



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ
ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΓΡΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**



Οικονομίδης Δημήτριος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παρανυχιανάκης Νικόλαος (Επιβλέπων)

Νικολαΐδης Νικόλαος (Μέλος)

Βενιέρη Δανάη (Μέλος)

Ευχαριστήριο σημείωμα:

Ολοκληρώνοντας την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασία θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους υπήρξαν στήριγμα στην εν λόγω προσπάθεια. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, Λέκτορα κ. Παρανυχιανάκη Νικόλαο, τόσο για την ανάθεση της συγκεκριμένης Μελέτης όσο και για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της. Οι άρτιες επιστημονικές συμβουλές σε συνδυασμό με τις γνώσεις του πάνω στο αντικείμενο έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην αποτελεσματική διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργ. Γεωργικής Μηχανικής, Γιαννάκη Γ. και Τσικνιά Μ, για τις χρήσιμες υποδείξεις και την ουσιαστική τους προσφορά στην εκπόνηση του πειραματικού σκέλους αυτού του πονήματος.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται επίσης στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τη Λέκτορα κ. Βενιέρη Δ. και τον Καθ. κ Νικολαΐδη Νικόλαο, για τη μελέτη και τη συμμετοχή στην αξιολόγηση της συγκεκριμένης διατριβής.

Εν κατακλείδι, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου Ντίνο, Χρήστο, Παναγιώτη, Ανέστη και Φρύνη για την ουσιαστική στήριξη και δύναμη, που μου προσέφεραν, κατά τη διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
SUMMARY	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1 Γενικά.....	7
1.2 Επιπτώσεις.....	8
1.3 Σύνθεση Υγρών Απόβλητων των Ελαιουργείων.....	10
1.4 Η Ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία για τα Ελαιοτριβεία	13
1.5 Φαινόλες.....	16
1.6 Παραγωγή ελαιολάδου και στάδια επεξεργασίας.....	18
1.7 Τύποι ελαιουργείων.....	21
1.8 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων ελαιοτριβείων	25
1.9 Διαχείριση ΥΑΕ με εφαρμογή στο έδαφος.....	35
1.10 Προοπτικές	41
1.11 Αντικείμενα εργασίας.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	43
2.1 Υλικά και μέθοδοι.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	50
3.1 Αποτελέσματα	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
4.1 Οργανική ουσία (SOM) και Ανοργανοποίηση Οργανικού-C.....	62
4.2 Φαινόλες.....	63
4.3 Ενζυμική δραστηριότητα.....	64
4.4 Ολικό, αμμωνιακό και νιτρικό Άζωτο.....	65
4.5 Δυναμικός Ρυθμός Νιτροποίησης (PNR).....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	68

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία διερευνά την επίδραση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (ΥΑΕ) στο έδαφος ως πιθανή πρακτική για την διαχείριση τους συνδυάζοντας έτσι την ωφέλιμη επαναχρησιμοποίηση των θρεπτικών στοιχείων και του οργανικού-C που εμπεριέχουν. Στόχος της παρούσας Διατριβής ήταν η εκτίμηση των βραχυπρόθεσμων επιπτώσεων διαφορετικών υδραυλικών φορτίων ΥΑΕ στις χημικές ιδιότητες του εδάφους οι οποίες επηρεάζουν την γονιμότητα και την ποιότητα του, όπως η συγκέντρωση των φαινολών οι οποίες συνδέονται με φαινόμενα τοξικότητας, η ανοργανοποίηση του οργανικού-C, καθώς επίσης και ο κύκλος του N για τον οποίο συχνά αναφέρονται διαταραχές στη διεθνή βιβλιογραφία κατά την εφαρμογή ΥΑΕ. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος σε δόσεις ως 168 m³/ha αποτελεί αξιόλογη πρακτική για την διαχείριση ΥΑΕ. Διαπιστώθηκε υψηλό δυναμικό του εδάφους για αφομοίωση οργανικού-C και φαινολών και άρα καταλληλότητα του εδάφους ως μέσου διαχείρισης/αποτοξικοποίησης των ΥΑΕ. Ωστόσο ένα σημαντικό θέμα που διαπιστώθηκε στην παρούσα εργασία αφορά την διαθεσιμότητα N και τις απώλειες N λόγω απονιτροποίησης που ενδέχεται να οδηγήσουν σε μειωμένες αποδόσεις των καλλιεργειών. Προς αυτή την κατεύθυνση χρειάζονται περαιτέρω έρευνες ώστε να κατανοήσουμε περισσότερο τους μηχανισμούς που ευθύνονται για την απομάκρυνση φαινολών καθώς επίσης και να καθορίσουμε με ακρίβεια τις μέγιστες δόσεις με βάση τα χαρακτηριστικά του εδάφους και τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Summary

The present thesis investigates the effect of olive mill wastewater (OMW) application in the soil as a potential mean of management since it combines the treatment with the beneficial reuse of carbon and nutrients contained in them. More specifically the present study investigates the short-term effects of different doses of OMW in certain chemical soil characteristics associated with its fertility and quality, such as the concentration of phenols often linked with associated with toxicities development, the mineralization of the organic-C as well as the cycling of N for which disorders are often reported in the literature during the application of OMW. Our findings indicate that OMW application to the soil, at doses up to 168 m³/ha, constitutes a viable practice for managing OMW and it is characterized by a high potential for organic-C assimilation and phenols' removal. However, a critical issue raised during the present study concerned the availability of N and the potential losses due to the denitrification, which may lead to reduced crop productivity. Further research is required to quantify these losses as well as to develop appropriate practices for optimizing N availability as well as to determine with accuracy the maximum doses based on the soil characteristics and the prevailing environmental conditions.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Τα υγρά απόβλητων ελαιουργείων (ΥΑΕ) αποτελούν το υποπροϊόν την κατεργασίας του ελαιοκάρπου στα ελαιοτριβεία. Η διαχείριση τους παραμένει ένα σημαντικό πρόβλημα σε όλες τις Μεσογειακές χώρες οι οποίες παράγουν σχεδόν το σύνολο της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Στις χώρες αυτές παράγονται περίπου 11×10^6 tn ελιάς ετησίως απ' τις οποίες εξάγονται 1.7×10^6 tn ελαιολάδου ή το 95% της παγκόσμιας παραγωγής για το έτος 2009 σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (I.O.O.C. 2009) [8,12,14]. Η διαδικασία παραγωγής της συγκεκριμένης ποσότητας δημιουργεί περισσότερο από 30×10^6 m³ ΥΑΕ [6]. Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα σε παγκόσμιο επίπεδο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία με ποσοστό παραγωγής ελιάς 13% για το έτος 2010 σε διεθνές επίπεδο.

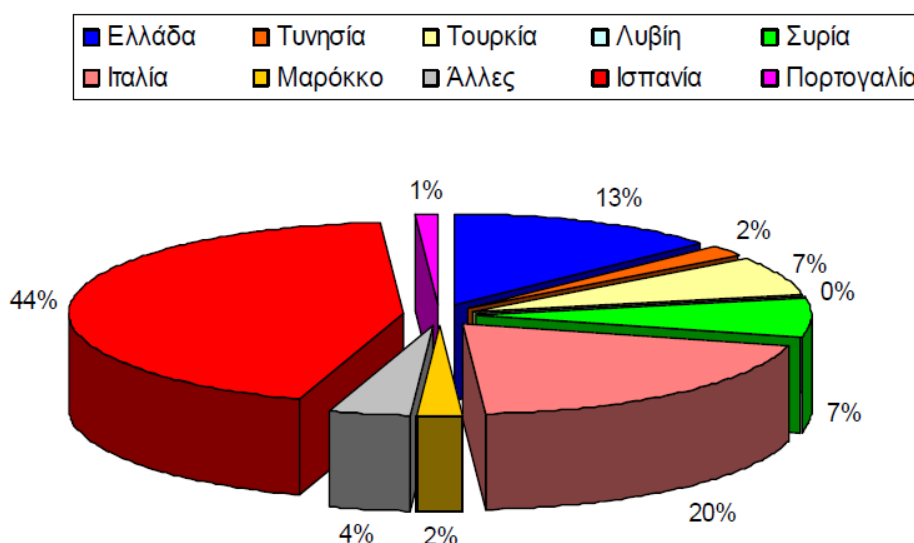
Ο κλάδος της παραγωγής ελαιόλαδου αποτελείται σε εθνικό επίπεδο από 3.500 ελαιουργεία που λειτουργούν διασκορπισμένα κυρίως στις περιοχές της Κρήτης και της Πελοποννήσου. Η γεωγραφική κατανομή των ελαιουργείων εξαρτάται από τη γεωγραφική κατανομή των πληθυσμών ελαιόδεντρων. Η λειτουργία των ελαιουργείων είναι εποχιακή, από το Νοέμβριο έως το Μάρτιο.

Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα είναι σημαντική όχι μόνο σε οικονομικό, αλλά και σε κοινωνικό επίπεδο, αν αναλογιστεί κανείς ότι 450.000 περίπου οικογένειες ασχολούνται με την καλλιέργεια της ελιάς. Παρόλο που η ελαιοκαλλιέργεια ευδοκμεί σε αρκετά μέρη της Ελλάδας, το 75% της συνολικής ελληνικής παραγωγής παράγεται στην Κρήτη και την Πελοπόννησο. Άλλες σημαντικές περιοχές είναι τα Ιόνια νησιά, η Στερεά Ελλάδα και το Β. Αιγαίο [1,3]. Η Ελλάδα παράγει κατά μέσο όρο 352.700 m^3 ελαιολάδου σε ετήσια βάση (22,5% της ελαιοπαραγωγής στην Ε.Ε.) και $1,66 \times 10^6$ tn ΥΑΕ [16], τον μεγαλύτερο όγκο ανά μονάδα επιφανείας στη Μεσόγειο ($12.58 \text{ m}^3/\text{km}^2$). Στην Κρήτη το νούμερο αυτό εκτινάσσεται στο $69.89 \text{ m}^3/\text{km}^2$ [3]. Το πρόβλημα της διαχείρισης τους γίνεται όλο και οξύτερο με την πάροδο των ετών για τους παρακάτω λόγους:

- Η αλλαγή του τύπου των ελαιουργείων από κλασσικά σε φυγοκεντρικά, η οποία έχει σαν συνέπεια την μεγαλύτερη παραγωγή υγρών αποβλήτων αφού απαιτείται χρήση μεγαλύτερου όγκου νερού. Τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία κατά μέσο όρο παράγουν 1-1,25 L υγρών αποβλήτων/L ελαιολάδου [3].
- Η αύξηση των καλλιεργούμενων εκτάσεων με ελαιόδεντρα με προφανές αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου των υγρών αποβλήτων.

Ειδικότερα στον Ελλαδικό χώρο παρουσιάζονται δύο ιδιαίτερα προβλήματα:

- Ο μεγάλος αριθμός μικρής δυναμικότητας ελαιουργείων, (μέσης δυναμικής 1500 τόνων), καθιστά δύσκολη την συλλογή όλων των υγρών αποβλήτων σε μια κεντρική μονάδα επεξεργασίας για την κατάλληλη διαχείριση τους. Μόνο στην Κρήτη εκτιμάται ότι λειτουργούν περισσότερα από 600 ελαιοτριβεία [10].
- Λόγω έλλειψης κατάλληλων ελεγκτικών μηχανισμών, αποτελεί κοινή πρακτική η απευθείας ρήψη των αποβλήτων σε ρέματα ή ποτάμια την χειμερινή περίοδο με σοβαρές επιπτώσεις στην χλωρίδα και πανίδα της περιοχής.



Οι κυριότερες παραγωγικές χώρες σε ελαιόλαδο ανά τον κόσμο για το έτος 2009

1.2 Επιπτώσεις

Χαρακτηριστικά Αποβλήτων Ελαιοτριβείων

Στην ελαιοκομία, τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, γνωστά ως λιοζούμι, απόνερα ή κασίγαρος, αποτελούν προϊόντα χωρίς εμπορική αξία, αλλά πλούσια σε πολύτιμα συστατικά.

Αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης, και ένα σοβαρό πρόβλημα προς επίλυση για τη γεωργική βιομηχανία. Συγκοιλιούνται στα ιδιαίτερα τοξικά, από άποψη ρυπαντικού φορτίου, αγροτοβιομηχανικά απόβλητα. Δεδομένου ότι από 1 tn επεξεργάσιμου ελαιοκάρπου παράγονται μόλις 200 kg ελαιόλαδο και ταυτόχρονα 400-1200 L ΥΑΕ και 400-800 kg στερεά

απόβλητα, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η διαχείριση τους αποτελεί είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που απασχολούν τις χώρες της Μεσογείου [16].

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων παράγονται κυρίως από τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων και συνίσταται από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου και του νερού που προστίθενται στην πλύση του καρπού, την μάλαξη ενδεχομένως, την φυγοκέντρωση σε οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστήρα – decanter και τη διαύγαση του ελαιολάδου σε ελαιοδιαχωριστήρα.

Οι κυριότεροι λόγοι που τα ΥΑΕ θεωρούνται σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι:

- Μπορούν να «ταξιδεύουν» μέχρι και 10 km και να ρυπαίνουν ακτές, υπόγεια και επιφανειακά νερά.
- Δημιουργούν οχλήσεις στις τοπικές κοινωνίες, και προκαλούν αισθητική και ποιοτική υποβάθμιση η οποία οφείλεται στην έντονη οσμή τους και στην υψηλή περιεκτικότητάς τους σε χρωστικές ουσίες.
- Παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων μέσα σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, τα οποία επιβάλλεται να κατεργαστούν ή να διατεθούν με ασφάλεια για το περιβάλλον πριν αρχίσει η επόμενη παραγωγική περίοδος.
- Τα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, μπορούν να προκαλέσουν σημαντική επιβάρυνση ειδικά σε περιπτώσεις που καταλήγει σε αποδέκτες με μικρή ανακυκλοφορία νερών όπως κλειστούς θαλάσσιους κόλπους, λίμνες κ.τ.λ. όπως:
 - i) Εκδήλωση τοξικών φαινομένων στην υδρόβια πανίδα και χλωρίδα λόγω των υψηλών τιμών BOD και COD.
 - ii) Ρύπανση επίγειων και υπόγειων υδάτινων όγκων και θαλασσών, λόγω των θρεπτικών στοιχείων.
 - iii) Εκδήλωση φαινομένου ευτροφισμού κ.α.
- Το ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο των ΥΑΕ, το οποίο αποτελείται από ενώσεις άμεσα διασπώμενες (σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα, πρωτεΐνες), και ενώσεις δύσκολα διασπώμενες (μεγαλομοριακές λιπαρές ουσίες, πολυφαινόλες). Οι πολυφαινόλες περιέχονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και θεωρούνται κατεχοχήν υπεύθυνες για την εμφάνιση τοξικών φαινομένων στους φυσικούς αποδέκτες.
- Παρουσιάζουν όξινο pH (3-6) και υψηλή περιεκτικότητα ολικών στερεών.
- Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων περιέχουν επίσης πολλά ανόργανα συστατικά (ενώσεις N, P, K, Ca, Mg, Fe κ.α.). Αν και τα ανόργανα αυτά συστατικά δεν είναι

τοξικά, εν τούτοις η μεγάλη συγκέντρωσή τους και η επαναλαμβανόμενη διάθεσή τους μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στο περιβάλλον.

Πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή η παραγωγή του ελαιολάδου είναι μία φυσική διαδικασία, ο κασιίγαρος δεν περιέχει άλλες ουσίες που είναι ιδιαίτερα τοξικές, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι συνθετικές οργανικές ενώσεις.

1.3 Σύνθεση Υγρών Απόβλητων των Ελαιουργείων

Τα ΥΑΕ ουσιαστικά αποτελούνται από το υδατικό φυτικό εκχύλισμα, που περιέχει μία σειρά από ουσίες όπως σάκχαρα, Ν-ενώσεις, οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, πολυφαινόλες και υπολείμματα ελαίου. Τα ανόργανα συστατικά, όπως το κάλιο, ο φώσφορος, το μαγνήσιο, καθώς και πολλά ιχνοστοιχεία, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης θρεπτικής τους αξίας. Βέβαια, τα περισσότερα από αυτά απαντώνται σε οργανική μορφή και κατά συνέπεια δεν είναι άμεσα διαθέσιμα στα φυτά. Μπορούν όμως να καταστούν διαθέσιμα και αξιοποιήσιμα μετά την αποικοδομητική δράση των μικροοργανισμών στα απόβλητα αυτά.

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων, αν και παραπροϊόντα επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, συγκαταλέγονται στα κατ' εξοχήν βεβαρημένα από πλευράς ρυπαντικού φορτίου γεωργικά βιομηχανικά απόβλητα. Συγκεκριμένα, ένα μεσαίου μεγέθους ελαιολιβείο παράγει περίπου 1.000 tη απόβλητα ανά περίοδο συγκομιδής ελαιοκάρπου με οργανικό φορτίο το οποίο ισοδυναμεί με τα ετήσια απόβλητα μιας πόλης 30.000 κατοίκων [17].

Χημική σύσταση κασιίγαρου

Τα υγρά απόβλητων ελαιουργείων περιέχουν συστατικά παρόμοια με αυτά του καρπού της ελιάς, τα οποία εκχυλίζονται με το νερό. Έτσι λοιπόν, η σύσταση τους δεν είναι σταθερή και επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Τον τύπο του ελαιολιβείου (κλασσικό ή φυγοκεντρικό ελαιουργείο)
- Την ποικιλία του ελαιοκάρπου
- Το στάδιο ωρίμανση του καρπού
- Τον τρόπο συγκομιδής
- Τον χρόνο αποθήκευσης πριν την επεξεργασία
- Το μικροκλίμα και τις ιδιότητες του εδάφους
- Την φυτοπροστασία από εντομολογικές και μυκητολογικές προσβολές

Επίσης, οι παρατηρούμενες διαφορές ίσως να οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες δειγματοληψίας του κασιόγαρου, π.χ. αμέσως μετά την παραγωγή ή αφού περάσουν κάποιες ημέρες, από ανοιχτή ή κλειστή δεξαμενή απόθεσης, δείγμα επιφανειακό ή βάθους.

Η σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων κυμαίνεται μεταξύ:

- 83 - 94% νερό,
- 4 - 16% οργανικές ενώσεις, (πηκτίνες, λιπίδια, πρωτεΐνες, πολυαλκοόλες, πολυσακχαρίδια, οργανικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, οργανικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους) [18,11].
 - 0,4 - 2,5% ανόργανα άλατα [άλατα του ανθρακικού οξέος, φωσφορικά άλατα (0,25%), ιόντα νατρίου(0,12%), καλίου(0,87%), ασβεστίου(0,10%), σιδήρου, χαλκού, μαγνησίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου και χλωρίου] [18,11].

Τα ΥΑΕ παρουσιάζουν μεγάλο εύρος σε ότι αφορά την σύσταση τους. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν κάποια γενικά χαρακτηριστικά όπως:

- Έντονα ιώδες-σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα
- Πολύ έντονη μυρωδιά ελαιολάδου
- Πολύ μεγάλο οργανικό φορτίο (τιμές COD μέχρι και 220g/l, BOD μέχρι και 75g/l) [1,11]
- Τιμές pH μεταξύ 3 και 6
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεή ουσία
- Πλούσιο οργανικό φορτίο (N,P,K,Mg) [12]
- Μεγάλη συγκέντρωση πολυφαινολικών ενώσεων (από 0,5 έως 24g/l)
- Μεγάλη συγκέντρωση λιπιδίων και αλάτων

Οι δύο τελευταίες ομάδες ενώσεων έχουν συνδεθεί με τις τοξικές ιδιότητες τους, την υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων, επηρεάζουν την μικροβιολογική δραστηριότητα καθώς και τον κύκλο του N [4,6,14]. Οι πολυφαινόλες, συστατικό κατ' ουσίαν του καρπού, συναντάται σε σε υψηλές συγκεντρώσεις στα ΥΑΕ και τους προσδίδει τοξικές ιδιότητες. Παράλληλα, ως δύσκολα βιοαποδομούμενες και απομακρυνόμενες ουσίες, οι πολυφαινόλες δημιουργούν το σοβαρότερο πρόβλημα των αποβλήτων. Θα πρέπει να σημειωθούν χρήσιμες ή και πολύτιμες ουσίες που περιέχονται όπως αζωτούχα, αμμωνιακά, φωσφορούχα και καλιούχα άλατα κατάλληλα για λίπανση, κ.α. [17,20]. Δευτερευόντως, υπεύθυνα για την φυτοτοξικότητα των αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι και τα οργανικά

οξέα. Οι συγκεντρώσεις αυτών είναι δυνατόν να αυξηθούν σε ορισμένες συνθήκες των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την αύξηση των τοξικών τους επιδράσεων και των δυσάρεστων οσμών [19].

Τα σάκχαρα είναι το κυριότερο κλάσμα της οργανικής ουσίας των ΥΑΕ και αποτελούνται κυρίως από τα εύκολα αφομοιώσιμα σάκχαρα, γλυκόζη και φρουκτόζη. Επίσης σε μικρότερες συγκεντρώσεις απαντώνται ενώσεις όπως η μαννόζη, η σακχαρόζη και η ραφινόζη, καθώς και ένα σακχαριδικό σύμπλοκο η υδρόλυση του οποίου δίνει γαλακτόζη, γλυκόζη, αραβινόζη, ξυλόζη, και γαλακτουρονικό οξύ. Τα κυριότερα οργανικά οξέα που βρίσκονται στα ΥΑΕ είναι τα: οξικό, φουμαρικό, γλυκερικό, γαλακτικό, μαλικό, μαλονικό, τρυγικό και τρικαρβαλικό οξύ [7]. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ τριών φάσεων, όπως ανέκυψαν από διάφορες ερευνητικές εργασίες [14] :

Πίνακας 1.1: Σύνθεση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (σε mg/L, το PH δεν έχει μονάδες, η EC είναι σε dS/m). Στην παρένθεση αναγράφεται το SD.

Παράμετροι	Τιμή
pH	4.9 (±0.17)
EC (mS/cm)	3.3 (±0.1)
Mg ²⁺ (mg/L)	104 (±2.5)
K ⁺ (mg/L)	4220 (±57)
Ca ²⁺ (mg/L)	148 (±2.4)
Cr (_g/L)	<0.08
Mn (_g/L)	1613 (±17)
Ni (_g/L)	184 (±4)
Zn (_g/L)	2943 (±30)
As (_g/L)	<0.016
Cd (_g/L)	<0.033
Hg (_g/L)	<0.51
Pb (_g/L)	6.7 (±0.06)
NO ₃ -N (mg/L)	224 (±37)
NH ₄ -N (mg/L)	455 (±28)
TKN (mg/L)	1536 (±158)
PO ₄ -P (mg/L)	653
COD (mg/L)	57.384 (±2500)
TOC (mg/L)	24,285
T. phenols (mg/L)	6337 (±356)

1.4 Η Ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία για τα Ελαιοτριβεία

Η σημαντικότερη ελληνική νομοθεσία που αφορά τα ελαιοτριβεία είναι τα εξής:

ΝΟΜΟΣ ΥΠ. ΑΡΙΘΜ. 2516/97: «Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ 159/Α/8-8-97). Σύμφωνα με το άρθρο 1 και με βάση την κινητήρια εγκατεστημένη ισχύ που είναι πάνω από 16 HP, τα ελαιοτριβεία νοούνται ως Βιομηχανία ή Βιοτεχνία. Στο άρθρο 18, παράγραφος 2, αναφέρεται ότι: «Για την χορήγηση νέας άδειας λειτουργίας αόριστης χρονικής ισχύος απαιτείται να έχει εξασφαλιστεί προηγουμένως η πλήρη συμμόρφωση των φορέων προς τις κείμενες διατάξεις περί προστασίας του περιβάλλοντος και υγιεινής των εργαζομένων και περιοίκων....».

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

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

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

Μια σημαντική οδηγία εφαρμογής της **Υ.Δ. Ε1β/221** που κοινοποιήθηκε με την εγκύκλιο του ΥΚΥ με αριθμό **A5/4690/ΕΓΚ.62/26-4-80**, αναφέρει τους όρους για τη χορήγηση άδειας διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, τον τρόπο ανανέωσης προσωρινής άδειας διαθέσεως τους και στοιχεία για τον έλεγχο αποδόσεως των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Στο παράρτημα 1 υπάρχει ενδεικτικός πίνακας με τα προτεινόμενα χαρακτηριστικά των ποιοτικών παραμέτρων, για τον έλεγχο των βιομηχανικών αποβλήτων κατά κλάδο και είδος βιομηχανίας. Έτσι στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του κλάδου Τροφών και Ποτών, οι τακτικοί ποιοτικοί παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι το BOD₅, και το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και το pH, ενώ οι συμπληρωματικοί παράμετροι είναι το N, ο P, τα θειικά και τα θειούχα κατά περίπτωση.

Επίσης σημαντικότερες Οδηγίες Εφαρμογής της **Υ.Δ. Ε1β/221/65** αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΠ&ΚΑ με αρ. **ΥΜ/2985/29-5-1991**, που αναφέρεται στις προϋποθέσεις που απαιτούνται για την διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες στο έδαφος και σε υπόνομους, καθώς και η εγκύκλιος ΥΠ&ΚΑ ΜΕ ΑΡ. 242/27-1-1992, που αναφέρεται στην έγκριση των μελετών επεξεργασίας και διαθέσεως των υγρών αποβλήτων καθώς και στις σχετικές άδειες.

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

Το Προεδρικό αυτό Διάταγμα αποτελεί την προγενέστερη μορφή του Ν. 1650/86, δηλαδή του νόμου πλαίσιο για το περιβάλλον. Έτσι, δίνει ορισμούς όπως για το «περιβάλλον», τη «ρύπανση», τη «μόλυνση», κλπ. Μεταξύ άλλων το Διάταγμα αυτό καθορίζει με το άρθρο 3 τις «κατευθυντήριες τιμές, εκ των οποίων θα καθορίζονται εκάστοτε τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής ρυπανουσών ουσιών δι' έκαστο υδάτινο αποδέκτη, αναλόγως της χρήσεως και της αφομοιωτικής ικανότητας αυτού, συμφώνως προς τα εκάστοτε ισχύουσας υγειονομικές διατάξεις».

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

Η προαναφερόμενη μέθοδος είναι μια κλασσική και ευρέως διαδεδομένη μέθοδος μείωσης της ρύπανσης, πλην όμως υπάρχουν και άλλες παραλλαγές αυτής ή και συμπληρωματικές (π.χ. διάφορα κροκιδωτικά υλικά, συνδυασμός με αναερόβια βιολογική επεξεργασία κλπ).

Επειδή πρόκειται για επιβαρημένα και δύσκολα στο χειρισμό απόβλητα , θα πρέπει η επιλεγόμενη μέθοδος επεξεργασίας, πέραν της υψηλής αποδοτικότητας και λειτουργικότητας, να είναι και τεχνικό – οικονομικώς συμφέρουσα στις μικρές επιχειρήσεις (ελαιοτριβεία). Στα πλαίσια αυτά στρέφονται και οι ερευνητικές μελέτες που έγιναν και γίνονται και που οπωσδήποτε τα αποτελέσματα θα συνεκτιμηθούν και θα γίνουν οι ανάλογες νομοθετικές ρυθμίσεις (εγκύκλιοι, τροποποιήσεις Υγειονομικών Διατάξεων κλπ.).

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

ΠΡΟΕΔΡΙΚΟ ΔΙΑΤΑΓΜΑ ΥΠ’ ΑΡΙΘΜΟΝ 1180: « Περί ρυθμίσεως θεμάτων αναγόμενων εις τα της λειτουργίας βιομηχανιών, βιοτεχνών, πάσης φύσης μηχανολογικών εγκαταστάσεων και αποθηκών και της εκ τούτων διασφάλισης περιβάλλοντος εν γένει» (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981).

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

Είδος Εγκατάστασης	Παράμετροι	Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου (mg/l)	Μέσος όρος για 30 συνεχείς ημέρες (mg/l)
Παραγωγή και επεξεργασία φυτικών λιπών και ελαίων	BOD5	800	400
	COD	1200	600
	Αιωρούμενα στερεά	1000	400
	Λίπη και έλαια	200	100
Όλες οι εγκαταστάσεις	pH	6.0-9.0	6.0-9.0

1.5 Φαινόλες

Από τα συστατικά των ΥΑΕ, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες ως αντιοξειδωτικές ουσίες εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού [13]. Επίσης, περιορίζουν το φάσμα και την δράση των μικροοργανισμών, αυτών που θα μπορούσαν να εγκατασταθούν και να αποδομήσουν τα άλλα συστατικά και βιοαποδομούνται με βραδύ σχετικά ρυθμό από εξειδικευμένες, αλλά σχετικά ολιγάριθμες ομάδες μικροοργανισμών [19]. Οι φαινόλες υπάρχουν σε όλα τα φυτά, οι οποίες ποικίλουν για κάθε είδος φυτού και στα διάφορα μέρη του. Συνολικά έχουν βρεθεί περισσότερες από 4000 διαφορετικές φαινολικές ενώσεις [17,22]. Στο ελαιόδεντρο υπάρχουν στα φύλλα και στον ελαιόκαρπο.

Η συγκέντρωση τους στο ελαιόλαδο επηρεάζεται από την ωριμότητα του ελαιόκαρπου, τον τρόπο και τον χρόνο αποθήκευσης, τον τύπο ελαιοτριβείου και από τις κλιματολογικές συνθήκες κάθε περιοχής [18]. Στο λάδι και τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν, χαρακτηρίζονται ως πολυφαινόλες. Οι ελεύθερες φαινόλες που απαντώνται στα ΥΑΕ σχηματίζονται με ενζυμική υδρόλυση των διαφόρων γλυκοζιδίων και εστέρων της ελαιόπαστας κατά την διάρκεια της εκχύλισης για την παραγωγή του ελαιολάδου. Θεωρείται ότι οι ελεύθερες φαινόλες είναι αυτές που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τοξικότητα στους μικροοργανισμούς ταυτόχρονα όμως αποικοδομούνται ευκολότερα σε σχέση με τις πολυφαινολικές ενώσεις. Αντίθετα, οι πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για το σκούρο χρώμα του αποβλήτου, είναι λιγότερο τοξικές αλλά πιο δύσκολα αποικοδομήσιμες. Έτσι, παρατηρείται ότι το χρώμα του αποβλήτου σκουραίνει με την πάροδο του χρόνου. Η αλλαγή στο χρώμα μπορεί να οφείλεται στην οξείδωση και στην συνέχεια στον πολυμερισμό των ταννινών που οδηγεί στον σχηματισμό σκουρόχρωμων πολυφαινολικών ενώσεων [20].

Κατά τη διάρκεια αποθήκευσης του ελαιόκαρπου μειώνεται η συγκέντρωση πολυφαινολών λόγω οξειδωτικών και υδρολυτικών διαδικασιών. Λόγω της υδατοδιαλυτότητας των πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, κατά την παραγωγή ελαιόλαδου, επηρεάζουν τις φαινολικές ενώσεις με μερική διάλυση, όπου στη συνέχεια απομακρύνονται με τα απόνερα [18]. Γενικά, οι φαινολικές ενώσεις, ελεύθερες ή εστεροποιημένες, περιέχονται στο πολικό μέρος του ελαιολάδου, το οποίο λαμβάνεται με εκχύλιση χρησιμοποιώντας δείγμα μεθανόλης-νερού [18]. Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη είναι κύρια φαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο ελαιόλαδο. Υπάρχουν και άλλα φαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο ελαιόλαδο όπως ελαιευρωπαϊνή, καφεϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ κ.α. [18]. Οι

φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στον κασίγαρο είναι τα φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, φαινολικές αλκοόλες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Οι πολυφαινόλες, συστατικό κατ' ουσίαν του καρπού, συσσωρεύονται σε μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα και τους προσδίδουν τοξικές ιδιότητες. Θεωρούνται δύσκολα βιοδιασπώμενες και απομακρυνόμενες ενώσεις γεγονός που αποτελεί κριτήριο για απαγόρευση της συνεπεξεργασίας ΥΑΕ με αστικά λύματα στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η συγκέντρωση των ΥΑΕ σε φαινολικές ενώσεις είναι περίπου 1000 φορές μεγαλύτερο από αυτό των αστικών υγρών λυμάτων. Κατά την υπηρεσία Περιβάλλοντος (ΕΡΑ) των ΗΠΑ οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στην ενδέκατη θέση των 126 χημικών ενώσεων. Οι φαινολικές ενώσεις όπως επισημάνθηκε ήδη είναι υδατοδιαλυτές. Έτσι εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ελαιόλαδου στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων, μεγάλο ποσοστό φαινολών που περιέχονται στον ελαιόκαρπο μεταφέρονται στα υγρά απόβλητα. Περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις έχουν προσδιοριστεί στα υγρά απόβλητα, και θεωρούνται υπεύθυνες για την υψηλή τοξικότητα των ΥΑΕ. Γι αυτό το λόγο η διάθεση και η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αποτελεί βασικό περιβαλλοντικό πρόβλημα των χωρών της Μεσογείου [18].

Πίνακας 1.2: Φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στα ΥΑΕ [18].

Κύριες φαινολικές ενώσεις	
ρ-Υδροξυβενζοϊκό οξύ	Πρωτοκατεχικό οξύ
Βενζυλκατεχόλη	ρ-Υδροξυφαινολικό οξύ
ρ-Κουμαρικό οξύ	Ομοπρωτοκατεχικό οξύ
Φερουλικό οξύ	Τυροσόλη
Καφεικό οξύ	Υδροτυροσόλη
Βανιλικό οξύ	3,4-Διυδροξυφαινυλγλυκόζη

Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών των ΥΑΕ παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

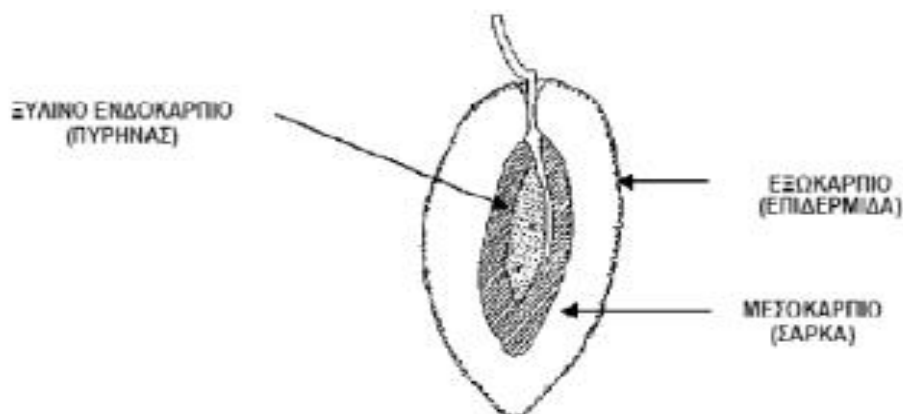
Πίνακας 1.3:

Φαινολικά Συστατικά	Εύρος Τιμών (mg / l)
Tyrosol	5 - 100
Hydroxytyrosol	35 - 130
Caffeic acid	4 - 12
Elenolic acid	17 - 1430
Luteolin	2 - 623
Cinnamic acid	1 - 118

1.6 Παραγωγή ελαιολάδου και στάδια επεξεργασίας

Κατά την κατεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία, παράλληλα με το ελαιόλαδο παράγεται και μία σειρά παραπροϊόντων. Αυτά είναι ο ελαιοπυρήνας, που αποτελείται από τα αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (κυρίως του κουκουτσιού), τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιοκάρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων. Η ετήσια παραγωγή ελαιοκάρπου στην χώρα μας είναι περίπου $1,60 \times 10^6$ tn (εκ των οποίων 10% για επιτραπέζια χρήση). Οι ποσότητες αυτές του ελαιοκάρπου επεξεργάζονται σε 3500 ελαιοτριβεία, από τα οποία παράγονται $1,66 \times 10^6$ tn απόβλητα το χρόνο. Για κάθε 100 kg ελαιοκάρπου παράγονται 42 kg φυτικά υγρά, και ένα κυβικό μέτρο υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων που αντιστοιχεί σε 100 – 200 m³ αστικών λυμάτων.

Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη, σφαιρικού ή ελλειψοειδούς σχήματος, και χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: στο περικάρπιο και στο ενδοκάρπιο (πυρήνας). Το περικάρπιο αποτελείται από το εξωκάρπιο ή μεμβράνη, που καλύπτει το 1,5 - 3,5% του βάρους του καρπού, και το μεσοκάρπιο ή σάρκα, που περιέχει ιστούς πλούσιους σε λάδι και νερό και καλύπτει το 65-90% του βάρους του καρπού. Το ενδοκάρπιο ή πυρήνας αποτελείται από σκληρό ξυλώδες περίβλημα (κουκούτσι) και το ενδοσπέρμιο ή αμύγδαλο. Το κουκούτσι αποτελείται από 30% λιπίδια, 20% υδατάνθρακες και 50% νερό. Το ενδοσπέρμιο περιβάλλεται από λεπτή και ελαστική μεμβράνη και είναι πλούσιο σε πρωτεΐνη και λάδι. [20].



Η μέση σύσταση του ελαιοκάρπου είναι: 50% Νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες, 1.6% πρωτεΐνες, καθώς και άλλα σημαντικά συστατικά όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές, πολυφαινόλες και ανόργανα συστατικά. Πολλά από αυτά τα συστατικά συναντώνται και στα απόβλητα που παράγονται κατά τη παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου. Το περίβλημα φέρει επιπόλαιες ή βαθιές γλυφές, που αποτελούν κριτήριο για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων ποικιλιών.

Το λάδι είναι το κύριο συστατικό του περικαρπίου μετά το νερό. Με διάφορες διακυμάνσεις η κατανομή του λαδιού στον ελαιοκάρπο είναι: 96 – 98% στο περικάρπιο και 2 – 4% στο ενδοκάρπιο [22]. Ανάλογα με το βάρος του καρπού, οι διάφορες ποικιλίες της ελιάς χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: μικρόκαρπες, με βάρος καρπού μέχρι 2 gr, μεσόκαρπες, μεταξύ 2 και 3,5 gr και μεγαλόκαρπες, με βάρος καρπού πάνω από 3,5 gr.

Οι καρποί της ελιάς χρησιμοποιούνται για κονσερβοποίηση και για παραγωγή λαδιού. Ανάλογα με τον τρόπο επεξεργασίας τους μαζεύονται σε τρία διαφορετικά στάδια:

- Σε πρώτο στάδιο συγκομίζονται οι καρποί που θα κονσερβοποιηθούν (πράσινοι). Η συγκομιδή τους αρχίζει μετά που θα ξεθωριάσει το βαθύ πράσινο χρώμα του καρπού και θα γίνει ωχροκίτρινο και η υγρασία του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 58%.
- Σε δεύτερο στάδιο συγκομίζονται οι καρποί που θα κονσερβοποιηθούν (ώριμοι-μαύροι). Η συγκομιδή αρχίζει μόλις η σάρκα μαυρίσει σε βάθος μέχρι τα 2/3. Η υγρασία στον καρπό δεν πρέπει να υπερβαίνει το 56%.
- Σε τρίτο στάδιο συγκομίζονται οι καρποί που προορίζονται για παραγωγή λαδιού. Στην περίπτωση αυτή πρέπει το μάζεμα του καρπού να γίνει την εποχή που περιέχει το περισσότερο λάδι και που είναι καλύτερης ποιότητας, δηλαδή όταν είναι πλήρως ώριμοι.

Η ελαιοποίηση του καρπού της ελιάς δεν γίνεται ταυτόχρονα σε όλες τις ποικιλίες και σε όλες τις περιοχές. Άλλες ποικιλίες ωριμάζουν νωρίτερα και άλλες αργότερα. Ακόμα και η ίδια ποικιλία από περιοχή σε περιοχή και από χρόνο σε χρόνο παρουσιάζει διακυμάνσεις, ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες που επικράτησαν κατά την ωρίμανση. Ο καρπός περνάει διάφορες φάσεις έως ότου φτάσει ένα μέγιστο βάρος από τον Οκτώβριο μέχρι τα μέσα Νοέμβρη για τις περισσότερες ποικιλίες. Από εκεί και έπειτα ο καρπός αρχίζει να χάνει υγρασία με αποτέλεσμα την αύξηση της ελαιοπεριεκτικότητάς του.

Πίνακας 1.4: Βασικά συστατικά των επιμέρους τμημάτων του καρπού [21].

Συστατικά	Μεσοκάρπιο (%)	Κουκούτσι (%)	Πυρήνας (%)
Νερό	50 - 60	9.3	30
Λάδι	15 - 30	0.7	27.3
Αζωτούχες ενώσεις	2 - 5	3.4	10.2
Σάκχαρα	3 – 7.5	41	26.6
Κυτταρίνη	3-6	38	1.9
Μέταλλα	1-2	4.1	1.5
Πολυφαινόλες	2 – 2.25	0.1	0.5 - 1
Άλλα	-	3.4	24

Η επεξεργασία του ελαιολάδου περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

1. Παραλαβή-Αποθήκευση του καρπού
2. Πλύσιμο
3. Σπάσιμο-άλεση ελαιόκαρπου
4. Μάλαξη
5. Παραλαβή του ελαιολάδου
6. Καθαρισμός του ελαιολάδου
7. Τελικός διαχωρισμός

1.7 Τύποι ελαιουργείων

Η εξαγωγή του ελαιολάδου σήμερα γίνεται κυρίως με δύο τρόπους:

- Με τη κλασική μέθοδο (πίεση του ελαιοπολτού σε υδραυλικό πιεστήριο)
- Με φυγοκεντρικά συστήματα (συνεχή συστήματα). Τα φυγοκεντρικά συστήματα μπορεί να είναι είτε τριών φάσεων (τριφασικά ελαιοτριβεία) είτε δύο φάσεων (διφασικά ελαιοτριβεία).

Ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου παρουσιάζονται διαφορές στο τελικό προϊόν, με τα παραδοσιακού τύπου ελαιοτριβεία να παράγουν καλύτερης ποιότητας λάδι, κάτι που οφείλεται στην επικράτηση χαμηλών θερμοκρασιών στο σύνολο της διεργασίας [5]. Μεγάλες διακυμάνσεις παρουσιάζονται και σε ότι αφορά τη σύσταση και τον όγκο των παραγόμενων παραπροϊόντων. Στις παραγράφους που ακολουθούν επιχειρείται μία συνοπτική παρουσίαση των τεχνολογιών παραγωγής ελαιολάδου.

Σύμφωνα με τον οργανισμό ελέγχου επιδοτήσεων ελαιολάδου στην Ελλάδα υπάρχουν 2310 ελαιοτριβεία εκ των οποίων 282 παραδοσιακής-κλασικής επεξεργασίας και 2028 φυγοκεντρικά [18] η πλειονότητα των οποίων είναι φυγοκεντρικά τριών φάσεων. Τα ελαιουργεία δύο φάσεων δεν έχουν διαδοθεί πολύ στη χώρα μας κυρίως λόγω του ημιστερεού αποβλήτου που παράγουν, το οποίο δεν είναι επεξεργάσιμο στα πυρηνελαιουργεία. Εν τούτοις, την τελευταία πενταετία γίνεται μία προσπάθεια εξάπλωσης αυτών, κυρίως σε περιοχές της Ν. Πελοποννήσου [16].

Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι παραγωγής ελαιόλαδου οι οποίες δεν έχουν ευρεία εφαρμογή. Ονομαστικά αυτοί οι μέθοδοι είναι: ηλεκτροφόρηση, χημικός διαχωρισμός, διεργασία αφαίρεσης του πυρήνα και διήθηση [18].

1.7.1 Παραδοσιακή επεξεργασία- Κλασική μέθοδος

Σε αυτήν τη διαδικασία, η χυμώδης φάση (ελαιόλαδο & υδατική φάση) και η στερεή φάση (ελαιοπυρήνας) διαχωρίζονται με πίεση, ενώ ο τελικός διαχωρισμός του ελαιολάδου από την υδατική φάση πραγματοποιείται με φυγοκέντρωση. Η ελαιομάζα τοποθετείται σε ελαιόπανα και οδηγείται στο υδραυλικό πιεστήριο όπου η υγρή φάση διέρχεται μέσα από τα ελαιόπανα και οδηγείται στο διαχωριστήρα όπου γίνεται η παραλαβή του ελαιολάδου. Η υγρή φάση περιλαμβάνει το ελαιόλαδο, τα φυτικά υγρά και μια μικρή ποσότητα στερεών που

διαφεύγουν από τα ελαιοδιαφράγματα. Η πρώτη διαδικασία είναι η απομάκρυνση αυτών των στερεών με τη χρήση παλινδρομικού κόσκινου που συγκρατεί τα στερεά που βρίσκονται στη χυμώδη φάση. Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων (ελαιολάδου και φυτικών υγρών) ολοκληρώνεται με τη μέθοδο της κατακάθισης σε συστοιχία δεξαμενών, που βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ λαδιού και φυτικών υγρών, δεδομένου ότι το λάδι είναι ελαφρύτερο (περίπου 0,91) από τα φυτικά υγρά (περίπου 1,01). Το σύστημα αποτελείται από μία συστοιχία δεξαμενών στις οποίες διοχετεύεται η ελαιούχος φάση μετά το πιεστήριο. Το λάδι ρέει από τη μία δεξαμενή στην επόμενη μέσω σιφωνίων που τοποθετούνται στο ανώτερο τμήμα της δεξαμενής. Τα φυτικά υγρά κυκλοφορούν προς την αντίθετη κατεύθυνση με τη βοήθεια σιφωνίων που βρίσκονται στο κατώτατο σημείο των δεξαμενών, προκειμένου να διατηρηθεί η μεγαλύτερη ποσότητα ελαιολάδου στην επιφάνεια. Η παραδοσιακή μέθοδος είναι ασυνεχής διαδικασία και αυτός ήταν ο κύριος λόγος εγκατάλειψής της.

1.7.2 Επεξεργασία τριών φάσεων

Η φυγοκέντρωση αποτελεί μία διαδικασία διαχωρισμού του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη, που βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους που παρουσιάζουν τα συστατικά της ελαιοζύμης. Παράγει χωριστά λάδι, νερό (απόνερα) και στερεό υπόλειμμα (πυρήνα). Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται σε οριζόντια φυγοκεντρικά μηχανήματα (decanter). Το σύστημα αποτελείται από ένα τύμπανο κυλινδρικού ή κωνικού σχήματος, που περιστρέφεται γύρω από οριζόντιο άξονα. Συνδεδεμένος με τον οριζόντιο άξονα είναι ένας ατέρμονας κοχλίας που περιστρέφεται με την ίδια φορά αλλά με ελαφρώς λιγότερες στροφές. Με την περιστροφή του τυμπάνου, τα συστατικά μέρη της ελαιοζύμης διαχωρίζονται ανάλογα με το ειδικό βάρος. Έτσι, τα στερεά συστατικά εξωθούνται προς την περιφέρεια του τυμπάνου, ενώ τα φυτικά υγρά και το ελαιόλαδο σχηματίζουν δύο ομόκεντρους δακτυλίους. Ο ατέρμονας κοχλίας συμπαρασύρει τον πυρήνα προς τα εμπρός, ενώ το λάδι και τα φυτικά υγρά εξέρχονται από το πίσω μέρος του τυμπάνου. Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη για το βέλτιστο διαχωρισμό είναι: (i) η ομοιογένεια της υγρής φάσης, (ii) ο όγκος τροφοδότησης του διαχωριστήρα, (iii) η θερμοκρασία, και (iv) η ποσότητα του προστιθέμενου νερού. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται εξαρτάται κυρίως από τα ρεολογικά χαρακτηριστικά της ελαιοζύμης. Η βέλτιστη αναλογία ελαιόπαστας/νερού ποικίλει από 1:0,7 έως 1:1,2 και καθορίζεται εμπειρικά με την παρατήρηση των χαρακτηριστικών του ελαιολάδου και του νερού που βγαίνουν από το φυγοκεντρητή.

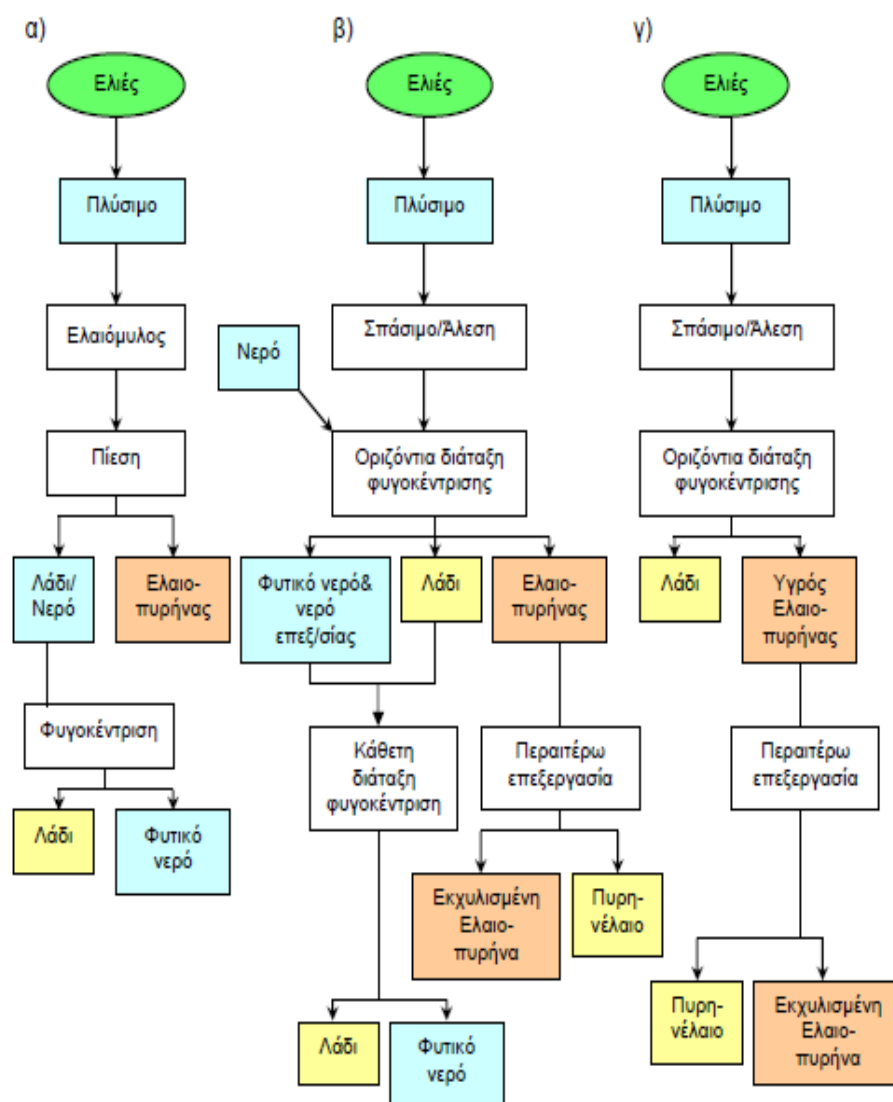
Από τον φυγοκεντρική βγαίνουν δύο είδη υγρών προϊόντων: αρχικά ένα υγρό πράσινου χρώματος, που αποτελείται από το λάδι και μέρος των φυτικών υγρών (λαιοζούμια) και ένα άλλο (με μεγαλύτερο όγκο) καφέ χρώματος, που αποτελείται κυρίως από φυτικά υγρά με ένα μέρος λαδιού. Δεδομένου ότι τα υγρά που βγαίνουν από το φυγοκεντρική μπορεί να περιέχουν στερεά συστατικά (κομμάτια σάρκας ή πυρήνα), κοσκινίζονται σε παλινδρομικά κόσκινα. Το φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων μειώνει την ποσότητα φυσικών αντιοξειδωτικών (πολυφαινόλων) στο ελαιόλαδο λόγω του νερού που προστίθεται για την αραιώση της ελαιοζύμης με αποτέλεσμα την μειωμένη αντοχή του ελαιολάδου στην αυτοοξείδωση.

Η χρήση φυγοκεντρικών μηχανημάτων (decanters) παρουσιάζει πολλά **πλεονεκτήματα** όπως: (i) είναι συμπαγές μηχάνημα και καταλαμβάνει μικρότερη επιφάνεια στο ελαιοτριβείο, (ii) εξασφαλίζει αυτοματισμό στην επεξεργασία του ελαιοκάρπου, (iii) το λάδι που λαμβάνεται είναι καλύτερης ποιότητας συγκριτικά με τα υδραυλικά πιεστήρια και (iv) έχει μικρότερες απαιτήσεις σε εργατικό δυναμικό. Τα κύρια **μειονεκτήματα** είναι: (i) μεγαλύτερη αρχική επένδυση κεφαλαίων για αγορά και εγκατάσταση των μηχανημάτων, (ii) απαίτηση σε εξειδικευμένο τεχνικό προσωπικό, (iii) μεγαλύτερη κατανάλωση σε ηλεκτρική ενέργεια και κυρίως νερό και (iv) μεγαλύτερη ποσότητα υγρών αποβλήτων (απόνερα).

1.7.3 Επεξεργασία δύο φάσεων

Η μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων από την επεξεργασία τριών φάσεων, αποτέλεσε σοβαρό πρόβλημα για τις βιομηχανίες ελαιολάδου στις αρχές της δεκαετίας του '90. Για το λόγο αυτό, το 1992 μερικές εταιρείες προώθησαν νέους τύπους φυγοκεντρικών μηχανημάτων, που μπορούν να διαχωρίσουν την ελαιούχο φάση από την ελαιόπαστα χωρίς την προσθήκη νερού. Έτσι, δεν παράγονται υγρά απόβλητα (απόνερα), τα οποία ενσωματώνονται στον ελαιοπυρήνα, ο οποίος για το λόγο αυτό περιέχει περισσότερη υγρασία. Η ελαιούχος φάση διαχωρίζεται από τον ελαιοπυρήνα (στον οποίο είναι ενσωματωμένα τα απόνερα) με την επίδραση φυγοκέντρου δυνάμεως, η οποία αυξάνει τη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ του ελαιολάδου και του υγρού ελαιοπυρήνα. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα με οριζόντιο άξονα. Ο συντελεστής φυγοκέντρου δυνάμεως (G) είναι μεγαλύτερος στα διφασικά συστήματα (3000-3600) απ' ό τι στα τριφασικά (2000-2600). Σε αυτήν την περίπτωση, δεν είναι απαραίτητο να προστεθεί νερό για να γίνει καλύτερος διαχωρισμός του ελαιολάδου. Η ελαιούχος φάση που βγαίνει από το φυγοκεντρική (decanter) μπορεί να περιέχει μικρά στερεά σωματίδια, τα οποία απομακρύνονται με τη χρήση παλινδρομικών κόσκινων.

Η παραγωγή ελαιολάδου είναι υψηλότερη στη διφασική διαδικασία από ότι στην τριφασική. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι δεν προστίθεται νερό για την αραίωση της ελαιοζύμης και αποφεύγεται έτσι ο σχηματισμός γαλακτώματος ελαίου/ύδατος. Η διαδικασία των δύο φάσεων δεν παράγει υγρά απόβλητα, παρά μόνο μία μικρή ποσότητα από το νερό που προστίθεται στο φυγοκεντρικό ελαιοδιαχωριστήρα κατά το διαχωρισμό του ελαιολάδου από τα φυτικά υγρά. Δε δημιουργεί προβλήματα διάθεσης των απόνερων (λίμνες εξάτμισης) και έχει μειωμένο κόστος. Η ποιότητα του ελαιολάδου είναι καλύτερη από το σύστημα των τριών φάσεων. Το ελαιόλαδο έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυφαινολών και ορθοδιφαινολών, με αποτέλεσμα να είναι σταθερότερο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.



Διάγραμμα ροής των τριών διαφορετικών διαδικασιών παραγωγής ελαιόλαδου
 α) Παραδοσιακή β) τριών φάσεων γ) δύο φάσεων

Πίνακας 1.5: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις διάφορες επεξεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου [22].

	Παραδοσιακή	3 Φάσεων	2 Φάσεων
Στερεό υπόλειμμα (kg/tn καρπού)	330	500	800
Υγρά απόβλητα (l/tn καρπού)	600	1200	250
Φυτικό νερό των υγρών αποβλήτων (%)	94	90	99
BOD5 υγρών αποβλήτων (gr/l)	100	80	10
Πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα (mg/l)	203	164	200
Δείκτης Πικρότητας	1.4	0.5	-
pH	4.5-5.5	4.7-5.2	
COD (gr/l)	120-130	45-60	
λίπη	0.03-1	0.5-2.3	
Ολικά στερεά (%)	12	6	
Ολικά οργανικά στερεά (%)	10.5	5.5	
Ολικά ανόργανα στερεά (%)	1.5	0.5	

1.8 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων ελαιοτριβείων

Επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ονομάζεται κάθε τεχνική επεξεργασίας, που απομακρύνει ή τροποποιεί κατάλληλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους ώστε να εξαλείφονται ή ελαττώνονται οι δυσμενείς συνέπειες από τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Η επεξεργασία των αποβλήτων έχει σαν στόχο την προστασία των φυσικών αποδεκτών από τη συνεχώς απειλούμενη ρύπανση. Μετά την επεξεργασία τους τα απόβλητα καταλήγουν σε φυσικούς υποδοχείς, επιφανειακά (ποταμοί, λίμνες, θάλασσα) ή υπόγεια νερά, έδαφος ή υπέδαφος. Οι υποδοχείς αυτοί ονομάζονται αποδέκτες υγρών αποβλήτων.

Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές επεξεργασίας των ΥΑΕ με στόχο την βελτίωση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης των ρύπων [12].

Αναλυτικότερα:

- **Φυσικές**, οι οποίες περιλαμβάνουν διαχωρισμό φάσεων μέσω μηχανικών μέσων.
- **Φυσικοχημικές**, οι οποίες περιλαμβάνουν χρήση πρόσθετων χημικών ενώσεων ώστε να ακολουθήσει στη συνέχεια εξουδετέρωση, κροκίδωση, καθίζηση, προσρόφηση, χημική οξείδωση και ιοντοεναλλαγή.
- **Θερμικές**, οι οποίες προκαλούν συμπύκνωση των ΥΑΕ μειώνοντας την περιεκτικότητα σε νερό και τον συνολικό όγκο. Οι τεχνικές αυτές διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:
 - ο φυσικο-θερμικές (εξάτμιση - απόσταξη των ΥΑΕ και ξήρανση της ελαιόπαστας)
 - ο μη αντιστρεπτές θερμο-χημικές (καύση και πυρόλυση)
 - ο συνδυασμένες φυσικές και βιολογικές τεχνικές, όπως η χρήση εξατμισοδεξαμενών.
- **Βιολογικές**, οι οποίες βασίζονται στην δράση μικροοργανισμών για τη διάσπαση βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων αλλά και την απομάκρυνση ανόργανων στοιχείων όπως N και P.
- **Συνδυασμένες**, οι οποίες περιλαμβάνουν προ-επεξεργασία των ΥΑΕ με στόχο την αποδοτική διαχείρισή τους που δεν μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση μιας μόνο τεχνικής.
- **Άλλες νέες τεχνικές**, Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι τεχνικές επεξεργασίας των ΥΑΕ με αμμόφιλτρα, κομποστοποίηση του ελαιοπολτού με ζωικά απορρίμματα ή φλοιούς σουσαμιού, ή ανάμιξή τους με ασβεστόχυα εδάφη και επώαση υπό αερόβιες συνθήκες [15].

Σκοπός και απώτερος στόχος αυτών των διαδικασιών είναι:

- Η μείωση του ρυπαντικού φορτίου των ΥΑΕ
- Η παραγωγή παραπροϊόντων (βιοαέριο – ηλεκτρική ενέργεια, αποξηραμένη ιλύς – εδαφοβελτιωτικό, composts, νερό – άρδευση, λάδι).

1.8.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας ΥΑΕ

Ένας τρόπος διαχείρισης και επεξεργασίας ΥΑΕ είναι η μηχανική επεξεργασία που αφορά κυρίως την διήθηση, την επίπλευση, την καθίζηση και την απολίπωση.

Διήθηση (Filtration)

Η διήθηση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους για την απομάκρυνση των στερεών από τα υγρά απόβλητα. Ο διαχωρισμός στερεών από τα υγρά απόβλητα επιτυγχάνεται με χρήση πορώδους υλικού όπου συγκρατούνται τα στερεά και η υγρή φάση απομακρύνεται. Μπορεί να εφαρμοστεί μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλη τεχνολογία επεξεργασίας. Στα ΥΑΕ η διήθηση πραγματοποιείται με την χρήση μεμβρανών. Πριν το διαχωρισμό με μεμβράνες είναι απαραίτητο ένα στάδιο προφιλτραρίσματος ώστε να αφαιρεθούν τα μεγάλα αιωρούμενα στερεά. Στη συνέχεια το διήθημα διοχετεύεται στη μονάδα υπερδιήθησης (UF) όπου απομακρύνονται επιπλέον στερεά καθώς και μεγάλου μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις. Το διαπερατό από τη κεραμική μεμβράνη της υπερδιήθησης χρησιμεύει ως τροφοδοσία για τη μονάδα της νανοδιήθησης (NF) ή της αντίστροφης όσμωσης (RO). Η νανοδιήθηση θεωρείται ένα σημαντικό σύστημα διήθησης. Χρησιμοποιεί μεμβράνες ώστε να διαχωρίσει διαφορετικά ρευστά ή ιόντα, όπως είναι τα σάκχαρα, βακτήρια, σωματίδια, χρωστικές ουσίες και άλλα συστατικά.

Το τελικό συμπύκνωμα περιέχει σχεδόν όλα τα οργανικά εκείνα στοιχεία και ενώσεις που δεν κατακρατήθηκαν από την υπερδιήθηση, ενώ το διαπερατό κλάσμα είναι ένα διάφανο καθαρό υγρό, σχεδόν καθαρό νερό. Ο συνδυασμός υπερδιήθησης, νανοδιήθησης ή και αντίστροφης όσμωσης μπορεί να επεξεργαστεί αποτελεσματικά οποιοδήποτε απόβλητο προερχόμενο από επεξεργασία γεωργικών προϊόντων, αφού αντιμετωπίζει αποτελεσματικά, το «βεβαρυμμένο» με οργανικά απόβλητο ελαιοτριβείου. Το τελικό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση. Η ανάμειξη των στερεών, προερχόμενα από τα διάφορα στάδια της διεργασίας, με άλλα υλικά μπορεί να οδηγήσει στη χρήση τους σαν εδαφοβελτιωτικό. Βασικό μειονέκτημα της διεργασίας αποτελεί το γεγονός ότι είναι απαραίτητη η υπερδιήθηση για την περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου, κάτι που αυξάνει το κόστος της διεργασίας.

Επίπλευση (Flotation)

Η επίπλευση είναι μια μηχανική μέθοδος διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή. Αέριο διοχετεύεται υπό πίεση στα απόβλητα σχηματίζοντας λεπτές φυσαλίδες και προσροφάται στην επιφάνεια των στερεών διευκολύνοντας τον διαχωρισμό. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες όπως ουσίες που προκαλούν αφρισμό (foaming chemicals). Εφαρμόζονται διάφοροι τύποι επίπλευσης, οι οποίοι διαφέρουν κυρίως στον τρόπο που παράγονται οι φυσαλίδες. Η Επίπλευση με Διαλυμένο Αέρα (Dissolved Air Flotation) είναι η ευρύτερη μέθοδος που εφαρμόζεται λόγω της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση μεγάλου

εύρους στερεών. Μέχρι τώρα η επίπλευση χρησιμοποιούνταν μόνο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

Καθίζηση (Sedimentation)

Η μέθοδος της καθίζησης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυμένων ουσιών από τα απόβλητα, με την προσθήκη ενός χημικού παράγοντα που ευνοεί τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, παρεμποδίζοντας τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που τα κρατούν χωριστά. Η διαδικασία μπορεί να είναι φυσική (κατακρήμνιση λόγω βαρύτητας) ή εξαναγκασμένη (σε φυγοκεντρικό διαχωριστή ή κυκλώνα). Υπάρχουν τέσσερα βασικά στάδια στη διαδικασία: ρύθμιση pH, συσσωμάτωση, διαύγαση και διήθηση.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Μετά από την αφαίρεση των ογκωδών στερεών, τα υγρά απόβλητα ρέουν στις δεξαμενές καθίζησης, όπου η ταχύτητα ροής μειώνεται και τα αιωρούμενα υλικά βυθίζονται στον πυθμένα της δεξαμενής. Τα συστατικά που επιπλέουν όπως το έλαιο συλλέγονται από την επιφάνεια των δεξαμενών. Το υλικό που καθιζάνει (ιλύς) συλλέγεται σε μια χοάνη και οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία. Μερικές φορές χρησιμοποιείται ασβέστης για τον έλεγχο των ανεπιθύμητων οσμών [16]. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ χρήσιμη στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, όπου μια χημική αντίδραση μπορεί να δημιουργήσει ένα στερεό ίζημα από το διάλυμα, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να απομακρυνθεί με φιλτράρισμα, φυγοκέντρωση ή να χωριστεί διαφορετικά από την υγρή φάση [13].

Απολίπωση (Degreasing)

Πριν την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στο σύστημα βιολογικού καθαρισμού, θα πρέπει πρώτα να απομακρυνθεί η λιπαρή φάση με τη χρήση παγίδας λιπών, δεδομένου ότι εμποδίζουν την ομαλή λειτουργία των βιολογικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Για την απομάκρυνση του φιλμ ελαίου που σχηματίζεται από τα ελαιοσταγονίδια χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, οι απολιπωτές (oilskimmer). Οι συσκευές αυτές είναι ιμάντες, δίσκοι από χάλυβα ή πλαστικό που βυθίζονται συνεχώς στα υγρά απόβλητα. Το έλαιο προσκολλάται στην υδρόφιλη φάση και στη συνέχεια απομακρύνεται από την επιφάνεια. Στην περίπτωση που τα σταγονίδια του ελαίου είναι πολύ μικρά ή η συγκέντρωση του ελαίου είναι χαμηλή, χρησιμοποιούνται οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ή διαχωριστές βαρύτητας.

Συσσωμάτωση

Μια μεθοδολογία η οποία υπάρχει αλλά βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, είναι η συσσωμάτωση (Flocculation). Η προσθήκη κατάλληλων ηλεκτρολυτών συντελεί στη

συσσωμάτωση και στη χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και τα κολλοειδή τεμαχίδια να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν ως ίζημα. Για την διεργασία είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός χημικού αντιδραστήριου (πολυηλεκτρολύτη) που ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο που προάγει τη συσσωμάτωση.

Σε μελέτες που έχουν γίνει και αφορούσαν τη χημική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα κροκιδωτικά, όπως χλωριούχος σίδηρος, χλωριούχο αργίλιο, θειικός δισθενής σίδηρος, υδροξείδιο ασβεστίου και συνδυασμοί αυτών, παράλληλα με ανιονικούς πολυηλεκτρολύτες και θειικό οξύ. Για παράδειγμα, σε μελέτη η οποία αφορούσε χημική επεξεργασία με κροκίδωση παρατηρήθηκε μείωση στο COD και τα ολικά στερεά 50 – 90 % [15]. Δυστυχώς αυτή η διαδικασία δεν είναι πολύ αποδοτική για τη μείωση των ρύπων στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. Τα περισσότερα οργανικά συστατικά του αποβλήτου είναι δύσκολο να κατακρημνιστούν, όπως τα σάκχαρα ή τα πτητικά οξέα. Δηλαδή στην ουσία, μπορεί να θεωρηθεί ως δευτερεύων ή συνοδευτική μέθοδος, αφού είναι κατάλληλη μόνο για την αφαίρεση των υπόλοιπων ανασταλμένων στερεών μετά από τη βιολογική επεξεργασία [9].

Οξείδωση/Αναγωγή και Αποτοξικοποίηση

Οι συμπεριλαμβανόμενες τοξικές ουσίες μπορούν να καταστραφούν ή να αποτοξινωθούν μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ή το χλώριο αποτελούν οξειδωτικά μέσα η χρήση των οποίων οδηγεί στη μείωση του COD και BOD_5 . Μετά την οξείδωση, οι χημικές ουσίες παραμένουν στην υδατική φάση και είναι αδύνατο να επεξεργαστούν περαιτέρω βιολογικά.

Ηλεκτρόλυση

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην απευθείας παραγωγή ισχυρών οξειδικών ριζών υδροξυλίου ($OH^\cdot$), οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν τα οργανικά προς διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O) σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί όπου χρησιμοποιείται ένα ανοδικό ηλεκτρόδιο Ti/Pt και ένα μεταλλικό καθοδικό ηλεκτρόδιο. Ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε batch αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, όπου διερευνήθηκε η μείωση του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ($t-COD$), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) και των φαινολικών ενώσεων. Σε άλλη μελέτη ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας των ΥΑΕ, ελέγχθηκε η δυνατότητα οξείδωσης των φαινολών και πολυφαινολών σε ανοδικό ηλεκτρόδιο PbO_2 . Παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των φαινολικών σε επίπεδο μη παρεμποδιστικό για περαιτέρω βιολογική

επεξεργασία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η ηλεκτρόλυση των ΥΑΕ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα στάδιο προεπεξεργασίας ακολουθούμενο από χημική επεξεργασία ή κάποια άλλη μέθοδο οξείδωσης, η οποία θα χρησιμοποιηθεί για αποτοξικοποίηση και μεταλλοποίηση του αποβλήτου [28].

1.8.2 Θερμικές διεργασίες επεξεργασίας ΥΑΕ

Ένας τρόπος διαχείρισης και επεξεργασίας ΥΑΕ είναι επίσης οι θερμικές διεργασίες που αφορά κυρίως, την αεριοποίηση την πυρόλυση και την αποτέφρωση.

Αεριοποίηση (Gasification)

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια νέα μέθοδος, ειδικά για την επεξεργασία του ελαιοπυρήνα από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το λάδι. Η μέθοδος βασίζεται στο συνδυασμό ενός ρευστοποιημένου (fluidised) και ενός κινούμενου συστήματος (moving system). Η διάταξη του εξαερωτή (gasifier) περιλαμβάνει διάφορες ζώνες αντίδρασης. Στο κατώτατο τμήμα υπάρχει μια ρευστοποιημένη κλίνη, που διατηρεί την απαραίτητη καύση (εξώθερμη αντίδραση) η οποία εξασφαλίζει τη διατήρηση της θερμικής ισορροπίας μέσα σε ολόκληρο τον αντιδραστήρα. Στο ανώτερο τμήμα του εξαερωτή υπάρχει μια κινούμενη κλίνη, στην οποία δεν πραγματοποιείται καύση αλλά μια σειρά ενδόθερμων αεριοποιήσεων. Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι το αέριο που φθάνει στο ανώτερο τμήμα του εξαερωτή περιέχει χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου και έχει υψηλή θερμοκρασία 800 – 850 °C. Οι μεταβλητές λειτουργίας είναι η θερμοκρασία και η αναλογία αέρα/νερού που επηρεάζει τη σύνθεση του παραγόμενου αερίου και τη θερμαντική ισχύ. Η τυπική σύνθεση του παραγόμενου αερίου είναι:

7 % - 10 % H_2 , 2.5 % - 6 % CH_4 , 6 % - 18 % CO , 0.06 % - 1.6 % C_2H_4 και 64 % -84 % CO_2 , N_2 , H_2O (Aragon et al., 2000).

Πυρόλυση (Pyrolysis)

Η χρήση θερμότητας για την αποσύνθεση των στερεών αποβλήτων, απουσία O_2 , καλείται πυρόλυση [16,21]. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται σπάνια και μετατρέπει οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα σε ένα συνθετικό αέριο (syngas) που αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Το συνθετικό αέριο (syngas) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή ατμού ή ως βασικό χημικό αντιδραστήριο. Τα απόβλητα τροφοδοτούνται στον εξαερωτή ως ξηρά ή υδαρή απόβλητα και αντιδρούν με ατμό κάτω από απουσία οξυγόνου, σε υψηλή θερμοκρασία και

πίεση. Τα προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι, εκτός από το συνθετικό αέριο, συμπυκνωμένο νερό, καθώς επίσης και στερεά και υγρά υπολείμματα. Το συνθετικό αέριο (syngas) εκτός από τη χρήση του για παραγωγή ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μίας σειράς προϊόντων όπως καύσιμα, λιπαντικά πίσσας, χημικές ουσίες και βιομηχανικά αέρια [28].

Μερικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η δημιουργία υγρών και στερεών υπολειμμάτων καθώς επίσης και μεγάλες ποσότητες συμπυκνωμένου νερού που απαιτεί περαιτέρω διαχείριση [13]. Η πυρόλυση εφαρμόζεται με επιτυχία στο ξύλο, στην κυτταρίνη, στην αποξηραμένη λάσπη (ιλύς), στα απόβλητα φρούτων και λαχανικών με περιεκτικότητα νερού περίπου 5 %.

Αποτέφρωση (Incineration)

Μια άλλη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, μπορεί να θεωρηθεί η αποτέφρωση (Incineration). Η αποτέφρωση είναι η καταστροφή του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων παρουσία αέρα σε υψηλή θερμοκρασία, που συνοδεύεται από πλήρη εξάτμιση του ύδατος. Η επεξεργασία αυτή είναι αποτελεσματική για τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οργανική ουσία. Ο φούρνος ρευστοποιημένης κλίνης (fluid bed oven) ή οι θάλαμοι στατικής αποτέφρωσης (static incineration chambers) χρησιμοποιούνται γενικά για αποτέφρωση των υγρών αποβλήτων, ενώ οι θάλαμοι αποτέφρωσης με περιστροφικούς σωλήνες (rotary tube ovens) χρησιμοποιούνται για συνδυασμένη αποτέφρωση στερεών και υγρών αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα ψεκάζονται στο θάλαμο αποτέφρωσης υπό μορφή λεπτών σταγονιδίων μέσω ειδικών ακροφυσίων, επιτυγχάνοντας έτσι την καλύτερη ανάμιξη με τον θερμό αέρα. Η θερμοκρασία αποτέφρωσης κυμαίνεται από 650°C μέχρι 1600°C περίπου. Το ιξώδες των υγρών αποβλήτων είναι εξαιρετικής σημασίας, επειδή ενεργεί ως υπόστρωμα (feed) και θα πρέπει να είναι μικρότερο από 10.000 SSU (Saybolt Universal Seconds). Όλοι οι τύποι αποτεφρωτήρων μπορεί να λειτουργήσουν σε καθεστώς πυρόλυσης και μειωμένου οξυγόνου. Το κυριότερο πρόβλημα είναι η σχηματιζόμενη τέφρα και τα καυσαέρια, η διαχείριση των οποίων είναι δαπανηρή [29].

1.8.3 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας ΥΑΕ

Τέλος, ένας ακόμη τρόπος διαχείρισης και επεξεργασίας ΥΑΕ που είναι άλλωστε και ο πιο διαδεδομένος είναι η βιολογική επεξεργασία τους που αφορά την επεξεργασία ΥΑΕ με εξατμισοδεξαμενές, την μέθοδο της ενεργούς ιλύος, καθώς και την αναερόβια χώνευση.

Μέθοδος της ενεργούς ιλύος (Activated Sludge)

Η μέθοδος της ενεργούς ιλύος εστιάζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, λόγω της χαμηλότερης λειτουργικής δαπάνης και της υψηλότερης αποδοτικότητας σε σύγκριση με τη χημική επεξεργασία [14]. Περιλαμβάνει τη χρήση διαφορετικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, νηματοειδή βακτήρια, τριχόποδα (rotifers), πρωτόζωα και φύκη (algae) [14]. Είναι σημαντικό κατά τη διαδικασία της ενεργούς ιλύος η υπάρχουσα μικροχλωρίδα να σχηματίζει συσσωματώματα, τα οποία καθιζάνουν εύκολα, δημιουργώντας διαυγή απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών [22]. Για την επιτυχία της μεθόδου είναι επίσης σημαντικό να γνωρίζουμε τους τύπους βακτηρίων και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους [22].

Πρόσφατα, βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBRs), με εξωτερική ή εσωτερική μονάδα μικροδιήθησης (microfiltration) και υπερδιήθησης (ultrafiltration) αρχίζουν να αποτελούν ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση στα συμβατικά συστήματα της ενεργούς ιλύος. Τα συστήματα αυτά είναι συμπαγή (χωρίς δεξαμενή καθίζησης), υψηλής απόδοσης (με συγκεντρώσεις λάσπης 2-3 φορές μεγαλύτερες από τα συμβατικά συστήματα) και ικανά για επεξεργασία υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων με υψηλό COD. Αυτή η μέθοδος (ενεργός ιλύς) χρησιμοποιείται για υγρά απόβλητα με $BOD_5 < 3000 \text{ mg/L}$ και λειτουργεί ως δεύτερο στάδιο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων, μόλις δηλαδή μειωθεί το υψηλό BOD_5 ($20.000\text{-}35.000 \text{ mg/L}$) που αντιστοιχεί στα απόβλητα αυτά [13]. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τους ρύπους στα απόβλητα ως θρεπτικό υπόστρωμα, οξειδώνοντάς τους σε CO_2 και παράλληλα δημιουργούν νέα βιομάζα

Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι το αυξημένο κόστος, λόγω της χημικής επεξεργασίας, ενώ παράλληλα παράγονται υψηλά ποσά κατακρημνισμένης λάσπης, η οποία πρέπει να απορριφθεί [26]. Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων στα υγρά απόβλητα και αργές κινητικές απομάκρυνσης των ρύπων, καθιστούν τη μέθοδο το ακατάλληλη για άμεση επεξεργασία και αποτελεσματική απομάκρυνση των πολυφαινολών και χρωστικών ουσιών (ταννίνες). Τέλος, η διαχείριση των ΥΑΕ σε μονάδες επεξεργασίας ενεργούς ιλύος παραμένει

υπό αμφισβήτηση λόγω πιθανών τοξικών επιδράσεων των ΥΑΕ στους μικροοργανισμούς του εδάφους.

Επεξεργασία ΥΑΕ με αναερόβια χώνευση

Αναερόβια χώνευση χαρακτηρίζεται η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται κυρίως σε μεθάνιο (CH_4) και (CO_2) με την συνδυασμένη δράση μεικτού μικροβιακού πληθυσμού υπό συνθήκες απουσίας O_2 και είναι η συνήθως προτιμώμενη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, λόγω της μικρότερης παραγωγής βιομάζας συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία.

Η αναερόβια χώνευση των ΥΑΕ χρησιμοποιεί το ταχύρρυθμο σύστημα του περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες και στη συνέχεια πραγματοποιείται κλασματοποίηση των αναερόβιων εκροών σε ένα σύστημα υπερδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης. Η περαιτέρω επεξεργασία των εκροών με την αντίστροφη όσμωση οδηγεί σε παραλαβή τελικού διηθήματος με λιγότερο από 0.1 g/L COD. Η αναερόβια χώνευση ΥΑΕ με το περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες, παραμένει σταθερή ακόμα και σε υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης. Με την κλασματοποίηση των εκροών, παραλαμβάνεται ένα τελικό διήθημα υψηλής ποιότητας, κατάλληλο για άρδευση και για την αρχική αραίωση του αποβλήτου πριν την αναερόβια χώνευση. Παρόλο που οι παραπάνω εφαρμογές έχουν καλή απόδοση και σχετικά ικανοποιητικό αποτέλεσμα, παρουσιάζουν όμως υψηλό λειτουργικό και κατασκευαστικό κόστος εφαρμογής.

Η απόδοση και η σταθερότητα της διεργασίας Α.Χ. εξαρτάται από διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων (Πίνακας 1.6). Η διαχείριση μίγματος ΥΑΕ και ιλύος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε βιοαντιδραστήρες επαφής καθώς και σε βιοαντιδραστήρες υψηλού ρυθμού (χωνευτήρες ανοδικής ροής μέσω στρώματος λάσπης (UASB), και φίλτρα σταθερής κλίνης). Μελέτες ΥΑΕ και στερεών υπολειμμάτων ελαιοτριβείων έχουν διεξαχθεί σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με υψηλή απόδοση και παραγωγή CH_4 .

Πίνακα 1.6: Διάφοροι τύποι αντιδραστήρων Α.Χ.

Τύπος Αναερόβιου αντιδραστήρα	Πηγή
Διαλείποντος έργου	Ergüder et al. [2000]
UASB	Beccari et al. [1996]
Φίλτρο ανοδικής ροής	Marques et al. [1998]
Υβριδικός	Tsonis & Grigoropoulos [1993]
Λίμνες εξατμισοδιαπνοής	Rozzi et al. [1986]
ABR	Uyanik [2001]
CSTR	Gelegenis et al, [2007]
Ανοδικής ροής – Σταθερής κλίνης σε σειρά	Dalis et al, [1996]

1.8.4 Άλλες μέθοδοι

Επεξεργασία ΥΑΕ με εξατμισοδεξαμενές

Οι λίμνες εξάτμισης αποτελούν μία από τις παλαιότερες μεθόδους για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και η περισσότερο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στον κόσμο [18]. Η μέθοδος της φυσικής εξάτμισης σε δεξαμενές έχει επικρατήσει και στην Κρήτη. Η εξέλιξη αυτή υπήρξε απόρροια της συνεχούς αυξανόμενης πίεσης για περιορισμό της ρύπανσης ιδίως σε τουριστικές περιοχές και της βραδυπορίας που παρουσίασε η έρευνα στην ανάπτυξη και εφαρμογή, οικονομικά και περιβαλλοντικά, βιώσιμης τεχνολογίας διαχείρισης των ΥΑΕ. Τα υγρά απόβλητα πρέπει να συλλέγονται από τη δεξαμενή προσωρινής αποθήκευσης και να μεταφέρονται με κλειστούς αγωγούς, ή βυτιοφόρο, σε ανοικτές, στεγανοποιημένες, χωμάτινες δεξαμενές εξάτμισης. Οι δεξαμενές αυτές, θα πρέπει να είναι ρηχές, με μέγιστο βάθος 1.20 m και καλά στεγανοποιημένες.

Η λάσπη που καθιζάνει στις δεξαμενές εξάτμισης συλλέγεται όταν παρίσταται ανάγκη και μετά από ξήρανση μεταφέρεται για απόθεση σε δημόσιο, εγκεκριμένο χώρο απόρριψης στερεών αποβλήτων. Σε πιλοτική κλίμακα έχει δοκιμαστεί η παραγωγή υγρού εδαφοβελτιωτικού ή compost από τα ΥΑΕ, διαδικασία που προϋποθέτει την ύπαρξη επαρκούς αγοράς για τη διάθεση του παραγόμενου υλικού. Στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί ως

εδαφοβελτιωτικό, η εναπόθεσή της θα γίνεται σε χώρους που βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη των 300 m από κατοικημένες περιοχές.

Οι λίμνες εξάτμισης είναι απλές εφαρμογές, χαμηλού κόστους, αλλά υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα εάν η μόνωση της λεκάνης δεν είναι σωστή ή εάν υπάρξει κάποια διαρροή. Από αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν διαπιστώθηκε ότι η μακροχρόνια χρήση χωμάτων, μη επαρκώς, στεγανοποιημένων, εξατμισοδεξαμενών επέφερε αλλαγές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών [19]. Εκτός από τις πολυφαινολικές ενώσεις, οι συγκεντρώσεις των οποίων ήταν πολύ υψηλές στα επιφανειακά κυρίως εδαφικά στρώματα, μετρήθηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις P, K και Fe. Επιπλέον, βρέθηκαν αυξημένες τιμές EC, B, SO_4^{2-} , Cl, Mn και NH_4^+ (κυρίως κοντά στις δεξαμενές).

Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η έντονη δυσοσμία που αναδύεται και η οποία είναι αντιληπτή σε μεγάλη απόσταση. Επίσης απαιτούνται μεγάλες επιφάνειες και μεγάλη περίοδος επεξεργασίας που διαρκεί περισσότερο από 60 ημέρες. Σήμερα οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιούνται για αποθήκευση και εξάτμιση του ύδατος, ενώ παράλληλα έχουμε και διαχωρισμό των στερεών από την υγρή φάση με καθίζηση. Το μέγιστο ποσοστό εξάτμισης μπορεί να φθάσει σε τιμές $1 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ κατά τη διάρκεια ενός μήνα. Ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από το κλίμα και μπορεί να διαρκέσει μερικές εβδομάδες. Στο τέλος της διαδικασίας παραμένει μια ελαιούχος και υγρή λάσπη [19]. Η μέθοδος επεξεργασίας με δεξαμενές εξάτμισης αποτελεί, μέχρι στιγμής, την πιο οικονομική λύση, η οποία παράλληλα είναι και περιβαλλοντικά αποδεκτή [23].

1.9 Διαχείριση ΥΑΕ με εφαρμογή στο έδαφος

Η ευρεία χρήση (φυσικοχημικών ή βιολογικών) μεθόδων διαχείρισης των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων παρεμποδίζεται από το υψηλό τους κόστος, την απαίτηση πολύπλοκου και πολυδάπανου εξοπλισμού και την αδυναμία μείωσης του αρχικού ρυπαντικού φορτίου σε επίπεδα επιτρεπτά από την Κοινοτική Περιβαλλοντική Νομοθεσία. Ο οικονομικότερος τρόπος διαχείρισης είναι η εφαρμογή των ΥΑΕ στο έδαφος, ωστόσο είναι σημαντικό να εξεταστούν πιθανές επιπτώσεις στην ανάπτυξη καλλιεργειών, στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους, αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του και κυρίως στην συσσώρευση αλάτων και στη παρουσίας φαινολών οι οποίες παρουσιάζουν φυτοτοξικές ιδιότητες. Η Γη αποτελεί ένα γιγαντιαίο σύστημα βιοαποικοδόμησης το οποίο εξελίσσεται κατά την διάρκεια εκατομμυρίων ετών και έχει την δυνατότητα να αποικοδομεί ζωικά και φυτικά υπολείμματα ώστε αυτά να αποτελέσουν τελικά μέρη του εδάφους. Η

διάθεση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στο έδαφος μπορεί να εξυπηρετήσει δύο στόχους: την απομάκρυνση τους και την ανακύκλωση των συστατικών τους.

Η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος έχει αρκετή ερευνητική εμπειρία με θετικά αποτελέσματα. Η διάθεση των ΥΑΕ στο έδαφος μπορεί να γίνει με ή χωρίς προεπεξεργασία, με χρήση απλής τεχνολογίας, χαμηλό κόστος και εκμεταλλεύεται τρία βασικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων:

- τη φυτική τους προέλευση και την φυσική επεξεργασία χωρίς προσθήκη συνθετικών χημικών ουσιών
- την υψηλή συγκέντρωσή τους σε λιπαντικές ουσίες
- την αυξημένη συγκέντρωση σε οργανικά συστατικά και ανόργανα θρεπτικά στοιχεία.

Το έδαφος επιλέγεται ως μέσο διαχείρισης των ΥΑΕ επειδή ενεργεί ως φίλτρο και κατακρατά τις ουσίες που απαντούν σε αιώρημα, ακινητοποιεί διάφορα ιόντα και αποικοδομεί διαμέσου της βιολογικών διεργασιών το οργανικό υλικό.

Τα απόβλητα, για να μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα για εφαρμογή στο έδαφος θα πρέπει:

- να είναι βιοαποικοδομήσιμα
- να εναποτίθενται σε λογικούς και πρακτικά εφαρμόσιμους ρυθμούς στο έδαφος ώστε οι μικροοργανισμοί να επιβιώνουν και να είναι μεταβολικά δραστήριοι
- να μη συσσωρεύονται ή προσροφώνται στο έδαφος ουσίες που παρουσιάζουν μακροχρόνιες τοξικές δράσεις
- να μην προκαλούν ρύπανση στον υδροφόρο ορίζοντα
- η εφαρμογή των αποβλήτων στο έδαφος θα πρέπει να το διατηρεί στο ίδιο ή και σε καλύτερο παραγωγικό επίπεδο [5].

Οι Bonari & al., το 1993 σε τριετή πειράματα μελέτησαν την αλληλεπίδραση της δόσης του προστιθέμενου ΥΑΕ σε σχέση με καλλιεργούμενα φυτά (*Triticum aestivum* L., *Hordeum vulgare* L., *Helianthus annuus* L. κ.α.) και ζιζάνια (*Picris echioides* L., *Sinapis anvensis* L., κ.α.) [13]. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι η αρνητική αλληλεπίδραση των ΥΑΕ στα φυτά σχετίζεται με το χρόνο που μεσολαβεί από τη διάθεση του απόβλητου μέχρι τη φύτευση της καλλιέργειας. Συγκεκριμένα για φύτευση σε χρονικό διάστημα 60 ημερών, από την προσθήκη των ΥΑΕ σε δόσεις 40-80 m³/ha, δεν παρατηρήθηκε φυτοτοξικότητα. Οι Di Giovanacchino et al. (2002) πειραματίστηκαν στην επίδραση των ΥΑΕ σε καλλιέργειες καλαμποκιού και αμπελιού. Δεκαετής διάθεση ΥΑΕ σε αγροτεμάχια, με καλλιέργεια καλαμποκιού, δεν μείωσε την παραγωγικότητα του, αλλά αντιθέτως την αύξησε (10-50 L/m², ΥΑΕ/yr) [30]. Οι ίδιοι

ερευνητές ανέφεραν αντίστοιχα αποτελέσματα και για την διάθεση ΥΑΕ σε καλλιέργεια αμπελιού, όπου επιτεύχθηκε αύξηση της παραγωγής, χωρίς παράλληλα να δημιουργηθεί σημαντική διαφοροποίηση στα φυσικοχημικά ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου γλεύκους των σταφυλιών.

Οι Hadrami et al. (2004) σε πειράματα που πραγματοποίησαν στη Τυνησία και το Μαρόκο συμπέραναν ότι υψηλές δόσεις ΥΑΕ είχαν τοξικές επιδράσεις σε καλλιέργειες τομάτας, καλαμποκιού και σιταριού σε εδάφη με αυξημένη οργανική ουσία, ενώ κατά τη χρήση χαμηλών δόσεων επιδράσανε θετικά, ιδιαίτερα στη περίπτωση καλλιέργειας καλαμποκιού, σε έδαφος φτωχό από οργανική ουσία. Δοκιμές πάνω στην επίδραση των ΥΑΕ και άλλων οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων σε τριετή πειραματισμό σε καλλιέργεια εσπεριδοειδών (πορτοκάλια) στην Ν.Δ. Ισπανία αναφέρουν ότι η επαναλαμβανόμενη προσθήκη στο έδαφος μετρίων ποσοτήτων οργανικών αποβλήτων έχουν θετική επίδραση στις χημικές και βιοχημικές ιδιότητες του εδάφους, αλλά και στην απόδοση των πορτοκαλεώνων [27].

Παράλληλα με την ευεργετική επίδραση των ΥΑΕ στα παραγωγικά αποτελέσματα διαφόρων καλλιεργειών, υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικές με την συμβολή τους στην αύξηση της ικανότητας του εδάφους (Soil suppressiveness) έναντι φυτοπαθογόνων μικροοργανισμών, όπως μύκητες του γένους *Pythium*, *Phytophthora* και *Rhizoctonia solani* [10,17]. Δοκιμή σε καλλιέργειες σιταριού (*Triticum durum* Desf.) από τους Cereti et al. το 2004 αναφέρουν αύξηση παραγωγής βιομάζας στις επεμβάσεις όπου έγινε εφαρμογή ΥΑΕ, όπου προηγουμένα επεξεργάστηκε σε βιοαντιδραστήρες με φωσφορίτη. Πειράματα όπου διατέθηκαν 1000 m³/ha το χρόνο ή περισσότερο ΥΑΕ σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα ενεργού ασβεστίου στην Ισπανία είχαν σαν αποτέλεσμα αύξηση του οργανικού υλικού, του ολικού και διαλυτού N, του διαθέσιμου P και άλλων μακροστοιχείων, όπως το Ca και το Mg. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και σε εργασίες με μικρότερους ρυθμούς εφαρμογής ΥΑΕ (100 m³/ha), όπου διαπιστώθηκε ότι το έδαφος λειτουργεί σαν βιοφίλτρο και συνεισφέρει στην επεξεργασία των ΥΑΕ και την αποτοξικοποίηση των περιεχόμενων σε αυτά τοξικών ενώσεων [6].

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των ΥΑΕ στις χημικές ιδιότητες των εδαφών, συμπεριλαμβανομένων του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), των ολικών φαινολικών ενώσεων, και του διαθέσιμου N, P και K έχουν μελετηθεί ικανοποιητικά [5,16,20]. Σε κάποιες μελέτες έχουν παρατηρηθεί αρνητικά αποτελέσματα όπως μείωση του pH του εδάφους, αύξηση της αλατότητας και αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ωστόσο αυτό είναι συνάρτηση του ρυθμού εφαρμογής και των χημικών ιδιοτήτων του εδάφους και των

επικρατούντων κλιματικών συνθηκών. Κατά τον Fiestas το 1982 η άρδευση ελαιώνων με ΥΑΕ σε ξηροθερμικές περιοχές είναι διαδεδομένη στην Ισπανία, όπου υπάρχει έλλειψη αρδευτικού νερού, αφού πρώτα έχει προηγηθεί εξουδετέρωση με ασβέστη [21]. Οι Tomati and Galli (1992) ανέφεραν ότι αμέσως μετά την προσθήκη των ΥΑΕ στο έδαφος, το pH μειώθηκε αρχικά αλλά επανήρθε αργότερα στην αρχική του τιμή, ενώ καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε σε βάθος κάτω από τα 40 cm της επιφάνειας. Τριετή πειραματικά δεδομένα σε αγρό αναφέρουν την ικανότητα εδαφική τομής 2 m να μειώνει σχεδόν ολοκληρωτικά τα οργανικά και ανόργανα συστατικά ΥΑΕ, σε δόσεις πάνω από 6.000 m³/ha [5]. Παράλληλα παρουσιάσθηκε αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους, του αφομοιώσιμου P, του N, ενώ η EC και ο λόγος προσρόφησης νατρίου (SAR) αυξήθηκαν, σε ανεκτά όμως επίπεδα.

$$SAR = (Na^+)/ (Ca^{2+} + (Mg^{2+})/2 \quad [24]$$

Σε παρόμοια συμπεράσματα είχαν καταλήξει και οι Levi-Minzi et al. (1992), όπου πειραματίστηκαν με προσθήκη δόσεων 80, 160, και 320 m³/ ha και πραγματοποίησαν μετρήσεις σε χρόνους 1, 15, 53 και 135 ημέρες από την εφαρμογή των ΥΑΕ στο έδαφος. Τελικά ανέφεραν ότι, η αρχική αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών, των πτητικών οξέων και η μείωση του δείκτη βλαστικότητας (GI), εξαφανίζεται από το εδαφικό υπόστρωμα, μετά από παρέλευση 60 ημερών, ενώ ο GI εμφάνισε τιμές μεγαλύτερες του control (έδαφος χωρίς ΥΑΕ) σε χρόνο T=135 ημέρες. Η διάθεση ΥΑΕ στο έδαφος προκάλεσε αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας, εκφρασμένη ως αύξηση της αναπνευστικής δραστηριότητας (C-CO₂) ή την αύξηση των μικροβιακών αποικιών ανά γραμμάριο εδάφους [23]. Από εδάφη στα οποία είχαν προστεθεί ΥΑΕ υπό αερόβιες συνθήκες απομονώθηκαν ελεύθερα διαβιούντα N-δεσμευτικά βακτήρια του γένους *Azotobacter*. Η δραστηριότητα αυτών των μικροοργανισμών είναι ευεργετική για το έδαφος, υπό παρουσία πρόσφορων θρεπτικών πηγών, όπου μέσω του ενζύμου νιτρογενάση δεσμεύουν N₂ και παράγουν μεγάλες ποσότητες πολυμερών ουσιών που συμβάλουν στη δημιουργία σταθερών εδαφικών συσσωματωμάτων [23].

Αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες καθώς αυτές θεωρούνται το κύριο συστατικό στο οποίο αποδίδεται η τοξικότητα των ΥΑΕ [20]. Οι Kapellakis et al (unpublished data) έδειξαν ότι κατά την εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος η συγκέντρωση των φαινολών ακολούθησε ταχύτατη μείωση στο εδαφικό διάλυμα από τα πρώτα 15 cm του εδάφους υποδηλώνοντας ότι υπό συνθήκες αγρού μπορεί να μην αποτελούν σοβαρό πρόβλημα. Αρκετές μελέτες καταδεικνύουν την υψηλή ικανότητα του εδάφους για απομάκρυνση φαινολών, που πολλές φορές υπερέβαινε τα όρια εφαρμογής που επιτρέπονται από τη νομοθεσία. Οι Sierra et al. (2007) περιέγραψαν την μείωση των φαινολών στο έδαφος με κινητική 1^{ης} τάξης και ανέφεραν τιμές σταθεράς (K) μεταξύ -0,014 ως -0,018 days⁻¹. Οι τιμές

αυτές αντιστοιχούν σε χρόνο ημιζωής από 15 έως 32 ημέρες. Εφαρμογή υδραυλικού φορτίου έως 360 m³/ha βελτίωσαν την γονιμότητα του εδάφους, ενώ ως πιθανά προβλήματα αναγνωρίσθηκε η ακινητοποίηση των NO₃⁻, η συσσώρευση αλάτων και η αύξηση των συγκεντρώσεων των φαινολικών ενώσεων, που ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοση των καλλιεργειών [4].

Όσον αφορά στη διαθεσιμότητα του N στο έδαφος λόγω της εφαρμογής ΥΑΕ αυτό απαντάται σε τρεις μορφές, οργανικό (κυρίως στα στερεά), το αμμωνιακό (NH₄⁺, NH₃) και φυσικά τις οξειδωμένες μορφές του αζώτου (NO₃⁻). Το οργανικό-N συγκρατείται από το έδαφος, και με τη βοήθεια μικροοργανισμών μετατρέπεται σε NH₄-N που μπορεί να προσροφηθεί στα εδαφικά κolloειδή ή να οξειδωθεί σε NO₃. Επίσης το NH₄-N θεωρητικά μπορεί να εξαερωθεί ως NH₃ σε αλκαλικές συνθήκες (pKa: 9,25). Τα NO₃⁻ δεν προσροφώνται εύκολα, είναι ευκίνητα και αν δεν προσληφθούν από τα φυτά ή υποστούν απονιτροποίηση μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά. Τα ΥΑΕ είναι ικανά να προκαλέσουν μεγάλες ανισορροπίες στον κύκλο των θρεπτικών του εδάφους, λόγω της υψηλής αναλογίας C/N που έχουν και η οποία τροποποιεί τον κύκλο του N [20]. Οι Saviozzi et al. (2001) διερεύνησαν τη χρήση ΥΑΕ ως εδαφοβελτιωτικού, μετά την προσθήκη ανόργανου-N και συμπέραναν ότι η “ανοργανοποίηση” εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και μπορεί να παρεμποδιστεί σε όξινα εδάφη [17]. Τέλος, οι Ordóñez et al. (1999) ανέφεραν ότι η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος, μαζί με προσθήκη λιπασμάτων N, βοηθούν την παραγωγικότητα του εδάφους [15].

Τα συστήματα βραδείας εφαρμογής (LTS), αποτελούν έναν αποτελεσματικό τρόπο διαχείρισης υγρών αποβλήτων που προέρχονται από μικρές κοινότητες, αγροτοβιομηχανικές μονάδες και κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις και συνδυάζουν την επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίηση τους [18]. Τα υδραυλικά φορτία προσαρμόζονται συνήθως στον ρυθμό εξατμισοδιαπνοής (ET_o), ή στην ικανότητά να αφομοιώσουν τους ρύπους [11]. Σε αυτά τα συστήματα η επεξεργασία του εφαρμοζόμενου αποβλήτου γίνεται μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών μηχανισμών/διεργασιών που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στο σύστημα εδάφους-νερού. Στους σημαντικότερους μηχανισμούς /διεργασίες περιλαμβάνονται η διήθηση, η προσρόφηση στο έδαφος, η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων, η νιτροποίηση, η εξάχνωση NH₃, η απονιτροποίηση, η χημική κατακρήμνιση και η πρόσληψη από τα φυτά. Η βλάστηση παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των συστημάτων επεξεργασίας εδάφους μέσω της επίδρασης της, στο εφαρμοζόμενο υδραυλικό φορτίο (ύψος των υγρών αποβλήτων που εφαρμόζεται στο σύστημα), στην ποσότητα των προσλαμβανόμενων θρεπτικών συστατικών, στην ποσότητας και την κατανομή της παραγόμενης βιομάζας, της μικροβιακής κοινότητας (διάθρωση πληθυσμών και δραστηριότητες) καθώς και άλλων λειτουργιών.

Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι η πιθανή χρήση τους στη διαχείριση ΥΑΕ δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς. Συγκεκριμένα, σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, έγινε εφαρμογή ΥΑΕ στα δυο πρώτα μέτρα του εδάφους και παρατηρήθηκε ότι με αυτόν τον τρόπο τα οργανικά και τα ανόργανα στοιχεία του καοσίγαρου απομακρύνθηκαν σε μεγάλο ποσοστό [5]. Επίσης, κατά την διεξαγωγή αυτού του πειράματος παρατηρήθηκε αύξηση της EC όχι όμως σε βλαβερά επίπεδα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Επίσης, η αύξηση στις τιμές του SAR παρατηρήθηκε μετά από τρία χρόνια εφαρμογής ΥΑΕ και διαπιστώθηκε ότι μπορεί να αποτελέσει ενδεχομένως κίνδυνο για το έδαφος [5]. Προφανώς, απαιτείται πρόσθετη διερεύνηση για τη διευκρίνιση των επιπτώσεων της συσσώρευσης αλάτων στις βιοχημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν τον κύκλο του άνθρακα και θρεπτικών ουσιών αλλά και τον ρόλο τους στην αποδόμηση των φαινολών κατά τη διάρκεια της εφαρμογής ΥΑΕ στο έδαφος. Σε παρακείμενη περιοχή, όπου πραγματοποιήθηκε άρδευση υγρών αποβλήτων, η τιμή της EC ήταν περίπου 2 dS/m και η χειμερινή βροχόπτωση, που είχε ύψος της τάξης των 500 mm, ήταν ικανή να απομακρύνει το μεγαλύτερο μέρος των συσσωρευμένων αλάτων, γεγονός που υποδηλώνει ότι η αλατότητα δεν θέτει σε κίνδυνο την λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων LTS ακόμη και σε περιοχές με ημίξηρο κλίμα όπως οι νότιες περιοχές της Χώρας μας [18].

Για τον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον αρκετές χώρες έχουν προχωρήσει σε νομοθετικές ρυθμίσεις. Για παράδειγμα, στην Καταλονία (αυτόνομη κοινότητα της Ισπανίας) τα ποσά εφαρμογής των ΥΑΕ που επιτρέπονται, για αγρονομική χρήση είναι περίπου 30 m³/ha [20]. Σε άλλες χώρες, όπως η Πορτογαλία, τα επιτρεπτά ποσά εφαρμογής των ΥΑΕ, είναι περίπου 80 m³/ha [20]. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι τα παραπάνω όρια είναι στην πραγματικότητα αυθαίρετα καθώς, εκφράζονται σε υδραυλικό φορτίο και όχι σε φορτίο ρυπαντή. Επομένως, απορρέει η ανάγκη για πιο συγκεκριμένες οδηγίες οι οποίες προέρχονται από πειραματικά δεδομένα αξιολόγησης του δυναμικού του εδάφους για επεξεργασία ΥΑΕ. Μια σημαντική νομοθετική εξέλιξη στην Ιταλία, σχετικά με την διαχείριση και διάθεση των ΥΑΕ, πραγματοποιήθηκε με τη ψήφιση του νόμου 574, όπου καθορίστηκαν σε ορθολογικά προσαρμοσμένα όρια οι ποσότητες ανεπεξέργαστων ΥΑΕ που επιτρέπονται να αξιοποιούνται στην Γεωργία σε 5-8 m³ /ha/ year [11].

Στην Ελλάδα αντίθετα ακόμη δεν υπάρχει σαφές νομοθετικό καθεστώς που να ρυθμίζει την διαχείριση των ΥΑΕ .

Η διάθεση των ΥΑΕ στις ελληνικές συνθήκες προτείνεται διότι:

- μεγάλο μέρος των αγροτικών εκτάσεων είναι ελλειμματικές σε οργανική ουσία
- τα ελαιοτριβεία είναι μικρής δυναμικότητας και διασκορπισμένα πλησίον στους επιθυμητούς εδαφικούς αποδέκτες, όπως ελαιοκαλλιέργειες κ.α.
- υπάρχει αδυναμία, λόγω κόστους, του εκσυγχρονισμού των ελαιοτριβείων σε φυγοκεντρικά δύο φάσεων και αντίστοιχης μείωσης του όγκου των παραγόμενων ΥΑΕ.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου διάθεσης των ΥΑΕ στο έδαφος σχετίζονται με:

- τις υψηλές βροχοπτώσεις σε πολλές ελαιοπαραγωγικές περιοχές (Δ. Ελλάδα), οι οποίες δυσχεραίνουν το διασκορπισμό των ΥΑΕ στα ελαιοπερίβολα.
- την επακόλουθη δημιουργία ανεπιθύμητων συνθηκών στους εδαφικούς αποδέκτες,
- την ύπαρξη, σε πολλές περιπτώσεις, αγρών με υπέδαφος αποτελούμενο από ασβεστολιθικά πετρώματα, διαπερατό σε ρυπαντικά συστατικά, κάτω από ευνοϊκές συνθήκες.
- την εκτεταμένη ημιορεινή μορφολογία του εδάφους στις κύριες ελαιοπαραγωγικές ζώνες, γεγονός που επιδεινώνει την δυνατότητα μεταφοράς των ΥΑΕ στους τελικούς αποδέκτες.

Στις ενότητες που ακολουθούν επιχειρείται μία περιεκτική περιγραφή πειραματικών εργασιών που αφορούν την εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος με στόχο την επεξεργασία τους και τη διαχείριση τους.

1.10 Προοπτικές

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοουργείων αποτελεί σοβαρό πρόβλημα για όλες τις Μεσογειακές χώρες οι οποίες είναι και οι κύριες παραγωγοί ελαιολάδου. Τα συγκεκριμένα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό ρυπαντικό φορτίο, χαμηλή βιοαποδομησιμότητα και υψηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες.

Δυστυχώς, το πρόβλημα της επεξεργασίας και διάθεσης των ΥΑΕ παραμένει άλυτο ακόμα. Πολλές προσπάθειες να βρεθούν τυποποιημένες λύσεις έχουν αποτύχει. Μέχρι στιγμής, η βιομηχανία δεν έχει βρει οικονομικό ενδιαφέρον στο να υποστηρίξει κάποια παραδοσιακή τεχνική επεξεργασίας των ΥΑΕ (θερμική, χημική, βιολογική). Οι κύριοι λόγοι αποτυχίας των δοκιμασμένων τεχνικών επεξεργασίας είναι οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στερεών (20-120) g/l, ελαίων (3-20) g/l και φαινολικών ενώσεων (0.5-5) g/l, η πολυπλοκότητα των προτεινόμενων λύσεων, το συχνά υψηλό επενδυτικό κόστος και λειτουργικό κόστος των

διεργασιών, η εποχικότητα της παραγωγής λαδιού, το μικρό μέγεθος των ελαιουργείων καθώς και οι μεγάλες ποσοτικές και ποιοτικές διακυμάνσεις των ΥΑΕ κατά τη διάρκεια του έτους. Οι οικονομικά προσιτές εφαρμογές, όπως η χρήση δεξαμενών εξάτμισης, δεν επαρκούν για να καλύψουν το σύνολο των αποβλήτων.

Λύση στο πρόβλημα θα μπορούσε να δοθεί με την εφαρμογή ανεπεξέργαστων ή προεπεξεργασμένων ΥΑΕ στο έδαφος για άρδευση και ως εδαφοβελτιωτικό. Τα αποτελέσματα όμως των υπάρχουσών μελετών δείχνουν καθώς τα ΥΑΕ παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά (P,K,N) που λειτουργούν ευεργετικά στις καλλιέργειες αλλά και ισχυρή παρουσία πολυφαινολών και αλάτων που έχουν φυτοτοξικές ιδιότητες.

1.11 Αντικείμενα εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της εφαρμογής υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στο έδαφος ως πιθανή πρακτική για την διαχείριση τους συνδυάζοντας παράλληλα την ωφέλιμη επαναχρησιμοποίηση των θρεπτικών στοιχείων και του οργανικού-C που εμπεριέχουν. Αναλυτικότερα τα αντικείμενα της παρούσας εργασίας αφορούσαν:

- την μελέτη του γίνεσθαι των φαινολών στο έδαφος οι οποίες συνδέονται με ανάπτυξη φαινόμενων τοξικότητας
- την ανοργανοποίηση του οργανικού-C
- τον κύκλο του N για τον οποίο συχνά αναφέρονται διαταραχές κατά την εφαρμογή υγρών αποβλήτων ελαιουργείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά και μέθοδοι

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι να εκτιμηθούν οι βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις διαφορετικών δόσεων ΥΑΕ σε συγκεκριμένα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους τα οποία επηρεάζουν την γονιμότητα και την ποιότητα του. Για την επίτευξη του στόχου αυτού παρακολουθήθηκαν για μία περίοδο περίπου τριών μηνών η συγκέντρωση $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, και ολικού αζώτου (TKN), ο ολικός οργανικός άνθρακας του εδάφους (TOC), ο δυναμικός ρυθμός νιτροποίησης (Potential Nitrification Rate, PNR), ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος, μια σειρά από ένζυμα (protease, β -glucosaminidase, urease), και τέλος η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων.

Εκτέλεση του Πειράματος

Για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας δοχεία πληρώθηκαν με 500 g έδαφος και έγινε εφαρμογή αποβλήτων ελαιουργείου σε 3 δόσεις, 25ml, 50ml, 100ml που αντιστοιχούν σε 4.2 mm, 8.4 mm, 16.8 mm ή 42, 84 και 168 m^3/ha αντίστοιχα. Για να επιτευχθούν ίδιες συνθήκες υγρασίας συμπληρώσαμε με απιονισμένο νερό τα 100 ml τις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν μικρότερη εφαρμογή ΥΑΕ. Τέλος χρησιμοποιήθηκαν ως “control” δοχεία τα οποία ποτίστηκαν με 100ml απιονισμένου νερού. Το πείραμα ξεκίνησε την 1^η Απριλίου και ολοκληρώθηκε την 1^η Ιουλίου. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στις εξής ημερομηνίες: 1/4, 3/4, 6/4, 9/4, 13/4, 18/4, 29/4, 16/5, 31/5, 18/6, 1/7.

Το έδαφος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η μελέτη χαρακτηρίζεται ως αργιλο-πηλώδες οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες συνοψίζονται στον Πίνακα που ακολουθεί :

Πίνακας 2.1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους που πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή ΥΑΕ

Παράμετροι	Τιμές
pH	7.8
EC (dS/m)	0.385
Organic matter (%)	1.14
TKN (%)	11
NH ₄ ⁺ -N (mg/kg)	4
Olsen- P (ppm)	14.77
NO ₃ ⁻ N (mg/kg)	11
Άμμος (%)	28.00
Άργιλος (%)	35.50
Υλής (%)	36,00
Υφή	CL
CaCO ₃ (%)	55.00
Πορώδες (cm ³ cm ⁻³)	0,432

2.2 Πρωτόκολλα μετρήσεων

Στην συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν.

2.2.1 Μέτρηση αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

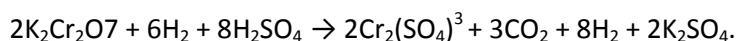
Η συνολική περιεκτικότητα σε N των εδαφών που μελετήσαμε έγινε με φασματοφωτομετρική ανάλυση για TKN, ύστερα από την διαδικασία της χώνευσης υγρών δειγμάτων για μέτρηση με την μέθοδο Kjeldahl. Αρχικά το έδαφος ξεραίνεται στους 50°C μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος και στην συνέχεια περνάει από κόσκινο διαμέτρου πόρων 250 μm. Στην συνέχεια έγινε χώνευση του δείγματος με πυκνό θειικό οξύ βάσει της μεθόδου Kjeldahl. Ο προσδιορισμός του N έγινε φωτομετρικά με την μέθοδο της υδροφαινόλης. Το φασματοφωτόμετρο, κατά την μέτρηση του TKN, είναι ρυθμισμένο στα 460 nm και για να δώσει συμβατές τιμές πρέπει η απορρόφηση του δείγματος να είναι μικρότερη από 1,410 abs.

2.2.2 Μέτρηση νιτρικού - αμμωνιακού-N

Το ανόργανο N στο έδαφος βρίσκεται κυρίως ως νιτρικό και αμμωνιακό N (NO_3^- -N και NH_4^+ -N), ενώ νιτρώδη βρίσκονται σπάνια σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις. Η εκχύλιση έγινε σε φρέσκο έδαφος με διάλυμα KCl 2.0 M σε θερμοκρασία δωματίου και αναλογία εδάφους: KCl 1 προς 10. Η αναλυτική διαδικασία έγινε βάση της μεθοδολογίας Soil Sampling and Methods of Analysis (Chapter 6.2). Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του NO_3^- -N χρησιμοποιήθηκε το NitraVer®5, Powder Pillows της εταιρείας HACH με εύρος προσδιορισμού τα 0 - 30 mg/L. Η μέτρηση έγινε φωτομετρικά σε μήκος κύματος 540 nm και για να δώσει συμβατές τιμές πρέπει η απορρόφηση του δείγματος να είναι μικρότερη από 0,368 abs. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του NH_4^+ -N έγινε φωτομετρικά με το αντιδραστήριο Nessler σε μήκος κύματος 425 nm. Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης νιτρικών και αμμωνίας χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25.

2.2.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (SOM)

Η μέτρηση οργανικού-C του χώματος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της υγρής καύσης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην οξειδωτική δράση του διχρωμικού καλίου, ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) παρουσία θειικού οξέος (αναλογία 1:2). Το έδαφος αρχικά ξεραίνεται στους 50°C μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος και στην συνέχεια πέρασε από κόσκινο διαμέτρου πόρων 250 μm . Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την επίδραση του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ επί του C της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι:



Μετά από 20 λεπτά η αντίδραση σταματά με την προσθήκη απιονισμένο νερού. Το υπόλοιπο διχρωμικό κάλιο τιτλοδοτείται με θειικό σίδηρο (FeSO_4). Με ένα τυφλό δείγμα βαθμονομείται ο θειικός σίδηρος. Θεωρείται ότι με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περίπου το 70% του οργανικού άνθρακα, οπότε και χρησιμοποιείται ένας συντελεστής διόρθωσης = 1,334. (Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region, North Central Regional Research Publication No. 221). Η μέθοδος έχει μικρότερη οξειδωτική ικανότητα, δηλαδή μικρότερα ποσά οργανικού-C οξειδώνονται χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής θέρμανσης.

2.2.4 Δυναμικός Ρυθμός Νιτροποίησης (PNR)

Ο δυναμικός ρυθμός νιτροποίησης αναφέρεται στον ρυθμό νιτροποίησης που γίνεται κάτω από ιδανικές συνθήκες, όπως παρουσία άφθονου υποστρώματος, η διάχυση του οποίου δεν περιορίζεται και υπό άριστες συνθήκες αερισμού. Το έδαφος (10 g) τοποθετήθηκε σε

πλαστικά σωληνάρια όγκου 50 ml και προστέθηκε 100 mg N/Kg εδάφους με την μορφή διαλύματος $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά από επώαση του εδάφους για 3 ημέρες στους 25 °C. Μετά από την προσθήκη του διαλύματος του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 πλαστικά σωληνάρια ανά μεταχείριση, εκχυλίστηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των NO_3^- -N και NH_4^+ -N, ενώ ακολούθησε επαναληπτική μέτρηση μετά από τρεις ημέρες. Ο ρυθμός νιτροποίησης προσδιορίστηκε με βάση την γραμμική παλινδρόμηση στις 0 και 3 ημέρες.

2.2.5 Ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος (*in situ*)

Ο υπολογισμός του ρυθμού ανοργανοποίησης του C στο έδαφος βασίστηκε στο παραγόμενο CO_2 από το έδαφος. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 2 γυάλινα δοχεία ανά δοσολογία (8 συνολικά) σε κάθε ένα απ' τα οποία τοποθετήθηκε ένα φιαλίδιο με 10 ml βάσης (NaOH) για την παγίδευση του CO_2 μέσα στο δοχείο, το οποίο έκλεινε αεροστεγώς με ειδικά διαμορφωμένο καπάκι. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (1-4 μέρες) ανοίγονταν τα δοχεία και γίνονταν αλλαγή του φιαλιδίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του CO_2 . Για τον προσδιορισμό ακολουθήθηκε η μέθοδος της τιτλοδότησης με HCl.

2.2.6 Μέτρηση φαινολικών ενώσεων

Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση αυτή πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι γενικά οι φαινόλες αντιδρούν σε διαλύματα που έχουν είτε πολύ χαμηλό pH (όξινα διαλύματα) είτε σε διαλύματα με πολύ υψηλό pH (βασικά διαλύματα). Επιλέξαμε βασικό διάλυμα για την πιο ομαλή διεξαγωγή του πειράματος κατά την διαδικασία της εκχύλισης. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιείται 1 gr χώματος στο οποίο προστίθεται 5ml NaOH. Εν συνεχεία τα δείγματα αναδεύονται για 2 h στις 200 rpm και διηθούνται με την χρήση μεμβρανών 45 μm . Αφού ετοιμάζεται το εκχύλισμα για κάθε εδαφικό δείγμα, παρασκευάζεται το τελικό διάλυμα για την καταμέτρηση των φαινολών. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών έγινε φωτομετρικά με την χρήση των αντιδραστηρίων Folin-Ciocalteu και NaCO_3 . Το φασματοφωτόμετρο κατά την μέτρηση των φαινολών είναι ρυθμισμένο στα 765nm.

2.2.7 Ενζυμική δραστηριότητα

Μετρήθηκαν οι ενζυμικές δραστηριότητες τριών ενζύμων, της πρωτεάσης, της ουρεάσης, και της β-γλουκοαμινιδάσης.

Πρωτεάσες: Οι πρωτεάσες είναι μια κατηγορία ενζύμων που καταλύουν την υδρόλυση των πρωτεϊνών σε πολυπεπτίδια, ολιγοπεπτίδια και τελικά αμινοξέα, διαδικασία η οποία καταλήγει σε ελευθέρωση NH_4^+ και συνήθως συμβαίνει κατά την διεργασία ανοργανοποίησης. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι των Ladd and Butler (1972). Συνοπτικά 1 g εδάφους τοποθετήθηκε σε πλαστικά σωληνάρια falcon (15 ml) και προστέθηκαν 2,5 ml Tris-buffer (0,2 M, pH 8,0) και 2,5 ml διαλύματος 2% Na-caseinate ως υπόστρωμα. Τα falcon στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 50 °C για 2 h. Μετά το πέρας του δώρου προστέθηκαν 5ml 10% trichloroacetic acid (TCA) σε κάθε σωλήνα ώστε να σταματήσει η ενζυμική δραστηριότητα. Έπειτα 1,5 ml εδαφικού διαλύματος φυγοκεντρήθηκε στις 13000 rpm για 2 min. Ο προσδιορισμός της ενεργότητας των πρωτεασών έγινε με το αντιδραστήριο Folin–Ciocalteu. Συγκεκριμένα 0,5 ml από το φυγοκεντρημένο δείγμα τοποθετήθηκαν σε σωληνάρια 1,5 ml tube και προστέθηκαν 0.75 ml 1.4 M Na_2CO_3 και 0,25 ml Folin–Ciocalteu, ύστερα από 15 min τα δείγματα φωτομετρήθηκαν στα 680 nm. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα control εδάφη, όπου η Na-caseinate προστέθηκε μετά την επώαση στο υδατόλουτρο. Η δραστηριότητα των πρωτεασών εκφράστηκε ως $\mu\text{g tyrosine /g} \cdot 2\text{h}$.

Ουρεάση: Η ουρεάση είναι ένα ένζυμο το ποίο καταλύει την υδρόλυση της ουρίας σε CO_2 και αέρια NH_3 , διαδικασία που εμπλέκεται στην διεργασία της εξάερωσης της NH_4^+ . Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Kandeler and Gerber (1988). Συνοπτικά 1g εδάφος τοποθετήθηκε σε falcon των 15 ml και προστέθηκαν 0.5 ml διάλυμα ουρίας (4,8 g/L). Οι σωλήνες στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 37 °C για 2 h. Μετά την επώαση στους σωλήνες προστέθηκαν 10 ml KCl 2.0 M και ακολουθήθηκε η διαδικασία προσδιορισμού της συγκέντρωσης του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ με το αντιδραστήριο Nessler σε μήκος κύματος 425 nm. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα control εδάφη, όπου στην θέση του διαλύματος ουρίας προστέθηκε dH_2O . Μετά την επώαση και πριν το KCl προστέθηκε η ουρία. Η ενεργότητα της ουρεάσης εκφράστηκε ως $\text{mg/L NH}_4\text{-N/g soil} \cdot 2\text{h}$.

β-γλουκοαμινιδάση: Η β-γλουκοαμινιδάση ανήκει στην κατηγορία των χιτινολυτικών ενζύμων. Λόγο της δομής της η χιτίνη αποτελεί σημαντική πηγή C και N στο έδαφος, έτσι η β-γλουκοαμινιδάση θεωρείται ότι παίζει βασικό ρόλο στους βιογεωχημικούς κύκλους του C και N καθώς συμβάλει στην ανοργανοποίηση του N. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι των Parham and Deng (2000). Συνοπτικά 1 g εδάφους τοποθετήθηκε σε falcon των 15 ml και

προστέθηκαν 4 ml 0.1M acetate buffer (pH 5,5) και 1 ml 10mM *p*-nitrophenyl-N-acetyl- β -D-glucosaminide, ως υπόστρωμα. Οι σωλήνες στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 37 °C για 1 h. Μετά την επώαση ακολούθησε προσθήκη 1 ml 0.5 M CaCl_2 και 4ml 0.5 M NaOH για να σταματήσει η ενζυμική δραστηριότητα. Στη συνέχεια τα δείγματα αναδεύτηκαν και φιλτραρίστηκαν με filter paper Whatman No.40. Χρησιμοποιήθηκαν 2 είδη control, εδάφη στα οποία προστέθηκε υπόστρωμα μετά το σταμάτημα της ενζυμικής δραστηριότητας και control που δεν περιείχε εδαφικό δείγμα. Ο προσδιορισμός έγινε με φωτομέτρηση της έντασης του χρώματος των δειγμάτων στα 405 nm. Η δραστηριότητα της β -γλουκοσαμινιδάσης εκφράστηκε ως mg/L *p*-nitrophenol/g soil *h.

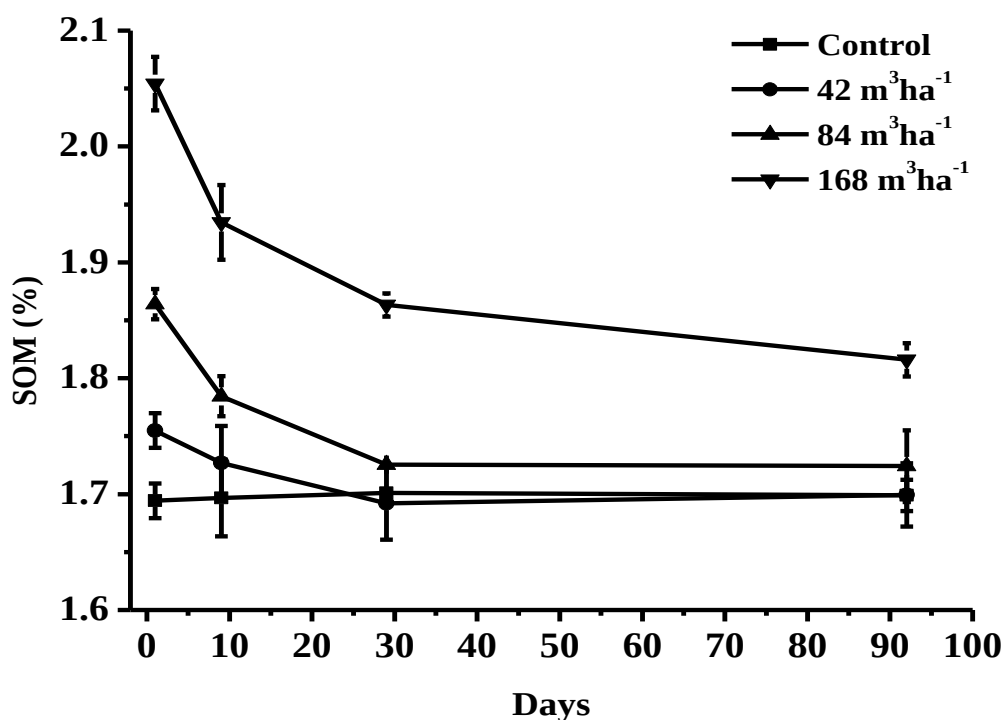
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αποτελέσματα

Στο χρονικό διάστημα των τριών (3) μηνών που διήρκησε η Μελέτη, πραγματοποιήθηκαν έντεκα (11) δειγματοληψίες εδάφους για την κατανόηση του κύκλου του C του N και των φαινολών συγκεντρώσεων κατά την εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος. Αναλυτικότερα στις ενότητες που ακολουθούν, παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν στις επιδράσεις της εφαρμογής ΥΑΕ στις βιοχημικές ιδιότητες του εδάφους όπως, η συγκέντρωση $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ και TKN, το οργανικό υλικό (SOM), ο δυναμικός ρυθμός νιτροποίησης, ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος, η συγκέντρωση υδατοδιαλυτών φαινολικών ενώσεων και ενζυμικές ενεργότητες (protease, β -glucosaminidase, και urease) που εμπλέκονται στους βιοχημικούς κύκλους του C και του N στο έδαφος.

3.1.1 Οργανική ουσία (SOM)

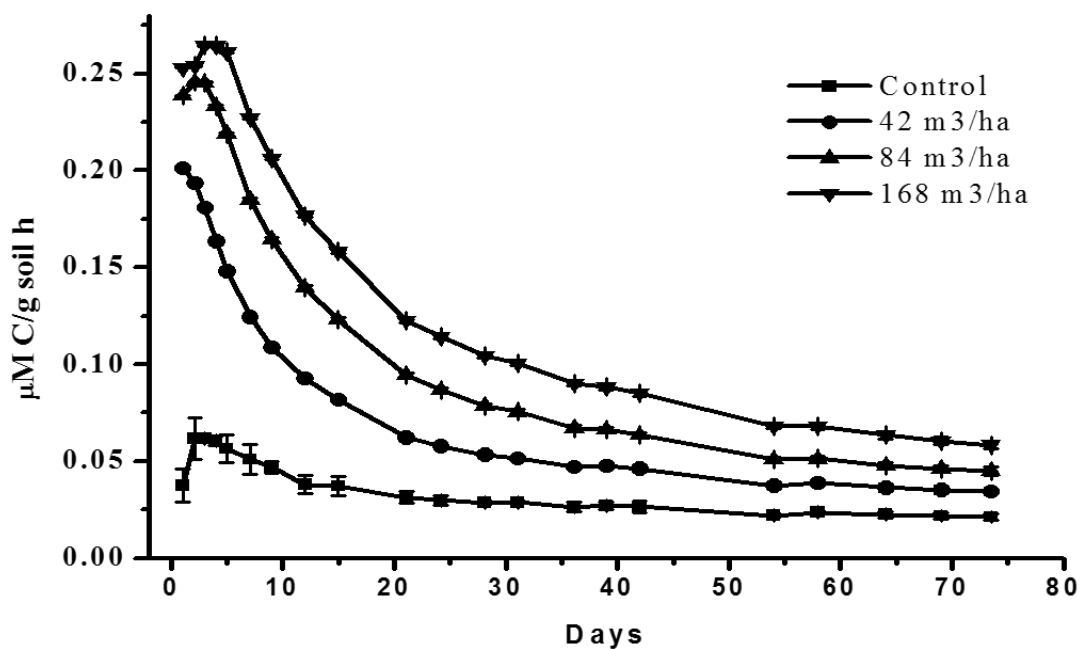
Το οργανικό υλικό του εδάφους περιλαμβάνει το σύνολο του C που περιέχεται στην οργανική ουσία του εδάφους. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του SOM για τα διαφορετικά φορτία εφαρμογής ΥΑΕ με την πάροδο του χρόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Η εφαρμογή ΥΑΕ είχε ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση του SOM κατά 11, 22 και 32% για τις δόσεις των 42, 84 και 168 m^3/ha , αντίστοιχα, σε σχέση με τον μάρτυρα. Στην συνέχεια όμως ακολούθησε μία απότομη μείωση της συγκέντρωσης του SOM για τις επεμβάσεις που δέχθηκαν χειρισμό με ΥΑΕ με αποτέλεσμα στο τέλος της μελέτης οι δύο μικρότερες εφαρμογές ΥΑΕ να μη διαφέρουν στατιστικά από το έδαφος που δεν δέχθηκε επέμβαση με ΥΑΕ. Αντίθετα στην υψηλότερη εφαρμογή ΥΑΕ διαπιστώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του SOM κατά , ενώ η διαφορά στη υψηλότερη δόση έφθασε το 9%.



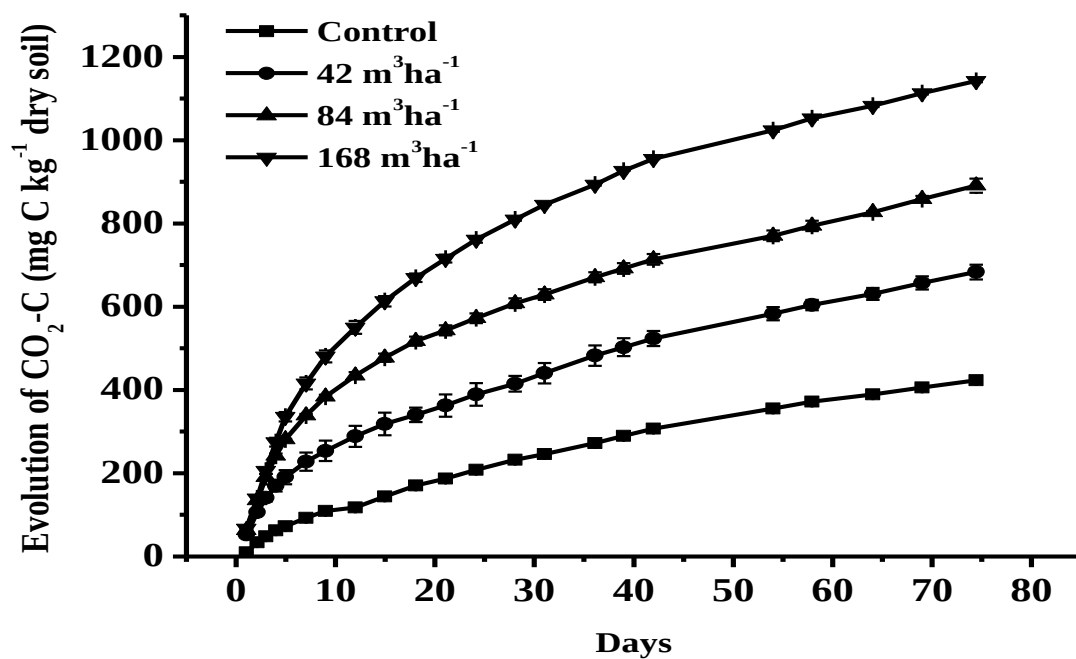
Σχήμα 1: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στη συγκέντρωση του SOM στο έδαφος.

3.1.2 Ανοργανοποίηση του οργανικού-C

Η αναπνευστική δραστηριότητα αποτελεί δείκτη της μικροβιακής δραστηριότητας, και ενδεικτική του ρυθμού με τον οποίο το SOM του εδάφους οξειδώνεται σε CO₂. Η προσθήκη των ΥΑΕ είχε ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση της αναπνευστικής δραστηριότητας κατά αναλογία με το ρυθμό εφαρμογής των ΥΑΕ στις δόσεις των 42 και 84 m³/ha (Σχήμα 2). Μικρότερη αύξηση ωστόσο παρατηρήθηκε κατά την αύξηση της δόσης εφαρμογής στα 168 m³/ha. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στη αύξηση των διαθέσιμων υποστρωμάτων C τα οποία είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση του πληθυσμού και της δραστηριότητας των ετερότροφων οργανισμών που οξειδώνουν το SOM. Με την πάροδο του χρόνου οι ρυθμοί οξείδωσης τείνουν να αποκτήσουν σταθερές τιμές, διατηρώντας όμως τις διαφορές μεταξύ των φορτίων εφαρμογής (Σχήμα 2). Η συνολική έκλυση CO₂-C κατά τη διάρκεια του παρούσας εργασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3 και τα ποσά αυτά είναι σε συμφωνία με την μείωση της συγκέντρωσης του SOM.



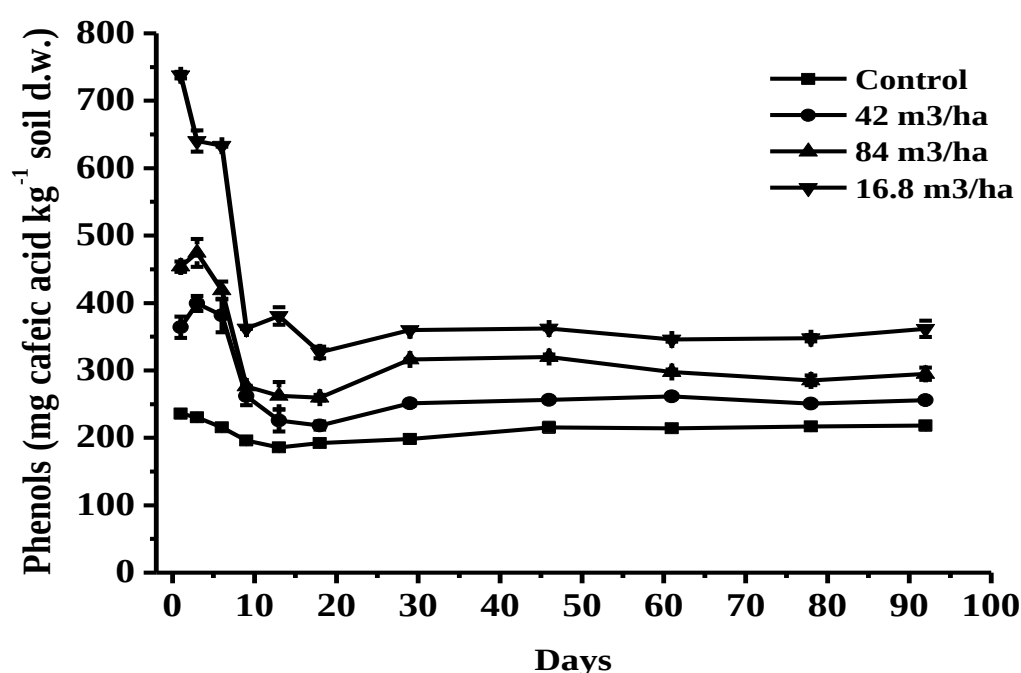
Σχήμα 2: Επίδραση του υδραυλικού φορτίου εφαρμογής ΥΑΕ στον ρυθμό έκλυσης $\text{CO}_2\text{-C}$ από το έδαφος.



Σχήμα 3: Επίδραση του υδραυλικού φορτίου εφαρμογής ΥΑΕ στην συσσωρευτική έκλυση $\text{CO}_2\text{-C}$ από το έδαφος.

3.1.3 Φαινόλες

Η μεταβολή της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων στο έδαφος για τα διαφορετικά φορτία εφαρμογής ΥΑΕ παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Παρατηρήθηκε μία ταχύτατη μείωση της συγκέντρωσης τους (60%) έως τη δέκατη τρίτη ημέρα του πειράματος. Ωστόσο, από τότε και έως την ολοκλήρωση της μελέτης η συγκέντρωση των φαινολών παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητες. Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος η συγκέντρωση των φαινολών στο έδαφος ήταν ανάλογη της δόσης εφαρμογής. Τα δεδομένα αυτά υποδεικνύουν το υψηλό δυναμικό του εδάφους για αφομοίωση φαινολών όπως έχει δειχθεί σε προηγούμενες εργασίες.

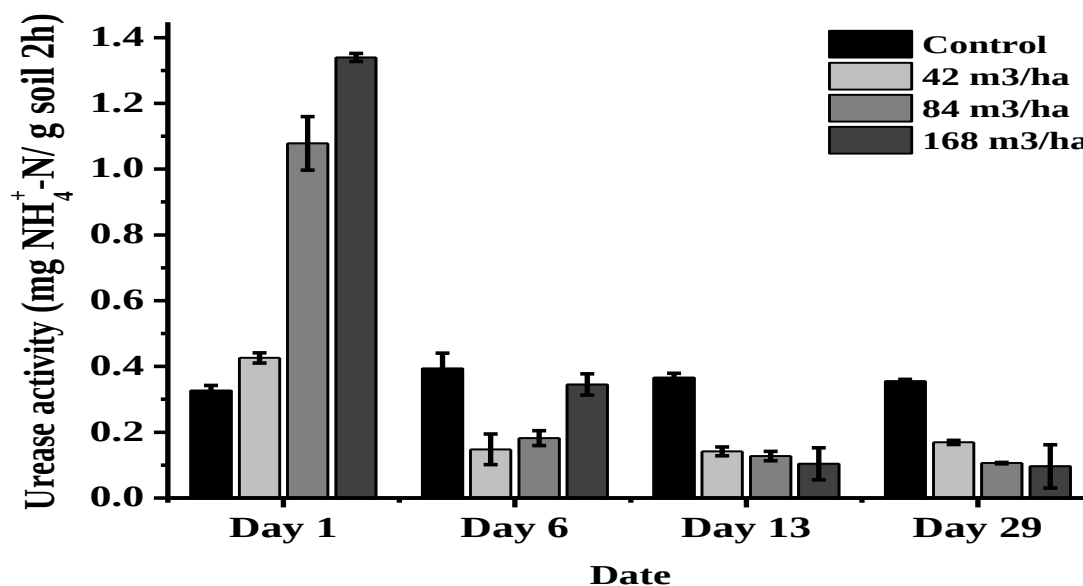


Σχήμα 4: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο έδαφος.

3.1.4 Ουρεάση (urease)

Η ουρεάση καταλύει την υδρόλυση της ουρίας σε CO_2 και NH_3^- . Στην παρούσα εργασία, λαμβάνοντας η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος, επηρέασε σημαντικά την ενζυμική ενεργότητα της ουρεάσης (Σχήμα 5). Αναλυτικότερα, στη 1^η δειγματοληψία, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην δραστηριότητα της ουρεάσης σε σχέση με το έδαφος που δεν είχε δεχθεί επίδραση ΥΑΕ κατά 30, 230, και 310% για τις δόσεις 42, 84 και 168 m^3/ha , αντίστοιχα. Ωστόσο, την 13^η ημέρα

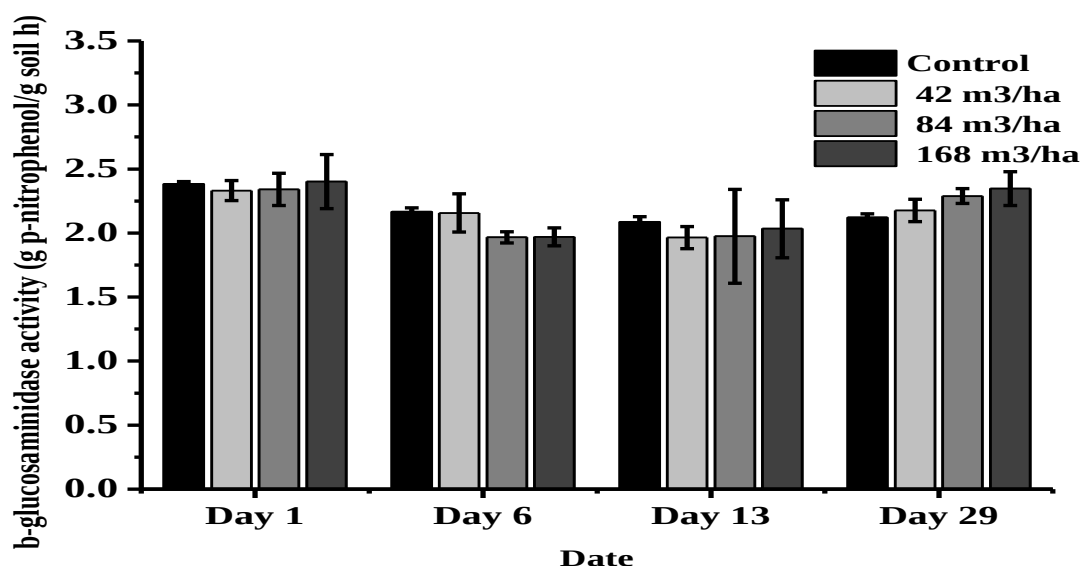
η ενεργότητα της ουρεάσης μειώθηκε σε επίπεδα χαμηλότερα από αυτά του εδάφους που δεν δέχθηκε επίδραση ΥΑΕ. Στο διάστημα αυτό δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στη δραστηριότητα της ουρεάσης μεταξύ των διαφορετικών δόσεων εφαρμογής.



Σχήμα 5: Επίδραση του υδραυλικού φορτίου ΥΑΕ στην ενεργότητα της ουρεάσης στο έδαφος.

3.1.5 β-γλουκοσαμινιδάση (β-glucosaminidase)

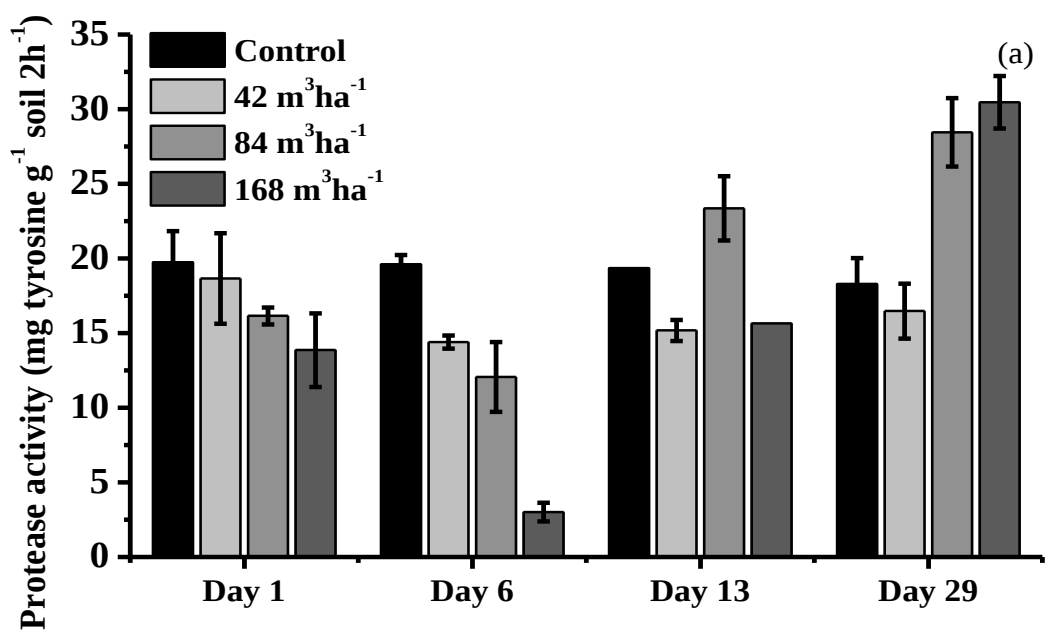
Η β-γλουκοσαμινιδάση ανήκει στην κατηγορία των χιτινολυτικών ενζύμων, τα οποία είναι υπεύθυνα τη μετατροπή της χιτίνης σε αμινο-σάκχαρα, συμβάλλοντας στην ανοργανοποίηση του οργανικού Ν στο έδαφος. Στην παρούσα εργασία η εφαρμογή ΥΑΕ ελάττωσε ελαφριά την ενεργότητα της β-γλουκοσαμινιδάσης στο έδαφος, ωστόσο αυτή η επίδραση περιορίστηκε με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στην ενεργότητα της β-γλουκοσαμινιδάσης.

3.1.6 Πρωτεάση (protease)

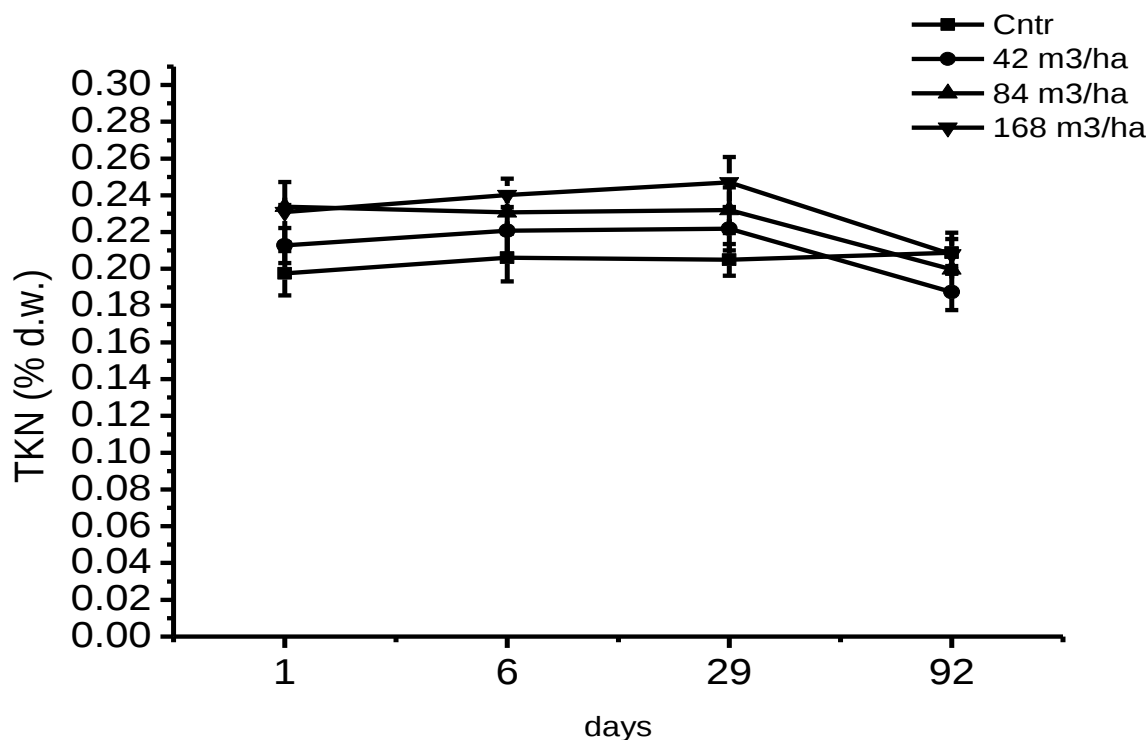
Οι πρωτεάσες καταλύουν την υδρόλυση των πρωτεϊνών σε πολυπεπτίδια, ολιγοπεπτίδια και αμινοξέα, διαδικασία η οποία καταλήγει σε ελευθέρωση NH_4^+ και πραγματοποιείται κατά την διεργασία ανοργανοποίησης. Αρχικά, η εφαρμογή ΥΑΕ μείωσε σημαντικά την ενεργότητα των πρωτεασών ανάλογα με την εφαρμοζόμενη δόση (Σχήμα 7). Οι ελάχιστες τιμές των δειγμάτων που δέχθηκαν χειρισμό με ΥΑΕ μετρήθηκαν 6 ημέρες μετά την εφαρμογή των αποβλήτων. Ειδικά στα δοχεία που δέχθηκαν την υψηλότερη δόση ΥΑΕ, η μείωση της τιμής ήταν της τάξεως του 85%, ενώ τις μικρότερες δόσεις των 42 και 84 m³/ha η μείωση ήταν 27 και 39% σε σχέση με το μάρτυρα. Μεταγενέστερα, η ενεργότητα των πρωτεασών ανέκαμψε και έφθασε υψηλότερες τιμές για τις επεμβάσεις που δέχθηκαν τις υψηλότερες δόσεις ΥΑΕ (Σχήμα 8). Την τελευταία δειγματοληψία η αύξηση στην ενεργότητα των πρωτεασών για τις εφαρμογές με 84 και 168 m³/h ήταν 56% και 67%, αντίστοιχα. Η ενζυμική δραστηριότητα της πρωτεάσης παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στη συγκέντρωση της πρωτεάσης στο έδαφος.

3.1.7 Ολικό Άζωτο κατά Kjeldahl (TKN)

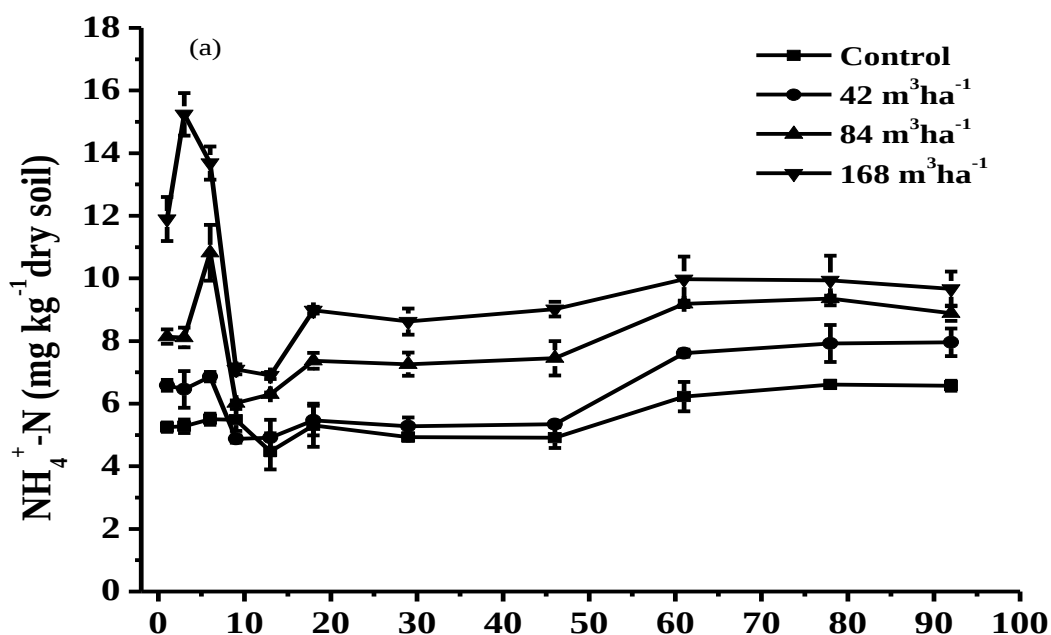
Η επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στο TKN του εδάφους, παρουσιάζεται στο Σχήμα 7. Η εφαρμογή ΥΑΕ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του περιεχομένου του εδάφους σε TKN. Κατά τη διάρκεια της εργασίας ωστόσο δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μεταβολή της συγκέντρωσης του TKN στις αρχικές δειγματοληψίες. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της ακινητοποίησης N που παρατηρήθηκε στις πρώτες εβδομάδες μετά την εφαρμογή των ΥΑΕ, όπως αναλύεται λεπτομερέστερα στις παραγράφους που ακολουθούν. Ωστόσο παρατηρήθηκε μία υποχώρηση των τιμών του TKN σε όλες τις επεμβάσεις που δέχθηκαν εφαρμογή ΥΑΕ στην τελευταία δειγματοληψία η οποία μπορεί να υποδηλώνει απώλειες λόγω απονιτροποίησης.



Σχήμα 8: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στη συγκέντρωση TKN στο έδαφος

3.1.8 Αμμωνιακό Άζωτο ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)

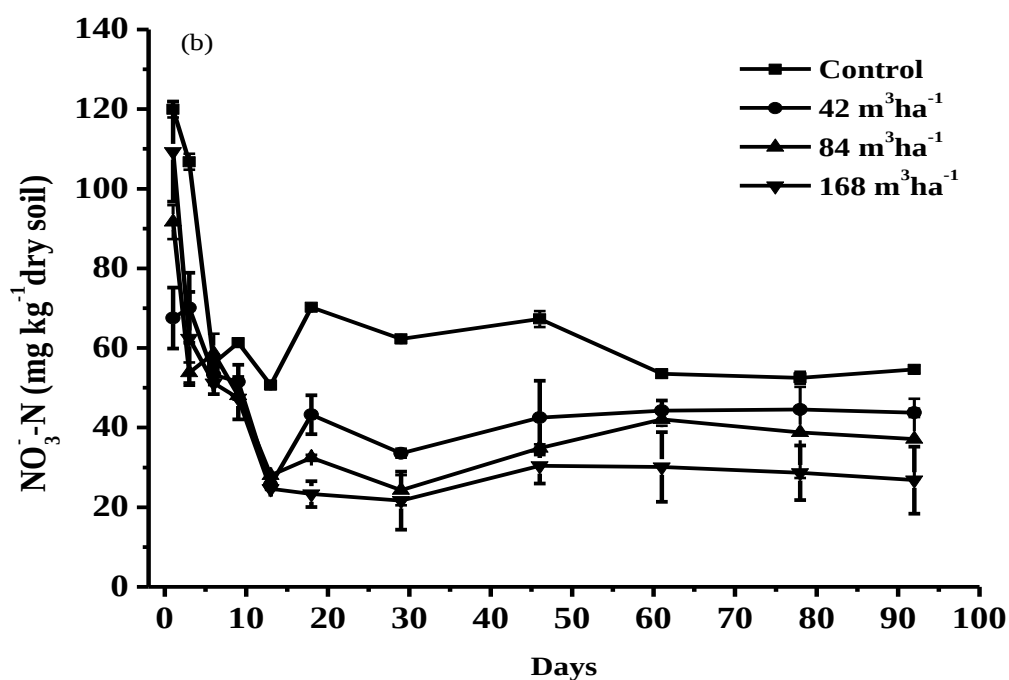
Η εφαρμογή ΥΑΕ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ στο έδαφος (Σχήμα 9). Όπως αναμενόταν, οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν ανάλογες της εφαρμοζόμενης δόσης σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Κατά τις πρώτες δειγματοληψίες, παρατηρήθηκε ταχύτερη αύξηση των συγκεντρώσεων του $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ στις δύο μεγαλύτερες δόσεις ΥΑΕ (84 και 168 m^3/ha), οι οποίες αντιστοιχούν σε χρονική διάρκεια λιγότερη της μιας εβδομάδας. Η επίδραση αυτή όπως προαναφέρθηκε είναι σε συμφωνία με την υψηλότερη ενεργότητα της ουρεάσης στις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν εφαρμογή ΥΑΕ. Κατά την δεύτερη εβδομάδα οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν ταχύτατα, φτάνοντας στην χαμηλότερη τιμή τους 13 ημέρες περίπου μετά την εφαρμογή των ΥΑΕ στο έδαφος. Στην συνέχεια και για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα που διήρκεσε το πείραμα, οι τιμές παρουσίασαν μικρή αύξηση, κυρίως προς το τέλος του πειράματος.



Σχήμα 9: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στη συγκέντρωση NH₄⁺-N στο έδαφος

3.1.9 Νιτρικό Άζωτο (NO₃⁻-N)

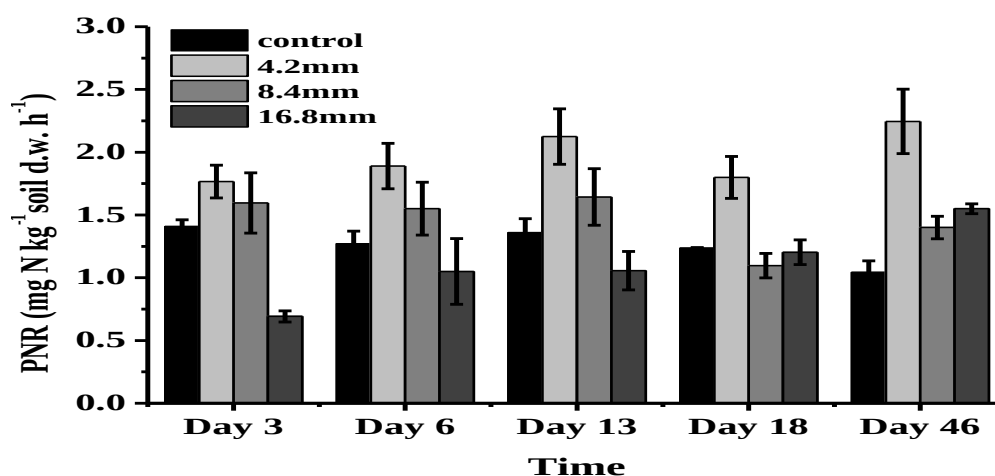
Η επίδραση των ΥΑΕ στη συγκέντρωση του NO₃⁻-N του εδάφους παρουσιάζεται στο Σχήμα 10. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις για όλες τις επεμβάσεις διαπιστώθηκαν την 1^η δειγματοληψία ενώ ακολούθησε μία γρήγορη πτώση της συγκέντρωσης τους (Σχήμα 10). Τα εδάφη με χειρισμό με ΥΑΕ διατήρησαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές NO₃⁻-N σε σχέση με το μάρτυρα και η συγκέντρωσή τους ήταν αντιστρόφως ανάλογη της δόσης εφαρμογής (Σχήμα 10). Οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάζονται 13 ημέρες μετά την εφαρμογή των ΥΑΕ. Στην συνέχεια και μέχρι την περάτωση του πειράματος, οι τιμές του NO₃⁻-N για τις δόσεις των 42 και 84 m³/ha αυξήθηκαν και προσέγγισαν αυτές του εδάφους που δεν είχε δεχθεί επίδραση με ΥΑΕ. Αντίθετα, στο έδαφος με μεγαλύτερη εφαρμογή (168 m³/ha) η συγκέντρωση των NO₃⁻-N δεν μεταβλήθηκε σημαντικά και παρέμεινε σε χαμηλότερα επίπεδα.



Σχήμα 10: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στη συγκέντρωση NO_3^- -N στο έδαφος

3.1.10 Δυναμικός Ρυθμός Νιτροποίησης (PNR)

Τα ευρήματα των σχετικών μετρήσεων έδειξαν χαμηλότερο PNR στην επέμβαση που δέχθηκε τη υψηλότερη δόση ΥΑΕ αμέσως μετά την εφαρμογή τους έως και την 13^η ημέρα. Μεταγενέστερα διαπιστώθηκε ανάκαμψη του PNR και ιδιαίτερα μετά από 46 ημέρες από την εφαρμογή ΥΑΕ παρουσιάστηκαν υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες του control (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στον δυναμικό ρυθμό νιτροποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Οργανική ουσία (SOM) και Ανοργανοποίηση Οργανικού-C

Η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας στο έδαφος αυξήθηκε άμεσα μετά την εφαρμογή του YAE το οποίο αποδίδεται στον εγκλωβισμό/προσρόφηση του κλάσματος των οργανικών, που περιέχονταν στο YAE, στα εδαφικά τεμαχίδια του εδάφους [18]. Πράγματι, το οργανικό υπόστρωμα που υπάρχει στα YAE προκάλεσε την αρχική αύξηση των συγκεντρώσεων SOM, γι αυτόν τον λόγο η αύξηση ήταν ανάλογη της περιεκτικότητας εκάστης δόσης σε YAE. Η παρατηρούμενη μείωση του SOM καταδεικνύει την παρουσία εύκολα διασπώμενου οργανικού-C ο οποίος πιθανότατα ενίσχυσε τους μικροβιακούς πληθυσμούς και την δραστηριότητά τους, προκαλώντας την αποδόμηση της οργανικής ουσίας [2,13]. Η παραπάνω υπόθεση ενισχύεται από τα αποτελέσματα που αφορούν το ποσού του εκλυόμενου CO₂, το οποίο ήταν συσχετιζόμενο με την παρατηρούμενη μείωση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Από την 29^η ημέρα όμως, και έως το τέλος του πειράματος η τιμή της οργανικής ουσίας στο έδαφος παρέμεινε σχεδόν σταθερή υποδηλώνοντας την μείωση των εύκολα αποδομήσιμων οργανικών ουσιών και την παραμονή στο έδαφος των ανθεκτικών στην αποδόμηση οργανικών ενώσεων, προερχόμενων από την εφαρμογή των YAE. Ως αποτέλεσμα, μία αύξηση περίπου 9% παρατηρήθηκε στο έδαφος με την υψηλότερη δόση μετά το πέρας του πειράματος, καταδεικνύοντας τη σημασία των YAE στην αύξηση της οργανικής ουσίας στο έδαφος. Ωστόσο, αυτό δεν παρατηρήθηκε στις μικρότερες δόσεις και πιθανότατα μπορεί να εκληφθεί ως μια έμμεση απόδειξη της ανοργανοποίησης της οργανικής ουσίας που προϋπήρχε στο έδαφος (priming effect) [20].

Η αναπνευστική δραστηριότητα αποτελεί δείκτη της μικροβιακής δραστηριότητας, και ενδεικτική του ρυθμού με τον οποίο το SOM του εδάφους οξειδώνεται σε CO₂. Η προσθήκη των YAE είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναπνευστικής δραστηριότητας κατά αναλογία με το ρυθμό εφαρμογής των YAE (Σχήμα 2). Η επίδραση αυτή αποδίδεται στη αύξηση των διαθέσιμων υποστρωμάτων C τα οποία είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση του πληθυσμού και της δραστηριότητας των ετερότροφων οργανισμών που οξειδώνουν το SOM. Με την πάροδο του χρόνου οι ρυθμοί οξείδωσης τείνουν να αποκτήσουν σταθερές τιμές, διατηρώντας όμως τις διαφορές μεταξύ των φορτίων εφαρμογής (Σχήμα 3).

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν τόσο από την συγκέντρωση του SOM όσο και από την έκλυση CO₂-C είναι σε απόλυτη συμφωνία, ενώ παράλληλα υποδεικνύουν την έλλειψη τοξικής επίδρασης των YAE στο έδαφος τουλάχιστον στα υδραυλικά φορτία που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία. Τα αποτελέσματα αυτά είναι επίσης σε συμφωνία με αυτά προηγούμενων εργασιών [4]. Η μη ανάλογη αύξηση της έκλυσης CO₂-C στην μεγαλύτερη εφαρμογή

αποδίδεται κυρίων σε θέματα που έχουν να κάνουν με θέματα που σχετίζονται με την πρόσβαση των μικροοργανισμών στο οργανικό υπόστρωμα και αποτελεί συνήθως επίδραση με την αύξηση του ρυθμού εφαρμογής οργανικού υποστρώματος.

4.2 Φαινόλες

Σε ότι αφορά στην συγκέντρωση των φαινολών, διαπιστώθηκε μεγάλη μείωση και μετά από 13 ημέρες οι τιμές έφτασαν σε σταθερά επίπεδα μέχρι το τέλος της μελέτης. Η μείωση αυτή υποδηλώνει υψηλό ρυθμό αποδόμησης φαινολών στο έδαφος και άρα καταλληλότητα των εδαφικών συστημάτων ως μέσου αποτοξικοποίησης των ΥΑΕ, αλλά και της ωφέλιμης επαναχρησιμοποίησης τους μέσω της ανακύκλωσης θρεπτικών στοιχείων.

Η μείωση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων αποδίδεται στην μικροβιακή αποδόμηση, στον πολυμερισμό σε ανθεκτικές πολυφαινολικές ενώσεις μεγάλης μοριακής μάζας και στην ακόλουθη απορρόφησή τους από τα σωματίδια του εδάφους, καθώς επίσης και στην ενσωμάτωσή τους στην οργανική ύλη του εδάφους [9,10]. Επιπλέον, αντίστοιχες εργασίες έχουν δείξει ότι εδάφη με μεγάλα ποσοστά αργίλου, όπως το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την μελέτη, χαρακτηρίζονται από υψηλό δυναμικό απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων. Η μείωση αυτή αποδίδεται κυρίως σε διεργασίες απορρόφησης-οξειδωσης και σχετίζονται με το περιεχόμενο του εδάφους σε άργιλο και τα οξείδια μετάλλων που βρίσκονται σε αυτό [9]. Σχετικά με την σταθεροποίηση της συγκέντρωσης των φαινολών στο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του πειράματος αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερο ανθεκτικών φαινολικών ενώσεων στο έδαφος.

Οι Sierra et al. (2007) περιέγραψαν την μείωση της συγκέντρωσης φαινολών στο έδαφος ως κινητική αντίδραση 1^{ης} τάξης, με τιμές της σταθεράς (k) να μεταβάλλονται στο εύρος -0.014 έως -0.018 days⁻¹. Οι προαναφερόμενες τιμές της σταθεράς (k) αντιστοιχούν σε 15 ως 32 days. Σχετικά με τη συνεισφορά της εξάχνωσης στην απομάκρυνση των φαινολών από το έδαφος, παρόλο που δεν πραγματοποιήθηκε άμεση μέτρησή τους, θεωρείται ότι δεν είχε σημαντική συνεισφορά. Οι Rana et al. (2003) προσδιόρισαν τις απώλειες φαινολών λόγω εξάχνωσης, από έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή ΥΑΕ, σε ποσοστό μικρότερο από 0,1%.

4.3 Ενζυμική δραστηριότητα

Στην παρούσα εργασία, αρχικά παρατηρήθηκε μια άμεση αύξηση της δραστηριότητας της ουρεάσης ως αποτέλεσμα της εφαρμογής των ΥΑΕ στο έδαφος, σε επίπεδα ανάλογα της δόσης εφαρμογής, και ακολούθησε μία πτώση σε τιμές χαμηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν στο μάρτυρα. Η υψηλότερη ενεργότητα της ουρεάσης μπορεί είναι σε συμφωνία με την αύξηση της συγκέντρωσης $\text{NH}_4^+\text{-N}$ αμέσως μετά την εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι αυξημένη αφομοίωση ανόργανου Ν από του μικροοργανισμούς προκαλεί μείωση της δραστηριότητας της ουρεάσης, το οποίο πιθανόν να συνέβη στην παρούσα εργασία [26]. Αρνητική επίδραση των φαινολών στην δραστηριότητα της ουρεάσης έχει αναφερθεί, ωστόσο αυτό δεν επιβεβαιώνεται από τη στατιστική συσχέτιση μεταξύ αυτών των παραμέτρων στην παρούσα εργασία [12].

Στην παρούσα εργασία η εφαρμογή του ΥΑΕ ελάττωσε ελαφριά την ενεργότητα της β-γλουκοσαμινιδάσης στο έδαφος, ωστόσο αυτή η επίδραση περιορίστηκε με την πάροδο του χρόνου και στην τελευταία δειγματοληψία, 29 ημέρες από την εφαρμογή των ΥΑΕ διαπιστώθηκε μία αντίθετη επίδραση με τις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν την επίδραση 84 και 168 m^3/ha να παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα (Σχήμα 6). Η επίδραση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία εύκολα αποδομήσιμων οργανικών ενώσεων στις μεγαλύτερες δόσεις ΥΑΕ που είχαν ως αποτέλεσμα την καθυστέρηση της αποδόμησης ανθεκτικών οργανικών ενώσεων και η αύξηση της ενεργότητας της β-γλουκοσαμινιδάσης έγινε δυνατή μετά από την εξάντληση τους. Η υπόθεση αυτή είναι συμβατή με το πρότυπο εξάντλησης του SOM καθώς και με το ρυθμό αναπνοής (Σχήματα 1 και 3). Τέλος, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [13], η αύξηση της β – γλουκοσαμινιδάσης δραστηριότητας συμβάλει στην μείωση των φαινολικών ενώσεων, συσχετισμός που δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα εργασία.

Μείωση στη δραστηριότητα της πρωτεάσης παρατηρήθηκε άμεσα μετά την εφαρμογή του ΥΑΕ, το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στην αύξηση του εύκολα αποδομήσιμου οργανικού ενώσεων και στην ταυτόχρονη ανεπάρκεια σε ανόργανο Ν στο έδαφος. Υπό αυτές τις συνθήκες έχει παρατηρηθεί μείωση της ενεργότητας της πρωτεάσης αποδιδόμενη στην αλλαγή του μηχανισμού αφομοίωσης του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ από τους μικροοργανισμούς [27]. Έτσι, η βαθμιαία ελάττωση της εύκολα αποδομήσιμης οργανικής ουσίας πιθανόν να σχετίζεται με την ανάκαμψη της πρωτεάσης στο έδαφος.

4.4 Ολικό, Αμμωνιακό και Νιτρικό N (TKN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$)

Γενικά, η συγκέντρωση του TKN δεν ακολούθησε πρότυπο ανάλογο με αυτό της οργανικής ουσίας υποδηλώνοντας ότι οι κύκλοι του C και του N δεν ήταν συζευγμένοι και η επίδραση αυτή αποδίδεται στην επίδραση του τύπου του εδάφους και στην εφαρμογή ΥΑΕ

Σχετικά με το γίνεσθαι του παραγόμενου $\text{NH}_4^+\text{-N}$, γενικά αυτό μέσα στο εδαφικό περιβάλλον είναι δυνατόν να υποστεί οξείδωση, να εξαχνωθεί, να προσροφηθεί στα εδαφικά τεμαχίδια και να ακινητοποιηθεί στην οργανική ουσία (είτε δια της αφομοίωσης από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς είτε σχηματίζοντας σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις). Στην παρούσα εργασία, λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ στο έδαφος, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αρχική αύξηση οφείλεται στην αυξημένη ενεργότητα του ενζύμου ουρεάση, ενώ η ακόλουθη μείωση τους αποδίδεται στην ακινητοποίηση από τους μικροοργανισμούς του εδάφους που αυξήθηκαν ως ακόλουθο της προσθήκης οργανικών υποστρωμάτων. Η μικρή ανάκαμψη της συγκέντρωσης του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ μετά την 48η ημέρα υποδηλώνει ότι η επίδραση αυτή τουλάχιστον μερικώς είχε υποχωρήσει. Στην ακινητοποίηση N από τους ταχύτατα αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς αποδίδεται και η μείωση της συγκέντρωσης $\text{NO}_3^-\text{-N}$ που παρατηρήθηκε τις πρώτες ημέρες μετά την εφαρμογή ΥΑΕ. Ανάλογη επίδραση έχει αναφερθεί και από τους Sierra et al. (2007) σε έδαφος που δέχθηκε φορτία εφαρμογής ΥΑΕ ως και $380 \text{ m}^3/\text{ha}$.

4.5 Δυναμικός Ρυθμός Νιτροποίησης (PNR)

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον δυναμικό ρυθμό νιτροποίησης επίσης συνηγορούν στην επικράτηση φαινομένων ακινητοποίησης N. Ο χαμηλότερος PNR στην 1^η δειγματοληψία στη μεταχείριση που δέχθηκε την υψηλότερη εφαρμογή ΥΑΕ υποδεικνύει την επίδραση ανάλογων φαινομένων και όχι μία τοξική επίδραση των φαινολών στη διεργασία της οξείδωσης της αμμωνίας. Ακόμη η ανάκαμψη του PNR σε ρυθμούς μεγαλύτερους των αντίστοιχων του control υποδεικνύει παρέχει πρόσθετη υποστήριξη στην υπόθεση αυτή. Ωστόσο, παρά την αύξηση του PNR στις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν εφαρμογή ΥΑΕ δεν διαπιστώθηκε ανάλογη μεταβολή στην συγκέντρωση $\text{NO}_3^-\text{-N}$ στο έδαφος. Η επίδραση μπορεί πιθανότατα να εξηγηθεί με αυξημένους ρυθμούς απονιτροποίησης που πράγματι οι εδαφικές συνθήκες ευνοούν. Η υπόθεση αυτή είναι σύμφωνη με την αύξηση του αριθμού των γονιδίων που συνδέονται με την απονιτροποίηση (τα δεδομένα αυτά δεν παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας υποδεικνύουν ότι η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος σε δόσεις ως 168 m³/ha αποτελεί αξιόλογη πρακτική για την διαχείριση ΥΑΕ. Διαπιστώθηκε υψηλό δυναμικό του εδάφους για αφομοίωση οργανικού-C και φαινολών. Ωστόσο ένα σημαντικό θέμα που διαπιστώθηκε αποτελεί η διαθεσιμότητα N και οι απώλειες N λόγω απονιτροποίησης που ενδέχεται να οδηγήσουν σε μειωμένες αποδόσεις των καλλιεργειών. Πρόσθετες εργασίες απαιτούνται προκειμένου να βελτιώσουμε την διαθεσιμότητα N αλλά και να κατανοήσουμε περισσότερο τους μηχανισμούς που ευθύνονται για την απομάκρυνση φαινολών. Ακόμη, μακροχρόνια πειράματα απαιτούνται ώστε να προσδιορίσουμε τις πιθανές επιπτώσεις των ΥΑΕ στην δομή και λειτουργία των εδαφών και να καθορίσουμε με ακρίβεια τις μέγιστες δόσεις με βάση τα χαρακτηριστικά του εδάφους και τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ali Mekki, Abdelhafidh Dhouib, Sami Sayadi (2005): Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters
- [2] Anna Piotrowska, Giuseppina Iamarino, Maria Antonietta Rao, Liliana Gianfreda, (2005): Short-term effects of olive mill waste water on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil
- [3] I.E. Kapellakis, N.V. Paranychianakis, K.P. Tsagarakis, A.N. Angelakis: Potential use of land treatment systems as a practice for olive mill wastewater management
- [4] Jordi Sierra, Esther Marti, M. Antonia Garau, Robert Cruanas, (2007): Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewaters: Field experiment
- [5] Francisco Cabrera, Piedad Martin-Olmedo, Rafael Lopez, Jose Manuel Murillo, (2004): Nitrogen mineralization in soils amended with composted olive mill sludge
- [6] M. Belaqqiz, E.K. Lakhal, H.D. Mbouobda, I.E. Hadrami (2008): Land spreading of olive mill wastewater: Effect on maize (zea mays) crop
- [7] Manuel Jimenez Aguilar (2009): Olive oil mill wastewater for soil nitrogen and carbon conservation
- [8] Dimitrios Georgios Karpouzas, Constantina Rousidou, Kalliope Papadopoulou, Fotios Bekris, Georgios I. Zervakis, Brajesh K. Singh, Constantinos Ehaliotis (2009): Effect of continuous olive mill wastewater application, in the presence and absence of nitrogen fertilization, on the structure of rhizosphere -soil fungal communities
- [9] Constantina Rousidou, Kalliope Papadopoulou, Georgios Zervakis, Brajesh Kumar Singh, Constantinos Ehaliotis, Dimitrios Georgios Karpouzas (2009) : Repeated application of diluted olive mill wastewaters induces changes in the structure of the soil microbial community
- [10] K. Chartzoulakis, G. Psarras, M. Moutsopoulou, E. Stefanoudaki (2010): Application of olive mill wastewater to a Cretan olive orchard: Effects on soil properties, plant performance and the environment
- [11] Reed et al. (1995): Use of olive mill wastewater as an organic amendment for *Mentha spicata* L.
- [12] Anna Piotrowska, Maria Antonietta Rao, Riccardo Scotti, Liliana Gianfreda, (2010): Changes in soil chemical and biochemical properties following amending with crude and dephenolized olive mill waste water

- [13] Bonari, A.R. Cicalini, F. Santori, (1993): Rhizosphere dynamics during phytoremediation of olive mill wastewater
- [14] D. Moraetis, F.E. Stamati, N.P. Nikolaidis, N. Kalogerakis, (2011): Olive mill wastewater irrigation of maize: Impacts on soil and groundwater
- [15] Ordonez et al., (1999): Evaluation of the maturity of organic waste composts
- [16] Sierra J., Esther Marti, M. Antonia Garau, Robert Cruanas (2007): Effects of the agronomic use oil mill waste water : Field experiment.
- [17] Saviozzi A., Levi-Minzi R., Riffadi R., Lupetti A., Effetti dello spandimento do acque di vegetazione sul terreno agrario. *Agrochimica* 35, 135,148.
- [18]Tzanakakis, V.E., Paranychianakis, N.V., Angelakis, A.N., 2007. Nutrient removal and biomass production in land treatment systems receiving domestic effluent. *Ecological Engineering* in press.
- [19] Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel D.H. (2003), "Wastewater Engineering, Treatment & Reuse ", Fourth Edition, McGraw Hill, USA
- [20] Cabrera, F, Lopez, R.,Martinez-Bortiu, A, Dupuy de Lomeb, E, and J.M. Murillo (1996). Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. *Internutional Biodeterioration & Biodegradation* (1996) 215.-225
- [21] Mpalatsouras G. (1999): Η Ελαιουργεία, Αθήνα
- [22]Ποντίκης Κ., (2000): Ειδική δενδροκομία ελαιοκομία (τόμος 3), εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.
- [23]Αγγελάκης Α.Ν. –Tchobanoglous G .(1995): Υγρά απόβλητα.
- [24] Χριστοφορίδου Σ. (2001): Μελέτη φασμάτων NMR μιας και δύο διαστάσεων προτύπων πολυφαινολών. Μια πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο. Μεταπτυχιακή διατριβή. Ηράκλειο Κρήτης
- [25] M.Kemal Unal,(1994) Total polyphenols, O-diphenols and phenolic acids in olive pomace and olive vegetation wate. *Science and Techniques* (1994), No.51, p.34-
- [26] Knupp, G., Rucker, G.,. Ramos-Cormenzana, A., Garrido Hoyos, S, Neugebauer, M, and T. Ossenkop (1996). Problems of Indentifying Phenolic Compounds During the Microdial Degradation of Olive Mill Wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Pp. 277-282

- [27] Hadrami et al. M., Ammar, E., Nasri, M. and K. Medhioud,. (2004). Isolation of a yeast, *Trichosporon cutaneum*, able to use low molecular weight phenolic compounds: application to olive mill waste water treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 869-878.
- [28] López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, Á., and Peña, D. (2011). Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbutylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal of Soil Sediments*, 11, 771-782.
- [29] Bodini, S. F., Cicalini, A. R., and Santori, F. (2011). Rhizosphere dynamics during phytoremediation of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 102(6), 4383-4389.
- [30] Di Giovacchino, Benítez, E., and Nogales, R. (2002). Regulation of extracellular protease activity in soil in response to different sources and concentrations of nitrogen and carbon. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(12), 3040-3048.