



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**  
**ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**ΘΕΜΑ:**  
**«ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**  
**ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΣΕ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥ**  
**ΛΙΘΟΛΟΓΙΑΣ»**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΠΕΡΙΔΙΚΑΤΣΗΣ Β. ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ Θ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜ. ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΣΠΑΡΤΑΛΗ ΝΙΚΗ**  
**ΧΑΝΙΑ ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2005**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων αποτελούν ένα σημαντικό και συνεχώς διογκούμενο περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω της μεγάλης ποσότητάς τους, του υψηλού οργανικού ρυπαντικού τους φορτίου και των ιδιαίτερων συστατικών τους (φαινολικές ενώσεις) που είναι δύσκολα αποικοδομήσιμα. Το πρόβλημα που δημιουργείται από αυτά τα απόβλητα καλούνται να το αντιμετωπίσουν κυρίως οι Μεσογειακές χώρες όπου και παράγεται το μεγαλύτερο ποσοστό ελαιόλαδου. Η μελέτη του προβλήματος καθώς και η αντιμετώπιση του γίνονται προς το παρόν ασυντόνιστα και οι λύσεις που χρησιμοποιούνται ποικίλουν όχι μόνο από χώρα σε χώρα αλλά και από περιοχή σε περιοχή. Στη χώρα μας η λύση που έχει επιλεγεί είναι η συγκέντρωσή τους σε εξατμισοδεξαμενές. Η διάθεσή τους στο έδαφος καθιστά έντονη την ανάγκη για διερεύνηση της επίδρασης του κατσίγαρου με χαρακτηριστικά των εδαφών.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η σχέση προσρόφησης εν διαλύση οργανικών ρυπαντών των υγρών απόβλητων των ελαιουργείων (φαινολών) με πετρώματα διαφόρου λιθολογίας και ορυκτολογικής σύστασης, καθώς η επίδραση του αποβλήτου αυτού στα πετρώματα. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες πετρωμάτων που πάρθηκαν από τρεις διαφορετικές λιθολογικά περιοχές της Κρήτης, μάργες-μαργαικοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς από την περιοχή του Πλατάνου/Κισσάμου (PLA), σχιστολιθική σειρά από την περιοχή της Σαρακίνας/Σελίνου (SAR) και εναλλαγές μαργών-διατομιτικών μαργών του Νεογενούς από τις Βασιλειές/Ηράκλειο (VAS). Διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση των φαινολών επηρεάζεται όχι μόνο από το ποσοστό αλλά και από το είδος των αργιλικών ορυκτών καθώς και ότι τα απόβλητα των ελαιουργείων διαλυτοποιούν ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, ο αιματίτης, ο γκαιτίτης.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανοργάνου και Οργανικής Γεωχημείας του τμήματος μηχανικών ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα κ. Βασίλη Περδικάτση για την ανάθεση της εργασίας και την απεριόριστη βοήθεια και κατανόησή του όλο αυτό τον καιρό και στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου για τη συμβολή του στην εργασία αυτή και τον κ. Θεόδωρο Μαρκόπουλο που δέχτηκε να την αξιολογήσει.

Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στους επιστημονικούς συνεργάτες και διδακτορικούς φοιτητές κ. Πάολα Ροτόντο, κ. Δανιήλ Μωραΐτη, κ. Παγώνα Μακρή, κ. Δέσποινα Πεντάρη και κ. Όλγα Παντελάκη για τη βοήθεια που μου προσέφεραν και το τη δημιουργία ευχάριστου κλίματος. Τέλος ευχαριστώ θα ήθελα να πω και στην. Αργυρώ Βουτετάκη, επιστημονικό συνεργάτη στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος και την κ. Μαρία Μουτσοπούλου για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>	<b>I</b>
<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....</b>	<b>II</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>	<b>III</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....</b>	<b>2</b>
<b>ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ .....</b>	<b>2</b>
1.1 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΣΤΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ .....	2
1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ .....	5
1.2.1 Προϊόντα της ελαιουργίας .....	6
1.2.2 Τύποι Ελαιουργείων – Διαδικασία επεξεργασίας ελαιοκάρπου .....	7
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....</b>	<b>12</b>
<b>ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ - ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ .....</b>	<b>12</b>
2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ.....	12
2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ .....	15
2.2.1 Μικροβιακά χαρακτηριστικά των φυτικών υγρών .....	16
2.2.2 Χημική σύσταση κατσίγαρου .....	17
2.3 ΦΑΙΝΟΛΕΣ.....	19
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....</b>	<b>24</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....</b>	<b>24</b>
<b>ΔΙΑΘΕΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ .....</b>	<b>24</b>
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ .....	24
3.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ, ΣΕ ΥΔΑΤΙΝΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ, ΚΑΙ ΣΕ ΕΞΑΤΜΙΣΟΔΕΞΑΜΕΝΕΣ.....	27
3.2.1 Εξατμισοδεξαμενές .....	29
3.3 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟ.....	32
3.3.1 Οπτική ρύπανση και πρόβλημα δυσοσμίας.....	32
3.3.2 Απειλή για την υδρόβια ζωή.....	32
3.3.3 Επίδραση στα φυτά .....	34
3.3.4 Επίδραση στην ποιότητα του εδάφους.....	34
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....</b>	<b>37</b>
<b>ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ .....</b>	<b>37</b>
4.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	37
4.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	39
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....</b>	<b>41</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....</b>	<b>41</b>
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	41
5.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	42
5.2.1 Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης.....	42

5.2.2 Προσδιορισμός C με το στοιχειακό αναλυτή τύπου CHN- 600 της LECO.....	43
5.2.3 Προσδιορισμός του διαγράμματος κοκκομετρίας – μέθοδος με κόσκινα .....	43
5.2.5 Μέτρηση pH και αγωγιμότητας .....	45
5.2.6 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα .....	46
5.2.7. Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) .....	49
5.2.8. Φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF).....	53
5.3 Μεθοδολογία για τη μελέτη επίδρασης υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στα δείγματα.....	55
5.3.1 Φασματοφωτομετρία – Αρχή της μεθόδου – Αποκλίσεις - Σφάλματα .....	56
5.2.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Φ.Α.Α.Α).....	62
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....</b>	<b>66</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>66</b>
6.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	66
6.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	67
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΚΟΣΚΙΝΩΝ... ..	68
6.3.1 Κοκκομετρική κατανομή του δείγματος SAR.....	68
6.3.2 Κοκκομετρική κατανομή του δείγματος VAS.....	69
6.3.3 Κοκκομετρική κατανομή του δείγματος PLA.....	70
6.3.4 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με διάθλαση ακτίνων Laser για τα κλάσματα < 63 μm. ....	71
6.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH – ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ – ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ.....	72
6.6 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRF .....	72
6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ. ....	73
6.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ .....	75
6.7.1 Μεταβολή στο pH και την αγωγιμότητα .....	75
6.7.3 Προσρόφηση φαινολών.....	76
6.8 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ .....	78
6.8.1 Μεταβολή στο pH και την αγωγιμότητα .....	78
6.8.2 Προσρόφηση φαινολών.....	79
6. 9 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ ΣΤΗΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	82
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....</b>	<b>83</b>
<b>ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>83</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>85</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>96</b>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εργασία αυτή διερευνήθηκε η επίδραση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στα ορυκτά που δομούν πετρώματα έδαφών διαφορετικής προέλευσης γιατί μετά από εκτεταμένη βιβλιογραφική αναζήτηση διαπιστώθηκε ότι παρόλο που τα απόβλητα αυτά συχνά καταλήγουν στο έδαφος, ελάχιστα έχει εξετασθεί και συγκριθεί η επίδρασή τους σε πετρώματα που ποικίλουν ορυκτολογικά.

Η εργασία ξεκινά με την περιγραφή του τρόπου παραγωγής των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων μέσα από τη διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου. Στο πρώτο αυτό κεφάλαιο δίνονται πληροφορίες για την ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου και το είδος των αποβλήτων που προκύπτουν από τη διαδικασία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι ποσότητες στις οποίες παράγονται καθώς και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων αυτών. Από το πλήθος των συστατικών τους σχολιάζονται ιδιαίτερα οι φαινολικές ενώσεις λόγω της δυσχέρειας που προσδίδουν στη διαχείριση των αποβλήτων.

Στο κεφάλαιο τρία αναφέρονται οι μέθοδοι διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων όπου γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στη διάθεσή τους στο έδαφος είτε για άρδευση είτε για την περαιτέρω εξάτμισή τους (εξατμισοδεξαμενές). Από τις μεθόδους αυτές προκύπτουν και περιβαλλοντικά προβλήματα που δίνονται το ίδιο κεφάλαιο. Μετά από εξέταση των παραπάνω γίνεται φανερό η ανάγκη για εξέταση της συμπεριφοράς των ορυκτών των πετρωμάτων όταν προστίθεται σε αυτά κατσίγαρος.

Στο κεφάλαιο τέσσερα περιγράφεται η γεωλογία των περιοχών που επιλέχθηκαν για τη συλλογή δειγμάτων. Τα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν όπως προαναφέρθηκε για να γίνει σύγκριση της συμπεριφοράς πετρωμάτων διαφορετικής ορυκτολογικής σύστασης όταν αναμιγνύονται με υγρά απόβλητα ελαιουργείων.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι αρχές των πειραματικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία. Στο κεφάλαιο 6 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα και η εργασία κλείνει με τη διατύπωση συμπερασμάτων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

### 1.1 Ελαιόλαδο και σημασία του στη Μεσόγειο

Η καλλιέργεια της ελιάς και η παραγωγή του ελαιόλαδου είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την ιστορία και την κουλτούρα της Ελλάδας και των άλλων Μεσογειακών χωρών. Η σημασία της ελιάς και οι επιδράσεις της στη ζωή των Μεσογειακών λαών ήδη από την αρχαιότητα φαίνεται από το πλήθος των αναφορών σε μύθους και ιστορικά γεγονότα όπως ο αγώνας της θεάς Αθηνάς με το θεό Ποσειδώνα για το όνομα της πόλης των Αθηνών, το στεφάνωμα των ολυμπιονικών στην αρχαία Ολυμπία με έναν κότινο ελιάς, η προσευχή του Ιησού στο Όρος των Ελαιών, η ελπίδα μετά τον κατακλυσμό που είχε τη μορφή ενός κλαδιού ελιάς στο ράμφος ενός περιστεριού.

Στις μέρες μας η ελαιοκομία (ελαιοκαλλιέργεια, συγκομιδή, παραλαβή ελαιόλαδου, αποθήκευση, τυποποίηση) όχι μόνο επιδρά στη ζωή των Μεσογειακών λαών αλλά τη ρυθμίζει οικονομικά και κοινωνικά αφού εκατομμύρια άνθρωποι που κατοικούν γύρω από τη Μεσόγειο ασχολούνται αποκλειστικά ή παράλληλα με άλλες εργασίες με την καλλιέργεια του ελαιόδεντρου και την εκμετάλλευση των προϊόντων του. Για να φανεί η σημασία της ελαιοκομίας αρκεί να δοθούν μερικά στοιχεία για το πλήθος των ελαιόδεντρων που καλλιεργούνται στην περιοχή, την ποσότητα των ελιών και του ελαιόλαδου που παράγεται, τον πληθυσμό που ασχολείται με την καλλιέργεια, το πλήθος των ελαιουργείων που λειτουργούν, τις εξαγωγές ελαιόλαδου των μεγάλων ελαιοπαραγωγών χωρών.

Ποσοστό μεγαλύτερο του 95% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου, η οποία ανέρχεται σε 2,5 εκατομμύρια τόνους το χρόνο, προέρχεται από τις χώρες της

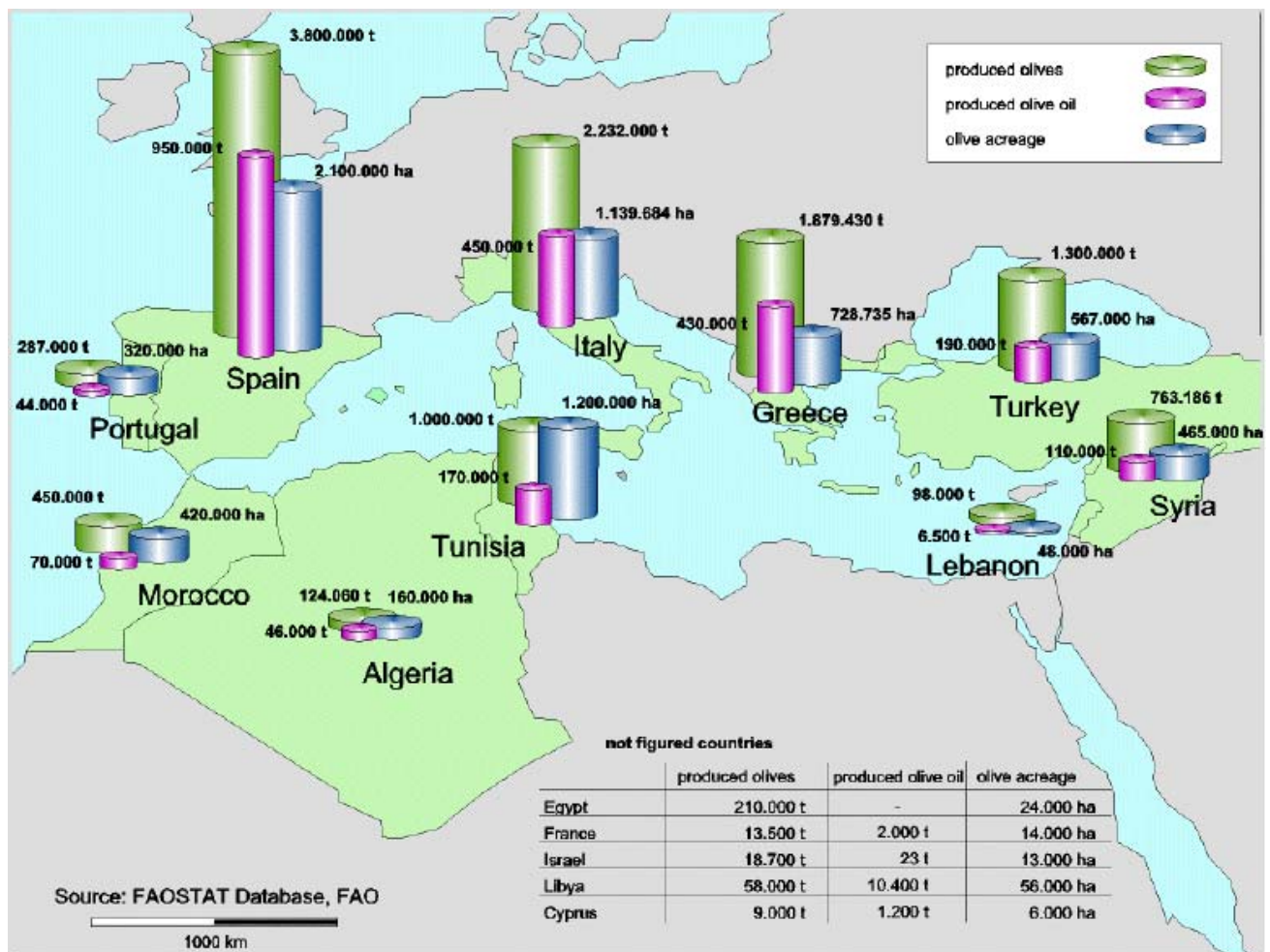
Μεσογείου με αυτές που ανήκουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση να δίνουν το 75-80% της συνολικής παραγωγής (FAOSTAT, 2002). Η μεγαλύτερη ελαιοπαραγωγός χώρα είναι η Ισπανία με την Ιταλία και την Ελλάδα να έπονται. Η καλλιεργούμενη έκταση της Ε.Ε. είναι περίπου 4.500.000 εκτάρια γης από όπου προκύπτουν 10.500.000 t περίπου ελαιόκαρπου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δραστηριοποιούνται περίπου 2.000.000 εταιρείες σε τομείς που αφορούν στις ελιές και στο ελαιόλαδο και επίσης χιλιάδες είναι οι κάτοικοι των χωρών αυτών που ασχολούνται με την καλλιέργεια της ελιάς η οποία είναι κυρίως οικογενειακή υπόθεση ακόμη και στις μέρες μας, παρ' όλο που η παραγωγή έχει πολλαπλασιαστεί τα τελευταία χρόνια (IMPROLIVE project report. 2000).

Στην Ελλάδα μόνο ασχολούνται περίπου 450.000 οικογένειες με την καλλιέργεια και την επεξεργασία του ελαιόκαρπου. Η παραγωγή ακολουθεί ένα κύκλο 2 ετών όπου τον ένα χρόνο το δέντρο δίνει μεγάλη ποσότητα καρπού και τον άλλο πολύ μικρότερη, με αποτέλεσμα η παραγωγή να διαφέρει αρκετά από χρόνο σε χρόνο. Η μέση ετήσια παραγωγή ελαιόλαδου στην Ελλάδα είναι περίπου 400.000 τόνοι από τους οποίους οι 190.000 τόνοι εξάγονται. Η Ελλάδα είναι ο μεγαλύτερος εξαγωγέας εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου. Οι νομοί Μεσσηνίας και Ηρακλείου βρίσκονται στην πρώτη θέση παραγωγής ελαιόλαδου στην Ελλάδα (Υπουργείο Εξωτερικών 2004).

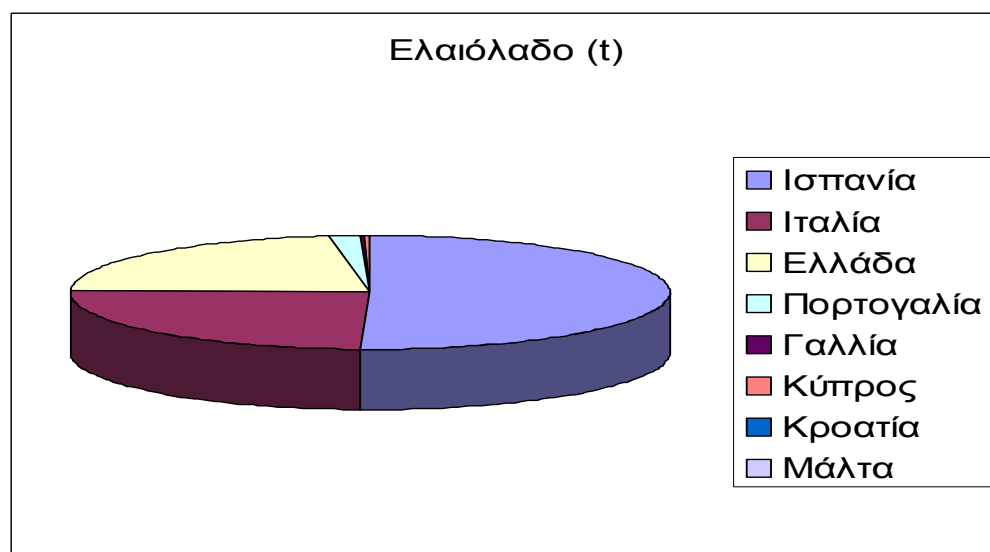
Την τελευταία δεκαετία η παραγωγή του ελαιόλαδου στην Ε.Ε., αυξήθηκε κατά 45% γεγονός στο οποίο συντέλεσαν αρκετοί παράγοντες, όπως η εντατικοποίηση της καλλιέργειας με χρήση φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων, η άρδευση των ελαιώνων, η φύτευση ελαιόδεντρων σε εκτάσεις που μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν για άλλες καλλιέργειες και οι νέες τεχνολογίες επεξεργασίας του ελαιοκάρπου.

Στη συνέχεια δίνονται πίνακες με την παραγωγή ελαιοκάρπου και ελαιόλαδου των Ευρωπαϊκών χωρών καθώς και την αύξηση που παρουσιάστηκε τα τελευταία δέκα χρόνια στις ποσότητες αυτές. Κάποιες μικρές διαφορές που μπορούν να παρατηρηθούν στις τιμές που φαίνονται στο σχήμα και στον πίνακα μπορούν να αιτιολογηθούν όχι μόνο από τη διαφορά των χρόνων στα οποία αντιστοιχούν τα στοιχεία αυτά, αλλά και από το γεγονός ότι η καρποφορία των δέντρων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ακολουθεί ένα κύκλο με αυξομειώσεις και επίσης στα καιρικά φαινόμενα που επηρεάζουν και την καρποφορία και την περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο.





Σχήμα 1.1 Ελαιόδεντρα, ελαιόλαδο και καλλιεργούμενη έκταση στην περιοχή της Μεσογείου κατά τη διάρκεια του 1998 (Πηγή: IMPROLIVE project report 2000)



Σχήμα 1.2 Παραγωγή ελαιόλαδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση κατά το έτος 2002 σύμφωνα με στοιχεία του FAOSTAT.

<b>ΧΩΡΑ</b>	<b>Ελαιόλαδο (t) Μέσος όρος 2000-2</b>	<b>Ελαιόλαδο (t) Μέσος όρος 1990-2</b>	<b>% διαφορά</b>
<b>Ισπανία</b>	1.095.700	618.360	<b>77%</b>
<b>Ιταλία</b>	505.256	461.297	<b>10%</b>
<b>Ελλάδα</b>	432.300	308.000	<b>40%</b>
<b>Πορτογαλία</b>	33.825	35.455	<b>-5%</b>
<b>Γαλλία</b>	3.267	2.167	<b>51%</b>
<b>Κύπρος</b>	3.333	1.602	<b>108%</b>
<b>Κροατία</b>	2.634	2.700	<b>-2%</b>
<b>Μάλτα</b>	0	3	
<b>Σύνολο στην Ε.Ε.</b>	2.076.315	1.429.584	<b>45%</b>
<b>Σύνολο Παγκοσμίως</b>	2.591.054	1.893.775	<b>37%</b>

Πίνακας 1.1 Μεταβολή στην παραγωγή του ελαιόλαδου κατά την τελευταία δεκαετία σύμφωνα με στοιχεία του FAOSTAT

## 1.2 Παραγωγή ελαιολάδου και παραπροϊόντα της διαδικασίας

Τα ελαιουργεία τροφοδοτούνται με καρπό που έχει περίπου την παρακάτω σύνθεση:

Φύλλα ελαιόδεντρων 3 - 5%

Ελαιόλαδο 20 - 28%

Ελαιοπυρήνας 35 - 45%

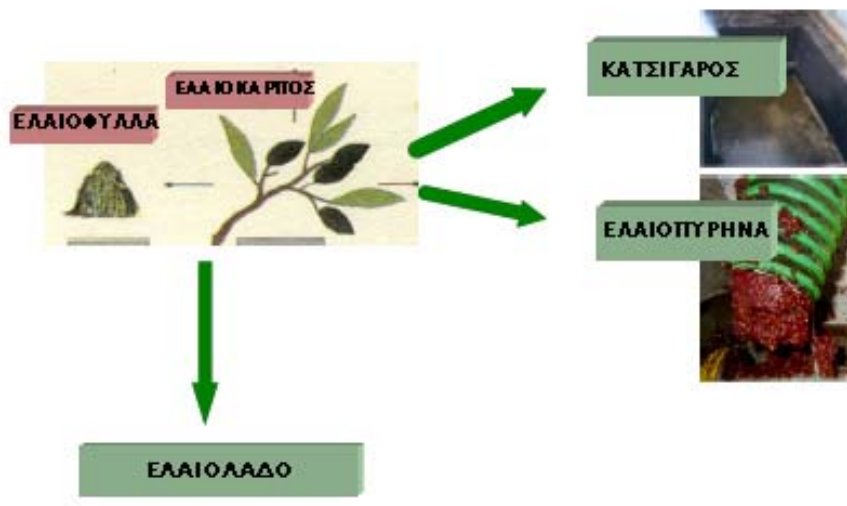
Φυτικά υγρά 30 - 40%

Η εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον καρπό γίνεται σε ελαιουργεία όπου από τη διαδικασία προκύπτει όχι μόνο το επιθυμητό προϊόν αλλά και υποπροϊόντα, κάποια από

τα οποία χαρακτηρίζονται σαν ιδιαίτερα ρυπογόνα απόβλητα. Σε όλες τις ελαιοπαραγωγές χώρες της Μεσογείου, η εξαγωγή του ελαιόλαδου πραγματοποιείται σε μικρής κυρίως δυναμικότητας εγκαταστάσεις που κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες και δίνουν διαφορετικές ποσότητες αποβλήτων ανάλογα με την τεχνολογία που χρησιμοποιούν. Στη συνέχεια θα αναφερθούν τα προϊόντα της ελαιουργίας και τα απόβλητα που προκύπτουν καθώς και οι ποσότητες τους ανάλογα με τον τύπο του ελαιουργείου.

### 1.2.1 Προϊόντα της ελαιουργίας.

Το προϊόν της ελαιουργίας είναι το ελαιόλαδο διαφόρων κατηγοριών και τα παραπροϊόντα που προκύπτουν είναι στερεά και υγρά.



Σχήμα 1.3 Τα προϊόντα της ελαιουργίας σε παραδοσιακά και τριφασικά ελαιουργεία

**Στερεά απόβλητα** που αποκαλούνται ελαιοπυρήνα ή πυρηγόξυλο. Η ελαιοπυρήνα είναι το στερεό απόβλητο των ελαιουργιών που αποτελείται από τα στερεά συστατικά του ελαιοκάρπου (εξωκάρπιο, σαρκώδες μεσοκάρπιο, αποξυλωμένο ενδοκάρπιο) και τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί μαζί με τον καρπό. Παλαιότερα,

η ελαιοπυρήνα που παραγόταν από τα ελαιουργεία, ήταν πλούσια σε υπολείμματα λαδιού και την χρησιμοποιούσαν σαν καύσιμη ύλη και ως πρόσθετο σε ζωοτροφές. Στα σύγχρονα ελαιουργεία (φυγοκεντρικά), λόγω της μεγαλύτερης παραγωγής λαδιού, η ελαιοπυρήνα είναι φτωχότερη σε λάδι και η κτηνοτροφική της αξία μειωμένη. Η ελαιοπυρήνα μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις (πυρηνελουργεία) όπου υπόκειται σε ξήρανση και σε εκχύλιση με διάλυμα εξανίου για την παραγωγή του πυρηνελαίου. Το πυρηνόξυλο που απομένει χρησιμοποιείται σαν καύσιμο υλικό όπου καλύπτει πλήρως ή μερικώς τις ενεργειακές ανάγκες ελαιουργείων, πυρηνελουργείων, θερμοκηπίων για θέρμανση, αγροτικών σπιτιών για παραγωγή ζεστού νερού προσφέρεται επίσης για κομποστοποίηση και για παρασκευή υψηλής ποιότητας φυτοχώματος.

**Φυτικά υγρά** που αποκαλούνται κατσίγαρος ή μούργα (Olive Oil Mill Wastewater OOMW).



Τα φυτικά υγρά (σχήμα 1.4) είναι το τυπικό απόβλητο των ελαιουργείων. Η διαχείριση τους είναι ιδιαίτερα δυσχερής και λόγω του μεγάλου ρυπαντικού φορτίου του και λόγω της μεγάλης ποσότητας τους. Αυτά περιέχουν το υδάτινο κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου, το νερό έκπλυσης, το νερό που προστίθεται κατά τη μάλαξη της ελαιομάζας και το νερό που προστίθεται στο διαχωριστήρα του λαδιού. Όπως προαναφέρθηκε, οι ποσότητες των αποβλήτων καθώς και τα

Σχήμα 1.4 Φυτικά υγρά

χαρακτηριστικά τους, εξαρτώνται από την τεχνολογία που χρησιμοποιείται στα ελαιουργεία.

### 1.2.2 Τύποι Ελαιουργείων – Διαδικασία επεξεργασίας ελαιοκάρπου

Στο σημείο αυτό, είναι χρήσιμο να γίνει μια αναφορά στους διάφορους τύπους ελαιουργείων και επομένως στον τρόπο διαχωρισμού του λαδιού από την ελαιοζύμη προκειμένου να δειχθεί ο τρόπος που παράγεται ο κατσίγαρος.

Τα ελαιουργεία είναι κυρίως τριών τύπων:

- τα παραδοσιακά ή κλασσικά (υδραυλικά)
- τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων που η χρήση τους ξεκίνησε τη δεκαετία του '70
- τα φυγοκεντρικά δύο φάσεων που η χρήση τους ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του '90.

Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό ανήκει πλέον κυρίως στη δεύτερη κατηγορία αν και λειτουργούν ακόμη ελαιοτριβεία της πρώτης κατηγορίας .



Σχήμα 1.5 Παραδοσιακό ελαιουργείο

Στα πρώτα (σχήμα 1.5) ο διαχωρισμός γίνεται με πίεση της ελαιοζύμης σε υδραυλικό πιεστήριο.



Σχήμα 1.6 Φυγοκεντρικό ελαιουργείο τριών φάσεων

Στα δεύτερα (σχήμα 1.6) η ελαιοζύμη, αραιώνεται με χλιαρό νερό σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα με οριζόντιο άξονα (decanter)

Στα τρίτα, η ελαιοζύμη, δεν αραιώνεται με χλιαρό νερό, οπότε από αυτά προκύπτει λάδι και ελαιοπυρήνα, η οποία όμως περιέχει το σύνολο των φυτικών υγρών του καρπού. Σ' αυτά χρησιμοποιείται νερό μόνο στο διαχωριστήρα του λαδιού.

Τα στάδια επεξεργασίας του ελαιόκαρπου στα ελαιουργεία των δύο πρώτων τύπων είναι συνοπτικά (Μπαλατσούρας 1999):

- Παραλαβή ελαιόκαρπου από τους παραγωγούς.
- Τροφοδοσία - αποφύλλωση.
- Πλύσιμο για την απομάκρυνση των ξένων προσμίξεων και την διευκόλυνση του διαχωρισμού του λαδιού.
- Σπάσιμο - άλεση του ελαιοκάρπου που είναι και το πρώτο κύριο στάδιο εξαγωγής του λαδιού.
- Μετά την άλεση ακολουθεί μάλαξη, προκειμένου να μετατραπεί σε ομογενή, κατά το δυνατόν πούλπα, την ελαιοζύμη. Αυτό αποτελεί το βασικότερο στάδιο επεξεργασίας σε όλα τα συστήματα παραλαβής του λαδιού (κλασσικά, φυγοκεντρικά). Μέσα στους μαλακτήρες η ανάμειξη γίνεται με περιστρεφόμενο έλικα για συγκεκριμένο χρόνο και συγκεκριμένη ταχύτητα και συνήθως η θέρμανση γίνεται με ζεστό νερό που κυκλοφορεί σε διπλά τοιχώματα. Η θερμοκρασία έχει μεγάλη σημασία (max 25° C περίπου) για την ποιότητα του ελαιόλαδου και γι' αυτό πρέπει να υπάρχει αυτόματος θερμοστάτης.
- Παραγωγή του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη, που γίνεται είτε με πίεση είτε με φυγοκέντρωση.
- Πίεση με διάφορους τρόπους υδραυλικών πιεστηρίων. Διαχωρίζεται η υγρή φάση (ελαιόλαδο – φυτικά υγρά) από τη στερεή φάση (ελαιοπυρήνα) με απλή πίεση. Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά, γίνεται στη συνέχεια με φυγοκέντρωση.
- Η ελαιοζύμη αραιώνεται με νερό και ακολουθεί φυγοκέντρωση με διάφορους τρόπους φυγοκεντρικών διαχωριστήρων (DECANTERS) τριών φάσεων. Ονομάζονται τριών φάσεων γιατί υπάρχουν 3 έξοδοι από τις οποίες προκύπτουν ελαιόλαδο, πυρήνα και κατσίγαρος.
- Τελικός διαχωρισμός - Ο καθαρισμός του ελαιόλαδου γίνεται με κατακόρυφους φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (οποιαδήποτε μέθοδος κι αν είχε εφαρμοστεί



- 1000 l αποβλήτου για κάθε τόνο ελαιόκαρπου στα φυγοκεντρικά πιεστήρια τριών φάσεων.

Τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία τριών φάσεων μειώνουν το χρόνο αποθήκευσης του ελαιόκαρπου (λόγω αυτοματοποίησης) και κάποιες φορές την ποιότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου. Αυτός είναι και ο λόγος που τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία τριών φάσεων έχουν αντικαταστήσει τα περισσότερα παραδοσιακά ελαιοτριβεία παρόλο που δίνουν μεγαλύτερο όγκο αποβλήτων.

Η λειτουργία των διφασικών ελαιοτριβείων δεν αναλύθηκε παραπάνω γιατί γενικά αναφέρεται ότι δεν παράγονται απόνερα και επομένως δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης της εργασίας αυτής. Στην πραγματικότητα όμως, παράγονται μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων, περίπου 8-9 φορές λιγότερες από ότι στα τριφασικά. (Στεφανουδάκη 1994). Θα μπορούσε επομένως να πει κανείς πως από αυτά παράγεται μόνο ελαιόλαδο και ελαιοπυρήνα. Όμως, η ελαιοπυρήνα που προκύπτει από τα διφασικά ελαιουργεία περιέχει περισσότερη υγρασία από αυτή των τριφασικών καθώς και μεγαλύτερες ποσότητες πολυφαινολών και σακχάρων τα οποία προκαλούν προβλήματα στην επεξεργασία της στα πυρηνελαιουργεία κυρίως λόγω καραμελοποίησης τους κατά την ξήρανση. Η μερική αφυδάτωση της ελαιοπυρήνας μπορεί να γίνει με πίεση σε υδραυλικό πιεστήριο, οπότε και πάλι θα υπάρχει παραγωγή κατσίγαρου και μάλιστα με πρόσθετη οικονομική επιβάρυνση. Εκτός από την παραπάνω διαδικασία, μπορεί να γίνει και ξήρανση σε ξηραντήριο, οπότε το κόστος θα είναι μεγαλύτερο.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ - ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ**

#### **2.1 Παραγωγή υγρών αποβλήτων ελαιουργείων**

Τα φυτικά υγρά είναι το απόβλητο της ελαιουργίας που όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζει δυσκολία στο χειρισμό του. Σαν πηγή ρύπανσης τα απόβλητα αυτά υπάρχουν εδώ και χιλιάδες χρόνια, αλλά η επίδραση τους στο περιβάλλον είναι πολύ έντονη τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

- Στην αύξηση της παραγωγικότητας του ελαιόλαδου τα τελευταία χρόνια που όπως φαίνεται στον πίνακα 1.1 στη χώρα μας είναι της τάξης του 40% την τελευταία δεκαετία και επομένως στην αύξηση του παραγόμενου κατσίγαρου
- Στην αύξηση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων ανά μονάδα βάρους επεξεργαζομένου ελαιοκάρπου λόγω της ευρείας διάδοσης ελαιουργείων φυγοκεντρικού τύπου (τριφασικά).
- Στη μη ύπαρξη μιας προηγμένης και κοινά αποδεκτής μεθόδου απορρύπανσης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων, η οποία να είναι συγχρόνως και οικονομικά αποδεκτή από τους μεμονωμένους ιδιοκτήτες ελαιουργείων.
- Η ποσότητα του παραγόμενου κατσίγαρου, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι περίπου 650 l αποβλήτου για κάθε τόνο ελαιοκάρπου που επεξεργάζεται στα υδραυλικά πιεστήρια και 1000 l αποβλήτου για κάθε τόνο ελαιοκάρπου στα φυγοκεντρικά πιεστήρια λόγω χρησιμοποίησης μεγαλύτερης ποσότητας νερού στα δεύτερα κατά την διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου. Για να γίνει πιο εύκολα κατανοητό μπορεί ο υπολογισμός να γίνει με

πολλαπλασιασμό του παραγόμενου ελαιόλαδου επί ένα συντελεστή 3 για τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία και επί ένα συντελεστή 5 ή 6 για τα τριφασικά. Τα παραπάνω φαίνονται στον πίνακα 2.1 . Οι διαφορετικές τιμές που σημειώνονται στα στοιχεία που εισάγονται σε ένα ελαιουργείο και στα προϊόντα που προκύπτουν οφείλονται στις διαφορετικές ποσότητες νερού που χρησιμοποιούνται από περιοχή σε περιοχή κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου.

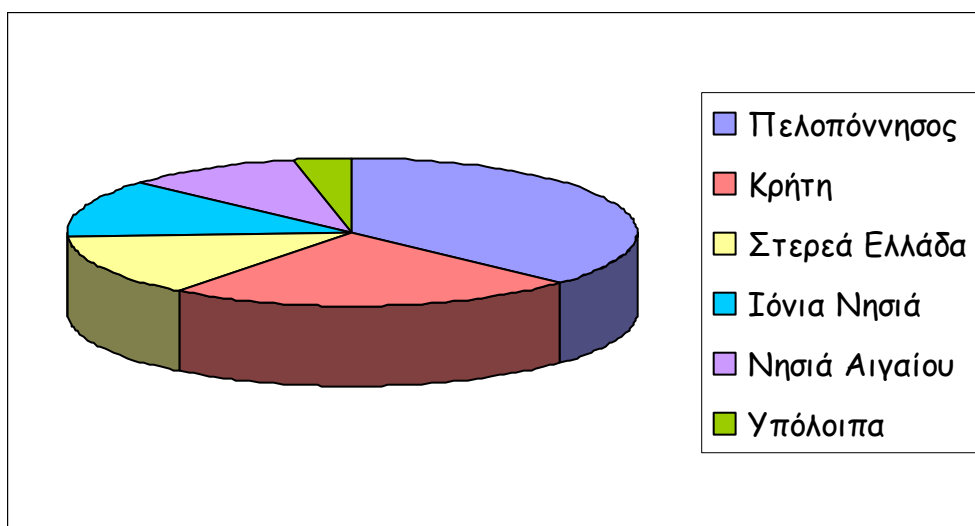
Διαδικασία εξαγωγής ελαιόλαδου	Υλικά που εισάγονται στη διαδικασία	Υλικά που προκύπτουν από τη διαδικασία
Παραδοσιακά ελαιουργεία	Ελιές 1000 kg	Λάδι 150- 220 kg Κατσίγαρος 400- 850 kg Ελαιοπυρήνα 400 kg
	Νερό 0,1-0,5 m <sup>3</sup>	
Τριφασικά ελαιουργεία	Ελιές 1000 kg	Λάδι 130-210 kg Κατσίγαρος 700-1200 kg Ελαιοπυρήνα 500-600 kg
	Νερό 0,6-1 m <sup>3</sup>	

Πίνακας 2.1 Σύγκριση δεδομένων για δύο τύπους ελαιουργείων.

Έχει περίπου υπολογιστεί ότι ετησίως προκύπτουν 12 εκατομμύρια τόνοι υγρών αποβλήτων. Για να φανεί το πρόβλημα που δημιουργείται από τη διαχείριση αυτών των αποβλήτων, αναφέρεται ότι 10.000.000 m<sup>3</sup> υγρών αποβλήτων τριφασικών ελαιουργείων αντιστοιχούν σε αστικά απόβλητα ενός πληθυσμού της τάξης των 20.000.000 ατόμων (IMPEL Olive Oil Project 2003). Και για να γίνει ακόμη πιο κατανοητό το μέγεθος του προβλήματος που δημιουργείται από τον κατσίγαρο, θα ακολουθήσουν μερικά μεγέθη για τα ελαιουργεία της Ελλάδας σε ότι αφορά το πλήθος, τη διασπορά τους στον Ελλαδικό χώρο, τη δυναμικότητα τους και τα απόβλητα που δίνουν.

Τα ελαιουργεία κατατάσσονται στην κατηγορία των βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, στην ομάδα βιομηχανίας τροφίμων και στις υποομάδες μέσης όχλησης, αν η δυναμικότητά τους υπερβαίνει τους 50 t ελαιόκαρπου/ημέρα και χαμηλής όχλησης για δυναμικότητα μικρότερη των 50 t ελαιόκαρπου/ημέρα (Βουτυράκης 2003). Τα περισσότερα ελαιουργεία, παραδοσιακά και τριφασικά, είναι

δυναμικότητας από 10-20 t ελαιόκαρπου/ημέρα. Με μια δυναμικότητα 20 t ελαιόκαρπου/ημέρα προκύπτουν ημερησίως, υγρά απόβλητα περίπου 8 m<sup>3</sup> και 15 m<sup>3</sup> αντίστοιχα. Στην Ελλάδα λειτουργούν 2.925 ελαιουργεία (IMPEL Olive Oil Project 2003) και μόνο 20 από αυτά είναι μεγάλης δυναμικότητας. Περίπου τα 1100 από αυτά βρίσκονται στην Πελοπόννησο, 700 περίπου στην Κρήτη, 400 στην Στερεά Ελλάδα, 380 στα νησιά του Ιονίου, 300 περίπου στα νησιά του Αιγαίου και λίγα ακόμη στις υπόλοιπες περιοχές. Στις ποσότητες όμως των υγρών αποβλήτων, η Κρήτη κατέχει την πρώτη θέση στον Ελλαδικό χώρο, γιατί αν και έχει μικρότερη παραγωγή ελαιοκάρπου από την Πελοπόννησο, στη δεύτερη, μεγάλες ποσότητες καρπού καταναλώνονται ως βρώσιμες. Υπολογίζεται ότι στην Κρήτη και την Πελοπόννησο, από την διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου προκύπτουν 700.000 t και 400.000 t κατσίγαρου ανά έτος αντίστοιχα.



Σχήμα 2.1 Κατανομή ελαιουργείων στον Ελλαδικό χώρο.

## 2.2 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιοουργείων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοουργείων, ανήκουν στην κατηγορία των γεωργικών αποβλήτων και είναι ιδιαίτερα ρυπογόνα. Από τις αναλύσεις της Γεωργικής Ακαδημίας της Γαλλίας παρατίθεται ο παρακάτω πίνακας που δίνει μια σύγκριση του ρυπαντικού φορτίου μεταξύ διαφόρων αποβλήτων γεωργικών βιομηχανιών.

ΕΙΔΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD) ( ppm)
Τυρόγαλα τυροκομίας	80.000 - 100.000
Απόβλητα ελαιοουργείων	100.000 - 150.000
Βινάσες μελάσας ζαχαροκάλαμου	80.000 - 100.000
Βινάσες μελάσας ζαχαροτεύτλων	100.000 - 150.000
Βινάσες οινοποιίας	50.000 - 100.000
Βινάσες από συμπίεση σταφυλιών	50.000 - 100.000
Βινάσες λευκού κρασιού συμπυκνωμένες	80.000 - 100.000

Πίνακας 2.2 Ρυπαντικό φορτίο αποβλήτων γεωργικών βιομηχανιών

\* Μια υδατική μάζα, χαρακτηρίζεται σαν ρυπασμένη, αν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) έχει μειωθεί κάτω από το όριο διατήρησης της κανονικής βιοκοινωνίας. Οι μικροοργανισμοί για να βιοαποικοδομήσουν ρύπους, καταναλώνουν D.O. Το BOD (Biochemical Oxygen Demand) είναι μέτρο της φόρτισης των αποβλήτων. Μετράται με επώαση δείγματος νερού για 5 ημέρες στους 20°C, οπότε προσδιορίζεται χημικά το D.O. πριν και μετά την επώαση. Η τιμή του BOD=1ppm είναι χαρακτηριστική του σχεδόν καθαρού νερού. Αν τα απόβλητα περιέχουν τοξικές ουσίες που καταστρέφουν τους μικροοργανισμούς τότε οι τιμές του BOD είναι πολύ μικρές και γι' αυτό το ρυπαντικό φορτίο ελέγχεται με το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) όπου η οξείδωση των αποικοδομήσιμων ουσιών γίνεται όχι από μικροοργανισμούς, αλλά με χημικά μέσα.

Από τον παραπάνω πίνακα, γίνεται φανερό ότι τα υγρά απόβλητα των ελαιοουργείων

είναι από τα πλέον βεβαρημένα γεωργικά απόβλητα. Τα απόβλητα αυτά έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά (IMPEL Olive Oil Project 2003):

- Έντονο σκούρο χρώμα που μπορεί να είναι έντονο ιώδες, καφετί έως σχεδόν μαύρο
- Οξεία συγκεκριμένη οσμή
- Υψηλό οργανικό φορτίο, όπου μέρος αυτού είναι δύσκολα αποικοδομήσιμο με την αναλογία COD/BOD<sub>5</sub> να κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 5
- Έχουν pH μεταξύ 3 και 5,9
- Περιέχουν υψηλό ποσοστό σε φαινόλες και στερεά υλικά.

Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι τα συστατικά του οργανικού κλάσματος του κατσίγαρου, μπορούν να χωρισθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Συστατικά εύκολης αφομοίωσης από τους μικροοργανισμούς όπως τα απλά σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, τα αμινοξέα .
- Πολυμερή αποικοδομήσιμα, όπως οι πρωτεΐνες, οι ημικυτταρίνες, οι πηκτίνες.
- Συστατικά έμμονα, όπως οι φαινόλες, τανίνες, λιπαρές ουσίες:(Μπαλατσούρας 1997)

### **2.2.1 Μικροβιακά χαρακτηριστικά των φυτικών υγρών**

Η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στον κατσίγαρο, είναι της τάξης των 10<sup>5</sup>/ml. Οι πιο κοινοί είναι οι ψευδομονάδες ή μικροοργανισμοί που συνδέονται με την αποικοδόμηση και το μετασχηματισμό των έμμονων συστατικών. Έχουν επίσης βρεθεί ζύμες του είδους των σακχαρομύκητων , μύκητες όπως ο «*Penicillium glaucum*» και ο «*Aspergillus niger*» ( Fiestas 1991). Η παρουσία των φαινολικών συστατικών, έχει σαν αποτέλεσμα την αντιμικροβιακή δραστηριότητα του κατσίγαρου, πράγμα που επηρεάζει τις βιολογικές διαδικασίες επεξεργασίας του αποβλήτου. Όπως θα αναφερθεί και παρακάτω υπάρχουν προσπάθειες αξιοποίησης των μικροοργανισμών που περιέχονται στον κατσίγαρο για την πιο γρήγορη και αποτελεσματική διαχείριση του με βιολογικές μεθόδους.

### 2.2.2 Χημική σύσταση κατσίγαρου

Η χημική σύσταση του κατσίγαρου ποικίλει ευρύτατα από ελαιουργείο σε ελαιουργείο από περιοχή σε περιοχή και από χώρα σε χώρα.. Σημαντικό ρόλο παίζει προφανώς η ποικιλία της ελιάς και ο τρόπος συγκομιδής της. Βαθύτερη επίδραση έχει και ο τρόπος διαχωρισμού του ελαιόλαδου. Οι τιμές που συναντώνται στην βιβλιογραφία για τα διάφορα συστατικά εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση ακόμη και σε δημοσιεύσεις του ίδιου ερευνητή αφού από δεκαετία σε δεκαετία είναι αρκετές οι μεταβολές στις καλλιεργητικές συνήθειες, τη συγκομιδή και επεξεργασία του ελαιοκάρπου.

Στα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων συναντώνται συστατικά που προέρχονται από τον καρπό και από τη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου. Επομένως, η σύσταση και η ποσότητα του κατσίγαρου, επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες

- Τον τύπο του ελαιοτριβείου και συγκεκριμένα από τον τρόπο διαχωρισμού του λαδιού από την ελαιοζύμη
- Την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωριμότητας της και τον χρόνο αποθήκευσης της πριν από την επεξεργασία της
- Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων
- Την περιοχή καλλιέργειας της ελιάς και τις κλιματικές συνθήκες
- Το διαθέσιμο στο ελαιουργείο νερό και το κόστος προμήθειας του, αφού κατά το πλύσιμο του καρπού είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μικρότερες ποσότητες νερού από τις συνηθισμένες.

Η μέση σύνθεση των αποβλήτων των ελαιουργείων είναι: 80 - 95% νερό και 5 - 15% στερεά. Το  $\frac{1}{2}$  ως τα  $\frac{2}{3}$  των στερεών είναι οργανικά, τα υπόλοιπα αδρανή συστατικά και ανόργανα άλατα. Τέλος θα πρέπει να σημειωθούν χρήσιμες ή και πολύτιμες ουσίες που περιέχονται όπως: αζωτούχα, αμμωνιακά, φωσφορούχα και καλιούχα άλατα κατάλληλα για λίπανση, λάδι και λιπαρές ουσίες, πολυφαινόλες κ.α.

Στη συνέχεια δίνεται πίνακας με τα χαρακτηριστικά αποβλήτων κλασσικών και φυγοκεντρικών ελαιουργείων (Fiestas 1994).

Παράμετρος	Μονάδες	Κλασσικό ελαιουργείο	Φυγοκεντρικό ελαιουργείο
pH		4,5-5	4,7-5,2
BOD	g/l	90-100	35-48
COD	g/l	120-130	45-60
Στερεά αιρούμενα	%	0,1	0,9
Στερεά ολικά	%	12	6,0
Στερεά οργανικά	%	10,5 (6,4-9,5)	3,5 (3,9-5,8)
Στερεά ανόργανα	%	1,5 (0,6-1,3)	0,5 (0,5- 0,75)
<b>Οργανική ουσία</b>			
Ολικά σάκχαρα	%	5 (1,7-7,2)	1 (0,4-1,2)
Αζωτούχες ουσίες	%	1,2 (0,16)	0,28 (0,1-0,3)
Οργανικά οξέα	%	0,7	0,3
Πολυαλκοόλες	%	1,8	1,1
Πολυπηκτίνες, τανίνες κ.λ.π.	%	1,0	1,37
<b>Πολυφαινόλες</b>	%	1,0	0.5

<b>Ανόργανα στοιχεία</b>			
P	ppm	500	96
K	ppm	3000	1200
Ca	ppm	350	120
Mg	ppm	200	48
Na	ppm	450	245
Fe	ppm	35	16

Πίνακας 2.3 Χαρακτηριστικά αποβλήτων κλασσικών και φυγοκεντρικών ελαιουργείων

\*Οι τιμές που βρίσκονται μέσα στις παρενθέσεις προέρχονται από αναλύσεις του Ινστιτούτου Υποτροπικών Φυτών και Ελιάς Χανίων και αφορούν την ποικιλία Κορωνέϊκη (πηγή Μπαλατσούρας 1997)

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι στον πίνακα φαίνεται οι πολυφαινόλες να μειώνονται στα υγρά απόβλητα των τριφασικών ελαιουργείων σε

σχέση με την ποσότητά τους στα απόβλητα των κλασσικών ελαιουργείων. Αν όμως οι ποσότητες των φαινολών αναχθούν επί ξηρού υπολείμματος του κατσίγαρου, τότε τα ποσοστά γίνονται 4,8% και 4,4% αντίστοιχα.

## 2.3 Φαινόλες

Ένα από τα συστατικά του κατσίγαρου είναι οι φαινόλες. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται και σαν πολυφαινόλες ή σαν πολυφαινολικές ενώσεις. Ενοχοποιούνται για τη δυσκολία που παρουσιάζει ο κατσίγαρος στην επεξεργασία του, αφού είναι συστατικά που αποικοδομούνται δύσκολα, παρουσιάζουν αντιμικροβιακές και φυτοτοξικές ιδιότητες.

Φαινολικές ενώσεις ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο ο οποίος περιέχει απευθείας ενωμένες μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Έχουν βρεθεί περισσότερες από 4000 διαφορετικές φαινολικές ενώσεις στα φυτά (Χριστοφορίδου 2001). Τα φαινολικά συστατικά υπάρχουν σε όλα τα πράσινα φυτά αλλά διαφέρουν οι ποσότητες τους, όχι μόνο από είδος σε είδος, αλλά και στα διάφορα τμήματα των φυτών, καθώς και στους διαφορετικούς πληθυσμούς του ίδιου είδους. Οι φαινόλες που συναντώνται στο ελαιόλαδο προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς και ανήκουν στο πολικό τμήμα του ελαιόλαδου. Η ποσότητα τους, στο ελαιόλαδο εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως τις κλιματολογικές συνθήκες (ύψος βροχοπτώσεων, θερμοκρασία) και το υψόμετρο της περιοχής καλλιέργειας του ελαιόδεντρου, τις εργασίες κατά την καλλιέργεια, το βαθμό ωριμότητα του ελαιοκάρπου, την αποθήκευση πριν την επεξεργασία του καρπού και τον τύπο του ελαιουργείου που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου (Ryan et al 1998). Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο είναι πλούσιο σε πολυφαινόλες. Η ποσότητα των πολυφαινολών μειώνεται κατά την αποθήκευση λόγω οξειδωτικών και υδρολυτικών διαδικασιών. Η διάλυση των κολλοειδών ουσιών (πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών) οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές και συνυπάρχουν με τις φαινολικές συντελεί και στη μερική διάλυση των φαινολικών ουσιών κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο. Η διάλυση αυτή έχει σαν συνέπεια ένα μεγάλο μέρος των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στη σάρκα του καρπού, να απομακρύνονται με τα απόνερα.

Στο λάδι ο όρος πολυφαινόλες χρησιμοποιείται συμβατικά εφόσον, ως επί το πλείστον,



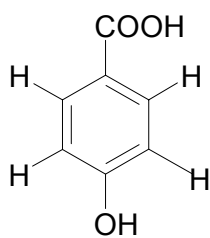
αυτές οι ενώσεις δεν περιέχουν στο μόριο τους περισσότερες από 1-2 υδροξυλομάδες. Οι φαινολικές ενώσεις, ελεύθερες ή εστεροποιημένες, περιέχονται στο πολικό μέρος του ελαιολάδου, το οποίο λαμβάνεται με εκχύλιση με μείγμα μεθανόλης-νερού (Tsimidou et al. 1991). Έχουν απομονωθεί περισσότερες από 20 πολυφαινόλες από τους διάφορους τύπους ελαιολάδου. Στο ελαιόλαδο, αναφέρονται εκτός από την τυροσόλη και την υδρόξυ-τυροσόλη οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες και άλλα φαινολικά συστατικά, όπως πολυφαινόλες, παράγωγα του κινναμικού οξέος (ο-κουμαρικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, φεουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, σιναιπικό οξύ, 3-υδροξυ-4-μεθοξυκινναμικό οξύ), τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, γεντιστικό οξύ), φαινολικές αλκοόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), το σικιμικό οξύ, παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος (p-φαινυλοξικό), και οι ενώσεις θυμόλη, καρβακρόλη και οι φλαβονοειδείς ενώσεις καμφερόλη, απιγενίνη, και κερκετίνη (Χριστοφορίδου 2001).

Από αυτές, οι περισσότερες έχουν βρεθεί και στα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων, αν και ακόμη γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού των ενώσεων αυτών στον κατσίγαρο και συσχετίσής τους με το ελαιόλαδο από το οποίο προέρχεται το απόβλητο (Mulinacci et al 2001). Τα ελαιουργεία τριών φάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού στα διάφορα στάδια εξαγωγής του λαδιού, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποσότητα φαινολών να περνά στα απόνερα.

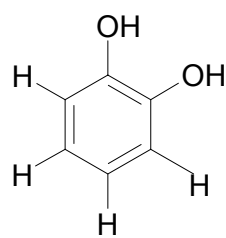
Οι φαινολικές ενώσεις που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι έχουν βρεθεί και στον κατσίγαρο, φαίνονται στον πίνακα 2.4 ( Fiestas et al. 1996, Knupp et al. 1996, Ramos-Cormenzana et al. 1997).

Οι φαινολικές ουσίες είναι ευαίσθητες στο φως και την υψηλή θερμοκρασία, ενώ έχουν αντιοξειδωτική δράση, λόγω του φαινολικού τους δακτυλίου (παγίδες ριζών). Το ελαιόλαδο που έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση. Αν και η παρουσία των φαινολικών συστατικών έχει συνδεθεί με τη μεγάλη διάρκεια ζωής του ελαιολάδου, δεν έχει πλήρως διευκρινισθεί ποια συγκεκριμένα συστατικά ευθύνονται σε μεγαλύτερο βαθμό για την αντιοξειδωτική του ικανότητα. Εκτός από τις φαινόλες που περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες στο ελαιόλαδο (όπως η τυροσόλη και η υδρόξυτυροσόλη), περιέχεται και ένα πλήθος από άλλα φαινολικά συστατικά, κάποια από αυτά σε πολύ μικρές ποσότητες, που είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν και που πιθανόν να επηρεάζουν σε

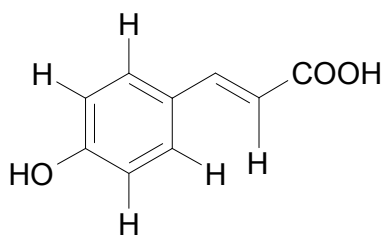
μεγάλο βαθμό την αντιοξειδωτική ικανότητα του ελαιολάδου (Tsimidou et al.1991).



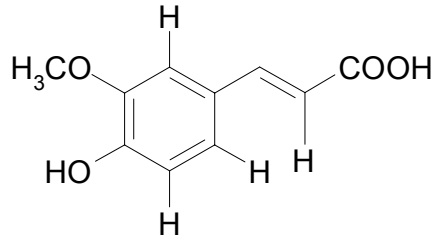
**1. p-Υδροξυβενζοϊκό οξύ**



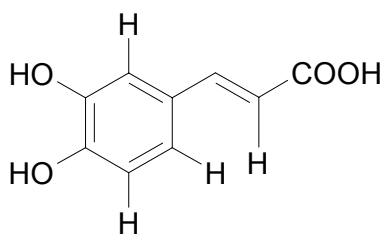
**2. Βενζυλκατεχόλη**



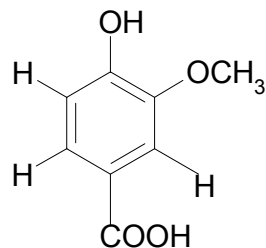
**3. p-Κουμαρικό οξύ**



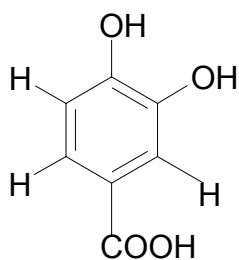
**4. Φερουλικό οξύ**



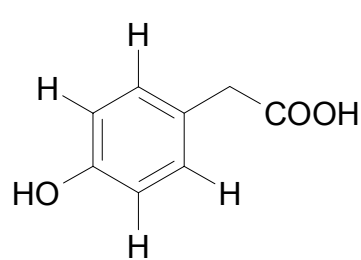
**5. Καφεϊκό οξύ**



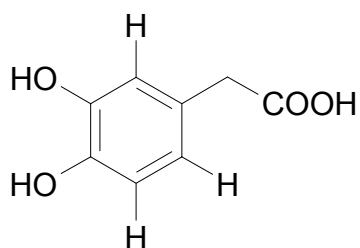
**6. Βανιλικό οξύ**



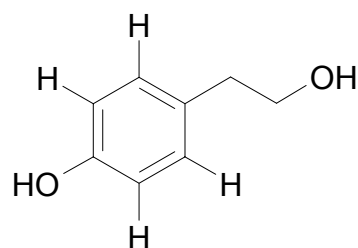
**7. Πρωτοκατεχικό οξύ**



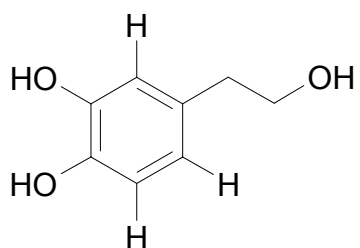
**8. p-Υδροξυφαινολικό οξύ**



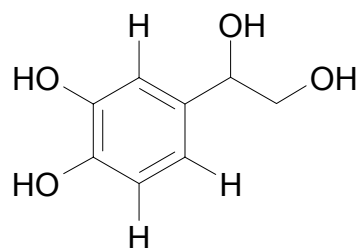
**9. Ομοπρωτοκατεχικό οξύ**



**10. Τυροσόλη**



**11. Υδροξυτυροσόλη**



**12. 3,4-Διυδροξυφαινυλγλυκόλη**

**Πίνακας 2.4 Φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στον κατσίγαρο**

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολών δεν συντελεί μόνο στη διατήρηση της ποιότητας του λαδιού, αλλά του προσδίδει και προστατευτικές ιδιότητες έναντι ασθενειών που πλήττουν τον άνθρωπο. Είναι γνωστό από επιδημιολογικές μελέτες ότι η Μεσογειακή διαίτα, που μεταξύ άλλων περιλαμβάνει μεγάλη κατανάλωση ελαιολάδου, συμβάλλει στη μείωση καρδιαγγειακών παθήσεων και την εμφάνιση συγκεκριμένων μορφών καρκίνου οι οποίες είναι αυξημένες στις βόρειες Ευρωπαϊκές χώρες σε σχέση με τις νότιες Μεσογειακές (Briante et al. 2003). Η κατανάλωση ελαιολάδου στις Μεσογειακές χώρες, κυμαίνεται από λίγα κιλά ανά κάτοικο για τη Γαλλία έως 16 kg για τους κατοίκους της Ελλάδας (Owen et al). Στην Κρήτη η κατανάλωση ανέρχεται στα 30 kg ανά άτομο. Χρησιμοποιώντας ένα μέσο όρο της τάξης των 500 mg/kg για την περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε φαινόλες, υπολογίζεται ότι η κατανάλωση φαινολών ανά κάτοικο είναι 9 g για τους Έλληνες, 7,5 g για τους Ιταλούς και 5,5 g για τους Ισπανούς (Tuck 2002).

Το συστατικό του ελαιόλαδου που οφείλεται αυτή η προστατευτική δράση είναι κυρίως οι φαινόλες. Έχουν γίνει μελέτες in vitro αλλά και in vivo για την επίδραση των

φαινολών στην λειτουργία του οργανισμού. Μερικά παραδείγματα δίνονται στη συνέχεια. Η υδροξυτυροσώλη έχει αναφερθεί ότι μειώνει τον κίνδυνο στεφανιαίας νόσου και την αρτηριοσκλήρυνση και ότι αποτρέπει την θρόμβωση των αιμοπεταλίων (Kellie 2002). Σε *in vivo* πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ποντίκια, διαπιστώθηκε, ότι τα πειραματόζωα που η δίαιτά τους περιλάμβανε τροφή εμπλουτισμένη σε ελαιόλαδο και σε επιπλέον ποσότητα συγκεκριμένης φαινόλης, παρουσίαζαν υψηλότερη περιεκτικότητα βιταμίνης Ε στο αίμα τους και ότι εμποδίστηκε αποτελεσματικά η οξείδωση της LDL («κακή χοληστερόλη»). Εμφανίστηκε επίσης αύξηση στην παραγωγή του αγγειοδιασταλτικού παράγοντα NO (μονοξείδιο του αζώτου), το οποίο επίσης εμποδίζει την οξείδωση της LDL (Kellie et al. 2002).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΔΙΑΘΕΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ**

#### **3.1 Εισαγωγή- Κατηγορίες μεθόδων επεξεργασίας κατσίγαρου**

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων ήταν και εξακολουθεί να είναι, ένα σημαντικό πρόβλημα για τις ελαιοπαραγωγές χώρες. Στις χώρες αυτές, γίνονται πολλά χρόνια τώρα ερευνητικές εργασίες για την εξεύρεση της καλύτερης δυνατής λύσης όσον αφορά στην επεξεργασία των αποβλήτων αυτών. Πλήρη λύση του προβλήματος, δεν έχει δοθεί ακόμη. Ένας πρώτος λόγος, όπως προαναφέρθηκε, είναι ότι περιέχουν βεβαρημένο οργανικό φορτίο, πολύ υψηλότερο από αυτό που συναντάται στα αστικά λύματα, και δύσκολα αποικοδομήσιμα συστατικά με φυτοτοξικές και βιοτοξικές ιδιότητες όπως θα τονιστεί στη συνέχεια. Ο κυριότερος όμως λόγος, είναι ότι τα ελαιουργεία, είναι συνήθως μικρής δυναμικότητας, διάσπαρτα στις επαρχίες αυτών των χωρών και η λειτουργία τους έχει εποχιακό χαρακτήρα, με χρονική διάρκεια περίπου 100 ημέρες ετησίως. Τα παραπάνω σημαίνουν ότι τεχνολογικά προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας του κατσίγαρου, είναι δυσβάστακτες για τα μεμονωμένα ελαιουργεία, αλλά και η συγκέντρωση των αποβλήτων σε μια κεντρική μονάδα επεξεργασίας, είναι οικονομικά ασύμφορη.

Οι διαδικασίες διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιουργείων που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως το σύστημα επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, η ανάμειξη του κατσίγαρου με άλλα απόβλητα, η δυνατότητα αποθήκευσης των αποβλήτων έτσι ώστε η επεξεργασία τους να πραγματοποιείται σε όλη τη διάρκεια της χρονιάς και όχι στο χρονικό διάστημα των τριών μηνών που λειτουργούν τα ελαιοτριβεία κ.α.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πλήθος μεθόδων επεξεργασίας του κατσίγαρου, που χρησιμοποιούνται στις διάφορες ελαιοπαραγωγές χώρες. Κάθε μια από αυτές έχει και μια σειρά από παραλλαγές έτσι ώστε να ανταποκρίνεται στις δυνατότητες της συγκεκριμένης εγκατάστασης που τη χρησιμοποιεί. Από πλευράς σκοπιμότητας οι μέθοδοι αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

- Σε αυτές τις μεθόδους που αποσκοπούν όχι μόνο στην αποφυγή ρύπανσης αλλά ταυτόχρονα και στην παραλαβή χρήσιμων προϊόντων (βιοαέριο, φαινόλες, compost, πρώτη ύλη για ζωοτροφές, καθαρό νερό για άρδευση) και
- Σε αυτές τις μεθόδους που στοχεύουν στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου πριν αυτό διατεθεί στο περιβάλλον.

Από πλευράς μεθοδολογίας οι μέθοδοι διακρίνονται σε φυσικές, φυσικοχημικές και βιολογικές και βέβαια συνδυαστικές μέθοδοι (Rozzi et al. 1996).

Οι φυσικές και οι φυσικοχημικές, μεταξύ άλλων συμπεριλαμβάνουν:

- θερμική διαδικασία (εξάτμιση και αποτέφρωση),
- θρόμβωση και κλασματοποίηση,
- υπερδιήθηση και αντίστροφη όσμωση (τεχνικές με χρήση μεμβρανών)
- κατεργασία με  $\text{CaO}$  ή  $\text{Ca(OH)}_2$  για κροκίδωση συστατικών και μείωση οσμών σε συνδυασμό με αερόβια ζύμωση

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι παραπάνω τεχνικές έχουν υψηλό κόστος προμήθειας του αναγκαίου εξοπλισμού και γι' αυτό έχουν βρει μικρή μόνο εφαρμογή.

Οι βιολογικές, χωρίζονται σε αερόβιες και αναερόβιες με χρήση πολλών διαφορετικών μικροοργανισμών αν και η υψηλή συγκέντρωση φαινολών λειτουργεί ανασταλτικά στην επεξεργασία του κατσίγαρου με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων μια και παρεμποδίζει την ανάπτυξη αρκετών μικροοργανισμών που εκτελούν τις βιολογικές δράσεις στις μεθόδους αυτές. Στις βιολογικές μεθόδους οι πλέον συνηθισμένες είναι:

- Αερόβια αποδόμηση που πραγματοποιείται είτε σε απλές εγκαταστάσεις

μέσα σε αβαθείς λίμνες με τη βοήθεια συστήματος αερισμού, είτε σε περισσότερο πολύπλοκες με τη μέθοδο της ενεργούς ιλύος και των βιοφίλτρων.

- Αναερόβια αποδόμηση για την παραγωγή βιοαερίου
- Συνδυασμός αερόβιας και αναερόβιας αποδόμησης

Οι παραπάνω τρόποι επεξεργασίας καθώς και αρκετοί άλλοι που πραγματοποιούνται με μηχανικά μέσα αν και αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία δεν έχουν τύχει μαζικής χρησιμοποίησης. Οι τρόποι διάθεσης των υγρών αποβλήτων που κυρίως λαμβάνουν χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η χρήση τους για άρδευση όπως συμβαίνει στην Ιταλία, τη Γαλλία και την Πορτογαλία χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, η διάθεση τους σε χέρσο έδαφος, η συγκέντρωση τους σε εξατμισοδεξαμενές ή σε λάκκους που πραγματοποιείται κυρίως στην Ελλάδα και λιγότερο στην Ισπανία. Συνηθισμένη πρακτική (παράνομη πλέον) είναι και η διάθεσή τους σε υδάτινα οικοσυστήματα χωρίς να έχει προηγηθεί επεξεργασία ή η συμμόρφωση με επιτρεπτά όρια πριν από τη διάθεση.

Σε πιλοτική κλίμακα έχει δοκιμαστεί στην Καλαμάτα η παρασκευή υγρού εδαφοβελτιωτικού δηλαδή μετατροπή του βεβαρημένου κλάσματος των αποβλήτων σε υγρό οργανικό λίπασμα με τη μέθοδο της λιπασματοποίησης υγρής φάσης. Η μέθοδος αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Μικροβιολογίας του Γεωργικού Πανεπιστημίου Αθηνών (Chatjiravlidis et al 1996). Η ίδια ομάδα αξιοποίησε τον κατσίγαρο για την παρασκευή κομπόστας επίσης σε πιλοτική κλίμακα στη Σητεία της Κρήτης (Φλουρή κ.α. 1994). Στην Κρήτη έχουν δοκιμαστεί εκτός από την παρασκευή κομπόστας και η αναερόβια χώνευση και η συνεπεξεργασία του κατσίγαρου με αστικά λύματα σε μονάδες ενεργού ιλύος. Στην Ισπανία έχουν γίνει προσπάθειες για τη δημιουργία μονάδων παραγωγής βιοαερίου από τον κατσίγαρο. Επίσης, η χρήση του κατσίγαρου για άρδευση, λίπανση και παρασκευή καλλυντικών ακολουθεί την άποψη που κυριαρχεί τα τελευταία χρόνια πως πρέπει να γίνεται επαναχρησιμοποίηση ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα. Ο κατσίγαρος, επειδή παράγεται από μια φυσική διαδικασία δεν περιέχει βαρέα μέταλλα και επικίνδυνες για την υγεία οργανικές ενώσεις, αντιθέτως, περιέχει θρεπτικά συστατικά για τα φυτά, κυρίως K, N, P, Mg και αποτελεί μια φτηνή πηγή νερού. Πρόσφατα πραγματοποιήθηκαν αλλά και πραγματοποιούνται ακόμη ερευνητικά προγράμματα για την ανάκτηση φαινολών από τον κατσίγαρο

προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία αρωμάτων και φαρμάκων. Η τελευταία βέβαια ενέργεια δεν λύνει το πρόβλημα που δημιουργεί ο κατσίγαρος, αλλά χρησιμοποιεί συστατικά του που δυσκολεύουν την επεξεργασία του για την παρασκευή άλλων υλικών. Τα έσοδα που θα προκύψουν, σύμφωνα με τους ερευνητές των προγραμμάτων, από την απομόνωση των φαινολών και την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού, πιθανόν να δώσουν κίνητρα για την δημιουργία των δαπανηρών εγκαταστάσεων που απαιτούνται για τις παραπάνω διαδικασίες.

### **3.2 Διάθεση στο έδαφος, σε υδάτινους αποδέκτες, και σε εξατμισοδεξαμενές**

Στην Ελλάδα, εκτός από κάποιες εγκαταστάσεις επεξεργασίας των αποβλήτων των ελαιουργείων που λειτούργησαν σε πιλοτική κλίμακα, η συνήθης πρακτική είναι η διοχέτευση στο έδαφος, σε υδάτινους αποδέκτες και τα τελευταία 10 χρόνια σε εξατμισοδεξαμενές. Η διάθεση του κατσίγαρου σε υδάτινους αποδέκτες μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα όχι μόνο στους οργανισμούς που ζουν στο συγκεκριμένο οικοσύστημα, αλλά και στο πόσιμο νερό. Στη χώρα μας, σύμφωνα με το νόμο Υ2/2600/2001, το επιτρεπτό όριο για την περιεκτικότητα φαινολικών ενώσεων σε πόσιμο νερό είναι 0,5 ppb ενώ η συγκέντρωση των φαινολών στον κατσίγαρο, κυμαίνεται από 3000-24000 ppm, γεγονός που δείχνει ότι η απευθείας διάθεση του κατσίγαρου σε υδάτινους αποδέκτες, δημιουργεί προβλήματα, αφού ακόμη και μετά από μεγάλη αραιώση του αποβλήτου, το νερό είναι ακατάλληλο για πόση.

Στη συνέχεια δίνονται τα επιτρεπτά όρια που επικρατούν σε Ευρωπαϊκές χώρες για τη διάθεση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων σε διάφορους αποδέκτες. Θα πρέπει να τονιστεί ότι παρόλο που τα απόβλητα αυτά αποτελούν σημαντικό πρόβλημα για τις Μεσογειακές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, δεν υπάρχει κοινή πολιτική για την αντιμετώπιση τους και ούτε βέβαια κοινά όρια για τη διάθεση τους σε διάφορους αποδέκτες.



Παράμετρος σε mg/l	Διάθεση σε επιφανειακά νερά			Διάθεση θάλασσα		στη στη	Διάθεση στο αποχετευτικό δίκτυο		
	Ελλάδα	Ιταλία	Κροατία	Ελλάδα	Κροατία		Ελλάδα	Ιταλία	Κροατία
pH	6-9	5,5-9,5	6,5-8	6-9	6,5-8		6-9	5,5-9,5	5-9,5
BOD	40	≤40	25	40	25		500	≤250	250
COD	120	≤160	125	120	125		1.000	≤500	700
Ολικά αιωρούμενα	40	≤80	35	50	35		500	≤200	80
Λίπη και έλαια	5		25	5	25		40	100	
Φαινόλες	0,5	≤0,5	0,1	0,5	0,1		5	≤1	10

Πίνακας 3.1 Όρια για τη διάθεση του κατσίγαρου σε υδάτινους αποδέκτες σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες (πηγή: IMPEL Olive Oil Project 2003).

### 3.2.1 Εξατμισοδεξαμενές

Η ρίψη των ακατέργαστων απόβλητων των ελαιουργείων σε υδάτινους αποδέκτες που καταλήγουν στη θάλασσα έχει απαγορευτεί εδώ και αρκετά χρόνια στη χώρα μας σύμφωνα με το νόμο 743/77 που αναφέρεται γενικά στη ρύπανση της θάλασσας και των ακτών. Από τα τέλη της δεκαετίας του '80 και τις αρχές της δεκαετίας του '90 και κάτω από την απειλή προστίμων, οι ελαιουργοί που μέχρι τότε διοχέτευαν τον κατσίγαρο σε ρέματα, ποτάμια και σε χέρσο έδαφος, αναγκάστηκαν να βρουν μια λύση και βέβαια επέλεξαν μια απλή μέθοδο διαχείρισης, την κατασκευή εξατμισοδεξαμενών (σχήμα 3.1). Αυτές είναι τεχνητές κοιλάτητες μέσα στο έδαφος, στις οποίες απορρίπτονται τα ελαιοζούμια, χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Στη συνέχεια, γίνεται εξάτμιση του νερού, με φυσικό τρόπο, οπότε τα στερεά και τα υπόλοιπα συστατικά, κατακάθονται στον πυθμένα αυτής.



Σχήμα 3.1 Εξατμισοδεξαμενή κατσίγαρου στον Πλάτανο Κισσάμου.

Η μέθοδος επιλέχθηκε γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα, που είναι εύκολα ορατά.

- Είναι απλή στην κατασκευή
- Έχει μικρό κόστος κατασκευής, και συντήρησης και δεν απαιτεί προσωπικό

για τη λειτουργία της

Για την πραγματοποίηση εξατμισοδεξαμενών θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη οι παρακάτω παράμετροι (Μιχελάκης κ.α. 1994):

- «Συνθήκες ελαιουργείου, όπως η δυναμικότητα επεξεργασίας ελαιοκάρπου (t/h), ο συνολικός επεξεργαζόμενος ελαιόκαρπος ανά περίοδο, ο τύπος του ελαιουργείου αφού όπως αναφέρθηκε τα τριφασικά δίνουν μεγαλύτερες ποσότητες αποβλήτων.
- Κλιματικές συνθήκες: εξάτμιση ανά μήνα, βροχόπτωση ανά μήνα, μέση μηνιαία θερμοκρασία, η ένταση και διεύθυνση των επικρατούντων ανέμων στην περιοχή, οι οποίοι μεταφέρουν τις δυσάρεστες οσμές σε μεγάλες αποστάσεις. Οι υψηλές βροχοπτώσεις επιδρούν δυσμενώς στην εξάτμιση του απόβλητου. Έτσι το βάθος και η επιφάνεια κατασκευής μιας εξατμισοδεξαμενής στην ανατολική και τη δυτική Κρήτη διαφέρουν σημαντικά ακόμη και αν αφορούν σε ελαιουργεία παρόμοιας δυναμικότητας, μια και είναι μεγάλη η διαφορά στο ύψος των βροχοπτώσεων στις δύο περιοχές όπου ο μέσος όρος είναι 800mm/year δυτικά και 300mm/year ανατολικά (Μιχελάκης 1991). Οι παράμετροι αυτές, θα καθορίσουν το μέγεθος της δεξαμενής, γιατί το βάθος της θα πρέπει να μην είναι μεγάλο ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί πλήρης εξάτμιση του υγρού κατά τη διάρκεια του έτους, αλλά και να μην είναι πολύ μικρό για να μην υπερχειλίζει κατά το διάστημα των βροχών του χειμώνα.
- Η γεωλογία της περιοχής όπου κατασκευάζεται η δεξαμενή . Υπάρχουν εδάφη, που εξασφαλίζουν ικανοποιητική αδιαπερατότητα. Επειδή, όμως δεν είναι πάντα εφικτό να βρεθεί τοποθεσία κοντά στην περιοχή λειτουργίας του ελαιουργείου με στεγανό πέτρωμα, μπορούν να εξασφαλιστούν τεχνητά οι συνθήκες αδιαπερατότητας. Αυτό είναι δυνατόν να γίνει είτε με χρήση των κατάλληλων υλικών στεγανοποίησης (θερμικό φύλλο πλαστικού πολύ υψηλής σταθεροποίησης και μηχανικής αντοχής, με θερμομονωτικές ιδιότητες και μεγάλη διάρκεια ζωής), είτε με μεταφορά αδιαπέραστου εδάφους από άλλη περιοχή, στον πυθμένα της δεξαμενής, και συμπίεση του, σε πάχος, τουλάχιστον 0,5m».

Ελάχιστες φορές οι κατασκευαστές και ιδιοκτήτες των δεξαμενών παίρνουν τα παραπάνω υπ' όψη τους. Μερικά από τα προβλήματα που δημιουργούνται οφείλονται:

- Στο ότι τα ασβεστολιθικά πετρώματα που συναντώνται σε πολλές περιοχές στην Κρήτη διαβρώνονται εύκολα από τα συστατικά του κατσίγαρου λόγω της μεγάλης οξύτητας του αποβλήτου (το pH του κυμαίνεται από 4.5-5.2). Αυτό μπορεί να οδηγήσει, σε ρύπανση των υπόγειων υδάτων, όπως ακριβώς και η ανεξέλεγκτη απόρριψη στους στο έδαφος. Το πρόβλημα θα μπορούσε να αντιμετωπισθεί αν η δεξαμενές είχαν υποστεί την κατάλληλη στεγανοποίηση, κάτι που συνήθως δεν συμβαίνει.
- Υπάρχει όχληση οπτική και ρύπανση από οσμές λόγω της θέσης της δεξαμενής όταν αυτή βρίσκεται κοντά σε κατοικημένες και τουριστικές περιοχές. Οι οσμές είναι ιδιαίτερα έντονες, πράγμα που ανάγκασε πολλούς από τους ιδιοκτήτες των ελαιουργείων να αλλάξουν την αρχική θέση των δεξαμενών.
- Γίνεται συχνά λανθασμένη εκτίμηση των διαστάσεων της δεξαμενής. Σε αρκετές περιπτώσεις δεν γίνεται σωστός υπολογισμός για την επιφάνεια και το βάθος των δεξαμενών, με αποτέλεσμα η εξάτμιση να καθυστερεί ή και να μην ολοκληρώνεται ποτέ, πράγμα που οδηγεί σε μεγάλο πρόβλημα οχλήσεων από οσμές ιδιαίτερα σε εποχές με υψηλές θερμοκρασίες. Άλλο πρόβλημα που δημιουργήθηκε είναι η υπερχειλίση των δεξαμενών κατά τη διάρκεια του χειμώνα και επειδή αυτές συχνά κατασκευάζονται κοντά σε ρέματα και χείμαρρους, τα απόβλητα μεταφέρονται με το νερό της βροχής από τη δεξαμενή στα υδάτινα οικοσυστήματα. Το τελευταίο αυτό πρόβλημα έχει παρατηρηθεί πολλές φορές τα τελευταία χρόνια και συχνά, ίσως όχι άδικα, έχουν κατηγορηθεί οι ιδιοκτήτες των ελαιουργείων ότι σκόπιμα καταστρέφουν τα τοιχώματα της δεξαμενής κατά τη διάρκεια του χειμώνα ώστε μεγάλη ποσότητα αποβλήτου να απομακρύνεται από το χώρο συγκέντρωσης και έτσι να επιτυγχάνεται η εξάτμιση του κατσίγαρου που απομένει μέσα στη δεξαμενή σε σύντομο χρονικό διάστημα.

### **3.3 Προβλήματα ρύπανσης από τον κατσίγαρο**

Η διάθεση του κατσίγαρου είτε σε υδάτινους αποδέκτες είτε στο έδαφος έχει δημιουργήσει αρκετά προβλήματα ρύπανσης και έχουν γίνει πολλές μελέτες για τις επιπτώσεις του στους οργανισμούς που ζουν στο νερό και στο έδαφος ή που καλλιεργούνται σ' αυτό. Στα προβλήματα αυτά έρχονται να προστεθούν και προβλήματα δυσοσμίας και οπτικής ρύπανσης. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν τα αποτελέσματα κάποιων ερευνών για κάποιες από τις προηγούμενες περιπτώσεις.

#### **3.3.1 Οπτική ρύπανση και πρόβλημα δυσοσμίας**

Το χρώμα του κατσίγαρου οφείλεται στις τανίνες που περιέχονται στο φλοιό του ελαιοκάρπου και στον πολυμερισμό φαινολών χαμηλού μοριακού βάρους. Οι τανίνες δεν αποτελούν κίνδυνο για τους ανθρώπους, τα ζώα ή τα φυτά, αλλά δημιουργούν οπτική ρύπανση όταν τα απόβλητα διοχετεύονται σε ποτάμια, χείμαρρους, αγρούς, αφού έχουν την ικανότητα να βάφουν το χρώμα, σχεδόν ανεξίτηλα. Το πρόβλημα της οπτικής ρύπανσης στην Κρήτη έγινε ιδιαίτερα ορατό το 1990, χρονιά με έντονη και ασυνήθιστη ανομβρία, όπου το λιγοστό νερό στους χείμαρρους είχε αποκτήσει το χαρακτηριστικό σκούρο χρώμα των αποβλήτων για αρκετό καιρό (Μιχελάκης 1994). Χαρακτηριστική περίπτωση ρύπανσης αποτελεί και το ποτάμι Γκουανταλκιβίρ που διασχίζει την Ανδαλουσία όπου παράγεται και η μεγαλύτερη ποσότητα ελαιολάδου στην Ισπανία. Για αρκετά χρόνια, ο κατσίγαρος διοχετευόταν ανεξέλεγκτα εκεί, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο ποτάμι να αποκαλείται το μαύρο ποτάμι (IMPEL Olive Oil Project 2003).

#### **3.3.2 Απειλή για την υδρόβια ζωή**

Αυτό οφείλεται στο ότι τα συγκεκριμένα απόβλητα έχουν μεγάλο οργανικό

φορτίο, χαρακτηριστικά αναφέρεται, ότι τα υγρά απόβλητα ενός ελαιουργείου μέσης δυναμικότητας, συνολικού όγκου φυτικών αποβλήτων 50m<sup>3</sup>/ημέρα, με BOD 40g/l, ισοδυναμούν με τα αστικά λύματα ενός οικισμού 30.000 κατοίκων όσον αφορά στη ρυπογόνο δύναμη (Μπαλατσούρας 1999). Αν το παραπάνω συνδυασθεί με τη μικρή περίοδο ελαιοποίησης που διαρκεί από το Νοέμβριο μέχρι το Φλεβάρη και το μεγάλο αριθμό των ελαιουργείων που λειτουργεί, μπορεί κανείς να αντιληφθεί το μέγεθος του προβλήματος.

Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για τη ρύπανση τόσο σε θαλάσσια οικοσυστήματα όσο και σε υδάτινους αποδέκτες γλυκού νερού. Από την Βορεάδου Κ. το 1989 ανακοινώθηκαν στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής τα αποτελέσματα του κατσίγαρου στους χειμάρρους της Κρήτης, που πριν από τη διάδοση των εξατμισοδεξαμενών δέχονταν το 80-90% αυτού του αποβλήτου. Οι επιπτώσεις στη μείωση της βιοποικιλότητας προέρχονται κυρίως από τα λιπίδια που σχηματίζουν στρώμα στην επιφάνεια του νερού και εμποδίζουν την είσοδο του φωτός και του οξυγόνου, από τη συσσώρευση στερεών συστατικών στον πυθμένα των χειμάρρων, από την εισχώρηση των στερεών συστατικών στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών, από τη δράση τοξικών συστατικών όπως των φαινολών. Σε χειμάρρους με μεγάλη παροχή νερού και 7-8 μήνες παραμονής του νερού στη κοίτη, παρατηρήθηκε μείωση των ειδών στα ρυπασμένα από τον κατσίγαρο τμήματα της διαδρομής μέχρι και 41%, ενώ σε χειμάρρους με μικρότερη παροχή νερού έφθασε και στο 71% περίπου.

Από μελέτη του Ινστιτούτου Λοιμωδών και Παρασιτικών Νοσημάτων του Κέντρου Κτηνιατρικών Ιδρυμάτων Θεσσαλονίκης για την επίδραση του κατσίγαρου σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας στον Αμβρακικό κόλπο (Σαββίδης 1994) προέκυψαν συμπεράσματα ανάλογα με τα προηγούμενα. Αναλυτικότερα, παρουσιάστηκαν θάνατοι ψαριών σε υδατοκαλλιέργειες, λόγω εισόδου κατσίγαρου στην συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή. Και εδώ τα προβλήματα οφείλονται στα μη υδατοδιαλυτά συστατικά του κατσίγαρου που επικάθονται στα βράγχια των ψαριών, στην πτώση του pH του θαλασσινού νερού σε τιμές αρκετά κάτω του 8 που είναι η φυσιολογική τιμή στην περιοχή, στην υψηλή τιμή του BOD, COD που οδηγούν σε καταστάσεις ανοξίας, στην παρεμπόδιση διάλυσης ατμοσφαιρικού οξυγόνου, στη εξασθένηση του οργανισμού που τα καθιστά ευάλωτα σε μικροβιακές λοιμώξεις.

### 3.3.3 Επίδραση στα φυτά

Οι φαινολικές ενώσεις και τα οργανικά οξέα που περιέχονται στα απόβλητα των ελαιουργείων, έχουν πολλές φορές ενοχοποιηθεί για φαινόμενα φυτοτοξικότητας (D' Annibale et al 2003, Bonari et al 1993). Ο κατσίγαρος επηρεάζει την ορμονική τους λειτουργία, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η εμφάνιση και ανάπτυξη των φυτών. Στην πραγματικότητα τα συστατικά αυτά, δρουν με τέτοιο τρόπο, όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όταν δηλαδή γίνεται ανεξέλεγκτη απόθεση τους σε αγρούς, και όταν τα φυτά που αναπτύσσονται στα σημεία αυτά βρίσκονται σε βλαστικό στάδιο. Ιδιαίτερα πλήττονται τα ποώδη φυτά. Σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις, δεν αποτελούν κίνδυνο για τα φυτά και γι' αυτό άλλωστε τα τελευταία χρόνια, γίνεται προσπάθεια χρησιμοποίησης των αποβλήτων αυτών σαν λίπασμα χωρίς να έχουν προηγούμενα υποστεί ιδιαίτερη επεξεργασία που να αλλοιώνει τη σύστασή τους. Ιδιαίτερα στην Ιταλία, όπου χρησιμοποιείται ο κατσίγαρος για άρδευση, έχει θεσμοθετηθεί νόμος (574/96) που υπαγορεύει τις μέγιστες ποσότητες αποβλήτου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό. Οι ποσότητες αυτές προκύπτουν από τη συνεκτίμηση αρκετών τεχνικών κριτηρίων, όπως την αναλογία αποβλήτου/ επιφάνεια εδάφους, το είδος του ελαιουργείου από το οποίο προήλθε ο κατσίγαρος, την ποιότητα του εδάφους, το είδος της καλλιέργειας και το στάδιο ανάπτυξης του φυτού. Για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέχρι 40m<sup>3</sup> κατσίγαρου ανά εκτάριο σε καλλιέργεια σιτηρών, αν αυτά βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης. Οι ποσότητες είναι πολύ μικρότερες αν η άρδευση γίνει πριν από τη σπορά (Annibale et al 2003). Γίνονται προσπάθειες σε πειραματικό στάδιο να προηγηθούν βιολογικές επεξεργασίες στον κατσίγαρο, ώστε να μειωθούν οι φυτοτοξικές ιδιότητες του και μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν μεγάλες ποσότητες για άρδευση.

### 3.3.4 Επίδραση στην ποιότητα του εδάφους

Ο κατσίγαρος περιέχει φαινόλες, οξέα, μέταλλα και οργανικές ουσίες που μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα του εδάφους. Αυτό θα μπορούσε να ανατρέψει την ισορροπία των μικροοργανισμών του εδάφους κι επομένως να επηρεάσει τη γονιμότητα του. Οι περισσότερες έρευνες αφορούν στην επίδραση του κατσίγαρου στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στον εμπλουτισμό του ή όχι σε θρεπτικά συστατικά και λιγότερο στην μεταβολή κάποιων χαρακτηριστικών του εδάφους. Ελάχιστη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί για τη συσχέτιση των ορυκτών που υπάρχουν στα πετρώματα και την επίδραση του κατσίγαρου σε αυτά. Στη συνέχεια θα αναφερθούν τα αποτελέσματα κάποιων σχετικών μελετών που συναντώνται στη βιβλιογραφία.

Ο κατσίγαρος βρέθηκε να έχει αντιβακτηριδιακή δράση, ειδικά απέναντι σε βακτήρια που δημιουργούν σπόρια (Paredes et al. 1987, Ramos-Cormenzana et al. 1997). Σε μικρές συγκεντρώσεις, κατσίγαρου, προκαλείται αύξηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια) πράγμα που υποδηλώνει έντονη βιοαποικοδόμηση, σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις, παρατηρήθηκαν μειώσεις σε πληθυσμούς συγκεκριμένων ειδών μυκήτων οι οποίοι είναι πολύ συχνοί στο έδαφος, ενώ αντίθετα, κάποιοι άλλοι οι οποίοι συναντώνται και στον κατσίγαρο πολλαπλασιάστηκαν με μεγάλο ρυθμό. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε διατάραξη της ισορροπίας της μικροβιακής χλωρίδας του εδάφους. Η επίδραση αυτή είναι μειωμένη σε μεγαλύτερα βάθη. Οι μικροοργανισμοί που μελετήθηκαν, συμμετέχουν σε ποικίλες διαδικασίες, από την αποικοδόμηση του οργανικού υλικού, μέχρι και στην θρέψη των φυτών λόγω αλληλεπίδρασης τους με τις ρίζες (Tardioli et al. 1997).

Μετρήσεις σε φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδάφους που είχε κατεργαστεί με κατσίγαρο έδειξαν αυξημένη αγωγιμότητα που δεν αντιστρεφόταν κατά τη χρονική διάρκεια των πειραμάτων, αυξημένες συγκεντρώσεις Na, K, Mg που αρχικά φαίνεται θετικό στοιχείο γιατί οδηγεί σε αυξημένη γονιμότητα εδάφους αλλά μακροπρόθεσμα μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις γιατί μπορεί να οδηγήσει σε αντικατάσταση του Ca του εδάφους από αυτά τα κατιόντα (Paredes et al. 1987).

Στην Ισπανία έγιναν μετρήσεις για τα χαρακτηριστικά εδάφους πάνω στο οποίο είχε κατασκευαστεί εξαμυσοδεξαμενή που χρησιμοποιούνταν για 10 περίπου χρόνια σε περιοχή με ασβεστολιθικά εδάφη. Οι μετρήσεις έγιναν όσο η εγκατάσταση ήταν σε λειτουργία, καθώς και 1 και 2 χρόνια μετά το σταμάτημά της. Βρέθηκε, ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν αυξημένη ακόμη και σε βάθος άνω του 1m .Οι συγκεντρώσεις των



φαινομένων ήταν επίσης υπέρμετρα αυξημένες ακόμη και σε βάθος των 1,25 m οι τιμές τους εμφάνιζαν πτώση έπειτα από 2 χρόνια διακοπής της λειτουργίας της εγκατάστασης. Παρατηρήθηκε αύξηση των θρεπτικών συστατικών (ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου), αυξημένη ποσότητα οργανικού υλικού , ιδιαίτερα στα ανώτερα στρώματα και μετατόπιση των ανθρακικών αλάτων προς μεγαλύτερα βάθη, λόγω διαλυτοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου (Sierra et al. 2001) Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλες έρευνες (Cabrera et al. 1996) σε εργαστηριακή κλίμακα που αφορούσαν στη μεταβολή του οργανικού C, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και στις ποσότητες των μετάλλων. Μεταβολές εμφανίζονται και σε άλλες ιδιότητες του εδάφους, όπως η συσσωμάτωση αργιλικών σωματιδίων που παρατηρήθηκε σε καολινίτη και μοντμοριλονίτη μετά από κατεργασία τους με κατσίγαρο (D' Acqui L 2002).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

#### **4.1 Γεωλογία των περιοχών δειγματοληψίας**

Στην παρούσα εργασία, αποφασίστηκε να διερευνηθεί η επίδραση του κατσίγαρου και ιδιαίτερα η σχέση προσρόφησης φαινολών που περιέχονται στον κατσίγαρο, με συγκεκριμένα ορυκτά από εδάφη γεωλογικών σχηματισμών διαφορετικής ορυκτολογικής σύστασης που προέρχονται από περιοχές στις οποίες έχουν κατασκευαστεί εξατμισοδεξαμενές. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα παραπάνω έγινε δειγματοληψία καθαρών από κατσίγαρο δειγμάτων εδάφους που αποτελούνται από διαφορετικά πετρώματα και να γίνει τεχνητή ρύπανση από κατσίγαρο σε εργαστηριακές συνθήκες. Τα δείγματα πάρθηκαν από σημεία παρακείμενα σε εξατμισοδεξαμενές. Επιλέχθηκαν τρεις περιοχές, οι δύο στην Δυτική Κρήτη και η μία στην Κεντρική Κρήτη. Τα εξεταζόμενα δείγματα προέρχονται από τις περιοχές Σαρακίνα και Πλάτανος στη Δυτική Κρήτη και Βασιλείες στην Κεντρική Κρήτη.

Στην περιοχή της Σαρακίνας είναι ευρύτατα διαδεδομένα τα μεταϊζημάτα της Φυλλιτικής- Χαλαζιτικής Σειράς που αποτελείται από εναλλαγές χαλαζιτικών πάγκων με φυλλίτες και χλωριτικούς, σερικιτικούς/γραφιτικούς σχιστολίθους. Τα ορυκτά που δομούν στην πλειονότητα τη μεταμορφωμένη αυτήν ακολουθία είναι χαλαζίας, σερικίτης/ιλλίτης, αλβίτης και χλωρίτης. Ποσοστιαία ακολουθεί ο ασβεστίτης από τις ελάχιστες ενδιαστρώσεις μαρμάρων.

Στις άλλες δύο περιοχές επικρατούν οι σχηματισμοί του Νεογενούς, οι οποίοι όμως ποικίλουν λιθοφασικά σε ολόκληρη την Κρήτη. Τα πετρώματα του Νεογενούς είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιων μορφοτεκτονικών διεργασιών: α) των πολύπλοκων

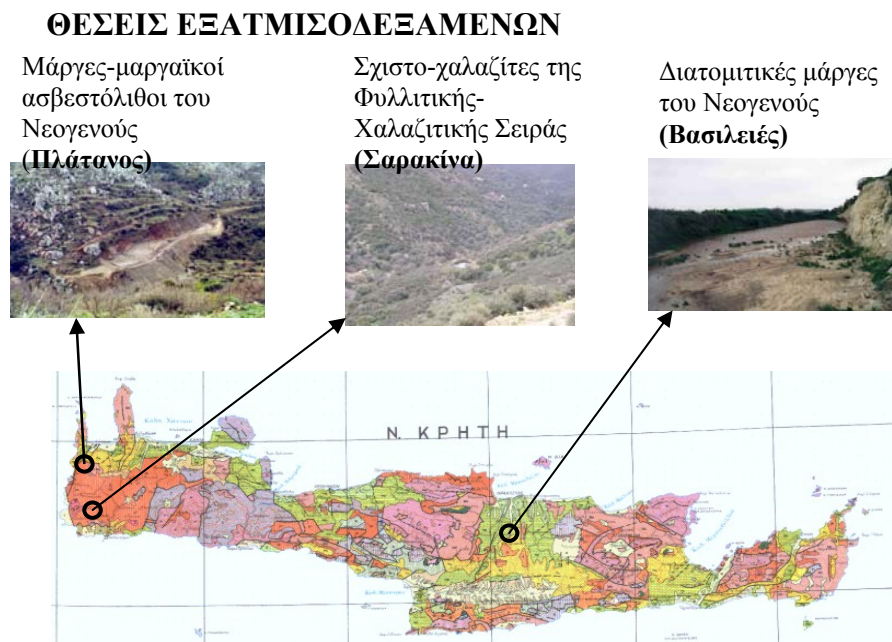
τεκτονικών - μεταμορφικών διαδικασιών του Αλπικού Ορογενετικού Κύκλου στον χώρο της Κεντρικής Μεσογείου που δημιούργησε την καλυμματική δομή των Ελληνίδων Οροσειρών, που αντιπροσωπεύεται τυπικά στην Κρήτη, β) τα διάφορα καλύμματα δομούνται από ενότητες που αποτελούν λιθοστρωματογραφικές ομάδες πετρωμάτων που διέφεραν όχι μόνο στην αρχική τους παλαιογεωγραφική θέση και εξάπλωση, αλλά και στην ορυκτολογική τους σύσταση γ) οι διεργασίες αποσάθρωσης και διάβρωσης που επέδρασαν στις ανωτέρω ενότητες οδήγησαν στην λιθοφασική ανομοιομορφία των ιζημάτων που αποτέθηκαν στις λεκάνες ιζηματογένεσης του Νεογενούς. Αυτό όμως που και εδώ μπορεί να διαπιστώσει κανείς είναι ότι οι σχηματισμοί τους Νεογενούς υπερτερούν σε μάργες, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά δομικά - ορυκτά να αποτελούν ο ασβεστίτης και ο ιλλίτης ακολουθούμενα από δολομίτη, τον κλαστικό χαλαζία, αλβίτη και χλωρίτη. Τα παραπάνω ισχύουν για την περιοχή του Πλατάνου και αυτή των Βασιλειών.

Ιδιαίτερα όμως στην περιοχή των Βασιλειών, η δημιουργία μεγάλους βάθους λεκανών απόθεσης σε συνδυασμό με παροχή χερσαίων διαλυμάτων πλούσιων σε  $\text{SiO}_2$  δημιούργησε παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών με πυριτικό σκελετικό ιστό, όπως πυριτιοσπόγγων και διατόμων. Αποτέλεσμα αυτών ήταν η δημιουργία κατά θέσεις μέσα στις λεκάνες του Νεογενούς ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως οι σπογγόλιθοι και οι διατομίτες. Σε αυτά τα πετρώματα υπάρχει αφθονία άμορφου οπαλίου όπου εμφανίζονται σαν εναλλαγές μαργών – διατομιτικών μαργών σε πάχος απόθεσης δεκάδων μέτρων.

Και οι τρεις κατηγορίες πετρωμάτων που αναφέρθηκαν πιο πάνω έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό γεωτεχνικό γνώρισμα, σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικά πετρώματα :

1. Οι σχιστολιθικοί σχηματισμοί σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς χαλαζιτικούς πάγκους στην περιοχή της Σαρακίνας.
2. Οι μάργες-μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς ασβεστολίθους της Σειράς της Τρίπολης στην περιοχή του Πλατάνου.
3. Οι εναλλαγές μαργών-διατομιτικών μαργών του Νεογενούς σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς ψαμμίτες που επικρατούν στην περιοχή των Βασιλειών του νομού Ηρακλείου.

Εκμεταλλευσόμενοι το γεωτεχνικό αυτό προτέρημα, οι ντόπιοι ελαιοπαραγωγοί κατασκεύασαν τις εξατμισοδεξαμενές κατσίγαρου στα αντίστοιχα πετρώματα χωρίς βέβαια να υπάρχουν μέχρι τώρα στοιχεία για την αλληλοεπίδραση του κατσίγαρου με το έδαφος και τα ορυκτά που δομούν τα εν λόγω πετρώματα (Περδικάτσης κ.α. 2004, 2005).



Σχήμα 4.1 Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης και θέσεις δειγματοληψίας (για υπόμνημα συγκρίνε γεωλογικό χάρτη ΙΓΜΕ κλίμακας 1:500.000, φύλλα Κρήτης)

## 4.2 Μακροσκοπική περιγραφή των δειγμάτων

Το δείγμα από τις Βασιλειές πάρθηκε από πλαγιά και από βάθος 0,5 m περίπου από την επιφάνεια του εδάφους. Το σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται σε απόσταση 50 περίπου μέτρων από την εξατμισοδεξαμενή και 2 περίπου μέτρα πάνω και από αυτήν. Το χρώμα του δείγματος ήταν υπόλευκο. Το χρώμα του ενισχύει την υπόθεση που έχει γίνει από την γνώση της γεωλογίας της περιοχής ότι το συγκεκριμένο δείγμα περιέχει μεγάλα ποσοστά ασβεστίτη. Η μάργα αυτή ήταν εύθρυπτη και αποχωρίζονταν σε πλάκες.



Σχήμα 4.2 Δείγμα από τις Βασιλειές

Το δείγμα από τη Σαρακίνα πάρθηκε από την επιφάνεια του εδάφους και σε απόσταση 200 m περίπου από την εξατμισοδεξαμενή. Είχε χρώμα ανοικτό καστανό



γεγονός που θα μπορούσε σε συνδυασμό με τη γνώση της γεωλογίας της περιοχής να υποδηλώνει την σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου. Το δείγμα σχηματίζει μεγάλα συσσωματώματα που φθάνουν σε τάξη μεγέθους 10-15 cm. Τα συσσωματώματα αυτά σπάνε εύκολα και έχουν εγκλωβισμένα φυτικά υπολείμματα.

Σχήμα 4.3 Δείγμα από τη Σαρακίνα

Στην περίπτωση του Πλατάνου το δείγμα πάρθηκε από την πλαγιά που



σχηματίστηκε από την εκσκαφή για τη δημιουργία της δεξαμενής συλλογής του κατσίγαρου. Το σημείο δειγματοληψίας ήταν στην επιφάνεια του εδάφους και σε απόσταση 3 m πάνω από την επιφάνεια της δεξαμενής. Το χρώμα του ήταν κιτρινόφαιο και περιείχε συνεκτικά και συμπαγή συσσωματώματα τάξης μεγέθους 3-5 περίπου εκατοστών.

Σχήμα 4.4 Δείγμα από τον Πλάτανο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 5.1 Εισαγωγή

Τα δείγματα που πάρθηκαν από τις τρεις περιοχές και που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 4 ξηράνθηκαν στους 75<sup>0</sup>C για 72h, κοσκινίστηκαν και το κλάσμα d <425μm (μέσο δείγμα), χρησιμοποιήθηκε για σειρά αναλύσεων προκειμένου να γίνει χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Στη συνέχεια της εργασίας τα δείγματα που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία, θα αναφέρονται σαν «δείγματα ελέγχου» και θα συμβολίζονται με λατινικούς χαρακτήρες, χρησιμοποιώντας τα τρία πρώτα γράμματα της περιοχής από όπου προέρχονται (SAR, VAS, PLA).

Οι εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων ελέγχου περιλαμβάνουν:

- προσδιορισμό απώλειας πύρωσης
- προσδιορισμό συνολικού και οργανικού C χρησιμοποιώντας το στοιχειακό αναλυτή CHN
- προσδιορισμό του διαγράμματος κοκκομετρίας – μέθοδος με κόσκινα
- κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος d < 75μm χρησιμοποιώντας μετρητή μεγέθους κόκκων με διάθλαση ακτίνων Laser
- μέτρηση pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)
- ορυκτολογική ανάλυση (X-ray diffraction) για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης, καθώς και για την εύρεση του ποσοστού άμορφου υλικού
- χημική ανάλυση (XRF)

Στη συνέχεια, έγιναν δύο σειρές αναλύσεων και στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα ελέγχου, προκειμένου να ερευνηθεί η σχέση προσρόφησης φαινολών που περιέχονται στον κατσίγαρο, με την ορυκτολογική σύσταση εδαφών διαφορετικών γεωλογικών σχηματισμών, καθώς και η επίδραση του αποβλήτου αυτού σε άμεσα ελεγχόμενες παραμέτρους του εδάφους (pH, αγωγιμότητα) και στην ορυκτολογική του σύσταση.

## **5.2 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων**

Στις παραγράφους 5.2.1 – 5.2.8 που ακολουθούν, δίνεται η μεθοδολογία και οι αρχές κάθε μεθόδου που ακολουθήθηκε για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων ελέγχου.

### **5.2.1 Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης**

Κατά την πύρωση ποσότητας εδάφους σε θερμοκρασία  $1005^{\circ}\text{C}$  αποβάλλεται το διοξείδιο του άνθρακα των ανθρακικών ορυκτών, τα υδροξύλια των ενώσεων, το κρυσταλλικό νερό και οι οργανικές ουσίες. Πιο συγκεκριμένα, κατά την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους  $1005^{\circ}\text{C}$  πραγματοποιείται απώλεια υγρασίας, αφυδάτωση της γύψου και των αργιλοπυριτικών ενώσεων, καύση των οργανικών ενώσεων, του οργανικού θείου και του θείου του σιδηροπυρίτη, αποσύνθεση του  $\text{MgCO}_3$  και του  $\text{CaCO}_3$ .

Για την πραγματοποίηση του προσδιορισμού απώλειας πύρωσης ζυγίστηκαν περίπου 2 g από κάθε δείγμα ελέγχου, εισήχθησαν σε χωνευτήρια που είχαν προηγουμένα θερμανθεί μέχρι σταθερού βάρους και αρχικά ξηράνθηκαν στους  $105^{\circ}\text{C}$ . Στη συνέχεια πυρώθηκαν σε θερμοκρασία  $1005^{\circ}\text{C}$  για 4 h. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 6.1

### **5.2.2 Προσδιορισμός C με το στοιχειακό αναλυτή τύπου CHN- 600 της LECO**

Ο προσδιορισμός C σε στερεά δείγματα με το στοιχειακό αναλυτή της LECO στηρίζεται στη μέτρηση της απορροφούμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Για τον προσδιορισμό, μια ποσότητα δείγματος 100-200mg καίγεται σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου σε θερμοκρασία 950<sup>0</sup>C. Ο άνθρακας καίγεται και παράγεται αέριο CO<sub>2</sub>. Ορισμένος όγκος του παραπάνω αερίου διοχετεύεται σε διάταξη της συσκευής από την οποία διέρχεται υπέρυθρη ακτινοβολία. Από τη μέτρηση της ακτινοβολίας που απορροφάται στα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο CO<sub>2</sub>, γίνεται ο υπολογισμός του άνθρακα. Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται, απαρτίζεται από σύρμα νικελίου-χρωμίου που θερμαίνεται στους 850<sup>0</sup>C.

Ο αναλυτής της LECO πραγματοποιεί τις απαιτούμενες μετατροπές, λαμβάνοντας υπ' όψη τις χημικές παρεμβολές, τη βαρομετρική πίεση, το αρχικό βάρος του δείγματος, τους όγκους των αερίων που χρησιμοποιήθηκαν και δίνει το αποτέλεσμα σε ποσοστό επί τοις εκατό.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές για κάθε δείγμα ελέγχου. Την πρώτη φορά πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του συνολικού άνθρακα και τη δεύτερη του οργανικού άνθρακα που περιέχεται σε ποσότητα δείγματος. Προκειμένου να απομακρυνθεί ο ανόργανος άνθρακας και να γίνει η δεύτερη μέτρηση, έγινε κατεργασία του δείγματος με HCl 5-10% κ.β. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την απώλεια πύρωσης δίνονται στον πίνακα 6.2

### **5.2.3 Προσδιορισμός του διαγράμματος κοκκομετρίας – μέθοδος με κόσκινα**

Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων ελέγχου με χρήση κοσκίων έγινε



σύμφωνα με τα Ελληνικά Πρότυπα ΕΛΟΤ EN 933.01. Χρησιμοποιήθηκαν 7 κόσκινα το ένα κάτω από το άλλο κατά σειρά μειούμενου μεγέθους βρόγχου, τα οποία είχαν εξής διαμέτρους οπών: (κατά ASTM) 2mm, 1mm, 0.425mm, 0.250mm, 0.180mm, 0.075mm, και 0.063mm. Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα εδάφους αναμίχθηκε με αρκετή ποσότητα απιονισμένου νερού, αφέθηκε αρκετή ώρα προκειμένου να διασπασθούν τα αργιλικά συσσωματώματα, αναδεύθηκε και διοχετεύθηκε στο κόσκινο με το μεγαλύτερο βρόγχο. Στη συνέχεια και αφού διοχετεύθηκε κι άλλη ποσότητα νερού σε κάθε κόσκινο, τα κόσκινα μαζί με την ποσότητα δείγματος που περιείχαν, ξηράνθηκαν μέχρι σταθερού βάρους και ζυγίστηκαν. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται στους πίνακες 6.3-6.5 και στα διαγράμματα 6.1, 6.2, 6.3

#### **5.2.4 Κοκκομετρική ανάλυση με διάθλαση ακτίνων Laser**

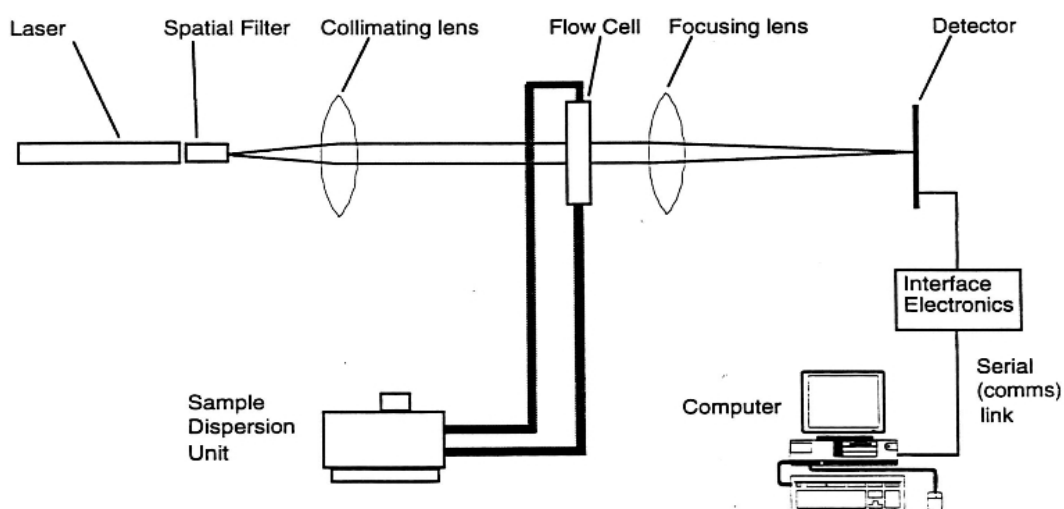
Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής ταξινόμησης του λεπτόκοκκου υλικού είναι η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση δέσμης ακτίνων Laser, η οποία μετρά την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του σωματιδίου (dv).

Αντίθετα, στην κλασική κοσκίνηση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da) που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Το εύρος των μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη Laser είναι 100-0,1  $\mu\text{m}$  και περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. (Σταμπολιάδης, 2001).

Η μέθοδος στηρίζεται στη διάθλαση των ακτίνων Laser από αιωρούμενα σωματίδια. Συγκεκριμένα, η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Mastersizer S της Malvern Instruments, σχηματικό διάγραμμα της οποίας δίνεται στο σχήμα 5.1 Η συσκευή περιλαμβάνει ένα Laser He-Ne χαμηλής ισχύος το οποίο σχηματίζει μια παράλληλη και μονοχρωματική δέσμη φωτός με μέγιστη διάμετρο 18mm. Οποιαδήποτε σωματίδια βρεθούν μέσα σε αυτή τη δέσμη, διαθλούν το φως σχηματίζοντας ένα

μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια κάνουν διάθλαση στο φως, έτσι ώστε η ενέργεια που μετράται στον ανιχνευτή να είναι τέτοιας έντασης που να σχετίζεται η γωνία διάθλασης με τη διάμετρο του σωματιδίου. Τα μεγαλύτερα σωματίδια, δίνουν μικρότερες γωνίες εκτροπής του φωτός και αντίστροφα. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται και από την πυκνότητά τους. Το φως που σκεδάστηκε, αλλά και αυτό που δεν σκεδάστηκε, προσπίπτει σε ένα φακό δέκτη, οδηγείται στον κεντρικό ανιχνευτή και στη συνέχεια τα δεδομένα επεξεργάζεται ηλεκτρονικός υπολογιστής.

Τα σωματίδια εισάγονται στον αναλυτή από μια άλλη υπομονάδα εισαγωγής του δείγματος, με τη μορφή υγρής αιώρησης κατά την οποία μικρή ποσότητα δείγματος αναμιγνύεται με περίπου 500 ml νερό. Κατά την ανάλυση έγινε χρήση υπερήχων για τη διάσπαση των αργιλικών συσσωματωμάτων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω μέθοδος για την κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος των δειγμάτων κάτω των 75  $\mu\text{m}$ . Τα αποτελέσματα δίνονται στα διαγράμματα 6.4, 6.5, 6.6.



Σχήμα 5.1 Σχηματική διάταξη της συσκευής μέτρησης κόκκων

### 5.2.5 Μέτρηση pH και αγωγιμότητας

Η μέτρηση του pH είναι μια από τις πιο ενδεικτικές μετρήσεις των χημικών ιδιοτήτων ενός δείγματος εδάφους. Η τιμή του pH επηρεάζεται σημαντικά από τη

σύσταση και τη συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών αλάτων, την παρουσία ή απουσία της γύψου και των ανθρακικών ορυκτών Ca, Mg, καθώς και από τη σύσταση, την ποσότητα και τη φύση των προσροφημένων εναλλακτικών κατιόντων. (Αλεξιάδης 1967)

Τα εδάφη λόγω της διαφορετικής ορυκτολογικής τους σύστασης διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το pH. Υπάρχουν εδάφη με  $\text{pH} < 4$  καθώς και άλλα με  $\text{pH}$  περίπου 10. Τα περισσότερα γεωργικά εδάφη έχουν  $\text{pH}$  που κυμαίνεται μεταξύ 5,0 και 8,5. Ο Thomas το 1967 παρατήρησε ότι τρεις περιοχές διακύμανσης του  $\text{pH}$  των εδαφών είναι ιδιαίτερα κατατοπιστικές: (Mc Lean 1982)

- $\text{pH} < 4$  δηλώνει την παρουσία ελευθέρων οξέων προερχόμενα κυρίως από την οξείδωση σουλφιδίων
- $\text{pH} < 5,5$  δηλώνει την πιθανή ύπαρξη ανταλλάξιμου Al
- $\text{pH}$  μεταξύ 7,8 και 8,2 δηλώνει εδάφη πλούσια σε  $\text{CaCO}_3$ .

Η μέτρηση του  $\text{pH}$  στα δείγματα ελέγχου έγινε ποτενσιομετρικά με το όργανο InoLab WTW Model 370  $\text{pH}/\text{mV}$  meter σε αιώρημα εδάφους σε νερό, σε αναλογία 1:2 (Αλεξιάδης 1967) Η ποτενσιομετρία είναι μία ηλεκτρική μέθοδος ανάλυσης, όπου μετράται η διαφορά δυναμικού ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο υάλου και ένα αναφοράς συνδυασμένα σε ένα στέλεχος.

Η αγωγιμότητα εκφράζει την ικανότητα ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι ένα μέγεθος αντίστροφο της αντίστασης του υλικού και δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη φύση του. Η αγωγιμότητα μετρήθηκε με το όργανο HACH CO 150 Conductivity Meter. Η μέτρηση της αγωγιμότητας έγινε στο διήθημα του αιωρήματος που είχε χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του  $\text{pH}$ . Η διήθηση του αιωρήματος πραγματοποιήθηκε υπό κενό. Είναι λογικό διαλύματα πλούσια σε άλατα να παρουσιάζουν μεγάλη αγωγιμότητα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον πίνακα 6.6.

#### **5.2.6 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα**

Ως ιοντοεναλλακτική ικανότητα (CEC Cation Exchange Capacity), η οποία εκφράζεται σε μιλλιγραμμοϊσοδύναμα ανά 100g εδάφους, εννοείται η ποσότητα των κατιόντων που ουδετεροποιούν το αρνητικό φορτίο του εδάφους και που εύκολα ανταλλάσσουν τις θέσεις τους με άλλα κατιόντα. Η ανταλλαγή αυτή γίνεται μεταξύ ιόντων δύο φάσεων (στερεής-στερεής ή στερεής-υγρής) όταν αυτές βρίσκονται σε επαφή.

Η ιοντοεναλλαγή είναι ένα είδος φαινομένου προσρόφησης/εκρόφησης που εφαρμόζεται κυρίως σε υλικά με πλέγμα πόρων που περιέχουν σταθερά φορτία. Τα αργιλικά ορυκτά που έχουν τα εδάφη είναι οι συχνότεροι ιοντοεναλλάκτες. Η μελέτη της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των αργιλικών ορυκτών έχει μεγάλη σημασία διότι επηρεάζει τη φυσικοχημική συμπεριφορά τους. Οι αναλογίες και οι ποσότητες των εναλλακτικών ιόντων στα διάφορα εδάφη παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Αυτές οφείλονται στην περιεκτικότητα σε βάσεις των μητρικών υλικών και στην ένταση των παραγόντων που συντέλεσαν στην εδαφογένεση. Μερικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αργιλικών ορυκτών φαίνονται στον πίνακα 5-1.

Ορυκτά	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (meq/100g)
Καολινίτης	3-7
Μοντμοριλλονίτης	90-130
Χλωρίτης	3-7
Βερμικουλίτης	150-170

Πίνακας 5-1. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ορισμένων αργιλικών ορυκτών (Πηγή: Αλεξιάδης 1967)

Τα κυριότερα κατιόντα που βρίσκονται στο έδαφος και παίρνουν μέρος στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής, είναι το  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$  βρίσκονται σε πολύ μικρή ποσότητα και η παρουσία τους οφείλεται κυρίως σε μικροβιακή δραστηριότητα. Το  $\text{K}^+$  αποτελεί μικρό μόνο ποσοστό των εναλλακτικών κατιόντων και παραμένει συνήθως σταθερό στα περισσότερα εδάφη, λόγω δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στο διαλυτό, το εναλλακτικό και το δεσμευμένο (Αλεξιάδης 1967).

Τα προσροφημένα στις φορτισμένες επιφάνειες κατιόντα μπορούν να ανταλλάσσονται ποσοτικά με κατιόντα του εδαφικού διαλύματος. Η διεργασία της εναλλαγής είναι

αμφίδρομη και στοιχειομετρική. Ένα n-σθενές κατιόν εναλλάσσεται με n μονοσθενή για να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Όλα τα κατιόντα μπορούν να εναλλάσσονται με το μηχανισμό αυτό, αλλά η ένταση της εναλλαγής εξαρτάται από την ένταση με την οποία κάθε ένα από τα εναλλασσόμενα κατιόντα προσροφάται στη φορτισμένη επιφάνεια. Σύμφωνα με το νόμο του Coulomb, ο ιοντικός δεσμός είναι ισχυρότερος όσο πλησιέστερα βρίσκονται τα ηλεκτρικά φορτία και μεταβάλλεται αντίστροφα προς το τετράγωνο της αποστάσεως μεταξύ των φορτίων. Η δέσμευση είναι επίσης ισχυρότερη όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο (σθένος) του ιόντος. Συνεπώς τα τρισθενή κατιόντα συγκρατούνται ισχυρότερα από τα δισθενή και αυτά με τη σειρά τους ισχυρότερα από τα μονοσθενή. Ο βαθμός ενυδατώσεως του ιόντος επηρεάζει την ένταση του δεσμού. Τα περισσότερα ενυδατωμένα κατιόντα προσεγγίζουν λιγότερο την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του κolloειδούς αργιλικού ορυκτού λόγω του παχύτερου κελύφους ενυδατώσεως. Η σχετική ικανότητα ενός κατιόντος να αντικαταστήσει κάποιο άλλο προσροφημένο δεν εξαρτάται μόνο από τη φύση του αλλά και από τη συγκέντρωση (Μπόβη, 1990).

Τα μεγαλομοριακά κατιόντα τείνουν να δεσμεύονται ισχυρότερα από ότι τα μικρά κατιόντα. Οι διαμίνες π.χ. συγκρατούνται ισχυρότερα από τις αντίστοιχες απλές αμίνες, ενώ το τεταρτοταγές αμμώνιο συγκρατείται ακόμη ισχυρότερα.

Το είδος και η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας προσδιορίζονται με διάφορους μεθόδους που βασίζονται στην εκχύλιση των κατιόντων που είναι προσροφημένα στα ορυκτά με ηλεκτρολύτες διαφορετικής πυκνότητας.

Στην παρούσα εργασία η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων ελέγχου μετρήθηκε με κορεσμό με οξικό αμμώνιο. Στη μέθοδο αυτή, ποσότητα δείγματος εκχυλίζεται με  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , οπότε όλα τα προσροφημένα κατιόντα π.χ.  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  θα απελευθερώνονται στο εκχύλισμα αφού αντικατασταθούν από άλλα προσροφημένα κατιόντα ( $\text{NH}_4^+$ ). Για κάθε ισοδύναμο κατιόν που αντικαθίσταται από την επιφάνεια του δείγματος ένα ισοδύναμο κατιόν προσροφάται στην επιφάνεια του αργιλικού συμπλόκου ώστε να υπάρχει διατήρηση του ηλεκτροστατικού φορτίου. Κατά συνέπεια αν 10 χιλιοϊσοδύναμα  $\text{Ca}^{+2}$  απομακρυνθούν από την επιφάνεια του δείγματος τότε 10 χιλιοϊσοδύναμα  $\text{NH}_4^+$  πρέπει να απορροφηθούν από την επιφάνεια του δείγματος. Αν συνεχιστεί η εκχύλιση τότε όλα τα εναλλακτικά κατιόντα του  $\text{Ca}^{+2}$  θα εκδιωχθούν και τη θέση τους θα καταλάβουν τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$ . Στην περίπτωση αυτή το δείγμα είναι

κεκορεσμένο με ιόντα  $\text{NH}_4^+$ . Επειδή υπάρχει ανώτατο όριο κορεσμού οδηγούμαστε στην έννοια της μέγιστης εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων η οποία εκφράζεται σε χιλιοϊσοδύναμα ανά μονάδα βάρους (Φώσκολος, 1998). Στη συνέχεια και αφού απομακρυνθεί η περίσσεια ιόντων  $\text{NH}_4^+$ , αποστάζεται το  $\text{NH}_4^+$  που προσροφήθηκε από το έδαφος με τη βοήθεια συσκευής Kjeldahl και η αμμωνία που εκλύεται ογκομετρείται με τη βοήθεια  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 6.6

### 5.2.7. Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Η ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X προσδιορίζονται οι γωνίες και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-X πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων των διαφόρων ορυκτών. Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών (Κωστάκης 1999).

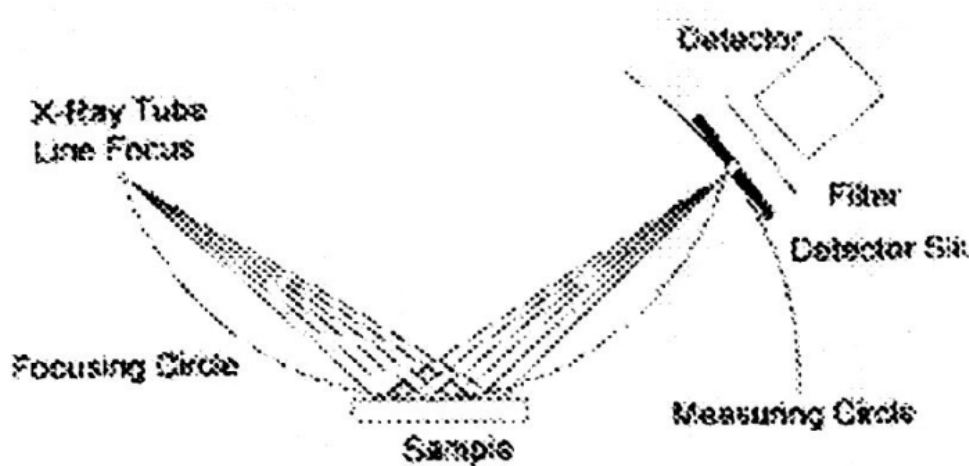
Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D-500 Siemens του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το όργανο αυτό αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες.

- Τη λυχνία ακτίνων-X. Οι ακτίνες-X παράγονται σε σωλήνες υψηλού κενού. Στο συγκεκριμένο περιθλασίμετρο, θερμαίνεται μεταλλικό νήμα W, το οποίο βρίσκεται στο εσωτερικό ενός σωλήνα ακτίνων-X και το οποίο απελευθερώνει ηλεκτρόνια, λειτουργώντας ως κάθοδος. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και προσπίπτουν, με διαφορά δυναμικού στην άνοδο, (Cu, Fe) η οποία εκπέμπει ακτίνες-X του στοιχείου της ανόδου.
- Τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης. Εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος του σωλήνα παραγωγής ακτίνων-X και της ανόδου (Cu, Fe, Co, κ.τ.λ.).
- Τον απარიθμητή ακτίνων-X ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta / \text{min}$  και το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή

ταχύτητα  $\theta/\text{min}$ , ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή.

- Το γωνιόμετρο.
- Την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Τη μονάδα του υπολογιστή ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση των δειγμάτων.

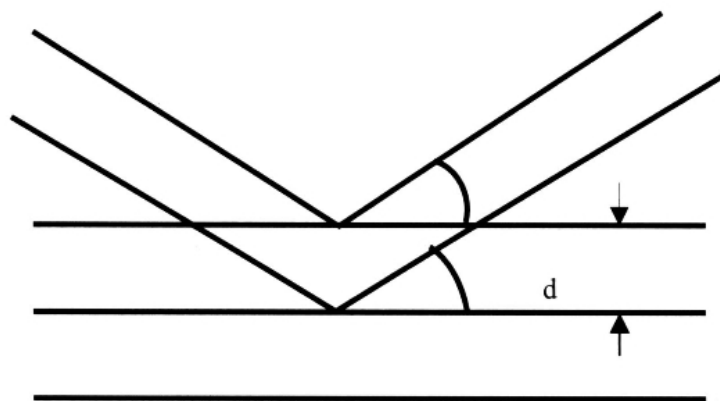
Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Το δείγμα το κατανέμουμε έτσι ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το παρασκευάσμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου του περιθλασίμετρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου (σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2 Περιθλασίμετρο που βασίζεται στην γεωμετρία Bragg - Brentano

Η γεωμετρία που χρησιμοποιείται βασίζεται στην παραεστίαση τύπου Bragg - Brentano, η οποία βασίζεται στο ότι, η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν ακτίνες-X προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (σχήμα 5.3) Οι προσπίπτουσες ακτίνες-X διαπερνούν ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων, οπότε λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτινών. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτινών είναι ανάλογη της απόστασης  $d$  μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας πρόσπτωσης  $\theta$ . Αν  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X και  $n$  η τάξη της ανάκλασης, τότε για κάθε ανάκλαση ισχύει η σχέση του Bragg:  $\lambda = d/n2\sin\theta$

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των ανακλώμενων ακτινών για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών.



Σχήμα 5.3 Περίθλαση ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg.

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων ελέγχου πραγματοποιήθηκε περιθλασιμετρία ακτίνων-X στα κλάσματα  $-1 + 0.425$ ,  $-0.425 + 0.250$ ,  $-0.250 + 0.180$ ,  $-0.180 + 0.075$ ,  $0.075 + 0.063$  και  $< 0,063$  mm ποσότητα των οποίων λειοτριβήθηκε στον αχάτη. Οι μετρήσεις έγιναν με λυχνία Cu και  $2\theta$   $5^{\circ}$ - $70^{\circ}$ . Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα των παραπάνω μετρήσεων δίνονται στην παράγραφο 6.5 και τα υπόλοιπα παρατίθενται στο παράρτημα.

Περιθλασιμετρία ακτίνων-X πραγματοποιήθηκε και για την εύρεση της περιεκτικότητας σε άμορφο υλικό των δειγμάτων ελέγχου. Για τις μετρήσεις αυτές λειοτριβήθηκε ποσότητα του μέσου δείγματος από κάθε περιοχή μαζί με κορουνδίο που προστέθηκε σε ποσοστό 20% προκειμένου να λειτουργήσει σαν εσωτερικό πρότυπο αναφοράς.

Για την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε λογισμικό της εταιρίας Socabim, “DiffraC plus” και η βάση δεδομένων Powder Diffraction File (PDF). Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld (πρόγραμμα Autoquan). Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των βασικών αρχών της μεθόδου Rietveld.



Τα τελευταία είκοσι χρόνια δύο γεγονότα έκαναν δυνατή τη μελέτη και επίλυση κρυσταλλικής δομής με μετρήσεις κόνεως:

α) Η κατασκευή αυτόματων περιθλασιμέτρων κόνεως με ηλεκτρονικούς υπολογιστές, που επιτρέπουν γρήγορες και καλές μετρήσεις.

β) Η χρήση της μεθόδου Rietveld, η οποία δεν είναι μέθοδος άμεσης επίλυσης κρυσταλλικής δομής αλλά εκλέπτυνσής της.

Βασική αρχή της μεθόδου Rietveld είναι ότι κάθε σημείο μέτρησης ( $\Delta 2\theta$ ) είναι μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Με αυτή την αρχή το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης ανακλάσεων λύνεται και δεν αποτελεί ιδιαίτερη δυσκολία. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για κάθε σημείο ( $\Delta 2\theta$ ) υπολογίζεται μία ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο γωνιόγραμμα, με βάση ένα μοντέλο δομής, ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικά μετρημένο γωνιόγραμμα περίθλασης ακτίνων-X.

Τα πλεονεκτήματα της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld είναι τα ακόλουθα:

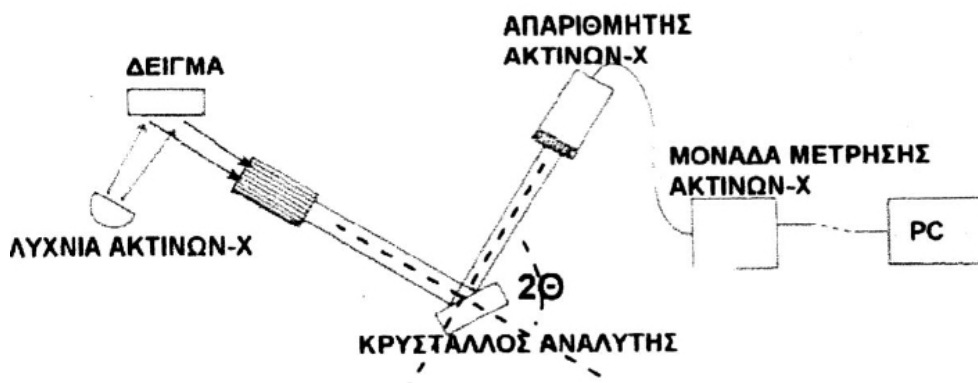
- Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση γίνεται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στον πραγματικό χημισμό, τις σταθερές πλέγματος, το εύρος των ανακλάσεων και λοιπών σταθερών κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- Η αλληλοκάλυψη ανακλάσεων των διαφόρων φάσεων δεν παίζει κανένα ρόλο, αφού επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου.
- Χρησιμοποιείται όλο το γωνιόγραμμα, άρα όλες οι ανακλάσεις, και όχι μεμονωμένες όπως στην περίπτωση της κλασσικής ποσοτικής ανάλυσης.
- Προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπ' όψιν και επιλύονται.

Σήμερα η καλύτερη ποσοτική ανάλυση γίνεται με τη μέθοδο Rietveld διότι δίνει τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί αρκετά καλές γνώσεις κρυσταλλογραφίας και τη γνώση των κρυσταλλικών δομών των φάσεων που θα αναλυθούν (Περδικάτης, 2003).

### 5.2.8. Φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF)

Η φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού, είναι μια από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους γεωλογικού υλικού, η οποία μπορεί να δώσει τη στοιχειακή σύσταση ενός στερεού, χωρίς χημικές επεξεργασίες και διαλυτοποιήσεις αυτού, αντικαθιστώντας έτσι, την κλασσική υδροχημική ανάλυση (Περδικάτης, Πεντάρη). Η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική και το δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιπλέον αναλύσεις.

Στη μέθοδο αυτή μελετάται το χαρακτηριστικό φάσμα που εκπέμπουν τα στοιχεία όταν τους προσδώσουμε ενέργεια. Τα άτομα των στοιχείων διεγείρονται από ακτίνες-X υψηλής ενέργειας, με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε εσωτερικές στιβάδες να εξοστρακίζονται από τη θέση τους. Η πλήρωση των κενών αυτών θέσεων από ηλεκτρόνια από εξωτερικές στιβάδες συνδέεται με εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ακτίνων-X. Για δεδομένο χημικό στοιχείο εκπέμπονται ακτίνες-X συγκεκριμένου μοναδικού μήκους κύματος. Το φάσμα αυτής της δευτερογενούς ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα αναλύεται και μελετάται προκειμένου να γίνει χημική στοιχειακή ανάλυση.



Σχήμα 5.4 Σχηματική διάταξη φασματομέτρου ακτίνων-X

Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-X γίνεται με ειδικές λυχνίες

ακτίνων-X, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

Η ελάχιστη ενέργεια διέγερσης για εκπομπή ενός μήκους κύματος  $\lambda$  είναι

$$V_{\min}=h*c/\lambda=12,395/\lambda \text{ [KV]}$$

Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων-X είναι όμοια με αυτή του περιθλασίμετρου ακτίνων -X που αναφέρθηκε προηγούμενα. Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος πραγματοποιείται από την εξίσωση του Bragg  $n\lambda=2d\sin\theta$  όπου  $\theta$  γωνία περίθλασης,  $2d$ =ενδοκρυσταλλική απόσταση ενός μονοκρυστάλλου αναλυτή. Το δείγμα διεγείρεται και εκπέμπει ακτίνες-X των στοιχείων που το αποτελούν. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή  $2\theta$  με το γωνιόμετρο του φασματόμετρου παρατηρούμε ανακλάσεις εφ' όσον πληρούνται η εξίσωση του Bragg και ικανοποιούνται τα κριτήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω. Λύνοντας την εξίσωση του Bragg ως προς  $\lambda$  ( $2d$  = σταθερό,  $\theta$  μετράται) προσδιορίζουμε το αντίστοιχο  $\lambda$  και μέσω αυτού το χημικό στοιχείο. Η ένταση των ακτίνων-X για κάθε ανάκλαση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα.

Το  $\lambda$  που αναλύεται στο φασματόμετρο ακτίνων-X κυμαίνεται από 12 - 0,4 Å και επομένως τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν είναι από το Na ( $Z=11$ ) έως το U ( $Z=92$ ).

Προκειμένου να έχουμε τον καλύτερο δυνατό διαχωρισμό μεταξύ δύο γραμμών με συγκεκριμένο  $\Delta\lambda$  χρησιμοποιούμε διάφορους κρυστάλλους. Η σχέση  $d\theta/d\lambda=n/2d*1/\cos\theta$  δίνει τα κριτήρια επιλογής του αναλυτή κρυστάλλου για συγκεκριμένα  $\lambda$  και  $\Delta\lambda$ . Για σταθερό  $\Delta\lambda$ , όσο μικρότερο είναι το  $2d$  τόσο μεγαλύτερο είναι το  $\Delta\theta$ . Χρησιμοποιείται μια σειρά κρυστάλλων που καλύπτουν όλο το φάσμα που αναλύει το φασματόμετρο. Ο συνηθέστερος κρύσταλλος είναι το  $\text{LiF}_{(200)}$  με  $2d = 4,028\text{Å}$ .

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκε σε φασματόμετρο ακτίνων-X τύπου Siemens SRS303 το μέσο δείγμα από κάθε περιοχή. Το κάθε δείγμα λειοτριβήθηκε σε αχάτη, ζυγίστηκε ποσότητα 5g και προστέθηκε ποσότητα ρητίνης σαν συνδετικό υλικό. Στη συνέχεια διαμορφώθηκε με τη βοήθεια ειδικής πρέσας σε δισκίο. Το δείγμα βομβαρδίστηκε με ακτίνες-X λυχνίας Rh. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται

στον πίνακα 6.7.

### **5.3 Μεθοδολογία για τη μελέτη επίδρασης υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στα δείγματα**

Για τη μελέτη της σχέσης προσρόφησης φαινολών που περιέχονται στον κατσίγαρο, με την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων ελέγχου καθώς και η επίδραση του αποβλήτου αυτού στο pH την αγωγιμότητα την ορυκτολογική του σύσταση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές αναλύσεων.

Στο πρώτο είδος αναλύσεων, 100g κοσκινισμένου εδάφους  $d < 425 \text{ mm}$  από κάθε δείγμα ελέγχου αναμίχτηκαν με 100g κατσίγαρο και αφέθηκαν σε γυάλινα δοχεία, σε συνθήκες εργαστηρίου. Ο κατσίγαρος που χρησιμοποιήθηκε, πάρθηκε από ελαιουργείο τριών φάσεων. Σε τακτά χρονικά διαστήματα και για χρονικό διάστημα τριών μηνών, απομακρυνόταν ποσότητα των δειγμάτων που είχε αναμιχθεί με το απόβλητο και γινόταν μετρήσεις:

- της αγωγιμότητας
- του pH
- και των συνολικών υδατοδιαλυτών φαινολών που περιέχονταν σε υδατικό εκχύλισμα του εδάφους αυτού με χρήση της χρωματομετρική μέθοδο Folin Ciocalteau (Gutfinger 1981) με φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους.

Στη δεύτερη σειρά μετρήσεων αναμίχθηκαν επίσης 100g κοσκινισμένου δείγματος  $d < 425 \text{ mm}$  από κάθε δείγμα ελέγχου με 100g πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέος και αφέθηκαν σε γυάλινα δοχεία, σε συνθήκες εργαστηρίου. Και σε αυτήν την περίπτωση έγιναν οι μετρήσεις που αναφέρθηκαν προηγούμενα για το ίδιο χρονικό διάστημα.

Στο τρίτο είδος αναλύσεων, προστέθηκε κατσίγαρος σε ποσότητα δείγματος

ελέγχου κάθε περιοχής σε αναλογία βάρους 6:1 έτσι ώστε να διατηρείται υπερκείμενη στοιβάδα με σημαντική ποσότητα υγρού κατσίγαρου μετά την προσρόφηση πάνω από κάθε δείγμα και αφέθηκαν και αυτά σε συνθήκες εργαστηρίου. Τα μίγματα αναδεύονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, αφήνονταν σε ηρεμία και στη συνέχεια γινόταν λήψη υπερκείμενου υγρού. Τα δείγματα υγρού που πάρθηκαν χρησίμευσαν:

- για τη μέτρηση των μεταβολών των συγκεντρώσεων των στοιχείων Ca, Fe, K, Na, και τη συσχέτιση τους με την επίδραση του κατσίγαρου στα εδάφη. Οι μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων έγιναν με φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης
- τη μέτρηση του pH και του Eh του υπερκείμενου υγρού.

### **5.3.1 Φασματοφωτομετρία – Αρχή της μεθόδου – Αποκλίσεις - Σφάλματα**

Η φασματοφωτομετρία απορρόφησης είναι μια οπτική μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης και βασίζεται στην ικανότητα κάποιων ουσιών να αλληλεπιδρούν με ακτινοβολία διαφορετικών συχνοτήτων. Η ιδιότητα που μετράται είναι η απορρόφηση ακτινοβολίας από την υπό προσδιορισμό ουσία.

Όταν από διάλυμα μιας ουσίας, που απορροφά, διέρχεται μονοχρωματική ακτινοβολία, η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορρόφησης αυτής από την ουσία. Η μείωση της έντασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά και από την απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα. Η σχέση των παραπάνω εκφράζονται από το νόμο των Lambert-Beer που είναι πιο γνωστός σαν νόμος του Beer:

$$A = \log I_0 / I = -\log T = \epsilon bc \quad (5.1)$$

Όπου A= απορρόφηση

$I_0$  = ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

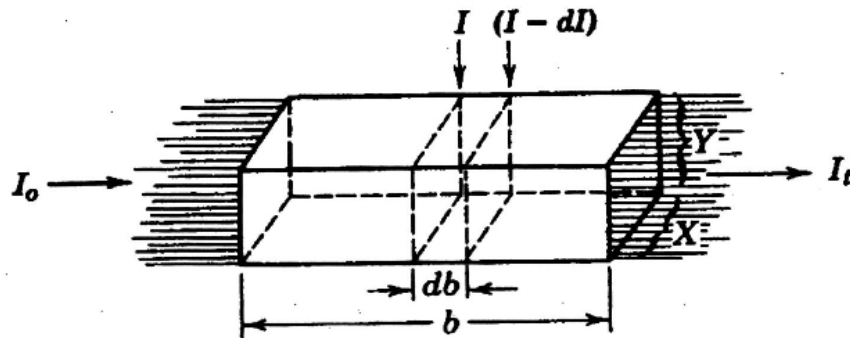
$I_t$  = ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διόδο από το διάλυμα

T = διαπερατότητα

$b$  = απόσταση που διανύει μέσα στο διάλυμα η δέσμη της ακτινοβολίας (αναφέρεται και ως εσωτερικό πάχος κυψελίδας)

$\epsilon$  = μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

$c$  = συγκέντρωση της ουσίας σε moles/L.



Σχήμα 5.5 Η απορρόφηση ακτινοβολίας  $I_0$

Ο νόμος του Beer προκύπτει ως εξής: Αν υποθεθεί ότι η ένταση της ακτινοβολίας προσπίπτει στο δείγμα που φαίνεται στο παραπάνω σχήμα είναι  $I_0$  και  $dI$  η ελάττωση της έντασης σ' ένα απείρως μικρό στρώμα  $db$  (σχήμα 5.5). Η απορρόφηση της ακτινοβολίας οφείλεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη και επομένως θα είναι ανάλογη των φωτονίων της ακτινοβολίας  $I$  και των σωματιδίων  $N$  της ουσίας που απορροφά. Δηλαδή:  $dI = KNL$

Ο αριθμός των σωματιδίων είναι  $N = 6,02 \cdot 10^{20}$  σωματίδια/mole ( $c$  mmole/ml)( $db \cdot X \cdot Y$  ml)

Όπου  $c$  η συγκέντρωση σε moles/L και  $X, Y$  όπως φαίνονται στο σχήμα. Αφού τα  $X, Y$  είναι σταθερά. Προκύπτει  $dI = -kcI db$

Τα  $K, k$  είναι σταθερές αναλογίας, το αρνητικό πρόσημο εισάγεται επειδή η ένταση μειώνεται καθώς αυξάνει το  $db$ .

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει

$$\ln I_t / I_0 = -kbc \text{ ή}$$

$$2,303 \log I_t / I_0 = -kbc \text{ επομένως}$$

$$\log I_t/I_0 = -\epsilon bc$$

Ο όρος  $I_t/I_0$  ορίζεται σαν διαπερατότητα  $T$  και το  $-\log I_t/I_0$  είναι η απορρόφηση  $A$ .

Ο νόμος του Beer όπως δίνεται από την εξίσωση 5.1 δεν είναι απ' ευθείας εφαρμόσιμος στη χημική ανάλυση, γιατί είναι πρακτικά αδύνατη η μέτρηση των  $I_t$   $I_0$ , επειδή το διάλυμα είναι μέσα σε κυψελίδα, τα τοιχώματα της οποίας προκαλούν ελάττωση της ισχύς της ακτινοβολίας, λόγω ανάκλασης ή απορρόφησης. Γι αυτό στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της διερχόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με την ισχύ της διερχόμενης ακτινοβολίας από ένα τυφλό διάλυμα.

Στην πράξη επομένως, δεν υπολογίζεται η συγκέντρωση κατευθείαν από τον νόμο του Beer μετρώντας τα  $A$ ,  $b$  και βρίσκοντας το  $\epsilon$  από τη βιβλιογραφία, όπως είναι δυνατόν, αλλά χρησιμοποιείται καμπύλη αναφοράς. Αυτό γιατί, λαμβάνονται διάφορες τιμές για το  $\epsilon$  από τα διάφορα φασματοφωτόμετρα, επειδή ποικίλει ο βαθμός μονοχρωματικότητας της χρησιμοποιούμενης δέσμης σ' αυτά, αλλά και επειδή για το ίδιο φασματοφωτόμετρο και για το ίδιο μήκος κύματος, οι τιμές του  $\epsilon$  που λαμβάνονται, είναι δυνατόν να εξαρτώνται από το εύρος της σχισμής. Για αυτό στην πράξη, χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς.

Η σταθερά αναλογίας  $\epsilon$  εξαρτάται από το μήκος κύματος, το διαλύτη, τη μοριακή δομή ουσίας που απορροφά και σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία. Αποτελεί δε, μια εντατική ιδιότητα της ουσίας, σε αντίθεση με την απορρόφηση  $A$ , η οποία είναι μια εκτατική ιδιότητα ενός διαλύματος και για αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και τις διαστάσεις της κυψελίδας. Η καμπύλη αναφοράς που λαμβάνεται από την απεικόνιση της απορρόφησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση, είναι μια ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων.

Ο νόμος του Beer προϋποθέτει ότι

- ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της διαλυμένης ουσίας, είναι η απορρόφηση,
- η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική,
- η απορρόφηση πραγματοποιείται σε ένα όγκο ομοιόμορφης διατομής και
- ότι τα απορροφούμενα σωματίδια, δρουν μεταξύ τους ανεξάρτητα από τον

αριθμό και το είδος τους. Έτσι, στην περίπτωση μίγματος, ο νόμος του Beer, εκφράζεται από τη σχέση

$$A_{ολ} = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad (5.2)$$

Όπου  $A_{ολ}$  είναι η ολική απορρόφηση του μίγματος και  $A_1, A_2 \dots A_n$  οι επί μέρους απορροφήσεις των απορροφούντων συστατικών 1,2.. n. Η εξίσωση αποτελεί τη βάση για την ποσοτική ανάλυση μίγματος ουσιών.

#### *Αποκλίσεις από το νόμο του Beer*

Η γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης  $A$  και μήκους διαδρομής  $b$  για δεδομένη συγκέντρωση  $c$ , αποτελεί κανόνα χωρίς εξαιρέσεις. Αντίθετα, σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμική σχέση μεταξύ  $A$  και  $c$ . Μερικές από αυτές τις αποκλίσεις είναι πραγματικές και καθορίζουν τους πραγματικούς περιορισμούς κατά τη χρήση του νόμου του Beer και τις συναντάμε σε συστήματα που η συγκέντρωση των απορροφούντων χημικών ειδών είναι τόσο μεγάλη, ώστε ο δείκτης διάθλασης της απορροφούμενης ακτινοβολίας να μεταβάλλεται, ενώ άλλες είναι φαινομενικές και οφείλονται είτε σε χημικούς παράγοντες όπως για παράδειγμα αν το χημικό είδος που απορροφά συμμετέχει σε μια χημική ισορροπία, είτε στα χρησιμοποιούμενα όργανα και τον τρόπο διεξαγωγής των μετρήσεων. Οι τυχαίες μεταβολές στα όργανα που προκαλούν προφανείς αποκλίσεις είναι ακτινοβολία διαρροής που φτάνει στον ανιχνευτή, μεταβολές στην ευαισθησία του ανιχνευτή και διακυμάνσεις έντασης της πηγής ακτινοβολίας και του συστήματος ενίσχυσης του ανιχνευτή.

#### *Σφάλματα φασματοφωτομετρίας*

Οι συνηθέστερες πηγές σφαλμάτων μπορεί να προκύψουν από

- τα όργανα
- κακό χειρισμό οργάνων
- ακαθαρσίες
- παρεμποδίζουσες ουσίες που απορροφούν
- χημικές παρεμποδίσεις



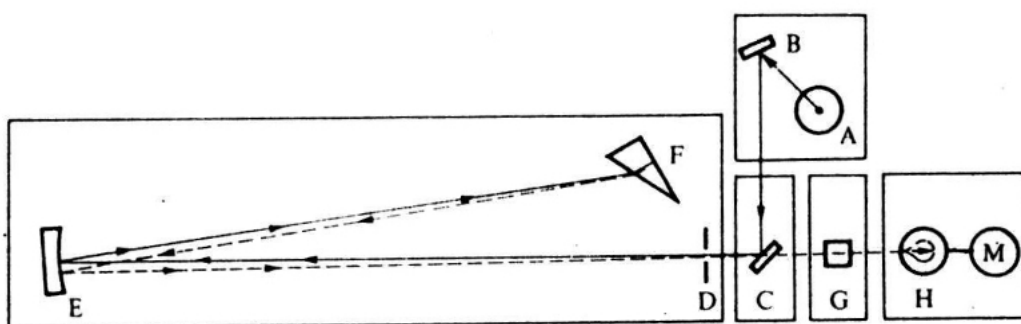
*Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου είναι:*

- Μια σταθερή πηγή ακτινοβολίας
- Ένα σύστημα φακών, καθρεφτών και σχισμών που ορίζουν και ευθυγραμμίζουν τη δέσμη
- Ένας μονοχρωμάτορας
- Μια διάταξη εισαγωγής του δείγματος ώστε να αλληλεπιδράσει με το δείγμα (διαφανής κυψελίδα)
- Ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας και
- Ένα σύστημα μέτρησης το οποίο συνήθως περιλαμβάνει ενισχυτή σήματος και όργανο ανάγνωσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους τύπου Spectronic 20D της Milton Roy Company του εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης για τον προσδιορισμό της συνολικής ποσότητας πολυφαινολών υδατικό εκχύλισμα του εδάφους κάθε περιοχής. Το συγκεκριμένο όργανο είναι φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης, του οποίου η λειτουργία σε γενικές γραμμές, περιγράφεται στη συνέχεια.

#### *Λειτουργία φασματοφωτόμετρων απλής δέσμης*

Ένα σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου απλής δέσμης είναι αυτό που ακολουθεί



Σχήμα 5.6 Σχηματική παράσταση λειτουργίας φασματοφωτόμετρου απλής δέσμης.

Το φως που εκπέμπεται από την πηγή Α εστιάζεται από τους φακούς συγκέντρωσης Β και C στη χαμηλότερη σχισμή εισόδου D. Η ακτινοβολία πέφτει πάνω στο φακό E που την κάνει παράλληλη και αντικατοπτρίζεται στο πρίσμα F. Το φως

αντανακλάται πίσω επιτυγχάνοντας μέσω του πρίσματος μεγαλύτερη διάθλαση και ακολουθεί την αντίστροφη πορεία. Ο φακός Ε εστιάζει το φάσμα στα πλαϊνά τοιχώματα της D και το φως με το επιλεγμένο μήκος κύματος από το πρίσμα, περνά από την επάνω σχισμή (σχισμή εξόδου) του D. Στη συνέχεια περνά από την κυψελίδα με το δείγμα G και καταλήγει στο φωτοκύτταρο Η. Η απόκριση του Η ενισχύεται και καταγράφεται στο μετρητή Μ.

Η μέθοδος απλής δέσμης χρειάζεται σταθερότητα, καλής ποιότητας πηγή, ανιχνευτή και ενισχυτή για μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας. Δεν πρέπει να υπάρχουν διακυμάνσεις στις παραμέτρους του οργάνου μεταξύ του χρόνου βαθμολόγησης με το τυφλό 100% και του προσδιορισμού της διαπερατότητας του δείγματος.

### Χημική ανάλυση φαινολών

Στην παρούσα εργασία για την παραλαβή των υδατοδιαλυτών φαινολών που βρίσκονται στο έδαφος μετά την ανάμιξη του με τον κατσίγαρο, ποσότητα δείγματος εδάφους αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1/25 (w/v), αναδεύτηκε με τη βοήθεια υπερήχων για μιάμιση ώρα και στη συνέχεια το υγρό διαχωρίστηκε από το στερεό με τη βοήθεια φυγόκεντρου. Το εκχύλισμα φυλάχτηκε στους  $-25^{\circ}\text{C}$  μέχρι να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση με τη μέθοδο Folin η οποία περιγράφεται στη συνέχεια.

#### *Προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών σε υδατικό διάλυμα*

Για τη μέτρηση της συνολικής ποσότητας των πολυφαινολών που περιέχονται στο εκχύλισμα χρησιμοποιήθηκε η χρωματομετρική μέθοδο Folin-Ciocalteu. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω: Σε ογκομετρική φιάλη των 10ml, προστίθενται αρχικά μερικές σταγόνες απιονισμένου νερού και στη συνέχεια κατάλληλης ποσότητας εκχυλίσματος, ανάλογα με την αναμενόμενη περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε πολυφαινόλες. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη 0,25ml αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu. Μετά από 3 λεπτά, προστίθεται 1 ml κορεσμένου  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (περίπου 35% w/v). Το περιεχόμενο ανακινείται και προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τον όγκο της φιάλης. Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu έχει μπλε χρώμα

και ανάγεται, οξειδώνοντας τις πολυφαινόλες. Καθώς ανάγεται, εξασθενεί το μπλε χρώμα. Η εξασθένιση του χρώματος, μετράται μετά από μια ώρα από την προσθήκη του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στα 725 nm σε φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους ως προς ένα τυφλό δείγμα. Για την καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα γαλλικού οξέος σε συγκεντρώσεις 0-100  $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ .

### **5.2.2.Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Φ.Α.Α.Α)**

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ανήκει και αυτή στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης και βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα του υπό προσδιορισμό στοιχείου, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η μέθοδος θεμελιώθηκε το 1955 από τον Walsh και χρησιμοποιείται ευρέως στον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μεταλλοιδόντων.

Κατά τον προσδιορισμό με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης πραγματοποιούνται δύο διαδικασίες. Αρχικά ατομοποιείται το υπό εξέταση στοιχείο και ακολουθεί διέγερση των παραγόμενων ατόμων. Η διέγερση επιτυγχάνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη. Όταν ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος διέλθει μέσα από τα άτομα του μεταλλοιδόντος, μέρος της απορροφάται, ενώ τα άτομα διεγείρονται.

Η παρατηρούμενη απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μεταλλοιδόντος και ακολουθεί το νόμο των των Lambert-Beer ο οποίος αναλύθηκε σε προηγούμενη παράγραφο:

$$A = \log I_0/I = -\log T = \epsilon bc$$

Όπου  $A$  = απορρόφηση

$I_0$  = η ένταση της προσπίπτουσας από τη φλόγα ακτινοβολίας

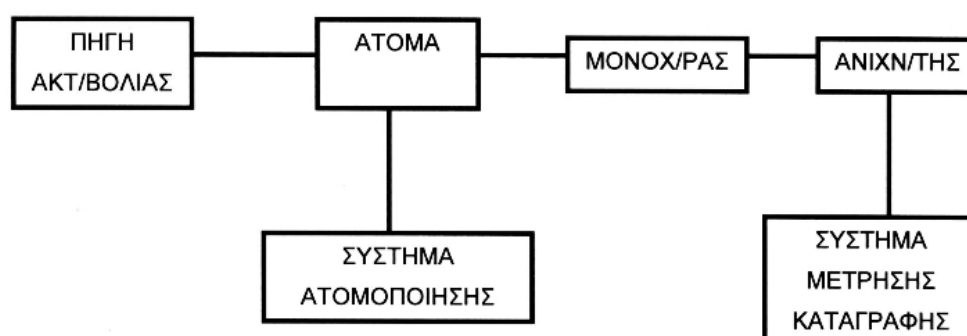
$I$  = η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διόδο από τη φλόγα

$T$  = διαπερατότητα

$b$  = απόσταση που διανύθηκε μέσα στη φλόγα (η φλόγα επιτελεί και το ρόλο κυψελίδας)

$\epsilon$  = μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

$c$  = συγκέντρωση της ουσίας σε moles/L.



Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης οι χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας είναι ειδικές για κάθε στοιχείο που μετράται. Με τον τρόπο αυτό δεν υπάρχουν προβλήματα επικάλυψης των φασματικών ζωνών.

Όταν ένα διάλυμα του δείγματος για ανάλυση εισάγεται στη φλόγα σαν αεροζόλ, γίνεται μια σειρά από διεργασίες. Το αρχικό βήμα είναι η εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας λεπτά σωματίδια άλατος αιωρούμενα στη φλόγα. Αυτά τα σωματίδια αεριοποιούνται και μέρος ή όλος ο παραγόμενος ατμός διίσταται σε άτομα, δηλαδή ατομοποιείται. Μερικά άτομα διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες και φθάνουν σε μια ενεργειακή κατάσταση στην οποία εκπέμπουν ακτινοβολία. Η διέγερση των ατόμων οφείλεται μερικώς στην απευθείας επίδραση της θερμότητας που παράγεται από τη φλόγα και μερικώς στη χημική αναγωγή των χημικών ειδών που υπάρχουν στη φλόγα.

Μια δυσκολία που δημιουργείται οφείλεται στον ιονισμό των ατόμων στη φλόγα. Τα αλκαλικά μέταλλα έχουν χαμηλό δυναμικό ιονισμού και ιονίζονται εύκολα στη φλόγα. Αφού τα ιονικά φάσματα διαφέρουν από τα ατομικά, πρέπει ο βαθμός ιονισμού να διατηρείται όσο το δυνατόν χαμηλότερος, ώστε να είναι αμελητέος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με χρήση φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας, είτε με προσθήκη

περίσσειας ενός ευκολότερα ιονιζόμενου μετάλλου. Το τελευταίο παράγει μια υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη φλόγα, κι έτσι καταστέλλεται ο ιονισμός του αρχικού μετάλλου.

Το στάδιο της ατομοποίησης είναι το σημαντικότερο και η διαδικασία που ακολουθείται έχει δραστικές επιδράσεις στην ακρίβεια και την ευαισθησία της μεθόδου. Ανάλογα με το μέσο ατομοποίησης, η μέθοδος διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες.

- τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ΦΑΑΦ), όπου η ατομοποίηση γίνεται με φλόγα,
- την ηλεκτροθερμική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (ΗΦΑΑ) όπου χρησιμοποιείται ειδικός κλίβανος από γραφίτη που θερμαίνεται ηλεκτρικά,
- τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης υδριδίων (ΦΑΑΥ) όπου αρχικά τα ιόντα του μετάλλου ανάγονται προς πτητικά υδρίδια, τα οποία μεταφέρονται στο χώρο θέρμανσης, διασπώνται και μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση και
- τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών, που εφαρμόζεται στον προσδιορισμό του Hg και στηρίζεται στην αναγωγή των ιόντων προς το μέταλλο, που στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πτητικό και μεταφέρεται στο χώρο, όπου μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση.

Οι δύο τελευταίες τεχνικές παρέχουν τη δυνατότητα προσδιορισμού Hg και στοιχείων που σχηματίζουν υδρίδια, με πολύ καλή ευαισθησία. Οι δύο πρώτες όμως είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η ΦΑΑΦ χρησιμοποιήθηκε πάρα πολύ στις δεκαετίες του 60 και του 70 και παρά το ότι σήμερα έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι μέθοδοι που παρέχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για πολλά στοιχεία, χρησιμοποιείται ευρύτατα για προσδιορισμούς ρουτίνας.

Για τις χημικές αναλύσεις αυτής της εργασίας, εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Η προετοιμασία των δειγμάτων που ακολουθήθηκε ήταν η ακόλουθη: Ζυγίστηκε μέσα σε χωνευτήρια ποσότητα κατσίγαρου που είχε ληφθεί σύμφωνα με την περιγραφή που έγινε στην παράγραφο 5.3, περίπου 10 g με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων, ξηράνθηκε και αποτεφρώθηκε στους 550°C για 4 h για

την απομάκρυνση της οργανικής ουσίας. Στη συνέχεια έγινε διαλυτοποίηση με HCl 18% κ.β. και τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 250 l όπου και έγιναν αραιώσεις μέχρι τελικού όγκου. Ποσότητα από αυτά τα διαλύματα μεταφέρθηκε σε άλλες ογκομετρικές φιάλες και έγιναν οι απαραίτητες αραιώσεις σύμφωνα με τις αναμενόμενες τιμές στις συγκεντρώσεις των μετρούμενων μετάλλων, προστέθηκε Cs το οποίο είναι ένα εύκολα ιονιζόμενο μέταλλο και έγιναν οι μετρήσεις για τα στοιχεία Na, K, Ca. Η μέτρηση για το Fe έγινε στα διαλύματα που προέκυψαν από την αρχική αραιώση και στα οποία δεν είχε προστεθεί Cs.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του προηγούμενου κεφαλαίου, τα δείγματα αυτά ξηράνθηκαν στους 75° C για 72 h, κοσκινίστηκαν και το κλάσμα  $d < 425 \mu\text{m}$  χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν έχουν αναλυθεί στο κεφάλαιο 5 τόσο στις γενικές αρχές τους όσο και σε επίπεδο εφαρμογής στη συγκεκριμένη εργασία.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των δειγμάτων και πιο συγκεκριμένα προσδιορισμό απώλειας πύρωσης, προσδιορισμό συνολικού και οργανικού C προσδιορισμό του διαγράμματος κοκκομετρίας μέτρηση pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) ορυκτολογική ανάλυση (X-ray diffraction) για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης, καθώς και για την εύρεση του ποσοστού άμορφου υλικού χημική ανάλυση (XRF)

Στη συνέχεια το δείγμα από τη Σαρακίνα θα συμβολίζεται SAR, το δείγμα από τις Βασιλειές VAS και το δείγμα από τον Πλάτανο PLA.

#### 6.1 Απώλεια πύρωσης – Αποτελέσματα

Κατά τη διαδικασία απώλειας πύρωσης παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ποσοστιαία απώλεια από το δείγμα VAS και μικρότερη από το δείγμα SAR γεγονός που συμφωνεί με την υπόθεση που διατυπώθηκε κατά την περιγραφή των δειγμάτων στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο ότι το δείγμα VAS περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστίτη και το SAR το μικρότερο. Ανάλογα είναι και τα αποτελέσματα για την εύρεση του συνολικού άνθρακα των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

<b>Δείγμα</b>	<b>SAR</b>	<b>VAS</b>	<b>PLA</b>
<b>Απώλεια πύρωσης %</b>	5,8	16,7	7,7

Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης

## 6.2 Προσδιορισμός άνθρακα – αποτελέσματα

<b>Δείγμα</b>	<b>SAR</b>	<b>VAS</b>	<b>PLA</b>
% ποσοστό <b>συνολικού άνθρακα</b> στο αρχικό δείγμα	1,30	3,88	1,01
% ποσοστό <b>οργανικού άνθρακα</b> ανηγμένο στο αρχικό δείγμα	1,12	0,21	0,42

Πίνακας 6.2 Περιεκτικότητες δειγμάτων ελέγχου σε συνολικό και οργανικό άνθρακα.

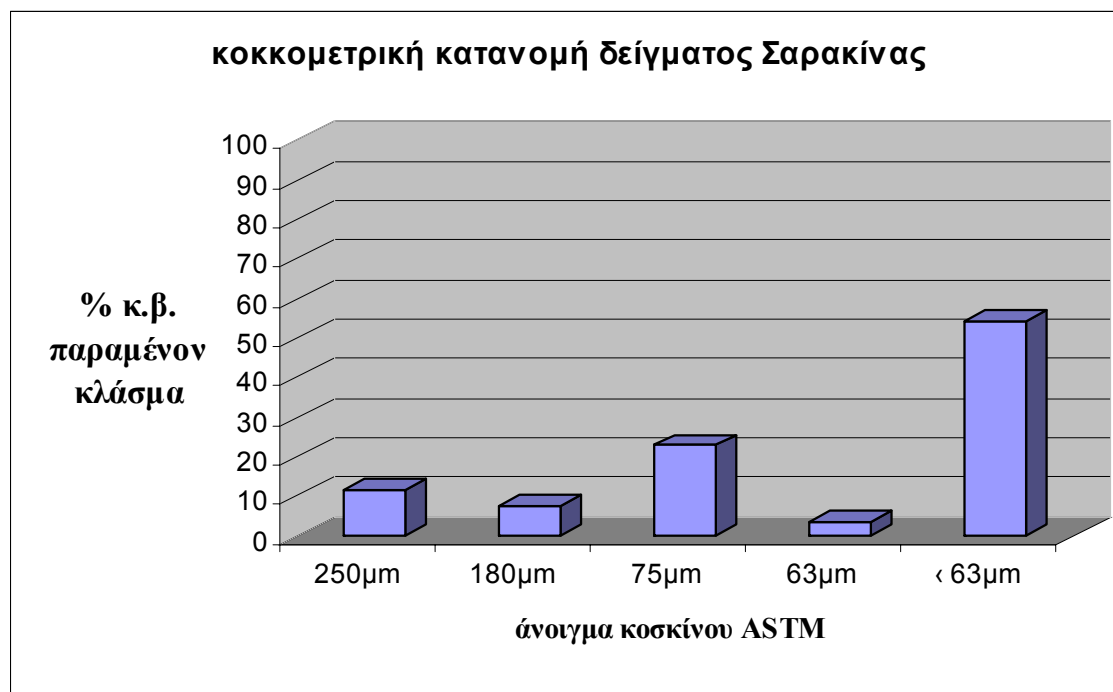


### 6.3 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων με τη μέθοδο των κοσκίνων

#### 6.3.1 Κοκκομετρική κατανομή του δείγματος SAR

ΑΝΟΙΓΜΑ ΚΟΣΚΙΝΟΥ ASTM	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΟΣΚΙΝΟΥ(g)	ΒΑΡΟΣ ΚΟΣΚΙΝΟΥ + ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ(g)	ΒΑΡΟΣ ΠΑΡΑΜΕΝΟΝΤΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	% ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ κ.β.
250μm	333,9	338,2	4,3	11,6
180μm	323,3	326,1	2,8	7,5
75μm	306,3	314,8	8,5	22,9
63μm	311,9	313,2	1,3	3,5
< 63μm	347,0	367,2	20,2	54,4
Σύνολο			37,1	100,0

Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής του δείγματος από τη Σαρακίνα (SAR)

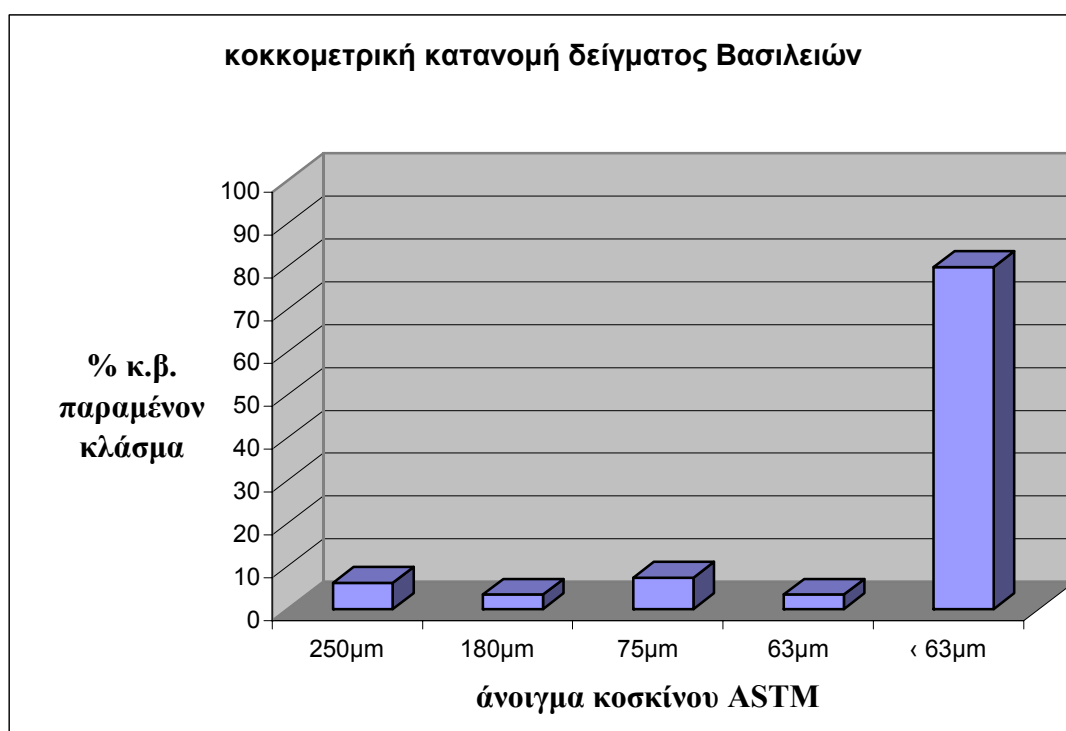


Σχήμα 6.1 Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής του δείγματος SAR

### 6.3.2 Κοκκομετρική κατανομή του δείγματος VAS

ΑΝΟΙΓΜΑ ΚΟΣΚΙΝΟΥ ASTM	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΟΣΚΙΝΟΥ(gr)	ΒΑΡΟΣ ΚΟΣΚΙΝΟΥ + ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ(gr)	ΒΑΡΟΣ ΠΑΡΑΜΕΝΟΝΤΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (gr)	% ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ κ.β.
250μm	333,9	335,4	1,5	2,9
180μm	323,3	323,7	0,4	0,8
75μm	306,3	308,7	2,4	4,6
63μm	311,9	312,9	1,0	1,9
< 63μm	347,0	394	47,0	89,9
Σύνολο			52,3	100,0

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής του δείγματος από τις Βασιλείες (VAS)

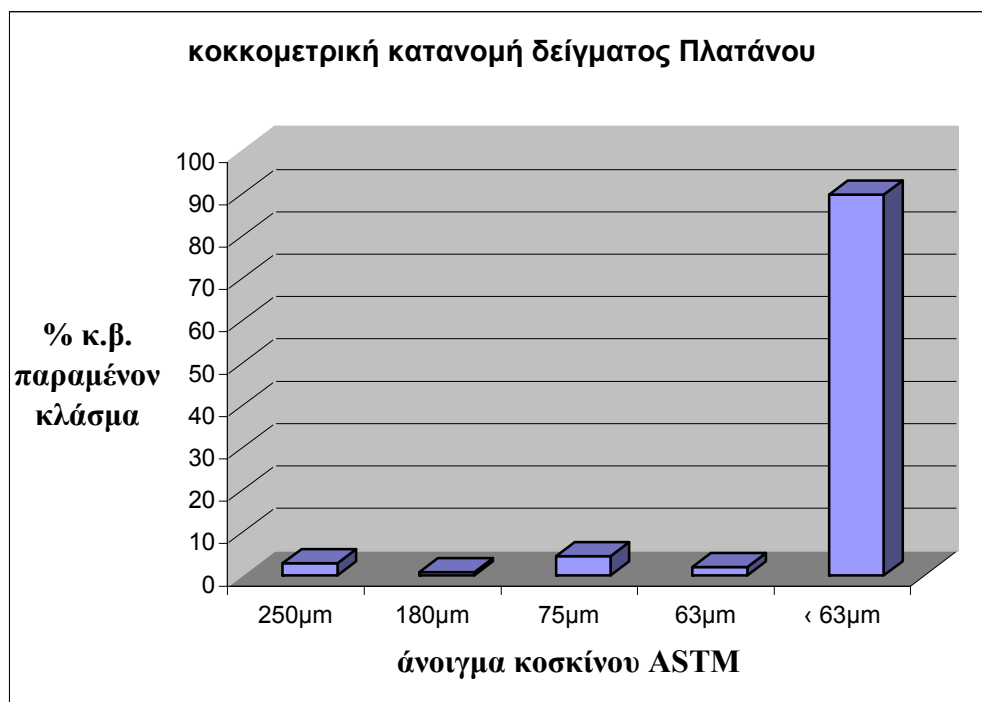


Σχήμα 6.2 Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής του δείγματος VAS

### 6.3.3 Κοκκομετρική κατανομή του δείγματος PLA

ΑΝΟΙΓΜΑ ΚΟΣΚΙΝΟΥ ASTM	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΟΣΚΙΝΟΥ(gr)	ΒΑΡΟΣ ΚΟΣΚΙΝΟΥ + ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ(gr)	ΒΑΡΟΣ ΠΑΡΑΜΕΝΟΝΤΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (gr)	% ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ κ.β.
250μm	333,9	342	8,1	6,1
180μm	323,3	327,7	4,4	3,3
75μm	306,3	316	9,7	7,3
63μm	311,9	316,4	4,5	3,4
< 63μm	347,0	452,7	105,7	79,8
Σύνολο			132,4	100,0

Πίνακας 6.5 Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής του δείγματος από τον Πλάτανο (PLA)

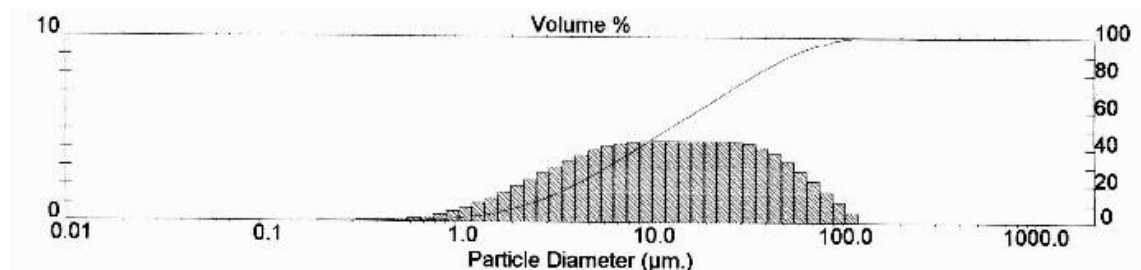


Σχήμα 6.3 Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής του δείγματος PLA

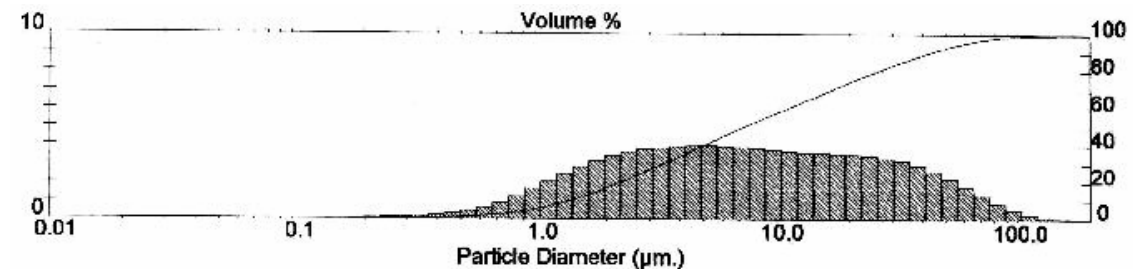
Από την παρατήρηση των σχημάτων 6.1, 6.2, 6.3 προκύπτει ότι το δείγμα PLA περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού και το SAR το μικρότερο.

### 6.3.4 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με διάθλαση ακτίνων Laser για τα κλάσματα < 63 $\mu\text{m}$ .

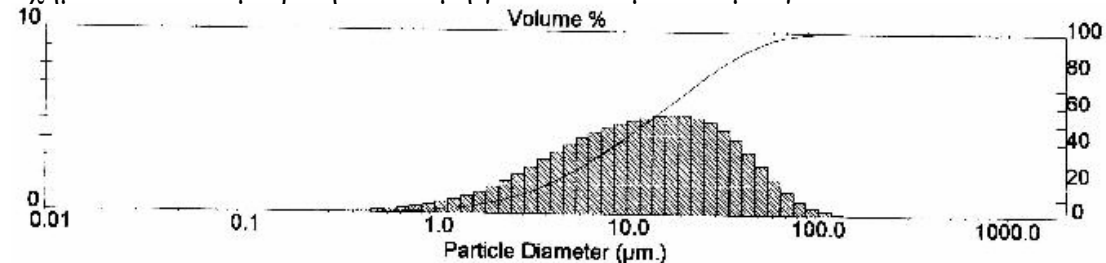
Με τη μέθοδο ακτίνων Laser προσδιορίστηκε η κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος < 63  $\mu\text{m}$  και τα αποτελέσματα δίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Στην περίπτωση των δειγμάτων SAR και VAS μόνο το 7% του κλάσματος αυτού είναι μικρότερο από 2  $\mu\text{m}$  σε αντίθεση με το δείγμα PLA όπου το ποσοστό για το ίδιο κλάσμα φθάνει περίπου το 17%. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του δείγματος PLA σε αργιλικά ορυκτά γεγονός που επιβεβαιώνεται από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X.



Σχήμα 6.4 Κοκκομετρική κατανομή για το κλάσμα < 75  $\mu\text{m}$  για το PLA.



Σχήμα 6.5 Κοκκομετρική κατανομή για το κλάσμα < 75  $\mu\text{m}$  για το SAR.



Σχήμα 6.6 Κοκκομετρική κατανομή για το κλάσμα < 75  $\mu\text{m}$  για το VAS

#### 6.4 Αποτελέσματα μέτρησης pH – αγωγιμότητας – ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

Δείγμα	SAR	VAS	PLA
Ιοντοεναλλακτική ικανότητα CEC σε meq/100g	7,3	20,6	23,6
pH	6,7	8,4	8,5
Αγωγιμότητα σε $\mu\text{S}$	234	324	155

Πίνακας 6.6 Τιμές pH, αγωγιμότητας και CEC των δειγμάτων ελέγχου.

\* Οι χαρακτηριστικές τιμές CEC για τα εδάφη είναι 5-20 meq/100g

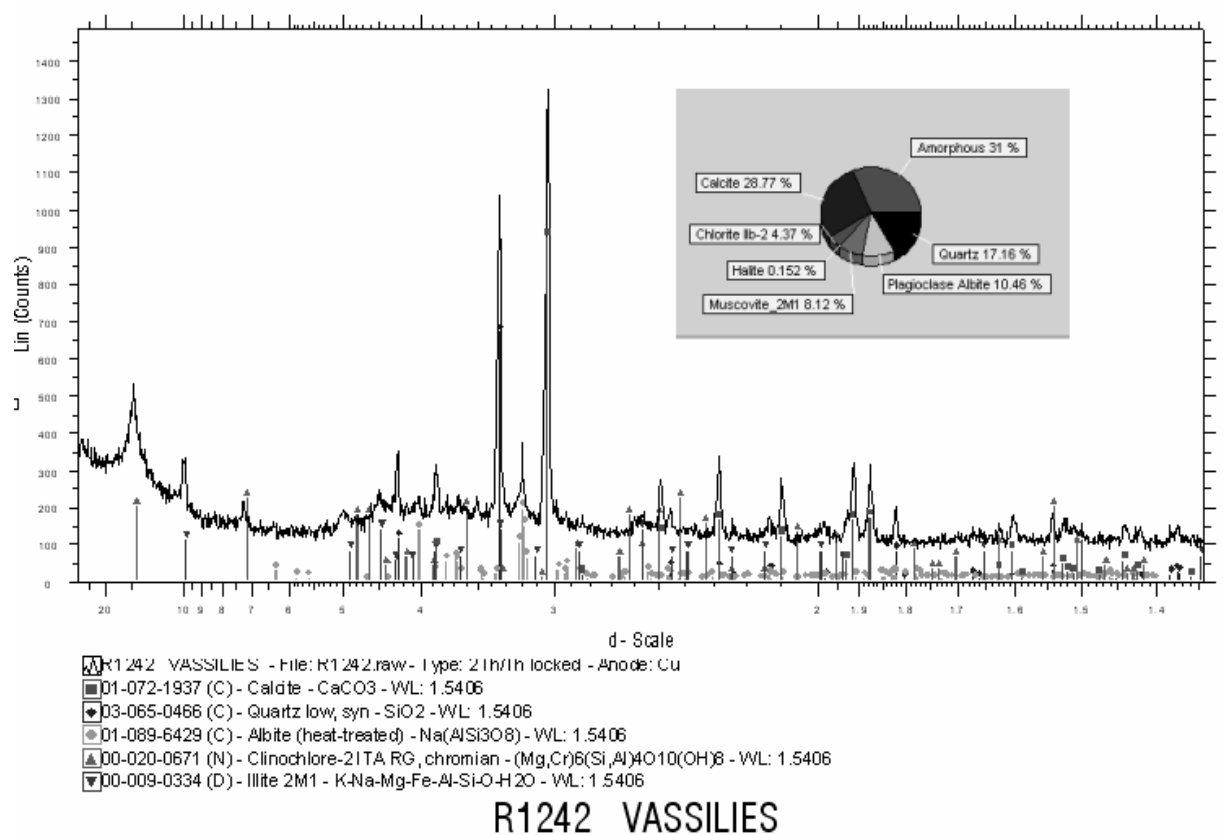
#### 6.6 Χημική ανάλυση XRF

Δείγμα	SAR	VAS	PLA
$\text{SiO}_2$	62,41	64,74	57,34
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,87	5,44	15,81
$\text{CaO}$	0,32	13,10	2,95
$\text{MgO}$	0,81	5,47	3,19
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,18	3,11	9,13
$\text{MnO}$	0,04	0,02	0,18
$\text{TiO}_2$	1,21	0,38	0,82
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,09	0,08	0,08
$\text{K}_2\text{O}$	2,51	0,91	2,91
$\text{Na}_2\text{O}$	0,85	0,80	0,56

Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων ελέγχου

## 6.5 Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2.7 η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση έγινε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Ειδικά για την ποσοστική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RIETVELD που περιγράφηκε σύντομα. Στη συνέχεια δίνονται ένα αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα VAS και πιο συγκεκριμένα έχει χρησιμοποιηθεί ποσότητα από το μέσο δείγμα με χρήση εσωτερικού προτύπου για την εύρεση της περιεκτικότητας σε άμορφο υλικό. Ακολουθεί πίνακας με την ποσοτική και ποιοτική σύσταση των τριών δειγμάτων.



Σχήμα 6.7 Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα VAS με χρήση εσωτερικού πρότυπου για την εύρεση της % περιεκτικότητας σε άμορφο υλικό

SAMPLE	Calcite %	Dolomite %	Quartz %	Mica %	Albite %	Orthoclase %	Kaolinite %	Chlorite %	Montmorillonite %	Halite %	Amorphous %
SAR	-	-	43,1	38,6	3,4	2,5	12,1	-	-	-	-
VAS	27,6	3,8	15,2	7,1	5,3	-	-	4	4	2	31,1
PLA	6,8	0,8	32,4	37,4	13,3	-	-	8,4	-	-	-

Πίνακας 6.8 Η ορυκτολογική σύσταση, όπως προέκυψε από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X

Μια σημαντική διαφορά που προκύπτει από την εξέταση του παραπάνω πίνακα είναι ότι το δείγμα VAS περιέχει πολύ υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού λόγω της ύπαρξης διατομιτών. Στην παρουσία των διατομιτών οφείλεται η μεγάλη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που παρουσιάστηκε στον πίνακα 6.6. Απαραίτητο είναι επίσης να σχολιαστούν και οι περιεκτικότητες σε μαρμαρυγία (mica). Στην περίπτωση του SAR το ποσοστό αντιστοιχεί στην πραγματικότητα σε σερίκίτη, γεγονός που εξηγεί και τη μικρή τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του δείγματος (πίνακας 6.6). Αντίθετα η σχετικά μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα του PLA συνδέεται το μεγάλο ποσοστό μαρμαρυγία που αντιστοιχεί σε ιλλίτη.

## 6.7 Επίδραση κατσίγαρου στα δείγματα ελέγχου

### 6.7.1 Μεταβολή στο pH και την αγωγιμότητα

Ο κατσίγαρος που χρησιμοποιήθηκε, προήλθε από ελαιουργείο τριών φάσεων της εταιρείας Pieralisi. Το δείγμα αυτό πάρθηκε μέσα στο χώρο του ελαιουργείου από την έξοδο του αποβλήτου αμέσως μετά την παραγωγή του και μετρήθηκαν οι τιμές για κάποια χαρακτηριστικά του 24 h αργότερα. Η ανάμιξή του με τα δείγματα έγινε επίσης 24 h μετά την παραγωγή του. Υπενθυμίζεται ότι αναμίχθηκαν 100 g από κάθε δείγμα ελέγχου με 100 g αποβλήτου.

**Αγωγιμότητα κατσίγαρου: 8,35 mS**

**pH κατσίγαρου: 5,1**

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε αιώρημα εδάφους/ νερού σε αναλογία 1: 2 αντίστοιχα. Η αγωγιμότητα, μετρήθηκε στο διήθημα του παραπάνω αιωρήματος. Στη συνέχεια δίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας των SAR, VAS, PLA πριν την ανάμιξη με τον κατσίγαρο καθώς και οι αντίστοιχες τιμές μετά την ανάμιξη ανά μήνα και για συνολικό διάστημα τριών μηνών.

pH	SAR	VAS	PLA
πριν την ανάμιξη	6,7	8,4	8,5
1 ημέρα μετά	6,2	7,3	7,2
1 μήνα μετά	6,1	7	7
2 μήνες μετά	6,2	6,9	7
3 μήνες μετά	6,1	6,9	6,9

Πίνακας 6.9 Μεταβολή του pH των δειγμάτων μετά την ανάμιξή τους με κατσίγαρο.



<b>Αγωγιμότητα <math>\mu\text{S}</math></b>	<b>SAR</b>	<b>VAS</b>	<b>PLA</b>
<b>Πριν την ανάμιξη</b>	234	1050	278
<b>1 ημέρα μετά</b>	2352	4189	2783
<b>1 μήνα μετά</b>	2228	4235	2795
<b>2 μήνες μετά</b>	2322	4196	2831
<b>3 μήνες μετά</b>	2264	4250	2882

Πίνακας 6.10 Μεταβολή αγωγιμότητας των δειγμάτων μετά την ανάμιξή τους με κατσίγαρο.

### 6.7.3 Προσρόφηση φαινολών

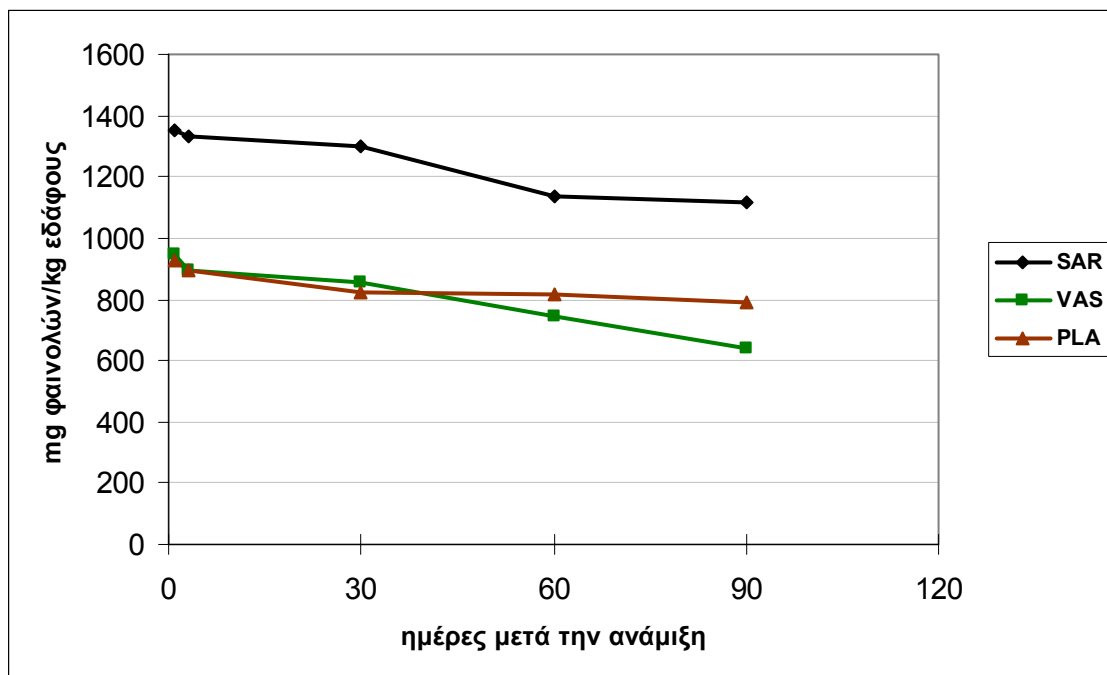
Μετά την ανάμειξη του αποβλήτου με τα δείγματα, παρατηρήθηκε (χωρίς χρήση μικροσκοπίου) ανάπτυξη μικροβιακής χλωρίδας σε όλα τα δείγματα, η οποία ήταν περισσότερο έντονη στο δείγμα SAR, πιθανόν γιατί το συγκεκριμένο δείγμα δεν απορρόφησε άμεσα τον κατσίγαρο αφήνοντας αρκετό θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Στα διαστήματα που πραγματοποιούνταν μετρήσεις για το pH και την αγωγιμότητα γινόταν και μέτρηση των συνολικών υδατοδιαλυτών φαινολών που περιέχονταν σε υδατικό εκχύλισμα του εδάφους. Υπενθυμίζεται ότι η εκχύλιση έγινε με τη βοήθεια φυγοκέντρου σε μίγμα εδάφους, νερού 1:25 (w/v) και ότι ο προσδιορισμός των φαινολών, έγινε με τη χρωματομετρική μέθοδο Folin Ciocalteu σε φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους. Στις πρώτες μετρήσεις μετά την ανάμειξη του αποβλήτου με τα δείγματα ελέγχου φάνηκε ότι το δείγμα από PLA είναι εκείνο που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι αυτής της ομάδας των χημικών ενώσεων (φαινολών). Στις επόμενες εκχυλίσεις φάνηκε ότι το δείγμα από VAS εμφανίζει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι των φαινολών ( πίνακας 6.11, σχήμα 6.8).

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί, ότι στον πίνακα και στο διάγραμμα που ακολουθούν εμφανίζονται οι ποσότητες φαινολών που εκχυλίστηκαν από ποσότητα δείγματος, επομένως, όσο μεγαλύτερο το ποσό που εκχυλίζεται, τόσο μικρότερο των ποσών αυτών που συγκρατήθηκαν.

mg φαινολών /kg δείγματος	SAR	VAS	PLA
1 ημέρα μετά	1350	949	925
3 ημέρες μετά	1332	892	896
1μήνα μετά	1297	858	823
2 μήνες μετά	1137	742	814
3 μήνες μετά	1119	639	788

Πίνακας 6.11 Πίνακας με τις ποσότητες φαινολών που εκχειρίστηκαν από εδαφικό υδατικό διάλυμα των δειγμάτων



Σχήμα 6.8 Διάγραμμα για τις ποσότητες φαινολών που εκχειρίστηκαν από εδαφικό υδατικό διάλυμα των δειγμάτων

\*Η αρχική ποσότητα φαινολών που προστέθηκε στα δείγματα ήταν 6.536 mg/kg εδάφους.

## 6.8 Επίδραση πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέος στα δείγματα ελέγχου

### 6.8.1 Μεταβολή στο pH και την αγωγιμότητα

Εργασία ανάλογη με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω έγινε και με ανάμιξη πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέος (φαινόλη) με τα δείγματα ελέγχου. Πρασκευάστηκε διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης, αναμίχθηκε με τα δείγματα, αφέθηκαν και αυτά σε συνθήκες εργαστηρίου και γινόνταν μετρήσεις στο pH, την αγωγιμότητα και στην ποσότητα γαλλικού οξέος που συγκρατείται από τα δείγματα. Όπως και προηγούμενα το pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε αιώρημα εδάφους/ νερού σε αναλογία 1: 2 αντίστοιχα και η αγωγιμότητα, μετρήθηκε στο διήθημα του παραπάνω αιωρήματος. Επίσης απομακρυνόταν ποσότητα δείγματος, αναμιγνυόταν με το νερό σε αναλογία 1/25 w/v, το αιώρημα αναδεύονταν τη βοήθεια υπερήχων για μιάμιση ώρα και στη συνέχεια το υγρό διαχωριζόταν από το στερεό με τη βοήθεια φυγόκεντρου. Στο εκχύλισμα γινόνταν μέτρηση της ποσότητας του γαλλικού οξέος με τη μέθοδο Folin.

Στη συνέχεια δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

**pH διαλύματος γαλλικού οξέος: 3,2**

<b>pH</b>	<b>SAR</b>	<b>VAS</b>	<b>PLA</b>
<b>Πριν την ανάμιξη</b>	6,7	8,4	8,5
<b>1 ημέρα μετά</b>	5,8	8,5	8,2
<b>3 ημέρες μετά</b>	5,9	8,1	8,3
<b>1 μήνα μετά</b>	6,3	8,2	8,2
<b>2 μήνες μετά</b>	6,4	8,1	8,2
<b>3 μήνες μετά</b>	6,3	8,1	8,1

Πίνακας 6.12 Μεταβολή του pH των δειγμάτων μετά την ανάμιξή τους με διάλυμα γαλλικού οξέος.

### Αγωγιμότητα γαλλικού: 225 $\mu\text{S}$

Αγωγιμότητα $\mu\text{S}$	SAR	VAS	PLA
Πριν την ανάμιξη	234	1050	278
1 ημέρα μετά	242	882	269
3 ημέρες μετά	236	851	258
1 μήνα μετά	237	878	263
2 μήνες μετά	224	871	272
3 μήνες μετά	235	889	268

Πίνακας 6.13 Μεταβολή της αγωγιμότητας των δειγμάτων μετά την ανάμιξή τους με διάλυμα γαλλικού οξέος.

Από την παρατήρηση των παραπάνω πινάκων προκύπτει ότι η επίδραση του πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέος στα δείγματα δεν ήταν η αναμενόμενη. Το pH των δειγμάτων επηρεάστηκε ελάχιστα, παρόλο που το pH του διαλύματος (3,2) ήταν μικρότερο από το pH του κατσίγαρου (5,1). Επίσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων εμφάνισε μείωση αντί για αύξηση όπως συνέβη στην περίπτωση του αποβλήτου. Η επίδραση επομένως του αποβλήτου στις ιδιότητες των δειγμάτων οφείλεται όχι μόνο στην οξύτητα του κατσίγαρου, αλλά συνολικά στα συστατικά που περιέχει. Έτσι λοιπόν μπορεί κανείς να αντιληφθεί ότι η προσομοίωση με καθαρές ουσίες απέχουν από την πραγματικότητα και για αυτό η χρήση τους για την εξαγωγή συμπερασμάτων θα πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά .

### 6.8.2 Προσρόφηση φαινολών

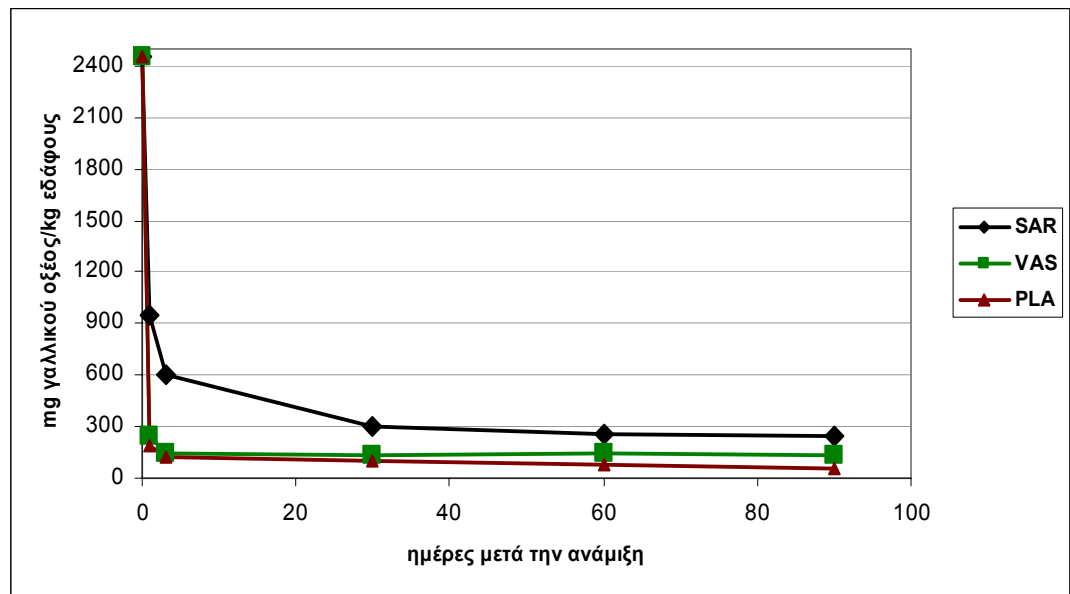
Στην περίπτωση του δείγματος VAS το εκχύλισμα κατά τη φυγοκέντριση γινόταν μπλε ίσως γιατί η φαινόλη αντιδρούσε με τους διατομίτες δίνοντας μια έγχρωμη ουσία. Άλλο γεγονός που παρατηρήθηκε ήταν ότι το γαλλικό οξύ

λειτουργούσε σαν αντικροκιδωτικό και διασπούσε τα αργιλικά συσσωματώματα του δείγματος PLA, γιατί ο διαχωρισμός του εκχυλίσματος από το στερεό ήταν ιδιαίτερα δυσχερής σε αυτήν την περίπτωση.

Στη συνέχεια δίνονται οι ποσότητες του γαλλικού οξέος που εκχυλίστηκαν από τα δείγματα. Όπως και στην περίπτωση της ανάμιξης με τον κατσίγαρο έτσι και εδώ τα δείγματα PLA, VAS παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι του SAR.

<b>mg γαλλικού οξέος /kg δείγματος</b>	<b>SAR</b>	<b>VAS</b>	<b>PLA</b>
<b>αρχική ποσότητα</b>	2460	2460	2460
<b>1 ημέρα μετά</b>	944	242,1	190,4
<b>3 ημέρες μετά</b>	607,4	148,3	125,9
<b>1μήνα μετά</b>	304,6	137,6	98,6
<b>2 μήνες μετά</b>	258,6	139,9	80,9
<b>3 μήνες μετά</b>	242,1	132,8	25,8

Πίνακας 6.14 Πίνακας με τις ποσότητες γαλλικού οξέος που εκχειλίστηκαν από εδαφικό υδατικό διάλυμα των δειγμάτων



Σχήμα 6.9 Διάγραμμα για τις ποσότητες γαλλικού οξέος που εκχυλίστηκαν από εδαφικό υδατικό διάλυμα των δειγμάτων

## 6. 9 Επίδραση κατσίγαρου στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων

Στις τελευταίες αναλύσεις που θα παρουσιαστούν όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3 προστέθηκε κατσίγαρος σε κάθε δείγμα ελέγχου με αναλογία βάρους 6:1 έτσι ώστε να διατηρείται υπερκείμενη στοιβάδα με σημαντική ποσότητα υγρού κατσίγαρου μετά την προσρόφηση πάνω από κάθε δείγμα και σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν μέτρηση του pH και του Eh του υγρού, ενώ στα ίδια διαστήματα γινόταν λήψη υπερκείμενου υγρού για τη μέτρηση των μεταβολών των συγκεντρώσεων των στοιχείων Ca, Fe, K, Na, και τη συσχέτιση τους με την επίδραση του κατσίγαρου στα πετρώματα των εδαφών.

**pH κατσίγαρου 5,1**

**Eh κατσίγαρου 106,4 mV**

Sample	pH	Eh mV	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)
Κατσίγαρος	5,1	106,4	99	6,1	167,6	3.476
VAS <sub>1</sub>	6	59,1	706,2	51,2	432,5	2.802
VAS <sub>3</sub>	6,1	58,5	738,9	15,1	399,8	3.063
VAS <sub>7</sub>	5,2	71,6	921,3	38,2	421,4	2.760
VAS <sub>28</sub>	7,3	28,2	2897,2	78,9	763,9	3.729
PLA <sub>1</sub>	5,3	83,1	548,4	35,4	164,3	2.360
PLA <sub>3</sub>	5,5	83,3	634,2	24,7	178,3	2.429
PLA <sub>7</sub>	4,9	99,5	658,9	96,6	195,1	2.605
PLA <sub>28</sub>	7,1	21,5	1788,8	98,5	240,6	3.601
SAR <sub>1</sub>	5,1	105,4	171,8	15,4	180,9	3.164
SAR <sub>3</sub>	5,1	104,7	184,7	17,4	187,4	3.258
SAR <sub>7</sub>	4,3	181,1	196,8	53,2	197,5	3.535
SAR <sub>28</sub>	4,4	178,2	217,9	539,1	255,9	4.891

Πίνακας 6.15 Μεταβολή στο pH, Eh και στις συγκεντρώσεις των Ca, Fe, K, Na στον κατσίγαρο, μετά από ανάμειξη του με έδαφος

\*Με τους δείκτες 1, 3, 7, 28 φαίνονται οι ημέρες μετά την ανάμειξη του αποβλήτου με το έδαφος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα που παρατέθηκαν στο κεφάλαιο 6 φάνηκε ότι το pH των δειγμάτων με το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστίτη (VAS, PLA) επηρεάζεται περισσότερο από την προσθήκη κατσίγαρου και διαλύματος γαλλικού οξέος. Η αγωγιμότητα των δειγμάτων επηρεάζεται και αυτή σημαντικά, ιδιαίτερα των SAR, PLA που δεκαπλασιάστηκε μετά την προσθήκη του αποβλήτου. Η αγωγιμότητα και το pH δεν μειώνονται στα αρχικά επίπεδα ούτε μετά την παρέλευση των 3 μηνών που διάρκεσαν οι μετρήσεις.

Όσον αφορά την προσρόφηση των φαινολών που περιέχονται στον κατσίγαρο και του γαλλικού οξέος που παρασκευάστηκε και προστέθηκε στα δείγματα, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα δύο δείγματα VAS, PLA παρουσιάζουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα. Οι μεταξύ τους διαφορές είναι αμελητέες αν ληφθεί υπ' όψη η πιθανότητα αναλυτικού σφάλματος. Η διαφορά στην προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων εξηγείται από την παρουσία ιλλίτη στο ένα δείγμα (PLA) και την ύπαρξη των διατομιτών στο άλλο (VAS). Ο ιλλίτης είναι αργλικό ορυκτό με μεγάλη ειδική επιφάνεια που αλληλεπιδρά και με τα μέταλλα που περιέχονται στο απόβλητο αλλά και με τις οργανικές ουσίες τις οποίες προφανώς προσροφά. Στην παρουσία του ιλλίτη άλλωστε οφείλεται και η μεγάλη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του δείγματος PLA. Αντίστοιχα μεγάλη ειδική επιφάνεια που επηρεάζει τις προσροφητικές ικανότητες του δείγματος έχουν και οι διατομίτες του δείγματος VAS. Αντίθετα η μικρότερη προσροφητική ικανότητα του δείγματος SAR εξηγείται από τη χαμηλή τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας γιατί το εν λόγω δείγμα περιέχει μικρά ποσοστά αργλικών ορυκτών μια και η περιεκτικότητά του σε μαρμαρυγία (mica) οφείλεται στην παρουσία σερικίτη και λιγότερο σε ιλλίτη.

Στη δεύτερη σειρά αναλύσεων, κατά την οποία προστέθηκε κατσίγαρος πάνω από τα δείγματα σε μεγάλη αναλογία ώστε να διατηρείται σημαντική ποσότητα υγρού



κατσίγαρου, η μεταβολή στο pH κατά τις πρώτες ημέρες μετά την ανάμειξη, ήταν η αναμενόμενη. Στο δείγμα VAS που έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη το pH αυξήθηκε αρκετά και έφθασε την τιμή 6,1 λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστίτη και επομένως της εξουδετέρωσης της οξύτητας του κατσίγαρου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις συγκέντρωσης του Ca (πίνακας 6.13) που δείχνουν αύξηση της συγκέντρωσης του Ca στο διάλυμα. Ανάλογη τιμή παρατηρήθηκε και στην περίπτωση ανάμιξης με το PLA. Μόνο στην περίπτωση του δείγματος SAR το pH παρέμεινε αρχικά σταθερό ίσο με 5,1 όσο ήταν το αρχικό pH του αποβλήτου που προστέθηκε στο δείγμα.

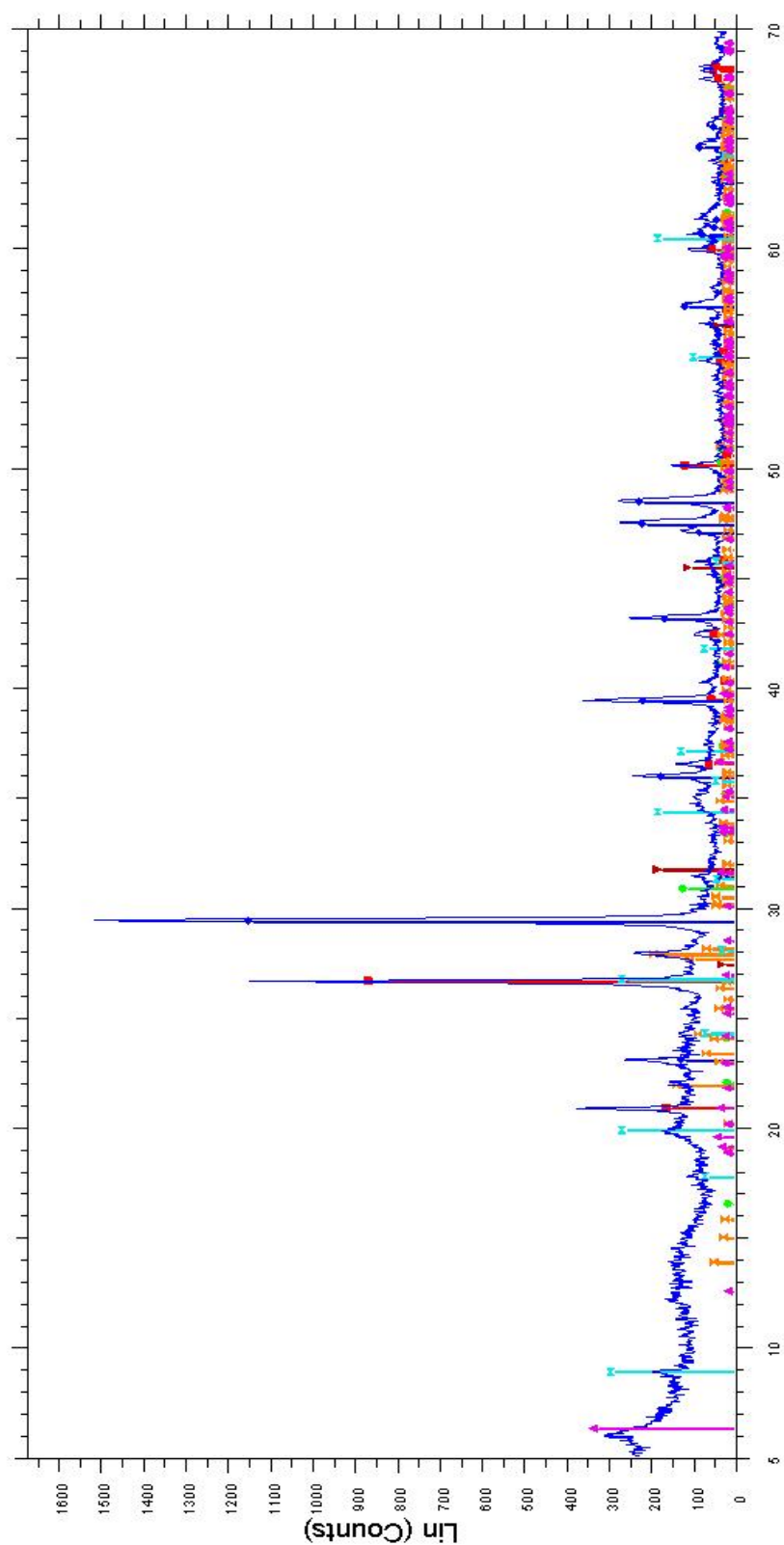
Στη συνέχεια όμως το pH έπεσε δραστικά και στα τρία δείγματα. Οι τιμές του pH που μετρήθηκαν ήταν αρκετά χαμηλότερες από το pH του αρχικού κατσίγαρου. Στο δείγμα SAR 7 ημέρες μετά την ανάμειξη, το pH έφθασε την τιμή 4,1, αλλά και στα δείγματα VAS και PLA που περιέχουν μεγάλο ποσοστό ασβεστίτη, η τιμή του κατσίγαρου μειώθηκε στο 5,2 και 4,7 αντίστοιχα (πίνακας 6.13), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την έντονη μικροβιακή δραστηριότητα που παρατηρήθηκε. Από τη δράση των μικροοργανισμών, εκλύεται CO<sub>2</sub> που οδηγεί σε περισσότερο όξινο περιβάλλον. Και σε αυτή την περίπτωση οι μικροοργανισμοί που παρατηρήθηκαν ήταν περισσότεροι στο δείγμα SAR, λιγότεροι στο VAS και ακόμη λιγότεροι στο PLA. Μετά την παρέλευση 4 εβδομάδων το pH του αποβλήτου που είχε αναμιχθεί με τα δύο δείγματα που είχαν σβεστίτη το pH ανέβηκε σημαντικά ξεπερνώντας την τιμή 7. Σημειώνεται ότι το δείγμα SAR είναι ελεύθερο από ασβεστίτη και έτσι η το pH στο δείγμα αυτό παραμένει σε χαμηλές τιμές.

Σημαντική διαλυτοποίηση του ασβεστίτη παρατηρήθηκε στα δείγματα VAS και PLA η οποία σχετίζεται με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε CaCO<sub>3</sub>. Στο τελευταίο δείγμα SAR που η ποσότητα του CaO όπως φάνηκε στην χημική ανάλυση XRF είναι ελάχιστη, η ποσότητα του Ca που πέρασε από το δείγμα στο διάλυμα ήταν πολύ μικρή.

Διαλυτοποίηση παρουσιάστηκε και σε ορυκτά που περιέχουν σίδηρο μια και παρατηρήθηκε μεταφορά Fe από το έδαφος στο διάλυμα η οποία ήταν πιο έντονη στο δείγμα PLA που περιείχε τα υψηλότερα ποσοστά οξειδίων του σιδήρου. Επομένως αξιολογώντας τις μετρήσεις για τη συγκέντρωση του Fe μπορεί να διατυπωθεί σαν συμπέρασμα ότι τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων διαλυτοποιούν ορυκτά όπως ο αιματίτης και γκαιτίτης.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

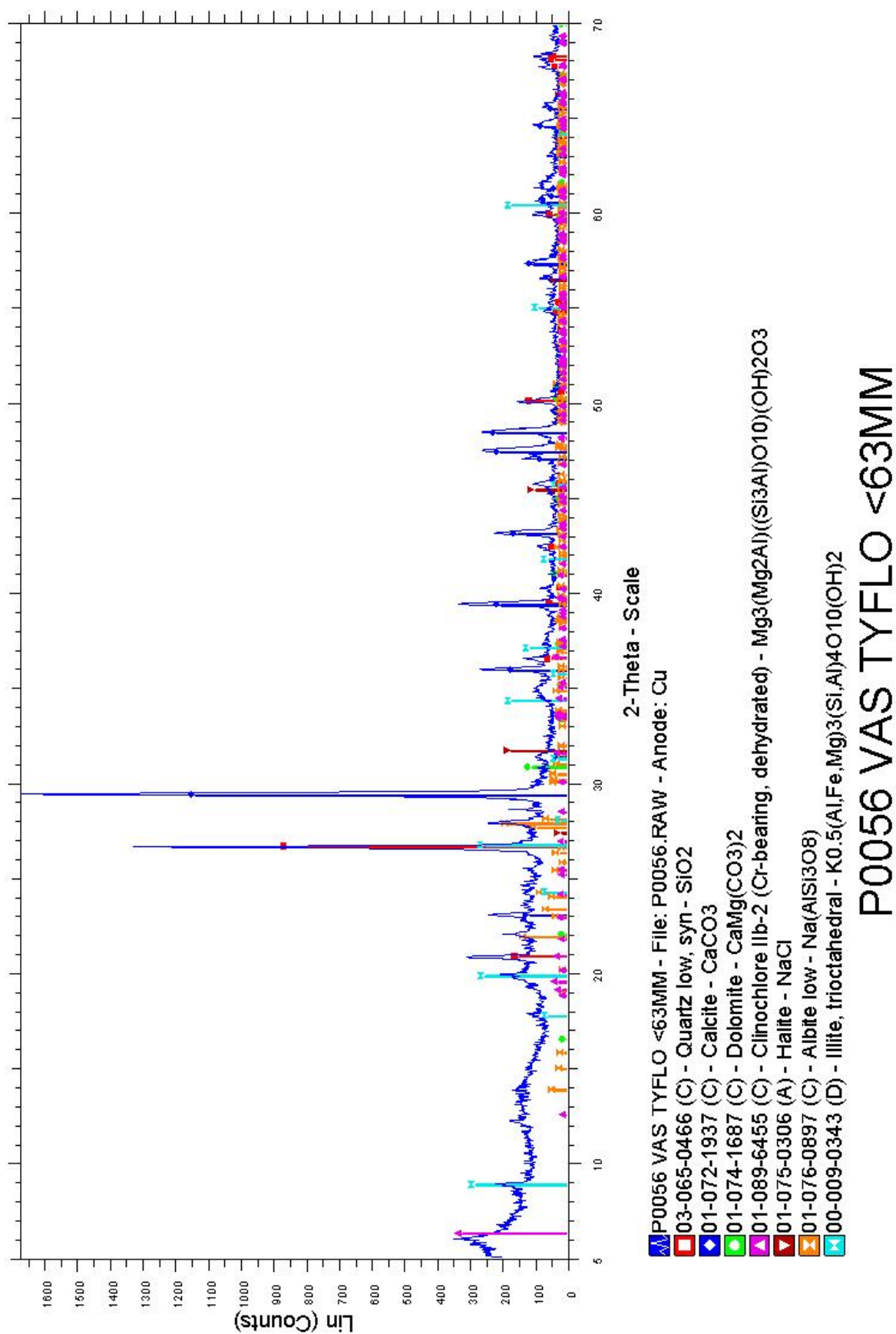
**ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X**

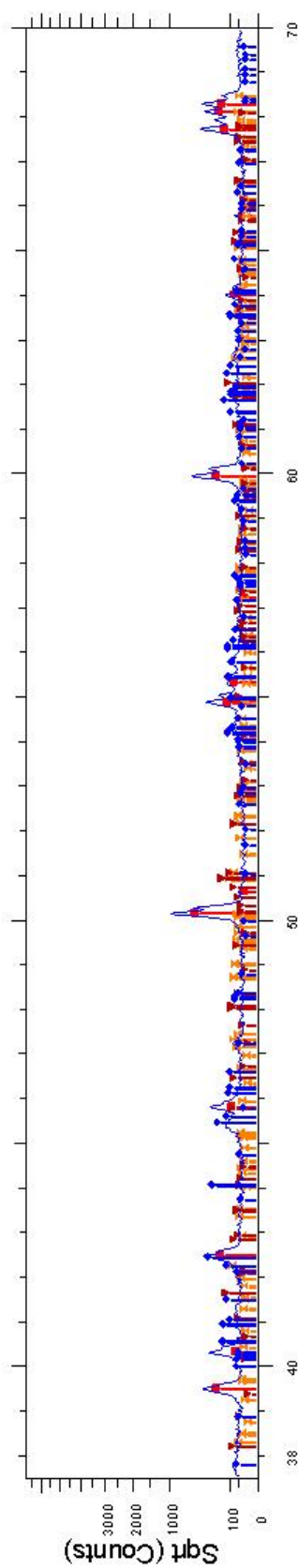
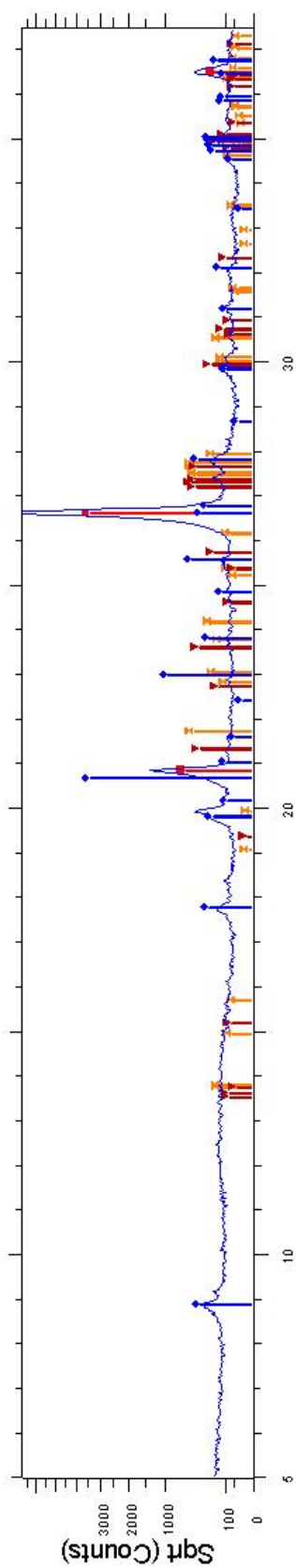


2-Theta - Scale

- P0057 VAS TYFLO <425MM - File: P0057.RAW - Anode: Cu
- 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO<sub>2</sub>
- ◆ 01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO<sub>3</sub>
- 01-074-1687 (C) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 01-089-6455 (C) - Clinrochlore llb-2 (Cr-bearing, dehydrated) - Mg<sub>3</sub>(Mg<sub>2</sub>Al)((Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ▼ 01-075-0306 (A) - Halite - NaCl
- 01-076-0897 (C) - Albite low - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)
- 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>

P0057 VAS TYFLO <425MM

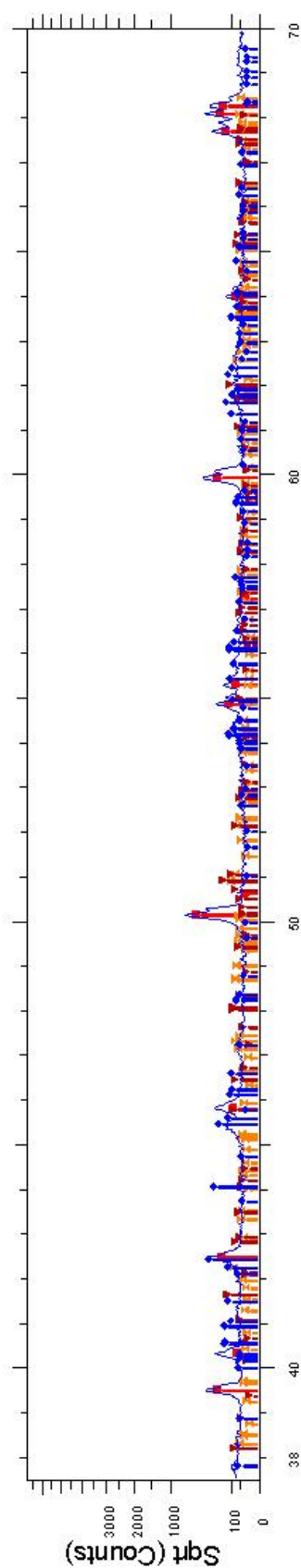
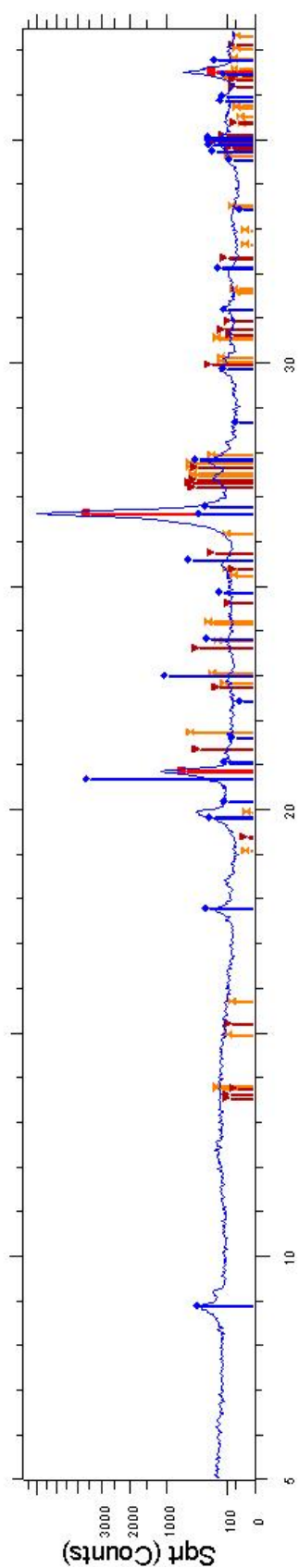









2-Theta - Scale

- P0054 SAR TYFLO <425MM - File: P0054.RAW - Anode: Cu
- 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO<sub>2</sub>
- ◆ 01-075-0948 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>
- 01-076-0899 (C) - Albite low - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)
- ▼ 01-083-1253 (C) - Orthoclase sodian, syn - K<sub>0.58</sub>Na<sub>0.42</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

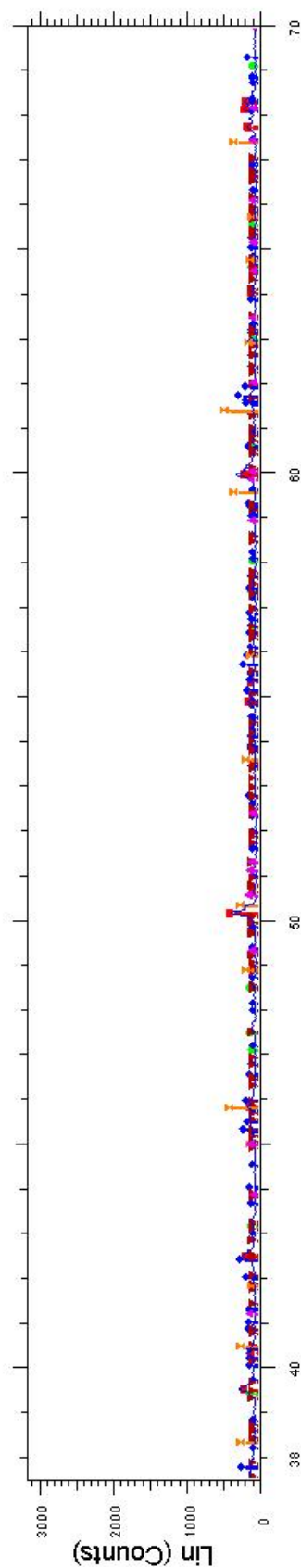
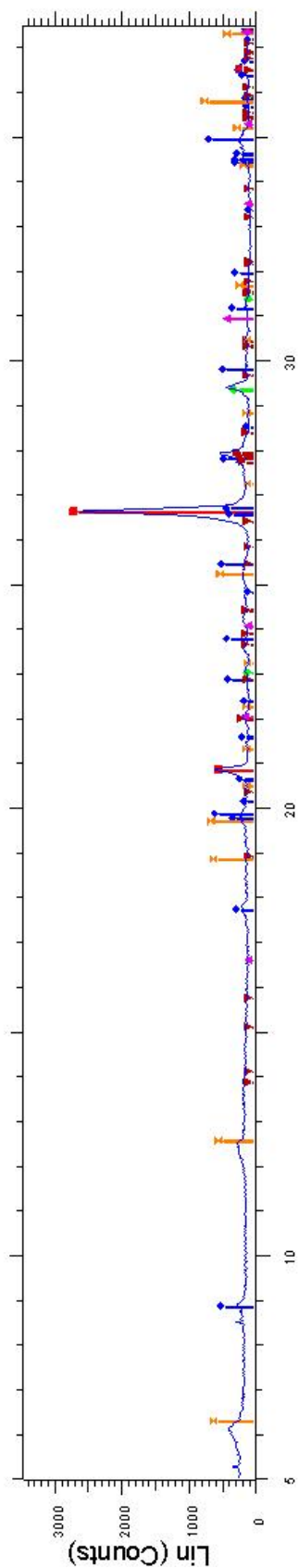
P0054 SAR TYFLO <425MM



2-Theta - Scale

-  P0053 SAR TYFLO <63MM - File: P0053.RAW - Anode: Cu
-  03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO<sub>2</sub>
-  01-075-0948 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>
-  01-076-0899 (C) - Albite low - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)
-  01-083-1253 (C) - Orthoclase sodian, syn - K<sub>0.58</sub>Na<sub>0.42</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

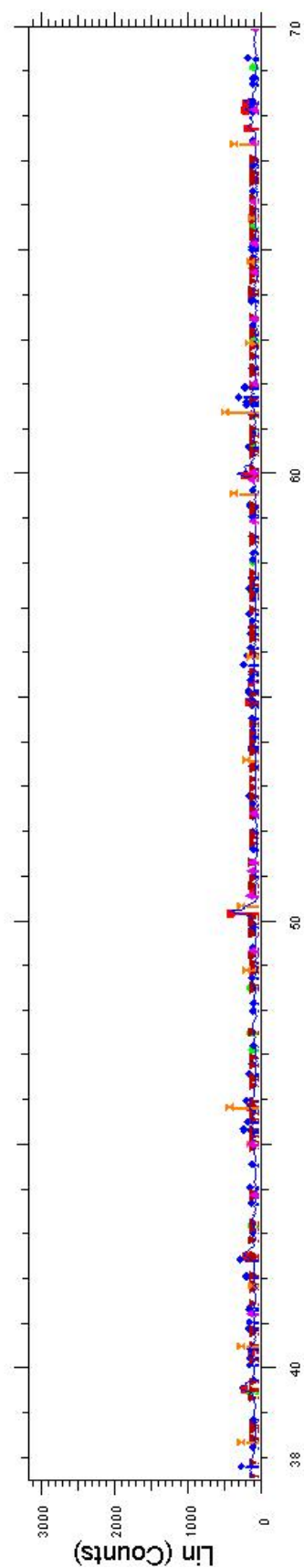
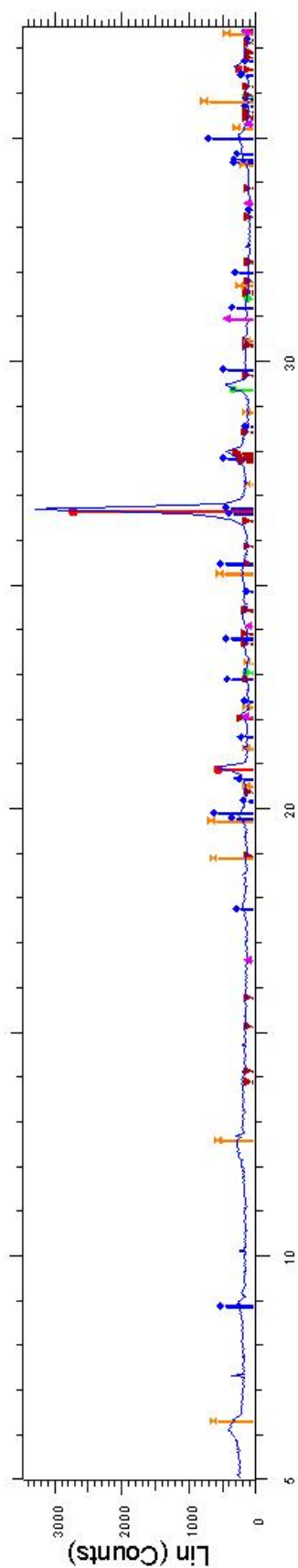
P0053 SAR TYFLO <63MM



- 2-Theta - Scale
-  O0450 PLA7 1000-425 microns - File: O0450.RAW
  -  03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO<sub>2</sub>
  -  01-072-1937 (C) - Calcite - CaCO<sub>3</sub>
  -  01-072-1503 (C) - Muscovite - KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)
  -  01-075-1759 (C) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
  -  01-076-0927 (C) - Albite calcian low - (Na<sub>0.84</sub>Ca<sub>0.1</sub>)
  -  00-013-0003 (D) - Chlorite - Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(O)<sub>8</sub>


O0450 PLA7 1000-425 microns








2-Theta - Scale


 O0449 PLA7 425-250 microns - File: O0449.RAW - 
  00-013-0003 (D) - Chlorite -  $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{O})_8$

 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn -  $\text{SiO}_2$

 01-072-1937 (C) - Calcite -  $\text{CaCO}_3$

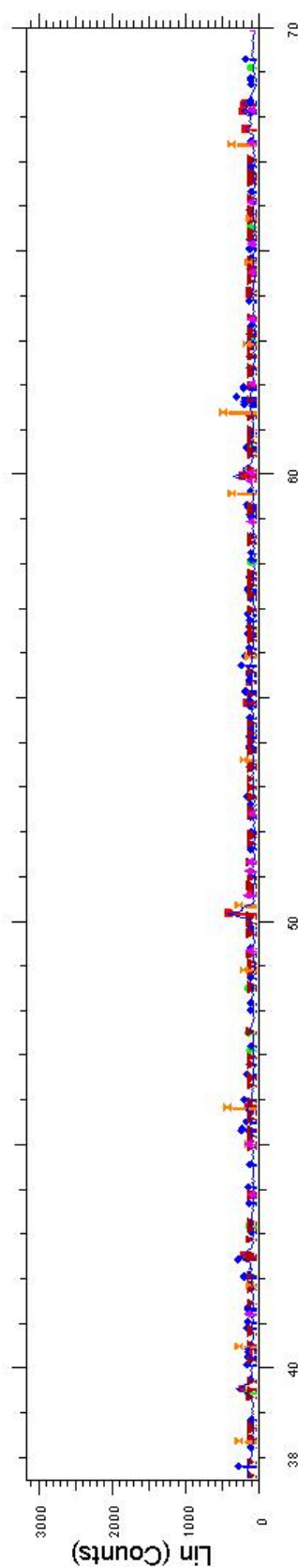
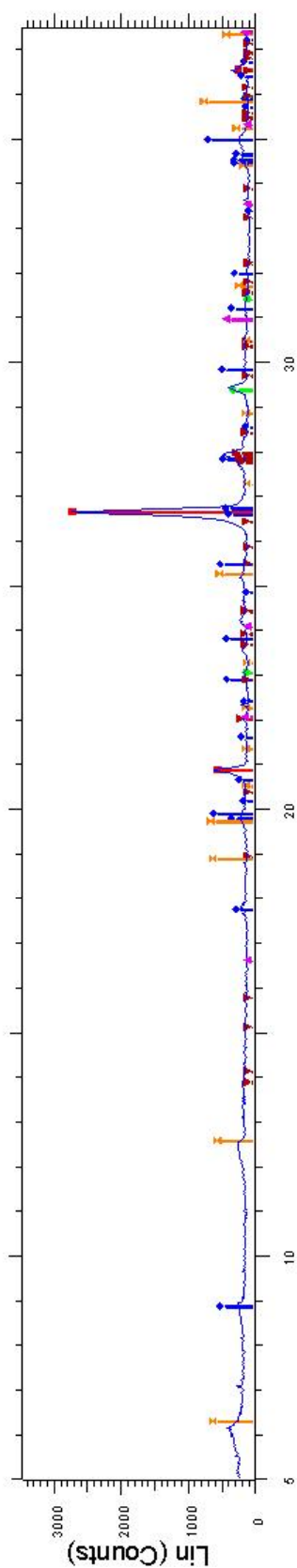
 01-072-1503 (C) - Muscovite -  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$

 01-075-1759 (C) - Dolomite -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

 01-076-0927 (C) - Albite calcian low -  $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1})$

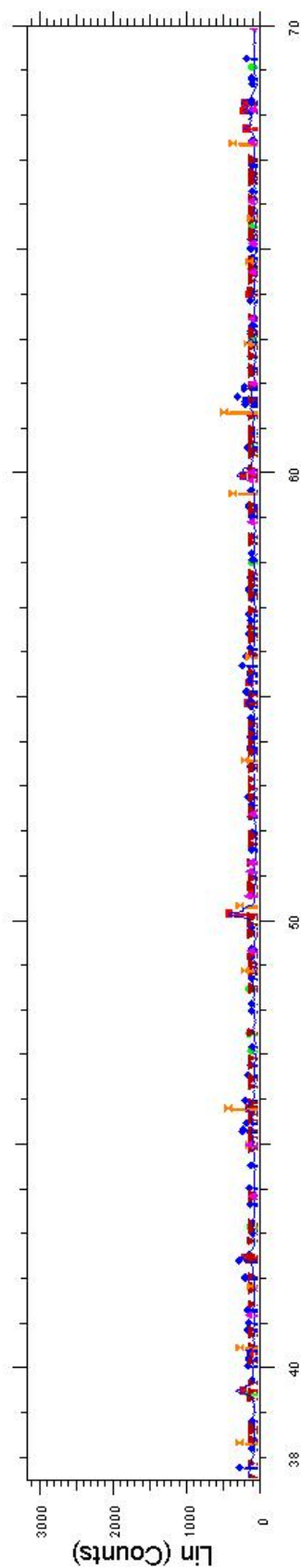
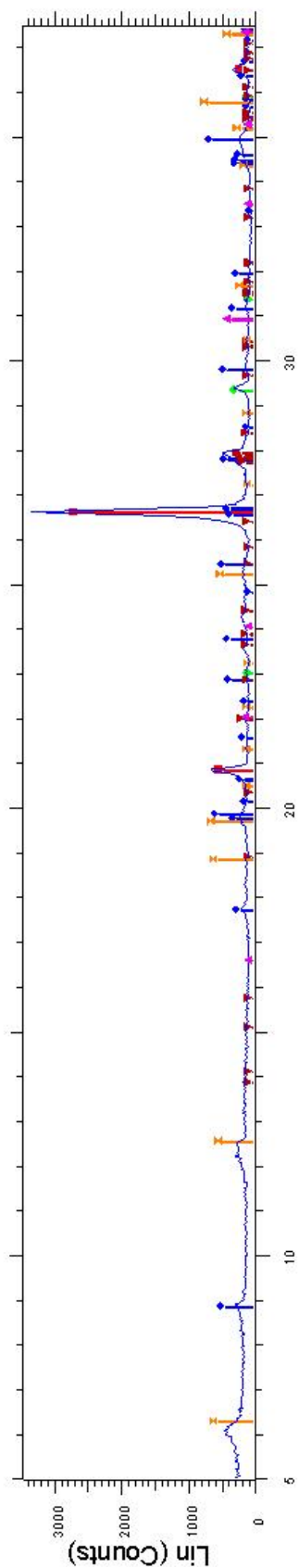
O0449 PLA7 425-250 microns





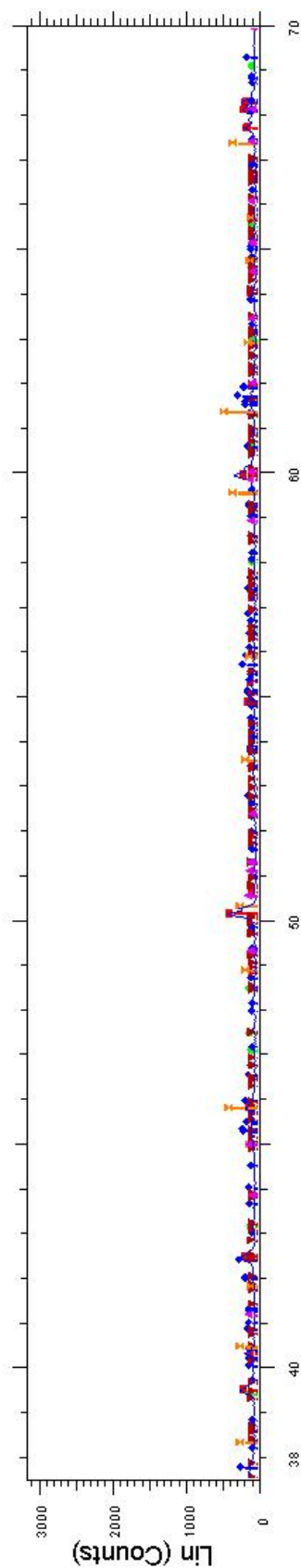
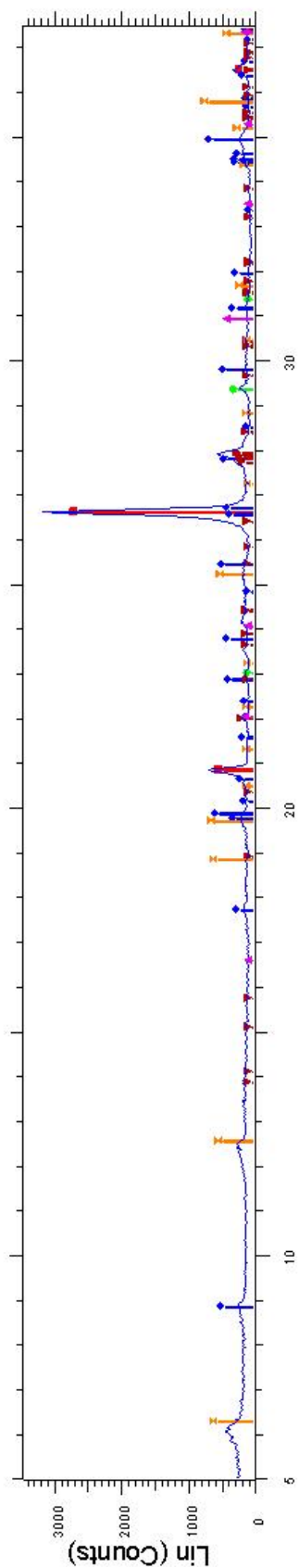
- O0448 PLA7 250-180 microns - File: O0448.RAW - 00-013-0003 (D) - Chlorite -  $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$
- 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn -  $\text{SiO}_2$
- 01-072-1937 (C) - Calcite -  $\text{CaCO}_3$
- 01-072-1503 (C) - Muscovite -  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$
- 01-075-1759 (C) - Dolomite -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- 01-076-0927 (C) - Albite calcian low -  $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1})$

O0448 PLA7 250-180 microns



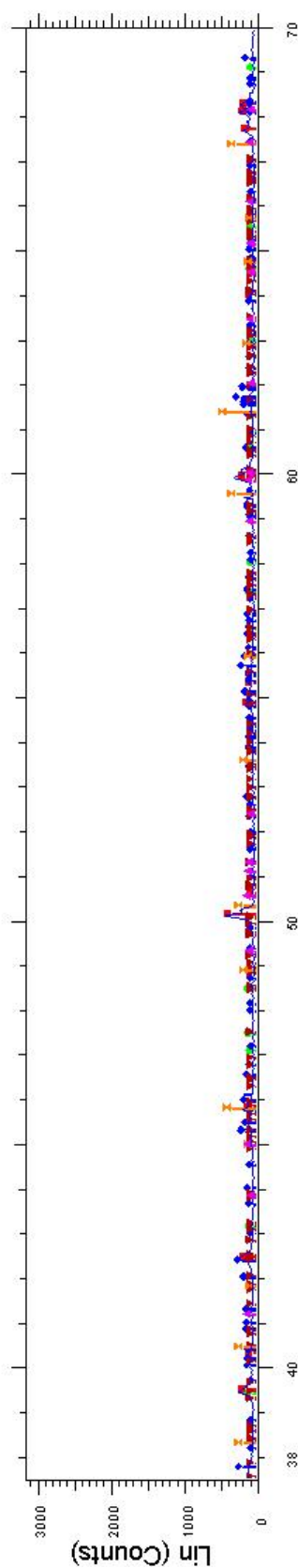
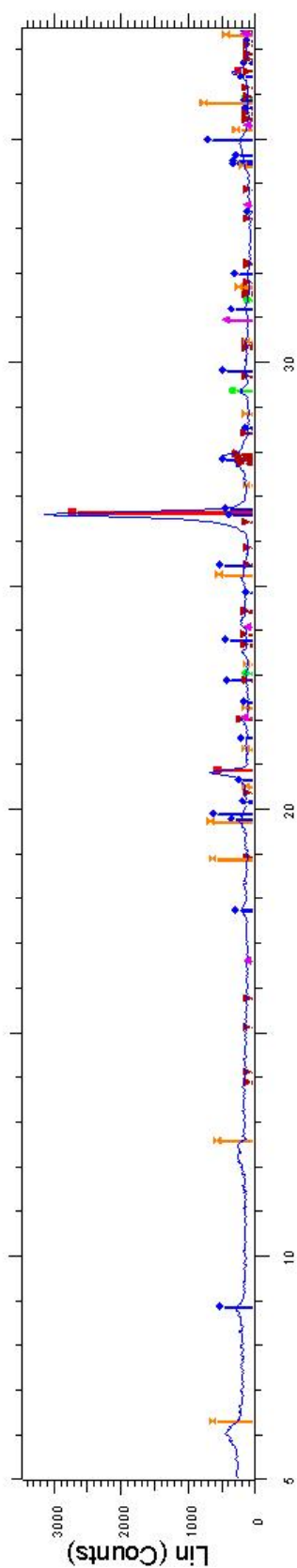
- O0447 PLA7 180-75 microns - File: O0447.RAW - ■ 00-013-0003 (D) - Chlorite -  $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$   
■ 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn -  $\text{SiO}_2$   
■ 01-072-1937 (C) - Calcite -  $\text{CaCO}_3$   
■ 01-072-1503 (C) - Muscovite -  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$   
■ 01-075-1759 (C) - Dolomite -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$   
■ 01-076-0927 (C) - Albite calcian low -  $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1})$

O0447 PLA7 180-75 microns



- 2-Theta - Scale
-  O0446 PLA7 75-63 microns - File: O0446.RAW - A  00-013-0003 (D) - Chlorite -  $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
  -  03-065-0466 (C) - Quartz low, syn -  $\text{SiO}_2$
  -  01-072-1937 (C) - Calcite -  $\text{CaCO}_3$
  -  01-072-1503 (C) - Muscovite -  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$
  -  01-075-1759 (C) - Dolomite -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
  -  01-076-0927 (C) - Albite calcian low -  $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1})$

O0446 PLA7 75-63 microns



2-Theta - Scale

- ▲ O0445 PLA7 -63 microns - File: O0445.RAW - Ano ■ 00-013-0003 (D) - Chlorite -  $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$
- 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn -  $\text{SiO}_2$
- 01-072-1937 (C) - Calcite -  $\text{CaCO}_3$
- ◆ 01-072-1503 (C) - Muscovite -  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$
- ▲ 01-075-1759 (C) - Dolomite -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- ▼ 01-076-0927 (C) - Albite calcian low -  $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1})$

O0445 PLA7 -63 microns

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αλεξιάδης Κ. (1967) «Φυσική και Χημική ανάλυσις του εδάφους» Θεσσαλονίκη
2. Βορεάδου Α. (1994). «Υγρά αποβλήτα ελαιουργείων-επιπτώσεις στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα της Κρήτης». Πρακτικά Διεθνούς Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων Σητεία. 16-17 Ιουνίου, σελ. 8-14
3. Μιχελάκης Ν. (1991) «Διαχείριση αποβλήτων στην Κρήτη Υφιστάμενη κατάσταση και παράγοντες που επηρεάζουν την επίλυση των μεθόδων». Πρακτικά διεθνούς Σεμιναρίου Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων Χανιά, 9-10 Μαΐου, σελ. 28-34
4. Μιχελάκης Ν. και Κ. Βοζινάκης (1994) «Καταλληλότητα των εξαιμισοδεξαμενών για τον χειρισμό των αποβλήτων των ελαιουργείων της Κρήτης». Πρακτικά Διεθνούς Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων, Σητεία 16-17 Ιουνίου, σελ. 35-41.
5. Μπαλατσούρας Γ. (1997) *Το Ελαιόλαδο*. Αθήνα.
6. Μπαλατσούρας Γ. (1999) *Η Ελαιουργεία* Κεφάλαια 8,11. Αθήνα
7. Μπόβη Κ.Π. (1990) «Θρέψη του φυτού μέρος 1: γονιμότητα του εδάφους Γεωργικό πανεπιστήμιο Αθηνών» Αθήνα
8. Περδικάτης Β. (2003) «Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (κλασσικές μέθοδοι- μέθοδος RIETVELD)» Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά
9. Περδικάτης Β. και Δ. Πεντάρη (2003) «Εργαστηριακές ασκήσεις Γεωχημείας Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Εργαστήριο Ανοργάνου και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας» Χανιά
10. Περδικάτης Β., Ε. Μανούτσογλου, Ν. Σπάρταλη, Δ. Μωραΐτης και Δ. Πεντάρη (2004) «Συμπεριφορά υγρών αποβλήτων ελαιουργείων σε πετρώματα διαφόρου λιθολογίας» Περίληψη 10<sup>ο</sup> Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας 15-17 Απριλίου 2004, Θεσσαλονίκη, Τόμος εκτεταμένων περιλήψεων, σελ. 214
11. Περδικάτης Β., Ε. Μανούτσογλου, Ν. Σπάρταλη, Δ. Μωραΐτης και Δ. Πεντάρη (2005, υπό εκτύπωση) «Συμπεριφορά υγρών αποβλήτων ελαιουργείων σε πετρώματα διαφόρου λιθολογίας» Πρακτικά 10<sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας 15-17 Απριλίου 2004, Θεσσαλονίκη.
12. Σαββίδης Γ. (1994). «Απόβλητα ελαιουργείων και υδατοκαλλιέργειες». Πρακτικά Διεθνούς Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων Σητεία. 16-17 Ιουνίου σελ. 42-46
13. Σταμπολιάδης Η. (2001) «Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική των τεμαχιδίων» Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά
14. Στεφανουδάκη-Κατσουνάκη Ε. και Α. Κουσταυτάκης. (1994) «Χαρακτηριστικά αποβλήτων από ελαιουργεία δύο και τριών φάσεων». Πρακτικά διεθνούς Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων Σητεία 16-17 Ιουνίου σελ. 19-25
15. Φλουρή Φ., Μ. Χατζηπαυλίδης, Κ. Αντωνάκου, και Κ. Μπαλής (1994). «Κομποστοποίηση αποβλήτων ελαιουργείων στη Σητεία της Κρήτης». Πρακτικά Διεθνούς Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων. Σητεία. 16-17 Ιουνίου, σελ. 174-184
16. Φώσκολος Α. (1998) «Εισαγωγή στη Γεωχημεία Πανεπιστημιακές σημειώσεις Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων» Χανιά
17. Χριστοφορίδου Σ. (2001). «Μελέτη φασμάτων NMR μίας και δύο διαστάσεων προτύπων πολυφαινολών. Μία πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο». Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης. Ηράκλειο Κρήτης.

18. Briante R., F. Febbraio, and R. Nucci (2003). "Antioxidant Properties of Low Molecular Weight
19. Phenols Present in the Mediterranean Diet". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51, No 24 pp.6975-6981
20. Cabrera C., R. Lopez, A. Martinez-Bordiu, E. Dupuy de Lome and J. M. Murillo (1995). "Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater". Paper from the Symposium on Olive Oil Processes and By Product Recycling, Granada, September 10-13, pp. 215-226
21. Chatjipavlidis I., M. Antonakou, D. Demou, F. Flouri, and C. Balis (1996). "Bio-Fertilization of olive oil mills liquid wastes. The pilot plant in Messinia, Greece". *International Biodeterioration*, pp. 183-187.
22. Cox L., R. Celis, M.C. Hermosin, A. Becker, J. Cornejo (1997). "Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater". *Agricultural Ecosystems and Environment*", 65, pp. 151-161.
23. D' Aquì L., E. Sparvoli, A. Agnelli and C. Santi (2002) "Olive oil mill wastewaters and clay minerals interactions: organic transformation and clay particles aggregation". Paper from the 17<sup>th</sup> WCS Symposium Thailand.
24. D'Annibale A., R. Casa, F. Pierucceti, M. Ricci, and R. Marabottini (2004). "Lentinula edodes removes phenols from olive – mill wastewater: impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability". *Chemosphere*, 54 pp. 887-894.
25. Fiestas J. (1991) "Re-use and complete treatment of vegetable water: Current situation and prospects in Spain". Πρακτικά Διεθνούς Σεμιναρίου Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων, Χανιά, 9-10 Μαΐου, σελ. 18,19.
26. Fiestas J. A., and J. Lopez Camino (1994) Evaluacion de la experiencia de las plantas prototipo de depuracion de alpechines en la cuenca del rio Guadalquivir. Πρακτικά Δημερίδαςγια τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων Σητεία σελ. 102-124
27. Gendebien A. (2001). European Communities Survey of Wastes Spread on Land- Final Report Luxembourg Office of the Official Publication of the European Communities, pp. 34-35
28. Gutfinger T. (1981). "Polyphenols in olive oils" *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 966-8
29. IMPEL OLIVE OIL Project European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law 2003
30. Jeffery G.H., J.Bassett, J. Mendham, and R.C. Denney (1989) "*Vogel's Textbook of Quantitative Chemicals Analysis*" U.K.
31. Jones A. Angela, J. D. Rhoades and E. O. Mc Lean (1982) "*Methods of soil analysis Part 2, chemical and microbiological properties*" second edition USA.
32. Knupp G., G. Rucker, A. Ramos-Cormenzana, S. Garrido Hoyos, M. Neugebauer and T. Ossenkop (1996). "Problems of Identifying Phenolic Compounds During the Microdial Degradation of Olive Mill Wastewater". *International Biodeterioration & Biodegradation*. Pp. 277-282
33. Mulinacci N., A. Romani, C. Galardi, P. Pinelli C. Giaccherini and F.F. Vincieri (2001) "Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples" *Journal of agricultural and food chemistry*. Vol 49, number 8.
34. Owen R., Giacosa A., Hull W., Haubner R. Wurtele G., Spiegelhalder B. and Bartsch H. (2000) "Olive oil consumption and health: the possible role of antioxidants" *The Lancet Oncology* vol. 1
35. Paredes M., E. Moreno, A. Ramos-Cormenzana and J. Martinez (1987) "Characteristics of soil after pollution with wastewater from olive oil extraction plants ». *Chemosphere*, vol. 16, No 7, pp. 1557-1564

36. Pecsok R., L.D. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam (1980) Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης «Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση»
37. Project Improlive Final Report, Annex A2 "Improvement of the treatments and validation of the liquid solid waste from the two phase olive oil Extraction 2000
38. Ramos-Cormenzana A. , B. Juarez-Jimenez and M. Garcia-Pareja (1996). "Antimicrobial Activity of Olive Mill Wastewater (Alpechin) and Biotransformed Olive Oil Mill Wastewater" *International Biodeterioration & Biodegradation* pp. 283-290
39. Rana G., M. Rinaldi, M. Introna. (2003). "Volatilisation of substances after spreading olive oil wastewater on the soil in a Mediterranean environment". *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 96, pp. 49-58.
40. Rozzi A. and F. Malpei (1996). "Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents". *International Biodeterioration*, 135-144.
41. Ryan D and K. Robards (1998) "Phenolic compounds in olives". *Analyst*, 123, 31R-44R
42. Sierra J. , Marti E. , Montserrat G. , Cruanas R. , Garau M.A. (2001) «Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal». *The Science of a Total Environment*, 279, 207-214
43. Tardioli S. , E. Bannet, E. Santori (1997). "Species-specific selection on soil fungal population after olive mill wastewater treatment". *Chemosphere*, 32, pp 2329-2336
44. Tsonis S., V. Tsola, and S. Grigoropoulos (1989) "Systematic Characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater". *Toxicological and Environmental Chemistry*, vols. 20-21, pp. 437-457.
45. Tsimidou M. , Papadopoulos G. , Boskou D. (1992). "Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I". *Food Chemistry* 45, 141-144
46. Tuck K. and Peter Hayball.(2002) "Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects" *Journal of Nutritional Biochemistry* 13, 636-644.

## Διαδίκτυο

47. Πρόγραμμα MINOS in [www.pharm.uoa.gr/minos/MINOS2-104.html](http://www.pharm.uoa.gr/minos/MINOS2-104.html)
48. FAOSTAT database (2002), in <http://apps.fao.org/page/collections?subset=agriculture.html>
49. Υπουργείο Εξωτερικών in [www.mfra.gr/greek/greece/living/symbols/olive.html](http://www.mfra.gr/greek/greece/living/symbols/olive.html)