



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ:
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΩΝ**



ΠΕΤΡΟΣ ΓΙΑΝΝΑΚΙΔΗΣ

Χανιά, Ιούλιος 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον κ. Νικολαΐδη Νικόλαο για την παραχώρηση του εργαστηριακού του χώρου, όπου πραγματοποιήθηκε η εργασία αυτή. Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται στην κ. Σταμάτη Φωτεινή για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε σχετικά με τις μεθοδολογίες που πραγματοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. στον τομέα αυτό.

Επίσης τον κ. Παρανυχιανάκη Νικόλαο, για την παρακολούθηση, την άριστη συνεργασία και τον πολύτιμο χρόνο που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της εργασίας και κυρίως γιατί μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα .

Τέλος ,θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, την κ. Βενιέρη Δανάη, καθώς και την κ. Τσουχλαράκη Ανδρονίκη για την συμμετοχή, την ανάγνωση αλλά και την αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία διερεύνησε την εφαρμογή υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (ΥΑΕ) ως πιθανή πρακτική διαχείρισης τους. Τα πλεονεκτήματα της πρακτικής αυτής αφορούν το χαμηλό κόστος και την ανακύκλωση θρεπτικών στοιχείων και νερού. Συγκεκριμένα για το θέμα αυτό, αναλύθηκε αριθμός δειγμάτων που περιλάμβανε σειρές εδάφους που δέχθηκαν ΥΑΕ χωρίς αραίωση και με 50% αραίωση με νερό καθώς επίσης και controls. Η εφαρμογή ΥΑΕ πραγματοποιούνταν ανά εβδομάδα και διήρκεσε 3 μήνες. Οι παράμετροι που παρακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος περιελάμβαναν τις ακόλουθες παραμέτρους: PH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$), την οξειδωμένη μορφή του αζώτου δηλαδή τα νιτρικά ($\text{NO}_3\text{-N}$), ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN) και ολικές φαινόλες. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν υψηλό δυναμικό του εδάφους για απομάκρυνση/αφομοίωση φαινολών οι οποίες διατηρήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Όσο αφορά το N, παρατηρήθηκε ταχύτατη μετατροπή του οργανικού-N σε $\text{NH}_4\text{-N}$ το οποίο επίσης οξειδώθηκε σε $\text{NO}_3\text{-N}$. Παρά την ταχύτατη οξείδωση των N-ενώσεων σε NO_3 δεν διαπιστώθηκε συσσώρευση τους στο έδαφος. Το γεγονός αυτό πιθανότατα εξηγείται από υψηλούς ρυθμούς απονιτροποίησης και/ή την εξάχνωση $\text{NH}_4\text{-N}$.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Επιπτώσεις (details)	1
1.3 Παραγωγή του ελαιολάδου και τύποι ελαιουργείων	3
1.4 Σύνθεση Υγρών Αποβλήτων των Ελαιουργείων	5
1.5 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων ελαιοτριβείου	6
1.6 Διαχείριση ΥΑΕ με εφαρμογή στο έδαφος	18
1.7 Η Ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία για τα Ελαιοτριβεία	21
1.8 Προοπτικές.....	24
1.9 Αντικείμενα πειράματος	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:	25
2.1 Υλικά και μέθοδοι.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	31
3.1 Σύσταση Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων	31
3.2 Αποτελέσματα από Αναλύσεις Εδάφους	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	43

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΑ

Πίνακας 1. Σύνθεση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων (σε mg/L, το PH δεν έχει μονάδες, η EC είναι σε dS/m). Στην παρένθεση αναγράφεται το SD..... 6

Πίνακας 2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους που πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή YAE. 25

Πίνακας 3. Σύσταση υγρών αποβλήτων, που περιλαμβάνει την μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), του διαλυμένου χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (dissolved-COD), του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), καθώς και των ολικών φαινόλων. 31

Σχήμα 1. Μεταβολή του pH στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες YAE. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση. 33

Σχήμα 2. Μεταβολή της EC στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες YAE. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση. 34

Σχήμα 3. Μεταβολή του TKN στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες YAE. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση. 35

Σχήμα 4. Μεταβολή τωναμμωνιακών στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες YAE. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση..... 36

Σχήμα 5. Μεταβολή των αμμωνιακών στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες YAE. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση..... 37

Σχήμα 6. Μεταβολή των αμμωνιακών στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες YAE. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση..... 39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε κοινωνικό αλλά και επιστημονικό επίπεδο παρουσιάζει η διαχείριση υγρών αποβλήτων από ελαιουργεία. Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων αποτελούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα ρύπανσης κυρίως στις Μεσογειακές χώρες που χαρακτηρίζονται άλλωστε ως η κύρια πηγή παραγωγής ελαιολάδου στον κόσμο. Το πρόβλημα έγινε οξύτερο τα τελευταία χρόνια 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.
- Ο μεγαλύτερος αριθμός εκτάσεων ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη παραγωγή ελαιολάδου, οδηγεί ταυτόχρονα στην αύξηση των υγρών αποβλήτων
- Η μείωση των βροχοπτώσεων συμβάλλει στην δημιουργία δυσοσμίας καθώς και στην ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα απόβλητα μετά από κάποια επεξεργασία οδηγούνται σε ρεύματα και με την βοήθεια της βροχής καταλήγουν στην θάλασσα. Οπότε με την μείωση των βροχοπτώσεων τα υγρά απόβλητα λιμνάζουν στα ρεύματα, δεν καταλήγουν στην θάλασσα και δημιουργούνται στερεά ανθυγιεινά κατάλοιπα.
- Ο μεγάλος αριθμός μικρής δυναμικότητας ελαιουργείων καθιστά δύσκολη την συλλογή όλων των υγρών αποβλήτων σε μια κεντρική μονάδα επεξεργασίας για την κατάλληλη διαχείριση τους.

1.2 Επιπτώσεις (details)

Τα ΥΑΕ συνίστανται από το υδατικό κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου και από το νερό που χρησιμοποιείται στις διάφορες φάσεις παραγωγής του λαδιού στο ελαιουργείο. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα υδατικό φυτικό εκχύλισμα, που περιέχει μία σειρά από ουσίες όπως σάκχαρα, αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, πολυφαινόλες και υπολείμματα ελαίου.

Η άμεση επίπτωση των ΥΑΕ στο περιβάλλον είναι η αισθητική υποβάθμιση που προκαλεί και η οποία οφείλεται στην έντονη οσμή του και στο σκούρο χρώμα του. Παράλληλα, εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης σε θρεπτικά που περιέχει, είναι πιθανόν να δημιουργήσει ευτροφικά

φαινόμενα σε περιπτώσεις που καταλήγει σε αποδέκτες με μικρή ανακυκλοφορία νερών (κλειστούς θαλάσσιους κόλπους, λίμνες κ.τ.λ). Από τα συστατικά που περιέχονται στον κατσίγαρο, οι φαινόλες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι προσδίδουν στα απόβλητα τοξικές ιδιότητες έναντι των φυτών, ενώ μπορεί να θεωρηθούν υπεύθυνες για τη συντήρηση της ποιότητας του λαδιού στο χρόνο (χαμηλή οξύτητα) ως φυσικό συντηρητικό. Επειδή η παραγωγή του ελαιολάδου είναι μία φυσική διαδικασία, πρέπει να σημειωθεί ότι ο κατσίγαρος δεν περιέχει άλλες ουσίες που είναι ιδιαίτερα τοξικές, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι συνθετικές οργανικές ενώσεις.

Το υψηλό οργανικό φορτίο των ΥΑΕ σε συνάρτηση με την παρουσία των πολυφαινολών δεν επιτρέπει την απευθείας διάθεση του στο περιβάλλον, αλλά καθιστά αναγκαία την πρότερη επεξεργασία του. Γενικά τα υγρά λύματα των ελαιοτριβείων:

- Μπορούν να «ταξιδεύουν» μέχρι και 10 χιλιόμετρα και να ρυπαίνουν ακτές, υπόγεια και επιφανειακά νερά.
- Δημιουργούν οχλήσεις στις τοπικές κοινωνίες ,καθώς δημιουργούν προβλήματα δυσοσμίας,
- Συνδέονται με την ανάπτυξη τοξικοτήτων στα φυτά, στους μικροοργανισμούς του εδάφους,και στους υδρόβιους οργανισμούς (λόγω των φαινολών που περιέχουν),
- Πολύ υψηλό οργανικό φορτίο που έχει σαν αποτέλεσμα την άμεση κατανάλωση του διαθέσιμου οξυγόνου (ανοξικές συνθήκες),
- Όξινο pH (3-5,9) και υψηλή περιεκτικότητα ολικών στερεών.

Σε περιοχές λοιπόν που έχουμε ύπαρξη ελαιοτριβείων διαπιστώνουμε ότι λόγω των απορριμμάτων από τις συγκριμένες ελαιοουργικές μονάδες το έδαφος έχει ρυπανθεί σε μεγάλο βαθμό. Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης καθώς ανήκουν στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων και για το λόγο αυτό η διαχείρισή τους έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος των επιστημόνων, των τοπικών και κρατικών αρχών αλλά και των τοπικών κοινωνιών. Το μικρό χρονικά διάστημα της ελαιοκομικής περιόδου (3 μήνες περίπου) σε συνάρτηση με το μεγάλο φορτίο αποβλήτων που παράγεται, καθιστά δύσκολη την διαχείρισή τους.

1.3 Παραγωγή του ελαιολάδου και τύποι ελαιουργείων

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 ελαιόκαρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων, που είναι γνωστά ως "λιοζούμι", "κατσίγαρος" ή "μούργα.

Η ετήσια παραγωγή ελαιοκάρπου στην χώρα μας είναι περίπου 1800 χιλ. τόνοι (εκ των οποίων 10% για επιτραπέζια χρήση).Οι ποσότητες αυτές του ελαιοκάρπου επεξεργάζονται σε 3500 ελαιοτριβεία, από τα οποία παράγονται 1.500.000 τόνοι απόβλητα το χρόνο. Επίσης πρέπει να επισημάνουμε ότι από 100 κιλά ελαιόκαρπο παράγονται 42 κιλά φυτικά υγρά, και ένα κυβικό μέτρο υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων αντιστοιχεί σε 100 – 200 κυβικά μέτρα αστικών λυμάτων.Ο καρπός της ελιάς (ελαιοκάρπος) είναι δρύπη, και αποτελείται από το περικάρπιο και το ενδοκάρπιο. Το περικάρπιο αποτελείται από δύο τμήματα, την επιδερμίδα και το μεσοκάρπιο το οποίο αποτελεί το 65-83% του νωπού βάρους του καρπού. Κατά την ωρίμανση του καρπού η επιδερμίδα μετατρέπεται από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο μαύρο χρώμα.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.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. Το 96-98% του λαδιού στον ελαιόκαρπο συγκεντρώνεται στο περικάρπιο (Ποντίκης, Α.Κ., 2000).Στην συνέχεια, αφού οι ελιές ζυγιστούν και τοποθετηθούν στη χοάνη υποδοχής, περνάνε από το αποφυλλωτήριο όπου αφαιρούνται φύλλα και άλλες ξένες ύλες τα οποία μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα του ελαιολάδου και να φθείρουν τα μηχανήματα. Έπειτα, στο πλυντήριο γίνεται το πλύσιμο του ελαιοκάρπου και η απομάκρυνση όλων των ξένων υλών που δεν απομακρύνθηκαν στο αποφυλλωτήριο π.χ. χώμα προσκολλημένο στο καρπό. Τέλος, μετά το πλύσιμο των ελαιών ακολουθεί το στάδιο του σπαστήρα – μαλακτήρα, για την άλεση των ποσοτήτων του ελαιόκαρπου. Με την άλεση ο ελαιόκαρπος μετατρέπεται σε ομοιογενή πούλπα και επιτυγχάνεται η αποδιοργάνωση των ιστών

του μεσοκαρπίου, το σπάσιμο των χυμοτοπίων που περιέχουν τα σταγονίδια του λαδιού, η συσσωμάτωση των σταγονιδίων σε μεγάλες σταγόνες λαδιού ώστε να γίνει πιο εύκολος στη συνέχεια ο διαχωρισμός του. Στο μαλακτήρα γίνεται η μάλαξη της πούλπας και τα σταγονίδια του λαδιού που είχαν αρχίσει να δημιουργούνται με την άλεση στο σπαστήρα γίνονται ακόμα μεγαλύτερα. Η μάλαξη γίνεται πιο αποτελεσματική όταν η ελαιομάζα θερμανθεί μέχρι 30-35C.

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 (δυφασικά ελαιοτριβεία).

Εκτός από 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 (Petrakis, 2006), διαφέρουν και όσο αναφορά τη σύσταση και τον όγκο των παραγόμενων παραπροϊόντων. Στις παραγράφους που ακολουθούν επιχειρείται μία συνοπτική παρουσίαση των τεχνολογιών παραγωγής ελαιολάδου.

Κλασική μέθοδος

Στη παραδοσιακή μέθοδο εξαγωγής του ελαιολάδου, η ελαιομάζα τοποθετείται σε ελαιόπανα και οδηγείται στο υδραυλικό πιεστήριο. Εκεί με την άσκηση πίεσης γίνεται ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση. Η υγρή φάση που διέρχεται μέσα από τα ελαιόπανα οδηγείται στο διαχωριστήρα όπου γίνεται η παραλαβή του ελαιολάδου. Η παραδοσιακή μέθοδος είναι ασυνεχής διαδικασία και αυτός ήταν ο κύριος λόγος εγκατάλειψής της.

Φυγοκεντρικά συστήματα

Η ασυνεχής λειτουργία των κλασικών ελαιοτριβείων και η εκμηχάνιση της γεωργίας οδήγησαν στα μέσα της δεκαετίας του 1970 στη δημιουργία συνεχών διατάξεων.

Φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων: Η ελαιόμαζα μετά τη μάλαξη και αφού αραιωθεί με ζεστό νερό εισάγεται από το ένα άκρο του τριφασικού φυγοκεντρικού διαχωριστήρα (decanter) και στην έξοδο παραλαμβάνεται λάδι με προσμίξεις, φυτικά υγρά, και ελαιοπυρήνας. Στη συνέχεια το λάδι οδηγείται για τελικό διαχωρισμό σε κάθετη διάταξη φυγοκέντρισης. Οι τεράστιοι όγκοι φυτικών υγρών είναι το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής.

Φυγοκεντρικού τύπου δύο φάσεων: Λύση στο πρόβλημα των φυτικών υγρών που προέκυπταν με το τριφασικό σύστημα, επιχειρήθηκε να δοθεί με τη κατασκευή του φυγοκεντρικού διαχωριστήρα δύοφάσεων. Ωστόσο το πρόβλημα διογκώθηκε με τη δημιουργία ενός δυσ-χειρίστου παραπροϊόντος (υγρός ελαιοπυρήνας). Ο διαχωρισμός σε λάδι με προσμίξεις και υγρό ελαιοπυρήνα, στα ελαιοτριβεία δύοφάσεων γίνεται εφικτός, λόγω της μικρότερης ταχύτητας περιστροφής και της διαφορετικής κατασκευής του ρότορα (Petrakis, 2006). Στη συνέχεια το λάδι οδηγείται για τελικό διαχωρισμό.

1.4 Σύνθεση Υγρών Απόβλητων των Ελαιουργείων

Από την διαδικασία που αναφέραμε παραπάνω, παράγονται υγρά απόβλητα που παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την τοξικότητα τους, αλλά και ως προς την διαχείρισή τους. Συγκεκριμένα, από την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων προκύπτουν οι εξής τύποι αποβλήτων:

- Υγρό απόβλητο από το ξέπλυμα των ελιών με νερό που γίνεται στο πλυντήριο.
- Υγρό απόβλητο (κοινώς κατσίγαρος) που προέρχεται από τους φυγόκεντρους διαχωριστήρες της υγρής φάσης της παραγωγικής διαδικασίας (όπου γίνεται διαχωρισμός των φυτικών υγρών του ελαιοκάρπου από το ελαιόλαδο).
- Στερεό απόβλητο (ελαιοπυρήνας) που προέρχεται από το διαχωριστήρα (decanter) που διαχωρίζει τα υγρά από τα στερεά μέρη του ελαιοκάρπου.
- Λάσπη που καθιζάνει στις δεξαμενές εξάτμισης υγρών αποβλήτων.
- Φύλλα και μικρά κλαδιά που προέρχονται από το αποφυλλωτήριο

Η σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων κυμαίνεται μεταξύ:

- 83 - 94% νερό,
- 4 - 16% οργανικές ενώσεις,
- 0,4 - 2,5% ανόργανα άλατα.

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 ελαιοτριβείο παράγει περίπου 1.000 tn απόβλητα ανά περίοδο συγκομιδής ελαιοκάρπου με οργανικό φορτίο το οποίο ισοδυναμεί με τα ετήσια απόβλητα μιας πόλης 30.000 κατοίκων.

Σχετικά με τη σύσταση και την παραγωγή του κατσίγαρου έχουν γίνει μελέτες σεδιαφορετικές περιοχές και συνθήκες λειτουργίας. Οι μελέτες αυτές συμφωνούν ως προς τα γενικά χαρακτηριστικά, όπως την υψηλή τοξικότητα και το οργανικό φορτίο, τις εμπεριεχόμενες ουσίες και το μέγεθος της παραγωγής. Παρουσιάζουν, όμως, κάποιες, όχι μεγάλες διαφορές στα ποσοτικά αποτελέσματα. Μέρος των διαφορών αυτών οφείλεται στους εναλλακτικούς τρόπους επεξεργασίας του ελαιοκάρπου (π.χ. κλασσικό ή φυγοκεντρικό ελαιουργείο). Επιπλέον, η σύστασή τους ποικίλει ανάλογα με τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες, την ποικιλία των ελαιοκάρπων, το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, τη χρήση λιπασμάτων, τον τρόπο συγκομιδής και αποθήκευσης του. Επίσης, οι μετρούμενες διαφορές ίσως να οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες δειγματοληψίας του κατσίγαρου, π.χ. αμέσως μετά την παραγωγή ή αφού περάσουν κάποιες ημέρες, από ανοιχτή ή κλειστή δεξαμενή απόθεσης, δείγμα επιφανειακό ή βάθους. Στον Πίνακα 1., φαίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ τριών φάσεων, όπως ανέκυψαν από διάφορες ερευνητικές εργασίες:

Πίνακας 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	cm
PH	6.22(1.02)
EC	7.15(0.89)
COD	21,862(11,781)
NH ₄ -N	17.61(8.09)
TKN	167.8(76.6)
Org-N	150.2(73.9)
NO ₃	2.11(0.54)
FRP	21.5(13.3)
Org-P	34(28.8)
Total_phenols	1,386(492)

1.5 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων ελαιοτριβείου

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος προτείνονται διάφορες λύσεις όπως η μηχανική επεξεργασία, ή η ειδική βιολογικής επεξεργασία, ή ακόμα χημική επεξεργασία, που θα

καθιστούν το pH ουδέτερο και θα αδρανοποιεί τις φαινόλες που παρεμποδίζουν τη λειτουργία των ζυμωτικών μικροοργανισμών. Σκοπός και απώτερος στόχος αυτών των διαδικασιών είναι:

- Η μετατροπή των οργανικών υλών σε ανόργανες (που επιβαρύνουν ελάχιστα η καθόλου το περιβάλλον) και
- Η παραγωγή παραπροϊόντων (βιοαέριο – ηλεκτρική ενέργεια, αποξηραμένη ιλύς – εδαφοβελτιωτικό, composts, νερό – άρδευση, λάδι).

1.5.1 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

Η διήθηση είναι ένας τρόπος επεξεργασίας που μπορεί να επιτευχθεί με μεμβράνες. Πριν την είσοδο του αποβλήτου στις μονάδες των μεμβρανών προηγήθηκε διήθηση του αποβλήτου με κόσκινα 80 μm, όπου απομακρύνθηκαν τα στερεά μαζί με το μεγαλύτερο ποσοστό λιπών. Στη συνέχεια το διήθημα διοχετεύεται στη μονάδα υπερδιήθησης (UF) όπου απομακρύνονται επιπλέον στερεά καθώς και μεγάλου μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις. Οργανικό υλικό με μέγεθος μορίων 10,000 MW και 1,000,000 MW κατακρατείται από τη μεμβράνη της υπερδιήθησης (1^ο συμπύκνωμα). Το πρώτο συμπύκνωμα, το οποίο περιέχει στερεά, λίπη, σάκχαρα και άλλες οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, αξιολογείται περαιτέρω για τις θρεπτικές ή φυτοτοξικές του ιδιότητες σε υδροπονικά πειράματα στο εργαστήριο. Το διαπερατό από τη κεραμική μεμβράνη της υπερδιήθησης χρησιμεύει ως τροφοδοσία για τη μονάδα της νανοδιήθησης (NF) ή της αντίστροφης όσμωσης (RO). Τόσο η νανοδιήθηση όσο και η αντιστροφή όσμωση φαίνεται να καθαρίζουν αποτελεσματικά το απόβλητο του ελαιολιβερίου. Το δεύτερο 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.. Τα χαρακτηριστικά του υδατικού αυτού τελικού προϊόντος είναι πολύ κοντά σε αυτά του καθαρού νερού και έτσι μπορεί κάποιος να προτείνει την διάθεση του για άρδευση ή τη διοχέτευση του σε υδάτινους αποδέκτες. Η υπερδιήθηση αποδεικνύεται χρήσιμη μόνο, για την συμπύκνωση του αρχικού αποβλήτου και για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Το διαπερατό της κλάσμα, (μαύρου χρώματος λόγω διατήρησης των

τανινών στο διάλυμα) είναι εν μέρει διάφανο και στην κατάσταση που απαιτούν τόσο η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση για να λειτουργήσουν. Ο συνδυασμός υπερδιήθησης και νανοδιήθησης ή και αντίστροφης όσμωσης μπορεί να επεξεργαστεί αποτελεσματικά οιοδήποτε απόβλητο προερχόμενο από επεξεργασία γεωργικών προϊόντων, αφού αντιμετώπισε εξαιρετικά, το κατά γενική ομολογία «βεβαρυμένο» με οργανικά απόβλητο ελαιοτριβείου.

Επίπλευση (Flotation)

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

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

Εφαρμόζονται διάφοροι τύποι επίπλευσης, οι όποιοι διαφέρουν κυρίως στον τρόπο που παράγονται οι φυσαλίδες. Η Επίπλευση με Διαλυμένο Αέρα (Dissolved Air Flotation) είναι η ευρύτερη μέθοδος που εφαρμόζεται λόγω της αποτελεσματικότητάς της στην απομάκρυνση μεγάλου εύρους στερεών. Μέχρι τώρα η επίπλευση χρησιμοποιούνταν μόνο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των αποβλήτωντων ελαιοτριβείων. Η επίπλευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση της πολύ λεπτής φάσης ελαίου (γαλάκτωμα) στα απόβλητα, αλλά η εφαρμογή παραμένει οριακή λόγω της χαμηλής αναλογίας δαπάνη/όφελος. Ορισμένα ερευνητικά αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι δυνατό να αφαιρεθεί η λιγνίνη και πολυμερή της λιγνίνης από τα υγρά απόβλητα με διήθηση. Τα συστατικά αυτά μπορεί να διασπαστούν στη συνέχεια από κάποιους μύκητες (π.χ. Actinobacteria), που χρησιμοποιούν την λιγνίνη ως θρεπτικό υπόστρωμα. (Perez et al., 2001)

Καθίζηση (Sedimentation)

Η καθίζηση στηρίζεται στη μεγαλύτερη πυκνότητα των μορίων από αυτή του νερούγια την απομάκρυνσή τους από την υδατική φάση. Η διαδικασία μπορεί να είναι φυσική (κατακρήμνιση λόγω βαρύτητας) ή εξαναγκασμένη (σε φυγοκεντρικόδιαχωριστή ή κυκλώνα). Μετά από την αφαίρεση των ογκωδών στερεών, τα υγράαπόβλητα ρέουν στις δεξαμενές καθίζησης, όπου η ταχύτητα ροής μειώνεται και ταιωρούμενα υλικά βυθίζονται στον πυθμένα της δεξαμενής. Σε αυτό το στάδιοαπομακρύνεται το 50% περίπου των διαλυμένων στερεών και το 35% του BOD5.Επίσης, τα συστατικά που επιπλέουν όπως το έλαιο συλλέγονται από την επιφάνεια

των δεξαμενών. Το υλικό που καθιζάνει (ιλύς) συλλέγεται σε μια χοάνη και οδηγείταιγια περαιτέρω επεξεργασία. Μερικές φορές χρησιμοποιείται ασβέστης για τον έλεγχοτων ανεπιθύμητων οσμών. (Διαδίκτυο, 9)Από μελέτη που έχει γίνει (Komilis et al., 2004) φάνηκε ότι ο χρόνος που απαιτείταιγια να σταθεροποιηθεί η συγκέντρωση των TSS είναι ίσος με 5 ημέρες. Είναι, λοιπόν,σημαντικό να γνωρίζουμε ότι απαιτείται η κατασκευή μεγάλων δεξαμενών, ώστε ναείναι εφικτή η επίτευξη του χρόνου παραμονής των 5 ημερών.

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 εγκαταστάσεωνεπεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Παράγοντας αποφασιστικής σημασίας για τηνεπιλογή του κατάλληλου συστήματος απολίπωσης είναι το μέγεθος τωνελαιοσταγονιδίων. Όσο μεγαλύτερα είναι τα σταγονίδια, τόσο μεγαλύτερη είναι ητάση τους να σχηματίσουν ένα φίλμ ελαίου στην επιφάνεια του νερού, για τηναπομάκρυνση του οποίου χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, οι απολιπωτές (oilskimmer). Οι συσκευές αυτές είναι ιμάντες ή δίσκοι από χάλυβα ή πλαστικό που βυθίζονται συνεχώς στα υγρά απόβλητα. Το έλαιο προσκολλάται στην υδρόφιληφάση και στη συνέχεια απομακρύνεται από την επιφάνεια. Στην περίπτωση που τασταγονίδια 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 συσσωμάτωση αναφέρεται στη χημική αποσταθεροποίηση των

κολλοειδών διασπορών εξαιτίας της προσθήκης κατάλληλων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι μειώνουν φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και τα κολλοειδή τεμαχίδια να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν ως ίζημα. Οι παράγοντες που ευνοούν τη συσσωμάτωση είναι η βαθμίδα (gradient) ταχύτητας, ο χρόνος και το pH. Ο χρόνος και η ταχύτητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την κροκίδωση-συσσωμάτωση των σωματιδίων. Επιπλέον το pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην απομάκρυνση των κολλοειδών. Συχνά είναι απαραίτητη προσθήκη ενός χημικού αντιδραστήριου (πολυ-ηλεκτρολύτη) που ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο που προάγει τη συσσωμάτωση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, για την επεξεργασία των αποβλήτων σφαγείων, οι διαλυτές κολλοειδείς ουσίες αφαιρούνται με συνδυασμό συσσωμάτωσης-κροκίδωσης. Σε μελέτες που έχουν γίνει και αφορούσαν τη χημική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (YAE) 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 ταολικά στερεά 50 – 90 % (Samsunlu et al., 1998). Δυστυχώς αυτή η διαδικασία δεν είναι πολύ αποδοτική για τη μείωση των ρύπων στα εξεργασία υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (YAE). 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 (Rozzi et al., 1996).

1.5.2 Θερμικές διεργασίες επεξεργασίας YAE

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

Αεριοποίηση (Gasification)

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια νέα φυσικοχημική 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 κλίση, 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. Το αποτέλεσμα είναι ότι η διαδικασία αεριοποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο στο ανώτερο τμήμα του εξαερωτή. 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 % H₂, 2,5 % - 6 % CH₄, 6 % - 18 % CO, 0,06 % - 1,6 % C₂H₄ και 64 % - 84 % CO₂, N₂, H₂O (Aragon et al., 2000).

Πυρόλυση (Pyrolysis)

Η χρήση θερμότητας για την αποσύνθεση των στερεών αποβλήτων, απουσία O₂, καλείται πυρόλυση (Διαδίκτυο, 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. Απόβλητα με υψηλή θερμιδική αξία που μπορούν να απελευθερώσουν μεγάλο ποσό θερμότητας είναι τα πιο κατάλληλα για αυτή τη μέθοδο. 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 (Alcaide and Nefzaoui, 1996). Μερικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η δημιουργία υγρών και στερεών υπολειμμάτων καθώς επίσης και μεγάλες ποσότητες συμπυκνωμένου νερού που απαιτείται περαιτέρω διαχείριση (Brenes et al., 1993). 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. Όσο υψηλότερο είναι το οργανικό περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων (οργανική ουσία τουλάχιστον 10%), τόσο αποτελεσματικότερη είναι η τεχνολογία αποτέφρωσης σε σύγκριση με τη μηχανική-βιολογική επεξεργασία. 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). Ως μέτρο σύγκρισης αναφέρουμε ότι ιξώδες 10.000 SSU αντιστοιχεί στο ιξώδες του μελιού, ενώ τα φυτικά έλαια έχουν ιξώδες 200 SSU περίπου. 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 (Rozzi et al., 1996, Brenes et al., 1993, Lopez et al., 2003).

1.5.3 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας ΥΑΕ

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

Επεξεργασία ΥΑΕ με εξατμισοδεξαμενές

Σήμερα, οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι-εφαρμογές για την αντιμετώπιση των αρνητικών επιπτώσεων του κατσίγαρου γίνεται με εξατμισοδεξαμενές καθώς και ασβέστωμα για την εξουδετέρωση των κατώτερων λιπαρών οξέων. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από το

ξέπλυμα των ελιών θα μπορούν να διατίθενται για άρδευση εκτάσεων με δενδρώδεις καλλιέργειες ή δασικά δέντρα ή καλλιέργειες που βρίσκονται γύρω από το χώρο των εγκαταστάσεων του ελαιοτριβείου και των χώρων περιμετρικά των χωμάτων δεξαμενών εξάτμισης υγρών αποβλήτων. Στην περίπτωση που τα ξεπλύματα αναμειγνύονται με το υγρό απόβλητο που προέρχεται από τους φυγόκεντρους διαχωριστήρες της υγρής φάσης, τα υγρά απόβλητα θα μεταφέρονται για τελική διάθεση σε δεξαμενές εξάτμισης. 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 μέτρα. Επίσης οι δεξαμενές αυτές πρέπει να είναι καλά στεγανομένες. Από αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν διαπιστώθηκε ότι η μακροχρόνια χρήση χωμάτων, μη στεγανοποιημένων, εξατμισοδεξαμενών επέφερε αλλαγές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών (RozziA., et al1996). Εκτός από τις πολυφαινολικές ενώσεις, οι συγκεντρώσεις των οποίων ήταν πολύ υψηλές στα επιφανειακά κυρίως εδαφικά στρώματα, μετρήθηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου, καλίου (στα όρια της φυτοτοξικότητας) και σιδήρου. Επιπλέον βρέθηκαν αυξημένες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, βορίου, θεικών, χλωριόντων, μαγγανίου και αμμωνιακών (κυρίως κοντά στις δεξαμενές). Για τις δεξαμενές αυτές, ο Φορέας Εκμετάλλευσης του ελαιοτριβείου θα πρέπει να εξασφαλίσει Πολεοδομική Άδεια. Σημειώνεται ότι, η τελική διάθεση των υγρών αποβλήτων σε δεξαμενές εξάτμισης αποτελεί την πιο οικονομική λύση για τους ιδιοκτήτες ελαιοτριβείων, η οποία παράλληλα είναι και περιβαλλοντικά αποδεκτή (Halvadakis & Niaounakis, 2006). Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα έχει εφαρμοστεί η διάθεση των ΥΑΕ σε λίμνες εξάτμισης (Κρήτη), σε λάκκους (Χίος) ή στο έδαφος (Κύπρος), μέθοδοι που απαιτούν μεγάλες εκτάσεις για τη διάθεση των αποβλήτων και συχνά δημιουργούν αισθητικά προβλήματα εξαιτίας της -πολλές φορές- κακής διαστασιολόγησης και κατασκευής των συστημάτων αυτών. Η λάσπη που καθιζάνει στις δεξαμενές εξάτμισης θα πρέπει να συλλέγεται όταν παρίσταται ανάγκη και αφού γίνει η αποξήρανση της και να μεταφέρεται για απόθεση σε δημόσιο, εγκεκριμένο χώρο απόρριψης στερεών αποβλήτων. Σε πιλοτική κλίμακα έχει δοκιμαστεί η παραγωγή υγρού εδαφοβελτιωτικού ή κομπόστας από τον κατσίγαρο, 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 μέτρων από κατοικημένες περιοχές. Δηλαδή τα στερεά

απόβλητα (ελαιοπυρήνας) πρέπει να συλλέγονται από την πλατφόρμα και μπορούν να χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή, καύσιμη ύλη ή θα πρέπει να αποστέλλονται για περαιτέρω επεξεργασία σε πυρηνελαιουργείο ή, τέλος, θα μπορούν να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κομπόστας. Στο τέλος της κάθε περιόδου λειτουργίας του ελαιοτριβείου, δε θα πρέπει να παραμένει πυρήνας στο χώρο αποθήκευσης.

Μέθοδος της ενεργούς υλύος

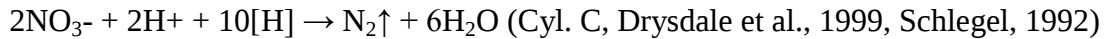
Η μέθοδος της ενεργούς υλύος είναι η περισσότερο διαδεδομένη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων στον κόσμο (Drysedale et al., 1999). Η βιομάζα αποτελείται από βακτήρια, που είναι υπεύθυνα για τη διαδικασία αποικοδόμησης και πρωτόζωα που τρώνε τα βακτήρια. Η διαδικασία αυτή της βιοκένωσης (biocenosis) καλείται ενεργή υλύς. Η διαδικασία αποικοδόμησης οδηγεί στην παραγωγή υψηλών ποσοτήτων υλύος, διοξείδιο του άνθρακα και νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Η υλύς ανακυκλώνεται μερικώς στη δεξαμενή αερισμού και το πλεόνασμα θα πρέπει να υποβληθεί σε κάποια επεξεργασία πριν διατεθεί για περαιτέρω χρήση. Βελτιώσεις στην επεξεργασία των αποβλήτων οδήγησαν στην τροποποίηση της μεθόδου από μια δεξαμενή αερόβιας επεξεργασίας, σε ένα συνδυασμό δεξαμενών που περιλαμβάνουν αερόβιες, ανοξικές (anoxic, δηλ. συνθήκες όπου το διαλυμένο οξυγόνο είναι μεταξύ 0-0,5 ppm) και αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες συνεισφέρουν στην απομάκρυνση ανόργανων στοιχείων όπως N και P (Drysedale et al., 1999). Για να γίνουν κατανοητές αυτές οι διαδικασίες, θα πρέπει να αναφερθούν σύντομα μερικά βασικά στοιχεία:

Απομάκρυνση Αμμωνιακού Αζώτου: Οι N-ενώσεις όπως η αμμωνία, τα νιτρώδη και νιτρικά άλατα συνεισφέρουν στην ανάπτυξη ευτροφισμού και έχουν συνδεθεί με αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία (Drysedale et al., 1999). Η απομάκρυνση του N από τα υγρά απόβλητα χωρίζεται σε δύο φάσεις: νιτροποίηση και απονιτροποίηση. Αυτό οδηγεί στην οξείδωση της οργανικής ουσίας καθώς επίσης και στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και τέλος σε οξείδια του αζώτου και αέριο άζωτο (Drysedale et al., 1999, Schlegel, 1992). Η νιτροποίηση πραγματοποιείται σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες και περιλαμβάνει δύο στάδια:

Μετατροπή των αμμωνιακών ιόντων σε νιτρώδη με τη δράση νιτροβακτηρίων του γένους *Nitrosomonas* spp: $\text{NH}_4^+ + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

2. Μετατροπή των νιτρωδών ιόντων σε νιτρικά με τη δράση νιτροβακτηρίων του γένους *Nitrobacter* spp: $\text{NO}_2^- + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ (Schlegel, 1992)

Η απονιτροποίηση είναι το δεύτερο στάδιο στην απομάκρυνση N από ταυγρά απόβλητα, κατά το οποίο οι μικροοργανισμοί αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια για τη διαβίωση και αναπαραγωγή τους από την αναγωγή των νιτρικών σε αέριο N. Για την αναγωγή των νιτρικών σε N απαιτείται οπωσδήποτε μία πηγή άνθρακα που μπορεί να προέρχεται από τις διαλυτές οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Η ακόλουθη σχέση παρουσιάζει αυτήν τη διαδικασία:



Απομάκρυνση Φωσφόρου: Ο P είναι σε μεγαλύτερο βαθμό υπεύθυνος για τη δημιουργία συνθηκών ευτροφισμού, συγκριτικά με το άζωτο, προκαλώντας σημαντική αύξηση στην πληθυσμιακή πυκνότητα των αλγών. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στους υδατικούς αποδέκτες και η θανάτωση των υδρόβιων οργανισμών. Κατά τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, ένα μέρος του στοιχείου αυτού ενσωματώνεται στη κυτταρική βιομάζα ως απαραίτητο συστατικό της δομής της, ενώ περίσσεια μπορεί να απομακρυνθεί είτε με βιολογική διεργασία είτε με χημική καθίζηση. Σήμερα συμβαίνει συχνά να απομακρύνεται ο P από τα υγρά απόβλητα με χημική διεργασία (καθίζηση), χρησιμοποιώντας χημικά πρόσθετα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και FeCl_3 . ΟΡ καταβυθίζεται είτε ως άλας ασβεστίου ή αλας σιδήρου. Τα ιζήματα παραλαμβάνονται είτε στην πρωτογενή είτε στη δευτερογενή λάσπη. Η μέθοδος της ενεργούς ιλύος περιλαμβάνει τη χρήση διαφορετικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, νηματοειδή βακτήρια, πλεντάζωα ή τριχόποδα (rotifers), πρωτόζωα και φύκη (algae) (Lacko et al., 1999). 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. (Lacko et al., 1999) Για την επιτυχία της μεθόδου είναι επίσης σημαντικό να γνωρίζουμε τους τύπους βακτηρίων και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. (Dabert et al, 2002) Πρόσφατα, βιο-αντιδραστήρες μεμβρανών (MBRs), με εξωτερική ή εσωτερική μονάδα μικρο-διήθησης (microfiltration) και υπερδιήθησης (ultrafiltration) αρχίζουν να αποτελούν ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση στα συμβατικά συστήματα της ενεργούς ιλύος. Τα συστήματα αυτά είναι συμπαγή (αποφεύγοντας τη 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 χρησιμοποιείται ως δεύτερο στάδιο για την επεξεργασία των υγράναποβλήτων ελαιουργείων, μόλις δηλαδή μειωθεί το υψηλό BOD_5 ($20.000\text{-}35.000 \text{mg/L}$) που αντιστοιχεί στα απόβλητα αυτά. (Brenes et al., 1993) Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τους ρύπους στα απόβλητα ως θρεπτικούπόστρωμα, οξειδώνοντάς τους σε CO_2 και παράλληλα δημιουργούν νέα βιομάζα (ή λάσπη). Η ενεργός ιλύς αξιοποιείται συνήθως για την αφαίρεση διαλυμένωνκολλοειδών ρύπων από τα υγρά απόβλητα που βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι το αυξημένο κόστος, λόγω της χημικήςεπεξεργασίας, ενώ παράλληλα παράγονται υψηλά ποσά κατακρημνισμένης λάσπης, η οποία πρέπει να απορριφθεί. (Lemmer et al., 1996). Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων στα υγρά απόβλητα και αργές κινητικέςαπομάκρυνσης των ρύπων, καθιστούν τη μέθοδο το ακατάλληλη για άμεσηεπεξεργασία και αποτελεσματική απομάκρυνση των πολυφαινολών και χρωστικώνουσιών (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

Παράλληλα, ένας τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος έγινε με την εφαρμογή αναερόβιας χώνευσης και στη συνέχεια με τη κλασματοποίηση των αναερόβιων εκροών σε ένα σύστημα, αποτελούμενο από φίλτρα και επιλεγμένες μεμβράνες. Η αναερόβια χώνευση των αποβλήτων πραγματοποιήθηκε με το ταχύρυθμο σύστημα του περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες. Στη συνέχεια οι αναερόβιες εκροές διοχετεύθηκαν στο σύστημα υπερδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης προκειμένου να γίνει η κλασματοποίηση τους. Η αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτισης έγινε με αύξηση στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) της εισροής και με μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (YXΠ). Με την αύξηση λοιπόν του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στην εισροή επήλθε εκτροπήτης διεργασίας και μηδενισμός στη παραγωγή βιοαερίου. Το γεγονός αυτό ήταν αποτέλεσμα της συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων στο σύστημα. Αντιθέτως, με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (YXΠ) η διεργασία ήταν σταθερή και οδήγησε στη μείωση του YXΠ στις 3.75 ημέρες και αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτισης στα 8.9 gr COD/L/d επιτυγχάνοντας μία μείωση στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) της εκροής της τάξεως του 72%. Η περαιτέρω επεξεργασία των εκροών με τις μεμβράνες οδήγησε στη παραλαβή τελικού

διηθήματος με λιγότερο από 0.1 g/LCOD. Η αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με το περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες, ήταν σταθερή ακόμα και σε υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης. Με την κλασματοποίηση των εκροών, παρελήφθη ένα τελικό διήθημα υψηλής ποιότητας, κατάλληλο για άρδευση και επαναχρησιμοποίηση 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.

1.5.4 Άλλες μέθοδοι

Μετατροπή των ελαιουργίων από τριφασικά σε διφασικά

Ακόμα, έχει εφαρμοστεί η μετατροπή των ελαιουργίων από τριφασικά σε διφασικά, διαδικασία που μειώνει σημαντικά τον όγκο του απαιτούμενου νερού στο ελαιουργείο και κατά συνέπεια τον όγκο των παραγόμενων υγρών αποβλήτων, αλλά μεταθέτει την αντιμετώπιση του προβλήματος σε ένα μίγμα πυρήνα-κατσίγαρου. Στην πραγματικότητα δηλαδή, δεν δίνει οριστική λύση στο πρόβλημα των αποβλήτων, απλά μεταφέρει το πρόβλημα στους πυρηνελαιουργούς.

Επεξεργασία ΥΑΕ σε τεχνητούς υγροτόπους

Επίσης, έχει δοκιμαστεί η συνεπεξεργασία του κατσίγαρου με αστικά λύματα σε τεχνητούς υγροτόπους ή σε μονάδες ενεργού ιλύος, τεχνική που προαπαιτεί σημαντική αραίωση του κατσίγαρου. Ακόμα, έχει δοκιμαστεί ο διαχωρισμός του κατσίγαρου σε κλάσματα με τη βοήθεια φυσικής καθίζησης, τεχνική που απαιτεί τον συνδυασμό της με κάποια από τις προαναφερθείσες μεθόδους για να δώσει ικανοποιητικό βαθμό καθαρισμού των αποβλήτων. εφαρμογής.

Συλλογή και αποθήκευση μηχανέλαιων

Τέλος τα χρησιμοποιημένα μηχανέλαια από τον εξοπλισμό της διεργασίας, θα συλλέγονται και αποθηκεύονται σε κατάλληλα δοχεία και θα διατίθενται σε αδειοδοτημένους συλλέκτες χρησιμοποιημένων μηχανελαιών, σύμφωνα με τις πρόνοιες του Περί Στερεών και Επικίνδυνων Αποβλήτων Νόμου (Αρ. 215(I) / 2002).

1.6 Διαχείριση ΥΑΕ με εφαρμογή στο έδαφος

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, λόγω της ανεξέλεγκτης παραγωγής ΥΑΕ έχουν αναπτυχθεί σε πειραματικό επίπεδο πολλές εφαρμογές που έχουν σκοπό την αποτελεσματική διαχείριση του προβλήματος, με όσο το δυνατό χαμηλότερο κόστος⁵. Μια τέτοια εφαρμογή μπορεί να θεωρηθεί, η εφαρμογή των ΥΑΕ στο έδαφος, ωστόσο εκφράζονται αρκετές επιφυλάξεις ακόμη για τις πιθανές επιπτώσεις στην ανάπτυξη καλλιεργειών, στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους, αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και κυρίως την συσσώρευση αλάτων. Για τον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον, αρκετές χώρες έχουν προχωρήσει σε νομοθετική ρύθμιση. Για παράδειγμα, στην Καταλονία (αυτόνομη κοινότητα της Ισπανίας) τα ποσά εφαρμογής των ΥΑΕ που επιτρέπονται, για αγρονομική χρήση είναι περίπου $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ (Generalitat de Catalunya, 1994). Σε άλλες χώρες, όπως η Ιταλία και η Πορτογαλία, τα επιτρεπτά ποσά εφαρμογής των ΥΑΕ είναι περίπου 30 και $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ αντίστοιχα. (Casa et al., 2003). 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. Στις ενότητες που ακολουθούν επιχειρείται μία περιεκτική περιγραφή πειραματικών εργασιών που αφορούν την εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος με στόχο την επεξεργασία τους και τη διαχείρισή τους.

Αρκετοί ερευνητές έχουν δείξει ότι η ελεγχόμενη εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα στην καλλιέργεια της ελιάς, καθώς επίσης και σε άλλες καλλιέργειες όπως το αμπέλι, το καλαμπόκι ή το ηλιοτρόπιο. Για παράδειγμα, πειράματα όπου διατέθηκαν $1000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ 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 ($100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$), όπου διαπιστώθηκε ότι το έδαφος να λειτουργεί σαν βιοφίλτρο και συνεισφέρει στην επεξεργασία των ΥΑΕ και την αποτοξικοποίηση των περιεχόμενων σε αυτά τοξικών ενώσεων (Demicheli et al., 1996). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των ΥΑΕ στις χημικές ιδιότητες των εδαφών, συμπεριλαμβανομένων του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), των ολικών φαινολικών, και του διαθέσιμου N, P και K έχουν μελετηθεί ικανοποιητικά (Cabrera et al., 1996;

ZenjariandNejmeddine, 2001; Sierra et al., 2001; Rinaldi et al., 2003). Προσωρινή μείωση του pH του εδάφους, αύξηση της αλατότητας και αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών έχει παρατηρηθεί σε κάποιες από τις παραπάνω μελέτες, ωστόσο αυτό είναι συνάρτηση του ρυθμού εφαρμογής και των χημικών ιδιοτήτων του εδάφους και των επικρατούμενων κλιματικών συνθηκών.

Η τοξικότητα των ΥΑΕ αποδίδεται κυρίως στην υψηλή συγκέντρωση φαινολών σε αυτά και οδήγησαν ορισμένες χώρες στην ανάπτυξη σχετικών οδηγιών εφαρμογής. Όμως ορισμένες μελέτες έδειξαν ότι η ικανότητα του εδάφους να αφομοιώσει ΥΑΕ είναι τόσο μεγάλη, που πολλές φορές υπερέβαινε τα όρια εφαρμογής που επιτρέπονται από τη νομοθεσία. Τα ποσά εφαρμογής μέχρι 360 m³/ha βελτίωσαν την γονιμότητα, ενώ τα πιθανά προβλήματα αυτών των εφαρμογών είναι η ακινητοποίηση των νιτρικών, η συσσώρευση αλάτων και η αύξηση των συγκεντρώσεων των φαινολικών ενώσεων, που ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοση των καλλιεργειών (Sierra et al., 2007). Τα συστήματα βραδείας εφαρμογής (LTS), έχουν εφαρμοστεί αποτελεσματικά για την διαχείριση υγρών αποβλήτων που προέρχονται από μικρές κοινότητες, αγροτοβιομηχανικές μονάδες και κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις και συνδυάζουν την επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίησή τους (Paranychianakis et al., 2006). Τα υδραυλικά φορτία προσαρμόζονται συνήθως στον ρυθμό εξατμισοδιαπνοής (ET_o), ή την ικανότητά να αφομοιώσουν τους ρύπους (Reed et al., 1995). 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 κατσίγαρου απομακρύνθηκαν σε μεγάλο ποσοστό (Cabrera et al., 1996). 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 (Cabrera et al., 1996). 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 (Tzanakakis

et al., 2007) 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 λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων LTS ακόμη και σε περιοχές ημίξηρο κλίμα όπως οι νότιες περιοχές της Χώρας μας. Η επίδραση των ΥΑΕ στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους έχει επίσης μελετηθεί. Μελέτες έδειξαν την προσωρινή αύξηση της φαινομενικής πυκνότητας, καθώς και την μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας (Colucci et al., 2002).

Σχετικά με το γίνεσθαι των φαινολών κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον καθώς αυτές αποτελούν το κύριο συστατικό το οποίο έχει συνδεθεί με την τοξικότητα των ΥΑΕ (Capasso et al, 1992; Aggelis et al., 2003). Σε πρόσφατη εργασία τους οι Kapellakis et al (2010) έδειξαν 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. Επιπλέον στην εργασία αυτή, διαπιστώθηκε μία μείωση στη συγκέντρωση των φαινολών στο εδαφικό διάλυμα με την πάροδο του χρόνου το οποίο αποδόθηκε στην αύξηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών που κατέχουν βιοχημικά μονοπάτια αποδόμησης των φαινολών. 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 ημίσειας ζωής από 15 έως 32 ημέρες.

Όσο αναφορά τη διαθεσιμότητα 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 αμμωνιακό-N που μπορεί να προσροφηθεί στα εδαφικά κolloειδή ή να μετατραπεί σε NO₃. Επίσης το αμμωνιακό -N μπορεί να εξαερωθεί ως NH₃ σε αλκαλικές συνθήκες. Τα NO₃⁻ δεν προσροφώνται εύκολα, είναι ευκίνητα και αν δεν χρησιμοποιηθούν από τα φυτά ή υποστούν απονιτροποίηση καταλήγουν 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 αζώτου (Thompson and Nogales, 1999). Αργότερα, οι Saviozzi et al. εκτίμησαν την ικανότητα των ΥΑΕ ως εδαφοβελτιωτικό, μετά την προσθήκη ανόργανου-N και συμπέραναν ότι η

“ανοργανοποίηση” εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και μπορεί να παρεμποδιστεί σε όξινα εδάφη (Saviozzi et al., 2001). Τέλος, οι Ordóñez et al. (1999) ανέφεραν ότι η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος, μαζί με προσθήκη λιπασμάτων αζώτου, βοηθούν την παραγωγικότητα του εδάφους, λόγω της αυξημένης διαθεσιμότητας καλίου που υπάρχει στο έδαφος (Ordóñez et al., 1999).

1.7 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.Α. 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 της Οδηγίας υπάρχει ενδεικτικός πίνακας με τα προτεινόμενα χαρακτηριστικά ποιοτικών παραμέτρων, για τον έλεγχο των βιομηχανικών αποβλήτων κατά κλάδο και είδος βιομηχανίας. Έτσι στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του κλάδου Τροφών και Ποτών, οι τακτικοί ποιοτικοί παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι το BOD_5 , 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.Α. Ε1β/221/65** αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. **ΥΜ/2985/29-5-1991**, που αναφέρεται στις προϋποθέσεις που απαιτούνται για την διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες στο έδαφος και σε υπόνομους, καθώς και η εγκύκλιος ΥΥΠ&ΚΑ ΜΕ ΑΡ. 242/27-1-1992, που αναφέρεται στην έγκριση των μελετών επεξεργασίας και διαθέσεως των υγρών αποβλήτων καθώς και στις σχετικές άδειες.

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

Το Προεδρικό αυτό Διάταγμα αποτελεί την προγενέστερη μορφή του Ν. 1650/86, δηλαδή του νόμου πλαίσιο για το περιβάλλον. Έτσι, δίνει ορισμούς όπως για το «περιβάλλον», τη «ρύπανση», τη «μόλυνση», κ.λ.π. Μεταξύ άλλων το Διάταγμα αυτό καθορίζει με το άρθρο 3 τις

«κατευθυντήριες τιμές, εκ των οποίων θα καθορίζονται εκάστοτε τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής ρυπαινουσών 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 υδράρβεστο 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 εγκυκλίου.

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

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

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

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

1.8 Προοπτικές

Συνοψίζοντας από τα παραπάνω λόγω της σπουδαιότητας αυτό του προβλήματος, για την επεξεργασία και διάθεση του κατσίγαρου έχουν δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι σε εργαστηριακή και πραγματική κλίμακα. Παρόλα αυτά, μέχρι σήμερα δεν έχει προταθεί μία ολοκληρωμένη λύση, αλλά έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνικές κατά περίπτωση που παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα τεχνικής ή οικονομικής φύσεως και δεν έχουν επιλύσει ικανοποιητικά το πρόβλημα. Η διάθεση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (λιοζούμια ή κατσίγαρος) αποτελεί ένα από τα κυρίαρχα περιβαλλοντικά προβλήματα των χωρών της Μεσογείου που όπως έχει γίνει αναφορά και παραπάνω, είναι οι κύριες πηγές παράγωγης ελαιολάδου. Τα συγκεκριμένα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό ρυπαντικό φορτίο, χαμηλή βιοαποδομησιμότητα και υψηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες. Ένα γενικό συμπέρασμα που έχει προκύψει από την μέχρι σήμερα έρευνα είναι ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική τεχνική λύση, τουλάχιστον για το δεδομένο μόρφωμα χωρικής διασποράς και μεγέθους των ελαιουργείων της Ελληνικής επικράτειας. Τέλος, οι διάφορες "απλές" και "οικονομικές" εφαρμογές που έχουν εμφανιστεί τα τελευταία χρόνια (όπως η χρήση δεξαμενών εξάτμισης) παρέχουν μόνο βραχυπρόθεσμες λύσεις και δεν είναι σε θέση να επεξεργαστούν την τεράστια ποσότητα των αποβλήτων δημιουργώντας παράλληλα νέα περιβαλλοντικά προβλήματα.

1.9 Αντικείμενα πειράματος

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να αξιολογηθεί το εξεταζόμενο έδαφος αφού η διείδυση των λυμάτων σε αυτό όπως προαναφέραμε προκαλεί τροποποιήσεις στις τιμές του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, την περιεκτικότητας του εδάφους σε θρεπτικά συστατικά, καθώς και την παρουσία φαινολικών ενώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

2.1 Υλικά και μέθοδοι

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, σκοπός της μελέτης ήταν να αξιολογηθεί το εξεταζόμενο έδαφος (που έχει επιδράσει σε αυτό ο κατσίγαρος). Για την επίτευξη του στόχου αυτού παρακολούθηθηκαν οι παράμετροι: pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τοTKN, το NH_4^+-N , τα NO_3^--N και η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων. Μετρήσεις των παραπάνω παραμέτρων πραγματοποιήθηκαν επίσης και στα απόβλητα ελαιουργείων κατά την διάρκεια της μελέτης.

Μεταχειρίσεις

Δοχεία διαστάσεων 30x30 cmπληρώθηκαν με έδαφος ακολούθησε άρδευση των δοχείων και αφέθηκαν για 20 ημέρες σε σκοτεινό περιβάλλον για να επιτευχθεί ισοροπία. Ακολούθησε μεταφορά το δοχείων σε συνθήκες αγρού όπου πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή αποβλήτων ελαιουργείου. Οι ΥΑΕ μεταφέρθηκαν από μία κοντινή λιμνοδεξαμενή και αποθηκεύονταν για σύντομο χρονικό διάστημα σε δοχεία. Οι μεταχειρίσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία περιελάμβαναν: i) εφαρμογή 10 mm ΥΑΕανά εβδομάδα για διάστημα περίπου 3 μηνών και iii) εφαρμογή ανάλογης ποσότητας (10 mm) αραιωμένων κατά 50% ΥΑΕ. Οι ημερομηνίες εφαρμογής ήταν : 10/6, 12/6, 20/7, 22/7, 29/7 και 1/8. Το έδαφος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η μελέτη χαρακτηρίζεται ως αργίλο-πηλώδες οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες συνοψίζονται στον Πίνακα που ακολουθεί :

Πίνακας 2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους που πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή ΥΑΕ.

Παράμετροι	
pH	7.8
EC (dS/m)	385
Organic matter (%)	1.14
TKN (%)	11
NH_4^+-N (mg/cm)	0.55
Olsen- P (ppm)	14.77
NO_3^--N (mg/cm)	11
Άμμος(%)	28.00
Αργίλος (%)	35.50
Υλής (%)	36,00
Υφή	CL
CaCO_3 (%)	55.00
Bulk density (gr/cm^3)	1,49
Πορώδες ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	0,432

2.1.2 Μέτρηση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Για να μετρηθεί το COD χρησιμοποιήθηκε ένας CODReactor της Hach. Για να είναι εφικτή ημέτρηση λόγω της υψηλής συγκέντρωσης COD στις ΥΑΕ πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις ώστε οι τιμές να ευρίσκονται εντός του εύρους μέτρησης. Η αραιώση αυτή για την διεξαγωγή του πειράματος αυτού στον κατσίγαρο ήταν 1:100. Στην συνέχεια τοποθετήσαμε 2ml δείγματος στο φιαλίδιο CODvial και γίνεται ανακίνηση των φιαλιδίων για 1 περίπου λεπτό. Έπειτα τοποθετώ τα φιαλίδια για διάστημα 2h και 20 min στο όργανο CODReactor το οποίο λειτουργεί με θερμοκρασία 150°C. Μόλις ολοκληρωθεί το στάδιο αυτό βγάζουμε τα φιαλίδια από το όργανο CODReactor και τα αφήνουμε να πάρουν θερμοκρασία δωματίου. Τέλος τα δείγματα προσκομίζονται στο φασματοφωτόμετρο το οποίο είναι ρυθμισμένο στα 420nm.

2.1.3 Μέτρηση του pH

Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση της παραμέτρου αυτής χρησιμοποιήσαμε αρχικά 10gr εδάφους και τα τοποθετήσαμε σε ένα πλαστικό δοχείο. Έπειτα προσθέσαμε 25ml απιονισμένο νερό, και αφήσαμε το δείγμα μας να αναδευτεί για περίπου 30 min. Τέλος, με την καταβύθιση ειδικού ηλεκτροδίου πήραμε τιμές για κάθε δείγμα εδάφους που εξετάζουμε. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο 9045 Α της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία που έχει γίνει αποδεκτή για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη.

2.1.4 Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η μέθοδος αυτή είναι παρόμοια με αυτήν της μέτρησης του pH. Όπως και πριν, χρησιμοποιήσαμε 10gr εδάφους που τα τοποθετήσαμε επίσης σε ένα πλαστικό δοχείο. Αντίθετα όμως με πριν, για να πάρουμε τις κατάλληλες τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για κάθε δείγμα εδάφους, προσθέσαμε στο δοχείο 50ml απιονισμένου νερού. Δηλαδή η αραιώση που επήλθε στο δείγμα μας στην περίπτωση αυτή είναι μεγαλύτερη. Έπειτα το αφήσαμε να αναδευθεί για περίπου 30 min και στην συνέχεια με την καταβύθιση ειδικού ηλεκτροδίου προσδιορίστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα για κάθε δείγμα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο 9045 Α της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία που έχει γίνει αποδεκτή για την μέτρηση της EC σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη.

2.1.5 Μέτρηση ολικού αζώτου TKN

Η συνολική περιεκτικότητα σε άζωτο των εδαφών που μελετήσαμε έγινε με φασματοφωτομετρική ανάλυση για TKN, ύστερα από με την διαδικασία της χώνευσης υγρών δειγμάτων για μέτρηση TKN με την μέθοδο Kjeldahl. Για την πραγματοποίηση της μέτρησης TKN με αυτήν την μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε συσκευή αναερόβιας χώνευσης. Για την μέτρηση του ολικού αζώτου χρησιμοποιήσαμε 20ml δείγματος στα οποία προσθέτουμε 5ml πυκνό H_2SO_4 . Στο συνολικό δείγμα των 25ml προσθέσαμε 6-7 κόκκους Se, ώστε να επιτευχθεί ομοιογενής χώνευση και στην συνέχεια θα τοποθετήσουμε στη συσκευή Kjeldahl. Η απαιτούμενη θερμοκρασία που εκτίθεται το δείγμα αρχικά είναι 335 °C. Μετά από 15-20 min περίπου το μεγαλύτερο μέρος του νερού θα έχει εξατμιστεί. Έπειτα το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη, της τάξης των 450 C, και προστίθεται 10ml H_2O_2 (50%). Η αναερόβια χώνευση έχει τώρα επιτευχθεί οπότε προσθέτουμε απιονισμένο νερό στο δείγμα για να πέσει η θερμοκρασία η οποία ήταν υψηλή κατά την διαδικασία της χώνευσης. Μετά το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, το προϊόν της παραπάνω διαδικασίας πρέπει να ετοιμαστεί ώστε να γίνει η μέτρηση του ολικού αζώτου με φασματοφωτομετρική ανάλυση για TKN. Αρχικά βάζουμε 10 ml από το παραπάνω δείγμα σε σωλήνες των 25ml. Έπειτα προσθέσαμε τα παρακάτω αντιδραστήρια με την ακόλουθη σειρά:

1. TKN indicator. Έγινε προσθήκη μιας σταγόνας του αντιδραστηρίου αυτού έτσι ώστε να ρυθμιστεί το pH και ακολούθησε η ανάμειξη του δείγματος για ένα περίπου λεπτό.
2. Potassium Hydroxide standard solution (8N). Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε μερικές σταγόνες μέχρι να γίνει μπλέ ο χρωματισμός του δείγματος που εξετάζουμε.
3. Potassium Hydroxide standard solution (1N). Από αυτό το αντιδραστήριο έγινε προσθήκη 3 σταγόνων με σκοπό την σταθεροποίηση του μπλε χρωματισμού που επιτεύχθηκε στο προηγούμενο στάδιο.
4. Mineral stabilizer. Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε 3 σταγόνες.
5. Polivinyl Alcohol Dispersing. Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε 3 σταγόνες επίσης όπως έγινε άλλωστε και με το προηγούμενο αντιδραστήριο (Mineral stabilizer)

Αφού έχουμε συμπληρώσει περίπου 15ml με nano H_2O , ώστε το περιεχόμενο στον σωλήνα να φτάσει τα 25ml προσθέτω 1ml από το τελευταίο αντιδραστήριο, το Nessler και περιμένω 2 min να γίνει η αντίδραση.

Τέλος τοποθετώ το τελικό δείγμα σε ένα γυάλινο harch cell των 25ml και μετά στο φασματοφωτόμετρο. Το φασματοφωτόμετρο, κατά την μέτρηση του ολικού αζώτου (TKN), είναι ρυθμισμένο στα 460nm και για να δώσει συμβατές τιμές πρέπει η απορρόφηση του δείγματος να είναι μικρότερη από 1,410 abs. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε εδαφικό δείγμα.

2.1.6 Μέτρηση αμμωνιακών

Στο έδαφος το $\text{NH}_4\text{-N}$ εκχυλίστηκε με διάλυμα (2M) KCL και ακολούθησε ο προσδιορισμός τους φωτομετρικά με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων. Όπως και προηγουμένως πριν τον προσδιορισμό πραγματοποιήθηκε κατάλληλη αραιώση. Τα 25ml αρχικά που χρειαζόμαστε θα αποτελούνται από 10ml δείγματος και 15ml απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια προσθέσαμε τα παρακάτω αντιδραστήρια με την ακόλουθη σειρά :

1. Mineral stabilizer. Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε 3 σταγόνες.
2. Poliviny Alcohol Dispersing. Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε 3 σταγόνες επίσης όπως έγινε άλλωστε και με το προηγούμενο αντιδραστήριο (Mineral stabilizer)
3. Nessler. Από αυτό το αντιδραστήριο προσθέσαμε 1ml και περιμέναμε 1 min μέχρι να γίνει η αντίδραση.

Τέλος τοποθετώ το τελικό δείγμα σε γυάλινες κυψελίδες των 10ml και μετά στο φασματοφωτόμετρο. Το φασματοφωτόμετρο, κατά την μέτρηση των αμμωνιακών ($\text{NH}_3\text{-N}$), είναι ρυθμισμένο στα 500nm. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε εδαφικό δείγμα.

2.1.7 Μέτρηση νιτρικών

Στο έδαφος η εκχύλιση των $\text{NO}_3\text{-N}$ πραγματοποιήθηκε με διάλυμα (2M) KCL και ύστερα από την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων μετρήθηκαν με την μέθοδο της φασματοφωτομετρικής ανάλυσης. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση αυτή, χρειάστηκε το εξεταζόμενο δείγμα να αραιωθεί αρκετά, ώστε τα δείγματα να ευρίσκονται εντός του εύρους τιμών της μεθόδου. Έτσι, τα 25ml αρχικά που χρειαζόμαστε θα αποτελούνται από 10ml δείγματος και 15ml απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια τοποθετούμε το δείγμα των 25ml σε ένα φιαλίδιο των 50ml. Προσθέσαμε σκόνη Nitraver 5 Nitrate Reagent Powder Pillow και το αφήσαμε να αναδεύεται στις 1000στροφες για 1 min. Έπειτα το αφήσαμε για 5 min ώστε να επιδράσει η

σκόνη και να γίνει η αντίδραση. Αφού επιτευχθεί η αντίδραση προσθέτουμε με την σειρά τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

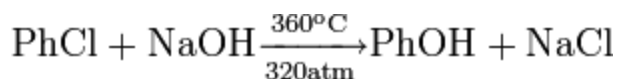
1. TKN indicator. Το αντιδραστήριο αυτό χρησιμοποιήθηκε για την ρύθμιση του pH
2. Potassium Hydroxide standard solution (8N). Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε μερικές σταγόνες μέχρι να γίνει μπλέ ο χρωματισμός του δείγματος που εξετάζουμε.
3. Potassium Hydroxide standard solution (1N). Από αυτό το αντιδραστήριο έγινε προσθήκη 3 σταγόνων με σκοπό την σταθεροποίηση του μπλε χρωματισμού που επιτεύχθει στο προηγούμενο στάδιο.
4. Mineral stabilizer. Από το αντιδραστήριο αυτό προσθέσαμε 3 σταγόνες

Τέλος τοποθετήσαμε το τελικό δείγμα στο γυάλινο harch cell των 25ml και μετά στο φασματοφωτόμετρο. Το φασματοφωτόμετρο, κατά την μέτρηση των νιτρικών (N-NO_3), ήταν ρυθμισμένο στα 425nm και για να δώσει συμβατές τιμές πρέπει η απορρόφηση του δείγματος να είναι μικρότερη από 0,368abs. Η διαδικασία αυτή επαναλήφτηκε για κάθε εδαφικό δείγμα.

2.1.8 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). Κατά την διαδικασία του πειράματος θα εκχυλίσουμε 300μgr εδάφους με 1,5 ml NaOH (0,1M). Επιλέξαμε βασικό διάλυμα για την πιο ομαλή διεξαγωγή του πειράματος κατά την διαδικασία της εκχύλισης, και στην περίπτωση αυτή ισχύει:

Μέθοδος Dow (με μηχανισμό βενζυνίου): Από PhCl , με υποκατάσταση του Cl με OH, με την επίδραση διαλύματος NaOH, οπότε πραγματοποιείται υδρόλυση τύπου Raschig-Hooker:



Αφού ετοιμάστηκε το εκχύλισμα για κάθε εδαφικό δείγμα, θα παρασκευασθεί το τελικό διάλυμα για την καταμέτρηση των φαινολών. Το τελικό διάλυμα θα προκύψει από την ένωση των παρακάτω:

- 200μl εδαφικού δείγματος
- 1,2ml απιονισμένου H_2O
- 300μl διαλύματος NaCO_3
- 100μl του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu

Μετά από 30 min σε θερμοκρασία δωματίου περίπου 20°C που χρειάζεται για να γίνει η αντίδραση των παραπάνω αντιδρώντων, τα δείγματα θα τοποθετηθούν σε κυψελίδες ώστε να μετρηθούν στο φασματοφωτόμετρο. Το φασματοφωτόμετρο, κατά την μέτρηση των φαινολών, ήταν ρυθμισμένο στα 765nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύσταση Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων

Η σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται στον Πίνακα 3. Οι παράμετροι αυτοί αφορούσαν τη συγκέντρωση COD, dissolved-COD, το pH, την EC, καθώς και τη συγκέντρωση ολικών φαινόλων. Στα δείγματα των ΥΑΕ που εξετάστηκαν, έγινε αραίωση 1:100 για να είναι εφικτή η μέτρηση τους κατά την διαδικασία της φασματοφωτομετρικής ανάλυσης, ώστε να πάρουμε συμβατές τιμές. Οι εκροές που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από λιμνοδεξαμενή στην οποία είχαν παραμείνει για περίπου 5 μήνες. Από τον πίνακα προκύπτει ότι η μέση τιμή του COD είναι 26600 mg/L, ενώ η μέση τιμή του dissolved-COD είναι 21400 mg/L. Επίσης, προκύπτει ότι η μέση τιμή του pH είναι 6,72 , η μέση τιμή της αγωγιμότητας είναι 11.86 ms/cm, ενώ τέλος η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών φαινόλων ήταν 4557,75 mg/L. Κατά την διαδικασία της μέτρησης του COD, του dissolved-COD καθώς και των φαινόλων, τα δείγματα 6,7 του κατσίγαρου που εξετάσαμε δεν έδωσαν συμβατές τιμές, και για αυτό τον λόγο δεν τις συμπεριλάβαμε στον παραπάνω πίνακα.

Πίνακας 3. Σύσταση υγρών αποβλήτων, που περιλαμβάνει την μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), του διαλυμένου χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (dissolved-COD), του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), καθώς και των ολικών φαινόλων.

Δείγματα (ΥΑΕ)	COD mg/L	COD- dissolved mg/L	pH	Αγωγιμότη τα mS/cm	φαινόλες mg/L
1	26100	21100	6.5	11.8	4487.05
2	29300	21500	6.45	11.8	4916.3
3	23500	21500	6.6	11.8	4840.55
4	29700	21700	7.06	12.1	4234.55
5	24400	21200	6.99	11.8	4310.3
6	-	-	7.03	11.9	-
7	-	-	7	11.9	-

Οι λιμνοδεξαμενές όπως έχει προαναφερθεί και στην εισαγωγή αποτελεί την κύρια διαχειριστική πρακτική στη Κρήτη (Halvadakis & Niaounakis, 2006). Η συγκέντρωση του COD

και του pH ήταν συγκρίσιμες με αντίστοιχες που αναφέρονται απο τον Kapellakis et al. (2008), ωστόσο υψηλότερες τιμές διαπιστώθηκαν για την EC και τη συγκέντρωση των ολικών φαινολών. Αυτό αποδίδεται στις μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται στη σύνθεση των εκροών υγρών αποβλήτων από περιοχή σε περιοχή (Niaounakis and Halvadakis, C.P. 2004).

3.2 Αποτελέσματα από Αναλύσεις Εδάφους

Για την διεξαγωγή της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας εξετάστηκαν 6 σειρές δειγμάτων από εδαφικά δείγματα που :

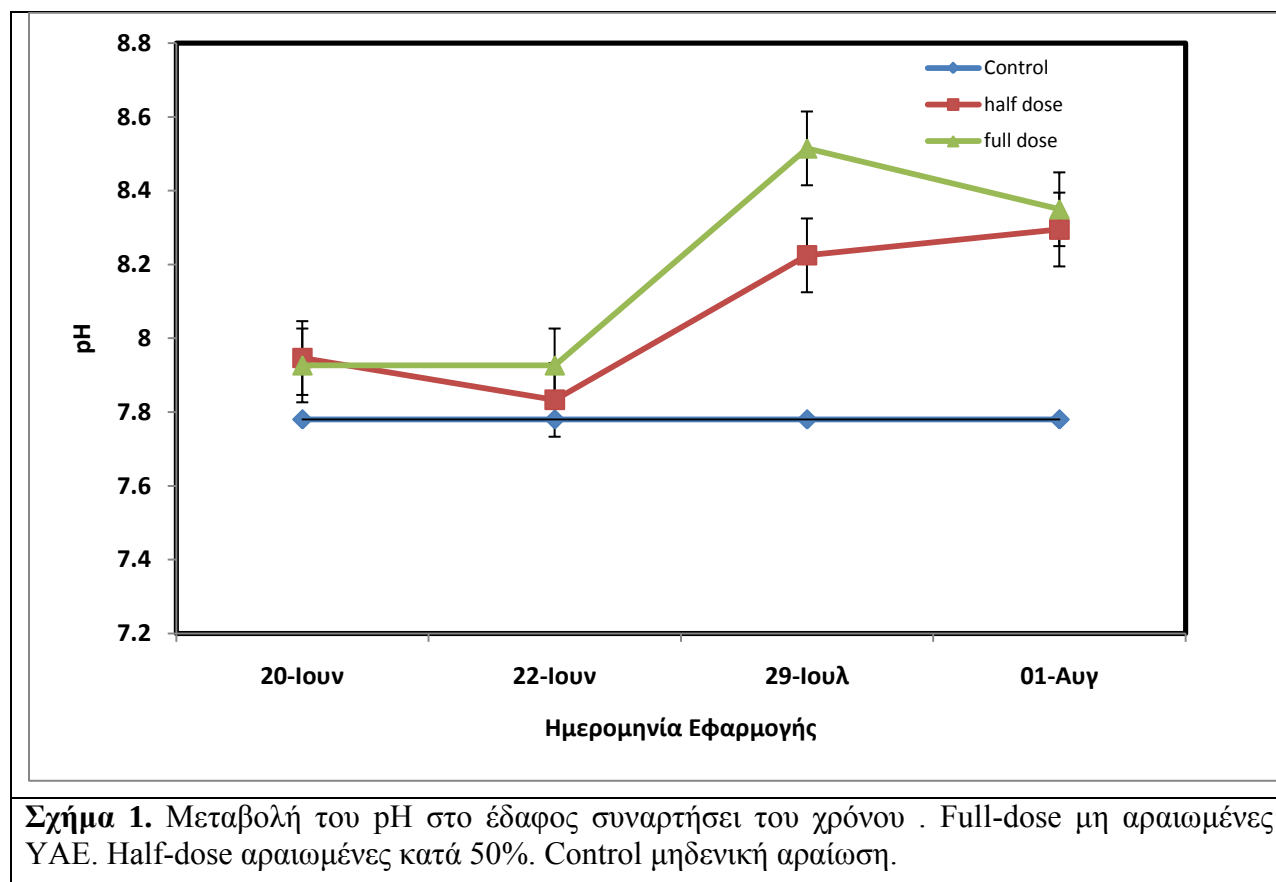
- Δεν είχαν εμποτιστεί με υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (*control*), δηλαδή τα εδαφικά δείγματα που δεν περιείχαν καθόλου YAE.
- Εφαρμογή αραιωμένων κατά 50% YAE (*half-dose*).
- Εφαρμογή μη-αραιωμένων YAE (*full-dose*).

Κάθε σειρά δειγμάτων εμπεριείχε από έξι, και αντιπροσώπευε διαφορετική ημερομηνία εντός διαστήματος 3 περίπου μηνών. Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν τις επιδράσεις της εφαρμογής YAE σε φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους όπως το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η περιεκτικότητα του εδάφους σε θρεπτικά συστατικά ($\text{NH}_3\text{-N}$ και N-NO_3), καθώς και η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων.

3.2.1 pH

Η επίδραση της εφαρμογής YAE στο pH του εδάφους κατά την διάρκεια του πειράματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Διαπιστώνεται ότι δεν παρατηρήθηκε, όπως αναμένονταν, μεταβολή της τιμής του pH στη μεταχείριση που δεν δέχτηκε εφαρμογή YAE. Αντίθετα, διαπιστώθηκε αύξηση της τιμής του pH με την πάροδο του χρόνου, η οποία ήταν μεγαλύτερη στη μεταχείριση *full-dose* (Σχήμα 1.). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρατηρούμενη αύξηση ήταν της τάξης της μισής μονάδας περίπου, και επήλθε σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, μετά από την εφαρμογή άρδευσης. Η επίδραση αυτή είναι ουσιαστικά αντίθετη από ότι θα αναμένονταν λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση των YAE. Η διαλυτοποίηση ασβεστίου καθώς το έδαφος χαρακτηρίζονταν από υψηλή συγκέντρωση σε ενεργό ασβέστιο θα μπορούσε να είχε συνεισφέρει στην επίδραση αυτή. Ανάλογη επίδραση έχει αναφερθεί και στην εργασία των Kapellakis et al. (2010). Ακόμη και σε άλλες εργασίες αναφέρεται αύξηση του pH (Cabrera et al., 1996; Zenjari and Nejmeddine, 2001; Sierra et al., 2001; Rinaldi et al., 2003) και αυτό αποδίδεται

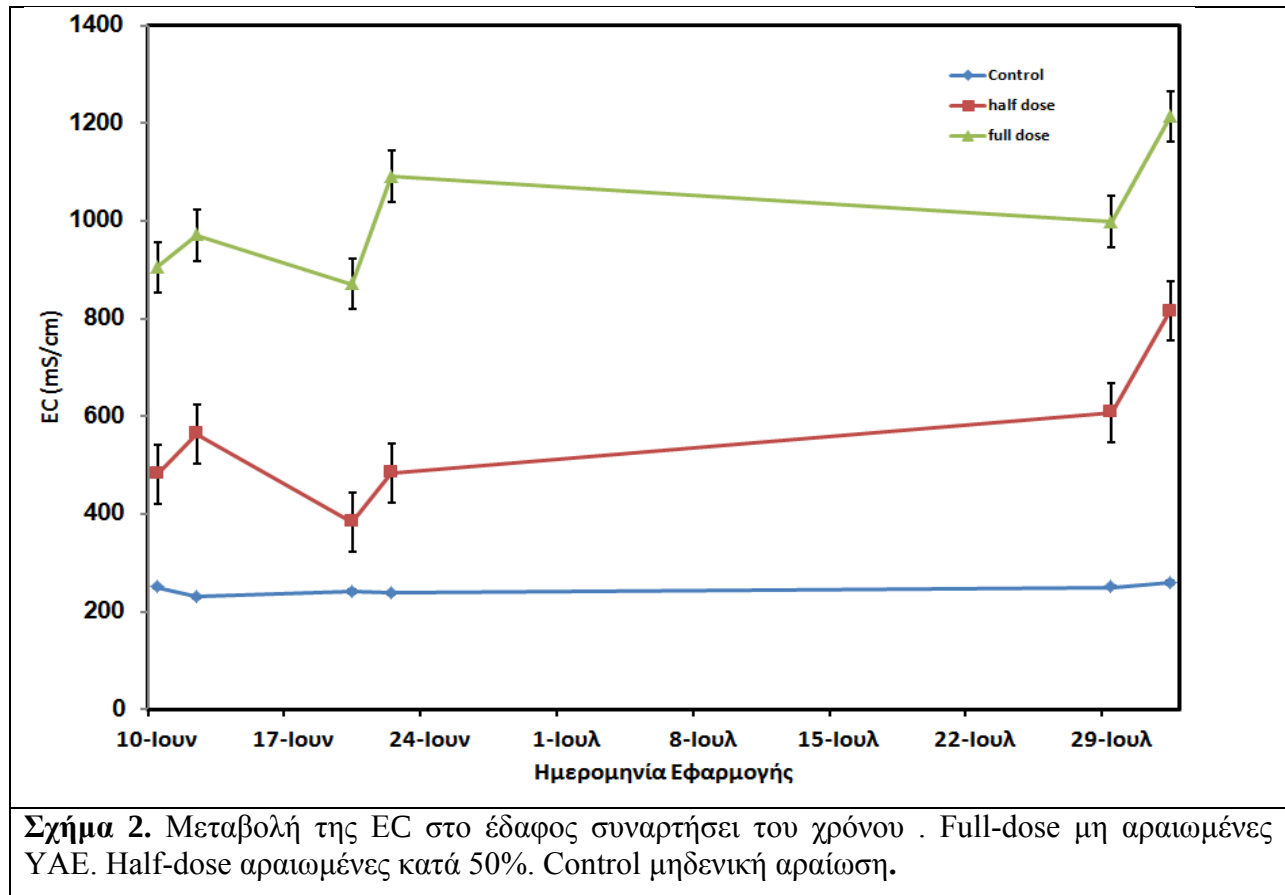
σε διαφορές στις ιδιότητες των εδαφών και των επικρατουσών περιβαλλοντικών συνθηκών. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες που η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος συνοδεύτηκε από αύξηση του pH.



3.2.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η υψηλή τιμή της EC που προσδιορίστηκε στις ΥΑΕ (Πίνακας 2) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της στο έδαφος (Σχήμα 2). Διαπιστώθηκε αύξηση με την πάροδο του χρόνου, η οποία ήταν μεγαλύτερη στη μεταχείριση full-dose, όπως αναμενόταν (Σχήμα 2). Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι η παρατηρούμενη αύξηση ήταν πολύ ισχυρή αμέσως μετά από την εφαρμογή άρδευσης, ενώ μειώνονταν με την πάροδο του χρόνου μέχρι την επόμενη εφαρμογή. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στην συνεισφορά οργανικών ενώσεων που αποδομούνται στην συνέχεια μέχρι την επόμενη εφαρμογή. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες που η εφαρμογή ΥΑΕ στο έδαφος συνοδεύτηκε από αύξηση της EC (Cabrera et al., 1996). Η αύξηση που παρατηρήθηκε στην EC στην παρούσα εργασία δεν εγκυμονεί κινδύνους για την γονιμότητα των εδαφών ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι

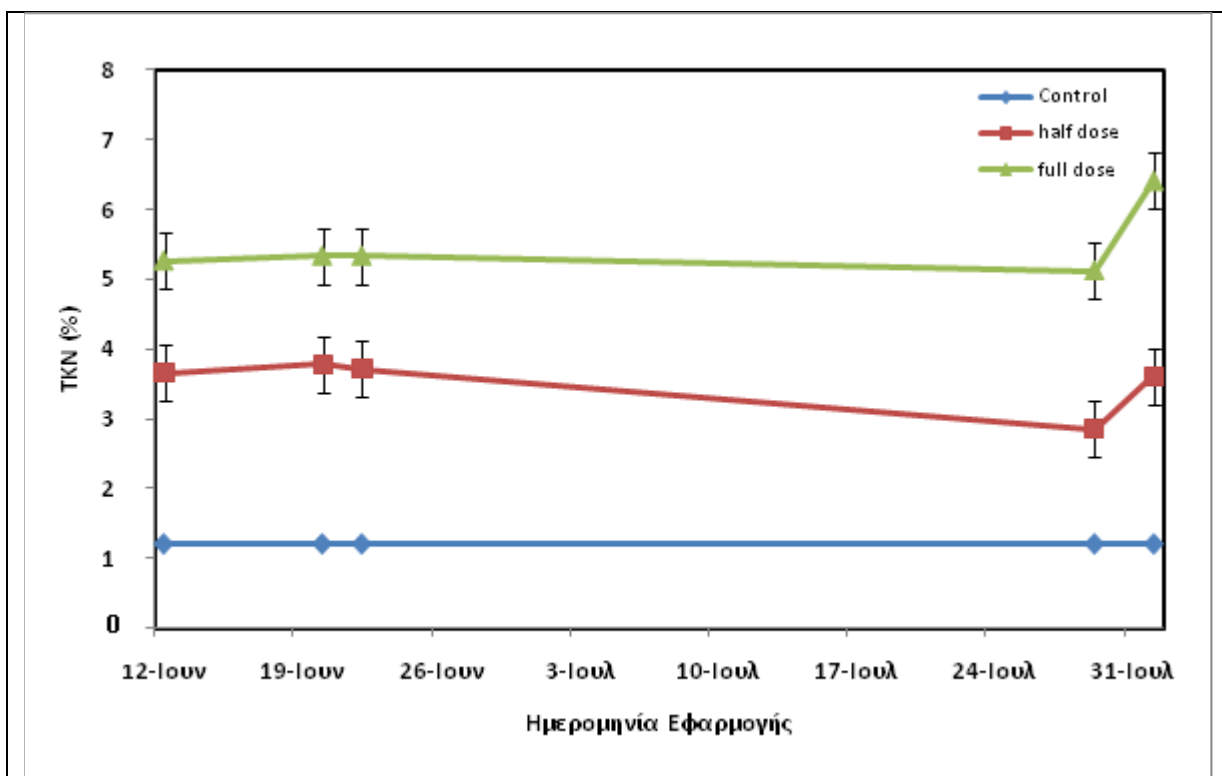
αφορούσε σχετικά μικρά υδραυλικά φορτία εφαρμογής. Σε άλλες εργασίες όπου η εφαρμογή ΥΑΕ βασιζόταν στο ρυθμό ΕΤ επίσης δεν διαπιστώθηκαν ισχυροί κίνδυνοι για την ανάπτυξη των καλλιεργειών (Kapellakis et al., 2010). Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τον Demicheli et al.(1996) όπου διατέθηκαν $1000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ το χρόνο και διαπιστώθηκε ότι το έδαφος είναι ικανό να λειτουργεί σαν βιοφίλτρο και συνεισφέρει στην επεξεργασία των ΥΑΕ και την αποτοξικοποίηση των περιεχόμενων σε αυτά τοξικών ενώσεων.



3.2.3 Ολικό Άζωτο (TKN)

Σχετικά με την επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στο TKN του εδάφους, διαπιστώθηκε μία ταχύτατη αύξηση της συγκέντρωσης του TKN στο έδαφος μετά την 1^η εφαρμογή (τέλη Μαΐου) η οποία ήταν ανάλογη της δόσης εφαρμογής (half-dose/full-dose) (Σχήμα3). Μετά τις 12 Ιουνίου που πραγματοποιήθηκε η 1^η μέτρηση ως και τα τέλη Ιουλίου, η συγκέντρωση του TKN παρέμεινε σταθερή και στις δύο μεταχειρίσεις (Σχήμα 3). Μεταγενέστερα, και κατά την τελευταία εφαρμογή (τέλος Ιουλίου) παρατηρήθηκε ξανά μία απότομη αύξηση στην

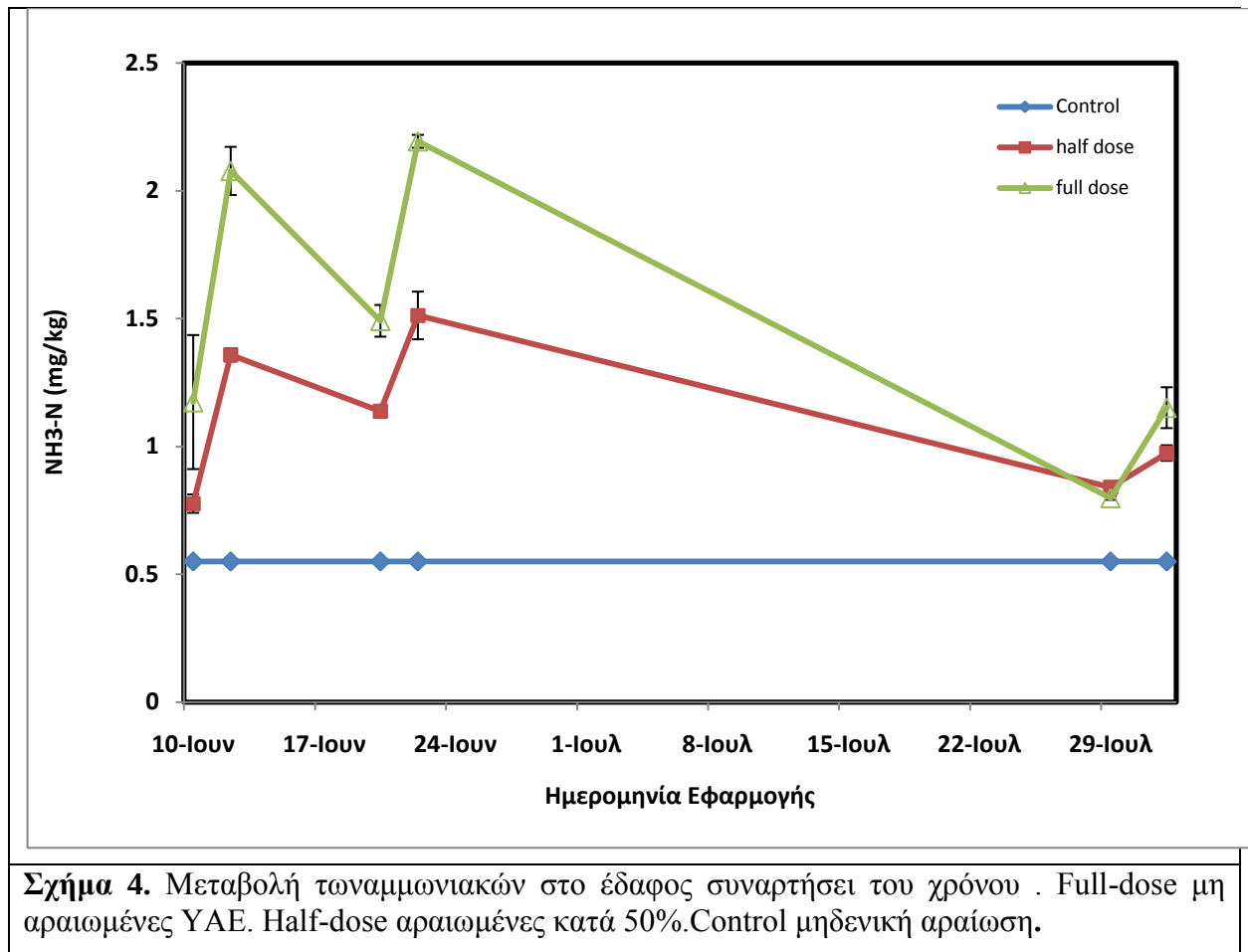
συγκέντρωση του TKN η οποία ήταν μεγαλύτερη στη μεταχείριση full-dose. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν υποδεικνύουν ένα υψηλό δυναμικό του εδάφους να αποδομεί το οργανικό N και την οξείδωση του $\text{NH}_4\text{-N}$. (Drysdale et al., 1999, Schlegel, 1992).



Σχήμα 3. Μεταβολή του TKN στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες ΥΑΕ. Half-dose αραιωμένες κατά 50%. Control μηδενική αραιώση.

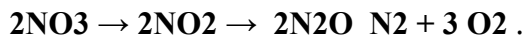
3.2.4 Αμμωνιακά

Σχετικά με την επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στα αμμωνιακά του εδάφους, διαπιστώθηκε αύξηση με την πάροδο του χρόνου η οποία ήταν μεγαλύτερη στη μεταχείριση full-dose όπως αναμένονταν (Σχήμα 4) . Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι η παρατηρούμενη αύξηση ήταν πολύ ισχυρή αμέσως μετά από την εφαρμογή άρδευσης, ενώ μειώνονταν με την πάροδο του χρόνου μέχρι την επόμενη εφαρμογή. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί i) στην εξάχνωση NH_3 η οποία ευνοείται υπό συνθήκες υψηλής τιμής του pH του εδάφους που παρατηρήθηκαν στη εργασία αυτή, ii) τη προσρόφηση του στα εδαφικά κolloειδή και iii) και τέλος στην ταχύτατη οξείδωση του $\text{NH}_4\text{-N}$ με τη βοήθεια μικροοργανισμών NO_3^- .

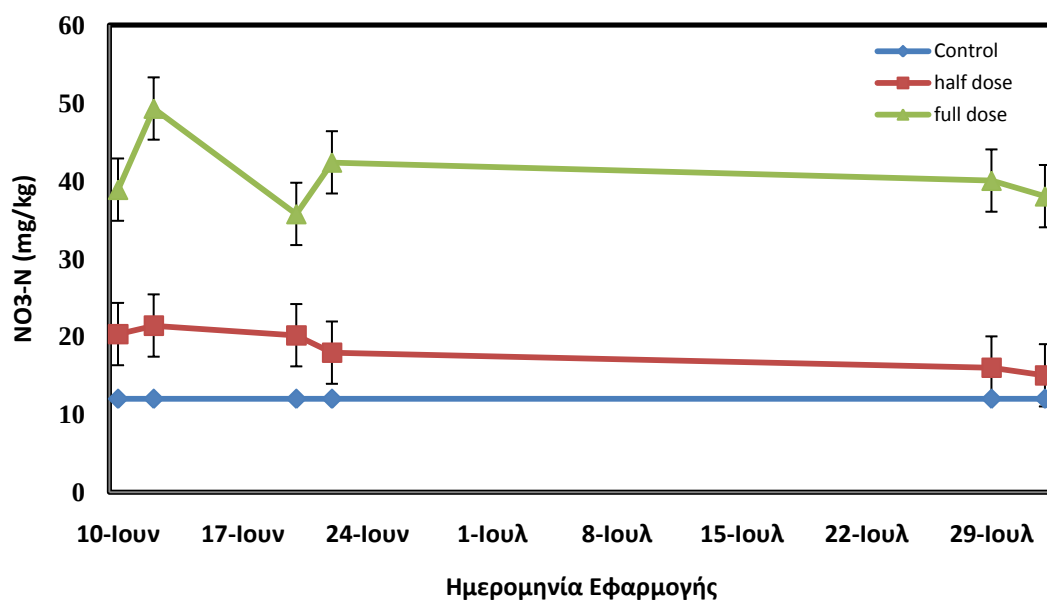


3.2.5 Νιτρικά

Σχετικά με την επίδραση της εφαρμογής YAE στα νιτρικά του εδάφους, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή YAE στο έδαφος αύξησε την συγκέντρωσή τους. Υψηλότερες τιμές διαπιστώθηκαν στην μεταχείριση full-dose σε σχέση με το half-dose και τα control ως το τέλος Ιουνίου (Σχήμα 5). Μεταγενέστερα παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση των NO_3 με το χρόνο με αποτέλεσμα στο τέλος Ιουλίου οι διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων να εξαλειφθούν (Σχήμα 5). Η μείωση της συγκέντρωσης των NO_3 με την πάροδο του χρόνου λαμβάνοντας υπόψη και τα ευρήματα που αφορούν τη συγκέντρωση των NH_4 υποδηλώνει την απομάκρυνση του μέσω της διεργασίας της απονιτροποίησης δηλαδή της μετατροπής των νιτρικών σε N_2 . Αυτό οφείλεται κυρίως σε ορισμένα βακτήρια τα οποία έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν τα νιτρικά σε άζωτο. Η βιοχημική μετατροπή των νιτρικών σε οξείδια του N και τελικά μοριακό-N (N_2) εμφανίζεται στη παρακάτω εξίσωση:



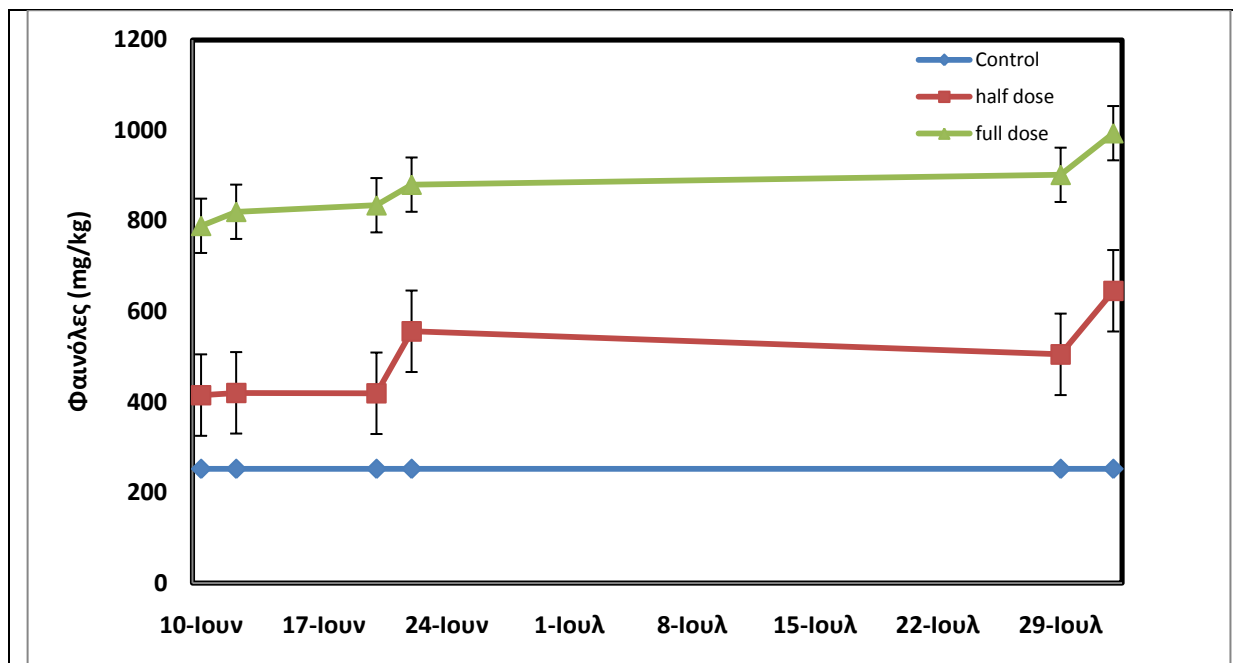
Οι επικρατούσες συνθήκες στο έδαφος, μικρό μέγεθος πόρων και διαθεσιμότητα οργανικού υλικού, εκριμάται ότι ευνοούν την επικράτηση υψηλών ρυθμών απονιτροποίησης στο έδαφος. Επίσης πρόσφατα έχει αναφερθεί ότι και τα βακτήρια που συνεισφέρουν στην αναερόβια οξείδωση της NH_4 υπάρχουν σε μεγάλους πληθυσμούς στο έδαφος και μπορεί επίσης να έχουν συνεισφέρει στην απομάκρυνση N από το έδαφος που δέχονταν ΥΑΕ. Ωστόσο, όπως γίνεται φανερό απαιτούνται αναλυτικότερες μελέτες για την αποσαφήνιση των μηχανισμών που εμπλέκονται στο κύκλο του N σε εδάφη που δέχονται εκροές υγρών αποβλήτων ελαιουργείων. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων NO_3 σε εδάφη που δέχθηκαν εφαρμογή ΥΑΕ (Sierra et al., 2006) αποδόθηκε κύριως σε μία επίδραση priming ή σε τοξική επίδραση της συγκέντρωσης φαινολών λόγω της συσσώρευσης τους στο έδαφος. Τα αποτελέσματα ωστόσο της παρούσας εργασίας συνηγορούν περισσότερο σε μία εναλλακτική εξήγηση ότι η χαμηλή συγκέντρωση NO_3 αποδίδεται κυρίως σε απώλειες λόγω απονιτροποίησης ή λόγω της αναερόβιας οξείδωσης του $\text{NH}_4\text{-N}$.



Σχήμα 5. Μεταβολή των αμμωνιακών στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες ΥΑΕ. Half-dose αραιωμένες κατά 50%.Control μηδενική αραιώση.

3.2.6 Φαινόλες

Σχετικά με την επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στις φαινόλες του εδάφους, διαπιστώθηκε αύξηση η οποία ήταν μεγαλύτερη στη μεταχείριση full-dose όπως αναμένονταν (Σχήμα 6.) . Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι η παρατηρούμενη αύξηση παρέμεινε σταθερή σε όλη την εφαρμογή άρδευσης κατά την πάροδο του χρόνου, ενώ αμέσως μετά την τελευταία εφαρμογή, σημειώθηκε μια ελάχιστα πιο ισχυρή αύξηση. Σε πρόσφατη εργασία τους οι Kapellakis et al (2010) έδειξαν 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. Επιπλέον στη εργασία αυτή διαπιστώθηκε μία μείωση στη συγκέντρωση των φαινολών στο εδαφικό διάλυμα με την πάροδο του χρόνου το οποίο αποδόθηκε στην αύξηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών που κατέχουν βιοχημικά μονοπάτια αποδόμησης των φαινολών. Οι Sierra et al. (2007) περιέγραψαν την μείωση της συγκέντρωσης φαινολών στο έδαφος ως κινητική 1^{ης} τάξης με τιμές 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, οι οποίες ωστόσο είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές που διαπιστώθηκαν στην παρούσα εργασία. Διαφορές στις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν μεταξύ των περιοχών και στις ιδιότητες των εδαφών θεωρείται ότι είναι υπεύθυνες για την διαφοροποίηση αυτή. Σχετικά με την επίδραση της εξάχνωσης στην απομάκρυνση των φαινολών από το έδαφος, παρόλο που δεν πραγματοποιήθηκε άμεση μέτρηση τους, θεωρείται ότι δεν είχε σημαντική συνεισφορά. πρόσβαση. Οι Rana et al. (2003) προσδιόρισαν της απώλειες φαινολών λόγω εξάχνωσης από έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή ΥΑΕ σε ποσοστό μικρότερο από 0,1%.



Σχήμα 6. Μεταβολή των αμμωνιακών στο έδαφος συναρτήσει του χρόνου . Full-dose μη αραιωμένες ΥΑΕ. Half-dose αραιωμένες κατά 50%.Control μηδενική αραιώση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, σκοπός της πατούσας εργασίας ήταν η μελέτη της ανακύκλωσης N σε εδάφη που εφαρμόσθηκαν ΥΑΕ αλλά και της ικανότητας του εδάφους για αφομοίωση/αποτοξικοποίησης φαινολών. Για την επίτευξη του στόχου αυτού παρακολουθήθηκαν οι παράμετροι: pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τοTKN, το NH_4^+-N , τα NO_3-N και η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων.

Συγκεκριμένα, εξετάσαμε εδαφικά δείγματα στα οποία είχε γίνει εφαρμογή ΥΑΕ, και μελετήθηκε η μεταβολή των προαναφερθέντων παραμέτρων συναρτήσει του χρόνου.Επίσης, έγινε αντιπαράθεση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα άλλων διατριβών που χρησιμοποιήθηκαν ως βιβλιογραφία και αφορούν το θέμα αυτό. Από τις εργαστηριακές αναλύσεις, που πραγματοποιήθηκαν προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η εφαρμογή ΥΑΕ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του pH με την πάροδο του χρόνου, η οποία ήταν μεγαλύτερη στη μεταχείριση full-dose. Ωστόσο, η τιμή του Phδιατηρήθηκε σε επίπεδα τα οποία δεν συνεπάγονται κινδύνους υποβάθμισης της ποιότητας και γονιμότητας των εδαφών, καθώς επίσης και την ανάπτυξη των καλλιεργειών.
- Αύξηση παρατηρήθηκε επίσης όσο αφορά την συσσώρευση αλάτων στο έδαφοςόπως δεικνύεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης της EC. Οι τιμές της, όπως και στην περίπτωση του pH, δεν εγκυμονούν κινδύνους για την γονιμότητα των εδαφών και την ανάπτυξη των καλλιεργειών ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι αφορούσε σχετικά μικρά υδραυλικά φορτία εφαρμογής.
- Σχετικά με την επίδραση της εφαρμογής ΥΑΕ στο TKN του εδάφους, μετά από μία ταχύτατη αύξηση που διαπιστώθηκε αρχικά και η οποία ήταν ανάλογη της δόσης εφαρμογής (half-dosefull-dose) παρέμεινε σταθερή ως το τέλος της διάρκειας της περιόδου υποδεικνύοντας το υψηλό δυναμικό του εδάφους όσο αφοράτην αποδόμησηοργανικού-N και την οξείδωση του NH_4^+-N .
- Ανάλογη επίδραση διαπιστώθηκε και για NH_4^+-N όπου η συγκέντρωση του NH_4^+-N μετάτην αρχική αύξηση η οποία ήτα ανάλογη της δόσης των ΥΑΕ παρατηρήθηκε μία

φθίνουσα τάση. Η επίδραση αυτή υποδεικνύει ταχύτατη οξείδωση του σε $\text{NO}_3\text{--N}$ και/ή απώλειες αμμωνίας λόγω εξάχνωσης η οποία ευνοείται λόγω του υψηλού pH του εδάφους.

- Σχετικά με το γίνεσθαι του $\text{NO}_3\text{--N}$, αντίθετα από ότι αναμένονταν, μετά από μία αρχική αύξηση η συγκέντρωση τους διατηρήθηκε σταθερή με το χρόνο ή έδειξε μία τάση μείωσης. Ως αποτέλεσμα, στο τέλος της περιόδου εφαρμογής η συγκέντρωση τους στη μεταχείριση half-dose δεν διέφερε στατιστικά από την αντίστοιχη στα control. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ισχυρές απώλειες N πιθανώς λόγω απονιτροποίησης και/ή της διεργασίας Anammox. Ωστόσο, αναλυτικότερες μελέτες απαιτούνται για την αποσαφήνιση των μηχανισμών αυτών.
- Σχετικά με το γίνεσθαι των φαινολών διαπιστώθηκε υψηλός ρυθμός αποδόμησης φαινολών στο έδαφος και η καταλληλότητα των εδαφικών συστημάτων ως μέσου αποτοξικοποίησης των ΥΑΕ αλλά και της ωφέλιμης επαναχρησιμοποίησης τους μέσω της ανακύκλωσης θρεπτικών στοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V., Papanikolaou, S., 2003. Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Research* 37, 3897-3904

Brenes, G. et al.(1993): Phenolic compounds in Spanish olive oils *J. Agric Food Chem.*1999,47:3535-3540

Cabrera F., Lopez R.,A. Martinez-Bordiu, E. Dupuy de Lome&J.M. Murillo (1996): Land Treatment Of Olive Mill Wastewater.

Cabrera F., Piedad Martin-Olmedo, Rafael Lopez and Jose Manuel Murillo (2005): Nitrogen mineralization in soils amended with composted olive mill sludge.

Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A., Scognamiglio, F., 1992. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry* 31, 4125-4128.

Drysdale G.D.,Kasan H.C., Bux F., (1999): Denitrification by heterotrophic bacteria during activated sludge treatment, *Water SA*, Vol 25 (No 3): 357-362.

Kapellakis I.E., Paranychianakis N.V., Tsagarakis K.P., and Angelakis A.N. (2009): Olive mill wastewater management with land application.

Kapellakis, I.E. Tsagarakis K.P., Avramaki Ch., Angelakis A.N. (2005): Olive mill waste management in river basin: A case study in Greece.

Kapellakis, I.E., Crowther, J.C., Tsagarakis K.P., 2008. Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7, 1–26.

Lacko, N., BuxF., Kasan H.C., (1999): Survey of filamentous bacteria in activated sludge plants in KwaZulu- Natal, *water SA*, Vol 25 (No 1):63-68.

MerhriBelish, AttiaFaouzi, BrahamMohamed, BenElhadj Salem, Hammami Mohamed (2006): Agronomic application of olive mill wastewaters with phosphate rock in semi arid Mediterranean soil modifies the soil properties and extractable soil phosphorus.

MerhriBelish, Ben MariemFethi, BrahamMohamed, BenElhadj Salem, HammamiMohamed(2007): Change in soil properties and the soil microbial community following land spreading of olive mill wastewater affects olive trees key physiological parameters and the abundance of arbuscularmycorrhizal fungi.

Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. 2nd Ed., Waste Management Series, Pergamon Press, Elsevier, p. 514.

Pagnanelli F., Toro L., Vegliù F., (2002), Elsevier : Waste Management: Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study.

Paranychianakis N.V. and Angelakis A.N. (2006) Treatment of wastewater with slow rate systems: A review of treatment processes and plant functions, Pages 193-195, 199, 207-216.

Rana, G., Rinaldi, M., and Introna, M., 2003. Volatilisation of substances after spreading olive oil waste water on the soil in a Mediterranean environment. Agriculture, Ecosystems and Environment 96, 49-58

Reed, S.C., Crites, R.W., Middlebrooks, E.J., 1995. Natural Systems for Waste Management and Treatment. 2nd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, USA.

Rinaldi M., Rana G., Introna M., 2003. Olive mill wastewater spreading in southern Italy: effects on a durum wheat crop. Field crops research 84, 319-326

Rozzi A., Malpei F., (1996): Treatment and disposal of olive mill effluents, International Biodeterioration & Biodegradation (1996), Elsevier, page 135-144

Saad Ibrahim, Laor Yae, Michael Raviv and Shlomit Medina (2006): Land spreading of olive mill wastewater: Effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity.

Samsunlu A., Tunay O., Ozturk Z., Alp K., k. characterization and treatability of olive oil wastewater, I.T. u.6. industrial pollution symp. proc/ PP. 93-99. Instabul, 1998.

Saviozzi A., Levi-Minzi R., Riffadi R., Lupetti A., Effetti dello spandimento di acque di vegetazione sul terreno agrario. Agrochimica 35, 135, 148.

Sierra J., Esther Marti, M. Antonia Garau, Robert Cruanas (2007): Effects of the agronomic use of olive mill waste water : Field experiment.

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.

Αγγελάκης Α.Ν. – Τσχοβανoglous G. (1995): Υγρά απόβλητα.

Ποντίκης Κ., (2000): Ειδική δένδροκομία ελαιοκομία (τόμος 3), εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.

Τσώνης Π.Σ. (2004): Επεξεργασία λυμάτων.