pH αυξάνεται σε 8,54 και παραμένει σε παραπλήσια τιμή μετά από 3 ημέρες.

Αρχικά, η τιμή του pH στο εκχύλισμα που προέκυψε από το υπόστρωμα P2 είναι 6,29. Σε χρονικό διάστημα τριών ημερών η τιμή του pH αυξάνεται σε 7,51. Στο χρονικό διάστημα από τρεις έως τέσσερις ημέρες η τιμή του pH μειώνεται ελάχιστα, ενώ στο χρονικό διάστημα από τέσσερις έως πέντε ημέρες αυξάνεται σε 7,85.

Η αρχική τιμή του pH για το υπόστρωμα P2+INERT είναι 6,29. Σε χρονικό διάστημα δύο ημερών η τιμή του pH αυξάνεται σε 8,84. Στο χρονικό διάστημα από δύο έως τρεις ημέρες η τιμή του pH μειώνεται ελάχιστα, ενώ στο χρονικό διάστημα από τρεις έως πέντε ημέρες αυξάνεται σε 8,93.

Στα υποστρώματα P1+INERT και P2+INERT το pH αυξάνει λόγω της παρουσίας των ανθρακικών ορυκτών δολομίτη και μαγνησίτη στο υλικό INERT (26,5% και 24,7% αντίστοιχα). Τα ανθρακικά ορυκτά έχουν την τάση να εξουδετερώνουν την οξύτητα των διαλυμάτων και να αυξάνουν το pH.

Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζεται ο χρόνος (ημέρες) συναρτήσει των τιμών Eh (mV) των εκχυλισμάτων που προέκυψαν για διάφορα υποστρώματα.



Σχήμα 5.26: Διακύμανση τιμών Eh (mV) εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου (ημέρες) για διάφορα υποστρώματα

Αρχικά, η τιμή του Eh στο εκχύλισμα που προέκυψε από το υπόστρωμα P1 είναι 32,6 mV. Σε χρονικό διάστημα τριών ημερών η τιμή του Eh μειώνεται σε -39,8 mV.

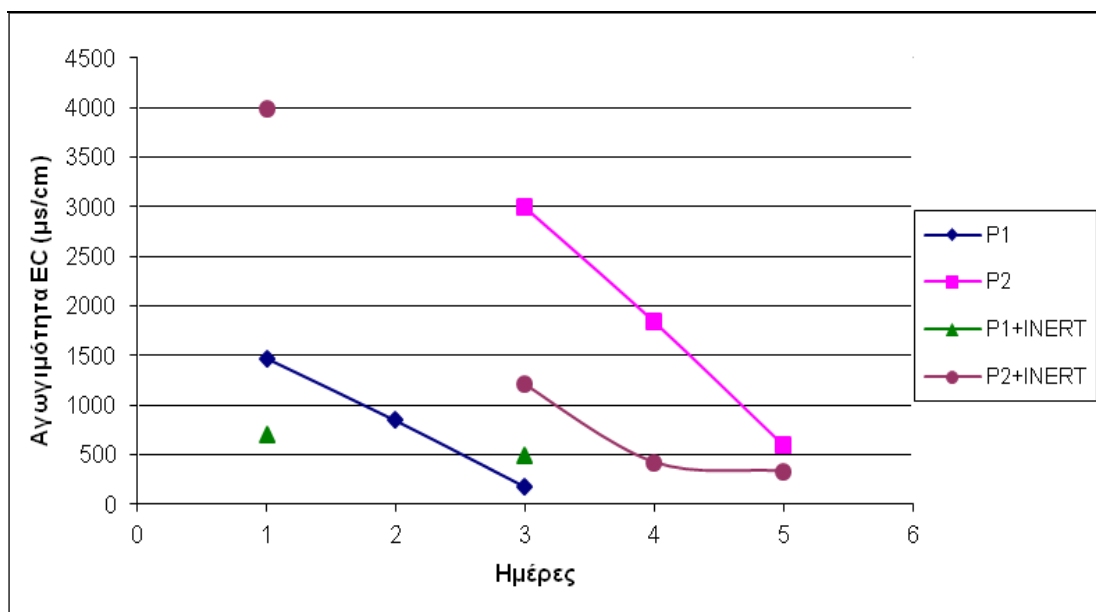
Η αρχική τιμή του Eh για το υπόστρωμα P1+INERT είναι -69,8 mV. Σε χρονικό διάστημα δύο ημερών η τιμή του Eh αυξάνεται σε -57,4 mV, ενώ στο χρονικό διάστημα από δύο έως τρεις ημέρες μειώνεται σε -77,9 mV.

Αρχικά, η τιμή του Eh στο εκχύλισμα που προέκυψε από το υπόστρωμα P2 είναι -6,4 mV. Στο χρονικό διάστημα δύο έως τρεις ημέρες η τιμή του Eh μειώνεται σε -16,5 mV. Στο χρονικό διάστημα από τρεις έως τέσσερις ημέρες η τιμή του Eh αυξάνεται σε 2,5 mV, ενώ στο χρονικό διάστημα από τέσσερις έως πέντε ημέρες μειώνεται σε -34,1 mV.

Η αρχική τιμή του Eh για το υπόστρωμα P2+INERT είναι -67,3 mV. Σε χρονικό διάστημα δύο ημερών η τιμή του Eh μειώνεται σε -85,7 mV. Στο χρονικό διάστημα από δύο έως τρεις ημέρες η τιμή του Eh αυξάνεται σε -83,6 mV, ενώ στο χρονικό διάστημα από τρεις έως πέντε ημέρες μειώνεται σε -90,6 mV.

Οι αρνητικές τιμές του Eh δείχνουν ότι επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.

Στο Σχήμα 5.27 παρουσιάζεται ο χρόνος (ημέρες) συναρτήσει των τιμών αγωγιμότητας στο εκχύλισμα για διάφορα υποστρώματα.



Σχήμα 5.27: Διακύμανση τιμών αγωγιμότητας στο εκχύλισμα συναρτήσει του χρόνου (ημέρες) για διάφορα υποστρώματα

Αρχικά, η τιμή της αγωγιμότητας (EC) στο εκχύλισμα που προέκυψε από το υπόστρωμα P1 είναι 1473 $\mu\text{S/cm}$. Σε χρονικό διάστημα τριών ημερών η τιμή της αγωγιμότητας μειώνεται σε 179,4 $\mu\text{S/cm}$.

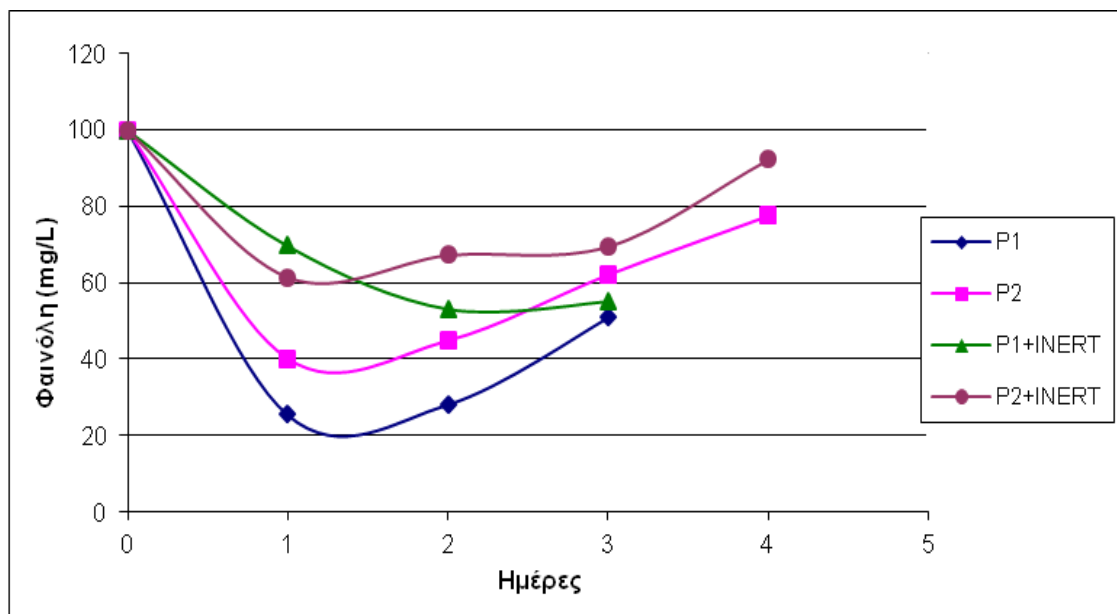
Η αρχική τιμή της αγωγιμότητας για το υπόστρωμα P1+INERT είναι 707 $\mu\text{S/cm}$. Σε χρονικό διάστημα τριών ημερών η τιμή της αγωγιμότητας μειώνεται σε 492 $\mu\text{S/cm}$.

Αρχικά, η τιμή της αγωγιμότητας στο εκχύλισμα που προέκυψε από το υπόστρωμα P2 είναι 2990 $\mu\text{S/cm}$. Στο χρονικό διάστημα τρεις έως πέντε ημέρες η τιμή της αγωγιμότητας μειώνεται σε 600 $\mu\text{S/cm}$.

Η αρχική τιμή της αγωγιμότητας για το υπόστρωμα P2+INERT είναι 3990 $\mu\text{S/cm}$. Σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών η τιμή της αγωγιμότητας μειώνεται σε 331 $\mu\text{S/cm}$.

Η μείωση της αγωγιμότητας οφείλεται στο γεγονός ότι αρχικά υπήρχε μεγαλύτερος όγκος διαλύματος φαινολών στην επιφάνεια του υποστρώματος. Καθώς το διάλυμα διηθείται μέσα στο υπόστρωμα, μειώνεται η αγωγιμότητα.

Στο Σχήμα 5.28 παρουσιάζεται ο χρόνος (ημέρες) συναρτήσει των τιμών της συγκέντρωσης φαινολών (mg/L) στο εκχύλισμα.



Σχήμα 5.28: Διακύμανση τιμών της συγκέντρωσης φαινολών (mg/L) στο εκχύλισμα συναρτήσει του χρόνου (ημέρες)

Αρχικά, η συγκέντρωση των φαινολών στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο υπόστρωμα P1 ήταν 100 mg/L. Η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας σε 25,5 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από μία έως τρεις ημέρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 51 mg/L.

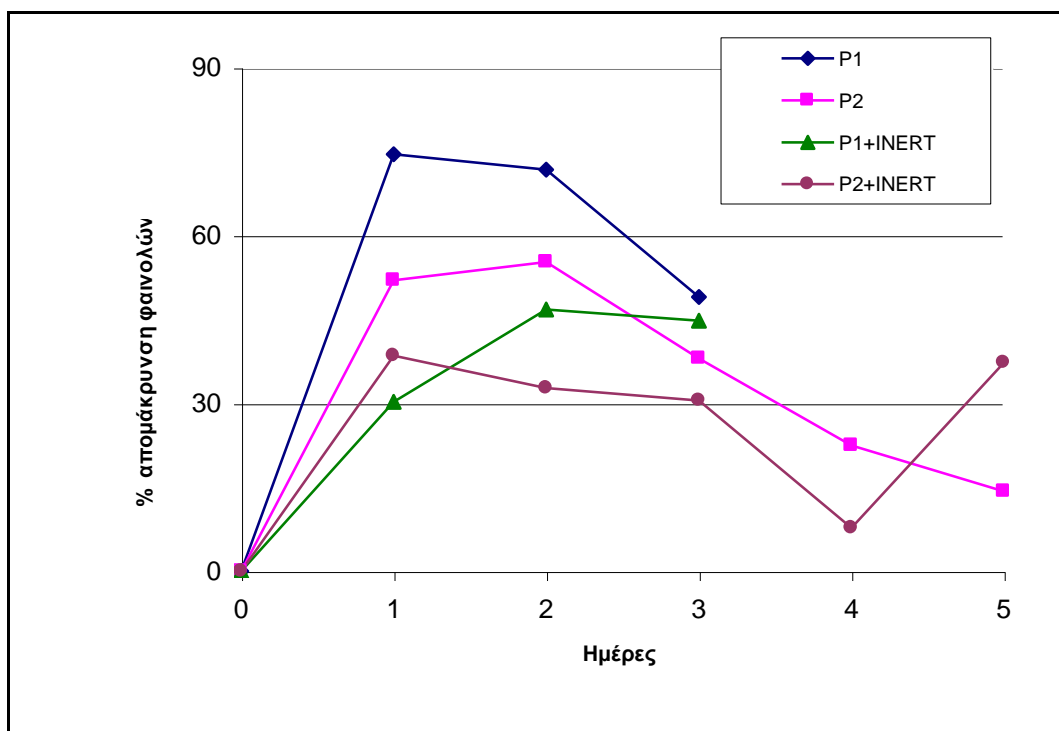
Η αρχική τιμή για το υπόστρωμα P1+INERT είναι 100 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από μία έως τρεις ημέρες η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται από 69,75 mg/L σε 55,25 mg/L.

Αρχικά, η συγκέντρωση των φαινολών στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο υπόστρωμα P2 είναι 100 mg/L. Η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας έως 40 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από μία έως τέσσερις ημέρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 77,5 mg/L.

Η αρχική τιμή για το υπόστρωμα P2+INERT είναι 100 mg/L. Η συγκέντρωση των φαινολών μειώνεται σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας έως 61,5 mg/L. Στο χρονικό διάστημα από μία έως τέσσερις ημέρες η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται σε 92,25 mg/L.

Από το Σχήμα 5.28 προκύπτει ότι τα P1, P1+INERT, P2, P2+INERT κατακρατούν ικανοποιητική ποσότητα φαινολών σε διάστημα δύο ημερών.

Στο Σχήμα 5.29 παρουσιάζεται ο χρόνος (ημέρες) συναρτήσει των τιμών της απομάκρυνσης φαινολών (%).



Σχήμα 5.29: Διακύμανση τιμών της απομάκρυνσης φαινολών (%) συναρτήσει του χρόνου (ημέρες)

Αρχικά, η % απομάκρυνση των φαινολών στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο υπόστρωμα P1 είναι 74,5%. Στο χρονικό διάστημα από μία έως τρεις ημέρες η % απομάκρυνση των φαινολών μειώνεται σε 49%.

Η αρχική % απομάκρυνση των φαινολών για το υπόστρωμα P1+INERT είναι 30,25%. Στο χρονικό διάστημα από μία έως δύο ημέρες η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 46,75%, ενώ στο χρονικό διάστημα από δύο έως τρεις ημέρες μειώνεται σε 44,75%.

Αρχικά, η % απομάκρυνση των φαινολών στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο υπόστρωμα P2 ήταν 52%. Στο χρονικό διάστημα από μία έως δύο ημέρες η % απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σε 55,25%, ενώ στο χρονικό διάστημα από δύο έως πέντε ημέρες μειώνεται σε 14,25%.

Η αρχική % απομάκρυνση των φαινολών για το υπόστρωμα P2+INERT είναι 38,5%. Στο χρονικό διάστημα από μία έως τέσσερις ημέρες η % απομάκρυνση των φαινολών μειώνεται σε 7,75%, ενώ στο χρονικό διάστημα από τέσσερις έως πέντε ημέρες αυξάνεται σε 37,25%.

Την τέταρτη και πέμπτη ημέρα παρατηρείται εκρόφιση.

Η ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών από τα υποστρώματα P1+INERT και P2+INERT οφείλεται στην παρουσία κλινόχλωρου, μαγνησίτη και τάλκη στο υλικό INERT (30%, 24,7% και 8,29% αντίστοιχα). Τα ορυκτά αυτά είναι λεπτομερή και παρουσιάζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Πιθανόν να πραγματοποιείται και επιφανειακή ρόφηση εξαιτίας της παρουσίας δολομίτη σε ποσοστό 26,5%.

Μετά από χρονικό διάστημα 24,7 ωρών προστέθηκαν 200 mL διαλύματος φαινολών 100 mg/L στα υποστρώματα P1, P1+INERT, P2 και P2+INERT.

Μετά από χρονικό διάστημα 48,2 ωρών προστέθηκαν 110 mL του παραπάνω διαλύματος στο υπόστρωμα P2 και 200 mL διαλύματος στο υπόστρωμα P2+INERT.

Μετά από χρονικό διάστημα 54,1 ωρών προστέθηκαν 40 mL διαλύματος φαινολών 100 mg/L στο υπόστρωμα P2.

Μετά από χρονικό διάστημα 119,7 ωρών προστέθηκαν 50 mL διαλύματος φαινολών 100 mg/L στο υπόστρωμα P2 και στις 120,6 ώρες προστέθηκαν 200 mL διαλύματος στο υπόστρωμα P2+INERT και 128 mL στο υπόστρωμα P2.

Μετά από χρονικό διάστημα 143,6 ωρών προστέθηκαν 200 mL διαλύματος φαινολών 100 mg/L στο υπόστρωμα P2+INERT και 72 mL διαλύματος στο υπόστρωμα P2.

Μετά από χρονικό διάστημα 30 ημερών προστέθηκαν 200 mL διαλύματος φαινολών 100 mg/L στα υποστρώματα P2 και P2+INERT, από τα οποία λήφθηκε αμέσως ο ίδιος όγκος εκχυλίσματος αφού τα εδάφη ήταν ξηρά και είχαν δημιουργηθεί ρωγμές.

- Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό προσρόφησης φαινολών από εδάφη (με χρήση κωνικών φιαλών) το διάλυμα που περιέχει το υλικό P1 (έδαφος Παλαιόχωρας πλούσιο σε χαλαζία) εμφάνισε πολύ υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών (94,90% μετά από 3 ημέρες). Η μέση τιμή του pH για το διάλυμα με συγκέντρωση 20 g/L υλικού P1 και συγκέντρωση φαινολών στο αρχικό διάλυμα 10 mg/L είναι 8,77.
- Το πλούσιο σε ιλλίτη έδαφος Παλαιόχωρας P2, παρουσίασε επίσης υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης 71,43% μετά από 3 ημέρες, παρόλο που την πρώτη ημέρα του πειράματος τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν χαμηλά.
- Στα υποστρώματα P1+INERT και P2+INERT το pH αυξάνει λόγω της παρουσίας των ανθρακικών ορυκτών δολομίτη και μαγνησίτη στο υλικό INERT (26,5% και 24,7% αντίστοιχα). Τα ανθρακικά ορυκτά έχουν την τάση να εξουδετερώνουν τα όξινα διαλύματα και να αυξάνουν το pH των διαλυμάτων.
- Τα υλικά P1 και P2 περιέχουν αργίλικα ορυκτά (18% ιλλίτη, 4% καολινίτη, 1% χλωρίτη το P1 και 39% ιλλίτη το P2). Οι κόκκοι της αργίλου είναι επιφανειακά ηλεκτρικά φορτισμένοι. Τα ιόντα αυτά είναι δυνατόν να εναλλάσσονται με άλλα ιόντα των εδαφικών διαλυμάτων λόγω ιοντικής εναλλαγής. Από το φαινόμενο αυτό καθορίζεται το pH των διαλυμάτων με συγκέντρωση 20 g/L υλικών P1 και P2 και αρχική συγκέντρωση φαινολών 88 mg/L.
- Οι αρνητικές τιμές του Eh δείχνουν ότι επικρατούν αναγωγικές συνθήκες στα εκχυλίσματα που προέκυψαν από τα υποστρώματα P1, P2, P1+INERT και P2+INERT.
- Ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των φαινολών για τα διαλύματα με συγκέντρωση 20 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L θεωρείται ότι είναι η ρόφηση. Οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στη συγκέντρωση των φαινολών πιθανόν να οφείλονται στην εκρόφηση.

- Το πλούσιο σε χαλαζία εδαφικό δείγμα P1 καθώς επίσης και το εδαφικό δείγμα P2 που είναι πλούσιο σε ιλλίτη παρουσιάζουν πολύ καλή ικανότητα απομάκρυνσης των φαινολών (διαλύματα με 20 g/L υλικών P1 και P2 και συγκέντρωση φαινολών 10 mg/L). Αυτό οφείλεται κυρίως στην προσροφητική ικανότητα του ιλλίτη που περιέχεται και στα δύο εδάφη σε σημαντικό ποσοστό (18% και 39% στα εδάφη P1 και P2 αντίστοιχα). Όταν η συγκέντρωση φαινολών στο αρχικό διάλυμα φτάνει τα 88 mg/L, το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών δεν ξεπερνά το 18%, μετά από περίπου 25 ώρες.
- Η κοκκομετρία αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται η ρόφηση. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των κόκκων που αποτελούν το υπόστρωμα, τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά φαινολών που συγκρατεί. Η ρόφηση επίσης συσχετίζεται με την ειδική επιφάνεια και τις δεσμευτικές ικανότητες των ορυκτών (ικανότητες ιοντοανταλλαγής).
- Το δείγμα P1 περιέχει ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη (18%, 4% και 1% αντίστοιχα) τα οποία είναι αργιλικά ορυκτά. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν πολύ μικρό μέγεθος κόκκων ($-2\ \mu\text{m}$). Κατά την προσρόφηση του διαλύματος φαινολών από τα αργιλικά ορυκτά προκαλείται διόγκωσή τους. Το διάλυμα των φαινολών απορροφάται από τα αργιλικά ορυκτά, οπότε η περιεκτικότητα του διαλύματος επηρεάζει τη συνοχή του δείγματος P1.
- Όλα τα υποστρώματα (P1, P1+INERT, P2, P2+INERT) κατακρατούν ικανοποιητική ποσότητα φαινολών σε διάστημα δύο ημερών (30–70% απομάκρυνση φαινολών). Την τέταρτη και πέμπτη ημέρα παρατηρείται εκρόφηση.
- Το δείγμα P2 παρουσιάζει τη μικρότερη διαπερατότητα. Τα δείγματα P1 και P1+INERT έχουν μεγάλη διαπερατότητα, άρα δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως υποστρώματα.
- Το υλικό INERT περιέχει κλινόχλωρο, μαγνησίτη και τάλκη (30%, 24,7% και 8,29% αντίστοιχα). Τα ορυκτά αυτά είναι λεπτομερή και παρουσιάζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα.
- Η προσρόφηση των φαινολών συναρτήσει του χρόνου αυξάνει το pH και επηρεάζει το Eh αλλάζοντας το περιβάλλον από οξειδωτικό σε αναγωγικό.

- Πιθανόν οι αλλαγές των τιμών Eh από θετικές σε αρνητικές να επηρεάζουν τη συμπεριφορά των δειγμάτων P1 και P2 ως προς τις προσροφητικές τους ιδιότητες.
- Η αύξηση του pH και η μείωση του Eh αυξάνουν την αγωγιμότητα (διαλυτοποίηση αλάτων) και μειώνουν τις τιμές των φαινολών στο παραγόμενο εκχύλισμα του υποστρώματος P1.

Ελληνική

1. Αϊβαζίδης Α. (2000α). Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων Ι, Εκδόσεις: Εταιρεία Αξιοποίησης και Διαχείρισης Περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης.
2. Αϊβαζίδης Α. (2000β). Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων ΙΙ, Εκδόσεις: Εταιρεία Αξιοποίησης και Διαχείρισης Περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης.
3. Βέρβερη Μ. (2004). Σύστημα διαχείρισης αποβλήτων ελαιουργείων Γέρας, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών στην Περιβαλλοντική & Οικολογική Μηχανική, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
4. Βολικάκη Χ. (2008). Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής Μηχανικής, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
5. Βουδούρης Κ. (2006). Ρυπαντική επιδεκτικότητα των γεωλογικών σχηματισμών και εδαφική διάθεση των λυμάτων: Η περίπτωση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων του Νομού Κορινθίας, Πρακτικά Συνεδρίου «Μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μικρής κλίμακας», Τ.Ε.Ε.
6. Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
7. Κορνάρος Μ. (2006). Προσδιορισμός και ανάλυση συμβατικών και καινοτόμων μεθόδων και τεχνικών για τη διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, Πρόγραμμα Κοινοτικής Πρωτοβουλίας INTERREG ΙΙΑ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας.
8. Κυριακόπουλος Χ. (2005). Η αποδόμηση των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων μετά από εφαρμογή τους στο έδαφος, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Βιολογίας - Τομέας Βιολογίας Φυτών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
9. Κυριτσάκης Α.Κ. (1988). Το ελαιόλαδο, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις, Θεσσαλονίκη.
10. Μπαλατσούρας Γ. Δ. (1997). Το Ελαιόδενδρο, Αθήνα, σελ. 409.

11. Μπαλατσούρας Γ.Δ. (1999). Σύγχρονη Ελαιοκομία: Η ελαιουργία, Αθήνα, σελ. 409.
12. Μπλίκια Π. (2009). Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας.
13. Ναυροζίδης Σ. (2008). Αξιολόγηση των επιπτώσεων της επιφανειακής διάθεσης προεπεξεργασμένου κατσίγαρου σε καλλιέργειες καλαμποκιού, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
14. Περγικάκης Β., Μανούτσου Ε., Σπάρταλη Ν., Μωραΐτης Δ. και Πεντάρη Δ. (2004). Συμπεριφορά υγρών αποβλήτων ελαιουργείων σε πετρώματα διαφόρου λιθολογίας, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη.
15. Ποντίκης Α.Κ. (2000). Ειδική Δενδροκομία Ελαιοκομία, Τρίτος Τόμος, Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
16. Σαρίκα Ροίκα-Ευαγγελία (2004). Προεπεξεργασία κατσίγαρου (Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων) με κροκίδωση, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
17. Τσώνης Π. (1996). Διαχείριση και επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων, Πρακτικά Σεμιναρίου «Επεξεργασία και διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
18. Χριστοφορίδου Σ. (2001). Μελέτη φασμάτων NMR μιας και δύο διαστάσεων προτύπων πολυφαινολών. Μία πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο.
19. Χρυσοβαλάντου Ν. (2010). Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιόκαρπου, Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ξενόγλωσση

1. Azbar N., Bayram A., Filibeli A., Muezzinoglu A., Sengul F. and Ozer A. (2004). A review of waste management options in olive oil production, Critical Reviews on Environmental Science and Technology 34 (3), 209-247.

2. Benitez E., Nogales R., Elvira C., Masciandaro G. and Ceccanti B. (1999). Enzyme activities as indicators of the stabilization of sewage sludges composting with *Eisenia foetida*, *Bioresource Technology* 67 (3), 297-303.
3. Bertin L., Colao M.C., Ruzzi M. and Fava F. (2004). Performances and microbial features of a granular activated carbon packed-bed biofilm reactor capable of an efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters, *Federation of European Microbiological Societies (F.E.M.S.) Microbiology Ecology* 48, 413-423.
4. Bertin L., Colao M.C., Ruzzi M., Marchetti L. and Fava F. (2005). Performances and microbial features of an aerobic packed-bed biofilm reactor treating anaerobically digested olive mill wastewater, *Proc. 3rd European Bioremediation Conference*, Hania, 163-166.
5. Boari A., Brunetti A., Passino R. and Rozzi A. (1984). Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters, *Agricultural Wastes* 10, 161-175.
6. Boari G. and Mancini I.M. (1990). Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia Italy, *Water Science & Technology* 22 (9), 235–240.
7. Boskou D. (1996). History and characteristics of the olive tree. *Olive oil: chemistry and technology*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1–11.
8. Briante R., Febbraio F. and Nucci R. (2003). Antioxidant Properties of Low Molecular Weight Phenols present in the Mediterranean diet, *J. Agricultural and Food Chemistry* 51 (24), 6975-81.
9. Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bordiu A., Dupuy de Lome E. and Murillo J.M. (1996). Land treatment of Olive Mill Wastewater, *International Biodeterioration & Biodegradation* 38 (3-4), 215-225.
10. Chazau - Gillig S. (1994). The civilisation of olive trees and cereals, *Olivae*, 53, page 14.
11. Chtourou M., Ammar E., Nasri M. and Medhioud K. (2004). Isolation of a yeast, *Trichosporon cutaneum*, able to use low molecular weight phenolic compounds: application to olive mill waste water treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 869-878.
12. 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 & Biotechnology*, 1-Kluwer Academic Publishers, 39–49.

13. De Graaff J. and Eppink L. A. A. J. (1999). Olive oil production and soil conservation in southern Spain, in relation to E.U. subsidy policies, *Land Use Policy* 16, 259–267.
14. Demicheli M. and Bontoux L. (1996). Survey current activity on the valorization of by-products from the olive oil industry, European Commission Joint Research Centre.
15. Di Giovacchino L. (2000). In: Hardwood J. and Aparicio R. (eds) *Technological aspects. Handbook of olive oil. Analysis and properties*, Aspen Publications, 17–59.
16. Fiorino P. and Nizzi Griffi F. (1992). The spread of olive farming, *Olivae* 44, page 9.
17. Georgacakis D. and Dalis D. (1993). Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater, *Bioresource Technology* 46 (3), 221–226.
18. Hamdi M. and Ellouz R. (1992). Use of *Aspergillus niger* to improve filtration of olive mill wastewaters. *J. Chemical Technology & Biotechnology* 53, 195-200.
19. Israilides C.J., Vlyssides A.G., et al. (1996). Olive oil Waste treatment with the use of an electrolysis system, *Proc. 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters*, 16-18/10/1996, IAWQ Greek National Committee, Athens, Greece, 840-843.
20. Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki Ch., Crowther J. and Hytiris N. (2002). Potential for olive mill wastewater reuse: the case of Messara Basin in Crete. In *Proc. of IWA-regional symposium on water recycling in Mediterranean Region*, vol. 1, 26–29 September, Iraklion, Greece, 515–524.
21. Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki Ch. and Angelakis A.N. (2006). Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece, *Agricultural Water Management* 82, 354–370.
22. Kapellakis I. E., Tsagarakis K. P. and Crowther J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management, *Review in Environmental Sciences and Biotechnology* 7, 1-26.
23. Kiritsakis A. K., Lenart E. B., Hernandez R. J. and Willet W. C. (1998). *Olive oil: From the Tree to the Table*, 2nd edition, Food & Nutrition Pr.
24. Knupp G., Rücker G., Ramos-Cormenzana A., Garrido Hoyos S., Neugebauer M. and Ossenkop T. (1996). Problems of Identifying Phenolic Compounds during the Microdial Degradation of Olive Mill Wastewater, *International Biodeterioration & Biodegradation* 38, 277-282.

25. Komnitsas K. and Zaharaki D. (2009). Existing and emerging technologies for the treatment of olive oil mill wastewaters, International Conference AMIREG 2009 "Towards sustainable development: Assessing the footprint of resource utilization and hazardous waste management", Athens, Greece (7-9 September).
26. Kotsou M., Mari I., Lasaridi K., Chatzipavlidis I., Balis C. and Kyriakou A. (2004). The effects of olive oil mill wastewater (OMW) on soil microbial communities and suppressiveness against *Rhizoctonia solani*, *Applied Soil Ecology* 26, 113-121.
27. Lacko N., Bux F. and Kasan H.C. (1999). Survey of filamentous bacteria in activated sludge plants in KwaZulu-Natal, *Water SA* 25 (1), 63-68.
28. Lesage-Meessen L., Navarro D., Maunier S., Sigoillot J. C., Lorquin J., Dellattre M., Simon J. L., Asther M. and Labat M. (2001). Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems, *Food Chemistry* 75, 501-507.
29. Liphshitz N., Gophna R., Hartman M. and Biger G. (1991). The beginning of olive (*Olea europaea*) cultivation in the old world: a reassessment, *J. Archaeological Science*, 18, 441-453.
30. Loukas M. and Krimbas C. M. (1983). History of olive cultivars based on their genetic distances, *Horticultural Science* 58, 121-127.
31. Martin A., Borja R., Garcia I. and Fiesta J.A. (1991). Kinetics of methane production from olive mill wastewater, *Process Biochemistry* 26, 101-107.
32. Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A. and Sakellaropoulos G. (1996). Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters, *European Water Pollution Control* 6, 10-16.
33. Niaounakis M. and Halvadakis C.P. (2004). Olive-mill Waste Management- Literature Review and Patent Survey. Typothito-George Dardanos, Athens, Greece.
34. Paraskeva P. and Diamadopoulos E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Chemical Technology & Biotechnology* 81, 1475-1485.
35. Paredes M.J., Monteoliva-Sanchez M., Moreno E., Perez J., Ramos-Cormenzana A. and Martinez J. (1986). Effect of wastewaters from olive oil extraction plants on the bacterial population of soil, *Chemosphere* 15, 59-664.

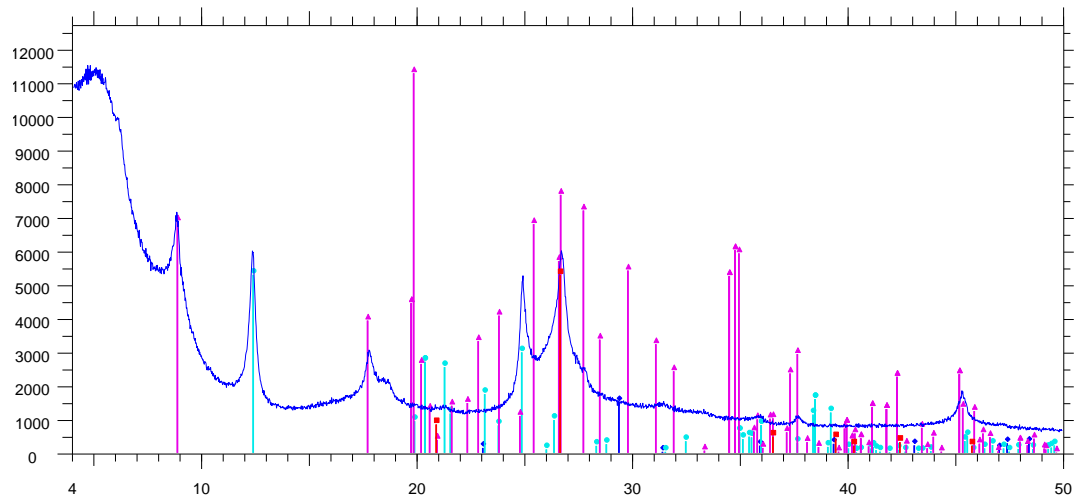
36. Paredes M.J., Moreno E., Ramos-Cormenzana A. and Martinez J. (1987). Characteristics of soil after pollution with wastewaters from olive oil extraction plants, *Chemosphere* 16, 1557-1564.
37. Paredes C., Cegarra J., Roig A., Sanchez-Monedero M.A. and Bernal M.P. (1999). Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology* 67, 111-115.
38. Piotrowska A., Iamarino G., Rao M.A. and Gianfreda L. (2006). Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil, *Soil Biology & Biochemistry* 38, 600–610.
39. Roig A., Cayuela M.L., Sánchez-Monedero M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Management* 26 (9), 960-969.
40. Rozzi A. and Malpei F. (1996). Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents, *International Biodeterioration & Biodegradation* 38 (3-4), 135-144.
41. Ryan D. and Robards K. (1998). Phenolic compounds in olives, *Analyst*, 123, 31R-44R.
42. S’habou R., Zairi M. and Ben Dhia H. (2005). Characterisation and environmental impacts of olive oil wastewater disposal. *Environmental Technology* 26, 35-45.
43. S’habou R., Zairi M., Kallel A., Aydi A. and Ben Dhia H. (2008). Assessing the effect of an olive mill wastewater evaporation pond in Sousse, Tunisia, *Environmental Geology* 58 (3), 679-686.
44. Sierra J., Marti E., Montserrat G., Cruanas R. and Garau A. (2001). Characterization and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal, *The Science of the Total Environment* 279, 207-214.
45. Tsimidou M., Papadopoulos G. and Boskou D. (1992). Phenolic compounds and stability of virgin olive oil - Part I, *Food Chemistry* 45 (2), 141-144.
46. Unal M. (1994). Total polyphenols, O-diphenols and phenolic acids in olive pomace and olive vegetation water, *Science and Techniques* 51, 34-36.
47. Voreadou K. (1994). “Liquid Wastes from olive Mills—Effects on the natural water ecosystems of Crete – Present management of the wastes and tendencies.” Conference of Management of Olive Wastes, Siteia.

Διαδίκτυο

1. <http://www.fao.org/> [πρόσβαση 07/01/2010]
2. <http://www.tdcolive.net> [πρόσβαση 10/01/2010]
3. http://www3.aegean.gr/environment/eda/naias/apovlita_gr.htm#apovlita
[πρόσβαση 22/01/2010]
4. http://www.geo.auth.gr/ege2004/articles/EN11_200.pdf [πρόσβαση 24/03/2010]
5. <http://www.pharm.uoa.gr/minos/reportgr.pdf> [πρόσβαση 15/05/2010]
6. http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_8.pdf [πρόσβαση 18/07/2010]
7. <http://faostat.fao.org> [πρόσβαση 19/10/2010]
8. <http://www.internationaloliveoil.org> [πρόσβαση 09/01/2011]
9. <http://www.cprc.org/en/search/node/Pollution%20Prevention%20in%20Olive%20Oil%20Production> [πρόσβαση 21/03/2011]
10. http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=laymanReport&fil=LIFE99_ENV_D_000424_LAYMAN.pdf
[πρόσβαση 02/04/2011]

Παράρτημα

Διαγράμματα ανάλυσης XRD



C1 2MM GLYC - File: d8100004.raw - Anode: Cu

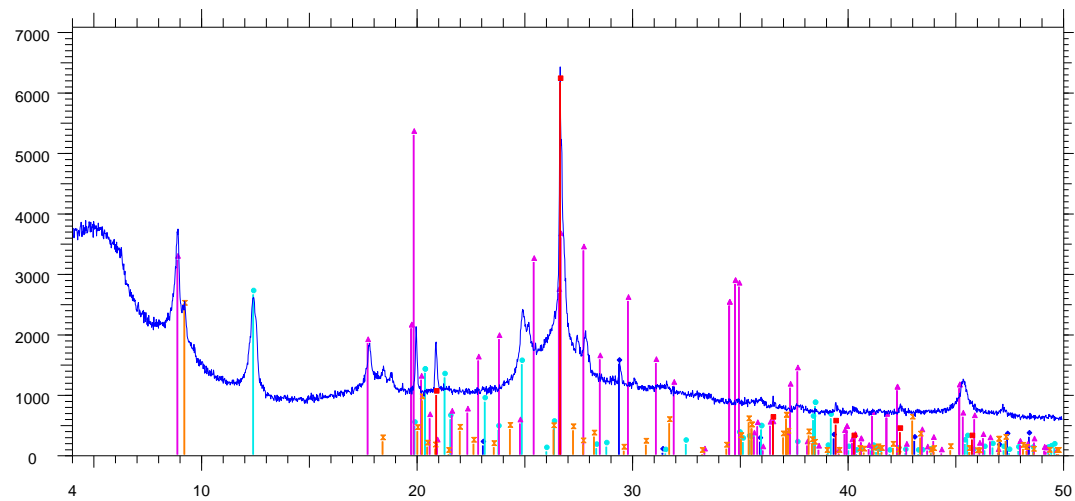
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

C1 2MM GLYC



C1 63MM GLYC - File: d8100005.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

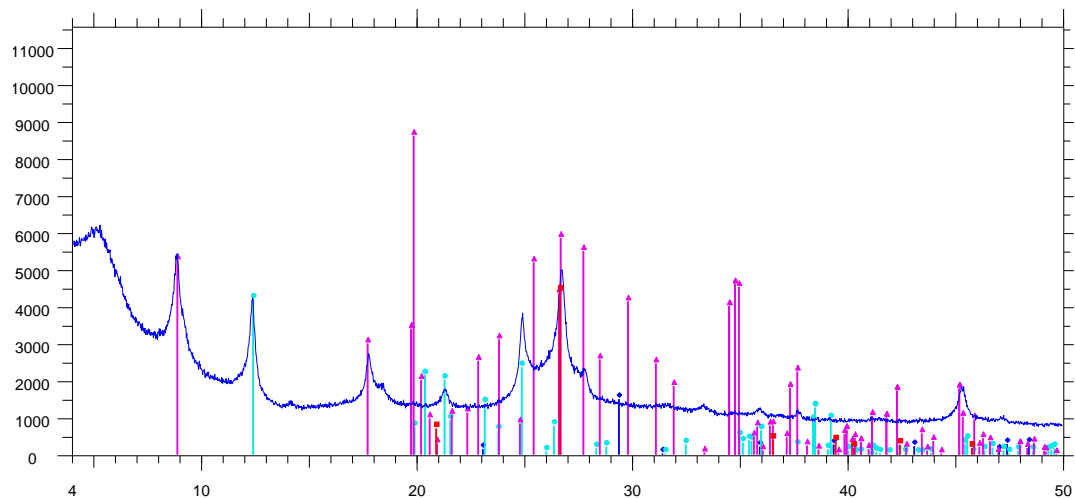
01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-087-0090 (C) - Paragonite - $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$

C1 63MM GLYC



C2 2MM GLYC - File: d8100006.raw - Anode: Cu

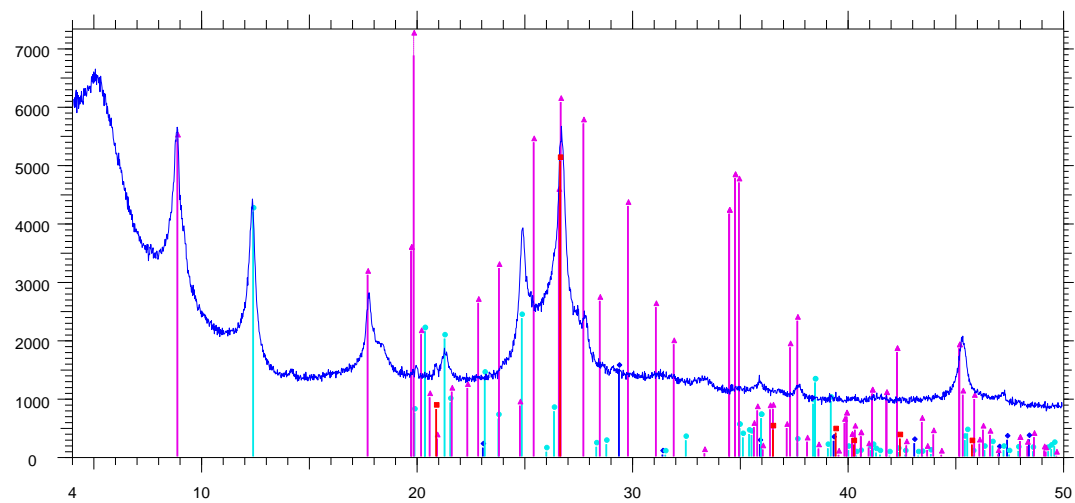
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

C2 2MM GLYC



C2 63MM GLYC - File: d8100007.raw - Anode: Cu

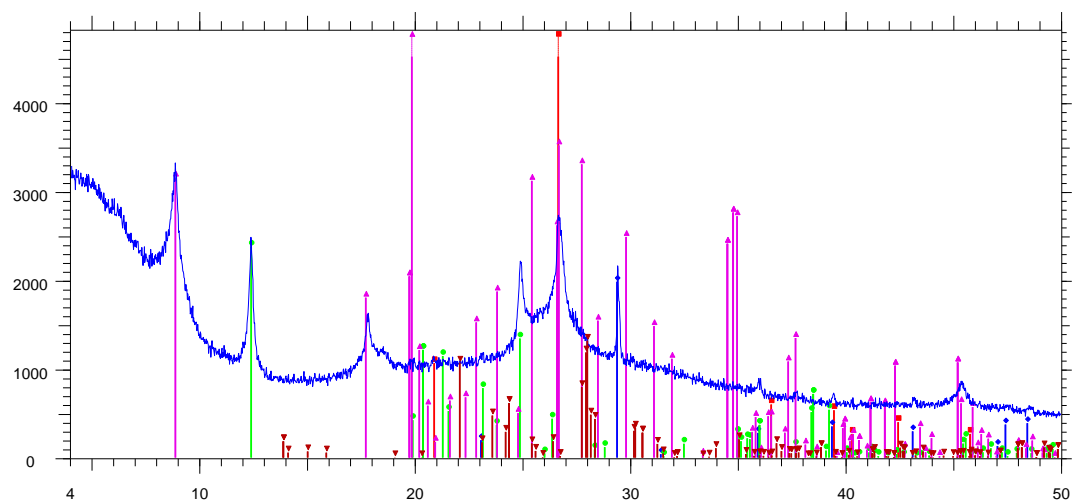
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

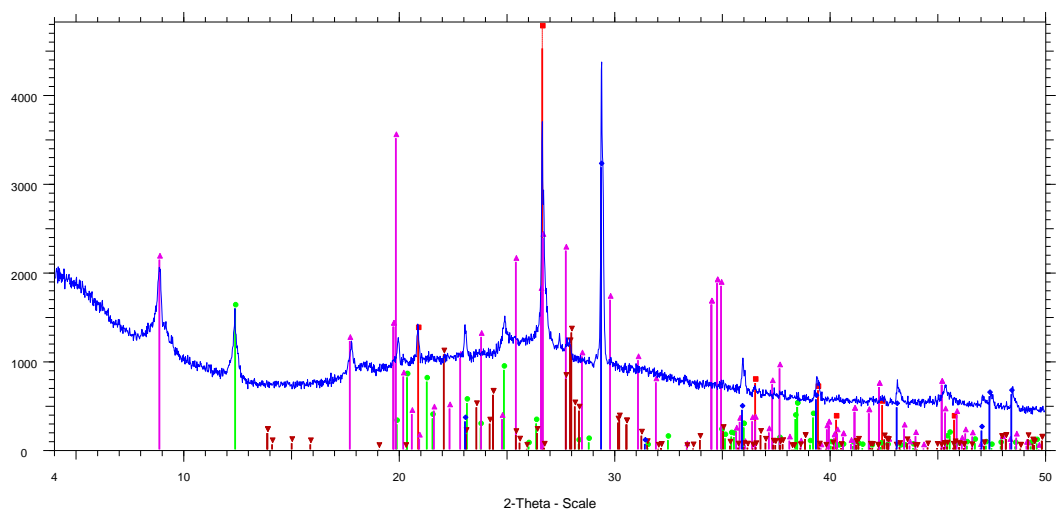
01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

C2 63MM GLYC



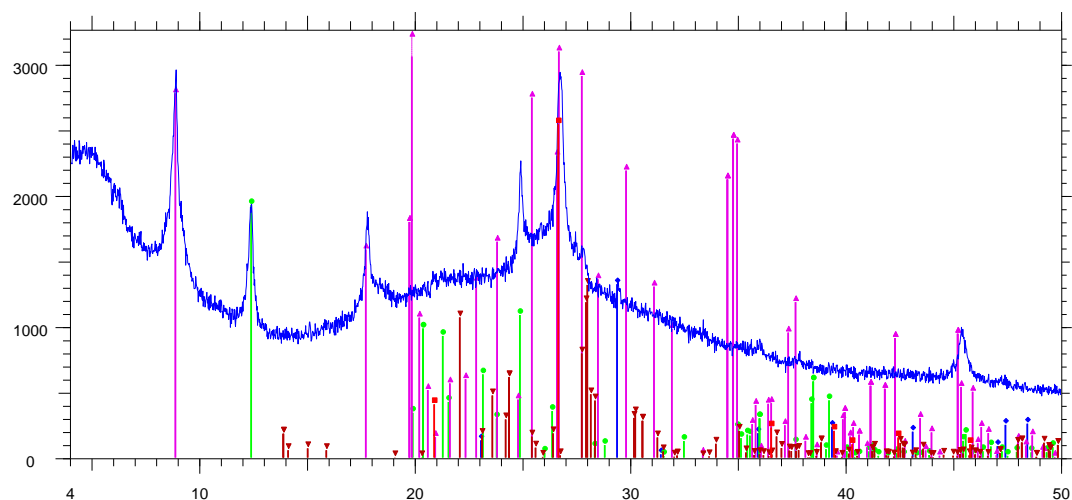
S1 2MM GLYC - File: d8100008.raw - Anode: Cu
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO₃
 01-089-6538 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄
 01-070-3754 (C) - Illite - K(Al₄Si₂O₉(OH)₃)
 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi₃O₈)

S1 2MM GLYC



S1 63MM GLYC - File: d8100009.raw - Anode: Cu
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO₃
 01-089-6538 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄
 01-070-3754 (C) - Illite - K(Al₄Si₂O₉(OH)₃)
 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi₃O₈)

S1 63MM GLYC



S2 2MM GLYC - File: d8100010.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

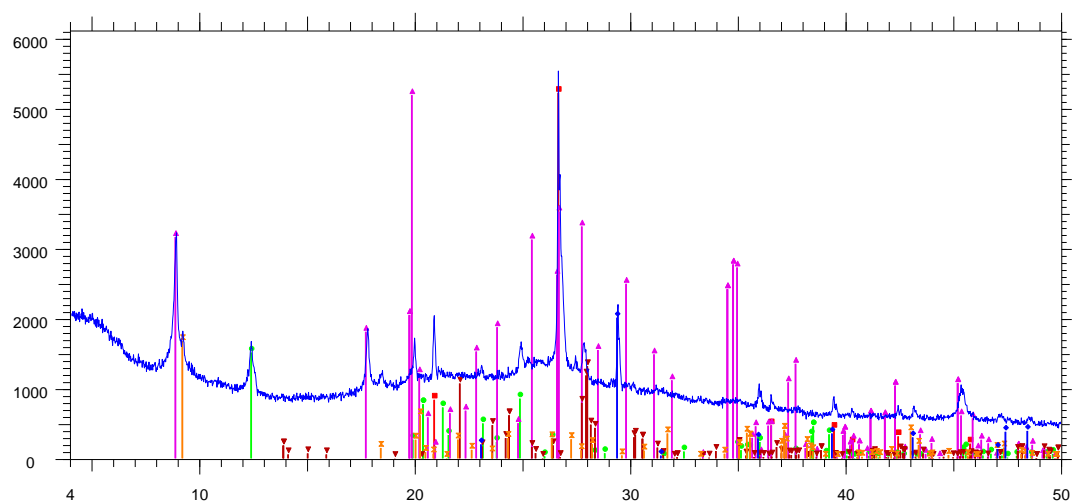
01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

S2 2MM GLYC



S2 63MM GLYC - File: d8100011.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

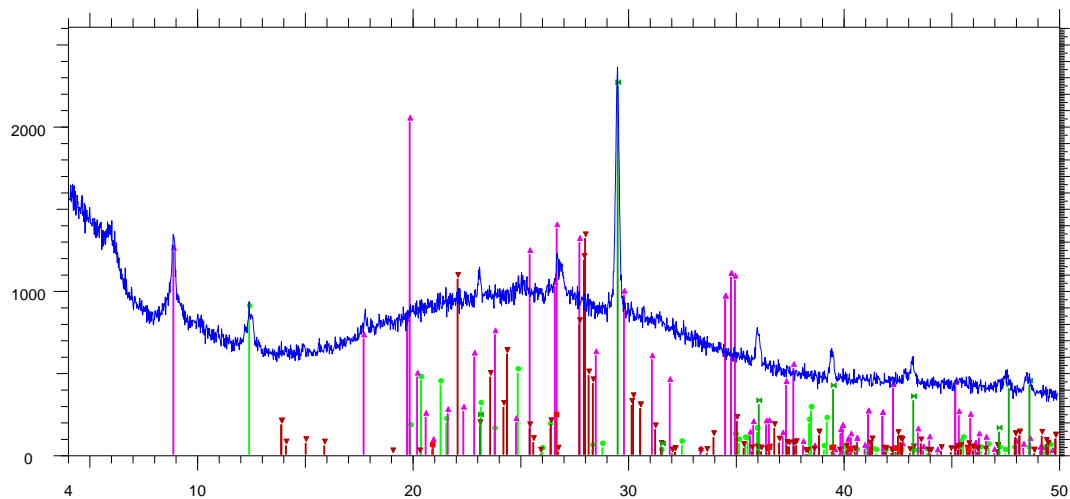
01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

01-087-0090 (C) - Paragonite - $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$

S2 63MM GLYC



S3 2MM GLYC - File: d8100012.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

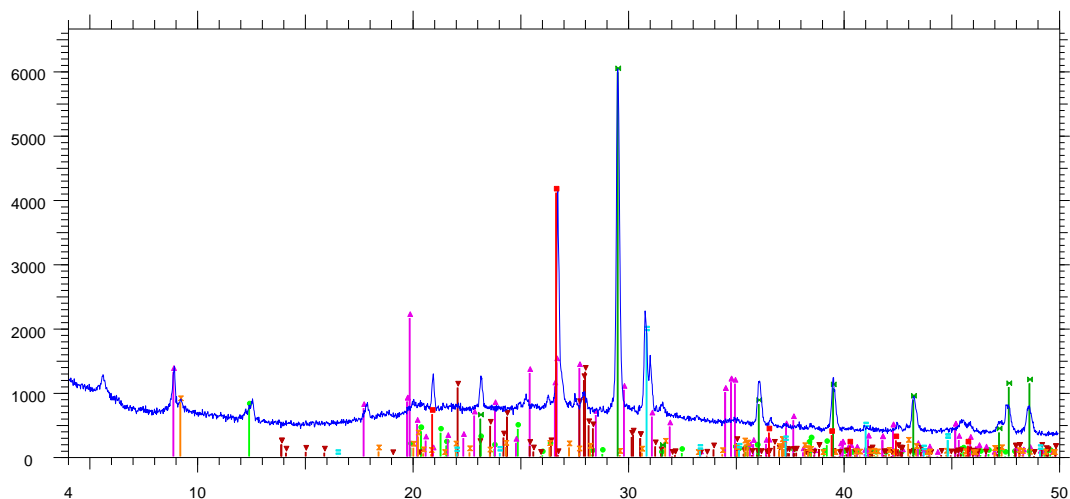
01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

01-089-1304 (C) - Calcite, magnesium, syn - $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$

S3 2MM GLYC



S3 63MM GLYC - File: d8100013.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

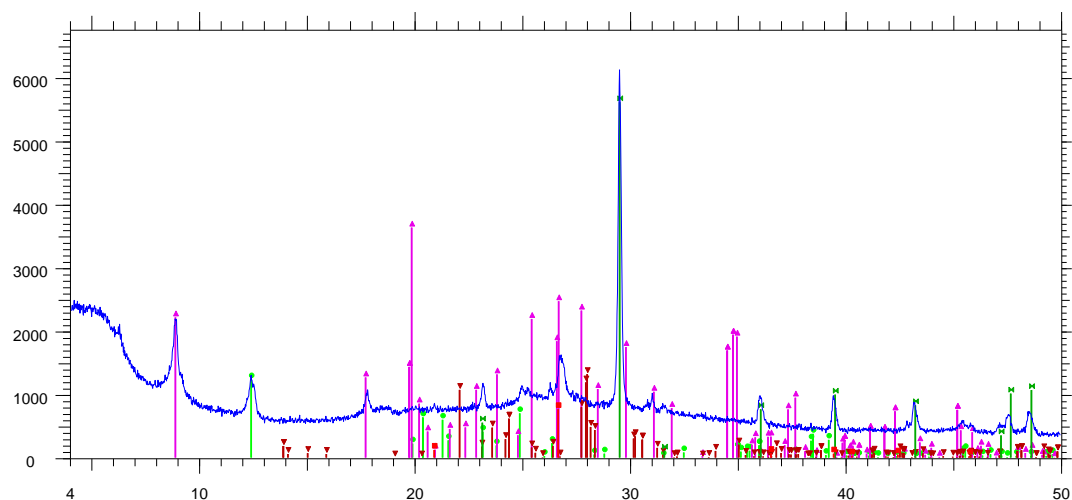
01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

01-087-0090 (C) - Paragonite - $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{O})]$

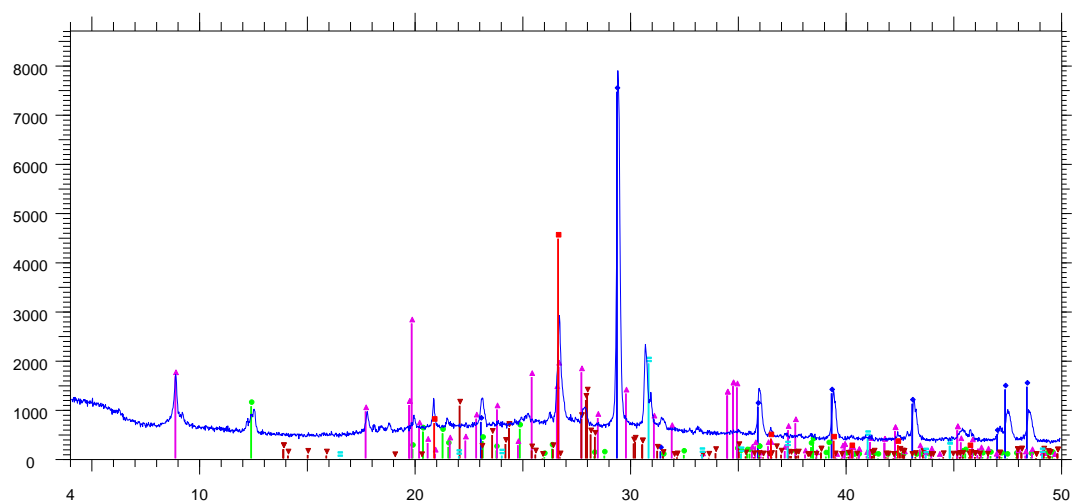
01-089-1304 (C) - Calcite, magnesium, syn - $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$

S3 63MM GLYC



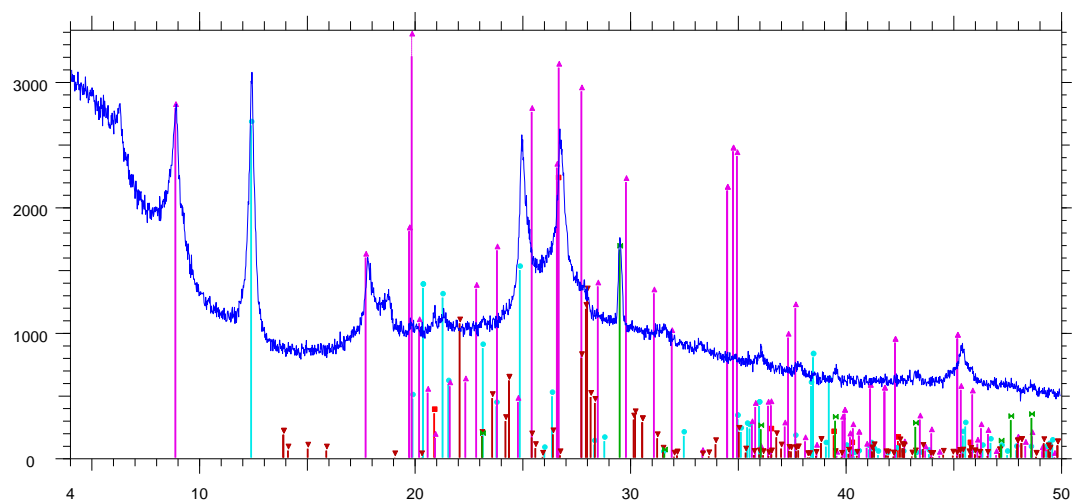
S4 2MM GLYC - File: d8100014.raw - Anode: Cu
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
 01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$
 01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
 01-089-1304 (C) - Calcite, magnesium, syn - $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$

S4 2MM GLYC



S4 63MM GLYC - File: d8100015.raw - Anode: Cu
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3
 01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
 01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$
 01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
 01-074-1687 (C) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

S4 63MM GLYC



S5 2MM GLYC - File: d8100016.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

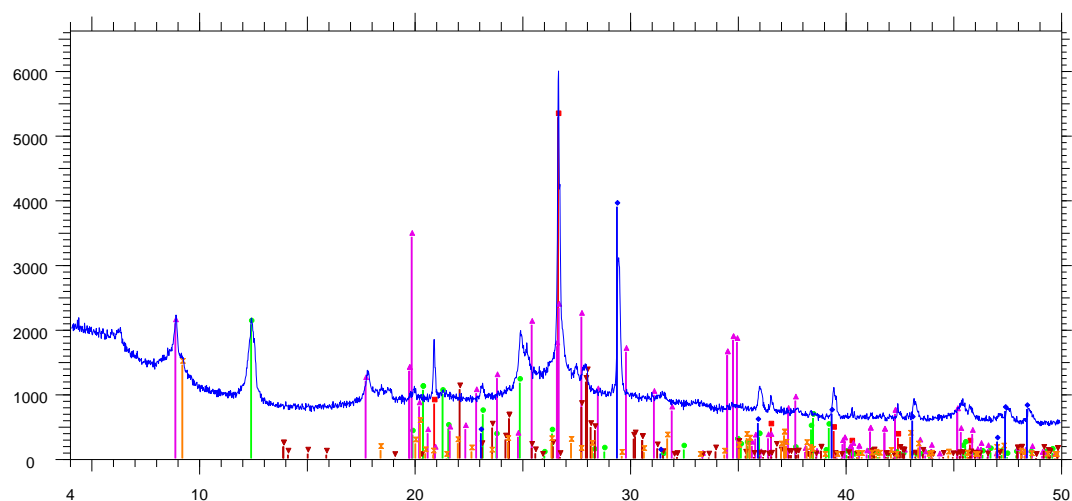
01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

01-089-1304 (C) - Calcite, magnesium, syn - $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$

S5 2MM GLYC



S5 63MM GLYC - File: d8100017.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

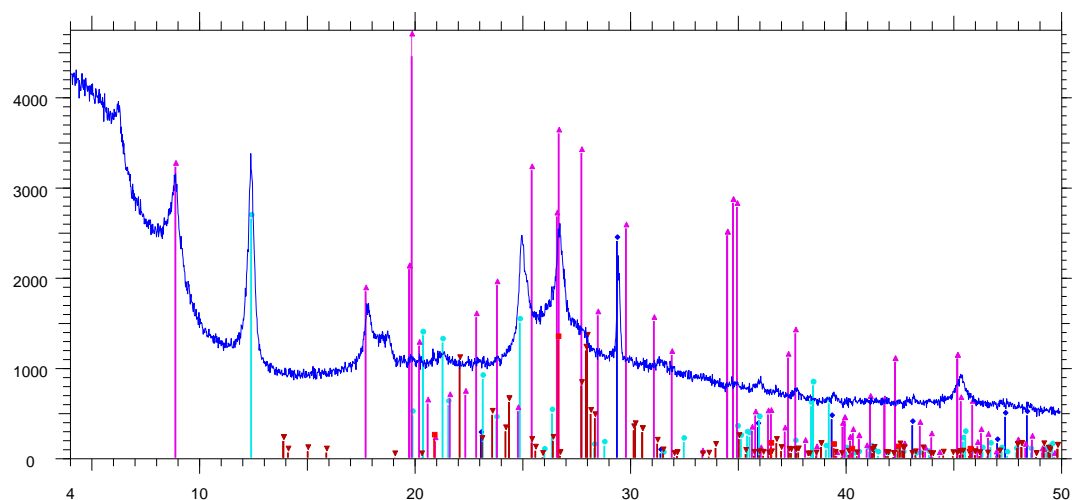
01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

01-087-0090 (C) - Paragonite - $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$

S5 63MM GLYC



S6 2MM GLYC - File: d8100018.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

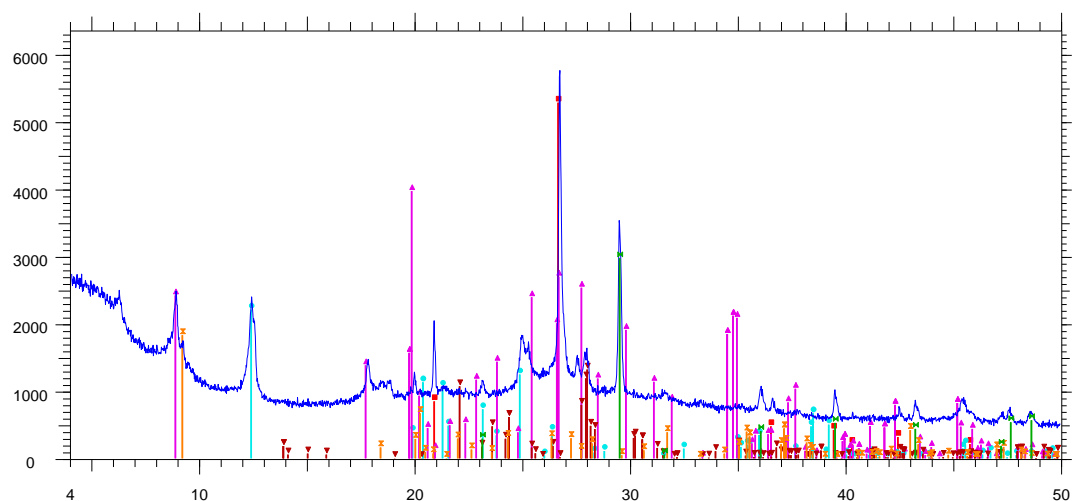
01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO_3

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

S6 2MM GLYC



S6 63MM GLYC - File: d8100019.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

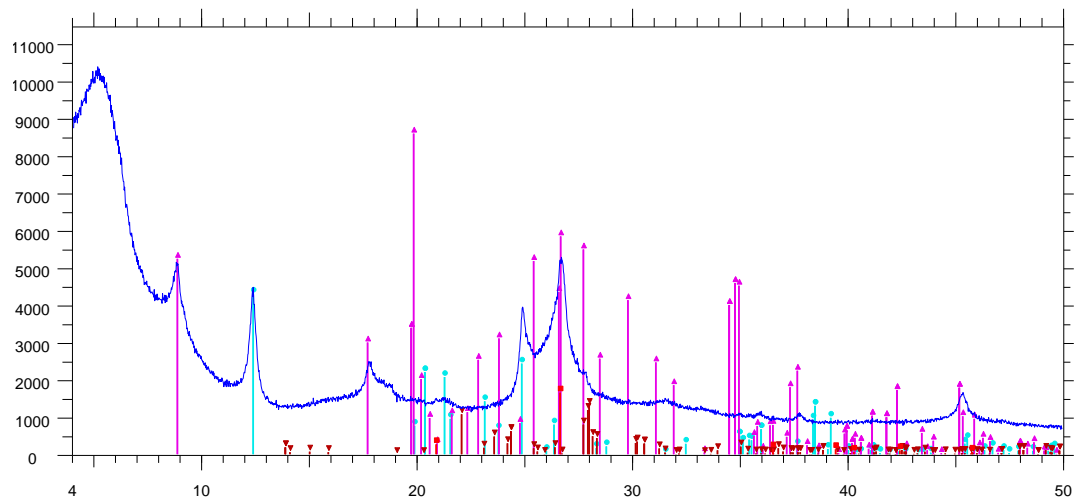
01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

01-087-0090 (C) - Paragonite - $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$

01-089-1304 (C) - Calcite, magnesium, syn - $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$

S6 63MM GLYC



S8 2MM GLYC - File: d8100020.raw - Anode: Cu

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

01-089-6538 (C) - Kaolinite - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

01-070-3754 (C) - Illite - $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$

01-089-6423 (C) - Albite - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

S8 2MM GLYC