

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΣΕ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΛΙΘΟΛΟΓΙΑΣ

Περδικάτης Β.<sup>1</sup>, Μανούτσογλου Ε<sup>2</sup>., Σπάρταλη Ν.<sup>1</sup>, Μωραΐτης Δ.<sup>1</sup> και Πεντάρη Δ.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Χημείας, Τμήμα Μηχ. Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης [vperdik@mred.tuc.gr](mailto:vperdik@mred.tuc.gr), [mihalisb@cha.forthnet.gr](mailto:mihalisb@cha.forthnet.gr), [moraetis@mred.tuc.gr](mailto:moraetis@mred.tuc.gr), [pentari@mred.tuc.gr](mailto:pentari@mred.tuc.gr)

<sup>2</sup> Τομέας Μεταλλευτικής Τεχνολογίας - Γεωλογία, Τμήμα Μηχ. Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης [emanout@mred.tuc.gr](mailto:emanout@mred.tuc.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (κατσίγαρος) αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για τις χώρες παραγωγής ελαιόλαδου. Αποτελεσματική και συνολική λύση του προβλήματος δεν έχει βρεθεί και ένας από τους τρόπους «διαχείρισης» των φυτικών αυτών υγρών που έχει καθιερωθεί την τελευταία δεκαετία στην Κρήτη, είναι η απ' ευθείας διοχέτευση τους σε εξατμισοδεξαμενές. Στην παρούσα εργασία μελετάται η σχέση προσρόφησης εν διαλύσει οργανικών ρύπων του κατσίγαρου (φαινολών) με πετρώματα διαφόρου λιθολογίας και ορυκτολογικής σύστασης, καθώς και η επίδραση του αποβλήτου αυτού στα πετρώματα. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες πετρωμάτων/εδαφών που πάρθηκαν από τρεις διαφορετικές λιθολογικά περιοχές της Κρήτης, μάργες-μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς από την περιοχή του Πλατάνου/Κισσάμου (PLA), σχιστολιθική σειρά από την περιοχή της Σαρακίνας/Σελίνου (SAR) και εναλλαγές μαργών-διατομικών μαργών του Νεογενούς από τις Βασιλειές/Ηράκλειο (VAS).

Από τη μελέτη της επίδρασης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων σε εδάφη διαφόρου λιθολογίας, προκύπτει ότι:

Ο κατσίγαρος επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες των εδαφών, όπως το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Πετρώματα που περιέχουν ιλλίτη εμφανίζουν σημαντική προσροφητική ικανότητα έναντι των φαινολών που περιέχει ο κατσίγαρος. Ανάλογα συμβαίνει και με πετρώματα που περιέχουν υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως είναι οι διατομίτες. Τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζουν τα όξινα πετρώματα της σχιστολιθικής σειράς, με απουσία ασβεστίτη και την παρουσία σερικίτη.

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων, διαλυτοποιούν τον ασβεστίτη που περιέχουν τα πετρώματα, καθώς και ορυκτά του σιδήρου, όπως ο αιματίτης και ο γκαϊπίτης, αυξάνοντας αντίστοιχα την περιεκτικότητα CaO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο διάλυμα.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### 1.1 Παραγωγή και χαρακτηριστικά του κατσίγαρου

Ένας σημαντικός τομέας της ελληνικής γεωργίας είναι η καλλιέργεια της ελιάς και η επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Η παραγωγή του ελαιόλαδου εντοπίζεται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες με την Ελλάδα να είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία με ετήσια παραγωγή κατά το έτος 1998 430.000 τόνους ελαιόλαδο (Gendebien 2001). Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα είναι σημαντική όχι μόνο σε οικονομικό, αλλά και σε κοινωνικό επίπεδο, αν αναλογιστεί κανείς ότι 450.000 περίπου οικογένειες ασχολούνται με την καλλιέργεια της ελιάς. Η διαδικασία όμως επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την παραγωγή του ελαιόλαδου, δίνει ένα υγρό απόβλητο, με πολύ υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Το απόβλητο αυτό, ονομάζεται «κατσίγαρος» ή «μούργα». Η επεξεργασία του ελαιοκάρπου, γίνεται κυρίως με τρία είδη ελαιουργείων: τα κλασσικά, τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων και τα φυγοκεντρικά δύο φάσεων. Στην Ελλάδα, έχουν επικρατήσει τα τελευταία χρόνια, τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία τριών φάσεων. Τα ελαιουργεία αυτά, για κάθε κι-

λό ελαιόλαδου, δίνουν 1-1,25 kg κασίγαρου (Μπαλατσούρας 1997). Στην Κρήτη μόνο, παράγονται κάθε χρόνο περίπου 700.000 τόνοι κασίγαρου (Βουτυράκης 2003). Τα στάδια επεξεργασίας σε αυτού του τύπου τα ελαιουργεία είναι συνοπτικά: παραλαβή ελαιοκάρπου, τροφοδοσία, αποφύλλωση, πλύσιμο. Ακολουθεί σπάσιμο - άλεση του ελαιοκάρπου και μάλαξη, προκειμένου να μετατραπεί σε ομογενή πούλπα, την ελαιοζύμη. Η παραγωγή του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη γίνεται με φυγοκέντρηση. Ο κασίγαρος περιέχει το υδάτινο κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου, το νερό έκπλυσης του ελαιοκάρπου και του εξοπλισμού, το νερό που προστίθεται κατά τη μάλαξη της ελαιομάζας και το νερό που προστίθεται στο διαχωριστήρα του λαδιού.

Η σύσταση και η ποσότητα του κασίγαρου επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, όπως ο τύπος του ελαιουργείου, η ποικιλία της ελιάς, η περιοχή καλλιέργειας, το στάδιο ωριμότητας του ελαιοκάρπου, οι κλιματικές συνθήκες, η χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων.

Στον πίνακα 1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων τριών φάσεων (Fiestas 1994).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ( κασίγαρος) ελαιουργείων τριών φάσεων.

Παράμετρος	Φυγοκεντρικό ελαιουργείο τριών φάσεων	Οργανικές ουσίες	Ανόργανα στοιχεία
PH	4,7-5,2	Ολικά σάκχαρα	1% P 96ppm
BOD (Biochemical Oxygen Demand)	30.000-40.000ppm	Αζωτούχες ουσίες	0,28% K 1200ppm
COD (Chemical Oxygen Demand)	45.000-60.000ppm	Οργανικά οξέα	0,3% Ca 120ppm
Στερεά αιωρούμενα	0,9	Πολυαλκοόλες	1,1% Mg 48ppm
Στερεά ολικά	4,0%	Πολυπηκτίνες, τανίνες κ.λ.π.	1,37% Na 245ppm
Στερεά οργανικά	3,5%	Πολυφαινόλες	0.5% Fe 16ppm
Στερεά ανόργανα	0,5%		

Από τα συστατικά του κασίγαρου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες δρουν ως αντιοξειδωτικές ουσίες, που εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού (Tsimidou et al. 1992, Ryan and Robards 1998). Είναι όμως ουσίες τοξικές για την πανίδα των υδάτινων οικοσυστημάτων (Βορέαδου 1993, Σαββίδης 1994), για κάποιες ομάδες μικροοργανισμών (Ramos-Cormenzana 1996 Tardioli et al 1997) και για τα φυτά όταν αυτά βρίσκονται σε βλαστικό στάδιο. Λόγω της παρουσίας των φαινολών στον κασίγαρο και του υψηλού ρυπαντικού φορτίου του, δεν επιτρέπεται η απ' ευθείας διάθεσή του στο έδαφος ή σε υδάτινους αποδέκτες. Αν και έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες, δεν έχει ακόμη βρεθεί ολοκληρωμένη λύση για την διαχείρισή του. Στην Κρήτη, η λύση που έχει επιλεγεί, είναι η διοχέτευσή του σε εξατμισοδεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές είναι τεχνητές κοιλοότητες, σκαμμένες μέσα στο έδαφος, συχνά χωρίς μόνωση και χωρίς να έχει γίνει σωστός υπολογισμός του μεγέθους τους. Στο παρελθόν έχει μελετηθεί η επίδραση του κασίγαρου στο έδαφος (Paredes et al 1987), σε έδαφος που προήλθε από περιοχή που χρησίμευε στο παρελθόν σαν εξατμισοδεξαμενή (Sierra et al. 2001), η συμπεριφορά ασβεστολιθικών πετρωμάτων στα οποία διοχετεύεται κασίγαρος (Cabrega 1996). Στην παρούσα εργασία, ερευνήθηκε η σχέση προσρόφησης φαινολών που περιέχονται στον κασίγαρο, με την ορυκτολογική σύσταση εδαφών διαφορετικών γεωλογικών σχηματισμών από περιοχές στις οποίες έχουν κατασκευαστεί τέτοιου είδους δεξαμενές, καθώς και η επίδραση του αποβλήτου αυτού σε άμεσα ελεγχόμενες παραμέτρους στο έδαφος (pH, αγωγιμότητα) και ορυκτολογική σύσταση.

## 1.2 Γεωλογικό περίγραμμα

Στη Δυτική Κρήτη είναι ευρύτατα διαδεδομένα τα μεταίζηματα της Φυλλικικής- Χαλαζιτικής Σειράς που αποτελείται από εναλλαγές χαλαζιτικών πάγκων με φυλλίτες και χλωριτικούς, σερικιτικούς/γραφιτικούς σχιστολίθους. Τα ορυκτά που δομούν στην πλειονότητα τη μεταμορφωμένη αυτήν ακολουθία είναι χαλαζίας, σερικήτης/ιλλίτης, αλβίτης και χλωρίτης. Ποσοστιαία ακολουθεί ο ασβεστίτης από τις ελάχιστες ενδιαστρώσεις μαρμάρων. Σε αντίθεση, οι σχηματισμοί του Νεογενούς σε ολόκληρη την Κρήτη ποικίλουν λιθοφασικά. Αυτό είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιων μορφοτεκτονικών διεργασιών: α) των πολύπλοκων τεκτονικών - μεταμορφικών διαδικασιών του Αλπικού Ορογενετικού Κύκλου στον χώρο της Κεντρικής Μεσογείου που δημιούργησε την καλυμματική δομή των Ελληνίδων Οροσειρών, που αντιπροσωπεύεται τυπικά στην Κρήτη, β) τα διάφορα καλύμματα δομούνται από ενότητες που αποτελούν λιθοστρωματογραφικές ομάδες πετρωμάτων που διέφεραν όχι μόνο στην αρχική τους παλαιογεωγραφική θέση και εξάπλωση, αλλά και στην ορυκτολογική τους σύσταση γ) οι διεργασίες αποσάθρωσης και διάβρωσης που επέδρασαν στις ανωτέρω ενότητες οδήγησαν στην λιθοφασική ανομοιομορφία των ιζημάτων που αποτέθηκαν στις λεκάνες ιζηματογένεσης του Νεογενούς. Αυτό όμως που και εδώ μπορεί να διαπιστώσει κανείς είναι ότι οι σχηματισμοί τους Νεογενούς υπερτερούν σε μάργες, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά δομικά - ορυκτά να αποτελούν ο ασβεστίτης και ο ιλλίτης ακολουθούμενα από δολομίτη, τον κλαστικό χαλαζία, αλβίτη και χλωρίτη. Η δημιουργία μεγάλους βάθους λεκανών απόθεσης σε συνδυασμό με παροχή χερσαίων διαλυμάτων πλούσιων σε  $\text{SiO}_2$  δημιούργησε παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών με πυριτικό σκελετικό ιστό, όπως πυριτιοσπόγγων και διατόμων. Αποτέλεσμα αυτών ήταν η δημιουργία κατά θέσεις μέσα στις λεκάνες του Νεογενούς ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως οι σπογγόλιθοι και οι διατομίτες. Σε αυτά τα πετρώματα υπάρχει αφθονία άμορφου οπαλιού. Στην Κεντρική ιδιαίτερα Κρήτη εμφανίζονται σαν εναλλαγές μαργών – διατομιτικών μαργών σε πάχος απόθεσης δεκάδων μέτρων.

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

1. Οι σχιστολιθικοί σχηματισμοί σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς χαλαζιτικούς πάγκους στην περιοχή της Σαρακίνας.

2. Οι μάργες-μαργαίοι ασβεστόλιθοι του Νεογενούς σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς ασβεστολίθους της Σειράς της Τρίπολης στην περιοχή του Πλατάνου.

3. Οι εναλλαγές μαργών-διατομιτικών μαργών του Νεογενούς σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς ψαμμίτες που επικρατούν στην περιοχή των Βασιλειών του νομού Ηρακλείου.

Εκμεταλλεύομενοι το γεωτεχνικό αυτό προτέρημα, οι ντόπιοι ελαιοπαραγωγοί κατασκεύασαν τις εξαμυσοδεξαμενές κασίγαρου στα αντίστοιχα πετρώματα χωρίς βέβαια να υπάρχουν μέχρι τώρα στοιχεία για την αλληλοεπίδραση του κασίγαρου με το έδαφος και τα ορυκτά που δομούν τα εν λόγω πετρώματα.

## 2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 2.1 Υλικά και διαδικασία

Δείγματα εδάφους από τις τρεις περιοχές, καθαρά από κασίγαρο, που πάρθηκαν από σημεία παρακείμενα των εξαμυσοδεξαμενών, ξηράθηκαν, στους  $75^{\circ}\text{C}$  για 72h, κοσκινίστηκαν και το κλάσμα <math>425\mu\text{m}</math> χρησιμοποιήθηκε για σειρά αναλύσεων. Κλάσμα του κάθε δείγματος, λειοτριβήθηκε επιπλέον σε αχάτη, προκειμένου να γίνουν αναλύσεις για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στη συνέχεια της εργασίας, τα δείγματα αυτά, θα αναφέρονται σαν «δείγματα ελέγχου».

Οι εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων που πάρθηκαν από τις τρεις περιοχές, είναι η χημική ανάλυση (XRF) με φασματομετρο ακτίνων Χ τύπου Siemens SRS303, η ορυκτολογική ανάλυση (X-ray diffraction) με περιθλασίμετρο κόνεως τύπου Siemens D500 με λυχνία χαλκού και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο εκλέπτυνσης Rietveld. Χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Autoquant της εταιρίας Seifert. Το ποσοστό του άμορφου υλικού προσδιορίστηκε με την παραπάνω μέθοδο και την προσθήκη εσωτερικού προτύπου αναφοράς και συγκεκριμένα 20% κορουνδίου. Χαρακτηριστικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας με την αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση, δίνεται στο σχήμα 1. Άλλες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων, είναι η μέτρηση του pH σε εδαφικό

υδατικό διάλυμα 1:2 (w/v), μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) με τη μέθοδο κορεσμού με οξικό αμμώνιο ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) σε συσκευή Kjeldahl, και η υγρή κοκκομετρική ανάλυση.

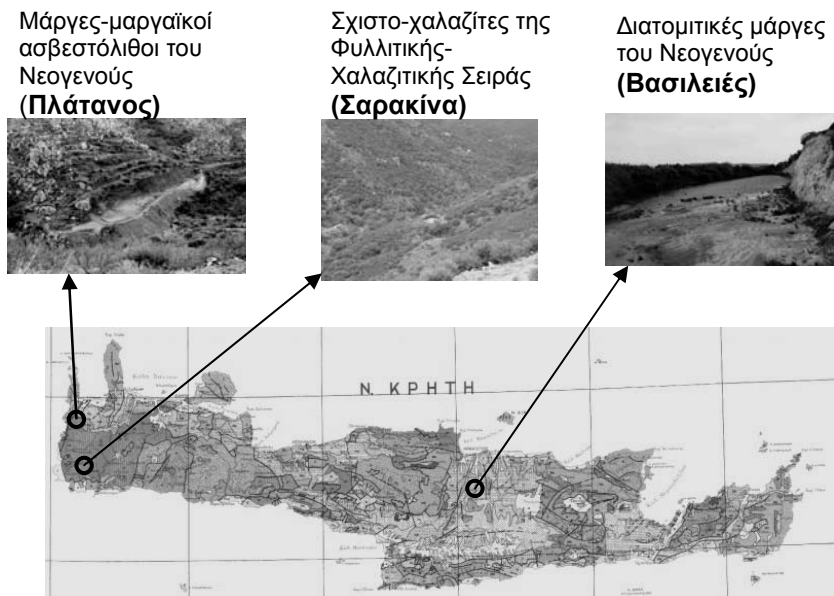
Στη συνέχεια, έγιναν δύο σειρές αναλύσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα ελέγχου.

Στο πρώτο είδος αναλύσεων, 100g κοσκινισμένου εδάφους  $d < 425\mu\text{m}$  από κάθε περιοχή αναμίχθηκαν με 100g κασίγαρο και αφέθηκαν σε γυάλινα δοχεία, σε συνθήκες εργαστηρίου. Ο κασίγαρος που χρησιμοποιήθηκε, πάρθηκε από ελαιουργείο τριών φάσεων.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα, έγιναν μετρήσεις της αγωγιμότητας, του pH και των συνολικών υδατοδιαλυτών φαινολών που περιέχονταν σε υδατικό εκχύλισμα του εδάφους. Η εκχύλιση έγινε με τη βοήθεια φυγοκέντρου σε μίγμα εδάφους/ νερού 1:25 (w/v). Ο προσδιορισμός των φαινολών έγινε με τη χρωματομετρική μέθοδο Folin Ciocalteu (Gutfinger 1981) με φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους τύπου Spectronic 20D της Milton Roy Company. Χρησιμοποιήθηκε γαλλικό οξύ σαν πρότυπο και μετρήθηκε η απορρόφηση σε  $\lambda = 725\text{nm}$ .

Στο δεύτερο είδος αναλύσεων, προστέθηκε κασίγαρος σε ποσότητα εδάφους κάθε περιοχής σε αναλογία βάρους 6:1 έτσι ώστε να διατηρείται υπερκείμενη στοιβάδα με σημαντική ποσότητα υγρού κασίγαρου, μετά την προσρόφηση, πάνω από κάθε δείγμα και αφέθηκαν και αυτά σε συνθήκες εργαστηρίου. Τα μίγματα αναδεύονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, αφήνονταν σε ηρεμία και στη συνέχεια γινόταν λήψη υπερκείμενου υγρού. Τα δείγματα υγρού που πάρθηκαν μετά από πάροδο μερικών ημερών (Πίνακας 6), χρησίμευσαν για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των στοιχείων Ca, Fe και τη συσχέτιση τους με την επίδραση του κασίγαρου στα εδάφη. Επίσης, μετρήθηκαν οι μεταβολές στο pH του υπερκείμενου υγρού. Οι μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων έγιναν με φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 της Perkin Elmer.

## ΘΕΣΕΙΣ ΕΞΑΤΜΙΣΟΔΕΞΑΜΕΝΩΝ



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης με τις θέσεις δειγματοληψίας (για υπόμνημα σύγκρινε γεωλογικό χάρτη ΙΓΜΕ κλίμακας 1:500.000)

## 2.2 Πειραματικά Αποτελέσματα

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών των τριών περιοχών έδειξε ότι το δείγμα από τη Σαρακίνα περιέχει το μικρότερο ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού (Σχ. 2) και το χαμηλότερο pH (Πιν. 2), γεγονός που αιτιολογείται από την σχιστο-χαλαζιακή σειρά και την ταυτόχρονη έλλειψη ασβεστίτη (Πιν. 4). Χαρακτηρίζεται επίσης από ιδιαίτερα χαμηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Πιν. 3) και μικρό ποσοστό αρ-

γυλικών ορυκτών γιατί το ποσοστό του ιλλίτη που δίνεται στον πίνακα 4, αντιστοιχεί στην πραγματικότητα σε σερικήτη.

Το δείγμα από τις Βασιλειές έχει το υψηλότερο ποσοστό ασβεστίτη και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό (Πιν. 4). Από τη γεωλογία της περιοχής, είναι γνωστό, ότι το εν λόγω δείγμα περιέχει διατομίτες, που χαρακτηρίζονται από υψηλή προσροφητικότητα λόγω της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας. Εμφανίζει επίσης τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα, λόγω της περιεκτικότητας του σε NaCl και μεγάλη ιοντοεναλλακτική ικανότητα.

Το δείγμα από τον Πλάτανο έχει το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων υλικών και αργιλικών ορυκτών (ιλλίτη), και τη μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Περιέχει επίσης υψηλό ποσοστό ασβεστίτη που συνδέεται με το υψηλό pH των δύο τελευταίων δειγμάτων.

Η σχετικά μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα του Πλατάνου, συνδέεται με το μεγάλο ποσοστό σε ιλλίτη, σε αντίθεση με το δείγμα από τη Σαρακίνα που όπως αναφέρθηκε ο ιλλίτης που δίδεται στον πίνακα 4, αντιστοιχεί σε σερικήτη.

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των τριών εδαφών, φαίνονται στα σχήματα και τους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 2. pH και CEC των δειγμάτων ελέγχου

	SAR	VAS	PLA
<b>Ιοντοεναλλακτική ικανότητα CEC meq/100g</b>	7,3	20,6	23,6
* Οι χαρακτηριστικές τιμές CEC για τα εδάφη είναι 5-20meq/100g			
<b>pH σε εδαφικό υδατικό διάλυμα 1:2</b>	6,7	8,4	8,5
<b>Αγωγιμότητα μS</b>	11,7	93,8	32,9

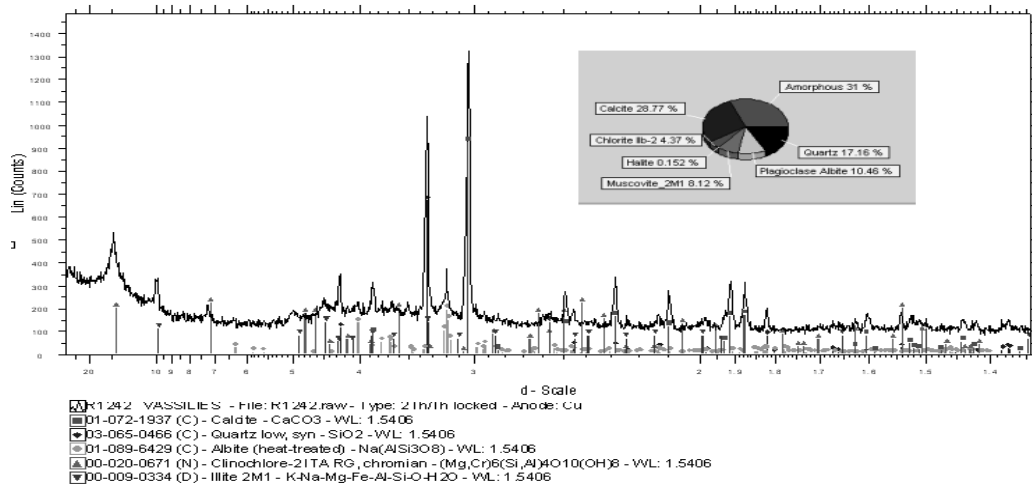
Πίνακας 3. Χημική ανάλυση (XRF) των δειγμάτων ελέγχου

Sample	SAR	VAS	PLA
SiO <sub>2</sub>	62,41	64,74	51,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,87	5,44	13,81
CaO	0,32	13,10	12,95
MgO	0,81	5,47	3,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18	3,11	4,13
MnO	0,04	0,02	0,18
TiO <sub>2</sub>	1,21	0,38	0,82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,08	0,08
K <sub>2</sub> O	2,51	0,91	2,91
Na <sub>2</sub> O	0,85	0,80	0,56

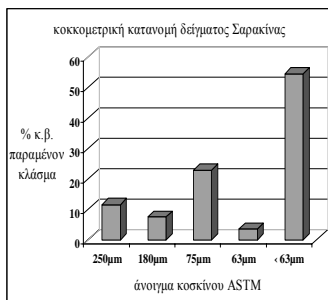
Πίνακας 4. Η ορυκτολογική σύσταση, όπως προέκυψε από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X

Sample	Calcite %	Dolomite %	Quartz %	Mica %	Albite %	Orthoclase %	Kaolinite %	Chlorite %	Montmorillonite %	Halite %	Amorphous %
<b>SAR</b>	–	–	43,1	38,6	3,4	2,5	12,1	–	–	–	–
<b>VAS</b>	27,6	3,8	15,2	7,1	5,3	–	–	4	4	2	31,1
<b>PLA</b>	26,2	3,6	24,7	33,1	6,6	–	–	5,7	–	–	–

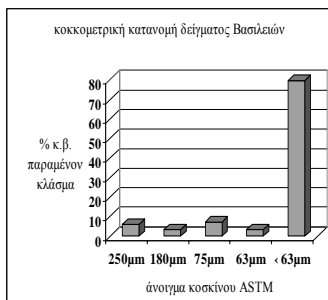
\* Η Mica που αναφέρεται στον πίνακα αντιστοιχεί σε σερικήτη και ιλλίτη



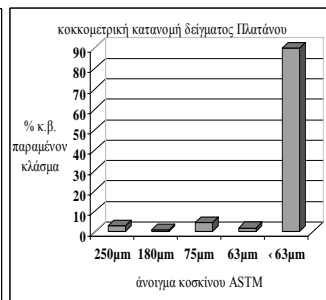
**R1242 VASSILIES**  
 Σχήμα 1. Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα από το δείγμα VAS



Σχήμα 2. Αποτελέσματα υγρής κοκκομετρίας του SAR



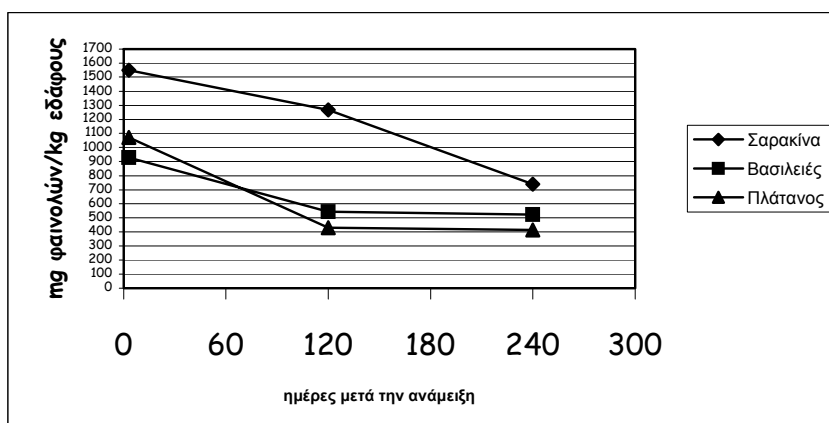
Σχήμα 3. Αποτελέσματα υγρής κοκκομετρίας του VAS



Σχήμα 4. Αποτελέσματα υγρής κοκκομετρίας του PLA

Μετά την ανάμειξη του αποβλήτου με τα δείγματα, παρατηρήθηκε εμφανής ανάπτυξη μικροβιακής χλωρίδας σε όλα τα δείγματα, η οποία ήταν περισσότερο έντονη στο δείγμα SAR, πιθανόν γιατί το συγκεκριμένο δείγμα δεν απορρόφησε άμεσα τον κασίγαρο, αφήνοντας αρκετό θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Από τα δύο άλλα δείγματα, περισσότεροι μικροοργανισμοί παρατηρήθηκαν στο δείγμα VAS.

Μία ημέρα μετά την ανάμειξη των εδαφών με το απόβλητο, έγινε η πρώτη εκχύλιση, όπου φάνηκε ότι το δείγμα από τις Βασιλείες εμφανίζει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι των φαιολών (Σχ. 5). Λόγω της ύπαρξης των διατομιτών και του υψηλού ποσοστού αργιλικών ορυκτών στο δείγμα αυτό, το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο. Στις επόμενες όμως εκχυλίσεις, οι μετρήσεις έδειξαν ότι το δείγμα από τον Πλάτανο είναι εκείνο που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι αυτής της ομάδας των χημικών ενώσεων (φαιολών), που μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία του ιλλίτη και τη σχετικά μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί, ότι στο σχήμα 5 εμφανίζονται οι ποσότητες φαιολών που εκχυλίστηκαν από συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος, επομένως, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό που εκχυλίζεται, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό αυτών που συγκρατήθηκαν. Η αρχική ποσότητα φαιολών που προστέθηκε στα δείγματα ήταν 6,536mg/kg εδάφους.



Σχήμα 5. Ποσότητες φαινολών που εκχυλίζονται από υδατικό διάλυμα των δειγμάτων εδάφους

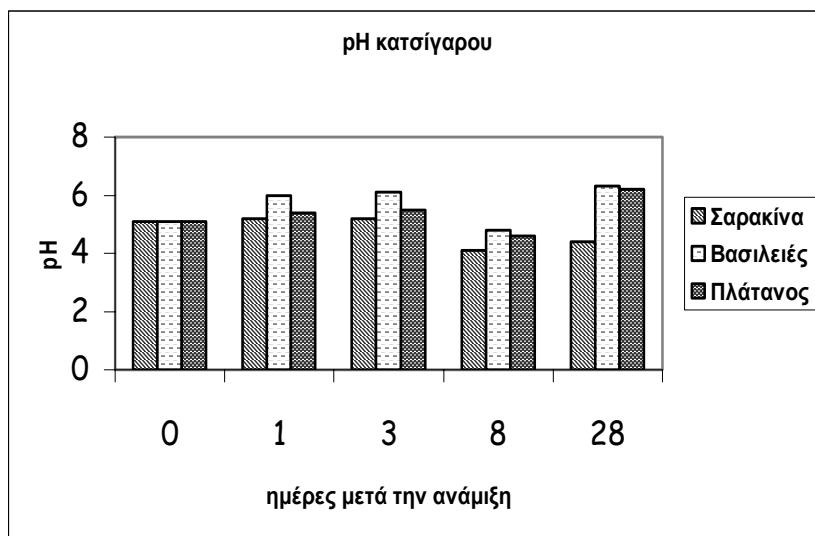
Το pH του κασιίγαρου που χρησιμοποιήθηκε, βρέθηκε 5,1. Στον πίνακα 5 φαίνεται, όπως άλλωστε αναμενόταν, ότι το pH των δειγμάτων με το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστίτη (VAS) επηρεάζεται περισσότερο από την προσθήκη κασιίγαρου. Η αγωγιμότητα των δειγμάτων επηρεάζεται και αυτή σημαντικά, ιδιαίτερα του SAR που φαίνεται να τριπλασιάζεται. Η αγωγιμότητα δεν μειώνεται στα αρχικά επίπεδα, ούτε μετά την παρέλευση των 4 μηνών που διήρκεσαν οι μετρήσεις.

Πίνακας 5. Μεταβολή του pH και της αγωγιμότητας σε έδαφος αναμιγμένο με κασιίγαρο

Sample	pH	Αγωγιμότητα (μS)
Κασιίγαρος	5,1	8350
SAR <sub>δείγμα ελέγχου</sub>	6,7	11,7
SAR <sub>2</sub>	6	-
SAR <sub>4</sub>	5,9	29,5
VAS <sub>δείγμα ελέγχου</sub>	8,4	93,8
VAS <sub>2</sub>	7,1	-
VAS <sub>4</sub>	7,2	114
PLA <sub>δείγμα ελέγχου</sub>	8,5	32,9
PLA <sub>2</sub>	7,3	-
PLA <sub>4</sub>	7,5	47,6

\* Με τους δείκτες 2,4 φαίνονται οι μήνες μετά την ανάμειξη του εδάφους με τον κασιίγαρο.

Στη δεύτερη σειρά αναλύσεων, κατά την οποία προστέθηκε κασιίγαρος πάνω από έδαφος σε μεγάλη αναλογία ώστε να διατηρείται σημαντική ποσότητα υγρού κασιίγαρου, η μεταβολή στο pH κατά τις πρώτες ημέρες μετά την ανάμειξη, ήταν η αναμενόμενη. Στο δείγμα από τις Βασιλειές, που έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, το pH αυξήθηκε αρκετά, έφθασε την τιμή 6,1, λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστίτη και επομένως της εξουδετέρωσης της οξύτητας του κασιίγαρου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις συγκέντρωσης του Ca (Πιν. 6). Στη συνέχεια όμως, το pH έπεσε δραστικά και στα τρία δείγματα. Οι τιμές του pH που μετρήθηκαν, ήταν αρκετά χαμηλότερες από το pH του αρχικού κασιίγαρου. Στο δείγμα SAR, 8 ημέρες μετά την ανάμειξη, το pH έφθασε την τιμή 4,1, αλλά και στα δείγματα VAS και PLA που περιέχουν μεγάλο ποσοστό ασβεστίτη, η τιμή του κασιίγαρου μειώθηκε στο 4,7 (Σχ. 6, Πιν. 6), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την έντονη μικροβιακή δραστηριότητα που παρατηρήθηκε. Από τη δράση των μικροοργανισμών, εκλύεται CO<sub>2</sub> που οδηγεί σε περισσότερο όξινο περιβάλλον. Και σε αυτή την περίπτωση οι μικροοργανισμοί που παρατηρήθηκαν ήταν περισσότεροι στο δείγμα SAR, λιγότεροι στο VAS και ακόμη λιγότεροι στο PLA. Η διαλυτοποίηση του ασβεστίτη συνεχίστηκε παρά τις αυξομειώσεις του pH στο υγρό (Πιν. 6). Η συγκέντρωση του Fe, παρουσιάζει αυξομειώσεις στα δείγματα VAS, PLA οι οποίες δεν συμφωνούν πάντα με τις αναμενόμενες σε σχέση με την τιμή του pH, ενώ στο δείγμα SAR παρατηρείται συνεχής αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe, ακόμη και στην περίπτωση που το pH αυξάνει. Σημειώνεται ότι το δείγμα SAR είναι ελεύθερο από ασβεστίτη και έτσι η το pH στο δείγμα αυτό παραμένει σε χαμηλές τιμές και ίσως αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την έλλειψη ανθρακικών ιόντων να διατηρεί τη διαλυτοποίηση του Fe σε υψηλές τιμές.



Σχήμα 6. Μεταβολή pH του κασιίγαρου στον οποίο προστέθηκε ποσότητα εδάφους.

Πίνακας 6. Μεταβολή στο pH και στις συγκεντρώσεις των Ca, Fe στον κασιίγαρο, μετά από ανάμειξή του με έδαφος

Sample	pH	Ca(ppm)	Fe(ppm)
Κασιίγαρος	5,1	99	6,1
VAS <sub>1</sub>	6	706,2	51,2
VAS <sub>3</sub>	6,1	738,9	15,1
VAS <sub>7</sub>	5,2	921,3	38,2
VAS <sub>28</sub>	6,3	2897,2	78,9
PLA <sub>1</sub>	5,3	171,8	35,4
PLA <sub>3</sub>	5,5	184,7	24,7
PLA <sub>7</sub>	4,7	196,8	96,6
PLA <sub>28</sub>	6,1	217,9	98,5
SAR <sub>1</sub>	5,1	548,4	15,4
SAR <sub>3</sub>	5,1	634,2	17,4
SAR <sub>7</sub>	4,3	658,9	53,2
SAR <sub>28</sub>	4,4	1788,8	539,1

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

### 3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη της επίδρασης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων τριών φάσεων σε εδάφη διάφορου λιθολογίας, προκύπτει ότι:

Ο κασιίγαρος επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες των εδαφών, όπως το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αφού, ούτε μετά από 4 μήνες δεν έχουν επανέλθει οι τιμές τους στα αρχικά επίπεδα. Ειδικότερα το pH των ασβεστολιθικών εδαφών επηρεάζεται μέσω της διάσπασης του ασβεστίτη.

Πετρώματα που περιέχουν ιλλίτη (PLA) εμφανίζουν σημαντική προσροφητική ικανότητα έναντι οργανικών ρύπων όπως των φαινολών που περιέχει ο κασιίγαρος. Ανάλογα συμβαίνουν και με πετρώματα που περιέχουν υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως είναι οι διατομίτες (VAS). Σημειώνεται ότι η παρουσία του ιλλίτη επηρεάζει περισσότερο την προσροφητική ικανότητα των εδαφών σε σχέση με το άμορφο κλάσμα των διατομικών δειγμάτων.

Η μικρότερη προσροφητική ικανότητα του δείγματος SAR εξηγείται από τη χαμηλή τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Σημειώνεται ότι τα υψηλά ποσοστά του δείγματος σε μαρμαρυγία (mica), οφείλονται περισσότερο στην παρουσία σερικήτη και λιγότερο στην παρουσία ιλλίτη.



Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων διαλυτοποιούν τον ασβεστίτη που περιέχουν τα πετρώματα, και διασπούν ορυκτά του σιδήρου αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις σε CaO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στον κασίγαρο.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βορεάδου Α, 1993 Υγρά απόβλητα ελαιουργείων-επιπτώσεις στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα της Κρήτης. *Πρακτικά Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων* Σητεία, σελ.8-14
- Βουτυράκης Ε. 2003 Έγκριση μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων ελαιουργείων, *web page* <http://www.patris.gr/articles/16/12/2003>
- ΙΓΜΕ (1983): Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, κλίμακα 1:500.000, Αθήνα
- Μπαλατσούρας Γ. 1997 *Το Ελαιόλαδο* Αθήνα Κεφάλαιο 13 σελ. 595
- Σαββίδης Γ. 1994 Απόβλητα ελαιουργείων και υδατοκαλλιέργειες. *Πρακτικά Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων* Σητεία 42-46
- Cabrera F. 1996 Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 215-225
- Gendebien A. 2001 European Communities Survey of Wastes Spread on Land- Final Report Luxembourg Office of the Official Publication of the European Communities, 34-35
- Gutfinger T. 1981 Polyphenols in olive oils *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 966-8
- Fiestas Ros De Ursinos J. , Lopez Camino J. 1994 Evaluacion de la experiencia de las plantas prototipo de depuracion de alpechines en la cuenca del rio Guadalquivir. *Πρακτικά Δημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων* Σητεία 102-124
- Paredes M. J., Moreno E., Ramos-Cormenzana A. and Martinaz J. 1987 Characteristics of soil after pollution with wastewater from olive oil extraction plants. *Chemosphere*, 16,7,1557-1564
- Ramos-Cormenzana A. , Juarez-Jimenez B. & Garcia-Pareja M.P. 1996 Antimicrobial Activity of Olive Mill Wastewater (Alpechin) and Biotransformed Olive Oil Mill Wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 283-290
- Ryan D & Robards K. 1998 Phenolic compounds in olives. *Analyst*, 123, 31R-44R
- Sierra J. , Marti E. , Montserrat G. , Cruanas R. , Garau M.A. 2001 Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of a Total Environment*, 279, 207-214
- Tardioli S. , Bannet E. , Santori E. 1997 Species-specific selection on soil fungal population after olive mill wastewater treatment. *Chemosphere*, 32, 2329-2336
- Tsimidou M. , Papadopoulos G. , Boskou D. 1992 Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I. *Food Chemistry* 45, 141-144

## ABSTRACT

### BEARING REACTION OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER IN VARIOUS LITHOLOGY ROCKS

Perdikatsis B.<sup>1</sup> , Manoutsoglou E.<sup>2</sup> , Spartali N.<sup>1</sup> , Moraetis D.<sup>1</sup> , & Pentari D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Inorganic and Organic Geochemistry, Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, vperdik@mred.tuc.gr, mihalisb@cha.forthnet.gr, moraetis@mred.tuc.gr, pentari@mred.tuc.gr*

<sup>2</sup> *Division of Mining Technology - Geology, Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, emanout@mred.tuc.gr*

The olive oil production countries are currently faced with the major problem of dealing with olive oil mill wastewater. Effective treatment of these organic liquid wastes (katsigaros) has not been proposed yet. The common practice followed the last fifteen years in the island of Crete includes the creation of open wastewater evaporation ponds. The present work studies the sorption of organic agents, more specifically the phenolic compounds, in various lithology rocks. Three different samples were tested including Neogene marl-calcareous marl from Platania/Kissamou (PLA) area, schistolithic rock from Sarakina/Selinou (SAR) area and Neogene marl-siliceous (diatomite) marl successions from Basilies/Heraklion (VAS). The organic liquid wastes affect differently the pH and electrical conductivity from the studied rocks with different mineralogical composition. Rocks

containing Illite show a significant adsorption of the phenolic compounds. Similar behavior is observed for the Neogene marl-siliceous (diatomite) samples, while the schistolithic rock show the lowest adsorption. The katsigaros dissolve the calcite and iron minerals and increases the CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the liquid waste.