



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**" ΦΥΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ**  
**ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**  
**ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ**

***Tamarix parviflora L."***

**ΒΟΥΛΓΑΡΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**Εξεταστική επιτροπή**  
Καθ. Ν. Καλογεράκης  
Επ. Καθ. Ν. Παρανυχιανάκης  
Δρ. Ε. Μανουσάκη

**XANIA 2017**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη, για την επιλογή του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο. Την υπεύθυνη του εργαστηρίου βιοχημικής μηχανικής και περιβαλλοντικής βιοτεχνολογίας κ. Αριάδνη Παντίδου καθώς και την δρ. κ. Στέλλα Βουτσαδάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους στο εργαστήριο, όπως και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Σταύρο Χριστοφιλόπουλο για την κατασκευή της πιλοτικής μονάδας στην οποία εργάστηκα. Κυρίως όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κ. Μαργαρίτα Πετούση για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου, για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και τις πολύτιμες υποδείξεις της, για την εξαιρετική συνεργασία, μα πάνω από όλα για την απεριόριστη υπομονή που έδειξε με εμένα.

Καταληκτικά θέλω να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου, που μέσα σε αυτά τα χρόνια ήταν πάντα δίπλα μου καθώς και τους φίλους μου για την ηθική υποστήριξή τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ελλάδα όπως και οι υπόλοιπες μεσογειακές χώρες, παράγει μεγάλες ποσότητες ελαιολάδου ετησίως. Αυτό συνεπάγεται επίσης μεγάλη ετήσια παραγωγή υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου δημιουργούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της τοξικότητάς τους, καθώς η διάθεση και επεξεργασία τους είναι εξαιρετικά δύσκολες, εξαιτίας του έντονου χρώματος και της υψηλής συγκέντρωσης σε οργανικό φορτίο και φαινολικές ενώσεις.

Παρόλο που οι περισσότερες τεχνικές εξυγίανσης είναι δύσκολες στην υλοποίηση λόγω υψηλού κόστους λειτουργίας και μειωμένης αποτελεσματικότητας, η φυτοεξυγίανση αποτελεί ιδανική μέθοδο εξαιτίας του χαμηλού της κόστους και λόγω του ότι είναι βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον. Η φυτοεξυγίανση, αποτελεί μια βιολογική τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών με τη χρήση φυτών που σκοπό έχει την απομάκρυνση και καταστροφή οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Η προκείμενη εργασία έχει στόχο τη μελέτη της αποδόμησης του οργανικού φορτίου και των ολικών φαινολών στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου με τη χρήση του φυτού *Tamarix parviflora* L. Το συγκεκριμένο φυτό, αποτελεί το κοινό αλμυρίκι και η ανθεκτικότητά του σε ξηρασία και υγρασία το καθιστά ιδανικό για αυτή τη χρήση.

Η πιλοτική μονάδα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τρία (3) φυτά του γένους *T. parviflora*, φυτεμένα σε δεξαμενή 1 m<sup>3</sup> (80% χώμα και 20% χαλίκι) καθώς και μία εξωτερική δεξαμενή αποθήκευσης

αποβλήτου (250L). Με περισταλτική δοσομετρική αντλία τροφοδοτείται στη μονάδα υγρό απόβλητο από τη δεξαμενή αποθήκευσης και ανακυκλοφορείται σε αυτήν έως πλήρους κατανάλωσης του μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών.

Η συμπεριφορά της μονάδας μελετήθηκε κατά τη διάρκεια δύο πειραματικών κύκλων με εφαρμογή αποβλήτου υψηλού οργανικού φορτίου (~60000 mg/L COD και ~4000 mg/L TPh). Δείγματα λαμβάνονταν καθημερινά από την έξοδο της μονάδας καθώς και από τη δεξαμενή αποθήκευσης του αποβλήτου και αναλύονταν στο εργαστήριο με σκοπό τον προσδιορισμό του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και των Ολικών Φαινολών (TPh-Total Phenols). Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση δειγμάτων εδαφικού στρώματος με σκοπό τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), του ολικού αζώτου (TN) και της συγκέντρωσης βακτηριακής βιομάζας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η μονάδα επιτυγχάνει κατά το πέρας και των δύο πειραματικών κύκλων, μείωση στη συνολική μάζα COD σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% και σχεδόν πλήρη απομάκρυνση ολικών φαινολών (>99%).

## Περιεχόμενα

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>iv</b>
<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΛΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ (ΥΑΕ).....</b>	<b>3</b>
2.1 Σύσταση και χαρακτηριστικά ΥΑΕ.....	4
2.1.1 Φαινολικές ενώσεις .....	7
2.1.2 Άλλες οργανικές ενώσεις .....	11
2.1.3. Ανόργανες ενώσεις .....	11
2.1.4 Φυσικά χαρακτηριστικά.....	12
2.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις ΥΑΕ .....	13
2.2.1. Χρωματισμός των φυσικών νερών .....	13
2.2.2. Ευτροφισμός .....	14
2.2.3. Τοξικότητα σε οργανισμούς.....	14
2.2.4 Ποιότητα εδάφους.....	15
2.2.5. Φυτοτοξικότητα .....	17
2.3. Νομοθεσία και πολιτική για τα ΥΑΕ.....	17
2.4. Διαχείριση των ΥΑΕ .....	20
<b>3. ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ .....</b>	<b>22</b>
3.1. Γενικά στοιχεία και τύποι φυτοαποκατάστασης .....	22
3.2. Η φυτοαποκατάσταση ως μέθοδος εξυγίανσης από οργανικούς ρύπους .....	25
3.2.1. Φυτοαποδόμηση .....	26
3.2.2. Ρίζοαποδόμηση.....	28
3.3. Φυτοτοξικότητα στους Ρύπους .....	33
3.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Φυτοεξυγίανσης .....	34
3.5. Χαρακτηριστικά <i>Tamarix parviflora</i> .....	35

3.6. Προσρόφηση οργανικού φορτίου στο έδαφος .....	37
<b>4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>39</b>
4.1. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας φυτοεξυγίανσης .....	39
4.2. Χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου προς εξυγίανση.....	43
4.3. Πειραματικός σχεδιασμός .....	45
4.4. Περιγραφή Αναλυτικών Μεθόδων .....	49
4.4.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	50
4.4.2. Ολικές φαινόλες (TPH) .....	53
4.4.3. Εδαφικές αναλύσεις .....	55
<b>5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>59</b>
5.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	66
5.1.2. 1 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος .....	66
5.1.3. 2 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος .....	74
5.2. Συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και ολικό άζωτο (TN) .....	79
5.3. Ολικές φαινόλες.....	86
5.3.1. 1 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος .....	86
5.3.2. 2 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος .....	93
5.4. Κατανομή βιομάζας στο εδαφικό στρώμα .....	98
<b>6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>102</b>
<b>7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>104</b>

## Λίστα εικόνων

Εικόνα 1: Κατ' όγκο αναλογία των αποβλήτων και ελαιολάδου που προκύπτουν από την παραγωγή ελαιολάδου .....	4
Εικόνα 2: Χημικοί τύποι φαινολικών ενώσεων στο ελαιολάδο .....	8
Εικόνα 3: Μεταφορά οξυγόνου, νερού και ενώσεων σε ξυλώδες φυτό .....	25
Εικόνα 4: Πιλοτική μονάδα φυτοεξυγίανσης .....	40
Εικόνα 5: Δοχείο συλλογής υγρού αποβλήτου .....	41
Εικόνα 6: Περισταλτικές δοσομετρικές αντλίες α) εταιρίας seko τύπου PR7 β) εταιρίας BIOENGINEERING τύπου ALITEA-XV .....	42
Εικόνα 7: Σημείο λήψης ΥΑΕ από τριφασικό ελαιουργείο .....	43
Εικόνα 8: Διαγραμματική απεικόνιση ροής αποβλήτου στη μονάδα .....	46
Εικόνα 9: Χημική ανάλυση προσδιορισμού COD .....	51
Εικόνα 10: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας HACH .....	53
Εικόνα 11: Φασματοφωτόμετρο DR 2800 Portable spectrophotometer της εταιρίας HACH .....	55
Εικόνα 12: Δειγματολήπτης εδάφους τύπου "καρότο" .....	56
Εικόνα 13: Διαδικασία επιμόλυνσης τριβλίων .....	59
Εικόνα 14: Σχηματικό διάγραμμα θέσης σημείων δειγματοληψίας εδάφους για εκτίμηση του προσροφημένου οργανικού φορτίου .....	80
Εικόνα 15: Σημείο δειγματοληψίας εδάφους για προσδιορισμό της βακτηριακής βιομάζας .....	99

## Λίστα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Όγκος υγρού αποβλήτου στο εξωτερικό δοχείο συλλογής (1ος κύκλος) .....	61
Διάγραμμα 2 Συγκέντρωση COD στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	67
Διάγραμμα 3 Συγκέντρωση COD αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	68
Διάγραμμα 4 Συγκέντρωση COD στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	70
Διάγραμμα 5 Συνολικό φορτίο (μάζα) COD στο σύστημα (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	72
Διάγραμμα 6 Συγκέντρωση COD στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (2 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	75
Διάγραμμα 7 Συγκέντρωση COD στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (2 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	76



Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση COD αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (2 <sup>ος</sup> κύκλος)	77
Διάγραμμα 9 Συνολικό φορτίο (μάζα) COD στο σύστημα (2 <sup>ος</sup> κύκλος).....	78
Διάγραμμα 10 Συγκέντρωση TOC στο ανώτερο εδαφικό στρώμα (0-40 εκ.) ...	82
Διάγραμμα 11 Πλεονάζον οργανικό φορτίο στο εδαφικό στρώμα συναρτήσει της απόστασης απο την επιφάνεια .....	83
Διάγραμμα 12 Συγκέντρωση TOC για κάθε σημείο δειγματοληψίας ανα στιβάδα εδάφους .....	85
Διάγραμμα 13 Συγκέντρωση TN στο ανώτερο εδαφικό στρώμα (0-40 εκ.).....	86
Διάγραμμα 14 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	87
Διάγραμμα 15 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	88
Διάγραμμα 16 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (1 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	89
Διάγραμμα 17 Συνολικό φορτίο (μάζα) ολ. Φαινολών στο σύστημα (1 <sup>ος</sup> κύκλος)	90
Διάγραμμα 18 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (2 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	94
Διάγραμμα 19 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (2 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	95
Διάγραμμα 20 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (2 <sup>ος</sup> κύκλος) .....	96
Διάγραμμα 21 Συνολικό φορτίο (μάζα) ολ. Φαινολών στο σύστημα (2 <sup>ος</sup> κύκλος)	97
Διάγραμμα 22 Συγκέντρωση CFU's στο εδαφικό στρώμα συναρτήσει της απόστασης απο την επιφάνεια της μονάδας .....	100

## Λίστα πινάκων

Πίνακας 1: Τυπικά χημικά χαρακτηριστικά υγράναποβλήτωντριφασικού ελαιουργείου .....	6
Πίνακας 2: Σύσταση ΥΑΕ προερχόμενων απο διαφορετικές τεχνολογίες εξαγωγής ελαιολάδου .....	6

Πίνακας 3: Περιεχόμενες πολυφαινόλες σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων από διαφορετικές χώρες .....	10
Πίνακας 4: Κατευθυντήριες γραμμές για τις ανώτατες τιμές σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το Προεδρ. Διάταγμα 1180. ....	20
Πίνακας 5. Οργανικέςουσίεςπουδιασπώνται από βακτήρια στη περιοχήτηςριζόσφαιρας .....	29
Πίνακας 6 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (COD – 1ος κύκλος) .....	73
Πίνακας 7 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (COD – 2ος κύκλος) .....	79
Πίνακας 8: Αποστάσεις των σημείων λήψης δείγματος χρώματος με “καρότο” (Α, Β, Γ, Δ), από τα αλμυρικά (1, 2, 3) .....	81
Πίνακας 9 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (TPH – 1ος κύκλος) .....	92
Πίνακας 10 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (TPH – 2ος κύκλος) .....	98

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πάνω από το 98 % της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου λαμβάνει χώρα στη Μεσόγειο. Το γεγονός αυτό δημιουργεί την ανάγκη μεγάλων ποσοτήτων νερού (10 – 30 εκατομμύρια m<sup>3</sup>). Ταυτόχρονα, η Μεσόγειος πλήττεται από έλλειψη υδατικών πόρων. Έτσι παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων και αυτό με τη σειρά του δημιουργεί προβλήματα στην επεξεργασία και διάθεσή τους.

Οι χώρες λοιπόν της Μεσογείου έρχονται αντιμέτωπες με ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα το οποίο είναι η ρύπανση που προκαλείται από τα ελαιουργεία. Συχνό φαινόμενο, αποτελεί η έκχυση των υγρών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες όπως ρεματιές, ποτάμια, λίμνες και θάλασσες. Έτσι η τοξικότητα των αποβλήτων δημιουργεί τεράστια προβλήματα μόλυνσης των επιφανειακών και υπογείων υδάτων. Η κύρια αιτία καταστροφής των υδάτων στα σημεία απόρριψης είναι η έλλειψη οξυγόνου το οποίο καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών ουσιών.

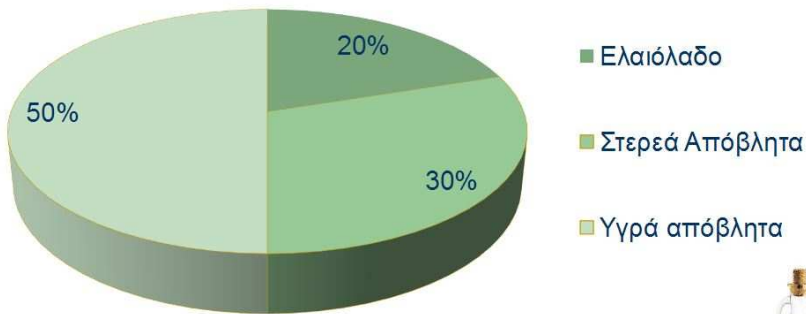
Η φύση και τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, δημιουργούν προβλήματα στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίησή του. Επίσης, σημαντικοί περιορισμοί απαντώνται στις τεχνολογίες εξυγίανσης οι οποίες αφορούν στο υψηλό κόστος λειτουργίας και τη μειωμένη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία μείγματος ρυπαντών.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η φυτοεξυγίανση αποτελεί μια νέα μέθοδο, με χαμηλό κόστος, και φιλική προς το περιβάλλον, η οποία χρησιμοποιεί φυτά με σκοπό την αντιμετώπιση της ρύπανσης του εδάφους, του νερού και της ατμόσφαιρας. Αποτελεί μια συνεχώς εξελισσόμενη τεχνολογία με βελτίωση της κατανόησης της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των ρύπων, των μηχανισμών πρόσληψης των φυτών και των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα. Η φυτοεξυγίανση αποτελεί μια ολοκληρωμένη πρόταση για τη διαχείριση ανόργανων και οργανικών ρύπων.

## 2.ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ (ΥΑΕ)

Η βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου παράγει μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων. Εκτιμάται ότι περισσότερο από 30 εκατομμύρια τόνοι υγρών και στερεών αποβλήτων προκύπτουν ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα. Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποίησε η εταιρία παροχής τεχνολογικών υπηρεσιών στην βιομηχανία τροφίμων GEA Iberia, για το έτος 2016/2017 η Ελλάδα παρήγαγε 245.000 τόνους ελαιολάδου (μειωμένη κατά 26% σε σχέση με το προηγούμενο έτος). Η ποσότητα αυτή, την φέρνει 3<sup>η</sup> στην παγκόσμια κατάταξη με 1<sup>η</sup> την Ισπανία (1.530.000 τόνους) και 2<sup>η</sup> την Ιταλία (270.000 τόνους).

Η παραγωγή ελαιολάδου όμως συνοδεύεται από σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούν τα απόβλητα των ελαιοτριβείων και των πυρηνελαιουργείων. Το στερεό απόβλητο της διεργασίας εξαγωγής ελαιολάδου (ελαιοπυρήνας) περιέχει υπολείμματα του φλοιού, του πυρήνα και της σάρκας του ελαιοκάρπου και περιεκτικότητα περίπου 25% σε νερό. Πολύ μεγάλη είναι επίσης η περιεκτικότητά του σε λιγνίνη. Ο ελαιοπυρήνας μπορεί να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο. Το κύριο σε όγκο απόβλητο είναι ωστόσο το υγρό παραπροϊόν της διεργασίας, η επεξεργασία και διάθεση του οποίου καθιστά μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα.



Πηγή: Moreno-Castilla et al. 2001



Εικόνα 1: Κατ'όγκο αναλογία των αποβλήτων και ελαιολάδου που προκύπτουν από την παραγωγή ελαιολάδου

## 2.1 Σύσταση και χαρακτηριστικά ΥΑΕ

Η σύσταση και η ποσότητα των παραγομένων αποβλήτων ελαιολαδιού παρουσιάζει σημαντική διακύμανση και εξαρτάται από:

- το είδος της διεργασίας παραγωγής ελαιολάδου
- την ποικιλία των ελιών
- τον τόπο καλλιέργειας και τις κλιματικές συνθήκες
- τη χρήση γεωργικών φαρμάκων
- το χρόνο συγκομιδής

Τα συστατικά που περιέχονται στο απόβλητο προέρχονται, είτε από τις ελιές και το χρησιμοποιούμενο στη διεργασία νερό, είτε από τη διεργασία παραγωγής. Βοηθητικοί παράγοντες σπανίως

χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του ελαιολάδου, κατά συνέπεια, η σύσταση του αποβλήτου, εξαρτάται αποκλειστικά από τους παραπάνω παράγοντες (Azbar, 2004).

Το υγρό απόβλητο των ελαιουργείων χαρακτηρίζεται γενικά από τις εξής ιδιότητες:

- Έντονο σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα
- Έντονη όξινη μυρωδιά που χαρακτηρίζει αποκλειστικά το υπόλειμμα ελιάς
- Υψηλό οργανικό φορτίο και μικρή δυνατότητα βιοαποικοδόμησης
- Οξύτητα, με τιμές pH ανάμεσα σε 3 και 5,9
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (μέχρι 80 g/l)
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά (μέχρι 20 g/l) (Azbar, 2004).

Το υγρό απόβλητο είναι όξινο και περιέχει κάλιο, φωσφορούχα άλατα και οργανικές ενώσεις όπως λίπη, πρωτεΐνες, σάκχαρα, οργανικά οξέα και πολυφαινόλες. Επιπλέον, ο ελαιοπολτός δημιουργεί αιωρούμενη ύλη, κολλώδεις ουσίες, πηκτίνη και λάδι σε ένα σχετικά σταθερό γαλάκτωμα. Το υγρό απόβλητο των τριφασικών ελαιοτριβείων, περιέχει 83- 94% νερό, 4-16% οργανική ύλη και 0,4-2,5% ανόργανη ύλη (Azbar, 2004).

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται αναλυτικότερα το εύρος τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν το υγρό απόβλητο τριφασικών ελαιοτριβείων, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (FAIR, 2000). Ο

Πίνακας 2 παρουσιάζει την περιεκτικότητα του αποβλήτου σε διάφορες ενώσεις ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία (Azbar, 2004).

**Πίνακας 1: Τυπικά χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων τριφασικού ελαιουργείου**

Παράμετρος	Τιμή (g/L)
pH	3.0-5,9
COD	40-220
BOD	23-100
Ολικά Στερεά (TS)	1-102.5
Οργανικά ολικά στερεά	16,7-81,6
Λίπη	1-23
Πολυφαινόλες	0,002-80
Πτητικά οργανικά οξέα	0,78-10
Ολικό άζωτο	0.3-1,2

**Πίνακας 2: Σύσταση ΥΑΕ προερχόμενων από διαφορετικές τεχνολογίες εξαγωγής ελαιολάδου**

Παράμετρος (% w/w)	Απόβλητο διφασικού ελαιουργείου	Απόβλητο τριφασικού ελαιουργείου	Απόβλητο πιεστηρίου
Λιπίδια	4,34	0,5-2,3	0,03-10
Πρωτεΐνες	13,56-14,80		
Σάκχαρα	1,30-2,31	1,0	2-8
Ταννίνες	1,25-2,70	0,37	1
Αζωτο	2,48-3,16	0,28	2-5
Ολικά στερεά		3	12
Πολυφαινόλες		1,0-2,4	0,5

Πηγή: Azbar, 2004



### 2.1.1 Φαινολικές ενώσεις

Στους καρπούς και στα φύλλα του ελαιόδεντρου υπάρχουν αρκετές φαινολικές ενώσεις σε μεγάλες ποσότητες, με πιο σημαντική τη ολευροπείνη, καθώς και αρκετά φλαβονοειδή.

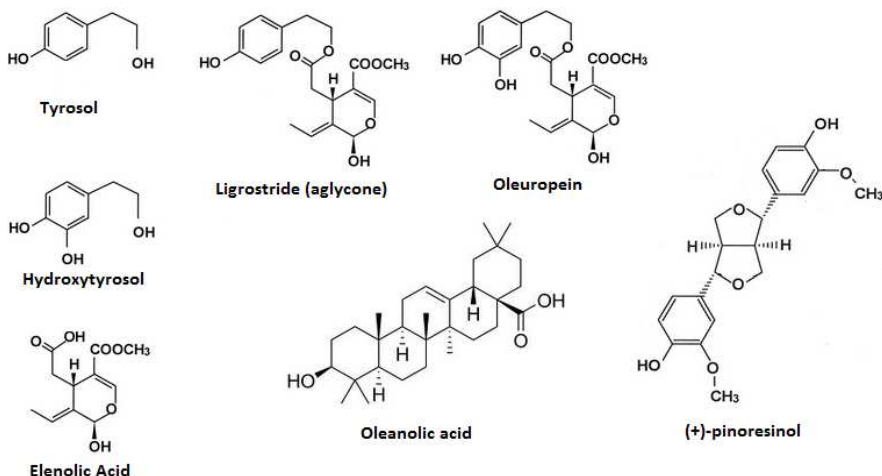
Είναι γνωστό, ότι οι φαινολικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντιοξειδωτική δραστηριότητα, και στη θρεπτική ικανότητα του ελαιολάδου.

Οι φαινόλες υπάρχουν στο ελαιόλαδο από την φύση ώστε να λειτουργούν αντιοξειδωτικά και να προστατεύουν το ελαιόλαδο από το τάγγισμα, όταν αυτό δέχεται την καταστροφική επίθεση του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα και της ηλιακής ακτινοβολίας. Σημειώνεται λοιπόν ότι ένα ελαιόλαδο με υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες έχει υψηλό βαθμό προστασίας και άρα αντοχής στον χρόνο, ενώ ταυτόχρονα η κατανάλωσή του προστατεύει τα ανθρώπινα κύτταρα από το οξειδωτικό stress.

Μεγάλο μέρος της φρουτώδους και πικρής γεύσης του ελαιολάδου οφείλεται στο φαινολικό κλάσμα του αλλά και σε αλδεϋδες και τερπένια. Οι φαινολικές ουσίες αυξάνονται στον ελαιόκαρπο με την πρόοδο της ωριμάνσεως του καρπού και εμφανίζουν την μέγιστη τιμή τους στο στάδιο του πλήρους χρωματισμού της επιδερμίδας και της έναρξης της βαφής της σάρκας.

Η κατηγορία των φαινολικών ενώσεων περιέχει πολλές οργανικές ουσίες, με κοινό χαρακτηριστικό τον αρωματικό δακτύλιο που περιέχει

έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες υδροξυλίου και μια λειτουργική ομάδα (Εικόνα 2).



**Εικόνα 2:Χημικοί τύποι φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο**

Η υψηλή τοξικότητά των αποβλήτων του ελαιοτριβείου, οφείλεται στην ύπαρξη πάνω από 30 ταυτοποιημένων φαινολικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές είναι υδατοδιαλυτές και απαντώνται κυρίως στην υδατική φάση του αποβλήτου του ελαιοτριβείου. Από την άλλη στο ελαιόλαδο υπάρχουν σε ποσοστό μικρότερο του 1%. Επομένως, το μεγαλύτερο μέρος των φαινολών που βρίσκονται στην ελαιόπαστα καταλήγουν στα υγρά απόβλητα. Οι συνήθειες συγκεντρώσεις τους στα απόβλητα ελαιοτριβείου κυμαίνονται από 0,5 έως 24 g/l.

Πιο συγκεκριμένα, στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων περιλαμβάνονται φαινολικά οξέα, φαινολικές αλκοόλες, σεκοϊριδοειδή και φλαβονοειδή, τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες. Η πρώτη

κατηγορία περιλαμβάνει τα απλά φαινολικά μόρια, τις ταννίνες χαμηλού μοριακού βάρους και τα φλαβονοειδή, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι πολυφαινόλες, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των ενώσεων της πρώτης κατηγορίας. Πρόκειται για πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως ένα σκούρο χρώμα στο εν λόγω απόβλητο. Τα πιο βασικά φαινολικά οξέα είναι το συριγλικό, το ρ-υδροξυφαινυλοξικό, το βανιλλικό, το βερατρικό, το καφεϊκό, το ρ-κουμαρικό και το σινναμικό οξύ. Το σινναμικό οξύ, όπως και το καφεϊκό και το κουμαρικό οξύ αποτελούν μια κατηγορία φαινολικών ενώσεων, όπως το πρωτοκατεχουϊκό οξύ (protocatechuic), η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Η υδροξυτυροσόλη δημιουργείται από την υδρόλυση της ολευροπαΐνης κατά τη διεργασία άλεσης.

Ο τόπος προέλευσης των αποβλήτων, αποτελεί βασικό παράγοντα για το είδος και την ποσότητα των πολυφαινολών που βρίσκονται σε αυτά (Πίνακας 3), καθώς επίσης βασικό ρόλο έχει και ο χρόνος που έχει παρέλθει από την παραγωγή του αποβλήτου.

**Πίνακας 3: Περιεχόμενες πολυφαινόλες σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων από διαφορετικές χώρες (Mulinaccietal,2001)**

Φαινολική ένωση	Ισπανία (mg/100 ml)	Ιταλία (mg/100 ml)	Γαλλία (mg/100 ml)	Πορτογαλία (mg/100 ml)
Hydroxytyrosol	3,6	13,1	-	-
Tyrosol	4,	2,9	0,9	9,9
Caffeic acid	0,4	-	-	-
Elenolic acid	-	142,6	1,6	
Elenoli cacid derivative	3,1	0,3	0,1	30,1
Luteolin 7-0- glucoside	0,2	36,6	0,1	1,2
Cinnamic acid/ derivative	0.4	11,8	0,1	-
Luteolin	0.5	62,3	0,1	2,7
Σύνολο	12,4	401,7	2,5	44,0

Οι φαινόλες παράγονται είτε από την αποσύνθεση φυτικών και ζωτικών οργανισμών, είτε συντίθενται βιομηχανικά. Λόγω του υψηλού οργανικού τους φορτίου, χαρακτηρίζονται ως δύσκολα βιοαποδομίσιμες και η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε φυσικούς ή υδάτινους αποδέκτες ενέχει σημαντικούς κινδύνους μιας και αποτελούν το κύριο παραπροϊόν διαφόρων βιομηχανιών που σχετίζονται με την παραγωγή ελαιολάδου, ρητίνων, πλαστικών, δέρματος κ.α.(Κοντός Σπυρίδων, 2015)

### 2.1.2 Άλλες οργανικές ενώσεις

Το οργανικό φορτίο του υγρού αποβλήτου περιλαμβάνει, εκτός από τις φαινολικές ενώσεις, πολυσακχαρίδια, πολυαλκοόλες, πηκτίνες, πρωτεΐνες, οργανικά οξέα και λιπίδια. Έχουν βρεθεί επίσης αλκοόλες, αλδεΐδες και άλλα οργανικά μόρια μικρού μοριακού βάρους (Cabreraetal., 1996).

Βασικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτώνται τα σάκχαρα που περιέχονται στο υγρό απόβλητο είναι, το είδος της ελιάς, οι συνθήκες ανάπτυξης και οι μέθοδοι εξαγωγής του ελαιολάδου. Η ποσότητά τους κυμαίνεται συνήθως στο 1,6-4% (κ.β), αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερη. Χαρακτηριστικά σάκχαρα είναι, η φρουκτόζη, η μανόζη, η γλυκόζη και η σακχαρόζη (Cabreraetal., 1996).

### 2.1.3. Ανόργανες ενώσεις

Η ανόργανη ύλη που περιέχεται στο απόβλητο κυμαίνεται από 0,4- 2,5% και βρίσκεται κυρίως υπό μορφή ανόργανων αλάτων. Περιλαμβάνει άλατα του ανθρακικού οξέος (21%), φωσφορικά άλατα (14%), κάλιο (47%) και νάτριο (7%) (Cabreraetal., 1996).

Τα μεταλλικά ιόντα που συναντώνται κυρίως στο απόβλητο που προέρχεται από την παραδοσιακή μέθοδο πίεσης είναι κυρίως το κάλιο, ακολουθούμενο από το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο και σε μικρές ποσότητες τον σίδηρο, τον ψευδάργυρο, το μαγγάνιο και τον χαλκό. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις μεταλλικών κατιόντων αντιστοιχούν στα

απόβλητα που παράγονται με φυγοκέντριση, λόγω της διάλυσης των ιόντων στο νερό (Arienzo&Capasso, 2000).

Όσον αφορά στα ανόργανα ανιόντα, το κυρίαρχο είδος είναι το  $\text{Cl}^-$  ακολουθούμενο από το δισόξινο φωσφορικό ανιόν ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ), που συναντάται στη μορφή οξέος λόγω της τιμής  $\text{pH}=5$ . Άλλα ανιόντα που έχουν βρεθεί στο υγρό απόβλητο είναι τα  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4$  και σε ελάχιστες ποσότητες το  $\text{NO}_3^-$ .

#### 2.1.4 Φυσικά χαρακτηριστικά

##### Χρώμα του αποβλήτου

Στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, το χρώμα, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία των φαινολικών μορίων καθώς και από την αναλογία απλών φαινολικών ενώσεων και πολυφαινολών. Γενικά, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης του αποβλήτου, γίνεται πιο σκούρο, λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα σε αυτό.

Το κύριο συστατικό υπεύθυνο για το χρώμα είναι ένα πολυμερές μόριο που προκύπτει από διαφορετικές απλές φαινολικές ενώσεις. Το μόριο αυτό, που μοιάζει χημικά με τη δομή της λιγνίνης και των χουμικών οξέων, παράγεται κατά πάσα πιθανότητα κατά την ενζυμικήαφυδρογόνωση κατά τον πολυμερισμό φαινολών του αποβλήτου.

## Οσμές

Λόγω της αναερόβιας χώνευσης που υφίσταται το απόβλητο, μεθάνιο και άλλα αέρια εκπέμπονται από τις λίμνες εξάτμισης αποβλήτων ελαιουργείου. Η ρύπανση από οσμές γίνεται αισθητή ακόμα και σε μεγάλη απόσταση.

## 2.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις ΥΑΕ

### 2.2.1. Χρωματισμός των φυσικών νερών

Ο χρωματισμός των φυσικών νερών είναι μια από τις πιο εμφανείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ΥΑΕ. Βασική αιτία που προκαλεί την αλλαγή χρώματος των υδάτων, αποτελεί η οξείδωση και ο πολυμερισμός που υφίστανται οι ταννίνες, οι οποίες προέρχονται από το φλοιό της ελιάς και περιέχονται στο απόβλητο, προς σκουρόχρωμες πολυφαινόλες. Το σκούρο καφέ-μαύρο χρώμα που παίρνει το νερό με το οποίο έρχονται σε επαφή, δεν αποτελεί κίνδυνο ωστόσο για την υγεία των ανθρώπων ή των φυτών, με χαρακτηριστικά παραδείγματα περιοχών της Μεσογείου, όπου πραγματοποιείται ρίψη υγρών αποβλήτων σε ποτάμια, ρέματα, θάλασσες ή ακόμα και αποχετεύσεις.

### 2.2.2. Ευτροφισμός

Τα απόβλητα ελαιουργείου περιέχουν φώσφορο σε υψηλό ποσοστό, ο οποίος ευνοεί την ανάπτυξη διαφόρων φυκών και δημιουργεί κατάλληλες συνθήκες ευτροφισμού με συνέπεια την καταστροφή της οικολογικής ισορροπίας. Σε αντίθεση με το άζωτο και τις ενώσεις άνθρακα, οι οποίες μετά την αποικοδόμηση τους απελευθερώνονται σαν ατμοσφαιρικό άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα στην ατμόσφαιρα, ο φώσφορος δε μπορεί να μετατραπεί αλλά μόνον αποτίθεται.

Σημαντικές είναι επίσης οι ποσότητες απλών σακχάρων που περιέχονται στα απόβλητα των ελαιουργείων, τα οποία αν απορριφθούν σε υδάτινο φορέα, αυξάνουν το πλήθος των μικροοργανισμών που τα χρησιμοποιεί σαν θρεπτικό υπόστρωμα. Τελικώς, η παραπάνω διαδικασία, οδηγεί σε μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό λόγω αυξημένης κατανάλωσης και κατά συνέπεια σε μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου και ασφυξία των υδρόβιων οργανισμών.

### 2.2.3. Τοξικότητα σε οργανισμούς

Το υψηλό οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων, η υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες και ταννίνες, η οξύτητά τους και η υψηλή περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά, είναι οι υπεύθυνοι παράγοντες για την υψηλή τοξικότητα των ΥΑΕ που επηρεάζει πολλούς υδρόβιους οργανισμούς. Τα πολυφαινολικά συστατικά δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα



όμως είναι μικρής τοξικότητας, ενώ οι ταννίνες είναι πολύ τοξικές αλλά είναι αποικοδομήσιμες βιολογικά.

Η μελέτη των Fiorentino και συνεργατών (Fiorentinoetal., 2003) για την επίδραση των ΥΑΕ σε τυπικούς οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας στο γλυκό νερό, αποδεικνύει ότι περισσότερο τοξικές είναι οι ενώσεις μικρού μοριακού βάρους του αποβλήτου. Από το κλάσμα αυτό, μεγαλύτερη ήταν η τοξική επίδραση της κατεχόλης(catechol) και της υδροξυτυροσόλης(hydroxytyrosol), φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν σε αφθονία στα περισσότερα δείγματα αποβλήτων ελαιολαδιού. Είναι όμως δύσκολο να γίνει σύγκριση της σχετικής τοξικότητας του συνόλου των παραπάνω ενώσεων για κάθε είδος οργανισμού.

#### 2.2.4 Ποιότητα εδάφους

Η διασπορά του αποβλήτου ελαιολαδιού στο έδαφος αποτελεί μια από τις μεθόδους διάθεσης, με σκοπό την αποικοδόμησή του. Η μέθοδος έχει σημαντικά μειονεκτήματα λόγω της μεγάλης απαιτούμενης επιφάνειας και της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκαλεί.

Με την απόρριψή του αποβλήτου στο έδαφος, το πρώτο βιομετατρέπεται από τους οργανισμούς του εδάφους σε ένα μείγμα πολύπλοκων αρωματικών μορίων, που αναφέρονται ως χουμικά οξέα.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να καταστραφεί από τα οξέα, τα άλατα και διάφορες οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα ΥΑΕ. Αυτό οδηγεί σε μεταβολή

της ισορροπίας των μικροοργανισμών, καταστροφή της ισορροπίας εδάφους-αέρα και εδάφους-νερού καθώς και τη μείωση της ευφορίας του εδάφους. Από τα μέχρι σήμερα πειράματα φαίνεται πως η ρύπανση του εδάφους με απόβλητο ελαιουργείου οδηγεί σε θάνατο κάποιων μικροοργανισμών αλλά σε αύξηση των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για τη βιοαποικοδόμηση (Paredesetal., 1986).

Η αλατότητα του υγρού αποβλήτου όπως επίσης η οξύτητα, η παρουσία φαινολών και η μείωση του νιτρικού αζώτου που προκαλείται στο έδαφος, οδηγούν στη μείωση της απόδοσης των καλλιεργειών. Η μείωση του νιτρικού αζώτου μπορεί να αποδοθεί στην απονιτρικοποίηση ή την ανακατανομή του αζώτου. Γενικά είναι δυνατό να παρατηρηθεί μείωση των ανόργανων θρεπτικών συστατικών στο σύστημα εδάφους-καλλιεργειών. Η απόθεση του αποβλήτου επηρεάζει τις μορφές μετασχηματισμού του αζώτου, του θείου, του μαγνησίου, του μαγγανίου και του καλίου ενώ προκαλεί και την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε αυτό. Σε χαμηλό pH είναι επίσης δυνατή η διαλυτοποίηση μετάλλων που περιέχονται σε ιζήματα ποταμού, παρουσία συγκεντρώσεων αποβλήτου στο νερό.

Η αιωρούμενη και διαλυμένη οργανική ύλη και τα άλατα του αποβλήτου έχουν επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά του εδάφους. Παρατηρείται αύξηση του περιεχομένου οργανικού άνθρακα και μείωση του πορώδους του εδάφους. Η μείωση του πορώδους οφείλεται σε μείωση των μεγαλύτερων πόρων και αύξηση του αριθμού των μικρών πόρων. Ως αποτέλεσμα της αύξησης του οργανικού άνθρακα, παρατηρείται επίσης αύξηση των διεργασιών προσρόφησης και αφυδάτωσης. Η μείωση του

πορώδους και η αύξηση της τάσης προσρόφησης οδηγεί στην μειωμένη κινητικότητα των ρύπων που τυχόν υπάρχουν στο έδαφος.

Τα λιπίδια που περιέχονται στο απόβλητο, μπορεί να σχηματίσουν ένα αδιαπέραστο λεπτό στρώμα στη επιφάνεια ποταμών, στις όχθες και στις παρακείμενες καλλιεργούμενες εκτάσεις. Το στρώμα αυτό εμποδίζει το ηλιακό φως και το οξυγόνο να περάσουν στο νερό και το έδαφος, με αποτέλεσμα τη μείωση της ανάπτυξης των φυτών και επακόλουθα τη διάβρωση του εδάφους.

#### 2.2.5. Φυτοτοξικότητα

Σημαντικές είναι οι επιπτώσεις των ΥΑΕ και στην ανάπτυξη των φυτών. Η τοξικότητα προς τα φυτά αποδίδεται κυρίως στις φαινολικές ενώσεις του και σε οργανικά οξέα. Έχει διαπιστωθεί ότι η επαφή με το απόβλητο παρεμποδίζει τη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη των νεαρών φυτών. Προκαλεί επίσης αποκοπή των φύλλων και των καρπών. Το απόβλητο παραμένει τοξικό προς τα φυτά ακόμα και μετά την απομάκρυνση των φαινολών, υποδεικνύοντας έτσι την συνεισφορά και άλλων ενώσεων στην συνολική φυτοτοξικότητα (DellaGrecaetal, 2001).

### 2.3. Νομοθεσία και πολιτική για τα ΥΑΕ

Η Υγειονομική Διάταξη Ε1β/221/'65 θέτει τα πλαίσια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσον αφορά στην επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους. Μια σημαντική Οδηγία Εφαρμογής της

παραπάνω διάταξης (με αριθμό Α5/4690/ΕΓΚ.62/26.4.80), αναφέρει όρους για τη χορήγηση αδείας διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων και στοιχεία για τον έλεγχο αποδόσεως των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του Παραρτήματος της Οδηγίας, αναφέρονται οι βασικές ποιοτικές παράμετροι για εξέταση, οι οποίες είναι: το BOD<sub>5</sub>, το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και το pH και συμπληρωματικές κατά περίπτωση παράμετροι: το άζωτο, ο φώσφορος, τα θειικά και τα θειούχα συστατικά.

Άλλες σημαντικές Οδηγίες Εφαρμογής της ΥΔ Ε1 β/221/65 είναι η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αριθμό ΥΜ/2985/29-5-1991 που ασχολείται με τις προϋποθέσεις για τη διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, στο έδαφος και σε υπονόμους, καθώς και η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αριθμό 242/27-1-1992 που αναφέρεται στην έγκριση των μελετών επεξεργασίας και διαθέσεως των υγρών αποβλήτων και στις σχετικές άδειες.

Το πιο ουσιαστικό βήμα που έχει γίνει μέχρι σήμερα στην ελληνική νομοθεσία για τα απόβλητα ελαιοτριβείων, αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αριθμό ΥΜ/5784/23-1-1992 και 4419/23-10-1992. Σύμφωνα με την εγκύκλιο αυτή:

1. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με χημική μέθοδο (εξουδετέρωση με υδράσβεστο και χημική κροκίδωση) αποτελεί μια μέθοδο μείωσης του οργανικού και χημικού ρυπαντικού φορτίου για χαμηλά όμως ποσοστά. Ακόμα και με σχεδόν πλήρη απόδοση των

εγκαταστάσεων δεν προσεγγίζει τα επιθυμητά επίπεδα, όπως προβλέπεται από την ΥΔ Ε1 β/221/65 και τις σχετικές εγκυκλίους.

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

3. Ο τελικός αποδέκτης των επεξεργασμένων αποβλήτων θα καθορίζεται πάντοτε στα πλαίσια της ΥΔ Ε1 β/221/65 και της εγκυκλίου μας με αριθμό οικ. ΥΜ 2985/29-5-91 και οπωσδήποτε θα λαμβάνονται υπόψη οι τοπικές συνθήκες. Η θάλασσα και οι υδατικοί αποδέκτες θα πρέπει να αποφεύγονται και να αποτελούν μόνο την αναπόφευκτη λύση αφού αποκλεισθούν όλες οι άλλες δυνατότητες τελικής διάθεσης (υπεδάφια, επιφανειακά στο έδαφος κ.λ.π.).»

Τέλος, το Προεδρικό Διάταγμα υπ' αριθμόν 1180 (ΦΕΚ 293/τ.α./6-ΙΟΙ 981) δίνει κατευθυντήριες γραμμές για τον καθορισμό των επιτρεπομένων ορίων εκπομπής ρυπανουσών ουσιών σε υδάτινους

αποδέκτες. Όσον αφορά στις εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων, οι τιμές αυτές ανηγμένες στον όγκο του αποβλήτου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Για την αναγωγή των τιμών από τόνους προϊόντος σε λίτρα αποβλήτου, έχει θεωρηθεί ότι κατά την παραγωγή ενός τόνου προϊόντος (λαδιού) προκύπτουν 5 m<sup>3</sup> αποβλήτου.

**Πίνακας 4: Κατευθυντήριες γραμμές για τις ανώτατες τιμές σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το Προεδρ. Διάταγμα 1180.**

Είδος εγκατάστασης	Παράμετρος	Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου (mg/l)	Μέσος όρος για 30 συνεχείς ημέρες (mg/l)
Παραγωγή, επεξεργασία, φυτικών/ζωϊκών λιπών κ ελαίων	BOD <sub>5</sub>	800	400
	COD	1200	600
	Αιωρούμενα στερεά	1000	400
	Λίπη και έλαια	200	100
Για όλες τις εγκαταστάσεις	PH	6-9	

2.4. Διαχείριση των ΥΑΕ

Η μείωση της ποσότητας των ΥΑΕ, είναι μία από τις προτεινόμενες προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση του προβλήματος διάθεσής τους. Οι έρευνες στοχεύουν κυρίως στην ελαχιστοποίηση του χρησιμοποιούμενου νερού. Την κατεύθυνση αυτή ακολουθεί η ανάπτυξη του συστήματος διαχωρισμού δυο φάσεων, που οδηγεί μεν σε μικρότερες ποσότητες

αποβλήτου, οι οποίες ωστόσο έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και διαχειρίζονται δύσκολα.

Μια άλλη πρόταση για την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων είναι η αφαίρεση του κουκουτσιού των καρπών πριν τη μάλαξη. Με τον τρόπο αυτό θα μειωνόταν η ποσότητα του αποβλήτου, ενώ ταυτόχρονα θα εξαλείφονταν πολλά από τα τοξικά συστατικά του τελικού αποβλήτου. Η πρακτική αυτή δεν έχει δοκιμαστεί σε πραγματική κλίμακα. Μια ακόμα πρακτική ανάκτησης είναι η εξαγωγή του υπολειμματικού ελαίου από το στερεό απόβλητο. Το υπόλοιπο στερεό υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη σε ειδικούς κλιβάνους ή σε συνδυασμό με άλλα καύσιμα.

Η μερική ή ολική επαναχρησιμοποίηση του νερού μετά από επεξεργασία του υδατικού αποβλήτου είναι συχνά μια εφικτή πρακτική για τη μείωση των αποβλήτων. Το υγρό προϊόν της εξάτμισης/απόσταξης (όπως αναφέρεται στις θερμικές διεργασίες επεξεργασίας) μπορεί να επανακυκλοφορήσει στο ελαιοτριβείο και να χρησιμοποιηθεί στην πλύση των ελιών ή και να προστεθεί κατά τη διεργασία, εάν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του το επιτρέπουν.

### 3. ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

#### 3.1. Γενικά στοιχεία και τύποι φυτοαποκατάστασης

Τα φυτά αποτελούν οργανισμούς οι οποίοι επηρεάζουν το περιβάλλον τους όχι μόνο μέσω της πρόσληψης ουσιών, αλλά και από την έκκριση πολλών άλλων που παράγονται στον πρωτοβάθμιο και δευτεροβάθμιο μεταβολισμό τους (Martin 1977, Anderson et al., 1994). Αυτή η φυτικοχημική αλληλεπίδραση των φυτών με το περιβάλλον μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών. Οι ρύποι μπορεί κατά περίπτωση να λαμβάνονται και να μεταβολίζονται από τα φυτά, να ακινητοποιούνται στις ρίζες, ή να αποδομούνται από μικροοργανισμούς που ζουν σε περιοχές γύρω από τη ρίζα των φυτών. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τα φυτά για την αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών κατηγοριοποιούνται με τον όρο «φυτοαποκατάσταση» ή «φυτοεξυγίανση» (Phytoremediation) (Pilon, 2005).

Η «φυτοεξυγίανση» ή «φυτοαποκατάσταση» αποτελεί όπως φαίνεται απο τα παραπάνω μια κατά κύριο λόγο *insitu* βιολογική τεχνολογία αποκατάστασης των εδαφών, βασιζόμενη στη χρήση φυτών με σκοπό την απομάκρυνση, τη μεταφορά, τη σταθεροποίηση και την καταστροφή οργανικών και ανόργανων ρύπων. Είναι αποτελεσματικότερη σε περιοχές όπου το επίπεδο ρύπανσης είναι χαμηλό ή μέτριο, καθώς οι υψηλές συγκεντρώσεις των ρύπων μπορεί να



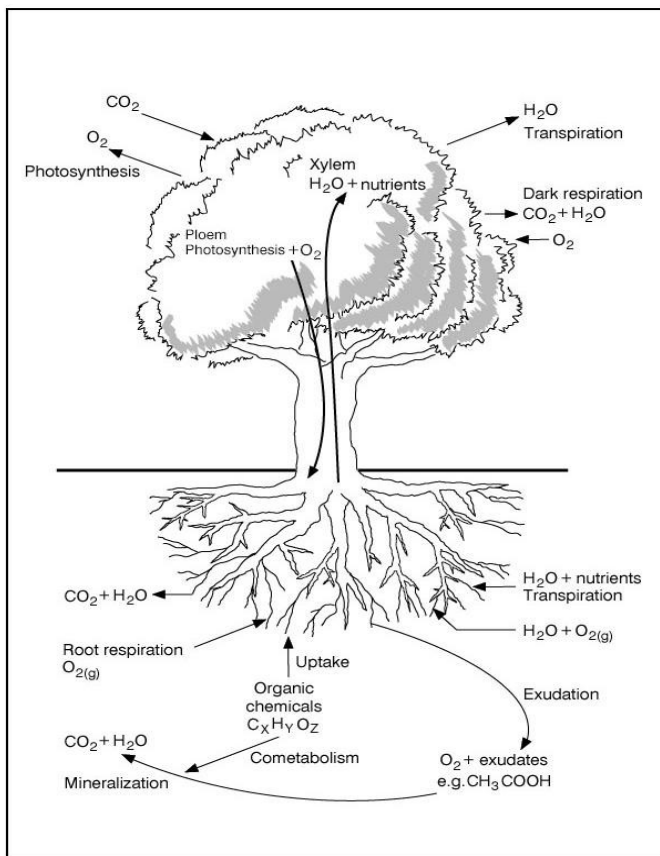
περιορίσουν την ανάπτυξη των φυτών και κατ' επέκταση ο χρόνος απορρύπανσης να είναι αρκετά μεγαλύτερος. (Χατάς Ιωάννης, 2013)

Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία της φυτοαποκατάστασης μπορούν να διακριθούν, σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α (U.S. E.P.A., 2001, Μανουσάκη, 2008), στις εξής κατηγορίες:

1. **Φυτοδιάσπαση ή φυτοαποδόμηση** (*Phytodegradation*): πρόσληψη του ρυπαντή από το φυτό και διάσπαση/αποδόμησή του στους ιστούς του.
2. **Ριζοδιάσπαση ή ριζοαποδόμηση** (*Rhizodegradation ή Enhanced rhizosphere biodegradation*): διάσπαση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στην περιοχή του ριζικού συστήματος (ριζόσφαιρα).
3. **Φυτοεξάτμιση** (*Phytovolatilization*): πρόσληψη μετάλλων και οργανικών ενώσεων από τα φυτά, μετατροπή τους σε πτητικές μορφές και απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα.
4. **Φυτοεξαγωγή ή φυτοσυσσώρευση** (*Phytoextraction ή Phytoaccumulation*): πρόσληψη μετάλλων και μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού.
5. **Φυτοσταθεροποίηση** (*Phytostabilization*): ακινητοποίηση του ρύπου στο έδαφος.
6. **Ριζοδιήθηση** (*Rhizofiltration*): προσρόφηση του ρύπου στις ρίζες για συγκράτηση και/ή απομάκρυνση.

**7.Υδραυλικός έλεγχος** (*Hydraulic control*): έλεγχος και απομάκρυνση των υπόγειων υδάτων μέσω της πρόσληψής τους από τα φυτά.

Η φυτοαποκατάσταση εκμεταλλεύεται φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά (Εικόνα 3) και οι οποίες περιλαμβάνουν απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, μεταβολισμό εντός του φυτού, απελευθέρωση ανόργανων και οργανικών ενώσεων (εκκρίματα) στο έδαφος και φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού. Τα φυτά χρειάζονται 13 ανόργανα θρεπτικά συστατικά (N,P,K,Ca,Mg,S,Fe,Cl, Zn,Mn,Cu,B και Mo) για την ανάπτυξή τους τα οποία προσλαμβάνονται από το ριζικό σύστημα. Εκτός από τα παραπάνω απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, είναι δυνατόν να προσληφθούν από τα φυτά και άλλα μη απαραίτητα ανόργανα συστατικά όπως ορισμένοι κοινοί ανόργανοι (Pb,Cd,As,κ.λπ.) ή οργανικοί ρύποι. Για να προσληφθεί ένα χημικό συστατικό από το φυτό χρειάζεται να είναι διαλυμένο είτε στο νερό του εδάφους είτε στο υπόγειο νερό. Το νερό απορροφάται από το εδαφικό διάλυμα στον εξωτερικό ιστό των ριζών και έτσι οι περιεχόμενοι στο νερό ρυπαντές μπορεί να μετακινηθούν στα διαφορετικά μέρη του φυτού όπου μπορεί να ροφηθούν, δεσμευθούν ή μεταβολισθούν (Πανταζίδου κ.α., 2006).



Εικόνα 3. Μεταφορά οξυγόνου, νερού και ενώσεων σε ξυλώδες φυτό

### 3.2. Η φυτοαποκατάσταση ως μέθοδος εξυγίανσης από οργανικούς ρύπους

Οι οργανικοί ρύποι μπορούν να αποδομηθούν αποτελεσματικά με τη συνεργιστική δράση του φυτού με τους σχετιζόμενους με αυτό μικροοργανισμούς, μέσω της διαδικασίας της ριζο- και της

φυτοαποδόμησης. Οι τεχνικές της φυτοαποδόμησης και ριζοαποδόμησης, θεωρούνται οι επικρατέστερες για την φυτοαποκατάσταση από οργανικούς ρύπους. Τα φυτά προκειμένου να προστατευτούν από φαινόμενα φυτοτοξικότητας, είναι εφοδιασμένα με ένα πολύπλοκο και ευπροσάρμοστο σύστημα ενζύμων. Κατά την φυτοαποδόμηση γίνεται διάσπαση των ρύπων από τα ένζυμα του φυτού, ενώ κατά τη ριζοαποδόμηση γίνεται ενζυματική διάσπαση στις ρίζες του. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν εξαχθεί και δημοσιευτεί αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα, αλλά τα περισσότερα φαίνεται να παραμένουν μακριά ακόμα από το να εφαρμοστούν στην πράξη (Gerhardt et al., 2009).

### 3.2.1. Φυτοαποδόμηση

Ορισμένες οργανικές ενώσεις μπορούν να μεταφέρονται διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών των φυτών. Από αυτές, εκείνες οι οποίες είναι χαμηλού μοριακού βάρους μπορούν συχνά να λαμβάνονται από το έδαφος και να απελευθερώνονται μέσω των φύλλων μέσω της διαπνοής. Ορισμένες από τις μη πτητικές ενώσεις μπορούν να διασπαστούν ή να καταστούν μη τοξικές μέσω ενζυματικής τροποποίησης και απομόνωσης στα φυτά (phytodegradation, phytoextraction). Άλλες ενώσεις παραμένουν σταθερές στα φυτά και μπορούν να αφαιρεθούν μαζί με τη βιομάζα, για τη δέσμευση ή την αποτέφρωσή τους (Gerhardt et al., 2009).

Ένα από τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την πρόσληψη οργανικών συστατικών σε ένα φυτό είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-

νερού,  $\log K_{ow}$ . Τα χημικά συστατικά που έχουν τη δυνατότητα να εισέρχονται στο φυτό έχουν τιμές  $\log K_{ow}$  μεταξύ 1 και 3,5. Τα υδρόφοβα χημικά που παρουσιάζουν τιμές  $\log K_{ow}$  μεγαλύτερες από 3,5 είναι γενικά μη επαρκώς διαλυτά στο νερό ή δεσμεύονται τόσο ισχυρά στην επιφάνεια των ριζών που δε μπορεί εύκολα να μεταφερθούν εντός του φυτού. Από την άλλη πλευρά, τα χημικά τα οποία είναι ισχυρά πολωμένα και εύκολα διαλυτά στο νερό ( $\log K_{ow} < 1$ ) δεν απορροφώνται επαρκώς από τις ρίζες ούτε μεταφέρονται ενεργά μέσω των μεμβρανών του φυτού λόγω της υψηλής τους πολικότητας. Τα περισσότερα χημικά του βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλολίου (BTEx), οι χλωριωμένοι διαλύτες και τα αλειφατικά χημικά βραχείας αλύσου παρουσιάζουν εύρος τιμών του συντελεστή  $\log K_{ow}$  που τους επιτρέπει να είναι δεκτικά σε φυτοαποκατάσταση (Πανταζίδου κ.α., 2006).

Διάφορα πειράματα έχουν διεξαχθεί τα οποία αφορούν στην επίδραση των ρύπων στην ανάπτυξη των φυτών. Αυτά τα πειράματα επιτρέπουν τη διερεύνηση μεθόδων για την αντιμετώπιση της καταπόνησης που δημιουργείται από τη ρύπανση, χωρίς την επίδραση παραγόντων που θα προκαλούσαν διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων, όπως οι καιρικές συνθήκες και η παρουσία ή όχι θρεπτικών. Έχει βρεθεί ότι κάποια φυτά μπορούν να έχουν ριζικό σύστημα συνολικού μήκους περισσότερο από 16 εκ.χλμ./στρ, κάτι το οποίο σημαίνει ότι αποτελούν σημαντικό δυναμικό για φυτοαποκατάσταση στο φυσικό περιβάλλον. Πρόβλημα αποτελεί το γεγονός όμως ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων, εν μέρει

λόγω της οξειδωτικής καταπόνησης, τείνουν να παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτών αλλά και των ριζών τους (Gerhardt et al., 2009). Η καταπόνηση αυτή περιορίζει το ρυθμό φυτοαποκατάστασης *insitu* (Huang et al., 2004, Huang et al., 2005, Ferro et al., 1999). Επίσης τα ρυπασμένα εδάφη τείνουν να είναι φτωχά σε θρεπτικά στοιχεία και να έχουν μειωμένη μικροβιακή ποικιλότητα, κάτι το οποίο συμβάλει με τη σειρά του στη μικρότερη ανάπτυξη βιομάζας, καθώς και στη μείωση του ρυθμού αποκατάστασης (Gerhardt et al., 2009, Chaudhry et al., 2005, Ferro et al., 1999, White et al., 2006). Στα πειράματα φυτοαποκατάστασης τεχνητά ρυπασμένου εδάφους σε θερμοκήπιο, η προσοχή εστιάζεται συνήθως στην ικανότητα κάποιου συγκεκριμένου φυτού να επιζήσει και να αναπτυχθεί παρουσία κάποιας συγκεκριμένης χημικής ουσίας, ή και ακόμα να την αποδομήσει. Στην πραγματικότητα όμως τα εδάφη σε ρυπασμένες περιοχές συνήθως περιέχουν ένα μείγμα από χημικές ενώσεις και συχνά περιλαμβάνουν τόσο ανόργανα όσο και οργανικά στοιχεία. Επίσης, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στο πειραματικό πεδίο, στη φύση οι χημικές ενώσεις δεν είναι άμεσα βιοδιαθέσιμες (Smith et al., 2006).

### 3.2.2. Ρίζοαποδόμηση

Στη ριζόσφαιρα (δηλαδή σε απόσταση περίπου 1 mm από τη ρίζα) μπορεί να υπάρχει μεγάλος αριθμός και ποικιλία μικροοργανισμών (βακτήρια και μύκητες). Αυτό το φαινόμενο στη ριζόσφαιρα προκαλείται από τις φυσικές επιδράσεις της ρίζας στο έδαφος (π.χ. ανταλλαγή αερίων, υγρασία του εδάφους) καθώς και τις χημικές

(εκκρίματα) (Reichenauer et al., 2008). Αυτός ο ευνοϊκός για τους μικροοργανισμούς οικότοπος από το ριζικό σύστημα των φυτών μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη αποδόμηση των ρύπων από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Αυτού του τύπου η αποδόμηση εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα ρύπων, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων των οποίων, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, απορροφώνται από τα φυτά μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες.

Πίνακας 5. Οργανικές ουσίες που διασπώνται από βακτήρια στη περιοχή της ριζόσφαιρας (Ζαμπετάκης, 2005).

Βακτήριο ( γένος )	Υπόστρωμα
<i>Achromobacter</i>	Υδρογονάνθρακες, (BTXE )
<i>Acinetobacter</i>	Υδρογονάνθρακες
<i>Alcaligenes</i>	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
<i>Azotobacter</i>	Υδρογονάνθρακες
<i>Nitrosomonas</i>	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
<i>Nocardia</i>	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
<i>Pseudomonas</i>	Υδρογονάνθρακες
<i>Xanthobacter</i>	Αλιφατικέςενώσεις

Η ριζοαποδόμηση αποτελεί είδος υποβοηθούμενης από μικροοργανισμούς φυτοαποκατάστασης και ορίζεται ως η αποδόμηση ρύπων στη ριζόσφαιρα. Θεωρείται ως ένα από τα αποτελεσματικότερα μέσα με τα οποία τα φυτά μπορούν να επηρεάσουν στην αποδόμηση

οργανικών ρύπων, ιδιαίτερα στην περίπτωση που υπάρχουν μεγάλες ανθεκτικές ενώσεις. Σε αυτή την περίπτωση, πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις σχετιζόμενες με τις ρίζες, τα εκκρίματά τους, το έδαφος στη ριζόσφαιρα και τους μικροοργανισμούς σε αυτή, συμβάλουν στην αποδόμηση των οργανικών ουσιών σε μη τοξικές, ή λιγότερο τοξικές ενώσεις. Το έδαφος στη ριζόσφαιρα έχει 10-100 φορές περισσότερους μικροοργανισμούς κατά βάρος, από ότι το γυμνό έδαφος (Lynch,1990). Σε έδαφος που περιέχει μεγάλες ποσότητες ριζών, ο μικροβιακός πληθυσμός μπορεί να φτάσει σε αριθμό περίπου τα  $10^{12}$  κύτταρα/g εδάφους (Whipps, 1990). Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορούν να προσφέρουν διάφορες παροχές στο φυτό, συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης ενώσεων οι οποίες προστατεύουν το φυτό από την καταπόνηση λόγω μείωσης του επιπέδου των ορμονών, της προστασίας από παθογόνους για το φυτό μικροοργανισμούς, καθώς και της αποδόμησης των ρύπων προτού αυτοί να μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά το φυτό (Gerhardt et al., 2009).

Η επιτυχία της εφαρμογής της ριζοαποδόμησης έγκειται σε μεγάλο βαθμό στην ικανότητα των αποδομητών των ρύπων ή των μικροοργανισμών που προωθούν την ανάπτυξη του φυτού, να αποικίσουν αποτελεσματικά στη ρίζα. Για την επιτυχημένη αποίκηση των μικροοργανισμών αυτών στη ρίζα, απαιτούνται πολυάριθμα χαρακτηριστικά, που έχουν να κάνουν με μεγάλο αριθμό γονιδίων.



Αυτά περιλαμβάνουν την παραγωγή *θειαμίνης* και βιοτίνης, τη σύνθεση του Ο-αντιγόνου λιποπολυσακχαρίτη, τη σύνθεση αμινοξέων και άλλα. Βασικός παράγοντας της αποτελεσματικής αποίκισης στη ρίζα είναι ο *χημειοτακτισμός* προς συγκεκριμένες ενώσεις των εκκριμάτων της ρίζας (Gerhardt et al., 2009).

Μια σημαντική ομάδα ενώσεων που συμβάλουν στον αποικισμό στις ρίζες, είναι οι πολύπλοκες αρωματικές ενώσεις, όπως τα *φλαβονοειδή* και οι *κουμαρίνες*. Υπάρχουν όμως μόνο πολύ μικρές ποσότητες αυτών των ουσιών στο έδαφος, επειδή καταναλώνονται από την εδαφική μικροχλωρίδα, η οποία τα αποδομεί και κατόπιν χρησιμοποιεί τον άνθρακα και το άζωτο. Αυτές οι αρωματικές ενώσεις των φυτών είναι όμοιες δομικά με τους περισσότερους οργανικούς ρύπους, όπως τα PCBs, τους PAHs, και τα PHC, παρέχοντας έτσι ένα μέσο για την εκμετάλλευση των φυσικών διεργασιών στην ριζόσφαιρα για την αποδόμηση των ρύπων (Gerhardt et al., 2009).

Ένας λόγος για τον οποίο η ριζοαποδόμηση συμβαίνει με φυσικό τρόπο, είναι επειδή τα φλαβονοειδή και άλλες ενώσεις που απελευθερώνονται από τις ρίζες, μπορούν να τονώσουν την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των βακτηρίων αποδόμησης των PCBs και των PAH. Επιπλέον, η ανάπτυξη του ριζικού συστήματος και ο θάνατός τους προωθούν τον αερισμό του εδάφους, ο οποίος μπορεί να ενισχύει την οξειδωτική αποδόμηση των ανθεκτικών οργανικών ενώσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένα είδη φυτών φαίνεται να αυξάνουν τον αριθμό των μικροοργανισμών αποδόμησης σε μεγάλο όγκο εδάφους που εκτείνεται πέρα από τη ριζόσφαιρα (Gerhardt et al., 2009).

Αν και η ριζοαποδόμηση συμβαίνει με φυσικό τρόπο, μπορεί να βελτιστοποιηθεί με ειδική επέμβαση στη ριζόσφαιρα. Κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί με χρήση κατάλληλου συνδυασμού φυτού και μικροοργανισμού. Αυτοί μπορεί να είναι είτε συνδυασμός φυτών και ριζοβακτηρίων ενισχυτικών της ανάπτυξης των φυτών (PGPR), είτε συνδυασμός φυτών και μικροοργανισμών αποδόμησης των ρύπων. Για παράδειγμα, ένα είδος φυτού σε συνδυασμό με μικροοργανισμούς αποδόμησης του ναφθαλένιου, προστατεύει το σπόρο του φυτού από τις τοξικές επιδράσεις του ναφθαλένιου, και οι αναπτυσσόμενες ρίζες προωθούν τα βακτήρια αποδόμησης του ναφθαλένιου μέσα στο έδαφος, που θα ήταν πάρα πολύ βαθιά να μπορούσαν να εισχωρήσουν απουσία των ριζών (Huang et al., 2004)

Τα εκκρίματα της ρίζας μπορεί να επηρεάσουν την έκφραση των γονιδίων καταβολισμού των μικροοργανισμών του εδάφους και κατά συνέπεια να οδηγήσουν σε αλλαγές του πληθυσμού συγκεκριμένων ομάδων αυτών (Stralis-Pavese et al., 2004). Εκτός από τα σάκχαρα, τα αμινοξέα, και τα οργανικά οξέα, τα φυτά παράγουν σημαντικά ποσά δευτερογενών μεταβολιτών. Υπάρχουν τρεις μεγάλες ομάδες δευτερογενών μεταβολιτών: τα ισοπρενοειδή, τα αλκαλοειδή, και τα φλαβονοειδή. Ο χαρακτηρισμός ως δευτερογενή δεν σημαίνει δευτερευούσης σημασίας για το φυτό, αλλά γίνεται λόγω της βιοσύνθεσής τους, καθώς παράγονται από πρωτογενείς μεταβολίτες. Αυτά τα δευτερογενή προϊόντα έχουν μια σειρά από σημαντικές λειτουργίες στο φυτό όπως την προστασία από αβιοτικούς και

βιοτικούς παράγοντες καταπόνησης (Pirker et al., 2008). Η δομή πολλών δευτερογενών μεταβολιτώντων φυτών μοιάζει με αυτή των ρύπων, και επομένως μπορούν να επηρεάσουν στην εκδήλωση καταβολικών γονιδίων σε μικροοργανισμούς που επίσης μπορούν να αποδομήσουν τις ξενοβιοτικές ουσίες ανάλογα.

Κάτι άλλο που παρατηρήθηκε είναι ότι ορισμένες αρωματικές ενώσεις (π.χ.φαινόλες) σε εκκρίματα ριζών ή νεκρές ρίζες, μπορούν να προκαλέσουν παραγωγή του ένζυμου της διοξυγενάσης σε μικροοργανισμούς που αποδομούν πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) και άλλες χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (Reichenauer et al., 2008).

### 3.3. Φυτοτοξικότητα στους Ρύπους

Τα φυτά που αναπτύσσονται σε μια ρυπασμένη περιοχή εκτίθενται σε πολλούς αβιοτικούς παράγοντες καταπόνησης. Αρχικά, οι ρύποι για να αποδομηθούν δημιουργούν ένα χημικό παράγοντα καταπόνησης για το φυτό. Επιπλέον, δευτερογενείς παράγοντες όπως η καταπόνηση από την ξηρασία που προκαλείται από την υψηλή υδροφοβικότητα των ρύπων, η συμπίκνωση του εδάφους ή η έλλειψη θρεπτικών ουσιών που συχνά παρατηρείται σε ρυπασμένες περιοχές, συμβάλλουν στη δημιουργία συνθηκών καταπόνησης για το φυτό (Tesar, 2002).

Το βιοδιαθέσιμο τμήμα ενός ρύπου είναι το μέρος του μορίου του το οποίο εύκολα διατίθεται (και ενδεχομένως αφομοιώνεται) σε ένα

οργανισμό. Η βιοδιαθεσιμότητα ωστόσο επηρεάζεται έντονα από την αστάθεια του αντίστοιχου ρύπου (δηλ. το κλάσμα που είναι διαλυτό ή μπορεί εύκολα να αποσπαστεί). Ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάται από την υπάρχουσα ασταθή ποσότητα του ρύπου στην περιοχή, η αύξηση όμως της ποσότητας αυτής αυξάνει και την τοξικότητα στα φυτά. Η φυτοτοξικότητα εξαρτάται επομένως από την βιοδιαθεσιμότητα, είναι δηλαδή μια λειτουργία της ικανότητας πρόσληψης, της βιοχημικής αντιδραστικότητας και της δόσης έκθεσης (Tesar, 2002).

### 3.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Φυτοεξυγίανσης

#### **Πλεονεκτήματα**

- Το βασικό προτέρημα της μεθόδου είναι μικρή παραγωγή δευτερογενών απόβλητων σε αντίθεση με άλλες.
- Η φυτοεξυγίανση εφαρμόζεται επί τόπου και δεν είναι αναγκαία η εκσκαφή ή άντληση για περαιτέρω επεξεργασία. Με αποτέλεσμα να μην διαταράσσεται καθόλου το φυσικό τοπίο της μολυσμένης περιοχής.
- Είναι οικονομική επεξεργασία ιδιαίτερα για μεγάλους όγκους χώματος ή νερού, που είναι μολυσμένα με μικρές ποσότητες τοξικών ρυπαντών.

- Επιτυγχάνεται η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών σε πολύ μικρούς όγκους.

## Μειονεκτήματα

- Σχετικά αργοί ρυθμοί φυτοεξυγίανσης, οι οποίοι συμπεριλαμβάνουν μερικές συνεχόμενες περιόδους καλλιέργειας των φυτών μέχρι να εξυγιανθεί τελείως το περιβάλλον από τους ρυπαντές.
- Η φυτοεξυγίανση φέρνει μόνο αποτελέσματα, όταν το βάθος της μόλυνσης δεν ξεπερνά το 1m στο έδαφος και τα 3m στον υδροφόρο ορίζοντα.
- Δυνατότητα μετάδοσης τοξικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα μετά από πιθανή κατανάλωση των φυτών από τα ζώα. (Καλογεράκη Βασιλική, 2012)

### 3.5. Χαρακτηριστικά *Tamarix parviflora*

Το φυτό που χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την επίτευξη του πειράματος ήταν το *Tamarix* κοινώς αλμυρίκι και συγκεκριμένα το είδος *Tamarix parviflora*. Το αλμυρίκι αποτελεί γένος αγγειόσπερμων, δικότυλων φυτών, που ανήκει στην τάξη των Ιωδών, στην οικογένεια των

Ταμαριδοειδών. Είναι συχνή η εμφάνιση του σε παραθαλάσσιες περιοχές, όχθες ποταμών και ρέματα που ο υδάτινος ορίζοντας είναι υφάλμυρος και κατά κύριο λόγο συναντώνται σε αρκετές χώρες της Μεσογείου.

Πρόκειται για φυλλοβόλους αειθαλής θάμνους ή δέντρα που μπορεί να φτάσουν 1-6m ύψος. Το ριζικό του σύστημα είναι εξαιρετικά δυνατό με τις ρίζες του να διακλαδώνονται και να φτάνουν σε μεγάλο βάθος. Έχει λεπτά κλαδιά και πολλά λεπτά μακρόστενα φύλλα τα οποία σχηματίζουν λέπια. Τα ρόδινα ή λευκορόδινα άνθη του δημιουργούν μακριές ταξιανθίες και βγαίνουν στα άκρα των κλαδιών.

Χαρακτηριστικό του είναι η μεγάλη ανθεκτικότητά του στη ξηρασία και στην αλατότητα του εδάφους ευνοείται κιόλας από το ράντισμα με θαλασσινό νερό. Η ανθεκτικότητα τους στην αλατότητα σχετίζεται με την παρουσία αλατωδών εξειδικευμένων αδένων στα φύλλα τους μέσω των οποίων εκκρίνουν τα άλατα στην επιφάνεια των φύλλων (Thomson et al., 1969, Hagemeyer and Waisel, 1988, Storey and Thomson, 1994). Ένα και μόνο μεγάλο φυτό μπορεί να απορροφήσει 900 λίτρα νερού ημερησίως (αν και τα ποσοστά εξατμισοδιαπνοής εξαρτώνται από την διαθεσιμότητα του νερού, την πυκνότητα των θάμνων και τις καιρικές συνθήκες), με αποτέλεσμα να περιορίζει περαιτέρω τον ανταγωνισμό από άλλα φυτά χαμηλώνοντας τον υδροφορέα και μονοπωλώντας τις περιορισμένες πηγές υγρασίας (Glenn et al., 1998, Cleverly et al., 1997, Cleverly et al., 2002, Washington State Department of Ecology). Καλλιεργείται κατά μήκος των ακτών και λειτουργεί ως καλλωπιστικό, για τη δημιουργία

ανεμοφρακτών, αλλά και για τη σκιά του στις παραλίες.Εν κατακλείδι, πρόκειται για φυτικά είδη τα οποία είναι σε θέση να αναπτύσσονται σε μια ευρεία ποικιλία βióτοπων, να εκμεταλλεύονται τους φυσικούς υδάτινους πόρους, να εξαπλώνονται απεριόριστα και μάλιστα σε βάρος άλλων φυσικών σχηματισμών αντικαθιστώντας άλλη ενδημική παρόχθια βλάστηση, και υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντιμετωπίζονται ως περιβαλλοντικές απειλές μιας και συμβάλλουν στην αποξήρανση κολπίσκων και ρευμάτων σε περιοχές απειλούμενες από ξηρασία (Brotherson and Field, 1987, Cleverlyetal., 1997).

### 3.6. Προσρόφηση οργανικού φορτίου στο έδαφος

Σε γενικές γραμμές, ρόφηση, είναι η διεργασία διαχωρισμού διάφορων αέριων ή υγρών μιγμάτων, η οποία βασίζεται στην ιδιότητα ορισμένων πορωδών σωμάτων (προσροφητές) να προσροφούν εκλεκτικά στην επιφάνειά τους (φυσικά ή χημικά) διάφορα συστατικά του μείγματος.Η προσρόφηση λοιπόν, αποτελεί είδος ρόφησης, όπου η διαλυμένη ουσία συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού υλικού. Διακρίνονται δύο μηχανισμοί προσρόφησης:

- Φυσική προσρόφηση, η οποία οφείλεται σε δυνάμεις VanderWaals καθώς και σε ηλεκτροστατικές επιδράσεις που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις πόλωσης δίπολου. Η φυσική προσρόφηση έχει χαμηλή θερμότητα προσρόφησης, δεν είναι ειδική και η συνεισφορά της είναι πολύ σημαντική μόνο σε

σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα, είναι αντιστρεπτή διαδικασία και δεν περιλαμβάνει μεταφορά ούτε διάσταση των προσροφούμενων ουσιών (Ruthven, 1984).

- Χημική προσρόφηση, η οποία είναι αποτέλεσμα δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και της επιφάνειας του προσροφητή και λαμβάνει χώρα με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς: α) ανταλλαγή ιόντων, β) πρωτονίωση στην επιφάνεια πυριτικών αλάτων, γ) πρωτονίωση της ουσίας μέσα στην υδατική φάση ακολουθώντας προσρόφηση του μορίου μέσω ανταλλαγής ιόντων, δ) σε περίπτωση που υπάρχει νερό ενυδάτωσης, τότε λαμβάνει χώρα αντίδραση μεταξύ της ουσίας και των πρωτονίων που προέρχονται από τη διάσταση του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια (Bailey and White, 1970).

Η συνολική μάζα του ρύπου  $m_A$  συμπεριλαμβάνει τη μάζα του ρύπου και τις δύο φάσεις (υδατική και στερεά):

$$m_A = sC_s V + C_A V$$

Εξίσωση 1

όπου:

$C_A$ = συγκέντρωση του ρύπου Α στην υδατική φάση,  $\text{kg/m}^3$

$C_s$ = συγκέντρωση των στερεών (ρυπασμένου χώματος),  $\text{kg/m}^3$



$s = (m_{A,solids}/m_{solids})$  μάζα ρύπου A προσροφημένη ανά μονάδα μάζας στερεών, kg-A/kg-solids

Το  $s$  συνδέεται με την συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου στην υδατική φάση μέσω του συντελεστή κατανομής (KSD) με την σχέση:

$$K_{SD} = \frac{s}{C_A^{eq}} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

Προφανώς, εάν ο ρυθμός βιο-αποδόμησης είναι σχετικά υψηλός, η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση δεν θα είναι σε ισορροπία με τη συγκέντρωση του ρύπου που είναι στην προσροφημένη στην στερεά φάση.

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας φυτοεξυγίανσης

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε πιλοτική μονάδα εδάφους για την προσομοίωση της φυτοαποκατάστασης ΥΑΕ, η οποία αποτελείται από μια κυβική δεξαμενή χώματος, στην οποία βρίσκονται φυτεμένα 3 φυτά *T. parviflora* μεσαίου μεγέθους.

Η μονάδα (Εικόνα 4), βρίσκεται εγκατεστημένη στο χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης, σε ειδικά διαμορφωμένο θερμοκήπιο και κατασκευάστηκε στο πλαίσιο μελέτης της φυτοαποκατάστασης εδάφους

και υπόγειου νερού ρυπασμένου με δισφαινόλη Α από το Χριστοφιλόπουλο Σταύρο.

Η μονάδα αποτελείται απο μια δεξαμενή πολυαιθυλενίου χωρητικότητας  $1\text{m}^3$ , κυβικού σχήματος, στην οποία αφαιρεθεί η άνω πλευρά, ενώ το εξωτερικό μεταλλικό πλαίσιο διατηρήθηκε με σκοπό την επίτευξη της μέγιστης αντοχής.



Εικόνα 4: Πιλοτική μονάδα φυτοεξυγίανσης

Το εσωτερικό της δεξαμενής διαρθρώνεται σε δύο στρώματα. Το ανώτερο στρώμα αντιστοιχεί στο 80% του όγκου της δεξαμενής και περιέχει χώμα (με αναλογία 22% άμμο, 18% εδαφοβελτιωτικό), ενώ το κατώτερο στρώμα αποτελείται απο 200L χαλίκια μέσου μεγέθους (μέσης διαμέτρου 1,8cm).

Ακριβώς δίπλα στην παραπάνω δεξαμενή, είναι τοποθετημένο δοχείο όγκου 250L (Εικόνα 5) κατασκευασμένο απο

ενισχυμένο αδιαφανές πλαστικό που εξυπηρετεί στην αποθήκευση του αποβλήτου που εκρέει από την έξοδο της μονάδας. Η δεξαμενή αυτή βρίσκεται χαμηλότερα υψομετρικά από τη μονάδα ώστε το επεξεργασμένο απόβλητο να εισέρχεται σε αυτή με φυσική ροή.



Εικόνα 5 Δοχείο συλλογής υγρού αποβλήτου

Η μονάδα λειτουργεί σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά είναι προστατευμένη από το βρόχινο νερό, από στέγαστρο διαστάσεων 5x10m και ύψους 3m περίπου, κατασκευασμένο από διάφανη μεμβράνη πολυαιθυλενίου, τοποθετημένη πάνω σε μεταλλικό πλαίσιο.

Η τροφοδοσία του ρύπου στην επιφάνεια της μονάδας γίνεται με τη βοήθεια αντλίας. Η άκρη του σωλήνα αναρρόφησης της αντλίας είναι ελεύθερη, χωρίς φίλτρο, ώστε να αναρροφάται και το σωματιδιακό φορτίο του αποβλήτου. Ο σωλήνας κατάθλιψης φέρει στο άκρο του βαλβίδα έκχυσης (ή βαλβίδα αντεπιστροφής) και είναι συνδεδεμένος με

λάστιχο ποτίσματος το οποίο διοχετεύει το απόβλητο σε σημεία πολύ κοντινά στον κορμό κάθε δενδρυλλίου (<10 εκ.).

Οι αντλίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν περισταλτικές δοσιμετρικές αντλίες ρυθμιζόμενης παροχής α)της εταιρίαςsekoτύπου PR7 και β)της εταιρείας BiOENGiNEERiNGτύπου ALITEA-XV (Εικόνα 6)



**Εικόνα 6: Περισταλτικέςδοσιμετρικέςαντλίεςα) εταιρίας seko τύπου PR7 β) εταιρίας BiOENGiNEERiNG τύπου ALITEA-XV**

- Εύρος τιμών παροχής: 1-7L/h
  - Τάση: 230 V
  - Ισχύς: 6 W
  - Συχνότητα: 50 Hz
  - Πίεση: 0.1bar
  - Μέγιστο ύψος αναρρόφησης: 1,5 m
- 
- Εσωτερική διάμετρος σωλήνα: 0,8-7 mm
  - Χωρητικότητα: 0,07-150 ml
  - Τάση: 230 V

- Ισχύς: 13 W
- Συχνότητα: 50 Hz
- Ταχύτητα περιστροφής: 2,5-50 rpm

#### 4.2. Χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου προς εξυγίανση

Το απόβλητο που εφαρμόστηκε στη μονάδα ελήφθη από ελαιοτριβείο τριφασικού τύπου, κατά την ελαιοκομική περίοδο 2015-2016 και συγκεκριμένα το μήνα Φεβρουάριο. Ελήφθη δε απ' ευθείας από τη γραμμή απόρριψης του ελαιοτριβείου κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Ως αποθηκευτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε στεγανό, πλαστικό, αδιαφανές, σκουρόχρωμο βαρέλι αποθήκευσης τροφίμων για την προστασία του αποβλήτου από την ηλιακή ακτινοβολία.



Εικόνα 7 Σημείο λήψης ΥΑΕ από τριφασικό ελαιουργείο

Η τιμή της συγκέντρωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου του αποβλήτου, κατά την περίοδο έναρξης της πειραματικής διαδικασίας, ήταν 88500 mg/L.

Όσον αφορά στα φυσικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου, μπορεί να σημειωθεί ότι χαρακτηρίζεται ως πηκτό, με έντονο καφέ-πράσινο χρώμα, χαρακτηριστική όξινη οσμή λαδιού και μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεή ουσία.

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του αποβλήτου σε στερεά και πολύ ελιάς, τα οποία κατά την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του χώματος της μονάδας δημιουργούν μια στρώση αποβλήτου που μειώνει τη διαπερατότητα του εδάφους και εμποδίζει τη ροή του αποβλήτου, πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα του αποβλήτου με χρήση κοινής γάζας εμπορίου πριν τη χρήση του στη μονάδα. Αυτό συνέβαλλε στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού των αιωρούμενων σωματιδίων, εξυπηρετώντας την ευκολότερη ανακυκλοφορία του αποβλήτου στη μονάδα και τη λήψη ακριβέστερων αποτελεσμάτων κατά τη χημική ανάλυση των δειγμάτων.

Ειδικότερα, κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε είχε ακόμα χαμηλότερο φορτίο στερεών, καθώς είχε αφεθεί σε ηρεμία επαρκή χρόνο προς καθίζηση μέρους των στερεών του, τα οποία απομακρύνθηκαν.

Σημειώνεται επίσης, ότι το απόβλητο που τροφοδοτήθηκε στο σύστημα προέκυψε από κατάλληλη αραιώση ποσότητας του διαθέσιμου αποβλήτου με νερό βρύσης.

### 4.3. Πειραματικός σχεδιασμός

Το πείραμα έχει ως στόχο τη μελέτη της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και των φαινολών που περιέχονται στα ΥΑΕ, μέσω της φυτοαποκατάστασης και συγκεκριμένα με τη βοήθεια του φυτού *T. parviflora*.

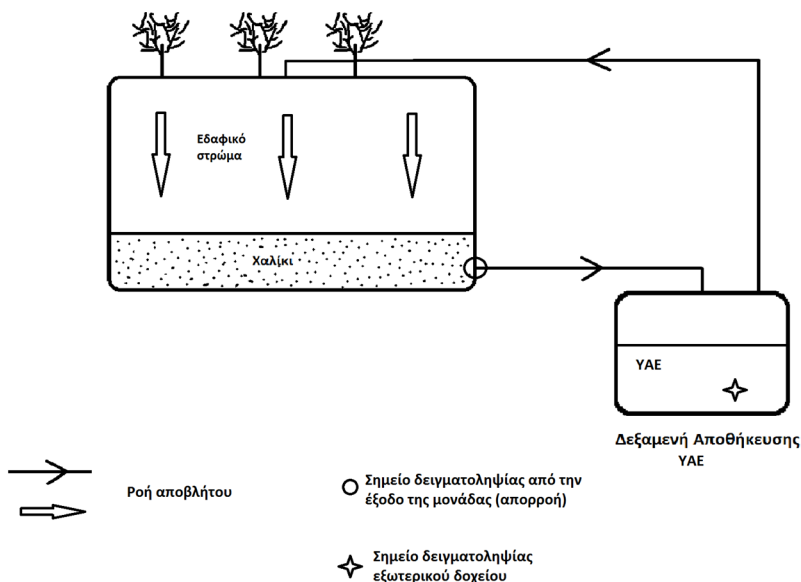
Η λειτουργία της μονάδας φυτοαποκατάστασης, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, βασίστηκε στην ιδέα της ανακυκλοφορίας μιας ποσότητας αποβλήτου μέσα από το εδαφικό στρώμα έως πλήρους κατανάλωσης του όγκου του αποβλήτου μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών.

Το απόβλητο τροφοδοτείται στην επιφάνεια της μονάδας μέσω αντλίας από τη δεξαμενή αποθήκευσης και ακολούθως, διερχόμενο μέσα από το εδαφικό στρώμα καταλήγει μέσω βαρύτητας στον πυθμένα της μονάδας και κατόπιν πίσω στο δοχείο συλλογής του αποβλήτου.

Κατά τον τρόπο σχεδιασμού του πειράματος, τα φυτά ποτίζονται καθημερινά με υγρό απόβλητο το οποίο έχει διαρκώς ελαττούμενη συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (λόγω σταδιακής βιοαποδόμησης του οργανικού του φορτίου αλλά και προσρόφησής του στο έδαφος). Συνδυαστικά επομένως, εξετάζεται αν ο τρόπος λειτουργίας της μονάδας εξυπηρετεί στη διαχείριση συγκεκριμένης ποσότητας αποβλήτου με βιοαποδόμηση του οργανικού της φορτίου και

παράλληλα μείωση του όγκου της μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών.

Παρακάτω δίνεται σχηματικό διάγραμμα του τρόπου λειτουργίας της μονάδας



**Εικόνα 8 Διαγραμματική απεικόνιση ροής αποβλήτου στη μονάδα**

Λήψη δείγματος αποβλήτου προς ανάλυση πραγματοποιούνταν σε καθημερινή βάση, τόσο απο την έξοδο της μονάδας (ρεύμα απορροής), όσο και απο το εξωτερικό δοχείο συλλογής. Ειδικότερα, δείγμα του αποθηκευμένου υγρού αποβλήτου λαμβάνετο αρχικά όσο το δεύτερο βρισκόταν σε ηρεμία (Α.Σ.Η.) και στη συνέχεια πραγματοποιούνταν



ανάδευση του αποβλήτου με σκοπό την ομογενοποίηση του μείγματος και το διασκορπισμό των στερεών του πυθμένα στο σύνολο του υγρού όγκου. Στη συνέχεια λαμβάνετο δεύτερο δείγμα απο το εξωτερικό δοχείο (Π.Ο.Α.) προκειμένου να μπορεί να εκτιμηθεί η συγκέντρωση του σωματιδιακού φορτίου. Επίσης, γινόταν μέτρηση του τρέχοντος όγκου του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής.

### **Παράμετροι πειραματικών κύκλων**

Η λειτουργία της μονάδας φυτοαποκατάστασης εξετάστηκε υπό συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης στη διάρκεια δύο πειραματικών κύκλων. Οι πειραματικοί κύκλοι είχαν όμοια χαρακτηριστικά αρχικού οργανικού φορτίου σε όρους μάζας και συγκέντρωσης. Ωστόσο διέφεραν ως προς την περίοδο εκτέλεσης (άνοιξη και καλοκαίρι αντίστοιχα) και κατ' επέκταση ως προς τη φάση ανθοφορία και το ρυθμό εξατμισοδιαπνοής των φυτών. Σκοπός ήταν η επανάληψη του πειράματος υπό περίπου ίδιες συνθήκες οργανικής φόρτισης, προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο αλλάζει η συμπεριφορά της μονάδας λόγω της κατάστασης των φυτών αλλά και λόγω αλλαγής στη διαπερατότητα του εδαφικού στρώματος.

Η αντλία, ήταν συνδεδεμένη με χρονοδιακόπτη, προγραμματισμένο να της παρέχει ρεύμα για 12 ώρες ημερησίως (από 3 π.μ. έως 3 μ.μ.), καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικού κύκλου με μέση παροχή 4.38 L/h.

Η πρώτη φάση κάθε πειραματικού κύκλου περιελάμβανε τροφοδοσία του υγρού αποβλήτου (μείγμα Υ.Α.Ε. και νερού βρύσης). Ο συνολικός υγρός όγκος του αποβλήτου καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια της ανακυκλοφορίας του στη μονάδα, μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φυτών και της εξάτμισης από την επιφάνεια της μονάδας. Στη συνέχεια προστίθετο νερό βρύσης (110L) στο εξωτερικό δοχείο προκειμένου να ακολουθήσει συμπληρωματική περίοδος έκπλυσης του εδαφικού στρώματος της μονάδας, προκειμένου να εκτιμηθεί εμμέσως το προσροφημένο οργανικό φορτίο στο χώμα.

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των παραμέτρων κάθε πειραματικού κύκλου.

### **1<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος**

Συνολική περίοδος πειρ. Κύκλου: **10 Μαρτίου - 24 Μαΐου**

Διάρκεια: **76 ημέρες**

Περίοδος τροφοδοσίας Υ.Α.Ε.: **10 Μαρτίου- 8 Απριλίου (30 ημέρες)**

Αρχική συγκέντρωση αποβλήτου(δοχείο συλλογής)

- οργανικού φορτίου: **65500mg/LCOD**
- ολικών φαινολών: **4740mg/L TPh**

Περίοδος έκπλυσης: **8 Απριλίου- 24 Μαΐου (46 ημέρες- ενδιάμεσο νεκρό διάστημα 15 ημερών)**

Τελική συγκέντρωση υγρού αποβλήτου(δοχείο συλλογής)

- οργανικού φορτίου: **4700mg/LCOD**
- ολικών φαινολών: **216 mg/LTPh**

Όγκος αποβλήτου που υπέστη επεξεργασία: **185 L**

## **2<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος**

Συνολική περίοδος πειρ. Κύκλου: **7 Ιουνίου - 11 Ιουλίου**

Διάρκεια: **34 ημέρες**

Περίοδος τροφοδοσίας Υ.Α.Ε.: **7 Ιουνίου – 21 Ιουνίου (14 ημέρες)**

Αρχική συγκέντρωση αποβλήτου (δοχείο συλλογής)

- οργανικού φορτίου: **57700 mg/LCOD**
- ολικών φαινολών: **3960 mg/LTPh**

Περίοδος έκπλυσης: **21 Ιουνίου- 11 Ιουλίου (20 ημέρες)**

Τελική συγκέντρωση υγρού αποβλήτου (δοχείο συλλογής)

- οργανικού φορτίου: **4000 mg/LCOD**
- ολικών φαινολών: **197mg/LTPh**

Όγκος αποβλήτου που υπέστη επεξεργασία: **167L**

## **4.4. Περιγραφή Αναλυτικών Μεθόδων**

Κατά τους δύο κύκλους πειραμάτων, τα δείγματα υγρού αποβλήτου που ελήφθησαν αναλύθηκαν χημικά ως προς το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνου (COD) και τις ολικές φαινόλες (TPh) ενώ τα δείγματα εδαφικού μείγματος αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), ολικό άζωτο (TN) και τη συγκέντρωσή

τους σε βακτηριακή βιομάζα. Τα πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό των παραπάνω παραμέτρων περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

#### 4.4.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Με τον όρο COD (Chemical Oxygen Demand) εννοούμε την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Η οξείδωση αφορά το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα και μπορούν να οξειδωθούν με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Ως τέτοιο οξειδωτικό, χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) σε όξινο περιβάλλον.

Η γενική χημική εξίσωση της οξείδωσης των οργανικών ενώσεων είναι η ακόλουθη:



$$\text{Οπού } d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

Όταν ένα δείγμα χωνευτεί, το διχρωμικό ιόν οξειδώνει τις οργανικές ενώσεις στο δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη μεταβολή του χρωμίου από την εξασθενή (VI) κατάσταση στην τρισθενή (III) κατάσταση. Και τα δύο αυτά είδη χρώμιου χρωματίζονται και απορροφούν στην ορατή

περιοχή του φάσματος. Το διχρωμικό ιόν ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) απορροφά ισχυρά στην περιοχή 400 nm, όπου η απορρόφηση του χρωμικού ιόντος ( $\text{Cr}^{3+}$ ) είναι πολύ μικρότερη. Το χρωμικό ιόν απορροφά ισχυρά στην περιοχή 600 nm, όπου το διχρωμικό έχει σχεδόν μηδενική απορρόφηση. Στα 9M θειικού οξέος, οι κατά προσέγγιση μοριακοί συντελεστές απόσβεσης για αυτά τα είδη χρωμίου είναι οι εξής:  $\text{Cr}^{3+}$  - 50 L/molecm στα 604 nm,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  380 L/molecm στα 444 nm και  $\text{Cr}^{3+}$  - 25 L/molecm στα 426 nm. Το ιόν  $\text{Cr}^{3+}$  έχει ελάχιστη απορρόφηση στην περιοχή 400 nm, ενώ μέγιστη στα 420 nm.. (Jirka, A.M. & M.J. Carter, 1975, Himebaugh, R.R. & M.J. Smith, 1979)



**Εικόνα 9: Χημική ανάλυση προσδιορισμού COD**

Για τον προσδιορισμό του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) εφαρμόστηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος 5220 D (Standard methods for the examination of water and wastewater/Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation). Σύμφωνα με τη μέθοδο, αρχικά τοποθετούνται 2 ml του προς μέτρηση δείγματος σε γυάλινο σωλήνα διαμέτρου 12 mm και χωρητικότητας 10 ml. Το εύρος των

μετρούμενων τιμών COD της μεθόδου κυμαίνεται από 50 έως 900  $\text{mgO}_2/\text{l}$ , και για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται κατάλληλες αραιώσεις, ούτως ώστε τα μετρούμενα δείγματα να βρίσκονται μεταξύ των παραπάνω ορίων. Στη συνέχεια, γίνεται διαδοχική προσθήκη 1,2 ml πρότυπου διαλύματος διχρωμικού καλίου (αποτελούμενο από 10,216 g ξηρού  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 167 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και 33,3 g  $\text{HgSO}_4$  σε συνολικό όγκο υδατικού διαλύματος 1000 ml) και 2,8 ml αντιδραστηρίου θεικού οξέος, σύστασης 5,5 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  / kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ο σωλήνας σφραγίζεται με βιδωτό πώμα από Teflon, ανακινείται καλά και τοποθετείται σε ειδικό φούρνο, όπου γίνεται η χώνευση του μίγματος για 2 ώρες στους 150 °C. Κατόπιν, αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και, αφού ανακινηθεί καλά και καθιζάνουν τα άλατα, που ίσως έχουν δημιουργηθεί, φωτομετρείται σε μήκος κύματος 600 nm με φασματοφωτόμετρο της HACH (Εικόνα 11). Από τη μετρούμενη απορρόφηση αφαιρείται η απορρόφηση χωνευμένου τυφλού δείγματος (2ml  $\text{H}_2\text{O}$  αντί των 2 ml του συλλεγόμενου δείγματος). Αυτό γίνεται για να αφαιρεθεί το χρώμα των αντιδραστηρίων από τη μετρούμενη απορρόφηση των δειγμάτων. Η αναγωγή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τη φωτομέτρηση, γίνεται με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης



**Εικόνα 10: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας HACH**

Χρησιμοποιήθηκε ακόμη για την ανάλυση ορισμένων δειγμάτων, προπαρασκευασμένο μείγμα αντιδραστηρίων (kit) της εταιρίας HACH-LANGE (Portable Datalogging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010). Στην περίπτωση αυτή λάμβανε χώρα μόνο η προσθήκη 2 ml κατάλληλα αραιωμένου δείγματος στο φιαλίδιο. Η διαδικασία χώνευσης και φωτομέτρησης που ακολουθείται σε αυτή την περίπτωση είναι ίδια με την standard method 5220 D., με φασματομέτρηση ωστόσο σε μήκος κύματος 620 nm.

#### 4.4.2. Ολικές φαινόλες (TPh)

Οι ολικές φαινόλες (Total Phenols, TPh) του δειγμάτων αποβλήτου προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1999). Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (η οποία

προσδιορίζεται ως ισοδύναμα mg/Lγαλλικού οξέος) κατά την ανάμιξή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι κατασκευάζοντας την καμπύλη βαθμονόμησης (απορρόφηση στα 765 nmσυναρτήσει της ισοδύναμης συγκέντρωσης γαλλικού οξέος σε mg/L), επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των TPh σε άγνωστο διάλυμα μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του.

Αναλυτικότερα, σε πλαστικές κυψελίδες των 2 mLπροστίθενται 20  $\mu$ L δείγματος, 1,58 mLαπεσταγμένου νερού, 100  $\mu$ Lαντιδραστηρίου Folinaφήνονται για 0,5-8minκαι στη συνέχεια προστίθενται 300  $\mu$ LNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Τα δείγματα αφήνονται σε χώρο με έλλειψη φωτόςγια δύο ώρες και στην συνέχεια μετρούνται ως προς την απορρόφησή τους στα 765 nm,σε φασματοφωτόμετροDR 2800 Portablespectrophotometerτης εταιρίας HACH. Η μετρούμενη τιμή απορρόφησης μετατρέπεται σε ισοδύναμα mg/Lγαλλικού οξέος βάσει της καμπύλης βαθμονόμησης, οπότε και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των TPh, ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος.





Εικόνα 11: Φασματοφωτόμετρο DR 2800 Portable spectrophotometer της εταιρίας HACH

#### 4.4.3. Εδαφικές αναλύσεις

Με σκοπό τη μελέτη της κατανομής της οργανικής ύλης αλλά και της συγκέντρωσης της βακτηριακής βιομάζας στα εδαφικά στρώματα της μονάδας, ελήφθη δείγμα χώματος από κατάλληλα σημεία της δεξαμενής. Αυτό πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δειγματολήπτη εδάφους τύπου "καρότο" (Εικόνα 12) , το οποίο δίνει τη δυνατότητα λήψης μιας λεπτής στήλης χώματος έως και 50 cm.



Εικόνα 12: Δειγματολήπτης εδάφους τύπου "καρότο"

Στην προκειμένη περίπτωση η στήλη χώματος που ελήφθη ήταν 40 cm απο την επιφάνεια της μονάδας και διαχωρίστηκε σε επιμέρους δείγματα εδάφους ανά 10 cm(0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm). Για τα δείγματα αυτά ακολουθήθηκε η κατάλληλη διαδικασία χειρισμού αναλόγως της ανάλυσης, όπως περιγράφεται στις επόμενες ενότητες.

#### 4.4.3.1. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και ολικό άζωτο (TN)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TotalOrganicCarbon- TOC) καθώς και το ολικό άζωτο τουεδαφικού μείγματος προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια του Multi N/C Reactor 2100S απο την Analytik Jena. Ο αναλυτής μετατρέπει τον περιεχόμενο άνθρακα του δείγματος σε διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το περιεχόμενο άζωτο σε μονοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ) με καύση στους  $650^\circ\text{C}$  και την παρουσία καταλύτη Ce και οξυγόνου. Η ανίχνευση του διοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνεται με ανιχνευτή υπέρυθρου

(NDIR) και η ανίχνευση του NO με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας (CLD). Τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 60 βαθμούς κελσίου πριν την ανάλυση για 2 ημέρες προκειμένου να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Απο κάθε δείγμα ζυγίστηκαν 10-15 mg με χρήση ζυγαριάς τεσσάρων σημαντικών ψηφίων της KERN ABJ και τοποθετήθηκαν στο φούρνο.

#### *4.4.3.2. Πληθυσμός μικροοργανισμών*

Τα βακτήρια είναι προκαρυωτικοί οργανισμοί και αναπτύσσονται σε μεγάλο αριθμό θρεπτικών μέσων. Κατά την ανάπτυξη σε θρεπτικό άγαρ τα βακτήρια παράγουν μικρές αποικίες που είναι από άχρωμες μέχρι έντονα χρωματισμένες. Για τη μέτρηση μικροοργανισμών χώματος εφαρμόστηκε κλασική τεχνική καλλιέργειας και συγκεκριμένα βιώσιμη ετεροτροφική καλλιέργεια. Η μέτρηση σε βιώσιμη ετεροτροφική καλλιέργεια είναι μια τεχνική που βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών σε στερεό θρεπτικό υλικό και ανάλογα με την παρουσία ή απουσία θρεπτικών (που βοηθούν στην ανάπτυξη κάποιων βακτηρίων) ή αναστολέων γίνεται επιλογή συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών.

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφορετικής περιεκτικότητας σε δείγμα εδάφους. Συγκεκριμένα 10 g υγρού χώματος (που καταλαμβάνουν όγκο περίπου 5ml) προστέθηκαν σε 95 ml απιονισμένου νερού και αναδεύτηκαν για τον διασκορπισμό των οργανισμών. 1 ml του

μίγματος που προέκυψε μεταφέρθηκε σε σωληνάριο που περιέχει 9ml του ίδιου μέσου διάλυσης όπως στο μπουκάλι. Όστε να προκύψει νέα συγκέντρωση διαλύματος ( $10^{-1}$  σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση). Συνεχίστηκε η παρασκευή αραιωμένων διαλυμάτων για ακόμα 2 αραιώσεις ( $10^{-2}$  και  $10^{-3}$  σε σύγκριση με του αρχικού διαλύματος).

Πριν χρησιμοποιηθεί το θρεπτικό υλικό (αποτελούμενο από 15.0 g άγαρ, 5.0 g εκχύλισμα μαγιάς, 5.0 g πεπτόνη και 40.0 g γλυκόζη διαλυμένα σε απιονισμένο νερό σε συνολικό όγκο διαλύματος 1 L) αποστειρώθηκε σε κλίβανο αποστείρωσης έτσι ώστε να μην υπάρχουν σε αυτό ζωντανοί οργανισμοί. Αφότου τοποθετήθηκε το θρεπτικό υλικό σε τριβλία σε συνθήκες αποστείρωσης, ακολούθησε εμβολιασμός των υδατικών διαλυμάτων διαφορετικής περιεκτικότητας από τα δείγματα εδάφους στο στερεό θρεπτικό υλικό των τριβλίων (0.1 mL ανά τριβλίο) όπως φαίνεται στη διάταξη της Εικόνα 13. Στη συνέχεια τα τριβλία επώστηκαν σε κατάλληλη θερμοκρασία και αφότου σχηματίστηκαν μακροσκοπικές αποικίες έγινε η μέτρηση. Τα αποτελέσματα εκφράζονταν σε όρους Colony Forming Units (CFUs) ανά γραμμάριο χρώματος ξηραμένου σε φούρνο και, με την προϋπόθεση ότι μια αποικία προέρχεται από ένα οργανισμό. Ο μέσος όρος από δύο όμοια τριβλία χρησιμοποιήθηκε για παραπέρα υπολογισμούς.



Εικόνα 13: Διαδικασία επιμόλυνσης τριβλίων

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν, από τη χημική ανάλυση δειγμάτων αποβλήτου και εδάφους στα επιμέρους σημεία της μονάδας, κατά τη διάρκεια των δύο πειραματικών κύκλων. Επίσης, περιγράφονται σε αδρές γραμμές οι θεωρήσεις που έγιναν για τη λειτουργία του συστήματος, στο πλαίσιο της επεξεργασίας και ανάλυσης των δεδομένων, προκειμένου να εκτιμηθεί η συνολική απόδοση της μονάδας και ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και των ολικών φαινολών.

### Διαβρεχόμενο τμήμα εδαφικού στρώματος της μονάδας

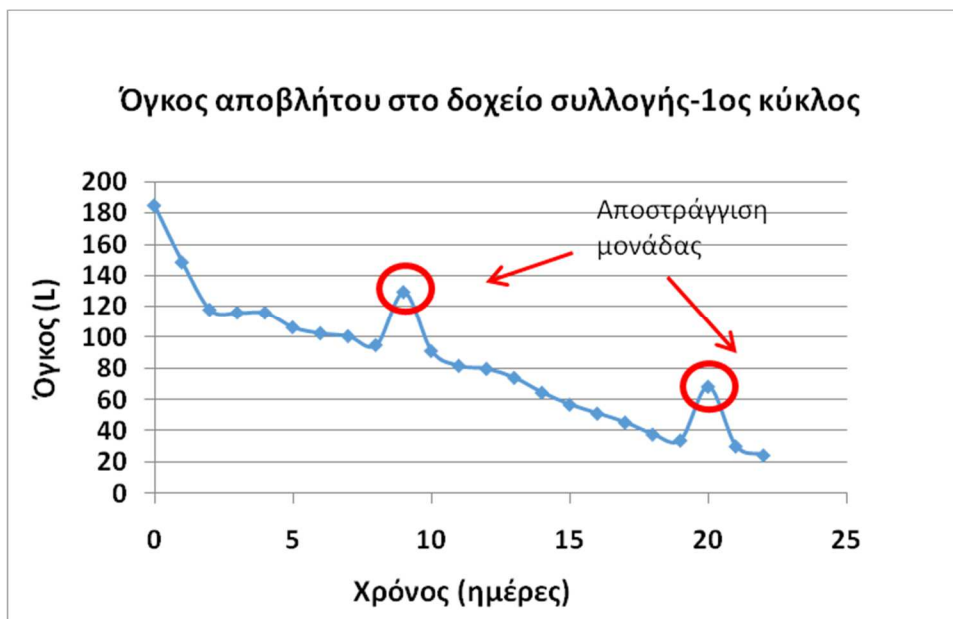
Η συνολική ποσότητα χώματος που βρίσκεται στη μονάδα εκτιμάται ότι έχει μάζα 832 kg, δεδομένης της πειραματικά μετρηθείσας πυκνότητας του χώματος (1.04g /mL) και του όγκου που αυτό καταλαμβάνει στη μονάδα (800 L).

Το υγρό απόβλητο διοχετεύεται μέσω σταλακτών σε 3 διαφορετικά σημεία της επιφάνειας, κοντά στον κορμό καθενός εκ των δενδρυλλίων. Κατ'έπείταση αναμένεται να υπάρχουν περιοχές εδαφικού στρώματος κοντά στα τοιχώματα της μονάδας, οι οποίες δε διαβρέχονται απο το υγρό απόβλητο.

Η εκτίμηση της διαβρεχόμενης μάζας χώματος μπορεί να γίνει μέσω των δεδομένων τρέχοντος όγκου του δοχείου συλλογής αποβλήτου και της ικανότητας κατακράτησης υγρού απο το χώμα, η οποία μετρήθηκε πειραματικά. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι κατά τις 2 πρώτες ημέρες λειτουργίας της αντλίας, η συνολική απώλεια υγρού όγκου αποβλήτου στο δοχείο ανέρχεται σε 66.5 λίτρα (Διάγραμμα 1). Ο όγκος αυτός αντιστοιχεί αθροιστικά στον προσροφημένο όγκο υγρού αποβλήτου στο χώμα καθώς και στην ρέουσα φάση του αποβλήτου στη μονάδα κατά τη στιγμή της μέτρησης.

Επίσης παρατηρείται ότι, κατά τις ημέρες όπου η αντλία βρίσκεται εκτός λειτουργίας λόγω αστοχίας, η ανάκτηση υγρού όγκου στο δοχείο λόγω αποστράγγισης της μονάδας ανέρχεται σε 34.2 λίτρα.

Απο τα παραπάνω δεδομένα, συνυπολογίζοντας τις απώλειες λόγω εξατμισοδιαπνοής και εξάτμισης κατά τις δύο πρώτες ημέρες, προκύπτει ότι ο όγκος της ρέουσας υγρής φάσης εντός του εδαφικού στρώματος είναι 34.2 λίτρα και ο προσροφημένος όγκος υγρού στο χώμα είναι 21.8 λίτρα που αντιστοιχούν σε 545kg διαβρεχόμενου εδάφους.



Διάγραμμα 1. Όγκος υγρού αποβλήτου στο εξωτερικό δοχείο συλλογής (1ος κύκλος)

Σημειώνεται ότι η εκτίμηση του ρυθμού εξατμισοδιαπνοής και εξάτμισης έγινε κατά το αρχικό διάστημα του πρώτου πειραματικού κύκλου. Ο μέσος ρυθμός απώλειας προκύπτει ίσος με 5.25 λίτρα/ ημέρα και φαίνεται αντιπροσωπευτικός λόγω της ομαλής μείωσης του όγκου όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1 (σταθερή κλίση). Τα σημεία στα οποία

παρατηρείται αύξηση του όγκου αφορούν σε ημέρες αστοχίας της αντλίας, οπότε έλαβε χώρα αποστράγγιση του υγρού περιεχόμενου στη μονάδα.

#### Διαμερισματοποίηση δεξαμενής

Η συνολική μάζα COD και ολικών φαινολών στο σύστημα αποκύπτει απο τον συνυπολογισμό της αντίστοιχης μάζας στο απόβλητο του δοχείου συλλογής, της μάζας που βρίσκεται προσροφημένη στο χώμα και της μάζας που βρίσκεται στην ρέουσα υγρή φάση.

$$m_{\text{total}} = m_{\text{tank}} + m_{\text{soil phase}} + m_{\text{liquid phase}} \quad (\text{εξίσωση 4})$$

Για την ακριβή εκτίμηση των ποσοτήτων  $m_{\text{soil phase}}$  και  $m_{\text{liquid phase}}$ , είναι απαραίτητη η γνώση του προφίλ της συγκέντρωσης του ρεύματος αποβλήτου καθ' ύψος της μονάδας. Στην προκειμένη περίπτωση είναι γνωστές μόνο οι τιμές της συγκέντρωσης εισόδου και εξόδου της ρέουσας υγρής φάσης. Προκειμένου να εκτιμηθεί η μέση συγκέντρωση της ρέουσας φάσης εντός του εδάφους, έγινε νοητός διαχωρισμός της μονάδας σε 2 ίσου όγκου διαδοχικά στρώματα. Στο ανώτερο τμήμα θεωρείται ότι η το ρεύμα του αποβλήτου έχει συγκέντρωση αυτή του αποβλήτου σε ηρεμία στο δοχείο συλλογής. Η παραδοχή αυτή προκύπτει απο το γεγονός ότι το σημείο αναρρόφησης της αντλίας βρίσκεται σε επαρκή απόσταση απο τον πυθμένα ώστε να αναρροφάται κατά το δυνατόν λιγότερο σωματιδιακό φορτίο, όπως επίσης ότι το δείγμα Α.Σ.Η.



λαμβάνετο κοντά στο σημείο αναρρόφησης της αντλίας. Συνεπώς, η συγκέντρωση Α.Σ.Η. είναι αντιπροσωπευτική για το ρεύμα εισόδου στη μονάδα. Στο κατώτερο τμήμα θεωρείται συγκέντρωση του ρεύματος αποβλήτου ίση με αυτή του ρεύματος εξόδου (απορροή). Η υγρή φάση που κυκλοφορεί σε κάθε εδαφικό διαμέρισμα θεωρείται σταθερή και το ήμισυ της συνολικής υγρής φάσης (17.1 L/ διαμέρισμα).

Συντελεστής κατανομής οργανικής ύλης και φαινολών στο χώμα- Ικανότητα συγκράτησης υγρού στο χώμα

Η ποσότητα της προσροφημένης στο χώμα οργανικής ύλης δεν είναι γνωστό πειραματικά με ποιόν τρόπο βρίσκεται κατανεμημένη καθ' ύψος και κατά μήκος της δεξαμενής. Για την υπολογισμό της προσροφημένης ποσότητας οργανικού φορτίου στο χώμα, είναι απαραίτητη η γνώση του συντελεστή κατανομής και της συγκέντρωσης του ρεύματος αποβλήτου σε κάθε εδαφικό διαμέρισμα. Η συγκέντρωση του χώματος σε ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$S = K_{SD} \cdot C_A^{eq} \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

Όπου,

- $C_A^{eq}$  η συγκέντρωση του ρύπου Α στην υδατική φάση σε ισορροπία, [kg/m<sup>3</sup>]
- $S$  ( $m_{A,solids}/m_{solids}$ ) μάζα ρύπου Α προσροφημένη ανά μονάδα μάζας στερεών, [kg-A/kg-solids]
- $K_{SD}$  ο συντελεστής κατανομής

Για την εκτίμηση του συντελεστή κατανομής της οργανικής ύλης μεταξύ στερεάς (χώμα) και υγρής φάσης (ρεύμα υγρού αποβλήτου) καθώς επίσης και της ικανότητας συγκράτησης νερού του εδαφικού στρώματος της μονάδας ελήφθη δείγμα επιφανειακού χώματος απο τη μονάδα και εκτελέστηκε ανεξάρτητο πείραμα προσρόφησης του υγρού αποβλήτου σε στήλες εδαφικού στρώματος.

Κατά την έναρξη και των δύο πειραματικών κύκλων είχε προηγηθεί εμποτισμός του χώματος με νερό βρύσης, έτσι ώστε το εδαφικό στρώμα να είναι νωπό και κορεσμένο με νερό. Απο το ανεξάρτητο πείραμα στηλών για την περίπτωση νωπής στήλης προέκυψε ότι ο συντελεστής κατανομής  $K_{sd}$  για την οργανική ύλη είναι ίσος με 0.63 L/kg καθώς επίσης ότι η ικανότητα συγκράτησης υγρού στο χώμα είναι 0.04 L/kg χώματος.

Για την περίπτωση των ολικών φαινολών εφαρμόστηκε συντελεστής κατανομής που υπολογίζεται θεωρητικά απο τη σχέση:

$$K_{sd} = 6.3 * 10^{-7} * f_{oc} * K_{ow} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

Όπου:

**f<sub>oc</sub>** :Το ποσοστό οργανικού άνθρακα στο χώμα

**K<sub>ow</sub>**: Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού για τις φαινολικές ενώσεις του αποβλήτου

Απο την εργασία των Noubigh et al. (Noubigh et al, 2010), όπου μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας στην τιμή του συντελεστή

Kowγια 3 φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στο απόβλητα ελαιοτριβείου: πρωτεκατεχικό οξύ, βανιλικό οξύ και βανιλίνη, θεωρήθηκε μέγιστη μεταξύ των τιμών Kow που αναφέρονται, προκειμένου να μην προκύψει υποεκτίμηση του φαινολικού φορτίου που έχει προσροφηθεί στο χώμα.

Συνεπώς για  $f_{oc}=0.819\%=0.00819$  και  $\log Kow=1.46$  προκύπτει ότι :

$$K_{sd\_PhC}= 0.148 \text{ L/Kg}$$

Ο υπολογισμός του προσροφημένου στο χώμα οργανικού φορτίου και φορτίου ολ. φαινολών έγινε μέσω του εκάστοτε συντελεστή κατανομής θεωρώντας ισορροπία υγρής και στερεής φάσης σε κάθε διαμέρισμα ξεχωριστά και για κάθε χρονική στιγμή. Επίσης θεωρήθηκε ότι η σχετική διαφορά μεταξύ του ρυθμού αποδόμησης του οργανικού φορτίου του αποβλήτου και του ρυθμού μεταφοράς οργανικής ύλης μεταξύ των φάσεων της μονάδας επιτρέπουν τη διατήρηση ισορροπίας των φάσεων μέχρι το πέρας του πειραματικού κύκλου.

#### Σωματιδιακό φορτίο του υγρού αποβλήτου

Απο το εσωτερικό του δοχείου συλλογής λαμβάνετο δείγμα αποβλήτου σε ηρεμία (Α.Σ.Η.) και κατόπιν ανάδευσης (Π.Ο.Α.). Η σύγκριση των τιμών συγκέντρωσης αυτών των δειγμάτων οδηγεί σε εκτίμηση του σωματιδιακού φορτίου του αποβλήτου.

Σημειώνεται ότι σημαντικός παράγοντας διακύμανσης των τιμών συγκέντρωσης στα δείγματα αποβλήτου σε ηρεμία, είναι και η απόσταση του σημείου δειγματοληψίας στο εσωτερικό του δοχείου συλλογής από τον πυθμένα. Προφανώς το τελευταίο μεταβάλλεται καθώς το απόβλητο στο δοχείο εξαντλείται, με αποτέλεσμα τα δείγματα που έχουν ληφθεί σε μεταγενέστερο χρόνο να εμφανίζουν περισσότερες διακυμάνσεις ως προς τη συγκέντρωση.

## 5.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

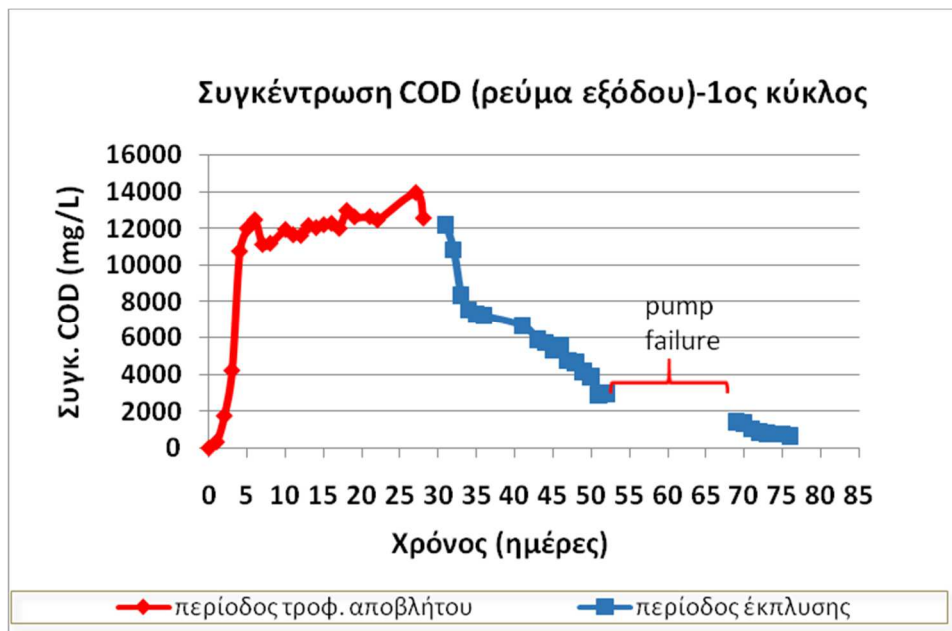
### 5.1.2. 1<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο τροφοδοτείται στη μονάδα απόβλητο με αρχική συγκέντρωση 65500 mg/L COD και ολικό οργανικό φορτίο 12071g COD.

Θεωρείται ότι, αρχικά η συγκέντρωση οργανικής ύλης στο χρώμα δεν είναι αξιόλογη, όπως επίσης ότι η ποσότητα κατακρατημένης υγρασίας στη μονάδα δεν οδηγεί σε σημαντική αραίωση του ρεύματος αποβλήτου.

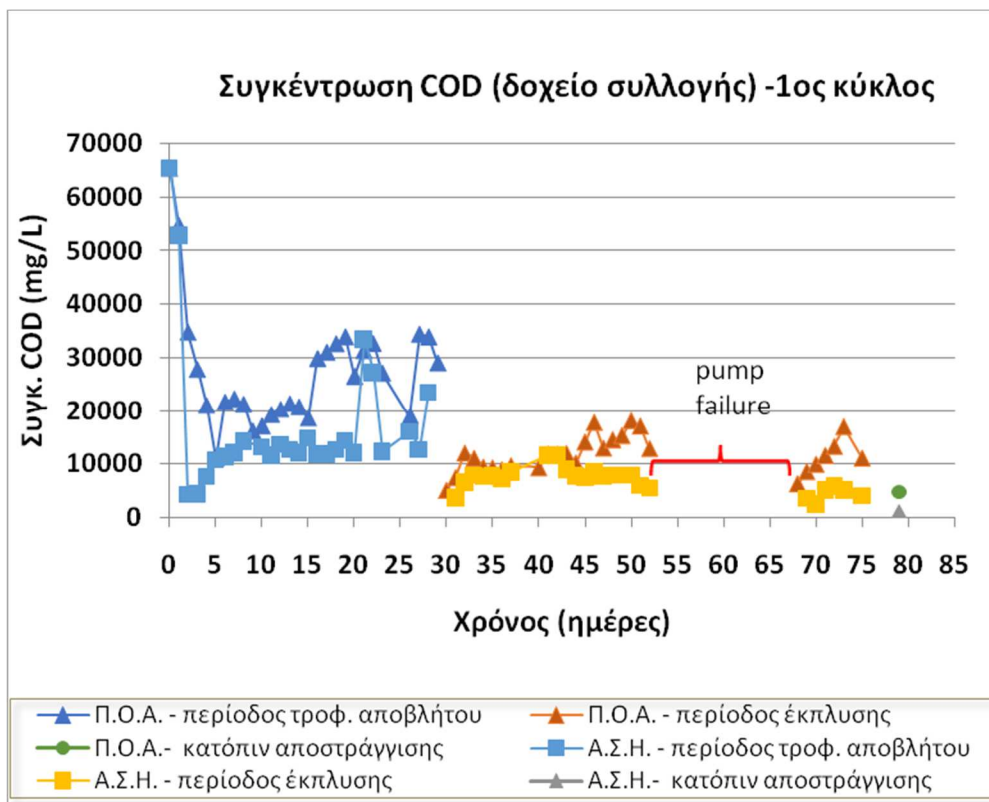
Στο Διάγραμμα 2 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στο ρεύμα εξόδου της μονάδας συναρτήσει του χρόνου. Όπως παρατηρείται, η σχεδόν μηδενική αρχικά συγκέντρωση, αυξάνεται ταχέως κατά τις έξι πρώτες ημέρες του κύκλου μέχρι την τιμή 12455 mg/L COD. Στη συνέχεια ακολουθεί αυξητική πορεία με μικρές διακυμάνσεις φθάνοντας στη μέγιστη τιμή ~14000 mg/L την 27η ημέρα. Ακολουθεί κύκλος έκπλυσης, οπότε η

συγκέντρωση εξόδου αρχικά μειώνεται απότομα σε διάστημα δύο ημερώνμέχρι την τιμή 8337 mg/L και στη συνέχεια μειώνεται ομαλά έως την τελική τιμή 647 mg/L στο τέλος του πειραματικού κύκλου. Το ενδιαμέσο διάστημα (53η– 68η ημέρα) αφορά σε περίοδο βλάβης της αντλίας.



**Διάγραμμα 2 Συγκέντρωση COD στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (1ος κύκλος)**

Στο Διάγραμμα 3 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης COD του υγρού αποβλήτου που βρίσκεται αποθηκευμένο στο δοχείο συλλογής. Οι δύο διαφορετικές καμπύλες αφορούν στη συγκέντρωση του αποβλήτου σε ηρεμία (Α.Σ.Η.) και κατόπιν ανάδευσης του αποβλήτου έως πλήρους ομογενοποίησης (Π.Ο.Α.).



**Διάγραμμα 3 Συγκέντρωση COD αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (1<sup>ος</sup> κύκλος)**

Παρατηρείται ότι, η συγκέντρωση του αποβλήτου αρχικά μειώνεται ταχύτατα λόγω αραίωσης από το εισερχόμενο στο δοχείο ρεύμα φιλτραρισμένου αποβλήτου. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση αυξάνεται σταδιακά εμφανίζοντας αρκετές διακυμάνσεις προς το τέλος της περιόδου τροφοδοσίας του αποβλήτου.

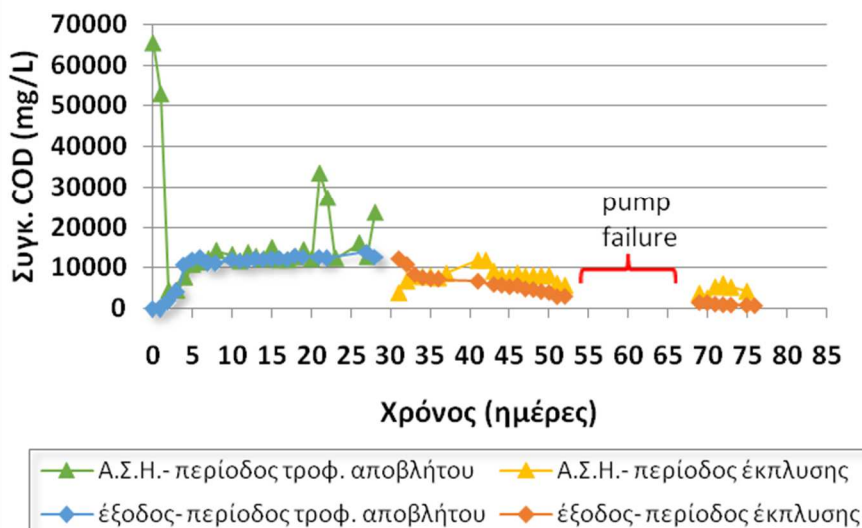
Σημειώνεται ότι οι διακυμάνσεις οφείλονται στο αυξημένο σωματιδιακό υλικό του δείγματος που λαμβάνεται, καθώς το απόβλητο στο δοχείο

εξαντλείται και το σημείο δειγματοληψίας προσεγγίζει τον πυθμένα του δοχείου. Άλλωστε, η σημαντική διαφορά που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων αποβλήτου προ και μετά ανάδευσης του δοχείου, δείχνει ότι το σωματιδιακό οργανικό φορτίο του αποβλήτου είναι αξιόλογο και ως εκ τούτου δικαιολογεί τις διακυμάνσεις στην καμπύλη συγκέντρωσης.

Κατά την περίοδο έκπλυσης του εδαφικού στρώματος παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις Α.Σ.Η. και Π.Ο.Α. είναι παραπλήσιες για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (33<sup>η</sup>-44<sup>η</sup> ημέρα) και δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Μετά την περίοδο παύσης της αντλίας, παρατηρείται ελαφρά μείωση στη συγκέντρωση του Α.Σ.Η. έως την τιμή των 1181mg/L COD.

Στο Διάγραμμα 4 απεικονίζονται συνδυαστικά η συγκέντρωση εισόδου και εξόδου της μονάδας από τα διαγράμματα 3 και 2 αντίστοιχα.

### Συγκέντρωση COD εισόδου-εξόδου μονάδας (συγκριτικό διαγ.) 1ος κύκλος



Διάγραμμα 4 Συγκέντρωση COD στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (1<sup>ος</sup> κύκλος)

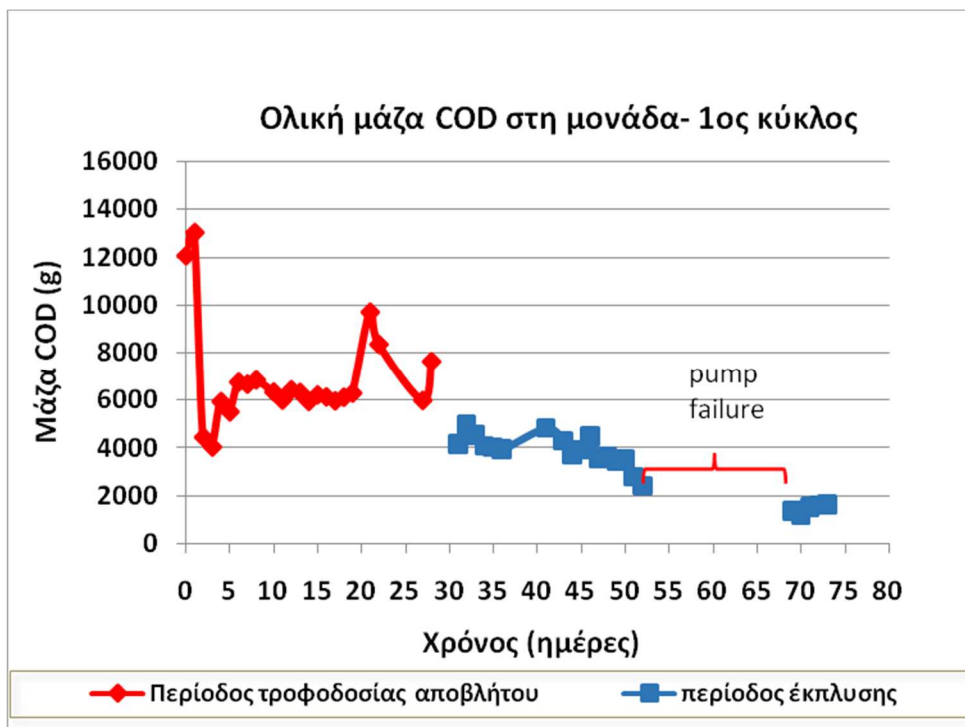
Παρατηρείται ότι, μόλις από την 3<sup>η</sup> ημέρα του κύκλου η συγκέντρωση εισόδου και εξόδου φθάνουν σείδιο επίπεδο (4400 mg/L και 4205mg/L COD αντίστοιχα) και μέχρι το τέλος της περιόδου τροφοδοσίας αποβλήτου παραμένουν σταθερές (με διακυμάνσεις προς το τέλος της περιόδου που οφείλονται στη δειγματοληψία κοντά στον πυθμένα του δοχείου). Το γεγονός αυτό ενισχύει την εγκυρότητα της θεώρησης ισορροπίας φάσεων στη μονάδα για κάθε χρονική στιγμή, η οποία επιτρέπει την εκτίμηση του προσροφημένου οργανικού φορτίου στο εδαφικό στρώμα.



Κατά την έκπλυση, το ρεύμα εισόδου (Α.Σ.Η. στο δοχείο συλλογής) έχει αρχικά αυξανόμενη συγκέντρωση οφειλόμενη στον εμπλουτισμό του από το επεξεργασμένο απόβλητο που εισέρχεται στο δοχείο, αλλά σύντομα (από την 4<sup>η</sup> ημέρα του κύκλου έκπλυσης) οι συγκεντρώσεις εισόδου-εξόδου εξισώνονται και ακολουθούν ταυτόχρονη πτωτική πορεία έως το τέλος του πειραματικού κύκλου. Επομένως και για την περίοδο έκπλυσης μπορεί να θεωρηθεί ισορροπία υγρής και στερεής φάσης.

Για την εκτίμηση της συνολικής μάζας CODστη μονάδα συνυπολογίζεται το οργανικό φορτίο που βρίσκεται κατανεμημένο στις διάφορες φάσεις και σημεία του συστήματος σύμφωνα με την  $\mathbf{m_{total} = m_{tank} + m_{soil\ phase} + m_{liquid\ phase}}$  (εξίσωση 4)

Στο Διάγραμμα 5 δίνεται η συνολική μάζα COD του συστήματος συναρτήσει του χρόνου. Δίνεται έννοια μόνο στα διαστήματα πτωτικής τάσης της συνολικής μάζας, καθόσον αύξηση αυτής είναι μη εφικτή και προέρχεται από συνδυασμό σφαλμάτων ανάλυσης, δειγματοληψίας και ενδεχόμενη μη ισορροπία φάσεων (όσον αφορά στα αρχικά ολιγοήμερα διαστήματα του κύκλου τροφοδοσίας αποβλήτου και έκπλυσης).



Διάγραμμα 5 Συνολικό φορτίο (μάζα) COD στο σύστημα (1<sup>ος</sup> κύκλος)

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και αφορούν στο ποσοστό και ρυθμό αποδόμησης οργανικού φορτίου σε όρους COD που επιτυγχάνεται τόσο κατά την περίοδο τροφοδοσίας της μονάδας με απόβλητο, όσο και στην περίοδο έκπλυσης.

Πίνακας 6 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (COD–1ος κύκλος)

1 <sup>ος</sup> κύκλος	Έναρξη κύκλου	Λήξη περιόδου τροφ. Αποβλήτου	Λήξη περιόδου έκπλυσης	
Συνολική μάζα CODσυστήματος (g)	12072	7629	1083	
Διάρκεια (ημέρες)	Περίοδος τροφοδοσίας			28
		Περίοδος έκπλυσης		48
Μέσος ρυθμός αποδόμησης (g/d/kgsoil)	0.291			
		0.250		
Ποσοστό αποδόμησης	36.8%			
		54.23%		
Μέσος συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης (g/d/kgsoil)	0.265			
Ολική αποδόμηση (%)	91.03%			

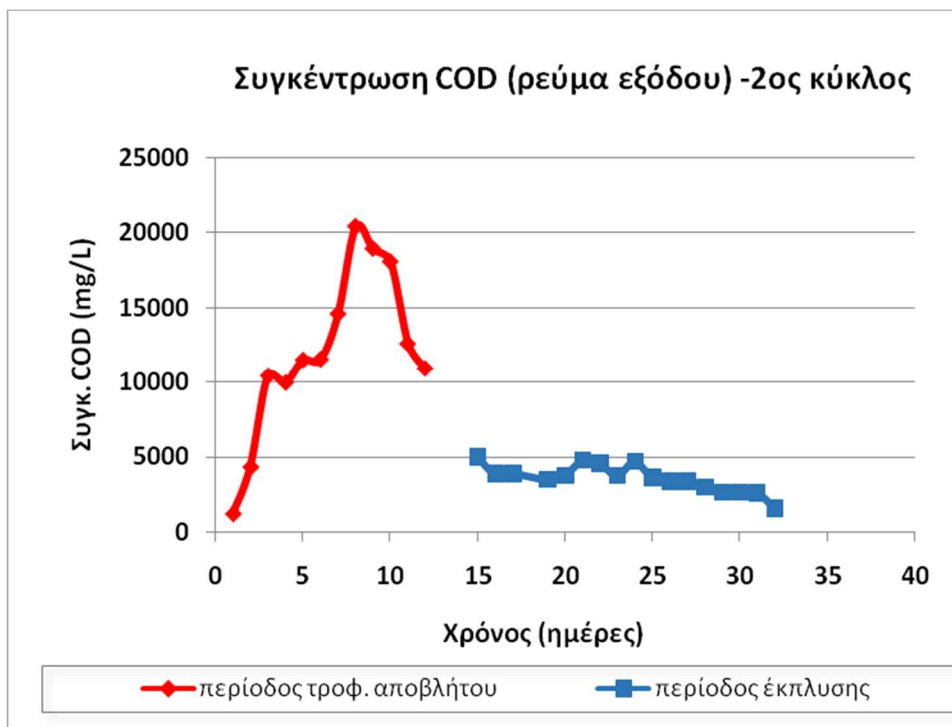
Προκύπτει επομένως, ότι η συνολική βιοαποδομηθείσα ποσότητα στο τέλος της περιόδου τροφοδοσίας φθάνει το 36.8% σε διάστημα 28 ημερών, ενώ επίσης σημαντικό είναι το ποσοστό βιοαποδόμησης και κατά την περίοδο έκπλυσης (54.23%), η οποία διαρκεί 48 ημέρες. Συνολικά η μονάδα επιτυγχάνει μείωση του COD κατά 91.03% στο συνολικό διάστημα 76 ημερών. Ο ρυθμός αποδόμησης για την περίοδο

τροφοδοσίας αποβλήτου και έκπλυσης είναι 0.291 και 0.25gCOD/(kg χόματος \*ημέρα) αντίστοιχα. Ο μέσος (σταθμισμένος) ρυθμός αποδόμησης του οργανικού φορτίου για τον κύκλο είναι 0.265 gCOD/(kg χόματος \*ημέρα). Σημειώνεται για τον υπολογισμό του ρυθμού κατά την περίοδο έκπλυσης θεωρήθηκε ότι η βιοαποδόμηση συνεχίζεται στην προσροφημένη ποσότητα οργανικού φορτίου στο χώμα ακόμα και κατά την περίοδο παύσης της αντλίας.

### 5.1.3. 2<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Κατά την έναρξη του δεύτερου πειραματικού κύκλου, υπολογίζεται ότι η μονάδα έχει συκρατήσει ποσότητα οργανικού φορτίου προσροφημένου στο χώμα ίση με 832 g. Η αρχική συγκέντρωση του τροφοδοτούμενου αποβλήτου είναι 57762 mg/L και το συνολικό οργανικό φορτίο στη μονάδα αντιστοιχεί σε 10740g, συνυπολογίζοντας και το εναπομείναν φορτίο από τον 1<sup>ο</sup> κύκλο.

Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα συγκέντρωσης για την περίπτωση του δεύτερου κύκλου.

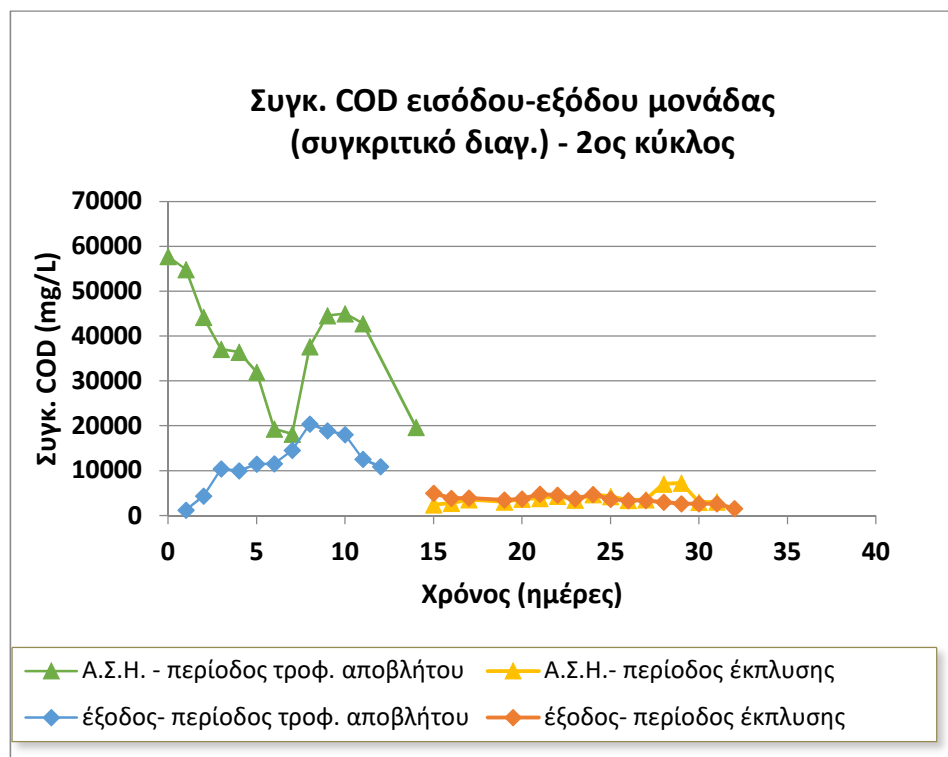


Διάγραμμα 6 Συγκέντρωση COD στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (2<sup>ος</sup> κύκλος)

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6, κατά το δεύτερο κύκλο η αύξηση της συγκέντρωσης στο ρεύμα εξόδου είναι ταχύτερη σε σύγκριση με τον πρώτο κύκλο (μέγιστη τιμή ~20000 mg/L τη 8<sup>η</sup> ημέρα). Επίσης, μεγαλύτερη είναι και η τιμή μέγιστης συγκέντρωσης που επιτυγχάνεται, παρά το γεγονός ότι η αρχική συγκέντρωση του αποβλήτου στο δεύτερο κύκλο είναι μικρότερη συγκριτικά με τον πρώτο. Ακολουθεί περίοδος 4 ημερών (9<sup>η</sup>-12<sup>η</sup> ημέρα) με σαφή πτωτική πορεία συγκέντρωσης. Αντίστοιχο διάστημα δεν παρατηρήθηκε κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο.

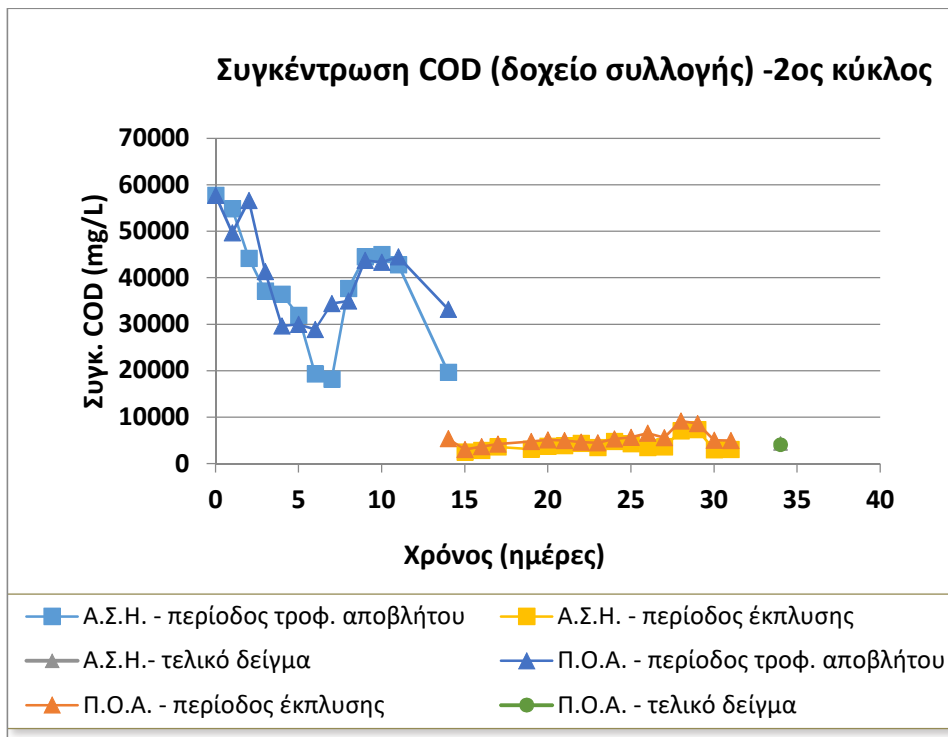
Όπως φαίνεται στο συγκριτικό διάγραμμα εισόδου εξόδου της μονάδας (Διάγραμμα 7), η εξίσωση των συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου της μονάδας καθυστερεί έως την 7<sup>η</sup> ημέρα.

Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης που παρατηρούνται για την περίπτωση του Α.Σ.Η. (κατά την περίοδο 8ης -12ης ημέρας) πιθανότατα οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα ή σφάλμα κατά τη δειγματοληψία, καθώς η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου κατά το αντίστοιχο χρονικό διάστημα δεν είναι ικανή να οδηγήσει τη συγκέντρωση του αποθηκευμένου απόβλητου σε ανάλογη αύξηση.



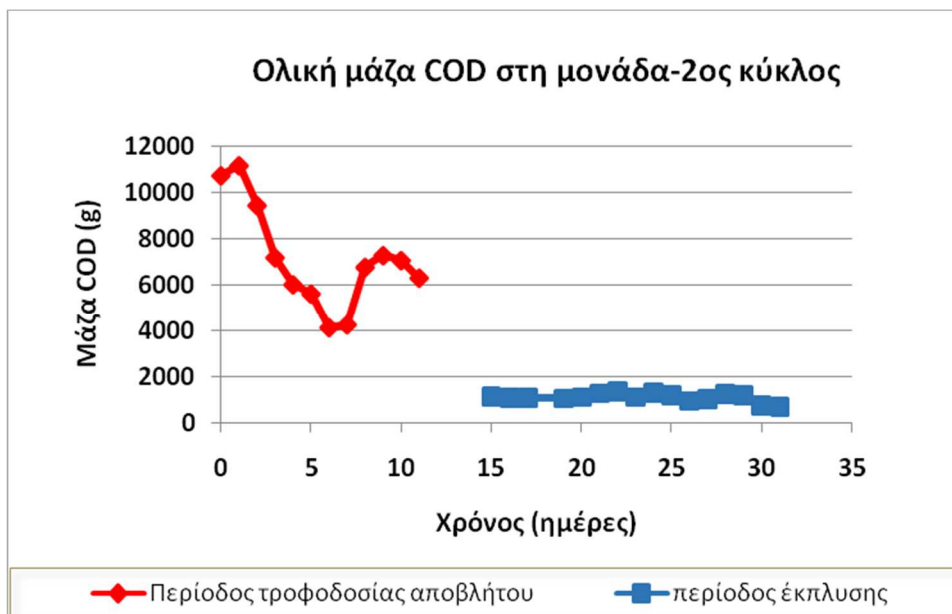
Διάγραμμα 7 Συγκέντρωση COD στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (2<sup>ος</sup> κύκλος)

Στη συνέχεια, κατά το διάστημα έκπλυσης παρατηρείται ελαφρά τάση μείωσης του COD εξόδου και παραμονή του φορτίου του δοχείου σε σταθερά επίπεδα. Η τελευταία παρατήρηση γίνεται εμφανέστερη στο Διάγραμμα 8.



**Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση COD αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (2<sup>ος</sup> κύκλος)**

Στο Διάγραμμα 9 δίνεται αντίστοιχα για το δεύτερο πειραματικό κύκλο η συνολική μάζα COD του συστήματος.



Διάγραμμα 9 Συνολικό φορτίο (μάζα) COD στο σύστημα (2<sup>ος</sup> κύκλος)

Προκύπτει επομένως ότι, η συνολική βιοαποδομηθείσα ποσότητα φθάνει το 93.82% σε χρονικό διάστημα 31 ημερών, ενώ ο σταθμισμένος μέσος ρυθμός αποδόμησης για τη συνολική διάρκεια του κύκλου είναι 0.596 g COD/(kg χόματος \*ημέρα). Το ποσοστό αποδόμησης είναι συγκρίσιμο με αυτό του προηγούμενου πειραματικού κύκλου, ενώ ο μέσος ρυθμός αποδόμησης εμφανίζεται 2.2 φορές μεγαλύτερος από του πρώτου κύκλου. Ουσιαστικά επομένως, η μονάδα φαίνεται να αποδομεί με γρηγορότερο ρυθμό κατά το δεύτερο κύκλο.



Πίνακας 7 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (COD–2ος κύκλος)

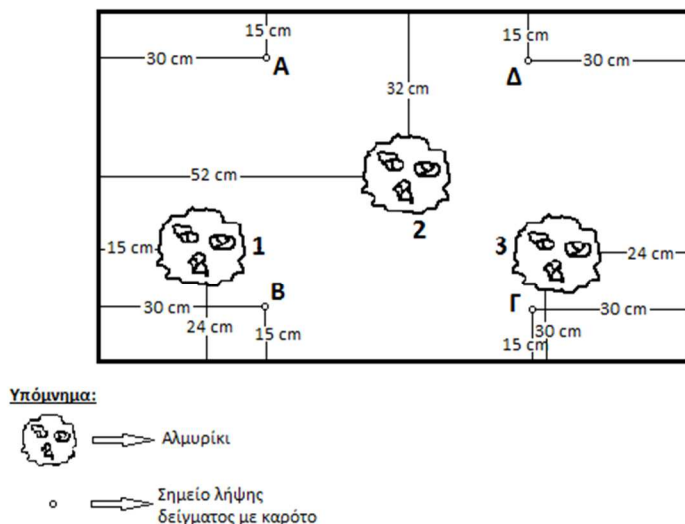
2 <sup>ος</sup> κύκλος	Έναρξη κύκλου	Λήξη περιόδου τροφ. Αποβλήτου	Λήξη περιόδου έκπλυσης	
Συνολική μάζα CODσυστήματος (g)	10740	6301	664	
Διάρκεια (ημέρες)	Περίοδος τροφοδοσίας			11
		Περίοδος έκπλυσης		20
Μέσος ρυθμός αποδόμησης (g/d/kgsoil)	0.74			
		0.517		
Ποσοστό αποδόμησης	41.33%			
		52.49%		
Μέσος συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης (g/d/kgsoil)	0.596			
Ολική αποδόμηση (%)	93.82%			

## 5.2. Συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και ολικό άζωτο (TN)

Μετά τη λήξη του πρώτου πειραματικού κύκλου (αφότου ολοκληρώθηκε η περίοδος έκπλυσης), ελήφθη δείγμα εδαφικού στρώματος έως βάθος 40 εκ. από την επιφάνεια σε 4 διαφορετικά σημεία της μονάδας. Ακολούθησε χημική ανάλυση προς εκτίμηση του οργανικού φορτίου που βρίσκεται προσροφημένο στη στερεή φάση του

χώματος.Επίσης αναλύθηκε δείγμα εδάφους της μονάδας,το οποίο ελήφθη πριν την έναρξη του πειράματος, ώστε να προκύψει μέσω σύγκρισης η επιβάρυνση του εδάφους λόγω ανακυκλοφορίας του αποβλήτου.

Τα ακριβή σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στην Εικόνα 14 και οι κάθετες αποστάσεις τους από τον κορμό των εικονιζόμενων δενδρυλλίων δίνονται στον Πίνακα 8.



Εικόνα 14 Σχηματικό διάγραμμα θέσης σημείων δειγματοληψίας εδάφους για εκτίμηση του προσροφημένου οργανικού φορτίου

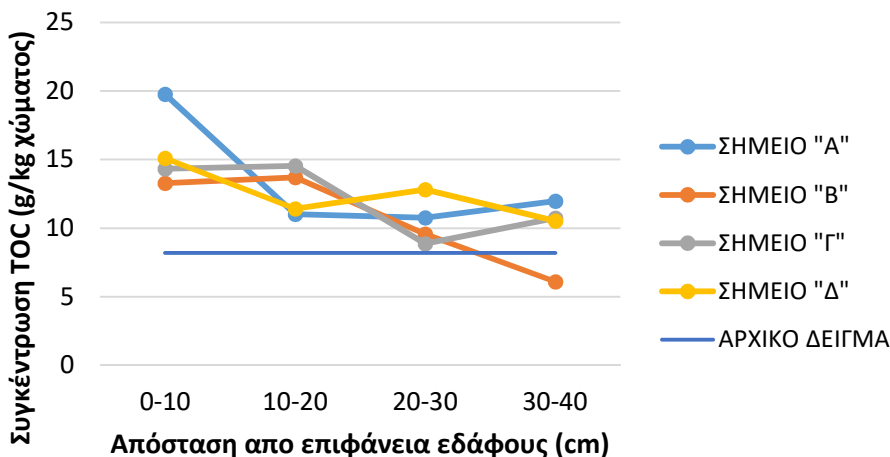
Πίνακας 8: Αποστάσεις των σημείων λήψης δείγματος χώματος με “καρότο” (Α, Β, Γ, Δ), από τα αλμυρικά (1, 2, 3)

	1	2	3
<b>Α</b>	50 cm	30 cm	75 cm
<b>Β</b>	15 cm	50 cm	55 cm
<b>Γ</b>	60 cm	55 cm	10 cm
<b>Δ</b>	85 cm	30 cm	45 cm

Όπως φαίνεται, τα σημεία δειγματοληψίας Β και Γ βρίσκονται σε απόσταση 15 και 10 εκ. αντίστοιχα από τον κορμό των δενδρυλλίων 1 και 3. Τα σημεία δειγματοληψίας Α και Δ βρίσκονται στα σημεία κοντά στα τοιχώματα της μονάδας και σε ελάχιστη απόσταση 30 εκ. από κάθε δενδρύλλιο. Να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι οι σταλάκτες του σωλήνα παροχής του αποβλήτου τροφοδοτούσαν απόβλητο σε απόσταση όχι μεγαλύτερη από 10 εκ. από τον κορμό του κοντινότερο δενδρυλλίου.

Στο Διάγραμμα 10 απεικονίζεται η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα συναρτήσει του βάθους δειγματοληψίας. Όπως παρατηρείται, η συγκέντρωση εμφανίζει μια πτωτική γενικά τάση συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια της μονάδας για το σύνολο των σημείων δειγματοληψίας.

### ΤΟC ανώτερου εδαφικού στρώματος (0-40 εκ)



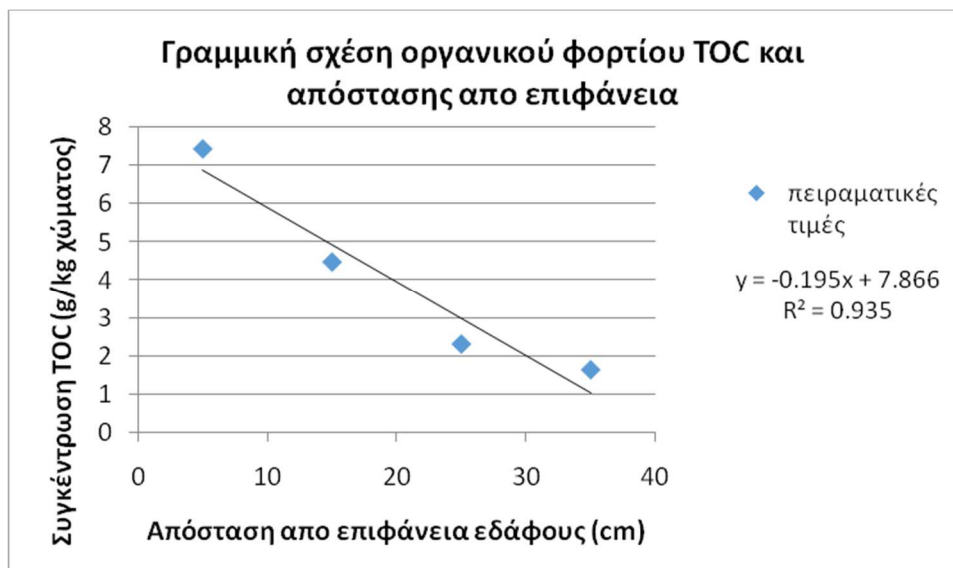
Διάγραμμα 10 Συγκέντρωση ΤΟC στο ανώτερο εδαφικό στρώμα (0-40 εκ.)

Από τις διαθέσιμες πειραματικές τιμές έγινε εκτίμηση του ποσού οργανικής ύλης που βρίσκεται προσροφημένη στο εδαφικό στρώμα και δεν έχει αποδομηθεί κατά το τέλος του πρώτου κύκλου.

Συγκεκριμένα, θεωρήθηκε ότι πριν την έναρξη του πειραματικού κύκλου, η συγκέντρωση του προσροφημένου οργανικού άνθρακα σε κάθε σημείο της μονάδας είναι ίση με τη συγκέντρωση του αρχικού δείγματος, δηλαδή ίση με 8.2 g TOC/kg χόματος.

Υπολογίζοντας επομένως για κάθε εδαφικό στρώμα (0-10 εκ., 10-20 εκ., 20-30 εκ., 30-40 εκ.) τη μέση τιμή του πλεονάζοντος οργανικού φορτίου από τα αντίστοιχα δεδομένα των σημείων δειγματοληψίας, προκύπτει η

εξής συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης πλεονάζοντος οργανικού φορτίου και βάθους δειγματοληψίας.



**Διάγραμμα 11** Πλεονάζον οργανικό φορτίο στο εδαφικό στρώμα συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια

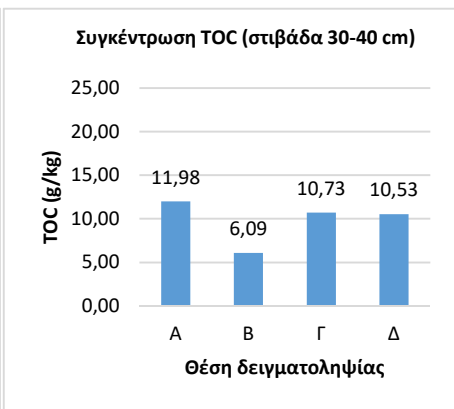
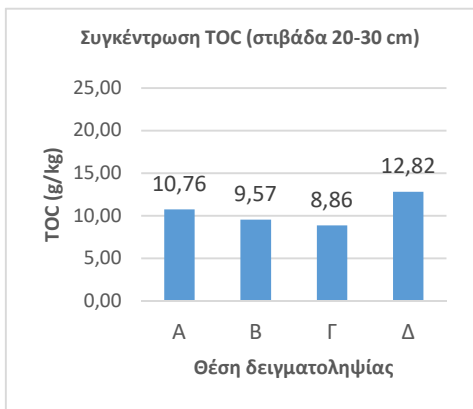
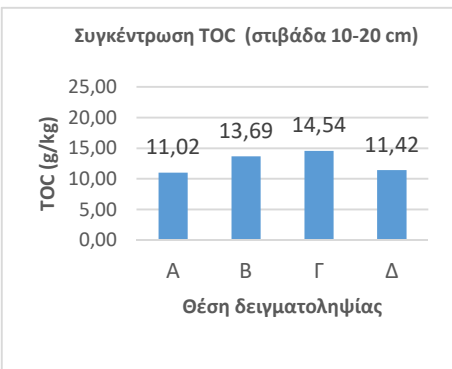
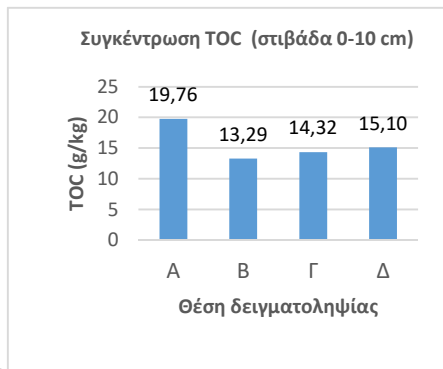
Υπολογίζεται ότι στο επιφανειακό στρώμα εδάφους πάχους 40 εκ. (που αντιστοιχεί σε συνολικά 272 kg διαβρεχόμενου χώματος διαμοιρασμένα σε 4 στρώματα των 10 εκ.), το συνολικό οργανικό φορτίο είναι ίσο με 1079.9 g COD. Η εκτίμηση αυτή προέκυψε θεωρώντας ως συγκέντρωση οργανικού φορτίου σε κάθε στρώμα τη μέση τιμή που προκύπτει από τα 4 σημεία δειγματοληψίας.

Η παραπάνω εκτίμηση είναι συγκρίσιμη με το οργανικό φορτίο που προκύπτει ως προσροφημένο στο τέλος του πρώτου κύκλου σύμφωνα με την ισορροπία στερεής και υγρής φάσης και προκύπτει ίσο με 720 g για τα 40 εκ. εδαφικού στρώματος. Σημειώνεται επιπλέον ότι σύμφωνα με τη

γραμμική συσχέτιση συγκέντρωσης TOC και απόστασης από την επιφάνεια προκύπτει μη αξιόλογη ή μηδενική συγκέντρωση TOC για τα χαμηλότερα εδαφικά στρώματα (>40 εκ. ).

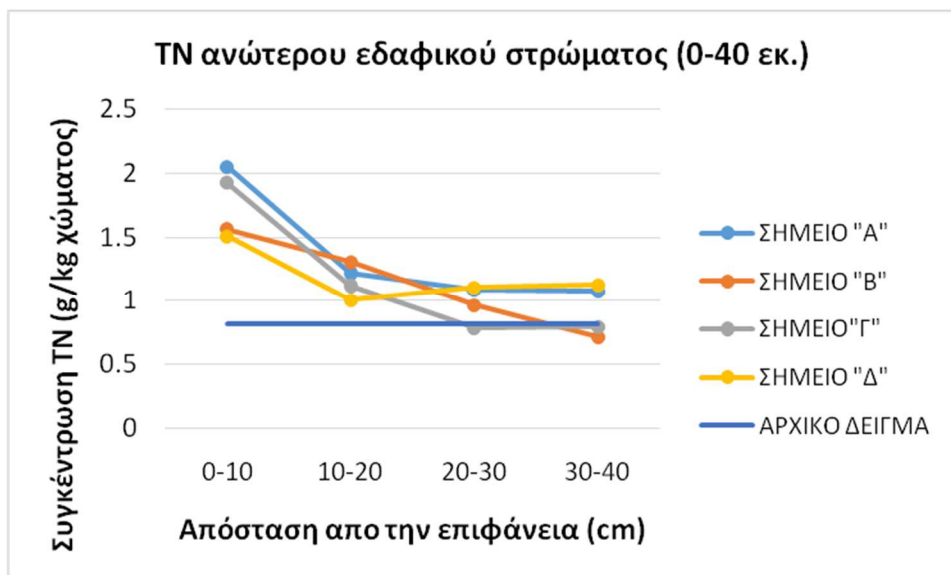
Όπως παρατηρείται στα Διάγραμμα 12, στα σημεία δειγματοληψίας Α και Δ που βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση από τους κορμούς των δέντρων, η επιφανειακή στιβάδα 0-10 έχει μεγαλύτερο φορτίο συγκριτικά με τα σημεία Β και Γ κοντά στους κορμούς των δενδρυλλίων.

Για τα σημεία Β και Γ (κοντά στους κορμούς των δενδρυλλίων) φαίνεται ότι στις πρώτες δύο στιβάδες το επίπεδο οργανικού άνθρακα είναι ίδιο αλλά στις κατώτερες στιβάδες μειώνεται, με μεγαλύτερη πτωτική τάση για το σημείο Β. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στην εξάπλωση των ριζών στο βάθος 20-40 εκ.



**Διάγραμμα 12 Συγκέντρωση TOC για κάθε σημείο δειγματοληψίας ανα στιβάδα εδάφους**

Δίνεται επίσης παρακάτω και το αντίστοιχο διάγραμμα συγκέντρωσης του ολικού αζώτου στο οποίο επίσης διακρίνεται γενικά πτώση της συγκέντρωσης συναρτήσει του βάθους δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 13 Συγκέντρωση TN στο ανώτερο εδαφικό στρώμα (0-40 εκ.)

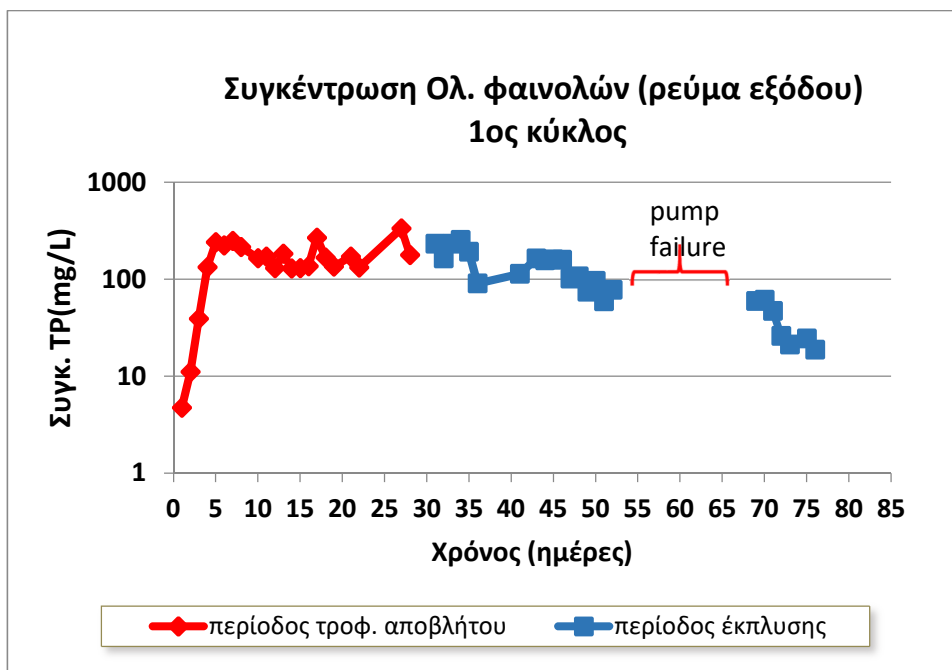
### 5.3. Ολικές φαινόλες

#### 5.3.1. 1<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Κατά την έναρξη του πρώτου πειραματικού κύκλου, η αρχική συγκέντρωση ολικών φαινολών του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής είναι 4735 mg/L. Η δε αντίστοιχη συνολική μάζα ανέρχεται σε 873g. Θεωρείται επίσης, όπως και στην περίπτωση του COD, ότι αρχικά η περιεχόμενη ποσότητα ολικών φαινολών στο εδαφικό στρώμα της μονάδας είναι αμελητέα.

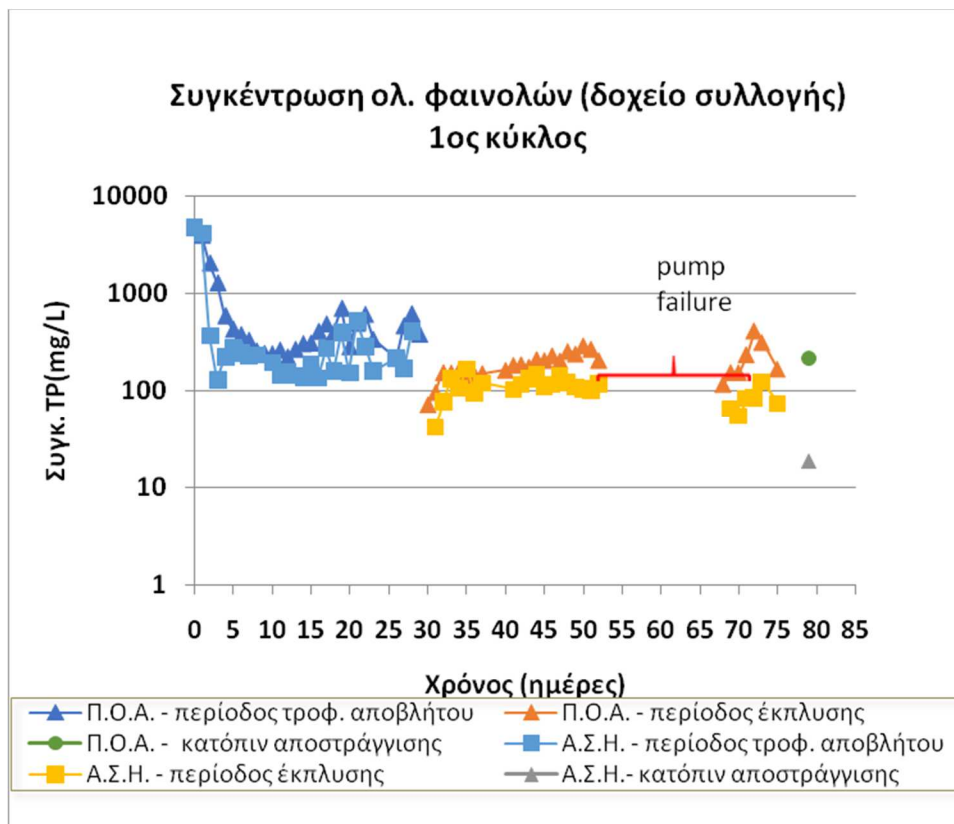


Το ρεύμα εξόδου του συστήματος έχει αρχικά μηδενική συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων, η οποία σταδιακά αυξάνεται μέχρι τη μέγιστη τιμή 247 mg/L την 7<sup>η</sup> ημέρα (Διάγραμμα 14). Για το χρονικό διάστημα που ακολουθεί, η συγκέντρωση εξόδου παραμένει σε σχεδόν σταθερά επίπεδα (130-260 mg/L) μέχρι το τέλος της περιόδου τροφοδοσίας. Η συμπεριφορά αυτή είναι ανάλογη με την περίπτωση του COD κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη ενότητα. Κατά την περίοδο έκπλυσης διακρίνεται γενικά μια πτωτική τάση της συγκέντρωσης συν τω χρόνω, φθάνοντας τελικώς σε πολύ χαμηλό επίπεδο (18 mg/L).



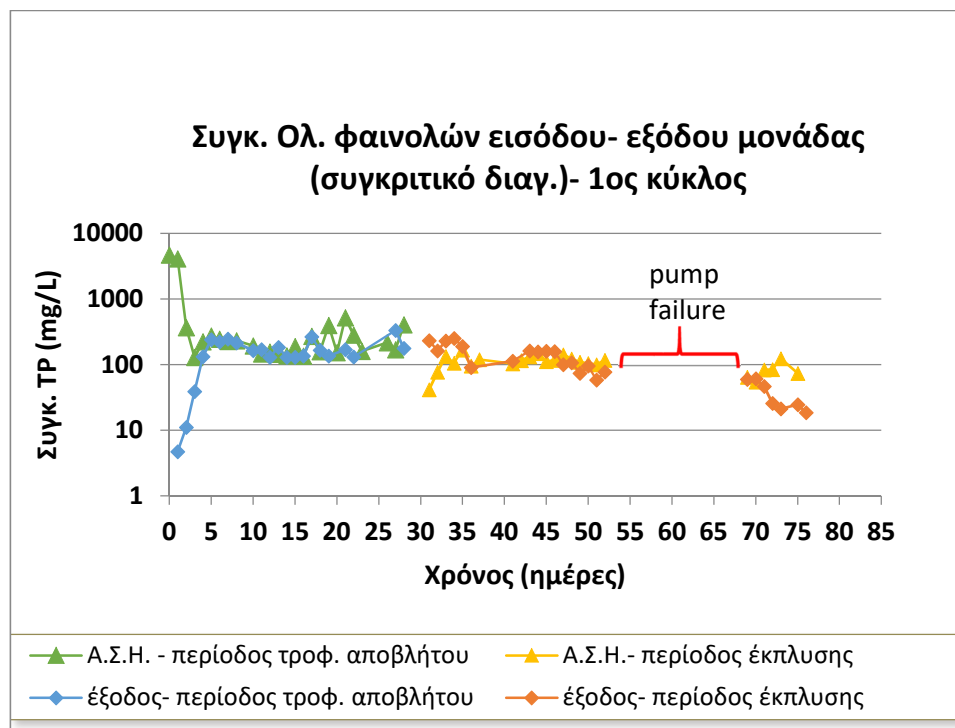
Διάγραμμα 14 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (1<sup>ος</sup> κύκλος)

Κατά τις πρώτες ημέρες του κύκλου παρατηρείται ταχύτατη αραίωση του αποβλήτου στο δοχείο συλλογής όσον αφορά το φαινολικό του περιεχόμενο (Διάγραμμα 15). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η μείωση της συγκέντρωσης του αποβλήτου σε ηρεμία (Α.Σ.Η.) φθάνει το 92% μόλις τη 2<sup>η</sup> ημέρα του κύκλου ενώ για το Π.Ο.Α. ίδιο επίπεδο μείωσης επιτυγχάνεται την 7<sup>η</sup> ημέρα αντίστοιχα.



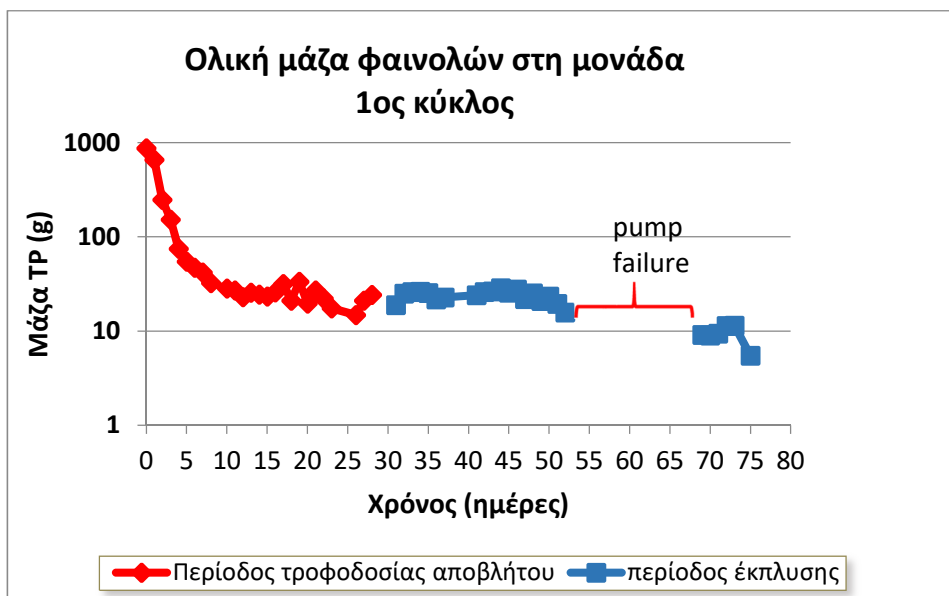
Διάγραμμα 15 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (1<sup>ος</sup> κύκλος)

Στο συγκριτικό διάγραμμα εισόδου-εξόδου (Διάγραμμα 16) φαίνεται ότι για το συνολικό σχεδόν χρονικό διάστημα του πειρ. κύκλου, υπάρχει ελάχιστη απόκλιση μεταξύ των τιμών συγκέντρωσης εισόδου και εξόδου. Συγκεκριμένα από την 5<sup>η</sup> ημέρα του κύκλου, οπότε οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου φθάνουν στο ίδιο επίπεδο και μέχρι το τέλος του κύκλου η απόλυτη διαφορά των συγκεντρώσεων κυμαίνεται στο εύρος 0-350 mg/L. Επομένως και στην περίπτωση των ολικών φαινολών φαίνεται ότι είναι ασφαλής η θεώρηση της ισορροπίας στερεής και υγρής φάσης για το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του κύκλου.



Διάγραμμα 16 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (1<sup>ος</sup> κύκλος)

Στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη κατά τα γνωστά συνολική μάζα των φαινολών στο σύστημα. Οι φαινόλες φαίνεται να απομακρύνονται πλήρως σχεδόν έως το τέλος του πειραματικού κύκλου με ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 95% μόλις κατά τις πρώτες 6 ημέρες του κύκλου.



Διάγραμμα 17 Συνολικό φορτίο (μάζα) ολ. Φαινολών στο σύστημα (1<sup>ος</sup> κύκλος)

Ο Πίνακας 9 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που αφορούν στο ρυθμό και ποσοστό αποδόμησης των φαινολών κατά τον πρώτο κύκλο. Ο μέσος ρυθμός αποδόμησης των φαινολών προέκυψε ίσος με 0.021 g TPh/ ημέρα/kg χόματος για το συνολικό διάστημα του 1<sup>ου</sup> κύκλου. Ο ρυθμός αποδόμησης κατά το διάστημα τροφοδοσίας με απόβλητο είναι 0.056 g TPh/ ημέρα/kg χόματος. Συγκρινόμενος με το

αντίστοιχο ρυθμό κατά το διάστημα έκπλυσης (0.001 g TPh/ ημέρα/kg χώματος), δικαιολογείται αρχική ταχεία απομάκρυνση των φαινολών από το σύστημα, ήδη κατά το διάστημα τροφοδοσίας του αποβλήτου. Τελικώς, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών για το σύστημα φθάνει το 99.53%.

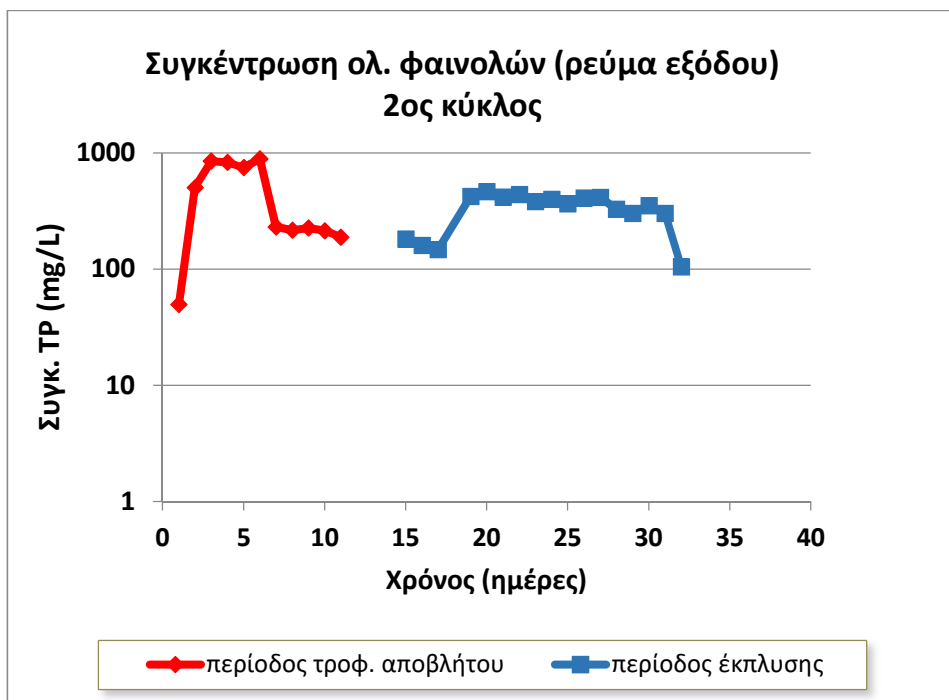
Πίνακας 9 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (TPH–1ος κύκλος)

1 <sup>ος</sup> κύκλος	Έναρξη κύκλου	Λήξη περιόδου τροφ. Αποβλήτου	Λήξη περιόδου έκπλυσης	
Συνολική μάζα ΤΡουσσήματος (g)	873	24	4	
Διάρκεια (ημέρες)	Περίοδος τροφοδοσίας			28
		Περίοδος έκπλυσης		48
Μέσος ρυθμός αποδόμησης (g/d/kgsoil)	0.056			
		0.001		
Ποσοστό αποδόμησης	97.23%			
		2.3%		
Μέσος συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης (g/d/kgsoil)	0.021			
Ολική αποδόμηση (%)	99.53%			

### 5.3.2. 2<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Κατά το δεύτερο κύκλο η αρχική συγκέντρωση ολ. φαινολών του αποβλήτου ανέρχεται στα 3959 mg/L, ενώ η συνολική μάζα στο σύστημα είναι 666 g συμπεριλαμβανομένης της μάζας που παρέμεινε στο σύστημα απο τον προηγούμενο κύκλο.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 18, το ρεύμα εξόδου της μονάδας φθάνει σε μέγιστη συγκέντρωση ~850 mg/L την 3η ημέρα του κύκλου. Συγκριτικά με τον πρώτο κύκλο, παρατηρείται όπως και στην περίπτωση του COD, ότι η μέγιστη τιμή εξόδου εμφανίζεται νωρίτερα αφενός και σε μεγαλύτερη τιμή. Σημειώνεται επίσης, ότι κατά το δεύτερο κύκλο το απόβλητο έχει μικρότερη αρχική συγκέντρωση από τον πρώτο. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου μειώνεται σε χαμηλά επίπεδα ~220 mg/L έως το τέλος της τροφοδοσίας του αποβλήτου (11<sup>η</sup> ημέρα).

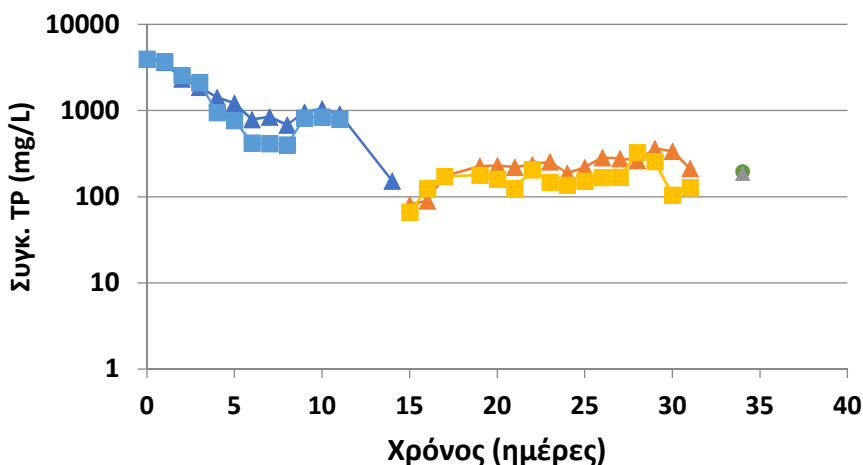


**Διάγραμμα 18** Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στο ρεύμα εξόδου της μονάδας (2<sup>ος</sup> κύκλος)

Κατά την περίοδο έκπλυσης υπάρχει, σε αντίθεση με τον πρώτο πειραματικό κύκλο, εμφανής αύξηση της συγκέντρωσης, το οποίο μαρτυρά εμπλουτισμό του ρεύματος εξόδου με φαινολικό φορτίο. Υπολογίζεται απο το ισοζύγιο μάζας του δοχείου μεταξύ της πρώτης ημέρας έκπλυσης και της 5<sup>ης</sup> ημέρα οπότε και εμφανίζεται η μέγιστη συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου, ότι το απόβλητο στο δοχείο συλλογής έχει εμπλουτιστεί κατά 5g ολ. Φαινολών. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου παραμένει σε σταθερά επίπεδα και κυμαίνεται στο εύρος (300-415 mg/L) με μικρή τάση πτώσης.



## Συγκέντρωση ολ. φαινολών (δοχείο συλλογής) 2ος κύκλος

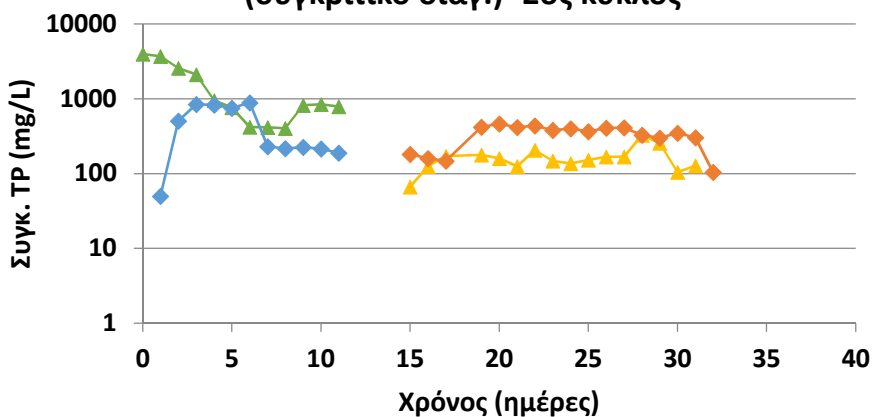


- ▲ Π.Ο.Α. - περίοδος τροφ. αποβλήτου
 ▲ Π.Ο.Α. - περίοδος έκπλυσης
- Π.Ο.Α.- κατόπιν αποστράγγισης
 ■ Α.Σ.Η. - περίοδος τροφ. αποβλήτου
- Α.Σ.Η. - περίοδος έκπλυσης
 ▲ Α.Σ.Η.- κατόπιν αποστράγγισης

**Διάγραμμα 19 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών αποβλήτου στο δοχείο συλλογής (2ος κύκλος)**

Το αποθηκευμένο απόβλητο παρουσιάζει συμπεριφορά στη μεταβολή της συγκέντρωσής του, ανάλογη με αυτή του πρώτου πειραματικού κύκλου, διαφέροντας ωστόσο στον αρχικό ρυθμό αραίωσης που του απόβλητο. Αυτό κυρίως οφείλεται στο ότι το ρεύμα εξόδου γρήγορα μετά την έναρξη αποκτά υψηλές τιμές συγκέντρωσης οι οποίες καθυστερούν την αραίωση του δοχείου στο οποίο καταλήγει. Η συγκέντρωση του απόβλητο στο δοχείο στο τέλος του κύκλου ανέρχεται σε 197mg/L.

### Συγκ. Ολ. φαινολών εισόδου- εξόδου μονάδας (συγκριτικό διαγ.)- 2ος κύκλος



—▲— A.Σ.Η.- περίοδος τροφοδοσίας

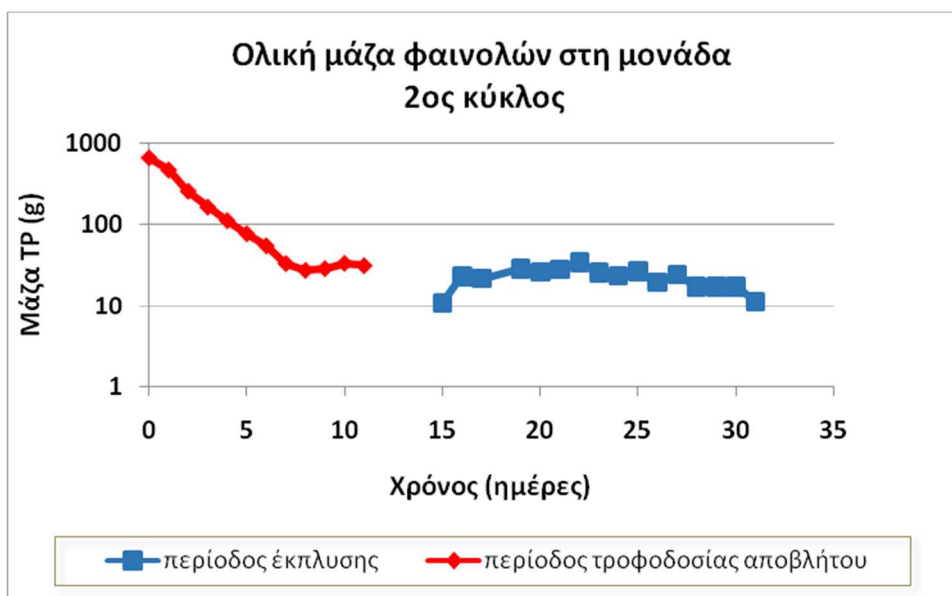
—▲— A.Σ.Η.- περίοδος έκπλυσης

—◆— έξοδος- περίοδος τροφ. αποβλήτου

—◆— έξοδος- περίοδος έκπλυσης

Διάγραμμα 20 Συγκέντρωση ολ. Φαινολών στην είσοδο και έξοδο της μονάδας (2ος κύκλος)

Στο διάγραμμα συνολικής μάζας στο σύστημα (Διάγραμμα 21) καθώς και στον Πίνακα 10 φαίνεται ότι και στην περίπτωση του δεύτερου κύκλου η αποδόμηση ποσοστού 95% του φαινολικού φορτίου λαμβάνει χώρα κατά την αρχική περίοδο τροφοδοσίας αποβλήτου. Ο ρυθμός αποδόμησης κατά την εν λόγω περίοδο είναι 0.106 g TPh/ ημέρα/kg χόματος, διπλάσιος από τον αντίστοιχο ρυθμό του 1ου κύκλου. Το συνολικό ποσοστό αποδόμησης φθάνει το 99.4% σε 31 ημέρες, χρόνο περίπου υποδιπλάσιο από το χρονικό διάστημα του 1<sup>ου</sup> κύκλου.



Διάγραμμα 21 Συνολικό φορτίο (μάζα) ολ. Φαινολών στο σύστημα (2<sup>ος</sup> κύκλος)

Πίνακας 10 Ρυθμοί και ποσοστά αποδόμησης (TPH–2ος κύκλος)

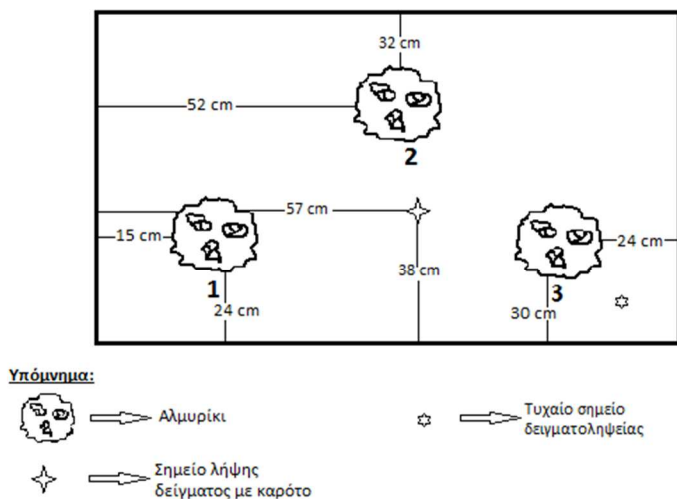
2 <sup>ος</sup> κύκλος	Έναρξη κύκλου	Λήξη περιόδου τροφ. Αποβλήτου	Λήξη περιόδου έκπλυσης	
Συνολική μάζα ΤΡουσστήματος (g)	666	32	4	
Διάρκεια (ημέρες)	Περίοδος τροφοδοσίας			11
		Περίοδος έκπλυσης		20
Μέσος ρυθμός αποδόμησης (g/d/kgsoil)	0.106			
		0.003		
Ποσοστό αποδόμησης	95.23%			
		4.17%		
Μέσος συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης (g/d/kgsoil)	0.039			
Ολική αποδόμηση (%)	99.4%			

#### 5.4. Κατανομή βιομάζας στο εδαφικό στρώμα

Προκειμένου να προσδιοριστεί η κατανομή της βακτηριακής βιομάζας στο εδαφικό στρώμα της μονάδας, ελήφθη δείγμα στήλης εδάφους από κεντρικό σημείο με ύψος 40 εκ. Επίσης, ελήφθη δείγμαεπιφανειακού χώματος από τη μονάδα πριν την έναρξη του πειράματος και θεωρήθηκε

ακόμα ένα τυχαίο επιφανειακό σημείο της μονάδας από όπου ελήφθη δείγμα προς σύγκριση ομοίων στιβάδων.

Στην Εικόνα 15 φαίνονται διαγραμματικά τα εν προκειμένω σημεία δειγματοληψίας.



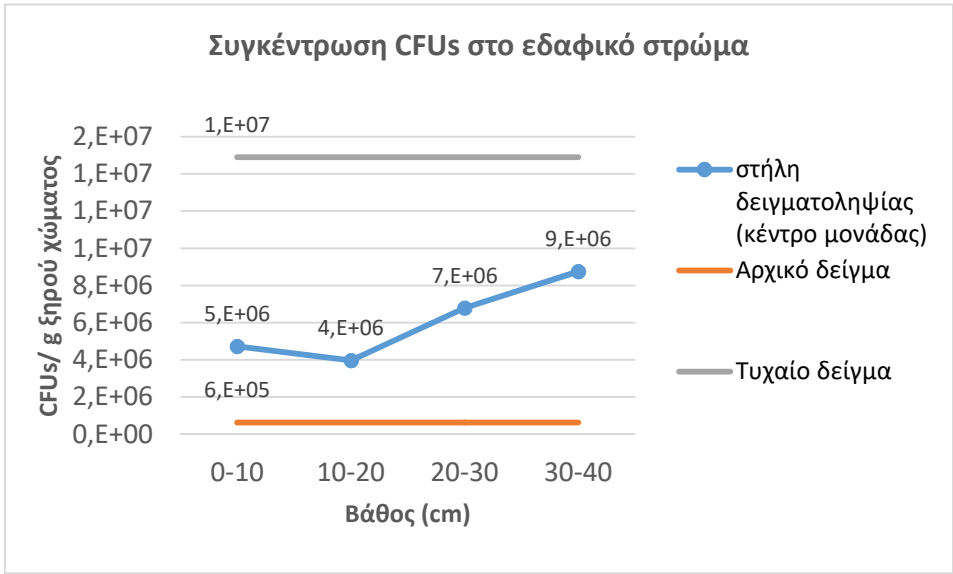
**Εικόνα 15 Σημείο δειγματοληψίας εδάφους για προσδιορισμό της βακτηριακής βιομάζας**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Διάγραμμα 22), η συγκέντρωση βιομάζας στο εδαφικό στρώμα της μονάδας ακολουθεί γενικά αυξητική τάση καθώς αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια της μονάδας. Παρατηρείται ότι μόνο στο στρώμα 10-20 εκ. υπάρχει μια μικρή πτώση.

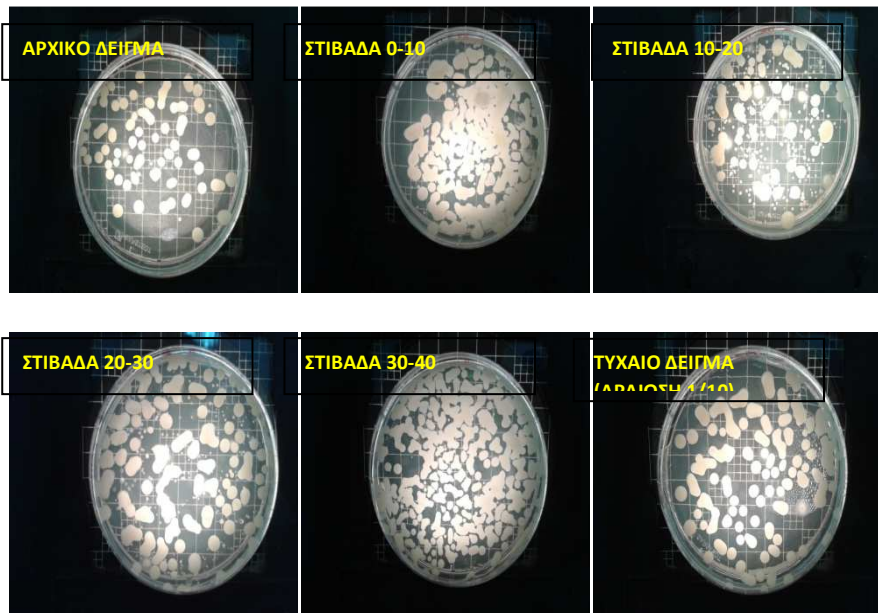
Σύμφωνα με τους Whitman et al (1998), το τυπικό εύρος τιμών βακτηριακής βιομάζας στα διαφορετικά είδη χώματος είναι  $4 \times 10^6$ - $2 \times 10^9$  g-1 dry soil. Δεδομένων των τιμών αυτών, φαίνεται ότι η βιομάζα στη μονάδα έχει γενικά τιμές πολύ κοντινές στο κάτω όριο του

δεδομένου εύρους ακόμα και σε μεγαλύτερη απόσταση από την επιφάνεια.

Σημαντική είναι η διαφορά που προκύπτει από τη σύγκριση των δειγμάτων επιφανειακού στρώματος (αρχικό δείγμα πριν την έναρξη του κύκλου, δείγμα τυχαίου σημείου επιφανείας και επιφανειακό δείγμα της στήλης). Προκύπτει ότι η βιομάζα στην επιφάνεια της μονάδας είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την βιομάζα στο αρχικό δείγμα του χώματος.



Διάγραμμα 22 Συγκέντρωση CFU's στο εδαφικό στρώμα συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια της μονάδας



ΕικόναError! Reference source not found.Αντιπροσωπευτικά τριβλία με ανεπτυγμένη βακτηριακή βιομάζα

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε ηβιοαποδόμηση οργανικού φορτίου (COD) και φαινολών υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου σε πιλοτική μονάδα φυτοαποκατάστασης με χρήση του φυτού *T. parviflora*.

Η εξυγίανση του ρύπου, επιτεύχθηκε με τη συνεχή ανακυκλοφορία παρτίδας αποβλήτου έως πλήρους κατανάλωσής, κατά τη διάρκεια δύο πειραματικών κύκλων με τροφοδοσία αποβλήτου υψηλού οργανικού φορτίου. Κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων, δεν παρατηρήθηκαν έντονα συμπτώματα τοξικής επίδρασης, εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου ή της υψηλής συγκέντρωσης φαινολών, στα φυτά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι για ΥΑΕ με οργανικό φορτίο 57000-66000 mg/LCOD, επιτυγχάνεται μείωση της συνολικής μάζας COD σε ποσοστό άνω του 90% και ο μέσος ρυθμό αποδόμησης είναι 0,265 g/d/kgsoil και 0,596 g/d/kgsoil για τον πρώτο και δεύτερο πειραματικό κύκλο αντίστοιχα.

Όσον αφορά στην περίπτωση των ολικών φαινολών, με αρχική συγκέντρωση 3.900-4.800 mg/L στο απόβλητο, προκύπτει απομάκρυνση στη συνολική μάζα του συστήματος μεγαλύτερη από 99%. Ο μέσος ρυθμός αποδόμησης είναι 0,021 g/d/kgsoil για τον πρώτο πειραματικό κύκλο και 0,039g/d/kgsoil για το δεύτερο.

Συμπερασματικά, η μονάδα αποδεικνύεται ικανή προς πλήρη σχεδόν εξυγίανση ΥΑΕ, ακόμα και στην περίπτωση υψηλής φόρτισης.



Σημειώνονται δε υψηλότεροι ρυθμοί απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και φαινολών (περίπου διπλάσιοι) κατά το δεύτερο πειραματικό κύκλο, παρά την πιθανή επιβάρυνση του περιβάλλοντος ανάπτυξης των φυτών λόγω φυτοτοξικότητας των φαινολών που έχει ήδη προηγηθεί.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### *Ξένη βιβλιογραφία*

1. Adel Noubigh,<sup>\*</sup>,<sup>†</sup> Arbi Mgaidi,<sup>‡</sup> and Manef Abderrabba<sup>†</sup> Temperature Effect on the Distribution of Some Phenolic Compounds: An Experimental Measurement of 1-Octanol/Water Partition Coefficients J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 488–491.
2. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater/ Copyright 1999.
3. Anderson T. A., T. L. Kruger, J. R. Coats, 1994. Enhanced degradation of a mixture of three herbicides in the rhizosphere of a herbicide-tolerant plant, Chemosphere, 28, 1551- 1557.
4. APHA, 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17<sup>th</sup>ed, American Public Health Association.
5. Arienzo M. & Capasso R., 2000. Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. J. Agric. Food. Chem. 48(4):1405-1410.
6. Azbar N., 2004. A review of waste management options in olive oil production. Crit. Rev Environ SciTech34: 209-247.
7. Bailey, G. W. and White, J.L (1970). Factors influencing the adsorption, desorption and movements of pesticides in soil. Residue Reviews, 32, 29-92.
8. Brotherson J.D., D. Field, 1987. Tamarix: Impacts of a successful weed. Rangelands, 9, 110-112.
9. Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bordiu A., Dupuy de Lome E. & J.M. Murillo, 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. Int. Biodeterioration & Biodegradation 38: 215-225.
10. Chaudhry Q., M. Blom-Zandstra, S. Gupta, E.J. Joner, 2005. Utilizing the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance

breakdown of organic pollutants in the environment, *Environmental Science and Pollution Research*, 12, 34-48.

11. Cleverly J.R., S.D Smith, A. Sala, D.A. Devitt, 1997. Invasive capacity of *Tamarix ramosissima* in a Mojave Desert floodplain: the role of drought. *Oecologia*, 111, 12-18.
12. Cleverly, J.R., Dahm, C.N., Thibault, J.R., Gilroy, D.J., Coonrod, J.E.A., 2002. Seasonal estimates of actual evapo-transpiration from *Tamarix ramosissima* stands using three-dimensional eddy covariance. *J. Arid Environ.* 52, 181-197.
13. Della Greca M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtera L. & Temussi F., 2001. Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. *Bull. Environ. Toxicology* 67 (3): 352-359.
14. Ferro A.M., S.A. Rock, J. Kennedy, J.J. Herrick, D.L. Turner, 1999. Phytoremediation of soils contaminated with wood preservatives: greenhouse and field evaluations, *International Journal of Phytoremediation*, 1, 289–306.
15. Gerhardt K., E. X.D. Huang., R. Bernard, R.G. Glick, M.B. Greenberg, 2009. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges, *Plant Science*, 176, 1, 20-30.
16. Glenn, E., Tanner, R., Mendez, S., Kehret, T., Moore, D., Garcia, J., Valdes C., 1998. Growth rates, salt tolerance and water use characteristics of native and invasive riparian plants from the delta of the Colorado River, Mexico. *J. Arid Environ.* 40, 281-294.
17. Gräf W., 1965. *Medizinische Klinik*, 60, 561.
18. Hagemeyer, J., Waisel, Y., 1988. Excretion of ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  and  $\text{Cl}^{-}$ ) by *Tamarix aphylla*. *Physiol. Plantarum* 73, 541–546.
19. HIMEBAUGH, R.R. & M.J. SMITH. 1979. Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 51:1085.
20. Huang X.-D., Y.S. El-Alawi, D. Penrose, B.R. Glick, B.M. Greenberg, 2004. A multiprocess phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils, *Environmental Pollution*, 130, 465-476.

21. Huang X.-D., Y.S. El-Alawi, J. Gurska, B.R. Glick, B.M. Greenberg, 2005. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils, *Microchemical Journal*, 81, 139 - 147.
22. JIRKA, A.M. & M.J. CARTER. 1975. Micro semi-automated analysis of surface and wastewaters for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 47:1397.
23. Lynch J.M., 1990. Beneficial interactions between micro-organisms and roots, *Biotechnology Advances*, 8, 335-346.
24. Martin J. K., 1977. Factors influencing the loss of organic carbon from wheat roots, *Soil Biology and Biochemistry*, 9, 1-7.
25. Moreno-Castilla, C; Carrasco-Marin, F; Lopez-Ramon, MV; Alvarez-Merino, MA "Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons", *CARBON*, 39(9), 2001, pp. 1415-1420.
26. Mulinacci N., Romani A., Glalrdi C., Pinelli P., Giaccherini C. & F.F. Vincieri, 2001. Polyphenolic content in olive oil waste water and related olive samples. *J. of Agric.Food Chem.* 49(8): 3509-3514.
27. Paredes M.J., Monteoliva-Sanchez M., Moreno E., Perez J.D., Ramos-Cormezana A. & Martinez J., 1986. Effect of wastewaters from olive mill extraction plants on the bacterial population of spoil. *Chemosphere* 15: 659-664.
28. Pilon - Smits E., 2005. Phytoremediation, *The Annual Review of Plant Biology*, 56, 15-39.
29. Pirker K. F., J. Ferreira Severino, T. G. Reichenauer, B. A. Goodman, 2008. Free radical processes in green tea polyphenols (GTP) investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, *Biotechnology Annual Review*, 14, 349-401.
30. Reichenauer G.T., J.J.Germida, 2008. Phytoremediation of organic contaminants in soil and groundwater. *ChemSusChem*, 1, 8-9, 708-17.
31. Ruthven, D.M. (1984). *Principle of adsorption and adsorption processes*. U.S.A.

32. Sims R. C., M. R. Overcash, 1983. Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNAs) in Soil-Plant Systems, Residue reviews, 88, 1-68.
33. Smith M.J., T.H. Flowers, H.J. Duncan, J. Alder, 2006. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues, Environmental Pollution, 141, 519-525.
34. Storey, R., Thomson, W.W., 1994. An X-ray microanalysis study of the salt glands and intracellular calcium crystals of Tamarix. Ann. Bot. 73, 307-313.
35. Tesar M., T. Reichenauer, A. Sessitsch, 2002. Bacterial rhizosphere populations of black poplar and herbal plants to be used for phytoremediation of diesel fuel, Soil Biology and Biochemistry, 34, 1883-1892.
36. Thomson, W.W., Berry, W.L., Liu, L.L., 1969. Localization and secretion of salt by the salt glands of Tamarix aphylla. P. Natl. Acad. Sci. USA 63, 310-317.
37. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-99/107, 2000. Introduction to phytoremediation.
38. W.B. Whitman, D.C. Coleman, W.J. Wiebe, Procariote the unseen majority, Proc. Natl. Acad. Sci., 95 (1998), pp. 6578–6583.
39. Whipps J.M., 1990. Carbon economy, editor: J.M. Lynch, The Rhizosphere, Wiley, New York, 59-97.
40. White P.M. Jr. D.C. Wolf, G.J. Thoma, C.M. Reynolds, 2006. Phytoremediation of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in a crude oil-contaminated soil, Water, Air and Soil Pollution, 169, 207-220.

### *Ελληνικήβιβλιογραφία*

1. ΖαμπετάκηςΑ.Λ., 2000.  
Αποκατάστασηεδάφωνατηςμεθόδουτηςφυτοεξυγίανσης.  
Παρουσίασημαθηματικούμοντέλου για την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών

από τα φυτά. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

2. Ζαμπετάκης Α.Λ., Β.Θ. Μανιός, Γ. Καρατζάς, 2005. Καινοτομικές μέθοδοι εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης., Heleco '05, ΤΕΕ, Αθήνα.
3. Καλογεράκη Βασιλική, «Πιλοτική Μονάδα Φυτοεξυγίανσης Υπογείων Υδάτων με Υδροχαρή Φυτά», Πολυτεχνείο Κρήτης, 2012.
4. Κοντός Σπυρίδων, ''Διαχωρισμός και ανάκτηση φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείου με τη μέθοδο της ψυχόμενης κρυστάλλωσης'', Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015.
5. Μανουσάκη Ε., 2008. Χαρακτηρισμός της ικανότητας μεσογειακών φυτών για απομάκρυνση Pb και Cd από ρυπασμένα εδάφη. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
6. Πανταζίδου Μ., Α. Ξενίδης, Ν. Παπασιώπη, 2006. Σημειώσεις μαθήματος «Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων», Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του ΕΜΠ, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων.
7. Χατάς Ιωάννης, «Ριζοδιάσπαση Δισφαινόλης Α (BPA) από αλόφυτα», Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013.
8. Ψυλλάκη Ε., Σημειώσεις θεωρίας μαθήματος ''Έλεγχος Ρύπανσης Νερών'' Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013.

#### *Διαδικτυακές πηγές*

1. <http://www.agro24.gr>
2. <http://www.olivenews.gr>
3. <https://el.wikipedia.org>