



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή Εργασία

«Επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων με υβριδικά συστήματα τεχνητών υγροτόπων κάθετης – οριζόντιας ροής»



Επιβλέπων καθηγητής: κ. Μιχαήλ Φουντουλάκης

Φοιτήτρια: Ζηνοβία Αναστασιάδη (Α.Μ. : 1412019004)

Μυτιλήνη

Σεπτέμβριος, 2023

Περίληψη

Η ελαιουργία αποτελεί μία από τις βασικότερες αγροτοβιομηχανικές δραστηριότητες η οποία συμβάλλει στην ανάπτυξη του οικονομικού τομέα των χωρών της Μεσογείου. Ειδικότερα, η Ελλάδα συνιστά την τρίτη ελαιοπαραγωγό χώρα σε παγκόσμιο επίπεδο. Ωστόσο, η λειτουργία των ελαιοτριβείων επισύρει αρνητικές συνέπειες στον περιβαλλοντικό τομέα διαμέσου των παραγόμενων αποβλήτων και κυρίως του κατσίγαρου. Ο κατσίγαρος αποτελεί ένα όξινο, δύσοσμο υγρό το οποίο έχει ως χαρακτηριστικό τις υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου, αιωρούμενων στερεών και ελαίων. Το βασικό συστατικό που εμπεριέχει είναι οι φαινόλες οι οποίες σε υψηλές συγκεντρώσεις δρουν βιοτοξικά. Η ανεξέλεγκτη διάθεσή του στους φυσικούς αποδέκτες χωρίς να υπόκειται σε κάποια επεξεργασία έχει δημιουργήσει την ανάγκη διερεύνησης εναλλακτικών τρόπων διαχείρισης αποβλήτων με μεθόδους επεξεργασίας χαμηλού κόστους και προσαρμοσμένους στο εκάστοτε φυσικό περιβάλλον. Στα πλαίσια της προστασίας του περιβάλλοντος η παρούσα πτυχιακή εργασία στοχεύει στην διεξαγωγή πειράματος για την ανάπτυξη εναλλακτικού συστήματος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου προκειμένου να επιτευχθεί η απομάκρυνση και η αντιμετώπιση του ρυπαντικού φορτίου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μελέτη υβριδικού συστήματος τεχνητών υγροτόπων κάθετης και οριζόντιας ροής που τροφοδοτείται με κατσίγαρο και με ένα πιο επιβαρυσμένο απόβλητο. Αρχικά, πραγματοποιείται μία αναφορά στην ιστορία και την εξέλιξη της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιόλαδου στο πέρασμα των χρόνων. Έπειτα, ακολουθεί ανάλυση όσον αφορά τα ελαιοτριβεία και τα παραγόμενα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από την ελαιοκομία. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι τύποι των ελαιοτριβείων και τα παραπροϊόντα που δημιουργούνται κυρίως τα υγρά απόβλητα και τα χαρακτηριστικά τους. Ακόμη, επισημαίνονται οι επιπτώσεις που απορρέουν από την απερίσκεπτη διάθεση τους. Πιο συγκεκριμένα, δίνεται έμφαση στον κατσίγαρο ο οποίος μπορεί να καταστεί επιζήμιος εξαιτίας των φαινολικών ενώσεων που λειτουργούν ως πρόσκομμα στην αποτοξικοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Επίσης, αναφέρεται η ισχύουσα νομοθεσία που σχετίζεται με αυτό το κομμάτι και αναλύονται οι διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Παρατίθενται η μεθοδολογία, οι φυσικοχημικές αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της εργασίας και τα αποτελέσματα του πειράματος. Τέλος, δίνονται τα συμπεράσματα που απορρέουν.

Λέξεις κλειδιά: ελαιουργία, εναλλακτικά συστήματα, διαχείριση αποβλήτων, τεχνητοί υγρότοποι

Abstract

Olive production is one of the most basic agro-industrial activities which contributes to the development of the economic sector of the Mediterranean countries. In particular, Greece is the third olive producing country in the world. However, the operation of the olive mills has negative consequences in the environmental sector through the produced waste and mainly the olive mill wastewater. Olive mill wastewater is an acidic, foul-smelling liquid characterized by high concentrations of organic matter, suspended solids and oils. The main ingredient it contains are phenols, which in high concentrations are biotoxic. Its uncontrolled distribution to natural recipients without being subjected to any kind of treatment has created the need to investigate alternative ways of waste management with low-cost treatment methods adapted to the respective natural environment. In the context of environmental protection, this thesis aims to carry out an experiment for the development of an alternative treatment system for olive mill wastewater in order to achieve the removal and treatment of the pollutant load. This is achieved by studying a hybrid system of vertical and horizontal flow man-made wetlands fed with cattail and a heavier effluent. First, a reference is made to the history and evolution of the olive oil production process over the years. Then follows an analysis regarding olive mills and the produced liquid waste resulting from olive cultivation. Then, the types of oil mills and the by-products that are created, mainly liquid waste, and their characteristics are listed. Furthermore, the consequences resulting from their reckless disposition are highlighted. More specifically, emphasis is placed on olive mill wastewater which can become harmful due to the phenolic compounds that act as an obstacle in the detoxification of olive mill waste. Also, the current legislation related to this part is mentioned and the various methods of liquid waste treatment are analyzed. The methodology, the physicochemical analyzes used during the preparation of the work and the results of the experiment are listed. Finally, the resulting conclusions are given.

Key words: oil production, alternative systems, waste management, constructed wetlands.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	2
Abstract.....	3
Εισαγωγή.....	11
Κεφάλαιο 1 ^ο Θεωρητικό μέρος.....	12
1.1 Ο καρπός της ελιάς – παρθένο ελαιόλαδο.....	12
1.2 Σημερινή κατάσταση.....	13
1.3 Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου.....	14
1.4 Πρόβλημα ελαιουργείων – αναφορά στα προϊόντα και υποπροϊόντα των ελαιοτριβείων.....	17
1.4.1 Παραπροϊόντα της ελιάς.....	18
1.4.2 Σημαντικά στάδια επεξεργασίας καρπού για την παραγωγή ελαιόλαδου και παραγωγή αποβλήτων.....	19
1.4.3 Τύποι ελαιουργιών και διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου γενικά.....	22
1.4.3.1 Μέθοδοι παραγωγής ελαιόλαδου.....	23
1.4.4 Κλασσικό/παραδοσιακό ελαιουργικό σύστημα πίεσης.....	24
1.4.5 Φυγοκεντρικά συστήματα.....	24
1.4.6 Τριφασική φυγοκεντρική διαδικασία.....	26
1.4.7 Διφασική φυγοκεντρική διαδικασία.....	27
Κεφάλαιο 2 ^ο Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων.....	33
2.1 Κατσίγαρος (OMWW: Olive-Mill Wastewater).....	33
2.2 Χημικά χαρακτηριστικά κατσίγαρου.....	35
2.2.1 Φαινολικές ενώσεις.....	38
2.3 Χαρακτηριστικά ελαιουργικών αποβλήτων.....	41
2.4 Ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων.....	43
2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις έπειτα από διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στο περιβάλλον.....	46
2.5.1 Ρύπανση εδάφους.....	46
2.5.2 Επίδραση στα φυτά.....	47
2.5.3 Ρύπανση υδάτων.....	47
2.5.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	48
2.6 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων.....	49

2.6.1 Μηχανικές μέθοδοι	50
2.6.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	51
2.6.3 Βιολογικές μέθοδοι.....	53
Κεφάλαιο 3°	55
3.1 Τεχνητοί υγρότοποι.....	55
3.2 Κατηγορίες τεχνητών υγροτόπων	56
3.2.1 Τεχνητοί υγρότοποι επιφανειακής ροής (Free Water Surface – FWS)	56
3.2.2 Τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής (Subsurface Flow Systems- SFS)	57
3.2.3 Υβριδικά συστήματα τεχνητών υγροτόπων	59
Κεφάλαιο 4	63
4.1 Μεθοδολογία	63
Μέθοδοι και υλικά	63
Σχεδιασμός πειράματος	63
4.2 Ανάλυση στρωμάτων.....	65
4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις και μεθοδολογία	69
4.3.1 Ενεργός οξύτητα (pH)	69
4.3.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	71
4.3.3 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD).....	72
4.3.4 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	75
4.3.5 Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS).....	77
4.3.6 Πτητικά στερεά (VS).....	80
4.3.7 Φαινόλες	80
4.3.8 Ολικός φώσφορος (TP)	81
Κεφάλαιο 5	84
5.1 Αποτελέσματα.....	84
5.1.1 Μέτρηση pH	85
5.1.2 Μέτρηση θερμοκρασίας	86
5.1.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.....	87
5.1.4 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου COD.....	88
5.1.5 Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS).....	89
5.1.6 Μέτρηση Ολικών Πτητικών Στερεών (VSS)	90
5.1.7 Μέτρηση Συγκέντρωσης Ολικού Φωσφόρου (mg/L).....	91

5.1.7 Μέτρηση Ολικών Φαινολών	92
5.1.8 Ποσοστιαία Απομάκρυνση.....	93
Κεφάλαιο 6	94
6 Συμπεράσματα.....	94
7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	95

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 1 : Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου 2019/2020 (International Olive Oil Council, IOOC, 2019–2020). (Zahi, et al., 2022)

Εικόνα 2 : Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου 2020/2021 πηγή: International Olive Council, 2022 <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2022/02/newsletter-01-22-ENLK-110122-2.pdf>

Εικόνα 3: Παραγωγική διαδικασία ελαιόλαδου (Clodoveo, et al., 2013)

Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής φυγοκεντρικού ελαιοτριβείου (Σηφουνάκης, 1994)

Εικόνα 5: Απεικόνιση εσωτερικού decanter

Εικόνα 6: Φυγοκεντρικός διαχωριστής οριζόντιου άξονα τριών (Κουτίνας και Κανελλάκη, 2012)

Εικόνα 7: Φυγοκεντρικός διαχωριστής οριζόντιου άξονα δύο φάσεων (Κουτίνας και Κανελλάκη, 2012)

Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής τριφασικού και διφασικού ελαιοτριβείου (Μουρτζανός, 2020)

Εικόνα 9: Μέθοδοι παραγωγής ελαιόλαδου (Μουρτζανός, 2020)

Εικόνα 10: Φαινολικές ενώσεις σε απόβλητα ελαιουργείου (Niaounakis & Halvadakis, 2006)

Εικόνα 11: Απεικόνιση τεχνητού υγροτόπου επιφανειακής ροής - FWS (Stefanakis, et al., 2014)

Εικόνα 12: Απεικόνιση διάφορων συνδυασμών τεχνητών υγροτόπων για τον σχεδιασμό ενός υβριδικού συστήματος (Stefanakis, et al., 2014)

Εικόνα 13: Απεικόνιση τεχνητού υγροτόπου Οριζόντιας Υποεπιφανειακής ροής - HFS (Stefanakis, et al., 2014)

Εικόνα 14: Απεικόνιση τεχνητού υγροτόπου Κάθετης Υποεπιφανειακής ροής – VFS (Stefanakis, et al., 2014)

Εικόνα 15: Υβριδικά συστήματα κάθετης- οριζόντιας ροής κατά την 1^η φάση

Εικόνα 16 : Υβριδικά συστήματα κάθετης- οριζόντιας ροής κατά την 2^η φάση.

Εικόνα 17: Όργανο μέτρησης pH (πεχάμετρο)

Εικόνα 18: Όργανο μέτρησης αγωγιμότητας

Εικόνα 19: Τα δύο στάδια της βιολογικής αποικοδόμησης της οργανικής ύλης (BOD) (Νταρακάς, 2013).

Εικόνα 20: Δείγματα στον επωαστικό θάλαμο για τη μέτρηση του BOD₅

Εικόνα 21: Θερμοαντιδραστήρας (αριστερά) , φασματοφωτόμετρο (δεξιά)

Εικόνα 22: vials

Εικόνα 23: Φούρνος (κάτω αριστερά)

Εικόνα 24: Συσκευή διήθησης (κάτω δεξιά)

Εικόνα 25: Φίλτρα και γυάλινες πορσελάνινες κάμερες (πάνω δεξιά)

Εικόνα 26: Ξηραντήρας (πάνω αριστερά)

Εικόνα 27: Κλίβανος αποστείρωσης

Εικόνα 28: Δείγματα ολικού φωσφόρου

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 1: Διαδικασίες παραγωγής ελαιόλαδου επιγραμματικά

Πίνακας 2 : Βασικές διαφορές ανάμεσα στα συστήματα εξαγωγής ελαιόλαδου.

Πίνακας 3: Ισοζύγια μάζας ελαιοτριβείων δύο και τριών φάσεων (Φωτεινόπουλος και Νταράκας, 2018).

Πίνακας 4: Κύρια συστατικά των ΥΑΕ (Niaounakis & Halvadakis, 2006)

Πίνακας 5: Χημικά χαρακτηριστικά των υγρών ελαιουργικών αποβλήτων καθώς και των στερεών υπολειμμάτων (Dermeche et al., 2013).

Πίνακας 6: Οριακές τιμές εκρεόντων για τα Ελαιοτριβεία στην Ελλάδα (IMPEL, n.d.).

Πίνακας 7 : Επιπτώσεις κασίγαρου

Πίνακας 8: Φυτά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος

Πίνακας 9: Εισροή και εκροή του κάθε συστήματος κατά τη διάρκεια της χρήσης των διαφορετικών αποβλήτων.

Πίνακας 10 : Ποσοστιαία Απομάκρυνση στα συστήματα

Περιεχόμενα γραφημάτων

Γράφημα 1 : Μεταβολή του pH στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

Γράφημα 2: Μεταβολή της θερμοκρασίας στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

Γράφημα 3: Μεταβολή της Ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

Γράφημα 4: Μεταβολή του COD στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

Γράφημα 5: Μεταβολή των ολικών στερεών στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος

Γράφημα 6: Μεταβολή των ολικών πτητικών στερεών στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

Γράφημα 7: Μεταβολή του ολικού φωσφόρου στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος .

Γράφημα 8: Μεταβολή των φαινολών στην εισροή και εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Γράφημα 9 : Ποσοστιαία Απομάκρυνση για τις παραμέτρους COD, TSS, VSS, TP, T-P σε όλα τα συστήματα.

Συντομογραφίες

BOD₅ = Biochemical Oxygen Demand = Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο

COD = Chemical Oxygen Demand = Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

Δ.Σ.Ε = Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας ή Ελαιόλαδου ή

IOC = International Olive Council

Υ.Α.Ε = Υγρά Απόβλητα Ελαιόλαδου

ΦΕΚ = Φύλλα Εφημερίδας της Κυβερνήσεως

Εισαγωγή

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων (OMW) αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης ιδιαίτερα για τις περιοχές παραγωγής ελαιόλαδου. Επίσης, θεωρούνται ως ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που χρήζει αντιμετώπισης στη γεωργική βιομηχανία. Η ασφάλεια του περιβάλλοντος μπορεί να επέλθει με το να υποβάλλονται σε επεξεργασία και να διατίθενται σ' αυτό.

Η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων σε μικρό χρονικό διάστημα δυσκολεύουν την άμεση επεξεργασία. Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο με απότοκο να είναι επιτακτική η χρήση εναλλακτικών μεθόδων για τη μείωση του οργανικού αυτού φορτίου.

Κρίνεται απολύτως αναγκαίο να καταστεί εμφανές ότι η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων χρειάζεται νέες προηγμένες φιλοπεριβαλλοντικές μεθόδους όπου θα χαρακτηρίζονται για το χαμηλό τους κόστος όπως την επεξεργασία μέσω τεχνητών υγροτόπων. Οι μέθοδοι αυτοί θα πρέπει να έχουν ως απώτερο στόχο τη μετατροπή των ανθεκτικών οργανικών μορίων σε άλλα που θα μπορούσαν να υποστούν περαιτέρω βιοαποικοδόμηση στο φυσικό περιβάλλον.

Κεφάλαιο 1^ο Θεωρητικό μέρος

1.1 Ο καρπός της ελιάς – παρθένο ελαιόλαδο

Το ελαιόδεντρο εμφανίζεται από αρχαιοτάτων χρόνων στις διάφορες παραστάσεις και απεικονίσεις, στους μύθους και στις δοξασίες όπως και στην ιστορία των λαών της Μεσογείου. Τόπος προελεύσεως της ελιάς θεωρείτο η περιοχή της Συρίας και της Μικράς Ασίας. (Journi, et al., 2023) Ωστόσο, ορισμένοι ιστορικοί υποστηρίζουν ότι τόπος καταγωγής της ελιάς είναι η Αφρική. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ελιά διαδόθηκε στην Ελλάδα από τους Φωκείς, κατόπιν πέρασε στην Ιταλία και ύστερα στην Ισπανία. Οι πρώτοι Ισπανοί άποικοι το διέδωσαν στην Αμερική, εντούτοις, η καλλιέργεια των ελαιόδεντρων περιορίστηκε στην Αργεντινή, την Χιλή και την Καλιφόρνια. (Kabassi, et al., 2021)

Στον Ελλαδικό χώρο η ελιά είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ευφορία και την ενότητα και αποτελεί σύμβολο ειρήνης. Ο καρπός της από την πλευρά του, σχετίζεται με τη γνώση, την αφθονία και τη δύναμη. Στην Ελλάδα, η πρώτη συστηματική καλλιέργεια ελιάς πραγματοποιήθηκε στην Κρήτη, τη Μινωική εποχή. Η ελιά όπως επίσης και το ελαιόλαδο αποτελούσαν εξαγώγιμα προϊόντα, το οποία και απέφεραν μεγάλα κέρδη στους Μινωίτες. Ακόμη, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, σύμφωνα με το μύθο η θεά Αθηνά κατά τη διαμάχη της με τον Ποσειδώνα για την ονοματοδοσία της πόλης κατάφερε να υπερισχύσει προσφέροντας στους κατοίκους το δέντρο της ελιάς. Παράλληλα, οι ολυμπιονίκες στεφανώνονταν μ' ένα στεφάνι ελιάς γεγονός που υποδηλώνει ότι αποτέλεσε κομμάτι του πολιτισμού καθώς και σύμβολο νίκης. Επίσης, ο Όμηρος, αναφέρθηκε στο λάδι από τον καρπό της ελιάς χαρακτηρίζοντας το ως "υγρό χρυσάφι". Επιπλέον, ορισμένοι από τους μεγαλύτερους γιατρούς της ιστορίας όπως ο Ιπποκράτης και ο Γαληνός κατέστησαν έκδηλη την εξέχουσα σημασία του ελαιόλαδου αναφερόμενοι στις ευεργετικές του ιδιότητες. (Clodoveo, et al., 2014)

Ο Όμηρος υποστηρίζει ότι η ελιά καλλιεργούνταν στην Ελλάδα για πάνω από 10.000 έτη. Ειδικότερα, τα ελαιόδεντρα κυριάρχησαν στην πετρώδη ελληνική επαρχία και αποτέλεσαν στυλοβάτες της ελληνικής κοινωνίας. Όποιοι τα έκοβαν, καταδικάζονταν σε θάνατο ή εξορία. Οι ελιές έχουν μία τιτανική αντίσταση, μια ζωτικής σημασίας δύναμη που τις καθιστά σχεδόν αθάνατες. Αναπτύσσονται τόσο σε ψυχρούς χειμώνες

όσο και σε ζεστά καλοκαίρια. Είναι καλό να επισημανθεί ότι, οι ήπιες κλιματολογικές συνθήκες που χαρακτηρίζονται από τα θερμά ξηρά καλοκαίρια και τους βροχερούς χειμώνες λειτουργούν ευνοϊκά όσον αφορά το κομμάτι της συγκομιδής. Ιδανικό βιότοπο για την ελιά αποτελούν η πέτρα και η ξηρασία. (Toledano, et al., 2013) Ο ρόλος της ελιάς ήταν καθοριστικός διότι αποτέλεσε σύμβολο αγάπης και ειρήνης και συνεισέφερε σημαντικά στην οικονομία. Είχε ξεχωριστή θέση από την αρχαιότητα καθώς είχε συνδεθεί με τη διατροφή, τη θρησκεία, την υγεία, τον καλλωπισμό και την τέχνη. Η αξία της εκτιμήθηκε από νωρίς και τα οφέλη που προσφέρει δεν παρέμειναν ανεκμετάλλευτα. Από εκείνη την περίοδο μέχρι και σήμερα η Ελλάδα έγινε μία από τις σημαντικότερες χώρες παγκόσμιας εξαγωγής του ελαιόλαδου. Επιπροσθέτως, επεκτάθηκε γρήγορα στην Ευρωπαϊκή ήπειρο για αυτό και πιθανότατα της αποδίδεται η ονομασία *Olea europaea L.*, ελιά η Ευρωπαϊκή. (Polymerou-Kamilakis, 2006)

1.2 Σημερινή κατάσταση

Η Ελλάδα είναι η τρίτη χώρα στον κόσμο (μετά την Ισπανία και την Ιταλία) στην παραγωγή ελαιόλαδου. Η καλλιέργεια της ελιάς γνωρίζει άνθηση και το ελαιόλαδο κατέχει κυρίαρχο ρόλο σε πολλούς τομείς. Κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι, τα ελαιόδεντρα καλύπτουν ένα ποσοστό που ανέρχεται στο 20% της καλλιεργούμενης γης καλύπτοντας έκταση 6.900km². Επίσης, συμβάλλει στην ανάπτυξη της οικονομίας καθώς αποτελεί κύρια πηγή εισοδήματος για 700.000 οικογένειες. Τέλος, συντελεί στη διατήρηση της γεωργικής δραστηριότητας, αποτρέποντας την ερήμωση της υπαίθρου όσον αφορά περιοχές με δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες. (Alshammari, et al., 2022)

Στη σημερινή εποχή, η υψηλή ποιότητα του ελαιόλαδου και των ελιών συνεισέφερε στην κατάταξή τους σε σημαντικά εξαγωγίμα προϊόντα. Ειδικότερα, η ελιά συμβάλλει κατά πολύ στην οικονομία ακόμη και σε άγονες περιοχές, διότι δύναται να ευδοκιμεί σε άγονα και ξηρά εδάφη. (Scheidel and Krausmann, 2011) Αναλυτικότερα, κρίνεται αναγκαίο να αναφερθεί ότι, από το ελαιόδεντρο λαμβάνονται δύο υψηλής διατροφικής αξίας προϊόντα: το ελαιόλαδο και οι βρώσιμες ελιές. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής υποβάλλεται σε επεξεργασία προκειμένου να πραγματοποιηθεί η παραγωγή ελαιόλαδου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ακόμη και το κουκούτσι της ελιάς χρησιμοποιείται για καυστική ύλη και την παραγωγή πυρηνέλαιου. Τα πολυάριθμα αρχαιολογικά ευρήματα που εντοπίστηκαν γύρω από τη Μεσόγειο

κατέστησαν εμφανές το γεγονός ότι οι Φοίνικες και οι Ρωμαίοι εμπορεύονταν ελαιόλαδο σε μεγάλο βαθμό. Χρησιμοποιήθηκε ως καλλυντικό, για φωτισμό, ως φάρμακο. Εντούτοις, η χρήση του ως τρόφιμο έχει υπερνικήσει οποιαδήποτε άλλη χρήση. Συγκεκριμένα, συνιστά μία λιπαρή ουσία υψηλής θρεπτικής αξίας. Τα τελευταία χρόνια, τα προϊόντα της ελιάς καθίστανται δημοφιλή ειδικά σε χώρες εκτός της Μεσογείου. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της παγκοσμιοποίησης και του τουρισμού, τα οποία έχουν ως απόρροια οι συνήθειες μαγειρέματος και κατανάλωσης να γίνονται όλο και περισσότερο διεθνείς.

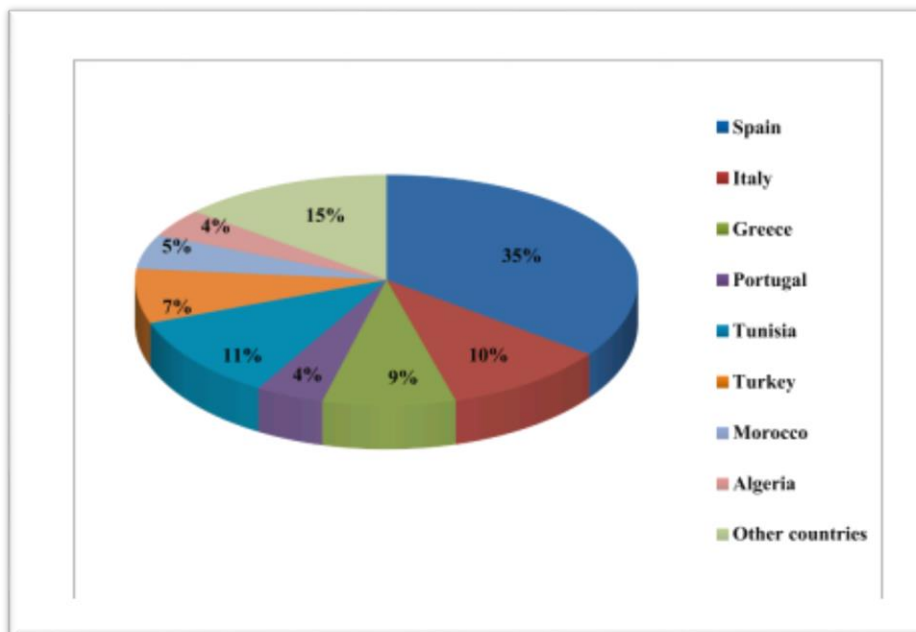
Οι δυτικές χώρες έχουν δεχθεί μεγάλη επιρροή όσον αφορά το μαγειρικό κομμάτι εντάσσοντας το ελαιόλαδο στην καθημερινότητά τους τα τελευταία πενήντα χρόνια. Επίσης, χρειάζεται να τονιστεί ότι, το ελαιόλαδο με τη μοναδική του γεύση αποτελεί τη βάση της Μεσογειακής διατροφής, ενός υγιεινού τρόπου ζωής παγκοσμίου φήμης. Ειδικότερα, η Μεσογειακή διατροφή κατέστη γνωστή στο ευρύ κοινό καθότι έπειτα από επιστημονικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι το ελαιόλαδο συμβάλλει στη μείωση του κινδύνου καρδιαγγειακών παθήσεων και παράλληλα των στρεσογόνων παραγόντων. Η ευεργετική του δράση, τα πολλαπλά οφέλη στην υγεία σε συνδυασμό με την μοναδική του γεύση συντελούν στην αυξανόμενη κατανάλωση των προϊόντων ελιάς σε παγκόσμιο επίπεδο. (Alves, et al., 2023 ; Yang, et al., 2007)

1.3 Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου

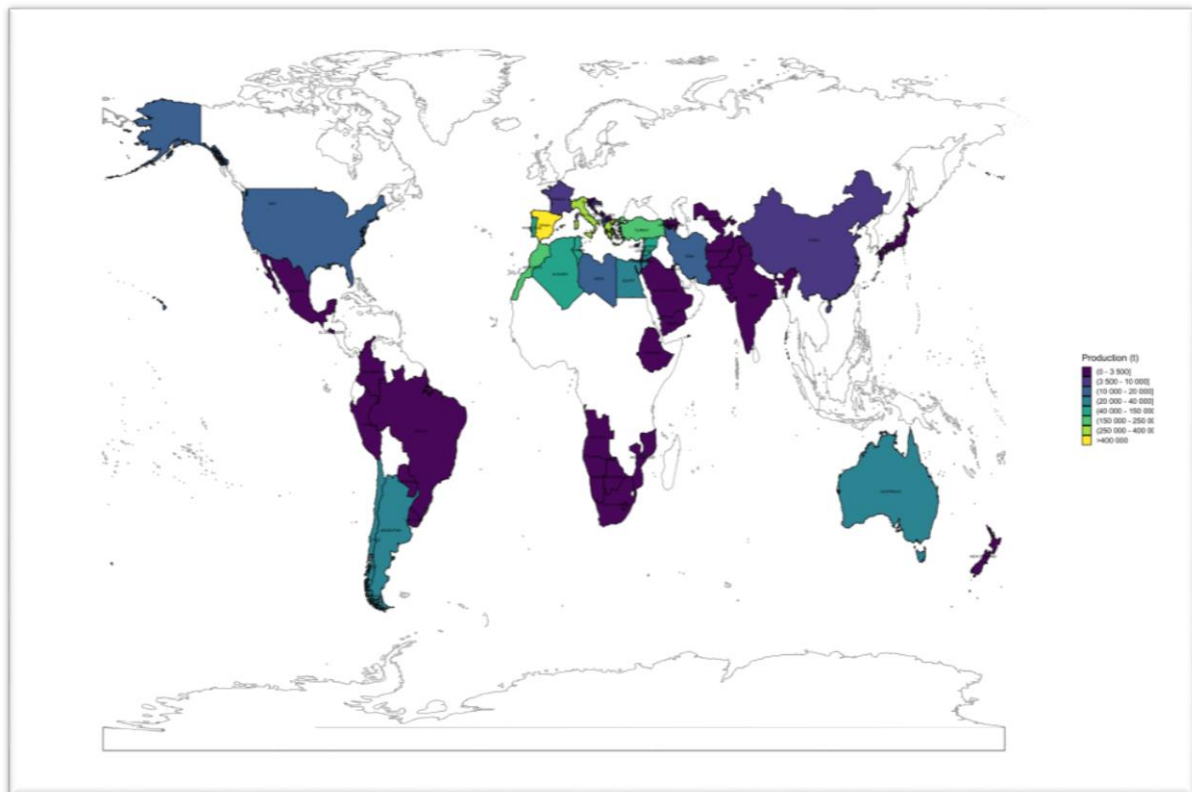
Η Ευρωπαϊκή Ένωση κατέχει την πρώτη θέση όσον αφορά την παραγωγή, την κατανάλωση και την εξαγωγή ελαιόλαδου σε παγκόσμιο επίπεδο. Συγκεκριμένα, το ποσοστό παραγωγής φτάνει την τιμή 67% και συνδέεται κυρίως με τις μεσογειακές χώρες. Όσον αφορά το κομμάτι της κατανάλωσης τις πρώτες θέσεις καταλαμβάνουν η Ισπανία και η Ιταλία με αριθμό κατανάλωσης 500.00 τόνους ετησίως. Παράλληλα, η Ελλάδα αποτελεί την χώρα με την μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση στην Ευρωπαϊκή Ένωση (12 κιλά ανά άτομο κάθε χρόνο). (Agriculture and rural development, n.d.) Αξίζει να αναφερθεί ότι, η παραγωγή ελαιόλαδου κατά τη διάρκεια των τελευταίων 60 ετών έχει τριπλασιαστεί. Η παραγωγή ελαιόλαδου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις χώρες που βρίσκονται στη λεκάνη της Μεσογείου: Ισπανία, Ιταλία, Ελλάδα, Συρία, Τουρκία, Μαρόκο, Τυνησία, Πορτογαλία, Αλγερία και άλλες. Σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Ελιάς (IOC) η τιμή την ελαιοκομική περίοδο 2019-2020 ανέρχεται στους 3.266.500t. Ειδικότερα, 1.924.100t παρήχθησαν από τις

ευρωπαϊκές χώρες, 1.084.500t από τις αφρικανικές και το υπόλοιπο της συνολικής παραγωγής από άλλες χώρες. (Zahi, et al., 2022) Εντούτοις, το έτος 2020-2021 σημειώθηκε μείωση της παραγωγής σε ποσοστό της τάξεως του 7.9%. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα καλλιεργητικά έτη 2021-2022 απορρέει το συμπέρασμα ότι επιτυγχάνεται η αύξηση της παραγωγής σε 3.098.500t , με αύξηση 2.9%. (International Olive Council, 2022)

Εικόνα 16 : Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου 2019/2020 (International Olive Oil Council, IOOC, 2019–2020). (Zahi, et al., 2022)



Εικόνα 17 : Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου 2020/2021 πηγή: International Olive Council, 2022 <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2022/02/newsletter-01-22-ENLK-110122-2.pdf>



Το έτος 2023, προβλέπεται πως η παραγωγή της Ισπανίας θα μειωθεί στους 780.000 τόνους, (χαμηλότερα από την καλλιεργητική περίοδο 2012-2013). Η Ιταλία από την πλευρά της όντας ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός παγκοσμίως, αναμένεται να φτάσει τους 235.000 τόνους, (χαμηλότερα από ότι το 2018-2019). Επιπροσθέτως, αυξητικές τάσεις παρουσιάζει η παραγωγή τόσο σε μικρότερες χώρες όσο και στην Ελλάδα που κατέχει ήδη την θέση της τρίτης σε σειρά ελαιοπαραγωγικής χώρας.

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελιάς εκτιμά ότι το έτος 2023, οι ελληνικοί ελαιώνες θα αποδώσουν 350.000 τόνους ελαιόλαδου τιμή που υπερβαίνει το μέσο όρο της προηγούμενης πενταετίας με τιμή 262.000 τόνους. (Agronews, n.d.; Statista, 2023)

1.4 Πρόβλημα ελαιουργείων – αναφορά στα προϊόντα και υποπροϊόντα των ελαιοτριβείων

Το ελαιόλαδο αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά της Μεσογειακής διατροφής. Έχει υπολογιστεί ότι η κατανάλωση ελαιόλαδου ανά άτομο ανέρχεται σε 25 έως και 50ml ημερησίως. (Schimdt, et al., 2023) Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, το ελαιόλαδο συνιστά το προϊόν το οποίο παράγεται στο ελαιοτριβείο από τον καρπό του ελαιόδεντρου (*Olea europaea* L.) Η διαδικασία παραγωγής παρθένου ελαιόλαδου περιλαμβάνει τόσο φυσικά όσο και μηχανικά μέσα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας προκειμένου να αποφευχθεί η υποβάθμιση της ποιότητάς του. Ειδικότερα, εμπεριέχεται το κομμάτι του πλυσίματος, της μετάγγισης, της φυγοκέντρισης καθώς και της διήθησης. Παράλληλα, κατά τη διαδικασία παραγωγής παρθένου ελαιόλαδου λαμβάνονται ορισμένα υποπροϊόντα.

Ο πυρήνας αποτελεί υποπροϊόν το οποίο συνδέεται με το υπόλειμμα της ελαιοπάστας που απομένει μετά την επεξεργασία και περιέχει ένα ποσοστό νερού και ελαιόλαδου. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από την μέθοδο φυγοκέντρισης, αν δηλαδή έχει υποστεί διφασική ή τριφασική επεξεργασία. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο πυρήνας χρησιμοποιείται κυρίως από τα πυρηνελαιουργεία ώστε να πραγματοποιηθεί η παραγωγή πυρηνέλαιου. Τα υγρά απόβλητα κατατάσσονται επίσης στα υποπροϊόντα. Εμπεριέχουν νερό από τον ελαιόκαρπο και νερό το οποίο έχει προστεθεί κατά τη διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου. Ακόμη, περιέχουν στερεά ύλη η οποία προέρχεται από την ελαιοπάστα και εξαρτάται από την μέθοδο επεξεργασίας (πίεση ή φυγοκέντριση). Επιπλέον, υποπροϊόν συνιστούν τα υπολείμματα και είναι απόρροια της απομάκρυνσης των φύλλων καθώς και του πλυσίματος του ελαιόκαρπου (π.χ. φύλλα, βλαστοί, χώμα, πέτρες, σκόνη). Τέλος, στην κατηγορία των υποπροϊόντων ανήκει και το νερό που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. (Soto, et al., 2015)

Η ελαιοκαλλιέργεια στην Ελλάδα αποτελεί έναν από τους κινητήριους άξονες της αγροτικής οικονομίας. Αναλυτικότερα, το μεγαλύτερο κομμάτι των γεωργικών εκτάσεων καλύπτονται από ελαιόδεντρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η παραγωγή ελαιόλαδου πραγματοποιείται σε μικρές και μεσαίες ιδιόκτητες ή συνεταιριστικές μονάδες οι οποίες εξαιτίας του μεγέθους τους αδυνατούν να καλύψουν το κόστος επεξεργασίας των αποβλήτων τους. Το γεγονός αυτό, έχει ως απόρροια την

ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων δίχως να υπόκεινται σε κάποιου είδους επεξεργασία καταλήγοντας στους υδάτινους αποδέκτες και επισύροντας πλήθος αρνητικών συνεπειών στο περιβάλλον.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων, ο λεγόμενος κατσίγαρος αποτελούν απότοκο της αραίωσης της ελαιοζύμης με το νερό, τόσο από το πλύσιμο του ελαιόκαρπου όσο και από τα μηχανήματα και το χώρο του ελαιουργείου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, έχουν σκούρο, θολό χρώμα, είναι όξινα με χαρακτηριστική οσμή και σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλούς δείκτες ρύπανσης. (BOD₅, COD, αιωρούμενα στερεά). (Hassani, et al., 2023)

Η παραγωγή των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται κυρίως στα τριφασικά φυγοκεντρικά ελαιουργεία. Ωστόσο, το υψηλό οργανικό τους φορτίο σε συνδυασμό με τις μεγάλες ποσότητες καθιστούν την επεξεργασία τους εξαιρετικά δύσκολη. Τα ελαιουργεία, δημιουργούν λάκκους σε απόσταση από κατοικημένες περιοχές όπου και με τη βοήθεια σωλήνων τοποθετούν τον κατσίγαρο. Επίσης, έχει αποφανθεί ο κατσίγαρος εμπεριέχει ουσίες με υψηλό οργανικό φορτίο και τοξικές φαινόλες, οι οποίες με την κατάλληλη επεξεργασία καθίστανται χρήσιμες στη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών και στη φαρμακοβιομηχανία. (Rodrigues, et al., 2019)

1.4.1 Παραπροϊόντα της ελιάς

Τόσο η καλλιέργεια της ελιάς όσο και η επιχείρηση παραγωγής ελαιόλαδου παράγουν υποπροϊόντα. Τα υποπροϊόντα του κλαδέματος και τα παραπροϊόντα που παράγονται κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου είναι τα κύρια υποπροϊόντα. Τα ακατέργαστα και επεξεργασμένα στερεά, ο πολτός ελιάς, τα υγρά απόβλητα ελιάς και τα φύλλα που συλλέγονται από το ελαιοτριβείο είναι τα κύρια υποπροϊόντα του κλάδου παραγωγής ελαιόλαδου.

Τα υπολείμματα και η βλάστηση παράγονται ως υποπροϊόντα της μηχανικής επεξεργασίας της ελιάς. Για τα ελαιοτριβεία, το πολύτιμο υποπροϊόν που είναι γνωστό ως ελαιοπυρήνα χρησιμεύει ως πηγή εσόδων. Το πωλούν σε εγκαταστάσεις παραγωγής όπου το πετρέλαιο που έχει απομείνει (κηροζίνη) εξάγεται χρησιμοποιώντας εξάνιο ως διαλύτη.

1.4.2 Σημαντικά στάδια επεξεργασίας καρπού για την παραγωγή ελαιόλαδου και παραγωγή αποβλήτων

Η συγκομιδή των καρπών, το καθάρισμά τους, η σύνθλιψη, το ζύμωμα του πολτού και η απόκτηση του λαδιού είναι όλα τα βήματα στην παρασκευή του ελαιόλαδου (Niaounakis, M., Halvadakis, 2004). Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο στάδιο συμπεριλαμβάνει την εναπόθεση και την αποθήκευση του ελαιόκαρπου. Ο καρπός της ελιάς τοποθετείται σε κατάλληλους περιέκτες ή αποθηκευτικούς χώρους για έκθλιψη και εναποτίθεται σε επιφάνειες (συνήθως σε λεπτές στρώσεις) ή σε συμπαγείς αεριζόμενους κλωβούς, συνήθως πλαστικά τελάρα προκειμένου να εξασφαλιστεί ο απαιτούμενος αερισμός. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη μεταποιητική μονάδα δηλαδή στο ελαιουργείο, ο καρπός πρέπει να υποβληθεί σε κατεργασία το συντομότερο δυνατόν προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις του ελαιόκαρπου. Σε περίπτωση που χρειαστεί η αποθήκευση του καρπού χρειάζεται ο χώρος να είναι ξηρός με καλό αερισμό και να αποθηκευτεί για μικρό χρονικό διάστημα.

Ύστερα, ακολουθεί η διαδικασία της αποφύλλωσης. Ο ελαιόκαρπος τοποθετείται σε χοάνη τροφοδοσίας και οδηγείται στο αποφυλλωτήριο διαμέσου μεταφορικής ταινίας ή κοχλίας όπου εκεί απομακρύνονται τα φύλλα, τα κλαδιά, το χώμα, οι πέτρες κ.α. και του πλυσίματος του ελαιόκαρπου με σύστημα που απαρτίζεται από πιεσμένη κυκλοφορία καθαρού νερού αποσκοπώντας έτσι στην απομάκρυνση της λάσπης, του χώματος, των πετρών και άλλων υδατο-διαλυτών ουσιών. Απαιτούνται σχεδόν 100-120lt νερού για το πλύσιμο 1000kg ελαιόκαρπου.

Η αποφύλλωση συνιστά μία εξέχουσας σημασίας διαδικασία διότι η παραμονή και η σύνθλιψη των φύλλων με τον ελαιόκαρπο μπορεί να επισύρει αρνητικές συνέπειες που αφορούν τη γεύση και την ποιότητα του ελαιόλαδου. Συγκεκριμένα, το λάδι δύναται να αποκτήσει πικρή γεύση και να εμπλουτιστεί με υψηλά ποσοστά χλωροφύλλης η οποία σε συνδυασμό με το φως να επιδράσει αρνητικά στο κομμάτι της ποιότητας. Το επόμενο στάδιο είναι το σπάσιμο του ελαιόκαρπου. Στο εν λόγω στάδιο πραγματοποιείται διάσπαση της φυτικής δομής του ελαιόκαρπου (σπάσιμο-άλεση ελαιόκαρπου) με σκοπό να απελευθερωθεί το ελαιόλαδο (τα σταγονίδια) από τις κυψέλες. Η φάση αυτή περιλαμβάνει τη δημιουργία της ελαιόπαστας ή ελαιοζύμης που

προκύπτει από την έκθλιψη-ομογενοποίηση του ελαιόκαρπου. Τα υπόλοιπα στάδια ελαιοποίησης επηρεάζονται από την ποιότητα της ελαιόπαστας. Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται με τη συμβολή μολόπετρας (κατασκευασμένη από γρανίτη, στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία) ή με μεταλλικούς σπαστήρες με οθόνες (σφυρόμυλους) για να επιτευχθεί η ρύθμιση του μεγέθους των κόκκων της ελαιόπαστας αλλά και η απομάκρυνση του πυρήνα του καρπού. (στις σύγχρονες μονάδες).

Το στάδιο της άλεσης αποτελεί σημαντική φάση της ελαιοτρίβησης. Αυτό οφείλεται στο ότι έπειτα από τη σύνθλιψη του καρπού πραγματοποιείται ενεργοποίηση ενζύμων που συμβάλλουν στη δημιουργία καθώς και τον μετασχηματισμό των φαινολικών ενώσεων. Η διαδικασία που ακολουθεί αφορά τη μάλαξη της ελαιόπαστας και σχετίζεται με την ένωση των σταγονιδίων του ελαιόλαδου. Συνιστά τη φάση που επιτυγχάνεται η απελευθέρωση του ελαιόλαδου από τον καρπό. Αυτό συμβαίνει με τη βοήθεια μαλακτήρων για να δημιουργηθούν μεγαλύτερου μεγέθους σταγόνες και να διαχωριστούν από τις υπόλοιπες φάσεις (υγρές και στερεές). Πραγματοποιείται σε μαλακτήρες με θέρμανση και ζύμωση της ελαιόπαστας. Η ελαιοζύμη θερμαίνεται στους 28-30° C. Σε υψηλότερη θερμοκρασία υπάρχει κίνδυνος των πτητικών συστατικών του ελαιόλαδου στα οποία αποδίδεται το χαρακτηριστικό του άρωμα (Italian Traditions, 2023). Έπειτα, ο στερεός διαχωρισμός των φάσεων περιλαμβάνει τρεις επιμέρους διαδικασίες: τη διήθηση, την πίεση και την φυγοκέντριση. Αρχικά, κατά τη διήθηση γίνεται διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τη ζυμωμένη ελαιόπαστα σε μία λεπίδα ή πλέγμα. Η πίεση συνδέεται με το διαχωρισμό του ελαιώδους χυμού (ελαιόλαδου, φυτικά υγρά) από το στερεό μέρος.

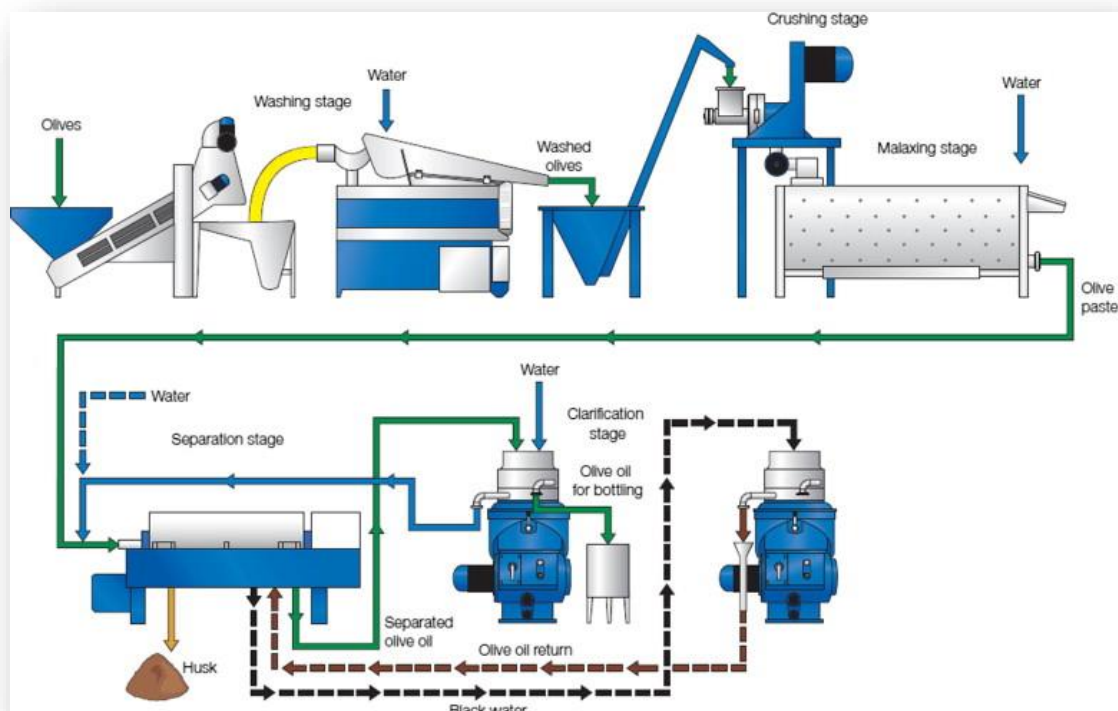
Η φυγοκέντριση συνιστά μία διαδικασία διαχωρισμού των συστατικών της ελαιοζύμης με βάση την πυκνότητά τους από το ελαιόλαδο. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της φυγόκεντρης δύναμης το οποίο δημιουργείται από την οριζόντια φυγοκέντριση (decanter). Τα decanter διαφοροποιούνται σε δύο είδη: τριφασικά και διφασικά σύμφωνα με τα προϊόντα που προκύπτουν από την φυγοκέντριση. Χρειάζεται να τονιστεί ότι στα τριφασικά ο διαχωρισμός είναι περιοδικός και το ελαιόλαδο, ο πυρήνας και τα υγρά απόβλητα συνιστούν τα συστατικά μέρη. Από την άλλη πλευρά, στα διφασικά τα προϊόντα που απορρέουν είναι το ελαιόλαδο και ο πυρήνας και ο διαχωρισμός πραγματοποιείται εσωτερικά. Ο υγρός διαχωρισμός επιτυγχάνεται με το σύστημα της φυσικής καθίζησης και της φυγοκέντρισης. Η πρώτη διαδικασία περιλαμβάνει το διαχωρισμό του ελαιώδους χυμού, του νερού και των θραυσμάτων

στερεών. Η δεύτερη διαδικασία αφορά το διαχωρισμό του ελαιόλαδου από την υγρή φάση με την εφαρμογή της φυγόκεντρου δύναμης. Τέλος, απαιτείται η πραγματοποίηση του διαχωρισμού του παραγόμενου ελαιόλαδου σε μία ορισμένη χρονική περίοδο. Αυτό αποσκοπεί στην ομογενοποίηση της παραγόμενης ποσότητας προκειμένου να επιτευχθεί η απομάκρυνση του αέρα από την διαδικασία της φυγοκέντρωσης, καθώς και στην απομάκρυνση των επιπλέοντων αφρών και των ουσιών που έχουν καθιζάνει. Η απομάκρυνση πραγματοποιείται όταν το ελαιόλαδο βρίσκεται σε κατάλληλη θερμοκρασία. Έπειτα, γίνεται κατηγοριοποίηση του ελαιόλαδου σύμφωνα με τα φυσικο-χημικά και οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (Lobato, et al., 2022).

Πίνακας 9: Διαδικασίες παραγωγής ελαιόλαδου επιγραμματικά

Παραλαβή ελαιόκαρπου
Τροφοδοσία-αποφύλλωση
Πλύσιμο ελαιόκαρπου
Σπάσιμο- άλεση ελαιόκαρπου
Μάλαξη ελαιοζύμης
Διαχωρισμός του ελαιόλαδου με φυγοκέντρωση
Τελικός διαχωρισμός-καθαρισμός ελαιόλαδου-αποθήκευση

Εικόνα 18: Παραγωγική διαδικασία ελαιόλαδου (Clodoveo, et al., 2013)



1.4.3 Τύποι ελαιουργιών και διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου γενικά

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1970, τα συμβατικά πιεστήρια που βασίζονταν στην εκπίεση της ελαιοζύμης για την παραγωγή ελαιόλαδου άρχισαν να αντικαθίστανται από τη φυγοκέντριση της ελαιοζύμης.

Σε αυτό το περιστατικό συμμετείχαν αρκετοί παράγοντες. Το εργατικό δυναμικό αρχικά μειώθηκε σημαντικά, ιδιαίτερα μετά το 1960, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση της ζήτησης για ελαιόλαδο υψηλότερης ποιότητας και μεγαλύτερης παραγωγικότητας. Για να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις τόσο των πελατών όσο και των παραγωγών, έπρεπε να δημιουργηθούν περισσότερα ελαιοτριβεία με μεγαλύτερη δυναμικότητα. Επιπλέον, η πλήρως αυτοματοποιημένη φύση της απασχόλησης διευκολύνθηκε από νέες τάσεις και πρότυπα τρόπου ζωής. Όλες αυτές οι εξελικτικές προσπάθειες έγιναν, και συνεχίζουν να γίνονται, με σκοπό την αύξηση της παραγωγής ελαιόλαδου, ενώ παράλληλα θα βελτιωθεί η ποιότητά του.

Προκειμένου να δημιουργηθούν τρόποι διαχωρισμού του ελαιόλαδου που να διαφέρουν από τη διαδικασία πίεσης της ελαιοζύμης στο πιεστήριο, η βιομηχανική πρακτική και η επιστημονική μελέτη ασχολούνταν συνεχώς με αυτό το εγχείρημα. Οι βασικοί τους στόχοι ήταν δύο: πρώτον, ήθελαν να αντικαταστήσουν τις υδραυλικές πρέσες με ένα απλό σύμπλεγμα που θα χρειαζόταν μειωμένο προσωπικό και χρειαζόταν μικρότερη επιφάνεια εγκατάστασης. Στη συνέχεια, βελτιωνόταν η ποιότητα του λαδιού με την αφαίρεση των ελαιοσπυρίδων της υδραυλικής πρέσας.

1.4.3.1 Μέθοδοι παραγωγής ελαιόλαδου

Ο καθοριστικός παράγοντας για την ποιότητα του ελαιόλαδου είναι ο τύπος της διαδικασίας παραγωγής που χρησιμοποιείται. Οι πιο ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι είναι αυτές της φυγοκέντρησης και της παραδοσιακής μεθόδου της πίεσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα φυγοκεντρικά συστήματα κατηγοριοποιούνται σε τριών και δύο φάσεων με βάση τα προϊόντα που προκύπτουν στο τέλος της επεξεργασίας. Η παραδοσιακή μέθοδος της πίεσης και η διαδικασία των τριών φάσεων παράγουν το παρθένο ελαιόλαδο και δύο τύπους αποβλήτων: τα υγρά απόβλητα (κασίγαρος) και τα στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Από την άλλη πλευρά, το απόβλητο που προκύπτει από ένα 2-φασικό σύστημα είναι υγρός ελαιοπυρήνας.

Βασική διαφορά των υγρών συστημάτων αποτελεί το ποσό των υγρών αποβλήτων και των παραπροϊόντων που παράγουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διάκριση των ελαιοτριβείων σε κλασσικού τύπου και σε φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία. Η μέθοδος της φυγοκέντρησης συνδέεται με τη διαφορά του ειδικού βάρους των συστατικών της ελαιοζύμης (ελαιόλαδο, νερό και στερεά συστατικά). Διαμέσου της μεθόδου πραγματοποιείται διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα υπόλοιπα συστατικά. Όσον αφορά το 3-φασικό σύστημα η ελαιόπαστα διαχωρίζεται σε φυτικά υγρά, λάδι και πυρήνα. Στο παρόν σύστημα χρειάζεται να προστεθεί μία ποσότητα νερού προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός των συστατικών (1l ανά kg ελαιοζύμης). Τα απόβλητα του 2-φασικού συστήματος μειώνονται σημαντικά συγκριτικά με το 3-φασικό. Η επεξεργασία του καρπού της ελιάς και η παραγωγή ελαιόλαδου έχει ως απόρροια τη δημιουργία αποβλήτων ελαιουργείων. Οι μέθοδοι επεξεργασίας του ελαιόλαδου (παραδοσιακή και σύγχρονοι) θα αναλυθούν παρακάτω.

1.4.4 Κλασσικό/παραδοσιακό ελαιουργικό σύστημα πίεσης

Η παραδοσιακή μέθοδος επεξεργασίας ελαιόλαδου αποτελεί μία ασυνεχή διαδικασία από την οποία προκύπτει ελαιόλαδο, υγρά απόβλητα (κατσίγαρος) καθώς και στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Στην παρούσα μέθοδο ο ελαιόκαρπος υποβάλλεται σε υδραυλική πίεση με κρύο νερό αφού έχει προηγηθεί το καθάρισμα των ελιών από φύλλα και κλαριά. Ακόμη, οι ελιές στεγνώνονται προτού πραγματοποιηθεί η συμπίεση του ελαιόκαρπου με τη συμβολή πέτρινου εξοπλισμού. Έτσι, δημιουργείται μία πάστα του ελαιόκαρπου η οποία απλώνεται σε τάπητες, της ασκείται πίεση και παράγεται το ελαιόλαδο ψυχρής πίεσης. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται συλλογή του μίγματος ελαιόλαδου-νερού στο κέντρο των μύλων. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών υπολειμμάτων από το μίγμα ελαιόλαδο-νερό με φυσικό τρόπο. Ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία με καθίζηση και φυγοκέντριση.

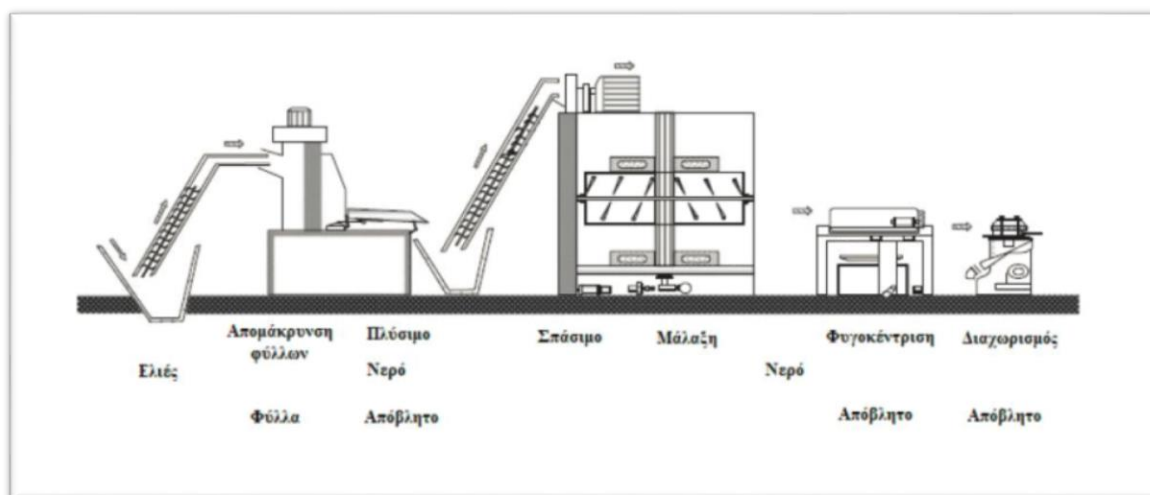
Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν χρειάζεται μεγάλη προσθήκη νερού στην ελαιοζύμη. Γενικότερα, η διαδικασία της πίεσης για την εξαγωγή ελαιόλαδου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή των ισχυρότερων υγρών αποβλήτων. Το παραγόμενο ελαιόλαδο δεν φιλτράρεται διότι το φιλτράρισμα προκαλεί την απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών. Επιπλέον, οι συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτούνται συμβάλλουν στην παραγωγή ελαιόλαδου υψηλής ποιότητας. Η μέθοδος αυτή συνιστά την οικονομικότερη όσον αφορά το κομμάτι του εξοπλισμού. Ωστόσο, τα εργατικά χέρια, το κόστος συντήρησης και το ότι η μέθοδος συνιστά μία ασυνεχή διαδικασία δεν την καθιστά ιδιαίτερα αποδοτική για τη σύγχρονη βιομηχανία. Ένα κλασσικό πιεστήριο αποτελείται από ένα σύστημα συλλογής του καρπού, τον μεταφορικό ιμάντα, το αποφυλλωτήριο, το πλυντήριο, το συγκρότημα άλεσης με πέτρες, τη διάταξη μαλακτήρα με δοσομετρητή, τον κατακόρυφο ελαιοδιαχωριστήρα και τον λέβητα με καυστήρα πυρηνόξυλου. (Ποντίκης, 2000)

1.4.5 Φυγοκεντρικά συστήματα

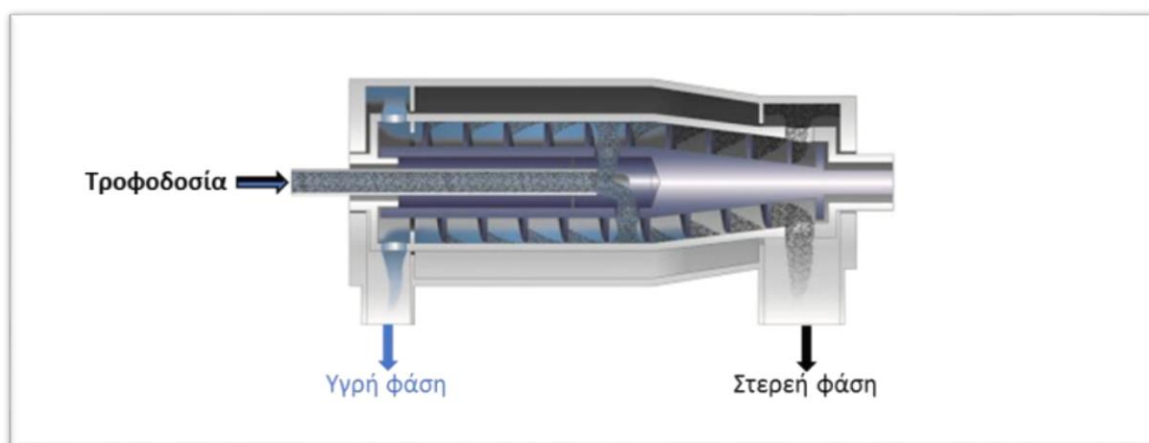
Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης μεθόδου χρησιμοποιείται φυγοκεντρικό σύστημα το οποίο λειτουργεί με συνεχή διαδικασία. Πραγματοποιείται τοποθέτηση της ζύμης

εντός μίας δεξαμενής, όπου και περιστρέφεται ένας ελικοειδής άξονας ή ένας κοχλίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ζύμη, καταλήγει σε μία φυγόκεντρο μηχανή διαμέσου μίας αντλίας. Η φυγοκέντριση αποτελεί μία τεχνική διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη έχοντας ως βάση τη διαφορά του ειδικού βάρους των συστατικών της (ελαιόλαδο, νερό και στερεά συστατικά). Τα φυγοκεντρικά συστήματα κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες των δύο και τριών φάσεων. (Κουτίνας και Κανελλάκη, 2012)

Εικόνα 19: Διάγραμμα ροής φυγοκεντρικού ελαιοτριβείου (Σηφουνάκης, 1994)



Εικόνα 20: Απεικόνιση εσωτερικού decanter



1.4.6 Τριφασική φυγοκεντρική διαδικασία

Η 3-φασική διαδικασία χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970 και χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου αντικαθιστώντας την παραδοσιακή μέθοδο. Χρειάζεται να τονιστεί ότι, στο σύστημα τριών φάσεων γίνεται προσθήκη νερού στην ελαιοζύμη προτού τροφοδοτηθεί σε φυγοκεντρικό διαχωριστή οριζόντιου άξονα (decanter) προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των διάφορων κλασμάτων. Η δυναμικότητα (τόνοι ανά ώρα) είναι αυτή που καθορίζει το μήκος και τη διάμετρο του decanter.

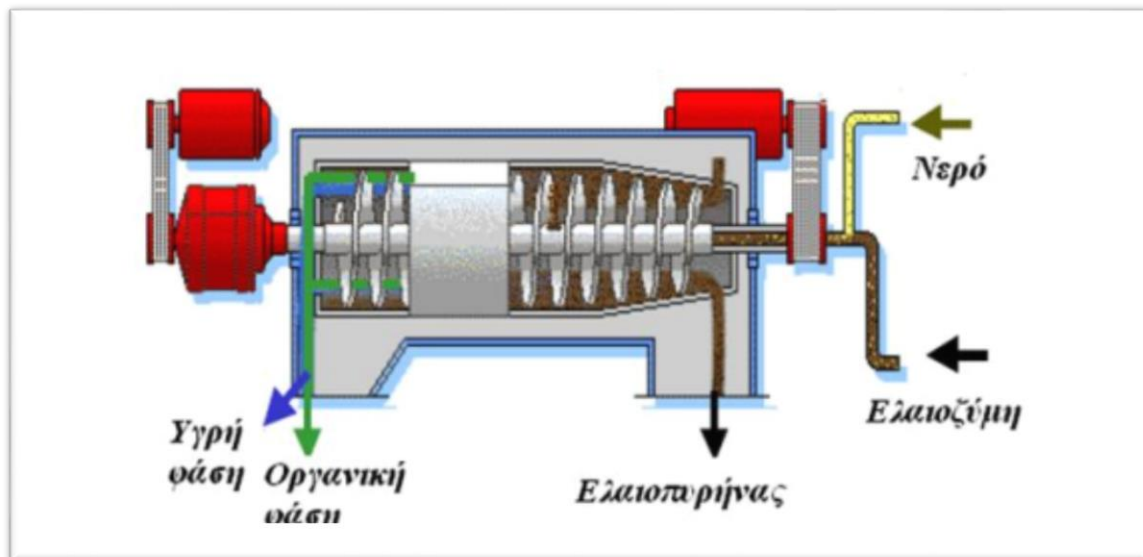
Επίσης, οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ελαιοζύμης περιλαμβάνουν οριζόντιο άξονα και οριζόντιο τύμπανο. Ακόμη, έναν ατέρμονο κοχλία που περιστρέφεται κατά την ίδια φορά με το τύμπανο προκειμένου να μετατοπίζονται οι στερεές ύλες προς το άκρο του τύμπανου. Συνιστά μία συνεχή διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των φάσεων των συστατικών με διαφορετικά ειδικά βάρη. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της φυγόκεντρος δύναμης που είναι απόρροια της περιστροφικής κίνησης του decanter. Αναλυτικότερα, η ελαιώδης φάση (το ελαιόλαδο) αποτελεί αυτή με το μικρότερο ειδικό βάρος και συγκεντρώνεται στο εσωτερικό του decanter. Από την άλλη πλευρά, η στερεή φάση (δηλαδή ο ελαιοπυρήνας) και η υδατική φάση (κατσίγαρος) συγκεντρώνεται στο εξωτερικό.

Επιπλέον, στην έξοδο του decanter υπάρχουν διαφράγματα που απολήγουν οι φάσεις μετά το διαχωρισμό τους. Η περιστροφή του κοχλία στο εσωτερικό του decanter ωθεί τη στερεή φάση έξω από αυτό (συχνότερα από την πλευρά που τροφοδοτείται η ελαιοζύμη). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, οι υγρές φάσεις (ελαιώδης και υδατική) εξέρχονται από την άλλη πλευρά. Η πραγματοποίηση του τελικού διαχωρισμού της στερεής και υδατικής φάσης συμβαίνει σε κατακόρυφες φυγοκεντρικές συσκευές. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η στερεή φάση και η υδατική φάση χαρακτηρίζονται ως παραπροϊόντα ελαιοτριβείων τριών φάσεων.

Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η απαίτηση μεγάλης ποσότητας ζεστού νερού και κατά συνέπεια η υψηλή παραγωγή υγρών αποβλήτων. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το μείζονος σημασίας ζήτημα της παραγωγής υγρών αποβλήτων οι άμεσα σχετιζόμενοι προέβησαν σε προσπάθεια ανακύκλωσης των φυτικών υγρών που είναι απότοκο των διαδικασιών της πλύσης του ελαιόκαρπου και του χώρου εξαγωγής,

Εντούτοις, αποδείχθηκε ότι η οξειδωτική δράση των υγρών ασκεί επιρροή στην ποιότητα του ελαιόλαδου.

Εικόνα 21: Φυγοκεντρικός διαχωριστής οριζόντιου άξονα τριών (Κουτίνας και Κανελλάκη, 2012).



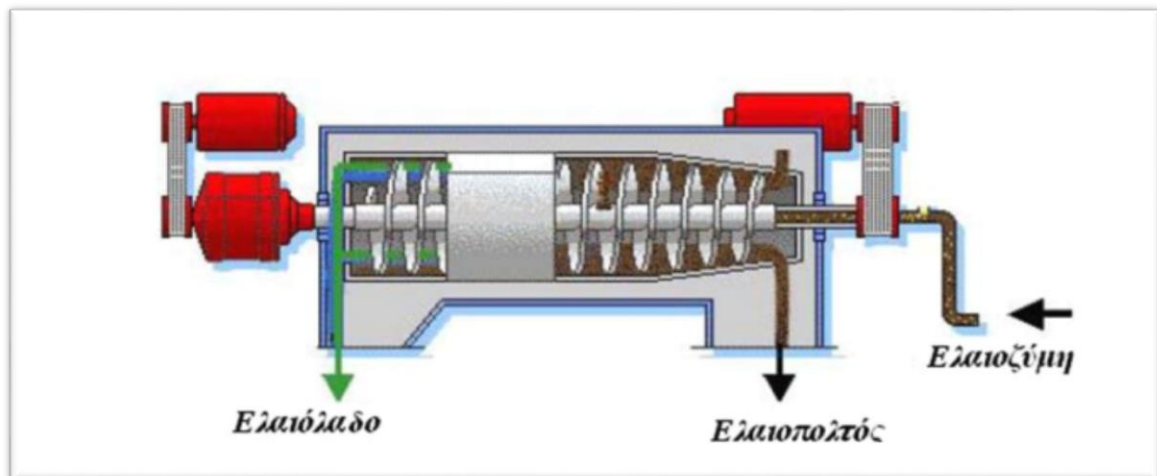
1.4.7 Διφασική φυγοκεντρική διαδικασία

Το 2-φασικό ελαιουργικό σύστημα γνωστό και ως «οικολογικό σύστημα» έχει ως τελικά προϊόντα το ελαιόλαδο και τον ελαιοπυρήνα όπου εμπεριέχονται τα φυτικά υγρά του ελαιόκαρπου. Κρίνεται απαραίτητο να τονιστεί ότι, στο παρόν σύστημα, ο φυγοκεντριτής δεν απαιτεί αραίωση της ελαιοζύμης με νερό. Ακόμη, κυριότερο πλεονέκτημα του ελαιοτριβείου δύο φάσεων αποτελεί η μειωμένη κατανάλωση νερού και η έλλειψη υγρών αποβλήτων.

Σημαντικό ζήτημα συνιστούν τα στερεά απόβλητα. Έχει υπολογιστεί ότι 1 κιλό επεξεργασμένου ελαιόκαρπου αντιστοιχεί σε παραγωγή 800 κιλών υγρού ελαιοπυρήνα. Ο τελευταίος λόγω της αυξημένης υγρασίας ξηραίνεται με αργό ρυθμό και χαρακτηρίζεται από υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Όλα αυτά, καθιστούν δύσκολη την διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Η διαδικασία απαρτίζεται από ορισμένα στάδια τα οποία συνδέονται με την παραλαβή του ελαιόκαρπου, την τροφοδοσία, την

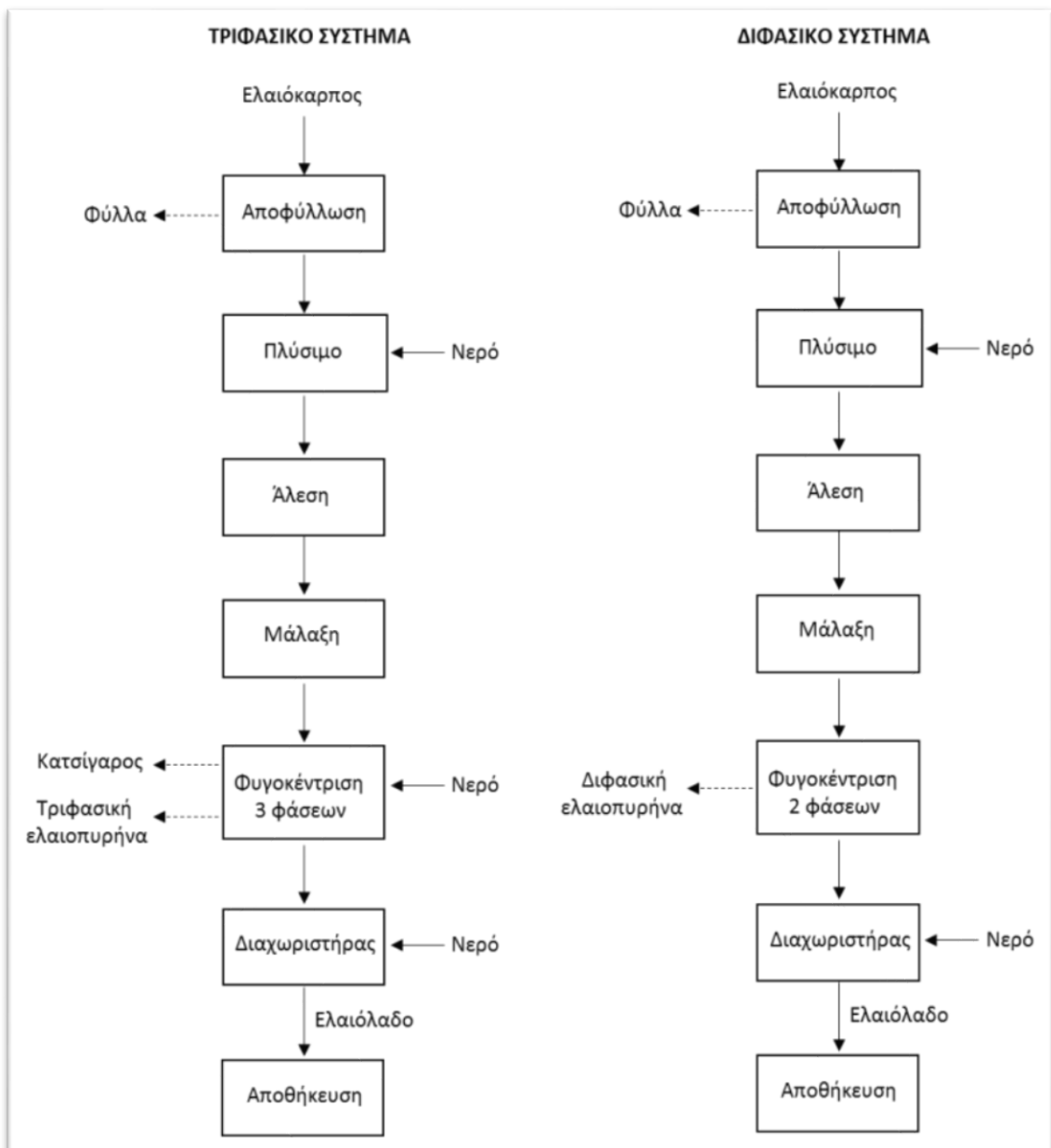
αποφύλλωση, το πλύσιμο, το σπάσιμο του ελαιόκαρπου και τη μάλαξη της ελαιόπαστας.

Εικόνα 22: Φυγοκεντρικός διαχωριστής οριζόντιου άξονα δύο φάσεων (Κουτίνας και Κανελλάκη, 2012).

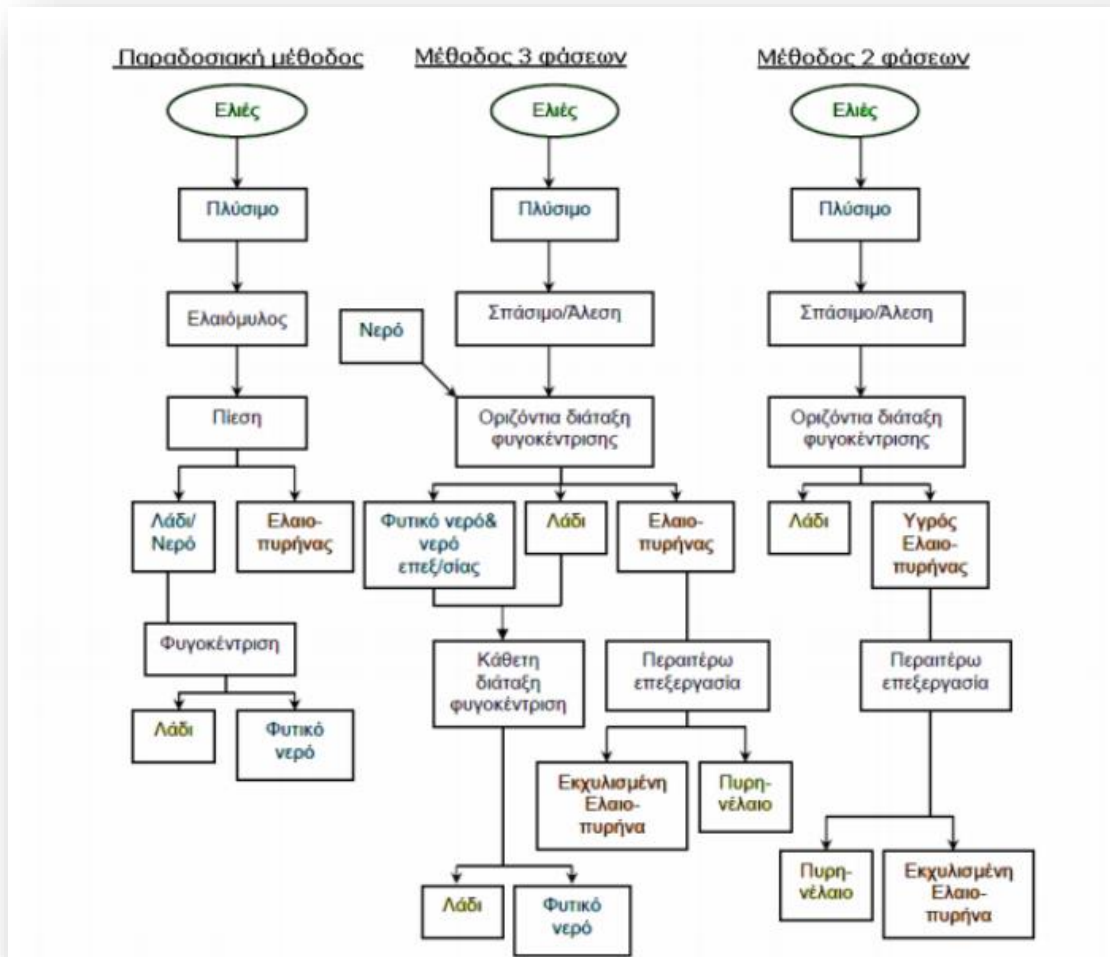


Συμπερασματικά, τόσο το φυγοκεντρικό σύστημα ελαιοτριβείου δύο φάσεων όσο και των τριών φάσεων παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Όσον αφορά το διφασικό σύστημα διαπιστώνεται ότι παράγει καλύτερης ποιότητας ελαιόλαδο από το τριφασικό. Αυτό προκύπτει εξαιτίας της υψηλής οξειδωτικής σταθερότητας και των βέλτιστων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Ακόμη, το κόστος εγκατάστασης είναι μικρότερο από τη στιγμή που δεν χρειάζεται προσθήκη νερού για την παραγωγή ελαιόπαστας. Το decanter διφασικής επεξεργασίας είναι οικονομικότερο από αυτό της τριφασικής. Κατά συνέπεια απαιτούνται μικρότερα ποσά ενέργειας και η διαδικασία πραγματοποιείται δίχως φυγοκεντριτή. Παράλληλα, χρειάζεται να επισημανθούν και τα μειονεκτήματα που εντοπίζονται στη διφασική επεξεργασία. Καταρχάς, κατά τη διάρκεια της διφασικής τεχνολογίας καθίσταται δυσκολότερη η διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Στο παρόν σύστημα η ελαιόπαστα υποβάλλεται σε επεξεργασία μέσω διαδικασιών που απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας και υψηλό οικονομικό κόστος. Επιπροσθέτως, τα απόβλητα που προκύπτουν χαρακτηρίζονται ως απόβλητα με υψηλό COD καθώς και είναι πλούσια σε λίπη και φαινόλες (Dermeche, et al., 2013).

Εικόνα 23: Διάγραμμα ροής τριφασικού και διφασικού ελαιοτριβείου (Μουρτζανός, 2020)



Εικόνα 24: Μέθοδοι παραγωγής ελαιόλαδου (Μουρτζανός, 2020)



Πίνακας 10 : Βασικές διαφορές ανάμεσα στα συστήματα εξαγωγής ελαιόλαδου (Κώτσια, 2022)

Χαρακτηριστικά	Είσοδος	Ποσότητα στην έξοδο	Έξοδος	Ποσότητα στην έξοδο
Παραδοσιακό σύστημα	Ελαιόκαρπος	1t	Ελαιόλαδο	200kg
			Στερεά απόβλητα (OH)	400kg
	Νερό πλύσης	0.1-0.12m ³	Υγρά Απόβλητα (OMWW)	400-600L
3-φασικό σύστημα	Ελαιόκαρπος	1t	Ελαιόλαδο	200kg
	Νερό πλύσης	0.1-0.12m ³	Στερεά απόβλητα (OH)	500-600kg
	Νερό από decanter	0.5-1m ³	Υγρά απόβλητα (OMWW)	1000-1200L
2-φασικό σύστημα	Ελαιόλαδο	1t	Ελαιόλαδο	200kg
			Στερεά απόβλητα (OH)	400kg
	Νερό πλύσης	0.1-0.12m ³	Υγρά απόβλητα (OMWW)	85-110L

Ο Πίνακας 3 που ακολουθεί απεικονίζει τα ισοζύγια μάζας των συστημάτων παραγωγής ελαιόλαδου. Από τον πίνακα απορρέει το συμπέρασμα ότι τα υγρά απόβλητα (νερό πλύσης & καθαρισμός ελαιόλαδου) στο διφασικό σύστημα μειώνονται περίπου 10 φορές συγκριτικά με το τριφασικό.

Πίνακας 11: Ισοζύγια μάζας ελαιοτριβείων δύο και τριών φάσεων (βλ. Κώτσια, 2022: Φωτεινόπουλος και Νταράκας, 2018).

Σύστημα	Εισροή	Ποσότητα	Εκροή	Ποσότητα
3-φάσεων	Ελαιόκαρπος	1000kg	Ελαιόλαδο	200kg
	Νερό πλύσης	100-120lt	Τριφασική ελαιοπυρήνα	500-600kg
	Νερό στη φυγοκέντριση	700-1000lt	Υγρά απόβλητα	1000-1200lt
	Ενέργεια	90-117kWh		
2-φάσεων	Ελαιόκαρπος	1000kg	Ελαιόλαδο	200kg
	Νερό πλύσης	100-120lt	Διφασική ελαιοπυρήνα	800kg
	Ενέργεια	<90-117 kWh	Υγρά απόβλητα	100-150lt

Κεφάλαιο 2^ο Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων

2.1 Κατσίγαρος (OMWW: Olive-Mill Wastewater)

Ο κατσίγαρος συνιστά τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων τα οποία είναι απότοκο της αραίωσης της ελαιοζύμης με το νερό έπειτα από το πλύσιμο του ελαιόκαρπου. Αποτελεί, ένα όξινο σκούρο και δύσοσμο υγρό. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή του πραγματοποιείται στα ελαιοτριβεία με πίεση αλλά και διφασική ή τριφασική φυγοκέντριση σε μεγάλες ποσότητες. Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου προκύπτουν από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιόκαρπου καθώς και από την προσθήκη νερού στις επιμέρους διαδικασίες (πλύση καρπού, μάλαξη, φυγοκέντριση και διαχωρισμό ελαιόλαδου). Η διαχείριση τους αποτελεί ένα ζήτημα εξέχουσας σημασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι έχουν υψηλό οργανικό φορτίο, το οποίο δεν βιοαποικοδομείται εύκολα. Ταυτόχρονα, οι υψηλές συγκεντρώσεις οξέων και πολυφαινολικών ενώσεων επισύρουν αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον καθιστώντας ακόμα δυσκολότερη τη διάθεση τους.

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο τρόπος χρήσης του νερού ποικίλλει για τον εκάστοτε τύπο ελαιοτριβείου. Συνεπώς, τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων καθορίζονται από την ολική χρήση του νερού που καλύπτει τις διάφορες ανάγκες. Ειδικότερα, εξαρτάται από την περιεκτικότητα του ελαιόκαρπου και των διάφορων συστατικών σε φυτικά υγρά, το ποσοστό των φυτικών υγρών που μεταφέρεται, την υγρασία του ελαιοπυρήνα και από το ποσοστό του ελαιόλαδου και των στερεών της ελαιοζύμης τα οποία δεν διαχωρίστηκαν κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας. Το ποσοστό των φυτικών υγρών που δεν μεταφέρθηκε κατά το στάδιο διαχωρισμού του ελαιοπυρήνα στα απόβλητα και παρέμεινε σε στερεή μορφή αποτελεί και το στερεό απόβλητο των ελαιουργείων.

Οι βιομηχανίες που συνδέονται με την επεξεργασία του ελαιόκαρπου παράγουν ως κύριο προϊόν το ελαιόλαδο. Τα υποπροϊόντα ή παραπροϊόντα συνιστούν τα δευτερεύοντα προϊόντα, τα οποία εμπεριέχουν χρήσιμα συστατικά, ενώ ως απόβλητα χαρακτηρίζονται τα άχρηστα δευτερεύοντα προϊόντα. Ειδικότερα, ο κατσίγαρος αποτελεί υγρό παραπροϊόν πλούσιο σε πολύτιμα συστατικά. Μερικά από αυτά είναι τα υπολείμματα λαδιού, οι φαινολικές ενώσεις, τα σάκχαρα και τα οργανικά οξέα. Η παραγωγή των υγρών ελαιουργικών αποβλήτων πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια

των μηνών Νοέμβριο- Απρίλιο. Ακόμη, η υψηλή τιμή του BOD₅ η οποία ανέρχεται από 9,2-100g/L τα καθιστά ως τα ισχυρότερα βιομηχανικά απόβλητα. Επιπλέον, η τιμή του μέσου όγκου των συγκεκριμένων αποβλήτων ανέρχεται στα 100-120kg/100kg ελαιόκαρπου καθώς και η παραγωγή σε ετήσιο βαθμό φτάνει τα 1.000.000 m³ (Ozbay, et al., 2023).

Η παραγωγή των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι αποτέλεσμα κυρίως της λειτουργίας των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων όπως έχει προαναφερθεί. Ακόμη, έχουν χαρακτηριστικό σκούρο χρώμα, υψηλή αγωγιμότητα, καθώς και ελαφρώς όξινο pH. Τα κύρια συστατικά των ΥΑΕ παρατηρούνται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 12: Κύρια συστατικά των ΥΑΕ (Niaounakis & Halvadakis, 2006)

Συστατικά	Συγκέντρωση (%)	Κύριες ενώσεις
Νερό	83-92	-
Λίπη	0.03-1.00	Υπολείμματα ελαίου
Αζωτούχες ενώσεις	1.2-2.4	Γλυκίνη, γλουταμίνη, προλίνη, ιστιδίνη, αργινίνη και 14 ακόμη αμινοξέα
Σάκχαρα	2.0-8.0	Ραφινόζη, σακχαρόζη, γλυκόζη, αραβινόζη, μανόζη, ραμνόζη
Οργανικά οξέα	0.5-1.5	Οξικό γαλακτικό, μηλικό, φουμαρικό, τρυγικό, κιτρικό, οξαλικό
Πολυαλκοόλες	0.5-1.5	Γλυκερίνη, Μανιτόλη
Πηκτίνες- Ταννίνες	0.4-1.5	Πηκτίνες- Ταννίνες
Φαινολικές ενώσεις	0.3-0.8	Φλαβονοειδή: Απεγινίνη, Λουτεολίνη, Κερσετίνη. Φαινόλες: Καφεϊκό, Κινναμωμικό, 2,6-δωδροξυβενζοϊκό, π-υδροξυβενζοϊκό, Συριγγικό, Φερουλικό, π-κουμαρικό, Βανιλλικό,

		Βερατρικό, Πρωτοκατεχικό, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη, Πυροκατεχικό, Ελαιοευρωπείνη
Ανόργανα συστατικά	0.4-1.5	K, P, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cl, S

2.2 Χημικά χαρακτηριστικά κασίγαρου

Τα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών ελαιουργικών αποβλήτων καθώς και των στερεών υπολειμμάτων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 13: Χημικά χαρακτηριστικά των υγρών ελαιουργικών αποβλήτων καθώς και των στερεών υπολειμμάτων (Dermeche et al., 2013).

Παράμετροι	Παραπροϊόντα ελαιουργικής παραγωγής		
	Υγρά απόβλητα Τριών φάσεων	Στερεό υπόλειμμα	
		Ελαιοπυρήνας	Υγρός ελαιοπυρήνας Δύο φάσεων
Πολτός (%)		12-35	10-15
Πυρηνόξυλο (%)		15-45	12-18
Ξηρή ύλη (%)	6,33-7,19	87,1-94,4	
Στάχτη (%)	1	1,7-4	1,42-4
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (dS/m)	5,5-10		1,78-5,24
pH	2,24-5,9		4,9-6,8
Ολικός άνθρακας (%)	2-3,3	29,03-42,9	25,37
Οργανική ύλη (%)	57,2-62,1	85	60,3-98,5

Ολικός οργανικός άνθρακας (g/L)	20,19-39,8		
Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	25-30		
Ανόργανα αιωρούμενα στερεά (g/L)	1,5-1,9		

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	13,5-22,9		
Πτητικά στερεά (g/L)	41,9		
Ανόργανα στερεά (g/L)	6,7		
Πτητική οξύτητα (g/L)	0,64		
Ανόργανος άνθρακας (g/L)	0,2		
Ολικό άζωτο (%)	0,63	0,2-0,3	0,25-1,85
P (%)	0,19	0,03-0,06	0,03-0,14
K (%)	0,44-5,24	0,1-0,2	0,63-2,9
Na (%)	0,15		0,02-0,1
Ca (%)	0,42-1,15		0,23-1,2
Mg (%)	0,11-0,18		0,05-0,17
Fe (%)	0,26 ± 0,03		0,0526-0,26
Cu (%)	0,0021		0,0013-0,0138
Mn (%)	0,0015		0,0013-0,0067
Zn (%)	0,0057		0,0010-0,0027
Λιπίδια (%)	0,03-4,25	3,5-8,72	3,76-18,0

Ολικές φαινολικές ενώσεις (%)	0,63-5,45	0,2-1,146	0,4-2,43
Ολικά σάκχαρα (%)	1,5-12,22	0,99-1,38	0,83-19,3
Ολικές πρωτεΐνες (%)		3,43-7,26	2,87-7,2
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (%)	35-132		
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (%)	30-320		
Κυτταρίνη (%)		17,37-24,14	14,54
Ημικυτταρίνη (%)		7,92-11,00	6,63
Λιγνίνη (%)		0,21-14,18	8,54

Πίνακας 14: Οριακές τιμές εκρεόντων για τα Ελαιοτριβεία στην Ελλάδα (IMPEL, n.d.).(Κώτσια, 2022)

Παράμετροι	Διάθεση στη θάλασσα	Διάθεση σε επιφανειακά ύδατα	Διάθεση σε αποχετευτικό δίκτυο
pH	6-9	6-9	6-9
BOD5	40	40	500
COD	120	120	1000
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)	50	40	500

Ολικό Άζωτο (TN)	-	-	25
Ολικός Φώσφορος (TP)	-	-	10
Φαινόλες	0,5	0,5	5

2.2.1 Φαινολικές ενώσεις

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων εμπεριέχουν πλήθος οργανικών και ανόργανων συστατικών. Συγκεκριμένα, τα πολυφαινολικά συστατικά τα οποία ορισμένες φορές συνεργάζονται με τα ανόργανα και τα οργανικά είναι υπεύθυνα για τη ρύπανση που προκαλείται. Εντούτοις, οι πολυφαινόλες με κατάλληλη επεξεργασία δύνανται να μετατραπούν σε μη τοξικά για το περιβάλλον προϊόντα και να καταστούν χρήσιμα στη γεωργία και τη βιομηχανία. Επιπροσθέτως, η απομόνωση των κύριων πολυφαινολών πραγματοποιήθηκε διαμέσου των οργανικών εκχυλισμάτων των ΥΑΕ τα οποία και υποβλήθηκαν σε τρεις προπαρασκευαστικές χρωματογραφικές διεργασίες.

Ουσιαστικά, τις συγκεκριμένες πολυφαινόλες αποτέλεσαν η κατεχόλη (1), η 4-μεθυλκατεχόλη (2), η τυροσόλη (3) και η υδροξυτυροσόλη (4). Στη συνέχεια, ακολούθησε ο μετασχηματισμός των 4 αυτών πολυφαινολών στα παράγωγά τους με πλήρη ακετυλίωση όπου και προέκυψαν η διακετυλκατεχόλη (5), η 4-μεθυλδιακετυλκατεχόλη (6), η διακετυλυτυροσόλη (7), και η τριακετυλυδροξυτυροσόλη (8) ή με την πραγματοποίηση επιλεκτικής ακετυλίωσης στο βενζοϊκό δακτύλιο ως μονοακετυλυτυροσόλη (9) και διακετυλυδροξυτυροσόλη (10). Έπειτα, η διαδικασία συνεχίστηκε με το μετασχηματισμό της κατεχόλης σε Ο-κουνόνη (11) και η 1,2 τυροσόλη σε συνδυασμό με την 1,3-τυροσόλη (14), (15) μετασχηματίστηκαν στα διακετυλικά παράγωγά τους (16) και (17) αντίστοιχα.

Πέρα από τα προαναφερθέντα τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων εμπεριέχουν και άλλα πολυφαινολικά συστατικά που αποτελούνται από μία καρβοξυλική ή μία αλδεϋδική ομάδα. Παραδείγματα αποτελούν το 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (18) και η αντίστοιχη

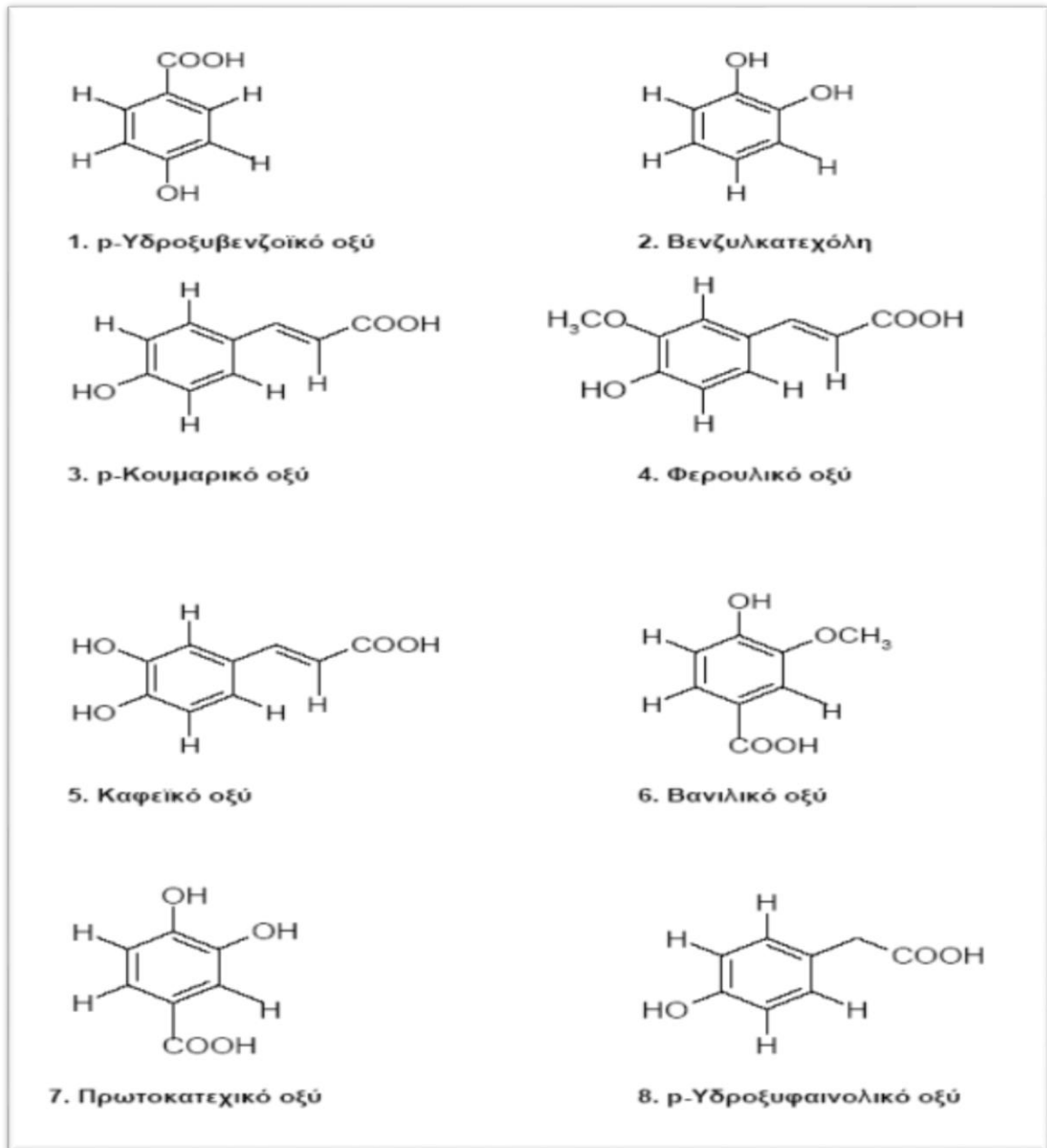
αλδεΰδη (19), το ρ-κουμαρικό οξύ (20), το 4-υδροξυφαινυλοξικό οξύ (21), το πρωτοκατεχοϊκό οξύ (3,4-υδροξυβενζοϊκό οξύ) (22), το βανιλικό οξύ (23) και την αντίστοιχη αλδεΰδη (24), το βερατρικό οξύ (25), το καφεϊκό οξύ (26), το γαλλικό οξύ (27), το συριγγικό οξύ (28) και την αντίστοιχη αλδεΰδη (29) και το ρ-υδροξυφαινυλπροπιονικό οξύ (30).

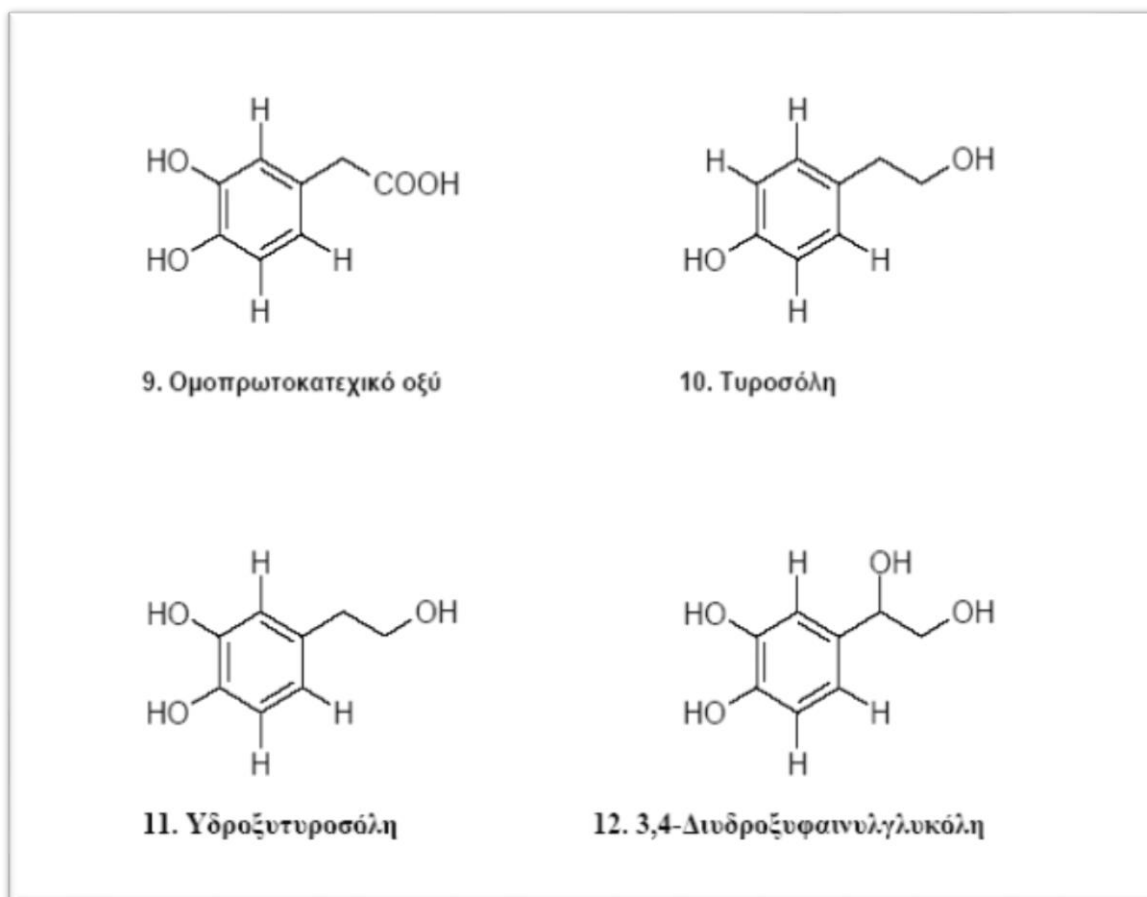
Ειδικότερα, οι φαινολικές ενώσεις φέρουν έναν αρωματικό δακτύλιο μ' ένα ή περισσότερα υποκατεστημένα υδροξύλια και μια λειτουργική πλευρική αλυσίδα. Απαρτίζονται από απλά μόρια όπως τα φαινολικά οξέα έως πολυμερισμένες ενώσεις όπως οι ταννίνες. Επιπλέον, η ποσότητα τους στον ελαιόκαρπο καθορίζεται από τις συνθήκες εδάφους, κλίματος και το στάδιο ωρίμανσης. Η κύρια φαινολική ένωση της ελιάς είναι η ελαιοευρωπεΐνη, η οποία εντοπίζεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα απόβλητα ελαιοτριβείων λόγω της υδρόλυσής της προς υδροξυτυροσόλη και ελενολικό οξύ. Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να ομαδοποιηθούν σε κατηγορίες ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά των σκελετών άνθρακα τους.

Οι κύριες κατηγορίες είναι φαινολικά οξέα και αλδεΰδες, φλαβονοειδή, λιγνάνες, στιλβένια, τανίνες και λιγνίνες. Οι κύριες ομάδες φαινολικών ενώσεων που προσδιορίζονται από διάφορες έρευνες στα απόβλητα ελαιοτριβείων είναι τα φαινολικά οξέα, τα σεκοϊριδοειδή και τα φλαβονοειδή. Οι συγκεκριμένες ενώσεις εντοπίζονται και συγκεντρώνονται ποικίλα στα υποπροϊόντα ελιάς ανάλογα με την πολικότητά τους. Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν κύρια συστατικά του κατσίγαρου και σ' αυτές αποδίδεται η δύσκολη επεξεργασία του αφού αποικοδομούνται (Dermeche, et al., 2013). Παρόλο που, τα φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων παράγουν παρθένα ελαιόλαδα έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικής ένωσης από εκείνα που λαμβάνονται με συστήματα τριών φάσεων (Ozbay, et al., 2023).

Παρακάτω απεικονίζονται οι φαινολικές ενώσεις που εμπεριέχονται στον κατσίγαρο:

Εικόνα 25: Φαινολικές ενώσεις σε απόβλητα ελαιουργείου (Νιαουνακίς & Χαλβαδάκης, 2006)





2.3 Χαρακτηριστικά ελαιουργικών αποβλήτων

Οι επόμενες παράγραφοι συζητούν τα επίπεδα ενεργού οξύτητας, τις συγκεντρώσεις πολυφαινολικών συστατικών, την υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, τα θέματα οσμής, τις προσιτές χημικές και βιοχημικά απαραίτητες τιμές οξυγόνου και τη φυτοτοξικότητα. Πιο συγκεκριμένα:

Χρώμα

Τα υγρά απόβλητα από τα ελαιοτριβεία σκουραίνουν, γίνονται θολά και εκπέμπουν μια χαρακτηριστική οσμή. Το χρώμα τους αλλάζει ανάλογα με το επίπεδο pH. Ιδιαίτερα σε όξινο περιβάλλον έχουν σκούρο καφέ, ενώ σε αλκαλικό πράσινο.

Οργανικό φορτίο

Σύμφωνα με τους Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης (2004), τα απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν ένα ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο 40–220 g/L, το οποίο αποτελείται από ενώσεις που είναι και οι δύο πιο εύκολες στην αποσύνθεση (όπως σάκχαρα, οργανικά

οξέα, 20 αμινοξέα, και πρωτεΐνες) και είναι δύσκολο να αποσυντεθούν (όπως μακρομοριακές λιπαρές ουσίες, πολυφαινόλες).

Φαινολικό περιεχόμενο

Οι φαινολικές ενώσεις είναι εκείνες οι χημικές ουσίες που έχουν δακτύλιο βενζολίου με μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες άμεσα συνδεδεμένες. Τα φυτά περιέχουν περισσότερες από 4000 διακριτές φαινολικές χημικές ουσίες. Οι φαινόλες που βρίσκονται στο ελαιόλαδο βρίσκονται στο πολικό τμήμα του λαδιού και προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς. Η περιεκτικότητα του καρπού της ελιάς σε φαινολικά συστατικά είναι υψηλή και ένα μέρος του περνά στο λάδι. Η παρουσία τους στο ελαιόλαδο ποικίλλει και επηρεάζεται από μια σειρά μεταβλητών, όπως το ύψος της περιοχής καλλιέργειας της ελιάς, το κλίμα, οι γεωργικές πρακτικές, η ηλικία του ελαιόκαρπου και το είδος του μύλου που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του λαδιού. Πιο αναλυτικά, μόλις το 1% έως 2% της περιεκτικότητας σε φαινολικά συστατικά μιας ελιάς μετατρέπεται σε ελαιόλαδο, με το υπόλοιπο να χάνεται ως απόβλητο (53% στην ΠΑΕ) και το 45% στην πάστα ελιάς. Η ποσότητα των φαινολών στο ΥΑΕ κυμαίνεται από 0,5 έως 24 gr/L και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία παραγωγής, ιδίως την ποσότητα του παρεχόμενου νερού. Διαφορετικά είδη ελαιόλαδου έχει αποδειχθεί ότι περιέχουν περισσότερες από 20 πολυφαινόλες. Οι αλκοόλες, τα οξέα, τα φλαβονοειδή και οι λιγνίνες αποτελούν την πλειοψηφία των φαινολικών χημικών ουσιών που βρίσκονται στο ΥΑΕ.

Φυτοτοξικότητα

Λόγω κυρίως των φαινολικών χημικών ουσιών, οι οποίες είναι δύσκολο έως αδύνατο να βιοαποικοδομηθούν, χαρακτηρίζονται από φυτοτοξικότητα. Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μπορεί να κυμαίνεται από 500 έως 24000 mg/L. Η ποικιλία αυτή προκαλείται από το είδος και τον βαθμό ωριμότητας της ελιάς, τη μέθοδο παρασκευής του ελαιόλαδου, καθώς και τις συνθήκες υπό τις οποίες λειτουργεί το ελαιοτριβείο. Σύμφωνα με παρατηρήσεις, τα υγρά ελαιώδη απόβλητα επιβραδύνουν την ανάπτυξη των νεαρών φυτών, βλάπτουν τη βλάστηση διαφορετικών σπόρων και αναγκάζουν τα φύλλα και τους καρπούς των φυτών να πέφτουν στο έδαφος όταν εναποτίθενται απευθείας πάνω τους.

pH

Η χαμηλή ενεργή οξύτητά τους, η οποία κυμαίνεται από 3 έως 5,9, συμβάλλει στη διάβρωση του εδάφους και στη διείδυση των συστατικών ΗΑΕ στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, γεγονός που προκαλεί την υποβάθμιση του ΗΑΕ.

BOD

Τα απόβλητα παραγωγής λαδιού έχουν υψηλές βιοχημικές απαιτήσεις σε οξυγόνο, που κυμαίνονται από 35 έως 110 g/L.

Ανόργανα συστατικά

Πολυάριθμες ανόργανες ουσίες (όπως ενώσεις φωσφόρου και αζώτου, σίδηρος, αλάτι και κάλιο) μπορούν επίσης να βρεθούν σε μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα των ελαιοτριβείων. Αν και αυτές οι ανόργανες ουσίες δεν είναι επιβλαβείς, η υψηλή συγκέντρωση και η συχνή απόρριψή τους ενδέχεται να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

2.4 Ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων

Η ρύπανση από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελεί ένα από τα κυριότερα περιβαλλοντικά προβλήματα της Μεσογείου, εξαιτίας της ποιότητας και της ποσότητάς τους. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει στη θέσπιση νομοθεσίας από το 1975 μέχρι και σήμερα όπου αποσκοπεί στον περιορισμό της διάθεσης των αποβλήτων αυτών τόσο σε χερσαία όσο και σε υδάτινα περιβάλλοντα. Η βασικότερη νομοθεσία που αφορά το Ελληνικό κράτος είναι ο νόμος 1650/1986. Ο συγκεκριμένος νόμος συνδέεται με την αντιμετώπιση των επιπτώσεων της διάθεσης μέσω ειδικών περιβαλλοντικών μελετών. (Ε.Π.Μ.-Μ.Π.Ε.). Το αρνητικό αντίκτυπο που επισύρει η απόρριψη αυτών των αποβλήτων συνδέεται με το χερσαίο, το αέριο και το θαλάσσιο περιβάλλον πλήττοντας τους βιοτικούς και φυτικούς οργανισμούς.

Η επικαιροποιημένη εγκύκλιος ΥΜ/5784/23-1-1992 (Αρ. 4419/23-10-1992) σχετίζεται με τις αρνητικές συνέπειες που επισύρει η διάθεση των λυμάτων του ελαιουργείου, καθώς και με τη σημασία της αποτελεσματικής προ-επεξεργασίας και της απαιτούμενης φροντίδας προκειμένου να αποφευχθεί η διάθεση σε διάφορους υδάτινους πόρους (Inglezakis, et al., 2012).

Η ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία (Ν.1650/86 και 3010/2002) απαγορεύει ρητά την διάθεση ακατέργαστων υπολειμμάτων ελαιοτριβείων στην επιφάνεια του εδάφους. Αναλυτικότερα, ισχύει ότι ο εκάστοτε νομός καθίσταται αρμόδιος για την υιοθέτηση σωστών πρακτικών διαχείρισης λυμάτων ελαιοτριβείου. Ο Νομός Λέσβου απορρίπτει τα λύματα του ελαιοτριβείου χωρίς να υποβληθούν σε κάποια επεξεργασία απευθείας στα υδάτινα οικοσυστήματα (Kapellakis et al., 2007).

Οι οριακές τιμές λυμάτων παρά το γεγονός ότι έχουν εκδοθεί σε περιφερειακό επίπεδο για πολλούς νομούς δεν έχουν τεθεί σε εθνικό επίπεδο. Επίσης, τα όρια που έχουν τεθεί σε εφαρμογή αφορούν κάθε είδους απορρίψεις, ακόμη και αυτές που συνδέονται με τις βιομηχανίες τροφίμων. Οι τιμές του Πίνακα 3 που έχουν οριστεί από τον Ν. 1180/1981 θεωρούνται ως κατευθυντήριες τιμές, κυρίως για τις εκπομπές για την παραγωγή και επεξεργασία λαδιού (βιομηχανικός τομέας: «Παραγωγή και επεξεργασία φυτικών/ ζωικών λιπών και ελαίων»).

Οι τελικές οριακές τιμές εκπομπών στο νερό εκδίδονται από κάθε νομαρχιακή αρχή ανάλογα με την τοποθεσία του συγκεκριμένου αποδέκτη νερού. Τέλος, η πρόσφατη Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/2011 που αφορά τα απόβλητα των ελαιουργείων ρυθμίζει την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων λυμάτων για διάφορους σκοπούς, συμπεριλαμβανομένης της άρδευσης σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Η ελάχιστη απαίτηση είναι η χρήση μονάδων βιολογικού καθαρισμού και απολύμανση (Inglezakis, et al.,2012). Επίσης, σύμφωνα με αυτή απαγορεύεται ρητά η διάθεση των υγρών αποβλήτων στους παρακάτω αποδέκτες: θάλασσα, ποτάμια, χείμαρρους, αρδευτικούς και μη αύλακες με ή χωρίς ροή κατά την ελαιοκομική περίοδο.

Επιπροσθέτως, αξίζει να ληφθούν υπόψη και ορισμένες από τις ευρωπαϊκές οδηγίες οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην Ελληνική νομοθεσία. Οι βασικότερες που σχετίζονται με την παρούσα εργασία είναι οι ακόλουθες:

Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996, για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 2008/1/ΕΚ (L24, 29/01/2008)

Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου της 26ης Απριλίου 1999, περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων.

Εθνική νομοθεσία

Νόμος 1650/1986 (ΦΕΚ 160Α/16-10-1986) για την προστασία του περιβάλλοντος, όπως τροποποιήθηκε από το Νόμο 3010/2002 (ΦΕΚ 91Α/25-04-2002) ώστε να εναρμονιστεί με τις Οδηγίες 97/11 Ε.Ε. και 96/61 Ε.Ε.

Νόμος 3199/2003 (ΦΕΚ 280Α/09-12-2003) «Προστασία και διαχείριση των υδάτων - Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000».

Νόμος 4042/2012 (ΦΕΚ 24Α/13-2-2012) «Ποινική Προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής».

ΚΥΑ 145116/2011 (ΦΕΚ 354Β/08-03-2011) «Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις».

Π.Δ. 51/2007 (ΦΕΚ 54Α/08-03-2007) «Καθορισμός μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ, για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000». Μεταξύ άλλων προβλέπει «μέτρα για σημειακές πηγές απορρίψεων, οι οποίες ενδέχεται να προκαλέσουν ρύπανση» (Μουτσάτσου, n.d.).

Παρά την ελλιπή νομοθεσία, τα ελαιουργεία πρέπει σε κάθε περίπτωση να διαχειρίζονται τα διάφορα κλάσματα των αποβλήτων με τρόπο που να διασφαλίζεται η δημόσια υγεία. Αυτό συμπεριλαμβάνει τη λήψη μέτρων για την προστασία των υδάτων, της ατμόσφαιρας, του εδάφους, της χλωρίδας, της πανίδας και των περιοχών γύρω από τα ελαιοτριβεία προφυλάσσοντας τα τοπία, τον πολιτισμό και το περιβάλλον. Για αυτό, απαιτείται προσπάθεια ανάπτυξης ολοκληρωμένων και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων διαχείρισης και επεξεργασίας των αποβλήτων/παραπροϊόντων των ελαιουργείων στις χώρες που πλήττονται από αυτό το έντονο περιβαλλοντικό πρόβλημα.

2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις έπειτα από διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στο περιβάλλον

Τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου αποτελούν ένα τεράστιο οικολογικό πρόβλημα το οποίο ταλανίζει ιδιαίτερα τις χώρες με υψηλή παραγωγή ελαιόλαδου. Πιο συγκεκριμένα, δύνανται να προκαλέσουν αποχρωματισμό των φυσικών υδάτων και φαινόμενα ανοξίας σε υδρόβιους μικροοργανισμούς. Επίσης, άλλα οικολογικά προβλήματα σχετίζονται με τη ρύπανση των υπόγειων ρευμάτων, τη φυτοτοξικότητα την υποβάθμιση της ποιότητάς του εδάφους και την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Οι αρνητικές συνέπειες που επισύρει η διάθεση των υγρών αποβλήτων συνδέονται με τη ρύπανση και αισθητική υποβάθμιση των αποδεκτών καθώς και τις εκλυόμενες οσμές. Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί αύξηση της παραγωγής ελαιόλαδου και κατά συνέπεια εκσυγχρονισμός των ελαιοτριβείων. Αυτά επέφεραν την αύξηση της ποσότητας του επεξεργαζόμενου ελαιοκαρπου και άρα την αύξηση της παραγωγής των υγρών αποβλήτων. Ο όγκος των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι μικρότερος συγκριτικά με των βιομηχανικών. Εξαιτίας του μικρότερου όγκου οι συμπυκνώσεις είναι μεγαλύτερες. Επομένως, αυξάνονται οι συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων συστατικών. Έτσι, προκαλείται η ρύπανση και οι διάφορες οσμές (Fleyfel, et al., 2022).

2.5.1 Ρύπανση εδάφους

Το έδαφος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τα υγρά απόβλητα. Αυτό συμβαίνει επειδή περιλαμβάνουν οξέα και άλλες ανόργανες και οργανικές ουσίες. Πιο συγκεκριμένα, αυτά τα στοιχεία μειώνουν την ικανότητα του εδάφους να ανταλλάσσει κατιόντα, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μείωση και καταστροφή μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών καθώς και μείωση της γονιμότητας και της παραγωγής του εδάφους.

Αναλυτικότερα, οι υψηλές συγκεντρώσεις BOD5 και COD έχουν ως απόρροια την αποξυγόνωση του εκάστοτε αποδέκτη (ποτάμι, λίμνη, θάλασσα, υπόγειο υδροφόρο ορίζοντες). Αντίθετα, το χαμηλό pH προκαλεί τη διάβρωση του εδάφους λόγω της όξινης αντίδρασης με αποτέλεσμα το υγρό απόβλητο να διεισδύει στον υδροφόρο ορίζοντα. Ακόμη, η βλάστηση των σπόρων δύναται να ανασταλεί καθότι τα απόβλητα

χαρακτηρίζονται για την υψηλή τους συγκέντρωση σε φαινολικές ενώσεις που είναι φυτοτοξικές. Επιπλέον, μία άλλη επίδραση σχετίζεται με την υδροφοβικότητα του εδάφους. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητά τους σε έλαια και έχει ως απότοκο τη μείωση της κατακράτησης του νερού και συνάμα του βαθμού διείδυσης (Hassani, et al., 2023; Kavvadias, et al., 2010; ΒΟΥΗΙΑ, et al., 2023).

2.5.2 Επίδραση στα φυτά

Οι φαινολικές ενώσεις σε συνδυασμό με το υψηλό οργανικό φορτίο και τις ταννίνες συντελούν στη δημιουργία φαινομένων φυτοτοξικότητας. Ο κατσίγαρος αποτελεί πρόσκομμα για τη βλάστηση ορισμένων σπόρων και την ανάπτυξη φυτών. Ακόμη, αξίζει να επισημανθεί ότι, ο κατσίγαρος έχει αντιβακτηριακή δράση και η ποσότητα διάθεσης του στο έδαφος είναι αυτή που καθορίζει το αν οι ενώσεις καθίστανται ευεργετικές ή τοξικές οργανικές και ανόργανες. Η ελεγχόμενη διάθεση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στο έδαφος δύναται να περιορίσει το αρνητικό αντίκτυπο και παράλληλα να συμβάλλει θετικά λειτουργώντας ως λίπασμα, το οποίο δεν έχει υποβληθεί σε ιδιαίτερη επεξεργασία με αποτέλεσμα να έχει αλλοιωθεί η σύστασή του.

Επίσης, δημιουργείται μία λεπτή στρώση στην επιφάνεια από τη συσσώρευση λιπιδίων η οποία παρεμποδίζει το οξυγόνο και τις ακτίνες του ήλιου να εισχωρήσουν σε βαθύτερα επίπεδα και κατά συνέπεια λειτουργεί ως ανασταλτικός παράγοντας όσον αφορά την ανάπτυξη των φυτών, με εύλογες συνέπειες στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Αυτή η στρώση λιπιδίων προκαλεί μείωση του πορώδους του εδάφους. Κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί ότι, και η υψηλή περιεκτικότητα σε χρωστικές λειτουργεί ανασταλτικά στη διείδυση του φωτός στα φύλλα των φυτών, επηρεάζοντας και την ορατότητα των ψαριών. Μία περαιτέρω επίδραση συνδέεται με το νερό το οποίο και καθίσταται ακατάλληλο για ύδρευση (Hassani, et al., 2023).

2.5.3 Ρύπανση υδάτων

Η ρίψη υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στους υδάτινους πόρους έχει ως απότοκο τη μείωση της διαθεσιμότητας του οξυγόνου διαταράσσοντας έτσι την ισορροπία του οικοσυστήματος. Επιπροσθέτως, μία περαιτέρω αιτία μείωσης της συγκέντρωσης του οξυγόνου αποτελεί και η μεγάλη συγκέντρωση αναγόμενων σακχάρων, γεγονός το

οποίο προκαλεί τη διέγερση της μικροβιακής αναπνοής. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η απόρριψη του κατσίγαρου σε ύδατα υψηλής περιεκτικότητας φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του φαινομένου του ευτροφισμού, της υπέρμετρης δηλαδή αύξησης των θρεπτικών στοιχείων η οποία συνεπάγεται τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και έχει ως αποτέλεσμα το θάνατο των οργανισμών (ψάρια) και την έντονη οσμή. Αναλυτικότερα, η αύξηση μικροβιακών πληθυσμών (όπως βακτήρια) μπορεί να επέλθει από την προσθήκη φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων διαμέσου της απόρριψης λιπασμάτων, απορρυπαντικών και αποβλήτων.

Η αύξηση αυτή καθίσταται επιζήμια για το περιβάλλον αφού επιφέρει πλήθος αρνητικών συνεπειών στις οποίες συμπεριλαμβάνονται το φαινόμενο ανοξίας και η μείωση όπως και η μετανάστευση άλλων πληθυσμών. Οι επιπτώσεις από την διάθεση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σχετίζονται και με τα επιφανειακά ύδατα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων οι οποίες οξειδώνονται ή πολυμερίζονται δημιουργούν ένα σκούρο χρώμα στα ύδατα. (Joumri, et al., 2023)

2.5.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Σε περίπτωση αποθήκευσης των ΥΑΕ σε ανοιχτές δεξαμενές ή διάθεση τους στο έδαφος και σε υδάτινους αποδέκτες, υπάρχει η πιθανότητα έναρξης της διαδικασίας της ζύμωσης, εκλύοντας μεθάνιο ή σουλφίδιο του υδρογόνου. Αυτό έχει ως απόρροια την δημιουργία προβλημάτων έντονης δυσσομίας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι, η περιοχή της Μεσογείου είναι υπεύθυνη για το 95% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου, συνεπώς και των αποβλήτων του, σε περιοχές αυξημένου τουρισμού ή σε αρχαιολογικούς χώρους, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να καταστεί επιζήμια όσον αφορά τον οικονομικό τομέα. (Dermeche, et al., 2013).

Πίνακας 15 : Επιπτώσεις κατσίγαρου

Κατσίγαρος	Επιπτώσεις
Φαινόλες-Ταννίνες	Φυτοτοξικότητα
BOD5-COD σε υψηλές συγκεντρώσεις	Αποξυγόνωση αποδέκτη
Χαμηλό pH	<ol style="list-style-type: none"> 1. Όξινη αντίδραση 2. Διάβρωση εδάφους 3. Διείσδυση στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα
Συσσώρευση λιπιδίων	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ανασταλτικός παράγοντας όσον αφορά την οξυγόνωση του νερού 2. Μείωση του πορώδους του εδάφους
Χρωστικές	<ol style="list-style-type: none"> 1. Επιρροή στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (εμποδίζουν τη διείσδυση του φωτός) 2. Επιρροή στην ορατότητα των ψαριών 3. Ακατάλληλο νερό για ύδρευση

2.6 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα ιδιαίζον ζήτημα καθώς διαμέσου της διαχείρισης τους μπορούν να προκύψουν χρήσιμα προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, οι βασικές μέθοδοι διαχείρισης κατατάσσονται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες: τις μηχανικές, τις φυσικοχημικές και τις βιολογικές. Τα ΥΑΕ εμπεριέχουν ορισμένες ενώσεις οι οποίες μετατρέπονται σε χρήσιμα προϊόντα γεγονός το οποίο τις καθιστά λιγότερο επιβλαβής για το έδαφος και τους υδάτινους αποδέκτες. Αυτό συμβαίνει διότι μειώνεται το οργανικό φορτίο και η τοξικότητά τους με αποτέλεσμα η διάθεση τους να καθίσταται ευκολότερη (Kourmentza, et al., 2009).

2.6.1 Μηχανικές μέθοδοι

Διήθηση (Filtration)

Η διήθηση συνιστά μία μέθοδο που είτε εφαρμόζεται μόνη της είτε με κάποια άλλη. Κατά τη διάρκεια της επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των στερεών από τα υγρά απόβλητα. Τα στερεά τα οποία εμπεριέχουν ιζήματα, άργιλο, ιλύ, οργανική ουσία, μικροοργανισμούς κ.α διαχωρίζονται με τη συμβολή ενός πορώδους υλικού που τα απομονώνει επιτρέποντας έτσι τη διέλευση της υγρής φάσης (Israilides, et al, 1996).

Καθίζηση (Sedimentation)

Η καθίζηση αποτελεί μία διαδικασία που δύναται να είναι είτε φυσική είτε εξαναγκασμένη. Στην πρώτη περίπτωση η κατακρήμνιση οφείλεται στη βαρύτητα, ενώ στη δεύτερη πραγματοποιείται σε φυγοκεντρικό διαχωριστή ή κυκλώνα. Ουσιαστικά, συνδέεται με την απομάκρυνση των διαλυμένων στερεών και του BOD5 (σε υψηλό ποσοστό). Τα υγρά απόβλητα καταφθάνουν στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης έπειτα από την αφαίρεση των στερεών και εκεί καταβυθίζονται στον πυθμένα της δεξαμενής εξαιτίας της μείωσης της ταχύτητας ροής. Επιπροσθέτως, γίνεται συλλογή της πρωτοβάθμιας ιλύος (του υλικού που καθιζάνει) και ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία. Πραγματοποιείται και συλλογή των συστατικών που επιπλέουν στις δεξαμενές (Perez, et al., 1998).

Επίπλευση (Flotation)

Ακόμη μία μηχανική μέθοδος διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα αποτελεί η επίπλευση. Κατά τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται αέρας υπό πίεση στα απόβλητα προκειμένου να επιτευχθεί ο σχηματισμός λεπτών φυσαλίδων και η προσρόφηση στην επιφάνεια των στερεών. Επίσης, γίνεται χρήση διάφορων χημικών ουσιών αποσκοπώντας στη διευκόλυνση της διαδικασίας όπως ρυθμιστές pH, ουσίες που προκαλούν αφρισμό κ.α. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν προτιμάται εξαιτίας του υψηλού κόστους που χρειάζεται να δαπανηθεί και στο ότι δεν αποδίδει τα μέγιστα. (Γιαννίμπα, 2011)

Απολίπωση (Degreasing)

Η παρούσα μέθοδος σχετίζεται με την απομάκρυνση της λιπαρής φάσης με τη βοήθεια παγίδας λιπών προκειμένου να επακολουθήσει η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

στο σύστημα βιολογικού καθαρισμού. Καθοριστικό ρόλο κατέχει το μέγεθος των ελαιοσταγονιδίων. Αναλυτικότερα, τα μεγαλύτερα σταγονίδια δημιουργούν φιλμ ελαίου στην επιφάνεια του νερού. Η απομάκρυνση αυτού του ελαίου επιτυγχάνεται διαμέσου των απολιπωτών. Οι απολιπωτές, συνιστούν ειδικές συσκευές που είτε αποτελούν ιμάντες είτε δίσκους από χάλυβα ή πλαστικό. Στη συνέχεια, αυτές βυθίζονται σε μόνιμη βάση στα υγρά απόβλητα ώστε να επιτευχθεί προσκόλληση του ελαίου στην υδρόφιλη φάση και να επακολουθήσει η απομάκρυνση του από την επιφάνεια. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση των μικρών σταγονιδίων γίνεται χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστών ή διαχωριστών βαρύτητας (Γιαννίμπα, 2011).

2.6.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι

Εξάτμιση και απόσταξη

Οι μέθοδοι αυτοί σχετίζονται με τη συμπύκνωση του οργανικού και ανόργανου περιεχομένου των υγρών αποβλήτων καθώς και με την εξάτμιση των μη-πτητικών διαλυμένων ουσιών. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η εξάτμιση απαιτείται ενέργεια η οποία είναι προερχόμενη είτε από τον ήλιο που συνιστά φυσική πηγή είτε από θερμότητα καύσης. Μολονότι, το βασικό μειονέκτημα των μεθόδων αυτών αφορά την επεξεργασία και τη διάθεση των παραγόμενων προϊόντων.

Η μέθοδος της απόσταξης βρίσκει εφαρμογή σε πολύ μολυσμένα υγρά απόβλητα ελαιουργείων καθώς και απόβλητα από βιομηχανίες ψαριών, κρέατος κ.α. Όσον αφορά την εξάτμιση, το παραγόμενο, συμπυκνωμένο, στερεό υλικό συμβάλλει και στο κομμάτι της παροχής θερμικής ενέργειας στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου.

Το συμπύκνωμα που προκύπτει από την απόσταξη εμπεριέχει κλάσματα πτητικών λιπαρών οξέων και αλκοολών. Εκεί οφείλονται οι υψηλές τιμές COD για αυτό και το συμπύκνωμα χρειάζεται να υποβληθεί σε επιπλέον επεξεργασία πριν διατεθεί. (Rozzi and Malpei, 1996)

Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποσκοπεί στην απομάκρυνση αιωρούμενων, κολλοειδών και διαλυμένων ουσιών από τα υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση επιτυγχάνεται διαμέσου μιας ημιπερατής ή πορώδους μεμβράνης που συγκρατεί τις ουσίες ή τις αφήνει να διαπεράσουν με βάση το μέγεθός τους. Ο τρόπος με τον οποίο θα γίνει ο

διαχωρισμός εξαρτάται από την δομή και τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Ακόμη, σε όλες τις διαδικασίες διήθησης με μεμβράνες εφαρμόζεται πίεση προκειμένου να πραγματοποιηθεί εκλεκτικός διαχωρισμός. Το μέγεθος των μορίων και των πόρων των μεμβρανών καθορίζουν τη διαπερατότητα.

Οι διαδικασίες διαχωρισμού κατατάσσονται στις επιμέρους κατηγορίες με βάση το μέγεθος των πόρων:

Μικροδιήθηση (Microfiltration) : μέσω της οποίας συγκρατούνται τα βακτήρια

Υπερδιήθηση (Ultrafiltration) : σ' αυτή τη μέθοδο διαχωρισμού συγκρατούνται πρωτεΐνες, αιωρούμενα στερεά

Νανοδιήθηση (Nanofiltration) : κατά την οποία συγκρατούνται σάκχαρα

Αντίστροφη ώσμωση (Reverse osmosis) : επιτυγχάνεται η συγκράτηση αλάτων

(Η κατεύθυνση του βέλους υποδηλώνει το μέγεθος των σωματιδίων.)

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων εμπεριέχουν και λιπαρά οξέα τα οποία δύνανται να συμβάλουν στην απόφραξη του συστήματος. Επίσης, είναι σημαντικό στην παρούσα μέθοδο να πραγματοποιηθεί αφαίρεση των μεγάλων αιωρούμενων στερεών προτού γίνει ο διαχωρισμός με μεμβράνες. Τέλος, η μέθοδος αυτή αποδίδει μόνο όταν έχει προηγηθεί μείωση του ρυπαντικού φορτίου με βιολογικές ή μηχανικές μεθόδους (Zagklis, et al., 2015; Paraskeva, et al., 2007; Brinck, et al., 1998; Rozzi and Malpei, 1996).

Προσρόφηση

Η προσρόφηση συνιστά τη φυσική σύνδεση αερίων ή διαλυμένων ουσιών στην επιφάνεια των στερεών, κυρίως σε πορώδη στερεά. Η προσρόφηση βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες περιπτώσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, η ανάκτηση διαλυτών, η απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα απόβλητα (π.χ. φυτοφάρμακα φαινόλες) καθώς και η εξάλειψη οσμών χρώματος ή γεύσης είναι κάποιες από αυτές (Blika, et al., 2009).

Οξειδωση / Αναγωγή / Οζονισμός

Η καταστροφή ορισμένων τοξικών ουσιών μπορεί να επέλθει διαμέσου οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Αναλυτικότερα, προκειμένου να επιτευχθεί η

απομάκρυνση του οργανικού και του ανόργανου ρυπαντικού φορτίου πραγματοποιείται η οξειδωση Fenton. Η τελευταία, χρησιμοποιεί οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το σίδηρο $Fe(II)$ με απώτερο σκοπό τη μείωση του BOD_5 και του COD. Από την άλλη πλευρά, στον οζονισμό γίνεται χρήση του O_3 ώστε να πραγματοποιηθεί η οξειδωση των αποβλήτων. Κατά τη διάρκεια αυτής της μεθόδου επιτυγχάνεται η μείωση του οργανικού φορτίου σε ένα βαθμό και η μείωση των φαινολικών ενώσεων σε μεγάλο βαθμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι, αποφεύγεται η χρήση αυτής της μεθόδου για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων διότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οξειδωτικών μέσων προκειμένου να υλοποιηθεί η διαδικασία επεξεργασίας του οργανικού φορτίου (Paraskeva, et al., 2007).

2.6.3 Βιολογικές μέθοδοι

Λίμνες εξάτμισης

Γενικότερα, οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως βάση τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι αποικοδομούν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων σε πιο απλά, πιο σταθερά και αβλαβή ενεργειακά προϊόντα. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί την παλαιότερη όσον αφορά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και συνδέεται με απόβλητα με μικρό ρυπαντικό φορτίο. Βασικό μειονέκτημα αποτελεί το ότι χρειάζεται μεγάλη επιφάνεια και αρκετός χρόνος επεξεργασίας που υπερβαίνει τις 60 ημέρες. Ακόμη, ένα μειονέκτημα σχετίζεται με την δυσσομία. Ουσιαστικά, οι λίμνες εξάτμισης αποτελούν απλές εφαρμογές οι οποίες δεν απαιτούν υψηλά χρηματικά ποσά. Ωστόσο, η λάθος μόνωση στο κατασκευαστικό κομμάτι ή κάποια τυχόν διαρροή δύναται να επισύρει πλήθος αρνητικών συνεπειών στον υδροφόρο ορίζοντα. Τη σημερινή εποχή, γίνεται χρήση αυτής της μεθόδου κυρίως για «αποθήκευση», διαχωρισμό των στερεών από την υγρή φάση και εξάτμιση του ύδατος. Τα εναπομείναντα στερεά έπειτα από την εξάτμιση χρησιμοποιούνται ως λίπασμα. (Rozzi, and Malpei, 1996)

Κομποστοποίηση

Κομποστοποίηση ονομάζουμε τη χώνευση των αποβλήτων σε συνδυασμό με ένα στερεό υπόστρωμα. Μέσω αυτής επιτυγχάνεται μείωση της περιεκτικότητας του αποβλήτου σε φαινολικές ενώσεις ώστε το προϊόν που προκύπτει να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν λίπασμα. Εντούτοις, συνιστά μία αρκετά χρονοβόρα διαδικασία

απαιτούνται 7 μήνες για την υλοποίηση της. Επίσης, απαιτείται και αρκετή ενέργεια για όσο λαμβάνει χώρα η διαδικασία (Paraskeva, et al., 2012).

Αερόβια χώνευση

Η βιοαποικοδόμηση των οργανικών συστατικών των αποβλήτων επιτυγχάνεται με τη χρήση αερόβιων στελεχών (βακτηρίων ή μυκήτων). Χρειάζεται να έχει προηγηθεί αραίωση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου διότι οι φαιολικές ενώσεις μπορούν να καταστούν πρόσκομμα στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Επίσης, οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μεγάλες από τη στιγμή που χρειάζεται συνεχής αερισμός και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι εκπομπές CO₂.

Αναερόβια χώνευση

Γίνεται χρήση αναερόβιων μικροοργανισμών συνήθως βακτηρίων και αρχαίων προκειμένου να επιτευχθεί η αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Επιπλέον, πραγματοποιείται παραγωγή μεθανίου ως κύριο προϊόν γι'αυτό και δεν απαιτείται ενέργεια από άλλα καύσιμα γεγονός το οποίο αποτρέπει την εκπομπή CO₂. Επιπροσθέτως, χρειάζεται αραίωση όπως και στην παραπάνω μέθοδο για αποφευχθεί η παρεμπόδιση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. (Boari, et al., 1984).

Κεφάλαιο 3^ο

3.1 Τεχνητοί υγρά τοποί

Ορισμός

Οι τεχνητοί υγρά τοποί (ή αλλιώς τεχνητοί υγραβιότοποι) (constructed wetlands) αποτελούν μία νέα τεχνολογία και μία από τις βασικές κατηγορίες των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αναλυτικότερα, ως φυσικά συστήματα επεξεργασίας χαρακτηρίζονται οι εγκαταστάσεις οι οποίες εκμεταλλεύονται τις φυσικές, τις χημικές και τις βιολογικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στο σύστημα ‘υγρά απόβλητα – ατμόσφαιρα – έδαφος φυτό’, με φυσικούς ρυθμούς, σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα όπου οι ρυθμοί των διεργασιών είναι αυξημένοι. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών που αναδύονται. Η χρήση των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας έγινε για πρώτη φορά στις ΗΠΑ και σε άλλες χώρες τη δεκαετία του 1870, με την απλή εφαρμογή των υγρών αποβλήτων σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις (Ορφανίδης, 2017, Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

Τα συστήματα των τεχνητών υγραβιότοπων αποτελούνται συνήθως από λεκάνες μικρού βάθους, όπου τοποθετείται μια εδαφική στρώση και καλλιεργούνται διάφορα υδροχαρή φυτά, όπως καλαμιές, διάφορα είδη βούρλων, σύφες και διάφορα είδη ψαθιών. Τα συστήματα των τεχνητών υγραβιότοπων διακρίνονται σε τέσσερις επιμέρους τύπους: επιφανειακής ροής (1), υποεπιφανειακής ροής (2), επιπλέοντες υγρά τοποί (3), υβριδικά συστήματα (4). Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, δύναται να κατηγοριοποιηθούν με βάση τον τύπο βλάστησης σε ελεύθερα επιπλέοντα φυτά, σε φυτά με επιπλέοντα φύλλα, σε αναδύομενα φυτά και σε βυθισμένα φυτά (Saumya, et al., 2015). Έχει παρατηρηθεί ότι, η εφαρμογή των συστημάτων αυτών είναι ευρέως διαδεδομένη τα τελευταία 20 χρόνια (Stefanakis, et al., 2014).

Ειδικότερα, οι τεχνητοί υγρά τοποί χρησιμοποιούνται περισσότερο διότι τα οφέλη που επιφέρουν είναι πολλαπλά. Ένα από αυτά συνδέεται με τη μείωση του BOD₅, των αιωρούμενων στερεών (SS), του αζώτου (N), των μετάλλων, των παθογόνων μικροοργανισμών. Ακόμη, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του φωσφόρου (P) σε μικρό βαθμό. Η χρήση των τεχνητών υγραβιότοπων αφορά κυρίως την επεξεργασία αστικών

αποβλήτων πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας, τριτοβάθμιας επεξεργασίας, τις αποστραγγίσεις ορυχείων, τις αστικές απορροές, τα κτηνοτροφικά, αγροτικά απόβλητα, τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα καθώς και τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

Τα υδρόβια και υδροχαρή φυτά που συμπεριλαμβάνονται στην κατασκευή τέτοιου είδους συστημάτων έχουν την ικανότητα πρόσληψης θρεπτικών ουσιών. Αυτό έχει ως απόρροια τη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών που απαιτεί η μικροβιακή αποδόμηση του οργανικού υλικού. Συγκεκριμένα, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα αγγειόσπερμα υδρόβια φυτά τα οποία δύνανται να επιτελέσουν ορισμένες διαδικασίες όπως τη μεταφορά οξυγόνου στις ρίζες, την πρόσληψη και αποθήκευση ρύπων καθώς και την παροχή υποστρώματος για τη μικροβιακή δραστηριότητα.

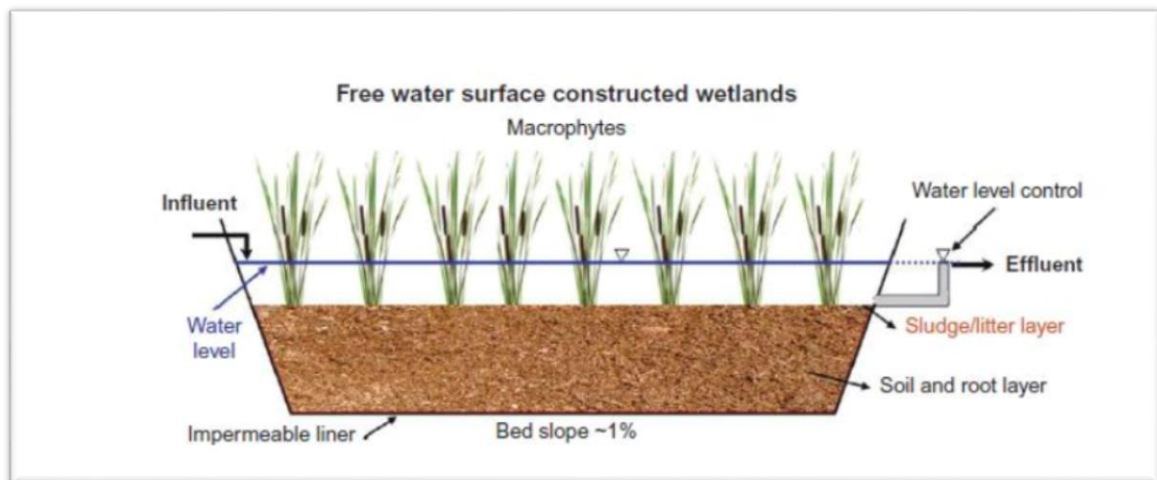
Όσον αφορά, τη διάσπαση των ρύπων αξίζει να σημειωθεί ότι, οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν πάνω στο ριζικό σύστημα και γύρω από αυτό συμβάλλουν στη διαδικασία ενώ παράλληλα σχηματίζουν συμβιωτικές σχέσεις με τα φυτά (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

3.2 Κατηγορίες τεχνητών υγροτόπων

3.2.1 Τεχνητοί υγροτόποι επιφανειακής ροής (Free Water Surface – FWS)

Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από στεγανές λεκάνες ή τάφρους στις οποίες έχει έδαφος ή κάποιο άλλο κατάλληλο υλικό πλήρωσης για την φύτευση και ανάπτυξη υδροχαρούς βλάστησης. Επίσης, περιλαμβάνουν και το νερό το οποίο ρέει κατά την οριζόντια διεύθυνση πάνω στην επιφάνεια του εδαφικού υλικού σε βάθος 10-15cm προκειμένου να επιτευχθεί η επεξεργασία λυμάτων. Επίσης, το βάθος των συστημάτων κυμαίνεται μεταξύ 40-60 cm (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

Εικόνα 26: Απεικόνιση τεχνητού υγροτόπου επιφανειακής ροής - FWS (Stefanakis, et al., 2014)



3.2.2 Τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής (Subsurface Flow Systems-SFS)

Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής διαχωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, τους τεχνητούς υγροτόπους οριζόντιας ροής και τους τεχνητούς υγροτόπους κατακόρυφης ροής. Τα συστήματα αυτά σχεδιάζονται προκειμένου να επιτευχθεί η δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Ονομάζονται επίσης συστήματα «ριζόσφαιρας» ή «φίλτρων εδάφους-καλαμιών» και η ανάπτυξή τους πραγματοποιείται μέσα σε κανάλια ή τάφρους με σχετικά στεγανούς πυθμένες που περιέχουν άμμο ή άλλα γήινα μέσα υποστήριξης της επιφανειακά αναπτυσσόμενης φυτικής βλάστησης.

Τα λύματα κινούνται υπό την επίδραση της βαρύτητας εξαιτίας κατασκευαστικής κλίσης του πυθμένα του συστήματος. Κύριος σκοπός του συστήματος αποτελεί ο κορεσμός του υποστρώματος από το υδατικό διάλυμα, για να επιτευχθεί ο πλέον δυνατός βαθμός επεξεργασίας. Επιπλέον, σημαντική παράμετρο για την επιτυχημένη κατασκευή και λειτουργία των συστημάτων αυτών αποτελεί η επιλογή του υποστρώματος. Όσο αφορά το βάθος του υποστρώματος αυτό εξαρτάται από το ριζικό σύστημα των φυτών που θα χρησιμοποιηθούν. Το πορώδες υλικό στα συστήματα υποεπιφανειακής ροής παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια για επεξεργασία μέσω επαφής με το απόβλητο, από ότι στα συστήματα επιφανειακής ροής.

Αξίζει, να σημειωθεί ότι, τα συστήματα οριζόντιας υποεπιφανειακής ροής είναι τα πιο ευρέως διαδεδομένα συστήματα υγροτόπων υποεπιφανειακής ροής. Κατασκευάζονται, συνήθως, από ορθογώνιες κλίνες, στις οποίες πραγματοποιείται στεγανοποίηση με

πεπιεσμένη αργιλική στρώση και έπειτα τοποθετείται το κατάλληλο πληρωτικό υλικό στο οποίο φυτεύεται η υδροχαρής βλάστηση.

Η τροφοδότηση του προς επεξεργασία διαλύματος επιτυγχάνεται, από ένα κεντρικό σημείο εισόδου και ρέει αργά, διαμέσου του πορώδους του υποστρώματος, ακολουθώντας μια σχεδόν οριζόντια ροή μέχρι το σημείο εκροής. Κατά τη πραγματοποίηση της διαδικασίας τα λύματα έρχονται σε επαφή με ένα δίκτυο αερόβιων, αναερόβιων και ανοξικών ζωνών. (Reed et al. 1995) Οι αερόβιες ζώνες αναπτύσσονται γύρω από τις ρίζες και τα ριζώματα που μεταφέρουν οξυγόνο στο υπόστρωμα. Στο εκτεταμένο σύστημα των ριζών και των ριζικών τριχιδίων των φυτών αναπτύσσονται μικροοργανισμοί (βιοφίλμ). Στη συνέχεια, οι μικροοργανισμοί αυτοί χρησιμοποιούν το οξυγόνο που μεταφέρεται από το ριζικό σύστημα των φυτών και έτσι αποικοδομούν τους διάφορους ρύπους διαμέσου της μικροβιακής δραστηριότητας καθώς και με άλλες φυσικές (διήθηση) και χημικές διεργασίες (Cooper, 1999) Τα συστήματα αυτά απαιτούν μία προ επεξεργασία των λυμάτων διότι υπάρχει ο κίνδυνος της έμφραξης και κατά συνέπεια η μείωση της απόδοσης του συστήματος.

Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής, χαρακτηρίζονται από την κατακόρυφη ροή των προς επεξεργασία λυμάτων μέσα από τις εδαφικές στρώσεις των λεκανών τους. Αναλυτικότερα, συνιστούν λεκάνες περιοδικής κατάκλισης και είναι γνωστά και ως λεκάνες κατακόρυφης υπόγειας ροής. Τα υλικά πλήρωσης είναι συνήθως άμμος και χαλίκια και η ροή του συστήματος οφείλεται στην βαρύτητα. Τα απόβλητα εισάγονται μέσω διάτρητων αγωγών που κατανέμονται στην επιφάνεια του τεχνητού υγρότοπου προσομοιάζοντας το πότισμα μιας γλάστρας. Η συλλογή των αποβλήτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια στραγγιστικών αγωγών. Οι λεκάνες πληρώνονται περιοδικά από μεγάλο όγκο λυμάτων και η ροή γίνεται κατά την κατακόρυφη διεύθυνση. Το βάθος κατασκευής των λεκανών κυμαίνεται από 90-120 cm.

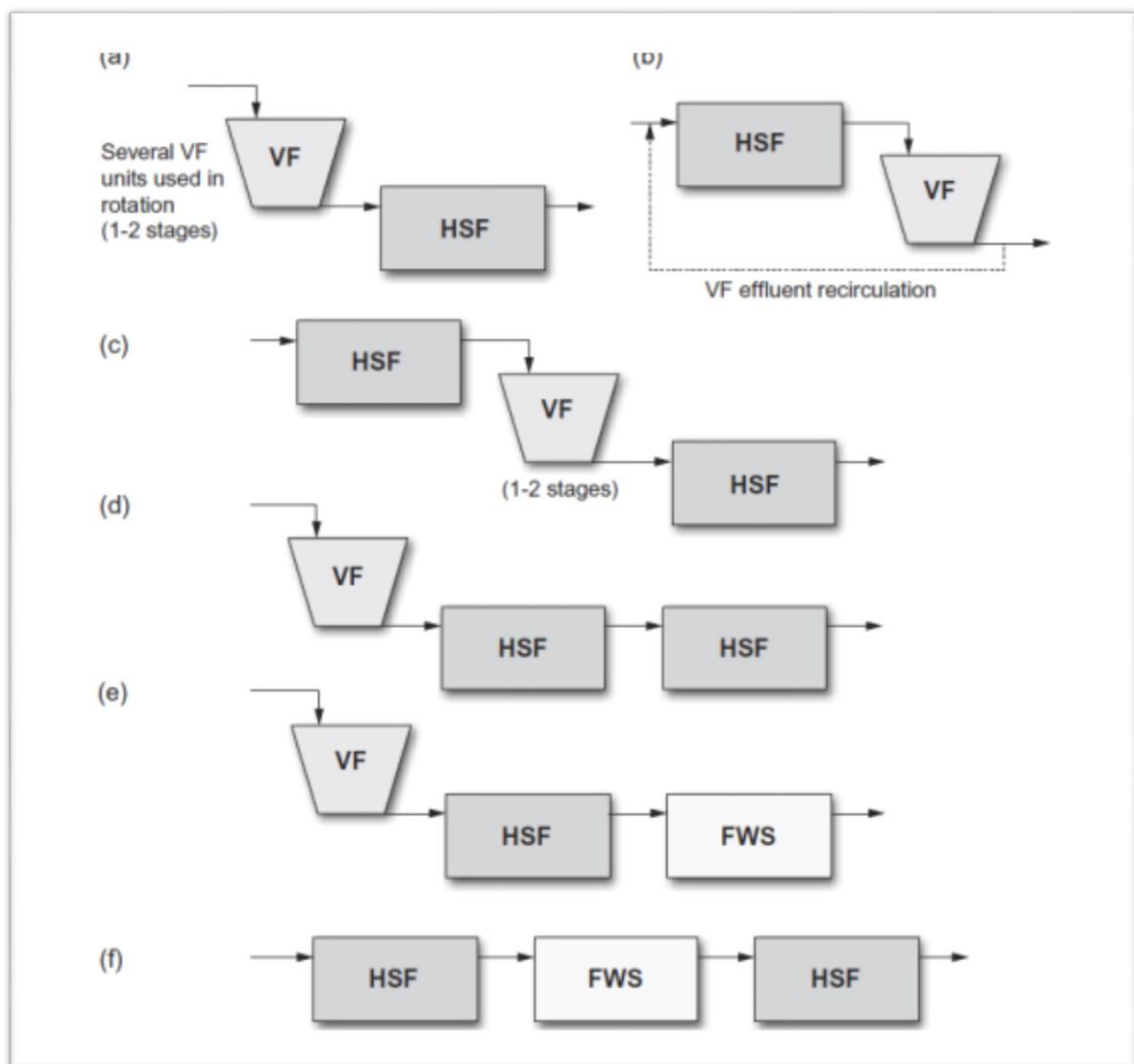
Οι υγρότοποι κατακόρυφης ροής χρησιμοποιούνται κυρίως για απομάκρυνση COD, TSS και κολοβακτηριδίων. Συχνά χρησιμοποιούνται και για την απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου. Γενικότερα, στους τεχνητούς υγροτόπους, όπου δημιουργούνται αερόβια και αναερόβια περιβάλλοντα, ο μικροβιακός μεταβολισμός αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα για την πραγματοποίηση της νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Παράλληλα, την πιο σημαντική παράμετρος που συντελεί στην

προσρόφηση του φωσφόρου αποτελεί το υπόστρωμα. Καταλυτικός είναι ο ρόλος του υλικού του υποστρώματος για αυτό και χρησιμοποιούνται υποστρώματα με μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης και καλύτερη υδραυλική αγωγιμότητα.

3.2.3 Υβριδικά συστήματα τεχνητών υγροτόπων

Τα υβριδικά συστήματα συνιστούν συνδυασμούς διάφορων τύπων τεχνητών υγροτόπων, και αποσκοπούν στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα του κάθε τύπου σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας (Stefanakis, et al., 2014).

Εικόνα 27: Απεικόνιση διάφορων συνδυασμών τεχνητών υγροτόπων για τον σχεδιασμό ενός υβριδικού συστήματος (Stefanakis, et al., 2014)



3.3 Προτερήματα χρήσης τεχνητών υγροτόπων έναντι συμβατικών συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα που έχουν οι τεχνητοί υγρότοποι είναι η ικανότητα να παράγουν καλής ποιότητας εκροή με χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016). Ουσιαστικά, τα συστήματα των τεχνητών υγροτόπων δύνανται να επεξεργαστούν αποτελεσματικά τα λύματα με παθητικό τρόπο, με ελάχιστη χρήση μηχανολογικού εξοπλισμού έχοντας ως βασικό πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν εξειδικευμένες γνώσεις και εξοπλισμό για την λειτουργία τους. Επιπροσθέτως, έχουν χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και είναι μια οικονομικά προσιτή λύση όσον αφορά την κατασκευή, την λειτουργία και την συντήρησή τους (Ορφανίδης, 2017).

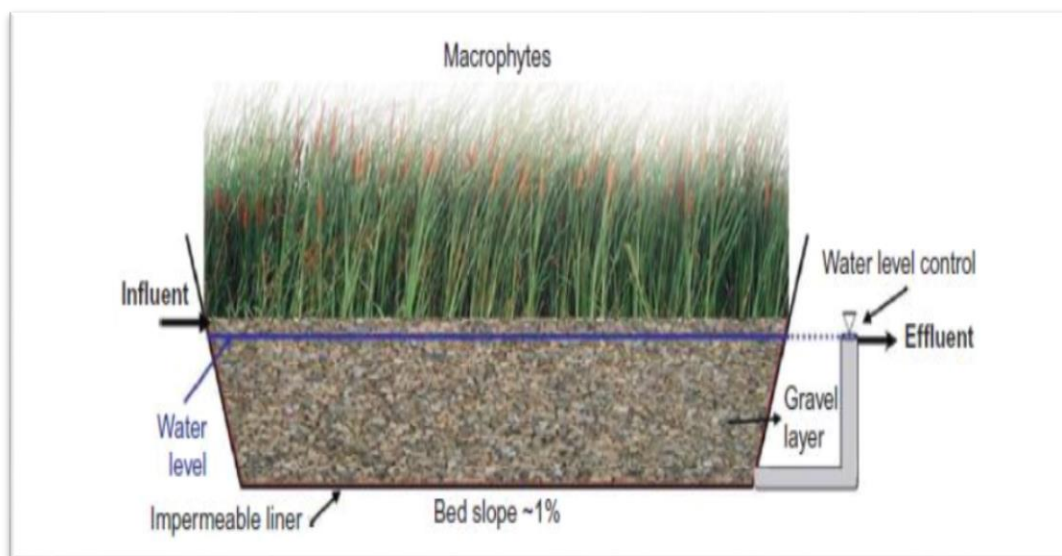
Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το κομμάτι που αφορά την αισθητική τους αξία αλλά και την παροχή ενδιατημάτων για πολλά ζώα (Shahid et al., 2018). Με τον σωστό σχεδιασμό τους επιτυγχάνεται ενσωμάτωση και συνοχή με το τοπίο και παράλληλα μπορούν να αποτελέσουν χώρους αναψυχής. Αξίζει να αναφερθεί οι τεχνητοί υγρότοποι συμβάλλουν στην αειφόρο διαχείριση των υδάτινων πόρων. Με άλλα λόγια η χρήση τεχνητών υγροτόπων συνιστά μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων.

Επιπροσθέτως, χρειάζεται να ληφθούν υπόψη ορισμένες παράμετροι προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση των συστημάτων. Κατά το σχεδιασμό των τεχνητών υγροτόπων η επιλογή θέσης του συστήματος κατέχει καθοριστικό ρόλο με βάση την τοπογραφία και τη διαπερατότητα του εδάφους για συστήματα επιφανειακής ροής. Επίσης, εξίσου σημαντικό είναι να συνυπολογιστούν και οι υδρολογικοί παράγοντες π.χ η καθίζηση, η εξατμισοδιαπνοή, η διήθηση, ο ρυθμός υδραυλικής φόρτισης και το βάθος του νερού. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι τεχνητοί υγρότοποι συντελούν στην απονιτροποίηση διαμέσου του άνθρακα ο οποίος προέρχεται από τη βιομάζα που παράγεται μέσα στον υγρότοπο. Επιπλέον, η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών πραγματοποιείται μόλις λίγα μέτρα αφού εισέλθει το απόβλητο. Παράλληλα, η απομάκρυνση του διαλυτού BOD₅ συμβαίνει με τη συμβολή των μικροοργανισμών οι οποίοι προσκολλώνται στις ρίζες, στον κορμό και στα φύλλα των φυτών. Από την άλλη πλευρά, σε ορισμένα συστήματα η ελάχιστη επαφή του αποβλήτου με το πληρωτικό

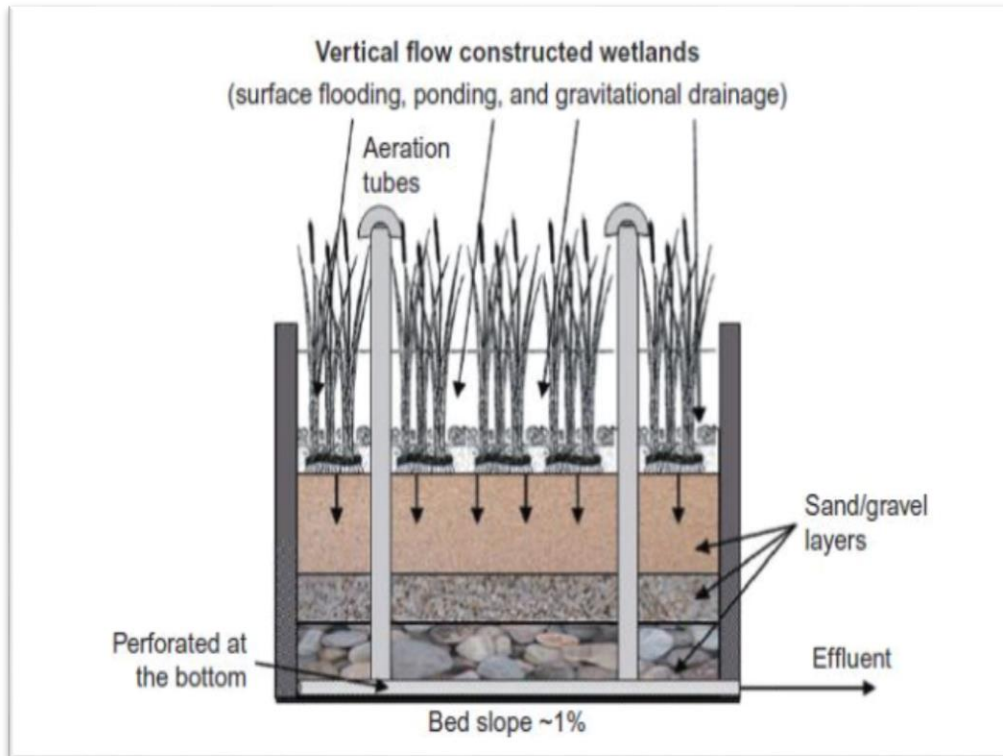
υλικό οδηγεί στη μη αποτελεσματική απομάκρυνση του φωσφόρου σ'αυτά (Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2016).

Αντίθετα, οι τεχνητοί υγράτοποι είναι γενικά αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης και των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), η απομάκρυνση όσον αφορά τα θρεπτικά συστατικά απαιτεί περαιτέρω βελτίωση εξαιτίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Παρά το χαμηλό κόστος κατασκευής τους και τις λιγότερες απαιτήσεις συντήρησης, σε σύγκριση με άλλους τύπους συστημάτων επεξεργασίας η περιορισμένη ικανότητά τους να απομακρύνουν θρεπτικά συστατικά, ιδίως τον φώσφορο (P), από υψηλής συγκέντρωσης γεωργικά λύματα έχει δημιουργήσει ανησυχίες σχετικά με τη δυνατότητα εφαρμογής και τη μακροζωία αυτών των συστημάτων (Schindler, 1977)..

Εικόνα 28: Απεικόνιση τεχνητού υγρατόπου Οριζόντιας Υποεπιφανειακής ροής - HFS (Stefanakis, et al., 2014)



Εικόνα 29: Απεικόνιση τεχνητού υγροτόπου Κάθετης Υποεπιφανειακής ροής – VFS (Stefanakis, et al., 2014)



Κεφάλαιο 4

4.1 Μεθοδολογία

Μέθοδοι και υλικά

Σχεδιασμός πειράματος

Η παρούσα μελέτη εξετάζει την αποτελεσματικότητα επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου και συγκεκριμένα του κασίγαρου, διαμέσου τεχνητών υγροτόπων κάθετης και οριζόντιας υπό επιφανειακής ροής σε σειρά. Αναλυτικότερα, το πείραμα πραγματοποιήθηκε στην εξωτερική ερευνητική εγκατάσταση του Πανεπιστημίου Αιγαίου στη Μυτιλήνη καθώς συνιστά μία ελεγχόμενη και άμεσα προσβάσιμη περιοχή προκειμένου να υλοποιηθούν οι απαραίτητες διαδικασίες και να εξεταστούν διάφορες χημικές παράμετροι. Η μελέτη που διεξήχθη διήρκεσε περίπου πέντε μήνες (Φεβρουάριος-Ιούνιος 2023). Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι, το πείραμα προυπήρχε ήδη και η παρούσα μελέτη ξεκίνησε από την 31^η ημέρα. Για την δημιουργία των υγροτόπων και κατ'έκταση την υλοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν έξι ανοιχτές δεξαμενές καθώς και μία κλειστή για την αποθήκευση του αποβλήτου. Στη συνέχεια, ακολουθούσε ο διαμοιρασμός του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου (κασίγαρος) στους τεχνητούς υγροτόπους για επεξεργασία. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των έξι ανοιχτών δεξαμενών αποσκοπώντας στην δημιουργία τριών υβριδικών συστημάτων. Κάθε ένα από αυτά τα συστήματα απαρτιζόταν από δύο τεχνητούς υγροτόπους σε σειρά. Αναλυτικότερα, το απόβλητο εισερχόταν σε έναν κάθετης ροής και στη συνέχεια διαμέσου αυτού περνούσε σε οριζόντιας ροής ώστε να πραγματοποιηθεί η δεύτερη φάση επεξεργασίας. Επίσης, ο διαχωρισμός του εκάστοτε συστήματος πραγματοποιήθηκε με βάση το υλικό πλήρωσης για την επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείου. Χρειάζεται να επισημανθεί ότι, στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά απόβλητα ελαιοτριβείου. Χρησιμοποιήθηκε ο κασίγαρος και ένα πιο επιβαρυσμένο απόβλητο από τον κασίγαρο.

Το υλικό πλήρωσης του πρώτου υβριδικού συστήματος (κάθετης-οριζόντιας-ροής) ήταν ανακυκλωμένα απόβλητα κατεδαφίσεων. Έπειτα, το δεύτερο σύστημα περιείχε χαλίκια και το τρίτο υπολείμματα κατεργασίας τοπικής πέτρας (ιγνιμβρίτης-πορφυρίτης) τη λεγόμενη πέτρα Μιστεγνών. Επίσης, στη βάση όλων των συστημάτων κάθετης ροής τοποθετήθηκε μία στρώση χοντρού χαλικιού και έπειτα το κάθε υλικό αντίστοιχα.

Από την άλλη πλευρά, τα συστήματα οριζόντιας ροής εμπεριείχαν μόνο το υλικό (απόβλητα κατεδαφίσεων, χαλίκι, πέτρα Μιστεγνών). Προκειμένου να αποφευχθεί η απόφραξη του συστήματος, τοποθετήθηκαν μεγαλύτερα κομμάτια του υλικού στο σημείο εκροής του κάθετου συστήματος (εισροή στο οριζόντιο σύστημα) και στο σημείο εκροής του οριζόντιου συστήματος.

Κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί ότι, οι λόγοι σύμφωνα με τους οποίους επιλέχθηκε το συγκεκριμένο απόβλητο συνδέονται με την υψηλή παραγωγή στον Ελλαδικό χώρο, την εποχικότητά του, καθώς επίσης και τις επιπτώσεις που επισύρει η διάθεση του στο περιβάλλον χωρίς να έχει υποστεί κάποιου είδους επεξεργασία. Επιπλέον, για το γέμισμα της δεξαμενής του συστήματος χρησιμοποιούνταν μία φορά την εβδομάδα 60L κατσίγαρου σε 600L νερό και έπειτα όταν έκλεισαν τα ελαιοτριβεία 30L πιο επιβαρυσμένου αποβλήτου και 600L νερού. Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν δύο φορές την εβδομάδα ενώ το λεγόμενο πότισμα (όπου οι υγρότοποι δέχονταν τα απόβλητα) πραγματοποιούνταν δύο φορές την ημέρα για 1min. Επίσης, σε περίπτωση βροχόπτωσης η δειγματοληψία δεν πραγματοποιούνταν ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων. Η συλλογή του δείγματος γινόταν με την τοποθέτηση 6 δοχείων, από ένα σε κάθε εκροή των δεξαμενών, μια μέρα πριν την δειγματοληψία έτσι ώστε να έχουν γεμίσει με την απαιτούμενη ποσότητα για την πραγματοποίηση των αναλύσεων. Το δείγμα της τροφοδοσίας του συστήματος συλλεγόταν σε κάθε δειγματοληψία με ένα δοχείο μέσα από την δεξαμενή.

4.2 Ανάλυση στρωμάτων

Χρειάζεται να αναφερθεί ότι, κάθε σύστημα συμπεριλάμβανε και φυτά. Αναλυτικότερα, στα οριζόντιας ροής συστήματα (1H, 2H, 3H) τοποθετήθηκε το υδροχαρές φυτό *Juncussp* (βούρλο) ενώ στα κάθετης ροής (1V, 2V, 3V) τοποθετήθηκε το αλόφυτο *Atriplex halimus* (αλιμιά).

Οι ονομασίες και οι συμβολισμοί/ συντομογραφίες που αποδίδονται στο εκάστοτε σύστημα είναι οι παρακάτω:



Οριζόντιας ροής:

- 1) Horizontal Recyclable Building Material (H..BM.J)/1H
- 2) Horizontal Gravel Material (H.G.J)/2H
- 3) Horizontal Volcanic Rock Material/Stone MIstegna (H.SM.J)/3H

Κάθετης ροής:

- 1) Vertical Recyclable Building Material (V.BM.A)/1V
- 2) Vertical Gravel Material (V.G.A)/2V
- 3) Vertical Volcanic Rock Material/Stone Mistegna (V.SM.A)/3V

Πίνακας 16: Φυτά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος

Φυτά	Εικόνα	Επιστημονική ονομασία	Οικογένεια	Κοινή ονομασία
1		Atriplexhalimus	Amaranthaceae	Αλιμιά
2		Juncussp	Juncaceae	Βούρλο



Εικόνα 15: Υβριδικά συστήματα κάθετης- οριζόντιας ροής κατά την 1^η φάση.



Εικόνα 16 : Υβριδικά συστήματα κάθετης- οριζόντιας ροής κατά την 2^η φάση.

4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις και μεθοδολογία

4.3.1 Ενεργός οξύτητα (pH)

Ο βαθμός οξύτητας (pH) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χημικά χαρακτηριστικά του νερού και ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+].$$

Η κλίμακα μέτρησης του pH κυμαίνεται από 0 έως 14. Η τιμή 7 αντιστοιχεί σε ουδέτερα δείγματα. Οι τιμές μικρότερες του 7 υποδεικνύουν υπεροχή υδρογονοκατιόντων (οξύτητα) στο δείγμα, ενώ οι τιμές μεγαλύτερες του 7 αντιστοιχούν σε αλκαλικά δείγματα (υπεροχή υδροξυλίων). Δηλαδή:

- i. pH = 7 σημαίνει ουδέτερο διάλυμα, (συγκέντρωση κατιόντων $\text{H}^+ : \text{OH}^- = 10^{-7} \text{ mole/lit}$).
- ii. pH < 7 σημαίνει όξινο διάλυμα, (συγκέντρωση κατιόντων $\text{H}^+ : \text{OH}^- > 10^{-7} \text{ mole/lit}$).
- iii. pH > 7 σημαίνει αλκαλικό διάλυμα, (συγκέντρωση κατιόντων $\text{H}^+ : \text{OH}^- < 10^{-7} \text{ mole/lit}$).

Η ενεργός οξύτητα (pH) του νερού εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την αλατότητα (παρουσία ανιόντων θείου, χλωρίου κ.ά., κατιόντων ασβεστίου, μαγνησίου κ.ά.), τις συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου, καθώς και από τη μεταβολική δραστηριότητα των υδρόβιων οργανισμών (φωτοσύνθεση, αναπνοή) και την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών. Επίσης, χρησιμεύει ως δείκτης ρύπανσης και επηρεάζει πολλές βιολογικές και χημικές αντιδράσεις. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, όσον αφορά το επιτρεπτό εύρος του pH των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων που εναποτίθενται στο περιβάλλον κυμαίνεται από 6.5 έως 8.5 (Metcalf and Eddy, 2018). Η μέτρηση του pH μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο κύριους τρόπους, με ψηφιακό πεχάμετρο και με δείκτες οξέων - βάσεων. Στο πείραμα, για την μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε το πεχάμετρο. Το όργανο αυτό αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο υάλου το οποίο βυθιζόταν στο δείγμα. Τα δείγματα κατά την μέτρηση, τοποθετούνταν σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα και έδιναν την τιμή που είναι η διαφορά δυναμικού που

δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά τη μέτρηση του pH είναι τα ακόλουθα: Αρχικά, τίθεται το μηχάνημα (CONSORT C932) σε λειτουργία αφαιρώντας το καπάκι με KCl και ξεπλένοντάς το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, ακολουθούσε η βαθμονόμηση του pHμέτρου με την αφαίρεση των διαλυμάτων buffer με pH=4 και pH=7 από το ψυγείο έως ότου φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Με τη χρήση της εντολής CAL για calibration πραγματοποιούνταν η βαθμονόμηση του μηχανήματος, τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα με pH=7. Όταν σταθεροποιούνταν στο pH=7 πατώντας την εντολή CAL , ξεπλενόταν το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία με το buffer pH=4 αντίστοιχα. Το ηλεκτρόδιο τοποθετούνταν μέσα στο δείγμα και η τιμή καταγραφόταν. Με την προϋπόθεση ότι η βαθμονόμηση ήταν επιτυχής ξεπλενόταν το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο για να γίνει η μέτρηση των δειγμάτων. Ανάμεσα από κάθε μέτρηση δείγματος, το ηλεκτρόδιο ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό. Τέλος, για την προστασία του ηλεκτροδίου, αυτό τοποθετούνταν σε μπουκαλάκι με 0,1M KCl, το οποίο παράγεται με αραίωση 0,3727 g KCl σε 50 mL απεσταγμένου νερού.

Εικόνα 17: Όργανο μέτρησης pH (πεχάμετρο)



4.3.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα συνιστά την ικανότητα ενός υλικού να διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και είναι αντιστρόφως ανάλογη της ηλεκτρικής αντίστασης. Η αγωγιμότητα ενός δείγματος νερού εξαρτάται κυρίως από την ολική συγκέντρωση των ιοντιζόμενων ουσιών οι οποίες περιέχονται στο διάλυμα και από τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Ακόμη, η αγωγιμότητά του νερού οφείλεται στα άλατα που είναι διαλυμένα σε αυτό. Δύναται να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο όσον αφορά την επίδραση των διάφορων ιόντων στις χημικές ισορροπίες, την ανάπτυξη των φυτικών και ζωικών μικροοργανισμών και του ρυθμού διάβρωσης των μετάλλων.

Η μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι το Siemens/cm (S/cm) με υποδιαίρεσεις: το microSiemens/cm ($\mu\text{S/cm}$) = 10^{-6} S/cm και το milliSiemens/cm (mS/cm) = 10^{-3} S/cm. Επίσης, αποτελεί κριτήριο που σχετίζεται με το κομμάτι της απόδοσης των ιοντοανταλλακτικών ρητινών και τη διακύμανση των διαλυμένων αλάτων στα φυσικά και ιαματικά νερά. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα απόβλητα και οι ρύποι που εισέρχονται στους υδάτινους αποδέκτες τροποποιούν την αγωγιμότητα, ειδικά αν αυτοί οι ρύποι περιλαμβάνουν ιόντα όπως ανθρακικά, θειικά, χλωρίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου και φωσφόρου. Όταν παρατηρείται απότομη αύξηση της αγωγιμότητας του νερού ενός φυσικού αποδέκτη υποδηλώνει ότι υπάρχει ρύπανση. Επιπλέον, η αύξηση των θρεπτικών συστατικών (ευτροφισμός) σηματοδοτεί αύξηση της αγωγιμότητας. Ο υπολογισμός της αγωγιμότητας επιτυγχάνεται με τη βοήθεια αγωγιμόμετρου, το οποίο υπολογίζει την τάση του εναλλασσόμενου ρεύματος και αποτελείται από μία γέφυρα Wheatstone και ένα κύτταρο αγωγιμότητας. (Ξένος και Ξένου, 2005). Η διαδικασία υπολογισμού ήταν η εξής: Καταρχάς, πραγματοποιούνταν η βαθμονόμηση του μετρητή EC με το υγρό βαθμονόμησης. Αναλυτικότερα, συνδεόταν το κύτταρο με το αγωγιμόμετρο και ανοιγόταν ο διακόπτης προκειμένου να προθερμανθεί το όργανο και να επιλεγεί η κατάλληλη μονάδα μέτρησης. Στη συνέχεια, ξεπλενόταν το στοιχείο μέτρησης με απιονισμένο νερό. Το υγρό βαθμονόμησης εισαγόταν σε ογκομετρικό κύλινδρο και παράλληλα υπολογιζόταν η θερμοκρασία του. Ακολουθούσε, η καταβύθιση του ηλεκτροδίου στο υγρό

βαθμονόμησης όπου και εμφανιζόταν η τιμή της αγωγιμότητας στην οθόνη. Χρειάζεται να σημειωθεί ότι, η αγωγιμότητα διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία του υγρού βαθμονόμησης. Ειδικότερα, στη θερμοκρασία 20οC η τιμή της αγωγιμότητας πρέπει να είναι 1278μS/cm και για τους 25οC 1413μS/cm αντίστοιχα. Η μέτρηση ολοκληρωνόταν με την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου στο δείγμα όπου και καταγραφόταν η τιμή της αγωγιμότητας. Ύστερα, από την ολοκλήρωση της διαδικασίας ακολουθεί ο καθαρισμός του ηλεκτροδίου με καθαρό νερό, η αφαίρεση του καλωδίου που είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο από το μετρητή και το «κλείσιμο» του οργάνου. Επιπλέον, χρειάζεται να αναφερθεί ότι σε περίπτωση που δε χρησιμοποιηθεί για αρκετό διάστημα απαιτείται η φύλαξή του σε οινόπνευμα 95% ή στο σκοτάδι .

Εικόνα 18: Όργανο μέτρησης αγωγιμότητας



4.3.3 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)

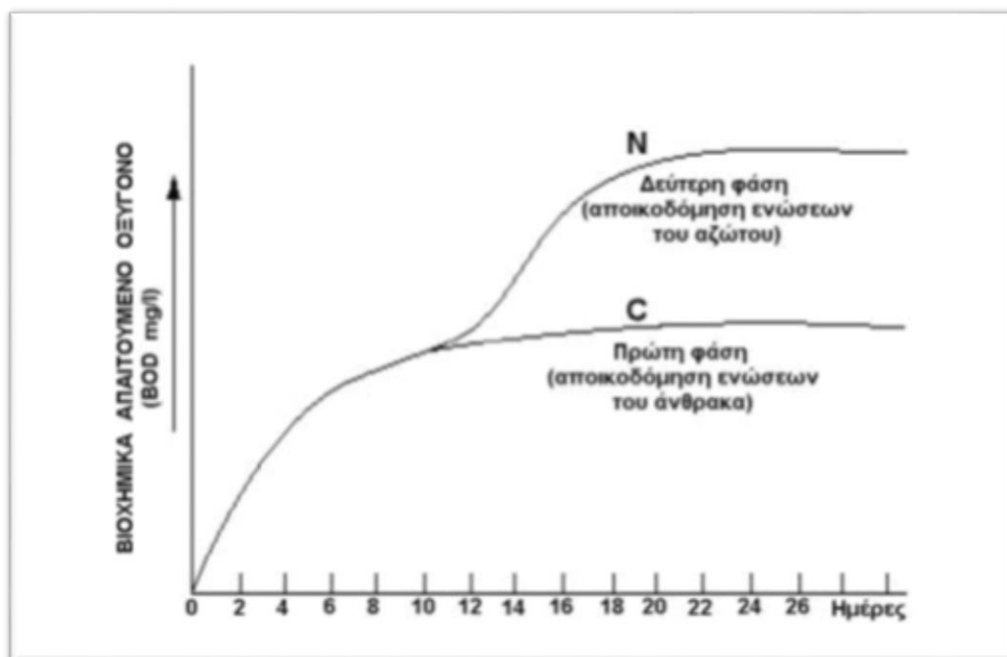
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται το οξυγόνο το οποίο καταναλώνεται για την βιοχημική αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών από τους αερόβιους μικροοργανισμούς και αποτελεί παράμετρο για την εκτίμηση του οργανικού φορτίου των λυμάτων, των αποβλήτων και των ρυπασμένων νερών. Χρησιμοποιείται το απαιτούμενο οξυγόνο των πρώτων πέντε ημερών επώασης σε θερμοκρασία 20οC απουσία φωτός και αντιπροσωπεύει το 60 έως 75 % του συνολικά απαιτούμενου οξυγόνου για την οξείδωση της οργανικής ύλης. Οι υδατάνθρακες, οι αζωτούχες

ενώσεις, τα λίπη και τα λάδια αποτελούν οργανικές ενώσεις, οι οποίες οξειδώνονται από τους μικροοργανισμούς. Ο προσδιορισμός του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι μια εμπειρική μέθοδος κατά την οποία προσδιορίζεται η σχετική απαίτηση σε οξυγόνο αποβλήτων και μολυσμένων νερών.

Το είδος και ο αριθμός των υπαρχόντων μικροοργανισμών, το είδος των περιεχόμενων οργανικών ουσιών, η προσφορά των θρεπτικών υλών για τους μικροοργανισμούς, η προσφορά οξυγόνου, η διάρκεια προσδιορισμού, η θερμοκρασία και ο φωτισμός αποτελούν παραμέτρους οι οποίοι επιδρούν στον προσδιορισμό του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου. (Ξένος και Ξένου, 2005)

Η βιολογική αποικοδόμηση των ρυπαντικών (οργανικών) ουσιών γίνεται σε δύο στάδια.

Εικόνα 19: Τα δύο στάδια της βιολογικής αποικοδόμησης της οργανικής ύλης (BOD) (Νταρακάς, 2013).



Η μέθοδος που εφαρμόζεται για τον υπολογισμό του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι μανομετρική. Ουσιαστικά, εξοπλισμός αποτελείται από ειδικές σκουρόχρωμες φιάλες με κεφαλές - ψηφιακούς αισθητήρες BOD (Aqualitic BSB/BOD sensor IR) που βιδώνουν στη σκουρόχρωμη γυάλινη φιάλη με το δείγμα και το φορητό αισθητήριο Aqualitic BSB/BOD Sensomat-Scientific για την καταγραφή των δειγμάτων. Απαιτείται ο προγραμματισμός των κεφαλών για την καταγραφή των

μετρήσεων. Στα όργανα μέτρησης συμπεριλαμβάνονται οι ογκομετρικοί κύλινδροι, οι μαγνητικές ράβδοι ανάδευσης, μαύρες θήκες από καουτσούκ για το ΚΟΗ, σύστημα ανάδευσης, θερμοστατούμενος θάλαμος επώασης σε θερμοκρασία 20°C. Επεξηγηματικά, η φιάλη του BOD γεμιζόταν με την ποσότητα του δείγματος και γινόταν προσθήκη 3 ml δείγματος και μίας καθαρής μαγνητικής ράβδου ανάδευσης σε κάθε σκουρόχρωμη φιάλη. Ακολουθούσε η προσθήκη 3 σταγόνων διαλύματος ΚΟΗ 40% σε μία μαύρη θήκη από καουτσούκ και τοποθετούνταν σε κάθε φιάλη BOD. Τέλος, τοποθετούνταν οι κεφαλές με τον ψηφιακό αισθητήρα μέτρησης πίεσης (Aqualitic BSB/BOD sensor IR) στις φιάλες και κλείνονταν ερμητικά. Το σύστημα έπρεπε να είναι εντελώς αεροστεγές. Έπειτα, η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη βοήθεια του ελεγκτή BOD όπου σαρώνονταν οι φιάλες BOD και τα μπουκάλια τοποθετούνταν στον θάλαμο επώασης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταγράφονταν μετά το πέρας των 5 ημερών όπου υπολογιζόταν η διαφορά πίεσης που υπήρχε στην εκάστοτε φιάλη, η οποία οφειλόταν στην κατανάλωση οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς ώστε να επιβιώσουν και να αποδομήσουν το οργανικό φορτίο του δείγματος.



Εικόνα 20: Δείγματα στον επωαστικό θάλαμο για τη μέτρηση του BOD₅

4.3.4 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Ορίζεται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών των αποβλήτων σε CO₂ και H₂O από ισχυρό μέσο (διχρωμικό κάλιο ή υπερμαγγανικό κάλιο κάτω από δραστικά όξινο περιβάλλον) σε όξινες συνθήκες. Κατά τον προσδιορισμό του, οξειδώνονται σχεδόν όλες οι οργανικές ουσίες, ανεξάρτητα από το αν είναι βιολογικά διασπάσιμες ή όχι (Κούγκολος, 2021). Η τιμή του COD είναι πάντα μεγαλύτερη από το BOD₅ και για την περίπτωση των αστικών λυμάτων ο λόγος COD/BOD₅ ισούται με 1.2-1.5 (Νταράκας, 2013). Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου δίνει πληροφορίες για την ρυπαντική ισχύ των βιομηχανικών αποβλήτων.

Κατά τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι δυνατόν να διαπιστωθεί αν μία ένωση οξειδώνεται και βιολογικά ή αν βιοδιασπάται. Επίσης, η μέθοδος μέτρησης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ολοκληρώνεται σε διάστημα 2 ωρών ενώ για το BOD απαιτούνται 5 ημέρες. Για την μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου εφαρμόστηκε χρωματομετρική μέθοδος, Closed Reflux. Η διαδικασία πραγματοποιούνταν σε ορισμένα στάδια. Αρχικά, γινόταν προσθήκη, 1,2 ml διαλύματος Digestion [(Διχρωμικό κάλιο - K₂Cr₂O₇, LR:για τιμές των δειγμάτων έως 150 mg/L, πορτοκαλί χρώμα και HR: για τιμές των δειγμάτων έως 1000mg/L, κίτρινο χρώμα)] σε φιαλίδια (vials). Στη συνέχεια, ακολουθούσε, η προσθήκη διαλύματος 2,8ml Sulfuric acid reagent σε κάθε vial. Ύστερα, η προσθήκη 2ml δείγματος σε κάθε vial μαζί με την προετοιμασία ενός Blank (H.R, L.R): αντιδραστήρια +2ml H₂O. Ανοιγόταν το COD REACTOR και μετά το πέρας 10min τοποθετούνταν τα δείγματα. Επιπροσθέτως επιλεγόταν η θερμοκρασία των 150°C. Πραγματοποιούνταν ανακίνηση των δειγμάτων πριν την τοποθέτηση στο όργανο όπου και αφήνονταν για 120min όπως προαναφέρθηκε.

Τα vials αφαιρούνταν και ερχόντουσαν σε θερμοκρασία δωματίου δίχως να ανακινηθούν. Ακολουθούσε η τοποθέτησή τους στο φασματοφωτόμετρο και οι εντολές (HACK)-> MAIN MENU-> USER PROGRAM-> 978 COD-GG-HR1000ppm (αυτές οι εντολές εκτελούνταν στην περίπτωση που οι τιμές που αναμένονταν κυμαίνονταν

από 100-1000mg/L) ή COD-GG-LR (σε περίπτωση που οι αναμενόμενες τιμές κυμαίνονταν από 20-150ml/L) και τέλος η εντολή -> start.

Αντιδραστήρια

Όσον αφορά τα υψηλής περιεκτικότητας HR: σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml γινόταν προσθήκη 500 mL απεσταγμένου νερού 10,216 g $K_2Cr_2O_7$, πρωτοβάθμιας τυπικής ποιότητας, που είχε προηγουμένως ξηρανθεί στους $150^{\circ}C$ για 2 ώρες, 167 mL πυκνό H_2SO_4 και 33,3 g $HgSO_4$. Διαλυόταν, ακολουθούσε η ψύξη του σε θερμοκρασία δωματίου και αραιώνόταν στα 1000 mL. Στη συνέχεια, γινόταν προσθήκη διαλύματος πέψης, χαμηλής εμβέλειας LR: σε μία ογκομετρική φιάλη 1000ml γινόταν προσθήκη 500 mL απεσταγμένου νερού 3 g $K_2Cr_2O_7$, πρωτοβάθμιας τυπικής ποιότητας, που είχε προηγουμένως ξηρανθεί στους $150^{\circ}C$ για 2 ώρες, 167 mL πυκνό H_2SO_4 και 33,3 g $HgSO_4$. Διαλυόταν, ακολουθούσε η ψύξη του σε θερμοκρασία δωματίου και η αραιώσή του στα 1000 mL. Τα φιαλίδια με τα δείγματα τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα COD για πέψη και το χρονόμετρο ρυθμιζόταν στα 120λεπτά. Τέλος, τα φιαλίδια αφαιρούνταν από τον αντιδραστήρα COD. Μετά από δέκα λεπτά, πραγματοποιούνταν ανάδευση των φιαλιδίων. Αφού έφταναν σε θερμοκρασία δωματίου, γινόταν μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου.

Εικόνα 21: Θερμοαντιδραστήρας (αριστερά) , φασματοφωτόμετρο (δεξιά)



Εικόνα 22: vials



4.3.5 Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)

Ένα από τα βασικότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ποιότητας του νερού είναι τα στερεά που υπάρχουν σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, τα στερεά ορίζονται ως η ύλη που παραμένει μετά από εξάτμισή τους στους 103-105°C και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα αιωρούμενα στερεά [Total Suspended Solids], με μέγεθος μεγαλύτερο από 1 μm και τα διηθούμενα στερεά [Total Filterable Solids] με μέγεθος μικρότερο από 1 μm . Επίσης, τα ολικά στερεά συνιστούν μία κύρια φυσική παράμετρο που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και οι υψηλές συγκεντρώσεις καθιστούν απαραίτητο τον προσδιορισμό τους. Η διαδικασία για την μέτρηση των Ολικών Αιωρούμενων Σωματιδίων περιλάμβανε αρχικά την τοποθέτηση των φίλτρων στον φούρνο στους 105°C για 1 ώρα και έπειτα την τοποθέτησή τους στον ξηραντήρα για 10-15 λεπτά για να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να σταθεροποιηθεί το βάρος τους. Ακολουθούσε η ζύγιση των φίλτρων σε ζυγό ακριβείας ($d= 0.0001\text{g}$) για να γίνει καταγραφή του αρχικού τους βάρους. Στην συνέχεια, γινόταν διήθηση των δειγμάτων μέσω της συσκευής διήθησης υπό κενό, όπου συνδεόταν η συσκευή φιλτραρίσματος με την αντλία και τοποθετούνταν πάνω σε αυτή το φίλτρο. Η διαδικασία συνεχιζόταν

με την προσθήκη της ανάλογης ποσότητας δείγματος νερού. Μετά την απορρόφηση της ποσότητας δείγματος από το φίλτρο (τέλος διήθησης), τα φίλτρα τοποθετούνταν στον φούρνο στους 105°C για 24 ώρες και μετά στο ξηραντήρα για 15min. Τέλος, τα φίλτρα μετρούνταν στον ζυγό ακριβείας και για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$\text{TSS (mg/l)} = \frac{(A - B) * 100}{\text{όγκος δείγματος (ml)}}$$

Όπου: A = μικτό βάρος μετά την ξήρανση (βάρος αποξηραμένου φίλτρου + βάση φίλτρου(mg)) B = βάρος βάσης φίλτρου (mg)

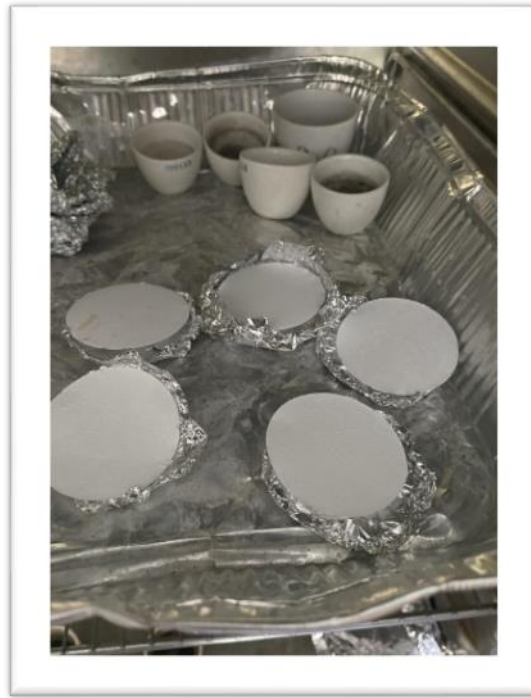
Επιπλέον, για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών στον κασίγαρο πραγματοποιούνταν αντίστοιχη μέτρηση και χρησιμοποιούνταν 2 γυάλινες πορσελάνινες κάψες, οι οποίες ζυγίζονταν για να υπολογιστεί το αρχικό βάρος και έπειτα με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου γινόταν προσθήκη 10ml κασίγαρου. Ύστερα τοποθετούνταν στο φούρνο στους 105°C προκειμένου να εξατμιστεί το δείγμα. Την επόμενη μέρα αφαιρούνταν από το φούρνο και τοποθετούνταν στον ξηραντήρα για 15min και πραγματοποιούνταν το ζύγισμα του τελικού τους βάρους σύμφωνα με την προαναφερθείσα σχέση. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβάνονταν μία φορά την εβδομάδα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Εικόνα 23: Φούρνος (κάτω αριστερά)

Εικόνα 24: Συσκευή διήθησης (κάτω δεξιά)

Εικόνα 25: Φίλτρα και γυάλινες πορσελάνινες κάμες (πάνω δεξιά)

Εικόνα 26: Ξηραντήρας (πάνω αριστερά)



4.3.6 Πτητικά στερεά (VS)

Τα πτητικά στερεά αποτελούν εξ ορισμού «όλα τα οργανικά μέρη που απομακρύνονται με καύση στους 550οC για 15 λεπτά» (Λυμπεράτος και Βαγενάς , 2016). Τα πτητικά στερεά χρησιμοποιούνται ως εργαλείο διαμέσου του οποίου ελέγχονται οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Ξένος, 2005). Συγκεκριμένα ο προσδιορισμός τους πραγματοποιούνταν με την ίδια ακριβώς διαδικασία όπως και στα ολικά στερεά, που μετά την καταγραφή του τελικού βάρους των ολικών στερεών, τα φίλτρα σε συνδυασμό με τις πορσελάνινες κάψες οδηγούνταν στον αποτεφρωτικό φούρνο στους 550οC για 15 λεπτά, για να εξατμιστούν όλα εκείνα τα οργανικά μέρη του δείγματος. Μετά το πέρας των 15 λεπτών οι 2 πορσελάνινες κάψες αφαιρούνταν από τον αποτεφρωτικό φούρνο και παρέμεναν στον ξηραντήρα για άλλα 15 λεπτά έως ότου κρυσώσουν. Τέλος, γινόταν εκ νέου ζύγιση για να γίνει καταγραφή του τελικού τους βάρους και υπολογισμός των πτητικών στερεών σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$VS \text{ (g/L)} = \frac{(\text{Βάρος μετά την ξήρανση} - \text{Βάρος μετά τους 550οC}) * 1000}{\text{ml δείγματος}}$$

4.3.7 Φαινόλες

Οι φαινόλες συνιστούν «υδροξυπαράγωγα αρωματικών υδρογονανθράκων μέτριας οξύτητας, διαθέτουν γρήγορο ρυθμό βιοαποδόμησης, οξειδωσης, καθώς και πρόσληψης από τα φυτά και τους υδρόβιους οργανισμούς, είναι υδατοδιαλυτές και ο απλούστερος συντακτικός τύπος που υπάρχει είναι C₆H₅OH» (Φυτιάνος & Σαμαρά-Κωνσταντίνου , 2009). Οι φαινόλες ανήκουν στην κατηγορία οργανικών ενώσεων, οι οποίες απαντώνται στα βιομηχανικά απόβλητα. Ακόμη, οι συγκεκριμένες ενώσεις λόγω της υψηλής τοξικότητας που εμφανίζουν δύνανται να επισύρουν αρνητικές συνέπειες στους ζωντανούς οργανισμούς. Μία βασική επίπτωσή τους αφορά το γενετικό υλικό των κυττάρων τους.

Επιπλέον, καθίστανται επιζήμιες και για τον ίδιο τον άνθρωπο προκαλώντας διάφορες βλάβες στα όργανα διότι έχουν καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση. Επιπροσθέτως η παραγωγή φαινολών απορρέει από διάφορες φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Ειδικότερα, παράγονται και από την διαδικασία της

αποσύνθεσης της οργανικής ύλης από μύκητες και φυτά (Michalowicz & Duda, 2007). Έχει βρεθεί ότι οι φαινόλες και τα φαινολικά συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημικό μέσο απολύμανσης των υγρών αποβλήτων. (Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2016)

Οι μετρήσεις των φαινολών πραγματοποιούνταν 1 φορά την εβδομάδα αφού συλλέγονταν δείγμα εκροής, στο οποίο γινόταν αρχικά αραίωση με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:2 με τη βοήθεια σύριγγας και αποθήκευση στο ψυγείο σε πλαστικά vials μέχρι την ημέρα της ανάλυσης. Για τον προσδιορισμό των φαινολών χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα vials, τα οποία αρχικά είχαν μηδενιστεί στο φασματοφωτόμετρο με τον ίδιο τρόπο όπως και στη μέθοδο του COD και στη συνέχεια ακολούθουσε η προσθήκη με αυστηρή σειρά των παρακάτω αντιδραστηρίων : 6 ml απιονισμένο νερό 1 ml αραιωμένο δείγμα 0,5 ml phenol reagent 1,5 ml Na₂CO₃ 1 ml απιονισμένο νερό. Επίσης, πραγματοποιούνταν και η παρασκευή ενός τυφλού δείγματος (Blank), το οποίο αντί για δείγμα περιείχε 1 ml απιονισμένο νερό για τον μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου. Το κάθε vial έπρεπε να είχε τελικό όγκο 10 ml.

Η προσθήκη του Na₂CO₃ γινόταν 1 λεπτό μετά τη προσθήκη του phenol reagent και απαραίτητως εντός διαστήματος 8 λεπτών το αργότερο. Τέλος, κλείνονταν τα πώματά τους, ανακινούνταν τα δείγματα και τοποθετούνταν σε ένα ντουλάπι σε σκοτεινό μέρος για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών γινόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης των φαινολών στα δείγματα, εκφρασμένη σε mg/L στο φασματοφωτόμετρο στα 760 nm, αφού είχε προηγηθεί ο μηδενισμός του οργάνου με το τυφλό δείγμα.

4.3.8 Ολικός φώσφορος (TP)

Ο φώσφορος είναι ένα από τα βασικότερα συστατικά των ζωντανών οργανισμών. Είναι ένα θρεπτικό συστατικό απαραίτητο για την ανάπτυξη αλγών και φυκών και ιδιαίτερα με την παρουσία αυξημένου φωσφόρου στο νερό υπάρχει ο κίνδυνος του ευτροφισμού. Στα απόβλητα ο φώσφορος συναντάται σε τρεις μορφές: ανόργανος ως ορθοφωσφορικά (PO₄⁻³, HPO₄⁻², H₂PO₄⁻), λιγότερο ως πολυφωσφορικά (πχ P₃O₁₀⁻⁵, P₂O₇⁻⁴) και ως οργανικός φώσφορος (Κούγκολος, 2021).

Στο πείραμα, για την μέτρηση του Ολικού Φωσφόρου, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Persulfate Digestion Method & Ascorbic Acid Method, η οποία διακρίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο, συνδεόταν με τις μορφές του φωσφόρου οι οποίες μετατρέπονται σε διαλυμένο φώσφορο μέσω της διεργασίας της χώνευσης ενώ, το

δεύτερο στάδιο αφορά τον χρωματομετρικό προσδιορισμό του φωσφόρου. Πιο συγκεκριμένα, κατά το πρώτο στάδιο, 50 ml δείγματος μεταφέρονταν σε DURANTM Autoclavable Glass Bottle και αντίστοιχα με το πρότυπο διάλυμα και στο τυφλό μεταφέρονταν 50 ml απιονισμένου νερού. Έπειτα, γινόταν προσθήκη μια σταγόνας του δείκτη φαινολοφθαλεΐνη για να γίνει η ρύθμιση του pH. Σε περίπτωση αλλαγής χρώματος το δείγμα σήμαινε πως ήταν αλκαλικό και γινόταν προσθήκη μια σταγόνας θεικού οξέος (H_2SO_4) για να μειωθεί το pH. Στην συνέχεια, γινόταν προσθήκη 1 ml H_2SO_4 , 0.4g υπεροξυδιθεικού αμμωνίου ($(NH_4)_2S_2O_8$) και όλα τα δείγματα τοποθετούνταν σε κλίβανο αποστείρωσης για 30 λεπτά στους 120°C. Αφού πραγματοποιούνταν η χώνευση και τα δείγματα ήταν πλέον σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αραιώνονταν με 100 ml απιονισμένου νερού. Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιούνταν η παρασκευή του διαλύματος Combined reagent με τα αντιδραστήρια Antimony potassium, Ammonium molybdate και Ascorbic acid σε κωνική φιάλη.

Έπειτα, γινόταν προσθήκη 8 ml του Combined reagent και τα δείγματα χρωματίζονταν μπλε ανάλογα με το ποσοστό φωσφόρου που εμπεριείχαν. Αφήνονταν για 10min και μεταφέρονταν σε φιαλίδια (vials) τα οποία έμεναν σε ηρεμία για 20 λεπτά. Τέλος, η μέτρηση των φιαλιδίων αυτών γινόταν με τη συμβολή του φασματοφωτόμετρου για την τελική ένδειξη απορρόφησης.

Εικόνα 27: Κλίβανος αποστείρωσης



Εικόνα 28: Δείγματα ολικού φωσφόρου



Κεφάλαιο 5

5.1 Αποτελέσματα

Πίνακας 9: Εισροή και εκροή του κάθε συστήματος κατά τη διάρκεια της χρήσης των διαφορετικών αποβλήτων.

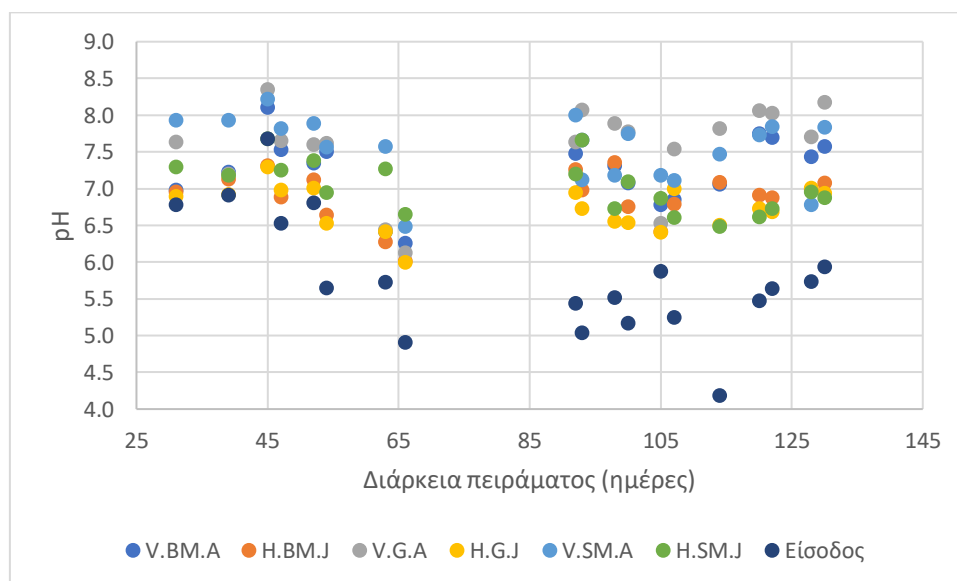
Σύστημα ¹	Temperature (oC)	pH	Conductivity (μS/cm)	TCO D (mg/L)	TP (mg/L)	Total Phenols (mg/L)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)
V.BM.A	18.6 ± 3.5	7.3 ± 0.5	2.303 ± 1.099	2.584 ± 1.501	4 ± 2	104 ± 72	224 ± 262	217 ± 257
H.BM.J	19.8 ± 4.1	6.9 ± 0.3	2.314 ± 1.125	172 ± 143	3 ± 2	57 ± 37	66 ± 87	63 ± 84
V.G.A	18.7 ± 3.5	7.6 ± 0.6	2.309 ± 1.140	2.221 ± 1.441	4 ± 3	99 ± 63	230 ± 306	181 ± 289
H.G.J	19.7 ± 4.1	6.7 ± 0.3	2.178 ± 1.093	1.194 ± 956	3 ± 2	73 ± 47	96 ± 165	54 ± 78
V.SM.A	19.4 ± 3.4	7.5 ± 0.5	1.870 ± 1.001	1.345 ± 1.360	2 ± 1	65 ± 91	253 ± 571	147 ± 219
H.SM.J	20.5 ± 4.3	7.0 ± 0.3	2.464 ± 1.416	670 ± 700	1 ± 1	20 ± 25	58 ± 119	52 ± 115
Είσοδος	18.8 ± 3.1	5.8 ± 0.8	2.464 ± 1.416	8.115 ± 6.820	4 ± 2	348 ± 299	1.654 ± 2.541	1.582 ± 2.526

Ο παραπάνω πίνακας απεικονίζει την εισροή και την εκροή κατά τη διάρκεια του πειράματος.

¹ V.BM.A: Vertical Recyclable Building Material (1V), H.BM.J: Horizontal Recyclable Building Material (1H), V.G.A: Vertical Gravel Material (2V), H.G.J: Horizontal Gravel Material (2H), V.SM.A: Vertical Volcanic Rock Material/Stone Mistegna (3V), H.SM.J: Horizontal Volcanic Rock Material/Stone Mistegna (3H), Είσοδος. Όπου κατάληξη Α χρησιμοποιήθηκε το αλόφυτο *Atriplex halimus* και όπου J τοποθετήθηκε το υδροχαρές φυτό *Juncussp.*

5.1.1 Μέτρηση pH

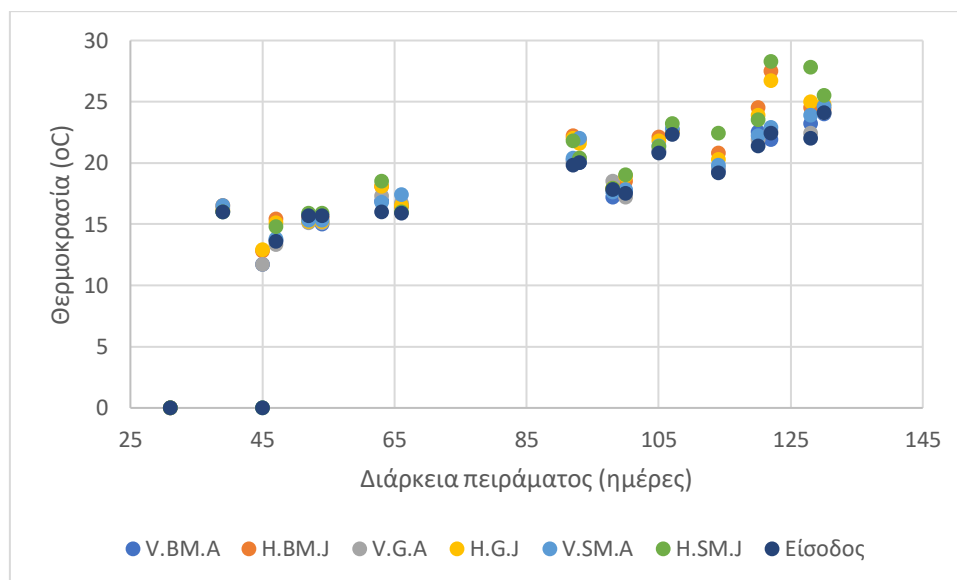
Το pH αποτελεί μία σημαντική παράμετρο η οποία υποδηλώνει πόσο όξινο ή αλκαλικό είναι το έδαφος, το νερό ή κάποιο διάλυμα. Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει τη μεταβολή του pH εισόδου, δηλαδή των υγρών ελαιουργικών αποβλήτων σε συνδυασμό με το pH των δειγμάτων από τις εκροές των τεχνητών υγροτόπων κατά τη διάρκεια των δύο φάσεων του πειράματος. Οι τιμές για τη συγκεκριμένη παράμετρο κυμαίνονται από 4.2 έως 8.4. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του πρώτου συστήματος με υπόστρωμα ανακυκλωμένων υλικών κατεδαφίσεων κυμαίνονται από 6 έως 8.1. Επιπλέον, η μέση τιμή στον υγρότοπο κάθετης ροής ανέρχεται σε 7.3 με τυπική απόκλιση 0.5 ενώ στον οριζόντιας ροής η τιμή είναι 6.9 με τυπική απόκλιση 0.3. Έπειτα, στον υγρότοπο που έχει τοποθετηθεί ως υπόστρωμα χαλίκι οι τιμές κυμαίνονται από 6 έως 8.4. Στο παρόν σύστημα η μέση τιμή στον υγρότοπο κάθετης είναι 7.6 με τυπική απόκλιση 0.6 και στον οριζόντιας 6.7 με τυπική απόκλιση 0.3. Όσον αφορά το τρίτο σύστημα με υπόστρωμα την πέτρα Μιστεγνών οι τιμές είναι μεταξύ 6.5 – 8.2, η μέση τιμή στον κάθετης ροής είναι 7.5 με τυπική απόκλιση 0.5 και στον οριζόντιας 7 με τυπική απόκλιση 0.3. Αξίζει να αναφερθεί ότι η τιμή του διαλύματος της εισόδου αρχικά είναι 5.8 με τυπική απόκλιση 0.8. Αφού υποβληθεί στην επεξεργασία του πρώτου συστήματος το διάλυμα που απορρέει καθίσταται ουδέτερο. Αντίστοιχα στο δεύτερο και τρίτο σύστημα χαρακτηρίζεται ως ελαφρά αλκαλικό. Ο ρόλος του pH είναι καταλυτικός για την ανάπτυξη των φυτών. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία σύμφωνα και με τις τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις οι συνθήκες ήταν ευνοϊκές για την ανάπτυξη του αλόφυτου *Atriplex halimus* και του υδροχαρούς φυτού που χρησιμοποιήθηκαν.



Γράφημα 1 : Μεταβολή του pH στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.2 Μέτρηση θερμοκρασίας

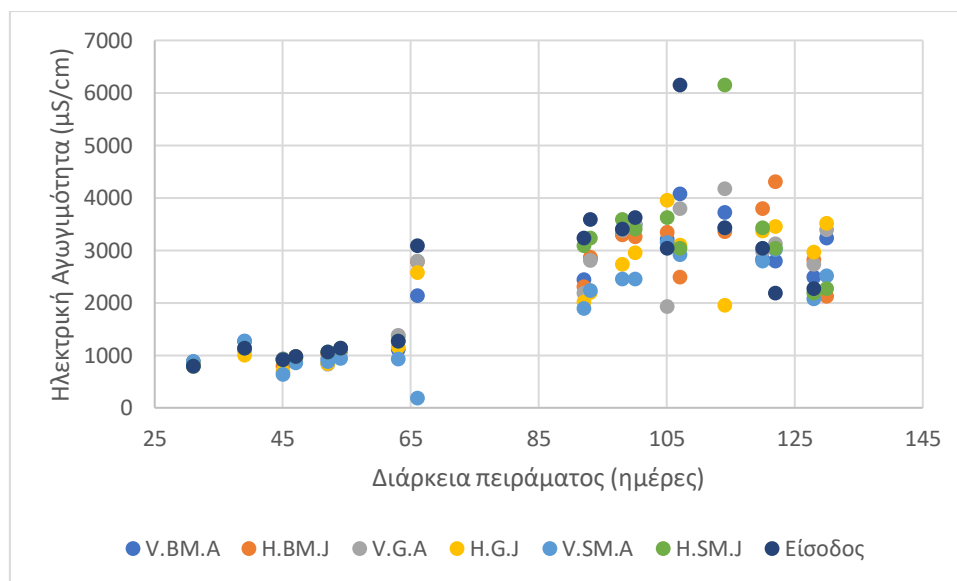
Η θερμοκρασία αποτελεί μία παράμετρο που επηρεάζει σημαντικά τις υπόλοιπες και ειδικότερα το pH. Στο παρακάτω γράφημα απεικονίζονται οι τιμές για τη θερμοκρασία όλων των δειγμάτων οι οποίες έχουν μικρές αποκλίσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα συστήματα βρίσκονταν σε εξωτερικό χώρο και οποιαδήποτε μεταβολή καθοριζόταν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και το ποσοστό ηλιοφάνειας που απορροφούσε η κάθε δεξαμενή. Αναλυτικότερα, στο παρακάτω γράφημα απεικονίζονται οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας των συστημάτων επεξεργασίας και της εισόδου. Η μέση τιμή του πρώτου συστήματος κάθετης ροής είναι 18.6 με τυπική απόκλιση 3.5 και της οριζόντιας 19.8 με τυπική απόκλιση 4.1. Έπειτα, για το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής η μέση τιμή είναι 18.7 με τυπική απόκλιση 3.5 και 19.7 με τυπική απόκλιση 4.1 αντίστοιχα της οριζόντιας. Στη συνέχεια, για το τρίτο σύστημα η μέση τιμή της θερμοκρασίας στο κάθετης ροής είναι 19.4 με τυπική απόκλιση 3.4 και στο οριζόντιας 20.5 με τυπική απόκλιση 4.3. Τέλος, η μέση τιμή θερμοκρασίας στην είσοδο είναι 18.8 με τυπική απόκλιση 3.1.



Γράφημα 2: Μεταβολή της θερμοκρασίας στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

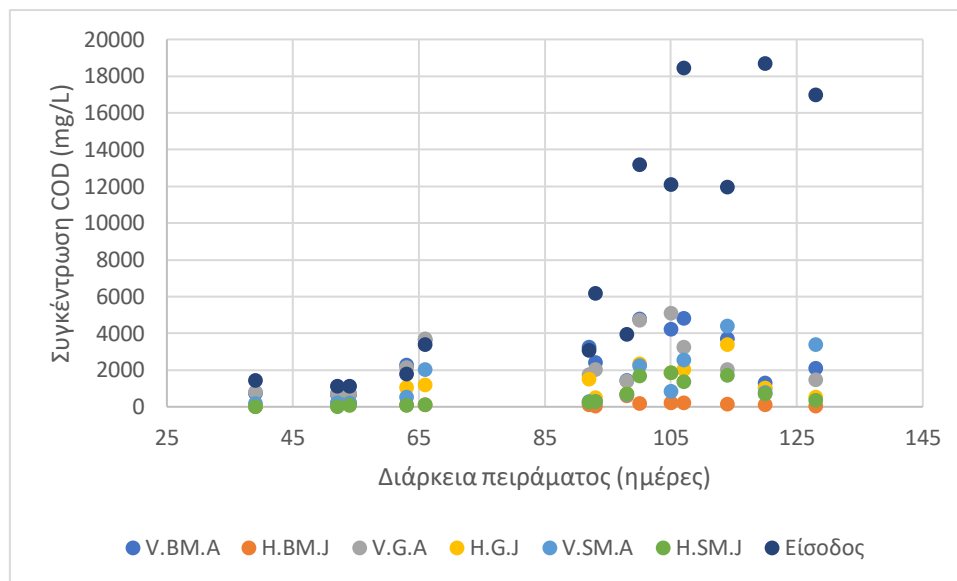
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνιστά έναν δείκτη της περιεκτικότητας του νερού ή του χώματος σε άλατα. Η υψηλή ή χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα επιδρά στην καλλιέργεια και την ανάπτυξη των φυτών. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα λειτουργεί ως ανασταλτικός παράγοντας στην απορρόφηση νερού και θρεπτικών στοιχείων από τα φυτά. Από την άλλη πλευρά, η χαμηλή αγωγιμότητα ευνοεί την αφομοιωσιμότητα του νερού και των θρεπτικών στοιχείων. Το επόμενο γράφημα υποδηλώνει τη διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των τεχνητών υγροτόπων και της εισόδου. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο πρώτο σύστημα κυμαίνεται από 793 μ S/cm έως 4.310 μ S/cm, Η μέση τιμή για το πρώτο σύστημα κάθετης ροής είναι 2.303 μ S/cm με τυπική απόκλιση 1.099 και για το οριζόντιας είναι 2.314 μ S/cm με τυπική απόκλιση 1.125. Οι τιμές για το δεύτερο σύστημα κυμαίνονται από 694 μ S/cm έως 4.170 μ S/cm. Η μέση τιμή για το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής 2.309 μ S/cm με τυπική απόκλιση 1.140 ενώ της οριζόντιας είναι 2.178 μ S/cm με τυπική απόκλιση 1093. Όσον αφορά το τρίτο σύστημα οι τιμές για την ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμαίνονται από 190 μ S/cm έως 6.150 μ S/cm. Η μέση τιμή για το τρίτο σύστημα κάθετης ροής είναι 1.870 μ S/cm με τυπική απόκλιση 1001 και αντιστοίχως η μέση τιμή της οριζόντιας 2.462 μ S/cm με τυπική απόκλιση 1.416. Η τιμή της εισόδου κυμαίνεται από 1.262 μ S/cm έως 9.740 μ S/cm, με μέση τιμή 3.864 μ S/cm και τυπική απόκλιση 3.614. Το συμπέρασμα που απορρέει είναι ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μικρότερη τόσο στο πρώτο, στο δεύτερο αλλά και στο τρίτο σύστημα συγκριτικά με την είσοδο. Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τις τιμές η περιεκτικότητα σε άλατα είναι πολύ χαμηλή στα συστήματα.



Γράφημα 3: Μεταβολή της Ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.4 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου COD

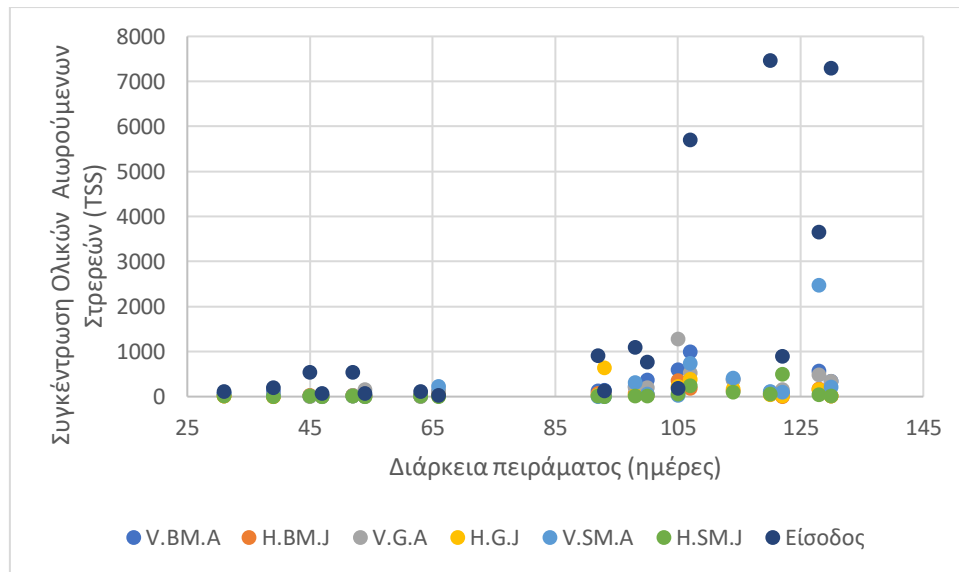
Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου δίνει πληροφορίες για την ρυπαντική ισχύ των βιομηχανικών αποβλήτων. Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει τη μεταβολή του COD στην εισροή και εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η μέση τιμή της εισόδου είναι 8.115mg/L με τυπική απόκλιση 6.820. Παρατηρείται απότομη και μεγάλη αύξηση της τιμής εισόδου έπειτα από την τροφοδοσία του συστήματος με το πιο επιβαρυνμένο απόβλητο, δηλαδή κατά τη δεύτερη φάση της πειραματικής διαδικασίας. Η μέση τιμή για το πρώτο σύστημα κάθετης ροής είναι 2.584 mg/L με τυπική απόκλιση 1.501 και για το οριζόντιας είναι 172mg/L με τυπική απόκλιση 143. Όσον αφορά το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής η μέση τιμή είναι 2.221 mg/L με τυπική απόκλιση 1.441 και το οριζόντιας είναι 1.194 mg/L με τυπική απόκλιση 956. Η μέση τιμή του τρίτου συστήματος κάθετης ροής είναι 1.345 mg/L με τυπική απόκλιση 1360 και της οριζόντιας ροής 670 mg/L με τυπική απόκλιση 700. Γενικότερα, κατά τη διάρκεια τη δεύτερης φάσης τα επίπεδα του COD στην είσοδο είναι σημαντικά υψηλότερα γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το οργανικό φορτίο είναι αρκετά υψηλό ύστερα από την αλλαγή αποβλήτου.



Γράφημα 4: Μεταβολή του COD στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.5 Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)

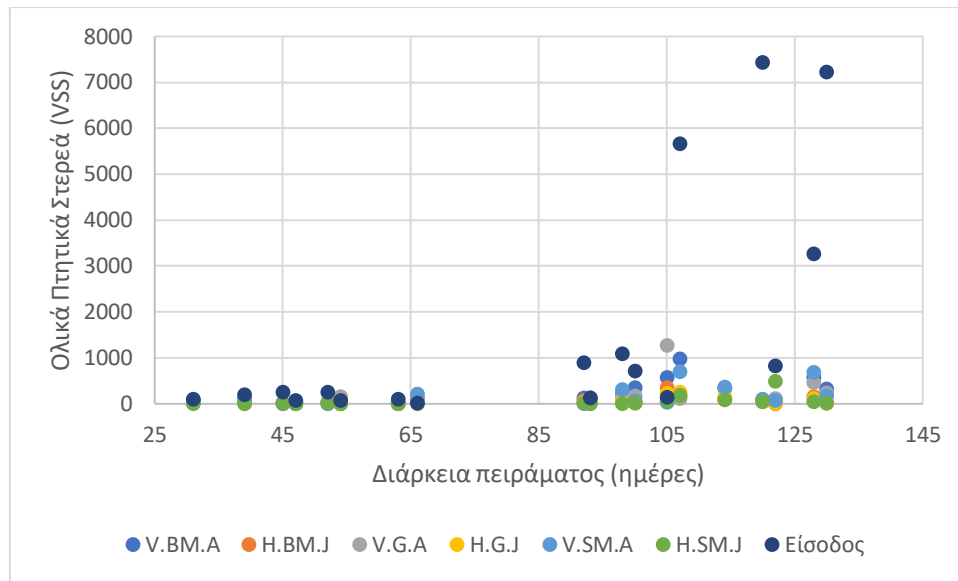
Ένα από τα βασικότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ποιότητας του νερού είναι τα στερεά που υπάρχουν σε αυτό. Τα ολικά στερεά συνιστούν μία κύρια φυσική παράμετρο που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και οι υψηλές συγκεντρώσεις καθιστούν απαραίτητο τον προσδιορισμό τους. Με άλλα λόγια όσα περισσότερα τα στερεά τόσο πιο επιβαρυνμένο το απόβλητο/δείγμα. Στο παρακάτω γράφημα παρατηρείται για το πρώτο σύστημα κάθετης ροής η μέση τιμή η οποία είναι 224mg/L με τυπική απόκλιση 262 και για το οριζόντιας ροής που είναι 66 mg/L με τυπική απόκλιση 87. Έπειτα, η μέση τιμή για το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής είναι 230 mg/L με τυπική απόκλιση 306 και για το οριζόντιας είναι 96 mg/L με τυπική απόκλιση 165. Τέλος, για το τρίτο σύστημα κάθετης ροής η τιμή είναι 253 mg/L με τυπική απόκλιση 571 και το οριζόντιας 58 mg/L με τυπική απόκλιση 119. Επίσης, οι τιμές εισόδου κυμαίνονται από 24 mg/L έως 7.467 mg/L, με μέση τιμή 2.816 mg/L και τυπική απόκλιση 5.635. Οι τιμές εισόδου αυξήθηκαν κατά τη δεύτερη φάση του πειράματος γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε είναι πολύ επιβαρυνμένο αφού εμπεριέχει πολλά στερεά.



Γράφημα 5: Μεταβολή των ολικών στερεών στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.6 Μέτρηση Ολικών Πτητικών Στερεών (VSS)

Τα πτητικά στερεά χρησιμοποιούνται ως εργαλείο διαμέσου του οποίου ελέγχονται οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Στο παρακάτω γράφημα παρατηρείται για το πρώτο σύστημα κάθετης ροής η μέση τιμή η οποία είναι 217mg/L με τυπική απόκλιση 257 και για το οριζόντιας ροής που είναι 63 mg/L με τυπική απόκλιση 84. Έπειτα, η μέση τιμή για το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής είναι 181 mg/L με τυπική απόκλιση 289 και για το οριζόντιας είναι 54 mg/L με τυπική απόκλιση 78. Τέλος, για το τρίτο σύστημα κάθετης ροής η τιμή είναι 147 mg/L με τυπική απόκλιση 219 και το οριζόντιας 52 mg/L με τυπική απόκλιση 115. Επίσης, οι τιμές εισόδου κυμαίνονται από 22 mg/L έως 7.433 mg/L, με μέση τιμή 1.582mg/L και τυπική απόκλιση 2.526. Παρατηρείται αύξηση στις τιμές εισόδου κατά τη δεύτερη φάση του πειράματος, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε είναι πολύ επιβαρυνμένο αφού εμπεριέχει πολλά στερεά.

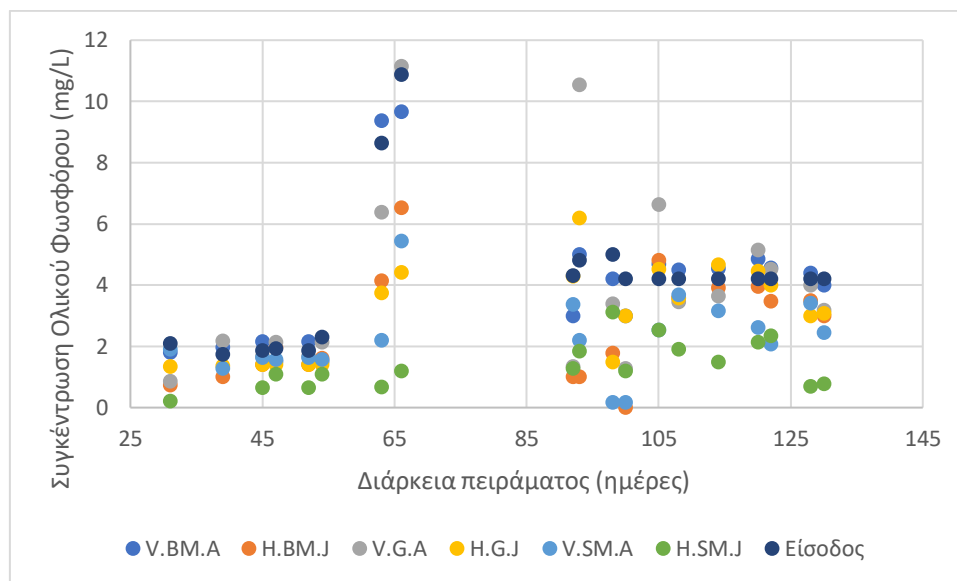


Γράφημα 6: Μεταβολή των ολικών πτητικών στερεών στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.7 Μέτρηση Συγκέντρωσης Ολικού Φωσφόρου (mg/L)

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα κατά την επεξεργασία αστικών λυμάτων αφορά την αποτελεσματική απομάκρυνση των θρεπτικών, δηλαδή του αζώτου (N) και του φωσφόρου (P). Η παρουσία αυτών των στοιχείων, που αναφέρονται ως θρεπτικά συστατικά, συνεπάγεται πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα στους συνήθεις αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες, θάλασσες). Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει την μεταβολή του ολικού φωσφόρου στην εισροή και εκροή των τεχνητών υγροτόπων. Αρχικά, η μέση τιμή στην είσοδο είναι 4mg/L με τυπική απόκλιση 2. Παρατηρείται μία αυξομείωση στην είσοδο. Στη συνέχεια, η μέση τιμή του πρώτου συστήματος κάθετης ροής είναι 4mg/L με τυπική απόκλιση 2 ενώ της οριζόντιας ροής είναι 3 mg/L με τυπική απόκλιση 2. Ομοίως ίδιες μέσες τιμές παρουσιάζει το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής: 4 mg/L με τυπική απόκλιση 3 και αντίστοιχα το οριζόντιας: 3 mg/L με τυπική απόκλιση:2.

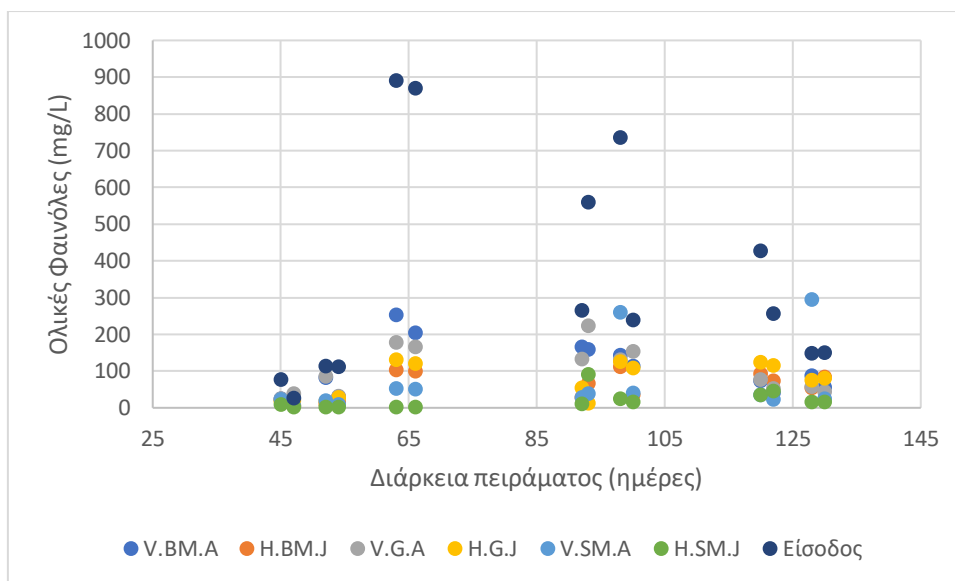
Τέλος, το τρίτο σύστημα κάθετης ροής έχει μέση τιμή 2 mg/L με τυπική απόκλιση 1 ενώ το οριζόντιας έχει μέση τιμή 1 mg/L με τυπική απόκλιση 1.



Γράφημα 7: Μεταβολή του ολικού φωσφόρου στην εισροή και την εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.7 Μέτρηση Ολικών Φαινολών

Είναι γνωστό ότι η αντιοξειδωτική τους δράση και η θρεπτική σε συνδυασμό με τη θρεπτική ικανότητα το ελαιόλαδου οφείλεται στις πολυφαινολικές ενώσεις όπως προαναφέρθηκε. Ωστόσο, παρουσιάζουν φυτοτοξική δράση. Η υψηλή φυτοτοξικότητα και η αντιβακτηριδιακή δράση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου παρεμποδίζουν την ασφαλή διάθεση στο περιβάλλον. Γι'αυτό απαιτείται προεπεξεργασία για να μειωθεί η τοξικότητά τους και να βελτιωθεί η ποιότητα. Στο παρακάτω γράφημα παρατηρείται η μέση τιμή του πρώτου συστήματος κάθετης ροής που είναι 104 mg/L με τυπική απόκλιση 72 και της οριζόντιας ροής 57 mg/L με τυπική απόκλιση 37. Έπειτα, το δεύτερο σύστημα κάθετης ροής έχει μέση τιμή 99 mg/L με τυπική απόκλιση 63 ενώ το οριζόντιας 73 mg/L με τυπική απόκλιση 47. Το τρίτο σύστημα κάθετης ροής έχει μέση τιμή 65 mg/L με τυπική απόκλιση 91 και το οριζόντιας 20 mg/L με τυπική απόκλιση 25. Τέλος, η μέση τιμή εισόδου είναι 348 mg/L με τυπική απόκλιση 299.

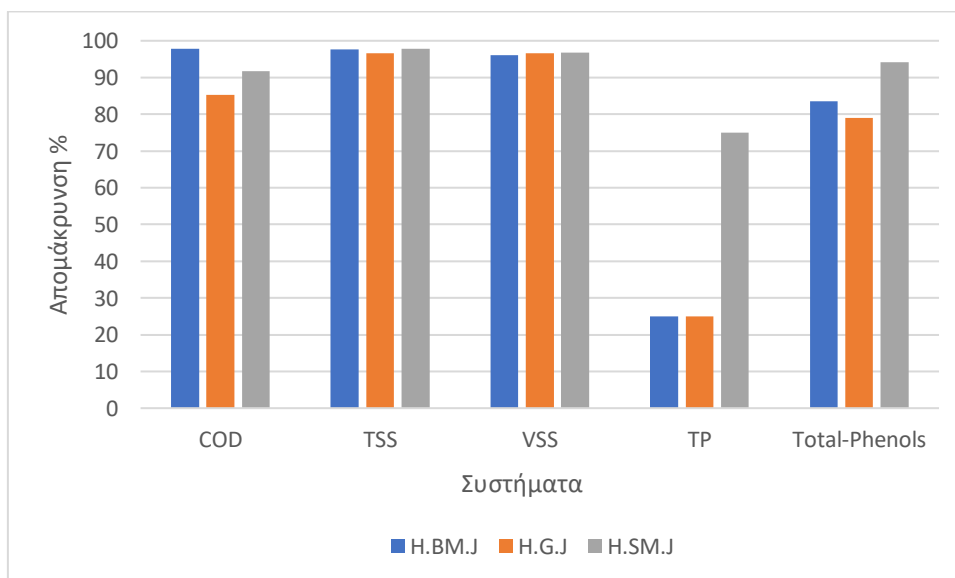


Γράφημα 8: Μεταβολή των φαινολών στην εισροή και εκροή των τεχνητών υγροτόπων κατά τη διάρκεια του πειράματος.

5.1.8 Ποσοστιαία Απομάκρυνση

Απομάκρυνση %	COD	TSS	VSS	TP	Total-Phenols
H.BM.J	98	98	96	25	84
H.G.J	85	97	97	25	79
H.SM.J	92	98	97	75	94

Πίνακας 10 : Ποσοστιαία Απομάκρυνση στα συστήματα



Γράφημα 9 : Ποσοστιαία Απομάκρυνση για τις παραμέτρους COD, TSS, VSS, TP, T-P σε όλα τα συστήματα.

Σύμφωνα με του υπολογισμούς, το γράφημα αλλά και λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραμέτρους απορρέει το συμπέρασμα ότι οι μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με την είσοδο εντοπίζονται στο τρίτο σύστημα με υπολείμματα κατεργασίας τοπικής πέτρας (πέτρα Μιστεγνών). Επίσης, η απομάκρυνση και για τις πέντε παραμέτρους φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματική στο πρώτο σύστημα με ανακυκλωμένα απόβλητα κατεδαφίσεων καθώς και στο τρίτο σύστημα. Όσον αφορά το δεύτερο σύστημα με χαλίκι το ποσοστό απομάκρυνσης είναι ικανοποιητικό σχεδόν σε όλες τις παραμέτρους με εξαίρεση το φώσφορο όμως καθίσταται λιγότερο αποδοτικό συγκριτικά με τα άλλα δύο συστήματα. Γενικότερα, το τρίτο σύστημα συνιστά και το πιο αποδοτικό.

Κεφάλαιο 6

6 Συμπεράσματα

Τα απόβλητα από ελαιουργεία μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον. Είναι επιτακτική ανάγκη να αντιμετωπιστεί το ιδιαίζων αυτό ζήτημα. Η λύση μπορεί να επέλθει με την κατασκευή τεχνητών υγροτόπων οι οποίοι αποτελούν καινοτόμες, χαμηλού κόστους και χαμηλής ενέργειας πρακτικές διαχείρισης αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, απώτερος στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των υβριδικών υγροτόπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW) χρησιμοποιώντας ανακυκλωμένα αδρανή υλικά από απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων ως υλικό υποστρώματος. Η εφαρμογή τέτοιου είδους υλικών επιτυγχάνει τη μείωση του κόστους κατασκευής ενώ παράλληλα προωθεί την αρχή της κυκλικής οικονομίας. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προαναφερθέντα κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί ότι, έπειτα από μελέτη των εξεταζόμενων παραμέτρων και των τριών συστημάτων απεφάνθη ότι η πιο αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων εντοπίζεται στο πρώτο σύστημα με υπόστρωμα ανακυκλωμένα απόβλητα κατεδαφίσεων και κυρίως στο τρίτο σύστημα με υπόστρωμα υπολειμμάτων κατεργασίας τοπικής πέτρας (πέτρα Μιστεγνών). Ουσιαστικά, αυτή η έρευνα έδειξε ότι η χρήση ανακυκλωμένων αδρανών υλικών και πέτρας Μιστεγνών θα μπορούσε να αποτελέσει αποτελεσματική και βιώσιμη πρακτική. Εντούτοις, είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου και στις δύο φάσεις χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία πέραν των συστημάτων προκειμένου να επιτευχθεί η ασφαλής διάθεση

τους στο περιβάλλον. Το εξέχουσας σημασίας ζήτημα που συνδέεται με τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου δύναται να αποτελέσει αντικείμενο παραπάνω μελέτης ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι δυνητικές επιπτώσεις που προκαλούνται τόσο στον τομέα του περιβάλλοντος όσο και της ανθρώπινης υγείας.

7 Βιβλιογραφικές αναφορές

Ελληνικές

Γιαννίμπα, Ε. 2011. *Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και διαχείριση αποβλήτων ελαιοτριβείου. Μελέτη περίπτωσης στο Νομό Ηλείας* (Πτυχιακή εργασία) Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας, Πάτρα.

Κούγκολος, Α., 2021. *Περιβαλλοντική Μηχανική: Ρύπανση και Προστασία Περιβάλλοντος*. 3η έκδοση. Θεσσαλονίκη: Τζιόλα.

Κουτίνας, Α., Κανελλάκη, Μ., 2012. *Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων*. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κώτσια, Δ., 2022. *Επίδραση της προθήκης αγώγιμων υλικών και της εφαρμογής χαμηλής ηλεκτρικής τάσης στην αναερόβια χώνευση για την επεξεργασία υγρών απούλητων ελαιοτριβείου* (Διπλωματική εργασία). Μυτιλήνη: Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Λυμπεράτος, Γ., Βαγενάς, Δ., 2016. *Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων*. Θεσσαλονίκη: Τζόλα.

Μουρτζανός, Α. 2020. *Η ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΑΠΟ ΤΟ ΤΡΙΦΑΣΙΚΟ ΣΤΟ ΔΙΦΑΣΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ* (Μεταπτυχιακή εργασία). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μουτσάτσου, Α., n.d. *Ισχύουσα Νομοθεσία για την Επεξεργασία των Αποβλήτων των Ελαιοτριβείων*, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.

Νταρακάς, Ε., 2013. *Εργαστηριακές μέθοδοι αποτίμησης ποιότητας νερού και λυμάτων*. [eBook] Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, pp: 1-67. Available at: <https://docplayer.gr/2355867-Ergastiriakes-methodoi-apotimisis-roioutitas-neroy-lymaton.html>

Ξένος, Κ.Δ., Ξένου, Ε., 2005. *Ρύπανση & Τεχνικές Ελέγχου Ποιότητας Νερού*. Αθήνα: ΙΩΝ.

Ορφανίδης, Ν., 2017. *Τεχνητοί Υγρότοποι: Πράσινη υποδομή για τον αειφόρο σχεδιασμό των σύγχρονων πόλεων*. [eBook] Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, pp: 12- 16. Available at: <http://ikee.lib.auth.gr/record/294040?ln=el>

Ποντίκης, Α.Κ., 2000. *ΕΙΔΙΚΗ ΔΕΝΔΡΟΚΟΜΙΑ ΕΛΑΙΟΚΟΜΙΑ. (ΤΡΙΤΟΣ ΤΟΜΟΣ)*. Αθήνα: ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ.

Σηφουνάκης, Ν., 1994. *ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΚΤΙΡΙΑ ΣΤΗ ΛΕΣΒΟ: ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΑ-ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΕΙΑ. 19^{ος} ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΤΟΥ 20^{ου} ΑΙΩΝΑ*. 2^η έκδοση. Αθήνα: ΚΑΣΤΑΝΙΩΤΗΣ.

Φυτιανός, Κ., Σαμαρά- Κωνσταντίνου, Κ., 2009. *ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ*. Αθήνα: UNIVERSITY STUDIO PRESS.

Φωτεινόπουλος, Ι., Νταρακάς, Ε., 2018. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΑΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ, Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ. Εργαστήριο Τεχνικής και Σχεδιασμού Περιβάλλοντος, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Υδροτεχνικά, 27: 15-28.

Ξενόγλωσσες

Alshammari, H.H., Altaieb, M.O., Boukrara, A., Gasmi, K., Elmoniem, M.A., 2022. Expansion of the olive crop based on modeling climatic variables using geographic information system (GIS) in Aljouf region KSA. *Computers and Electronics in Agriculture*, 202, pp. 107280.

Alves, E., Domingues, M.R., Domingues, P., 2023. Chapter 4 – Olive oil. *Functional Foods and Their Implications for Health Promotion*, pp. 97-129.

Blika, P.S., Stamatelatou, K., Kornaros, M., Lyberatos, G., 2009. ANAEROBIC DIGESTION OF OLIVE MILL WASTEWATER. *Global NEST*, 11(3), pp:364-372.

Boari, G., Brunetti, A., Passino, R., Rozzi, A., 1984. Anerobic digestion of olive mill wastewaters. *Agricultural Wates*, 10(3), pp.161-175.

BOUHIA, Y., HAFIDI, M., OUHDOUCH, Y., LYAMLOULI, K., 2023. Olive mill waste sludge: From permanent pollution to a highly beneficial organic biofertilizer: A critical review and future perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 259, pp. 114997.

Brinck, J., Jonsson, A.S., Jonsson, B.G., Lindau, J., 2000. Influence of pH on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes by fatty acid. *Journal of Membrane Science*, 164(1-2), pp.187-194.

Clodoveo, M.L., Durante, V., Notte, D., 2013. Working towards the development of innovative ultrasound equipment for the extraction of virgin olive oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (5), pp.1261-1270.

Clodoveo, M.L., Camposeo, S., Gennaro, B., Pascuzzi, S., Roselli, L., 2014. In the ancient world, virgin olive oil was called “liquid gold” by Homer and “the great healer” by Hippocrates. Why has this mythic image been forgotten?. *Food Research International*, 62, pp. 1062-1068.

Cooper, P., 1999. A review of the design and performance of vertical-flow and hybrid reed bed treatment systems. *Water Science and Technology*, 40(3), pp:1-9.

Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti.- Mati, F., Michaud, P., 2013. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48, pp. 1532-1552.

Fleyfel, L.M., Leitner, N.K.V., Deborde, M., Matta, J., Najjar, N.H., 2022. Olive oil liquid wastes- Characteristics and treatments: A literature review. *Process Safety and Environmental Protection*, 168, pp. 1031-1048.

Niaounakis M., Halvadakis C.P., 2004. *Olive-mill waste management. Literature Review and Patent Survey*. Typothito-George Dardanos publications 430.

Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*. Waste Management Series 5.

Hassani, F.Z.E., Karkouri, A.E., Errachidi, F., Merzouki, M., Benlemlih, M., 2023. The impact of Olive Mill Wastewater spreading on soil and plant in arid and semi-arid areas. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, pp. 100798.

Inglezakis, V.J., Moreno, J.L., Doula, M., 2012. Olive oil waste management EU legislation: Current situation and policy recommendations. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering Systems (IJCEES)*, 3(2), pp. 65-77.

Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N., Karvouni, G., 1996. Olive oil Waste treatment with the use of an electrolysis system. *In: Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters*, 16-18/10/1996, IAWQ Greek National Committee- Athens Greece, pp: 840-843.

Joumri, L.El., Labjar, N., Dalimi, M., Harti, S., Dhiba, D., Messaoudi, N.El., Bonnefille, S., Hajjaji, S.El., 2023. Life cycle assessment (LCA) in the olive oil value chain: A descriptive review. *Environmental Development*, 45, pp. 100800.

Kavvadias, V., Doula, M.K., Komnitsas, K., Liakopoulou, N., 2010. Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), pp. 144-155.

- Kabassi, K., Martinis, A., Minotou, C., 2021. Estimating the value of monumental olive trees: Designing a tool using multi-criteria decision making. *Trees, Forests and People*, 6, pp. 100151.
- Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., Crowther, J.C., 2007. Olive oil history, production and by-product management. *Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), pp. 1-26.
- Kourmentza, C., Ntaikou, I., Kornaros, M., Lyberatos, G., 2009. Production of PHAs from mixed and pure cultures of *Pseudomonas* sp. Using short-chain fatty acids as carbon source under nitrogen limitation. *Desalination*, 248(1-3), pp.723-732.
- Lobato, L.F., Sanchez, Y.L., Baccar, R., Fendri, M., Vera, D., 2022. Life cycle assessment of the most representative virgin olive oil production systems in Tunisia. *Sustainable Production and Consumption*, 32, pp. 908-923.
- Metcalf and Eddy, 2018. *Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση*. 4^η έκδοση. Αθήνα: Τζιόλα.
- Michalowicz, J., Duda, W., 2007. Phenols-Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3), pp. 347-362.
- Ozbay, G., Ayrlmis, N., Ahmad, M.S., 2023. Synthesis and characterization of green phenolic resin with olive oil mill wastewater. *Environmental Sciences Europe*, pp. 35:10.
- Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213(1-3), pp. 218-229.
- Perez, J., de la Rubia, T., Hamman, O.B., Martinez, J., 1998. Phanerochaete flavidolba Laccase Induction and Modification of Manganese Peroxidase Isoenzyme Pattern in Decolorized Olive Oil Mill Wastewaters. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(7), pp. 2726-2729.
- Polymerou-Kamilakis, A., 2006. 1- The Culture of the Olive Tree (Mediterranean World). *Olive Oil (Second Edition) Chemistry and Technology*, pp.1-12.

- Rodrigues, N., Casal, S., Pinho, T., Peres, A.M., Bento, A., Baptista, P., Pereira, J.A., 2019. Ancient olive trees as a source of olive oils rich in phenolic compounds. *Food Chemistry*, 276, pp. 231-239.
- Rozzi, A., Malpei, F., 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), pp. 135-144.
- Saumya, S., Akansha, S., Rinaldo, J., Jayasri, M.A., Suthindhiran, K., 2015. Construction and evaluation of prototype subsurface flow wetland planted with *Heliconia angusta* for the treatment of synthetic greywater. *Journal of Cleaner Production*. 91, pp. 235-240.
- Scheidel, A., Krausmann, F., 2011. Diet, trade and land use: a socio-ecological analysis of the transformation of the olive oil system. *Land Use Policy*, 28(1), pp. 47-56.
- Schindler, D.W., 1977. Evolution of Phosphorus Limitation in Lakes: Natural mechanisms compensate for deficiencies of nitrogen and carbon in eutrophied lakes. *Science*, 195(4275), pp. 260-262.
- Schmidt, L., Prestes, O.D., Augusti, P.R., Moreira, J.C.F., 2023. Phenolic compounds and contaminants in olive oil and pomace – A narrative review of their biological and toxic effects. *Food Bioscience*, 53, pp. 102626.
- Shahid, M.J., Arslan, M., Ali, S., Siddique, M., Afzal, M., 2018. Floating Wetlands: A Sustainable Tool for Wastewater Treatment. *Clean Soil Air Water*, 46:10.
- Soto, E.R., Koubaa, M., Moubarik, A., Lopes, R.P., Saraiva, J.A., Boussetta, N., Grimi, N., Barba, F.J., 2015. Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process: Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds. *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), pp. 296-310.
- Stefanakis, A.I., Akrotos, C.S., Tsihrintzis, V.A., 2014. *Vertical Flow Constructed Wetlands: Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment*. Athens: Elsevier Publishing.
- Toledano, A., Alegria, I., Labidi, J., 2013. Biorefining of olive tree (*Olea europea*) pruning. *BIOMASS AND BIOENERGY*, 59, pp. 503-511.

Yang, D.P., Kong, D.X., Zhang, H.Y., 2007. Multiple pharmacological effects of olive oil phenols. *Food Chemistry*, 104(3), pp. 1269-1271.

Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., Paraskeva, C.A., 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Journal of Hazardous Material*, 285, pp. 69-76.

Zahi, M.R., Zam, W., Hattab, M.E., 2022. State of knowledge on chemical, biological and nutritional properties of olive mill wastewater. *Food Chemistry*, 381, pp. 132238.

Ιστοσελίδες

Agriculture and rural development, n.d. *Olive oil*. [online] Available at: https://agriculture.ec.europa.eu/farming/crop-productions-and-plant-based-products/olive-oil_en#:~:text=The%20European%20Union%20is%20the,intensive%20and%20super%20intensive%20groves

Agronews, n.d. Σε χαμηλό εξαιτίας η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου φέτος, στους 350.000 τόνους η Ελλάδα εκτιμά ο IOC. [online] Available at: <https://www.agronews.gr/el/203706/se-hamilo-exaetias-i-pagosmia-paragogi-elaioladou-tin-202223-stous-350000-tonous-i-ellada/>

Impel, n.d. *IMPEL projects*. [online] Available at: <https://www.impel.eu/en/projects?filterTag=>

International Olive Council, 2022. *THE WORLD OF OLIVE OIL*. [online] Available at: <https://www.internationaloliveoil.org/the-world-of-olive-oil/>

Italian Traditions, 2023. *Extra Virgin Olive Oil: the 7 phases of production*. [online] Available at: <https://italian-traditions.com/olive-oil-7-phases-of-production/>

Statista, 2023. *Global production volume olive oil 2022/2*. [online] Available at: <https://www.statista.com/statistics/613466/olive-oil-production-volume-worldwide/#:~:text=This%20statistic%20shows%20the%20production,to%20decrease%20in%202022%2F23>.

