



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“Ανάκτηση πολυφαινολών από υγρά απόβλητα
ελαιοτριβείου με χρήση προσροφητικών
ρητινών”**

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της Μαγγιώρου Εμμανουέλας

Επιβλέπων:

Δημήτριος Κέκος

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος, 2017

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Δημήτριο Κέκο, Καθηγητή του Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ και τον κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, Καθηγητή του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ για την επίβλεψη, τις συμβουλές και την αμέριστη συμπαράστασή τους κατά την εκπόνηση της παρούσης εργασίας και γενικά για την πολύτιμη συμβολή τους για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Εξίσου θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθιά την Δρ. Διομή Μαμμά, ΕΔΙΠ του Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ για την οργάνωση και επίβλεψη της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Ελένη Μεταξά και τον Δρ. Angelo Ferraro του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ για τον τρόπο που με υποδέχτηκαν και με βοήθησαν να ενταχθώ στην ερευνητική ομάδα.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επεξεργαστήκαν με χρήση προσροφητικών ρητινών (XAD-4, AMBERLITE FPX66) και αναλύθηκαν υγρά απόβλητα που προέρχονται από τριφασικό ελαιοτριβείο. Αρχικά, η επεξεργασία τους είχε ως στόχο τον αποχρωματισμό τους και την παραλαβή των φαινολικών συστατικών τους, καθώς και την μελέτη της επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στην ρητίνη συναρτήσει του χρόνου, την επίδραση της αραίωσης, καθώς και του pH στην κινητική της προσρόφησης των πολυφαινολών. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανεξάρτητο πείραμα με 9 διαδοχικά περάσματα αποβλήτου από στήλη πληρωμένη με ρητίνη σε θερμοκρασία 40°C, όπου στην προκειμένη περίπτωση το απόβλητο δεν ανακυκλωνόταν, αλλά συλλέγονταν σε ένα δοχείο μέχρι να αδειάσει όλο το απόβλητο από το αρχικό δοχείο και κατόπιν πραγματοποιούνταν άδειασμα του αποβλήτου του δοχείου στο δοχείο τροφοδοσίας και επαναλαμβανόταν πανομοιότυπα η ίδια διαδικασία.

Από την μελέτη αυτή διαπιστώθηκε ότι με την επεξεργασία του αποβλήτου με χρήση πολυμερικής ρητίνης, το έντονα σκουρόχρωμο απόβλητο μετατράπηκε σε διαυγές υποκίτρινο και η έντονη, δυσάρεστη οσμή του εξαφανίστηκε. Ακόμη, η ρητίνη FPX66 είναι καλύτερη όσον αφορά την λειτουργικότητα της στην εκλεκτική απορρόφηση των φαινολικών, που εμπεριέχονται σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων σε σχέση με την XAD-4. Στην ρητίνη XAD-4, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει καθόλου την κινητική και την τιμή ισορροπίας της προσρόφησης των ολικών πολυφαινολών, σε αντίθεση με την ρητίνη FPX66, για την οποία η θερμοκρασία των 40°C θεωρείται η βέλτιστη θερμοκρασία την προσρόφηση των ολικών φαινολικών.

Η διαφορετική τιμή ισορροπίας μεταξύ των δύο ρητινών, που παρατηρήθηκε, οφείλεται στο γεγονός ότι έχουμε διαφορετική αρχική συγκέντρωση φαινολών, λόγω της αραίωσης του αποβλήτου. Ενώ, παρατηρείται πιο γρήγορη κινητική στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ακόμα, ο χρόνος για την επίτευξη της ισορροπίας που απαιτούνταν ήταν ο ίδιος για όλες τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν (2 ώρες για την ρητίνη XAD-4 και 1 ώρα για την FPX66). Η μεγαλύτερη προσρόφηση φαινολών παρατηρείται με αραίωση 1:2. Ενώ, το pH του αποβλήτου παίζει σημαντικό ρόλο στην κινητικής της προσρόφησης των πολυφαινολών. Όσο μεγαλύτερη οξύτητα εμφανίζεται στο απόβλητο τόσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφηση στη ρητίνη. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών των αποβλήτων μειωνόταν σταδιακά, καθώς αυτά κατακρατούνται στην προσροφητική ρητίνη έπειτα από διαδοχικά περάσματα.

Λέξεις Κλειδιά:

Πολυφαινόλες, υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, προσρόφηση, πολυμερικές ρητίνες

Abstract

In this diploma thesis, liquid waste from a three-phase olive oil mill, was processed using adsorbent resins (XAD-4, AMBERLITE FPX6) and was analyzed. Initially, their processing aimed their discoloration and the collection of their phenolic components, as well as the study of the effect of temperature increase upon the adsorption of phenolic compounds to the resin over time, the effect of dilution on the kinetics of adsorption and the effect of pH on the adsorption kinetics of polyphenols. Finally, an independent experiment was carried out with 9 consecutive waste passes from resin-filled column at 40°C, where in this case the waste was not recycled, but was collected in a container until all the waste was emptied from the original container and then the waste was emptied of the container in the feed hopper and the same procedure was repeated identically.

From this study, it was found that with the processing of waste using polymeric resin, the intensely dark waste was turned into a clear pale yellow and its intense, unpleasant odor disappeared. Furthermore, FPX66 resin is better in its functionality for the selective adsorption of phenolics than XAD-4. In XAD-4 resin, the temperature does not affect the kinetics and the adsorption equilibrium value of total polyphenols, in contrast to FPX66 resin, for which the temperature of 40°C is considered the optimum temperature of the adsorption of phenolics.

The different equilibrium value between the two resins, which is observed, is due to the fact that we have a different initial concentration of phenols due to the dilution of the waste, while faster kinetics is observed at higher concentrations. Also, the required time to achieve the equilibrium was the same for all dilutions, which performed (2 hours for XAD-4 resin and 1 hour for FPX66). The greater phenol adsorption is observed at 1:2 dilution. In contrast, the pH of the waste plays an important role in the kinetics of adsorption of polyphenols. The higher the acidity in the waste, the higher the adsorption in the resin. Finally, it was found that the concentration of the phenolic components of the waste was gradually reduced as they retained in the adsorbent resin after successive passes.

Keywords:

Polyphenols, olive-oil mill's liquid waste, adsorption, polymeric resins

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Το ελαιόδεντρο	2
1.3 Ο ελαιοκαρπός	6
1.4 Χημική σύσταση ελαιοκαρπού	9
Κεφάλαιο 2	13
2.1 Παγκόσμια και εγχώρια παραγωγή ελαιολάδου	13
2.2 Βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής	14
2.3 Στάδια επεξεργασίας ελαιοκαρπού στο ελαιοτριβείο	16
2.4 Περιγραφή και βασικές λειτουργίες της εξαγωγής ελαιολάδου	19
2.5 Ωριμότητα και συγκομιδή του ελαιοκαρπού	20
2.6 Διεργασίες παραλαβής και προετοιμασίας του ελαιοκαρπού στις μονάδες επεξεργασίας	21
2.6.1 Εκφόρτωση-Παραλαβή ελαιοκαρπού	21
2.6.2 Αποφύλλωση	22
2.6.3 Πλύσιμο.....	22
2.6.4. Σπάσιμο-Άλεση ελαιοκάρπου	23
2.6.5 Μάλαξη ελαιοζύμης	25
2.6.6 Τελικός διαχωρισμός-Καθαρισμός ελαιολάδου	27
2.6.7 Διαύγαση ελαιολάδου	27
Κεφάλαιο 3	29
3.1 Περιγραφή ελαιουργικών συγκροτημάτων	29
3.2 Παραδοσιακή τεχνική.....	30
3.3 Φυγοκεντρικό ελαιουργικό συγκρότημα τριών φάσεων	32
3.4 Φυγοκεντρικό ελαιουργικό συγκρότημα δύο φάσεων.....	34
3.5 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα ελαιουργικών συστημάτων	36
3.6 Οι θετικές και αρνητικές πτυχές της παραγωγής ελαιολάδου	38
Κεφάλαιο 4	41
4.1 Απόβλητα ελαιουργείων & περιβαλλοντικές επιπτώσεις	41
4.2 Υγρά απόβλητα	46
4.3 Στερεά απόβλητα	48
4.4 Αέρια απόβλητα	51
4.5 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	52

4.6 Τεχνολογίες για τη διαχείριση αποβλήτων ελαιοτριβείου	54
4.6.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	55
4.6.2 Βιολογικές μέθοδοι.....	55
4.7 Αξιοποίηση των αποβλήτων	57
4.8 Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης αποβλήτων	58
Κεφάλαιο 5	65
5.1 Φαινολικές ενώσεις.....	65
5.2 Φαινολικές ενώσεις ελαιολάδου και υγρών αποβλήτων ελαιουργείων	65
5.3 Αντιοξειδωτική δράση φαινολικών ενώσεων.....	68
5.4 Αντιοξειδωτικές ουσίες στο ελαιόλαδο.....	70
5.5 Φαρμακολογικές χρήσεις στην σύγχρονη ιστορία.....	71
Κεφάλαιο 6	76
6.1 Προσρόφηση (adsorption).....	76
6.2 Μηχανισμός προσρόφησης ρητίνης XAD.....	78
6.3 Πολυμερικές οργανικές ρητίνες προσροφήσεως	78
6.4 Τεχνικές χρήσης ρητινών προσρόφησης	80
6.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση	81
6.6 Προσροφητικά υλικά.....	82
6.7 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης.....	84
6.8 Ισόθερμες προσρόφησης.....	85
Κεφάλαιο 7	87
7.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ρητίνες προσροφήσεως	87
7.2 Τα κύρια στάδια της αναπτυχθείσας πειραματικής διαδικασίας.....	88
7.2.1 Διήθηση υγρών αποβλήτων.....	88
7.2.2 Δέσμευση σε προσροφητικές ρητίνες XAD-4 και AMBERLITE FPX66.....	88
7.2.3 Έκπλυσης των φαινολών από τις ρητίνες XAD-4 και AMBERLITE FPX66.....	89
7.3 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού φορτίου.....	90
7.3.1 Προετοιμασία διαλυμάτων.....	91
7.3.2 Μέθοδος παρασκευής μέτρησης των προτύπων διαλυμάτων	91
7.3.3 Προετοιμασία δείγματος για μέτρηση απορρόφησης	93
7.3.3.1 Μετατροπή της μετρούμενης απορρόφησης φαινολών	94
7.4 Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των φαινολικών συστατικών με τη μέθοδο DPPH.....	94
7.4.1 Πειραματικό μέρος για τη μέθοδο DPPH.....	95
7.5 Εξάρτηση της προσρόφησης των φαινολών στις ρητίνες XAD-4 και.....	101

7.6 Εξάρτηση της ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει των αραιώσεων του αποβλήτου ελαιοτριβείου	109
7.7 Επίδραση της τιμής pH του αποβλήτου ελαιοτριβείου στην ταχύτητα προσρόφησης των φαινολών στις ρητίνες.....	115
7.8 Εκρόφηση φαινολών με πολικό διαλύτη διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v)	121
7.9 Διαδοχικά διελεύσεις αποβλήτου από την ρητίνη χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό της ρητίνης.....	126
Συμπεράσματα	129
Βιβλιογραφία.....	131

Κεφάλαιο 1

1.1 Εισαγωγή

Έχει καταγραφεί ότι το δέντρο της ελιάς συνυπάρχει με την ανθρώπινη παρουσία στις Μεσογειακές περιοχές, αλλά και στις περιοχές της αρχαίας Μεσοποταμίας εδώ και περίπου 7.000 χρόνια [1]. Είναι, λοιπόν, ένα δέντρο που ανά τους αιώνες έχει μελετηθεί, εξαπλωθεί και αξιοποιηθεί. Είτε ο ελαιοκαρπός, ως καρπός του δέντρου που περιέχει ιδιαίτερα ωφέλιμα προς τον άνθρωπο θρεπτικά συστατικά, είτε τα φύλλα του δέντρου, που είναι πλούσια σε ελαιοευρωπαϊίνη και άλλες ουσίες, είτε το ελαιόλαδο, παράγωγο του ελαιοκαρπού, που ανήκει στα λίπη και διαθέτει πληθώρα ουσιών που έχουν ευεργετικές ιδιότητες στην υγεία του ανθρώπου, έχουν ανακαλυφθεί πριν πολλούς αιώνες.

Σήμερα, γίνεται εκτεταμένη επιστημονική έρευνα γύρω από την ελιά και τις ουσίες που περιέχονται σε αυτή, καθώς και τις επιδράσεις που μπορεί να έχουν στον οργανισμό. Οι χώρες της Μεσογείου χαρακτηρίζονται από την ιδιαίτερα υψηλή παραγωγή ελαιολάδου, καθώς παράγουν το 95% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. Ανάμεσα σε αυτές είναι και η Ελλάδα, η οποία έρχεται στην 3^η θέση, μετά την Ιταλία, η οποία βρίσκεται στην 2^η θέση και την Ισπανία στην 1^η θέση [2-4].

Ακόμη, η παραγωγή του ελαιολάδου αποτελεί μια διαδικασία που στηρίζει μεγάλο ποσοστό της οικονομίας σε πολλές χώρες. Σε μελέτες που γίνονται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAOSTAT)[5], υπολογίζεται ότι μόνο στην Ελλάδα παράγονται κατά προσέγγιση 350.000 τόνοι ελαιολάδου ανά έτος. Η ποσότητα αυτή αφορά το 19% της Ευρωπαϊκής παραγωγής και το 14% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής.

Η τεράστια παραγωγή, παγκοσμίως, οδηγεί στην παράλληλη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων, υψηλής τοξικότητας, που συνήθως δεν επεξεργάζονται και αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για το περιβάλλον [6]. Σημαντικό ρόλο στην τοξικότητα των αποβλήτων των ελαιουργείων, ειδικά στα υγρά απόβλητα, διαδραματίζουν οι πολυφαινόλες [7]. Οι σύγχρονες μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων

συνήθως δεν εφαρμόζονται στα συγκεκριμένα απόβλητα, διότι δεν αποτελούν ολοκληρωμένες λύσεις, αλλά μέρος της επίλυσης του προβλήματος.

Κάθε χρόνο παράγονται τεράστιες ποσότητες υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (ΥΑΕ), τα οποία σε συνάρτηση με την χημική τους σύσταση, το υψηλό οργανικό φορτίο και τις φαινολικές ενώσεις, δημιουργούν ένα σύνθετο και δύσκολα επιλύσιμο περιβαλλοντικό ζήτημα. Η ανακάλυψη και η χρήση κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, που έχουν ως στόχο να είναι αποτελεσματικές, οικονομικές και βιώσιμες, καθώς και να επιτρέπουν την διάθεσή αυτών των αποβλήτων στο περιβάλλον χωρίς δραματικές συνέπειες για τους έμβιους οργανισμούς, αποτελεί στις μέρες μας έναν από τους σημαντικότερους ερευνητικούς τομείς.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα οικολογικό πρόβλημα μεγάλης σημασίας. Το πρόβλημα δεν έχει αντιμετωπιστεί μέχρι στιγμής και οι λύσεις που χρησιμοποιούνται είτε δεν είναι εφικτές είτε δεν είναι βιώσιμες. Επίσης, ποικίλουν, όχι μόνο από χώρα σε χώρα, αλλά και από περιοχή σε περιοχή.

Στην εργασία αυτή, έγινε προσπάθεια για την ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης μεθόδου, που θα μπορεί να δώσει μια λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων. Η μέθοδος αυτή βασίστηκε στην προσρόφηση των φαινολικών ουσιών, που βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα των ελαιουργείων, με χρήση προσροφητικού υλικού. Οι ουσίες αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ευεργετικών τους ιδιοτήτων στην υγεία του ανθρώπου.

1.2 Το ελαιόδεντρο

Το ελαιόδεντρο ευδοκimeί στην περιοχή της Μεσογείου, παράγοντας καρπό ακόμη και κάτω από αντίξοες συνθήκες ξηρασίας, υψηλών θερμοκρασιών και δυνατών ανέμων. Είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τη μακροζωία, την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των Μεσογειακών λαών, υπογραμμίζοντας την ιστορία τους και

την εξέλιξη τους μέσα στους αιώνες, ενώ είναι μεταξύ των παλαιότερων γνωστών καλλιεργήσιμων δέντρων στο κόσμο [8].

Το ελαιόδεντρο (Εικ. 1.1) ανήκει στην οικογένεια Oleaceae, η οποία περιλαμβάνει 24 γένη και περίπου 600 είδη (taxa). Το γένος *Olea* περιλαμβάνει πάνω από 30 είδη, τα οποία εντοπίζονται κυρίως σε εύκρατες, αλλά και σε τροπικές περιοχές. Το πιο κοινό είδος στην Ευρώπη αποτελεί η *Olea europaea*, η οποία εμφανίζει μεγάλο αριθμό ποικιλιών με βάση την ελαιοπεριεκτικότητα, την αντοχή στο ψύχος, το μέγεθος καρπού, τη συγκέντρωση φαινολικών ουσιών στο ελαιόλαδο και τον τρόπο επικονίασης [9].

Η καλλιέργεια της ελιάς ήταν είδη γνωστή από 4800 π.Χ. στην Κύπρο. Η ηλικία του δέντρου μπορεί να εξηγήσει την μεγάλη παραλλακτικότητα μεταξύ των ειδών. Έπειτα από έρευνες διαπιστώθηκε ότι τα είδη που διασταυρώθηκαν κάτω από διαφορετικές κλιματικές συνθήκες, τώρα αποτελούν το είδος της ελιάς. Ακόμη, παρουσιάζεται αξιόλογη γενετική παραλλακτικότητα ανάμεσα σε διαφορετικά φυτά της ίδιας ποικιλίας. Επιπλέον, σε βορειότερες περιοχές συναντάμε ανθεκτικές ποικιλίες ελιάς στους παγετούς, αν και το ξηρό θέρος και οι ήπιοι χειμώνες παρέχουν το ιδανικό κλίμα για την ελιά.

Οι περισσότερες καλλιέργειες ελιάς στην Ευρώπη ανήκουν στο είδος *Olea europaea* L με $2x=46$ χρωμοσώματα. Το είδος *Olea europaea* L απαρτίζεται από πολλές ομάδες και από 2600 ποικιλίες, πολλές από τις οποίες μπορεί να είναι μόνο οικότυποι.

Η *Olea europaea* L δεν φαίνεται να είναι ένα είδος, αλλά μια ομάδα από μορφές, που προήλθαν από μετάλλαξη και υβριδισμό. Τα τροπικά και υποτροπικά Αφροασιατικά είδη, όπως *O. chrysophylla* και *O. excelsa* πιθανώς να έχουν λάβει μέρος στην εξέλιξη του συγκεκριμένου είδους. Συνεπώς, τα είδη αυτά μπορεί να θεωρηθούν ως μέρος της *O. europaea*. Υποείδη ελιάς κατανέμονται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες, καθώς και στην Δυτική Αφρική, την Τανζανία, τα Κανάρια νησιά, τις Αζόρες, την Νότια Αφρική και τον Άγιο Μαυρίκιο. Ακόμη, τα ελαιόδεντρα έχουν εισαχθεί στις Η.Π.Α., Αυστραλία, Νότια Αφρική και τα τελευταία 30 χρόνια στην Κίνα.

Η άγρια ελιά, *O. oleaster*, και η καλλιεργούμενη *O. sativa*, διακρίνονται μεταξύ των ειδών ελιάς της Μεσογείου. Έτσι το είδος *O. oleaster* έχει αγκαθωτούς βλαστούς, μικρά ωοειδή, σχεδόν σφαιρικά φύλλα σε νεαρά φυτά και μικρούς, ελλειψοειδείς, μελανέρυθρους καρπούς με χαμηλή ελαιοπεριεκτικότητα. Η *O. sativa* έχει κυλινδρικούς βλαστούς και μεγάλους ωοειδείς ή ελλειψοειδείς καρπούς με χρώμα πορφυροκυανούν, μελανοερυθρό ή σπανίως λευκό, με υψηλή ελαιοπεριεκτικότητα. Το γένος *O. oleaster* βρίσκεται σε μικρό αριθμό περιοχών.

Σε μερικές περιοχές κατά λάθος εκλαμβάνεται η *O. europaea* ως *oleaster*, διότι διατηρούνται τα φυτά σε νεανικό στάδιο με βόσκηση. Τα φυτά αυτά δεν ανθίζουν. Μπορούν όμως να εισέλθουν στο στάδιο καρποφορίας με κατάλληλες καλλιεργητικές φροντίδες. Το καλλιεργούμενο είδος ελιάς είναι το *Olea europaea* L, το οποίο ανήκει στην οικογένεια *Oleaceae*. Η οικογένεια *Oleaceae* περιλαμβάνει περισσότερα από 25 γένη. Το είδος *Olea. europaea* L περιλαμβάνει τρία υποείδη, το *Euromediterranea*, το *Laperrini* και το *Guspidata* και κάθε υποείδος διάφορες ποικιλίες [10].

Το δέντρο της ελιάς είναι φυτό υποτροπικό, αειθαλές, το ύψος του μπορεί να φθάσει στα 15-20m και ο χρόνος ζωής του κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες έτη. Στην Ελλάδα, οι καλύτερες περιοχές για την καλλιέργεια της ελιάς είναι εκείνες που παρουσιάζουν μέση ετήσια θερμοκρασία μεταξύ 15-20°C. Σε περιοχές, όπου η θερμοκρασία κατεβαίνει συχνά το χειμώνα και για πολύ καιρό κάτω από τους -7 °C και το καλοκαίρι ξεπερνά τους 40 °C, η καλλιέργεια της ελιάς είναι προβληματική ή τουλάχιστον ασύμφορη.

Η ελιά ευδοκμεί στο μεγαλύτερο μέρος τις Ελλάδας και μέχρι υψόμετρο 800-1000m, εφόσον η έκθεση της περιοχής το επιτρέπει. Γενικά, το ελληνικό κλίμα ευνοεί την ανάπτυξη της ελιάς, γιατί είναι ξηρό, θερμό και απαλλαγμένο από νεφώσεις από τη άνοιξη ως το φθινόπωρο. Σχετικά με το έδαφος μπορεί να αναπτυχθεί σε εδάφη σχετικά ξερά και φτωχά, ασβεστώδη, χαλικώδη και πετρώδη. Τα καταλληλότερα όμως εδάφη για κανονική καρποφορία είναι τα βαθιά αμμοπηλώδη-, που είναι επαρκώς εφοδιασμένα με N, K, P και νερό.



Εικόνα 1.1: Απεικόνιση ελαιόδεντρου [8].

Η μακροζωία του μπορεί να αποδοθεί στην ανθεκτικότητα που εμφανίζει το ξύλο σε προσβολές από εχθρούς και ασθένειες, καθώς και την ικανότητα ανάπτυξης νέας βλάστησης από το ριζικό σύστημα και τον λαιμό. Ο κορμός της είναι λείος, κυλινδρικός και χρώματος σταχτο-πράσινου. Τα φύλλα είναι απλά, λογχοειδή, με υφή δερματώδη, μικρό μίσχο, χρώμα πράσινο στο επάνω μέρος και σταχτιά στην κάτω επιφάνεια. Τα άνθη φέρονται σε βοτρυώδεις ταξιανθίες στις μασχάλες αντίθετων φύλλων και σε βλαστούς της προηγούμενης βλαστικής περιόδου, αλλά και από λανθάνοντες οφθαλμούς που βρίσκονται σε βλαστούς ηλικίας 1-2 ετών. Οι οφθαλμοί είναι μικροί και δύσκολα μπορούν να διακριθούν οι ξυλοφόροι από τους μικτούς.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου συγκεντρώνεται στην λεκάνη της Μεσογείου. Στις μέρες μας είναι η πρώτη σε σπουδαιότητα δενδρώδης καλλιέργεια στη χώρα μας, αφού καταλαμβάνει σε έκταση το 15% περίπου της καλλιεργούμενης γης και το 75% των εκτάσεων που είναι φυτεμένες με δέντρα. Η ετήσια παραγωγή ελαιοκάρπου ανά δέντρο ελιάς κυμαίνεται από 15 έως 40 kg. Με την καλλιέργεια της ελιάς απασχολείται περίπου το 1/3 του αγροτικού πληθυσμού της χώρας, ενώ σε πολλές περιοχές το ελαιόλαδο αποτελεί το αποκλειστικό εισόδημα των αγροτών. Στην Κρήτη η ελιά καλλιεργείται στο 61.2% της συνολικά καλλιεργούμενης έκτασης, ενώ στη Μακεδονία μόλις στο 2-3%. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται πάνω από 132 εκατομμύρια δέντρα, τα οποία παράγουν περίπου 350.000 τόνους ελαιολάδου ετησίως, εκ των οποίων 82% είναι έξτρα παρθένο.

Η σημασία της καλλιέργειας της ελιάς είναι σημαντική σε παγκόσμιο επίπεδο, γιατί ελιά μπορεί να ευδοκιμήσει σε εδάφη που δεν είναι κατάλληλα για άλλες καλλιέργειες. Η σημασία ειδικά του ελαιόλαδου στην ανάπτυξη του εμπορίου και στον πλούτο των αρχαίων ελληνικών πόλεων ήταν τεράστια. Γενικότερα, η καλλιέργεια της ελιάς σε όλη την υφήλιο καλύπτει έκταση 100 εκατομμυρίων

στρεμμάτων και ο αριθμός των ελαιοδέντρων ανέρχεται σε 800 εκατομμύρια. Η καλλιέργεια της ελιάς έχει σήμερα επεκταθεί και σε άλλες χώρες τις υφηλίου όπως την Αργεντινή, Χιλή, Μεξικό, Περού, Ν. Αφρική, Αυστραλία, ΗΠΑ, Ιαπωνία κ.α

Εκτός από το ελαιόλαδο και τις επιτραπέζιες ελιές, στα προϊόντα της ελαιοκαλλιέργειας πρέπει να προστεθεί και το πυρηνέλαιο που προορίζεται για βιομηχανική χρήση. Επίσης, οικονομική σημασία έχουν και κάποια υποπροϊόντα της ελιάς όπως το ξύλο και ο πυρήνας, που χρησιμοποιούνται ως καύσιμη ύλη [10]. Με τα προϊόντα της αυτά, η ελιά συμμετέχει κάθε χρόνο κατά 2% στα συνολικά εθνικά έσοδα και κατά 15% στο εθνικό αγροτικό εισόδημα. Το ελαιόλαδο, χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα σαν βασικό στοιχείο της μεσογειακής διατροφής, αφού αποτελεί μία πλούσια πηγή ενέργειας (αποδίδει 9.3 Kcal/gr), αλλά και σαν φάρμακο, αφού είναι γνωστές οι ευεργετικές ιδιότητες του στην υγεία του ανθρώπου. Ακόμα, μπορούμε να πούμε ότι έχουμε ιδανική σχέση κορεσμένων και μονοακορέστων λιπαρών οξέων, καλή σχέση μεταξύ βιταμίνης E και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, μεγάλη περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικές ουσίες, μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες που βοηθούν τον ανθρώπινο μεταβολισμό και υψηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ (σε ποσοστό 10%), η οποία καλύπτει τις απαιτήσεις του οργανισμού σε λιπαρά οξέα [11].

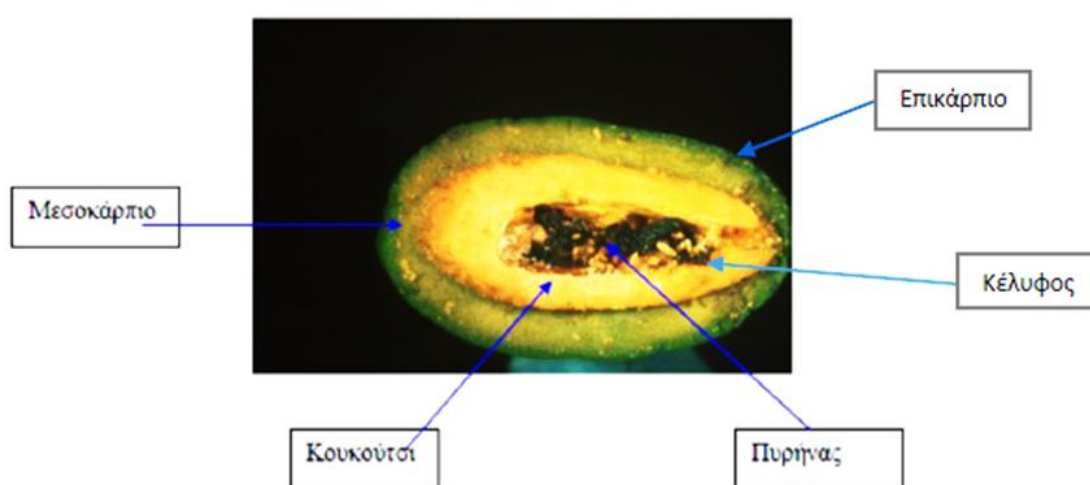
1.3 Ο ελαιοκαρπός

Ο ελαιοκαρπός είναι σαρκώδης δρύπη και αποτελείται από το ενδοκάρπιο και το περικάρπιο (Εικ.1.2). Το περικάρπιο αποτελείται από δύο τμήματα, την επιδερμίδα (επικάρπιο) και το μεσοκάρπιο και αντιστοιχεί στο 65-83% του νωπού βάρους του καρπού. Κατά την ωρίμανση του καρπού, η επιδερμίδα μετατρέπεται από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο μαύρο χρώμα. Το ενδοκάρπιο αντιστοιχεί στο 18-22% του συνολικού βάρους του καρπού και περιέχει το ενδοσπέρμιο [12].

Η μέση χημική σύσταση του ελαιοκαρπού είναι 50% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες και 1.6% πρωτεΐνες. Ακόμη, περιέχονται και άλλα σημαντικά συστατικά όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές, πολυφαινόλες και ανόργανα

συστατικά. Κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου, πολλά από τα παραπάνω συστατικά συναντώνται στα απόβλητα [11].

Το βάρος του καρπού αυξάνεται τον Οκτώβριο με αρχές Νοεμβρίου, όπου αρχίζει να χάνεται η υγρασία και να αυξάνεται η ελαιοπεριεκτικότητα του. Η ανθοφορία πραγματοποιείται την άνοιξη, ενώ η ωρίμανση του καρπού ποικίλει ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, την ηλικία του δέντρου, την ποικιλία και τη διαθεσιμότητα σε νερό και φως, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία. Το 96-98% του ελαιολάδου, συγκεντρώνεται στο μεσοκάρπιο [12].



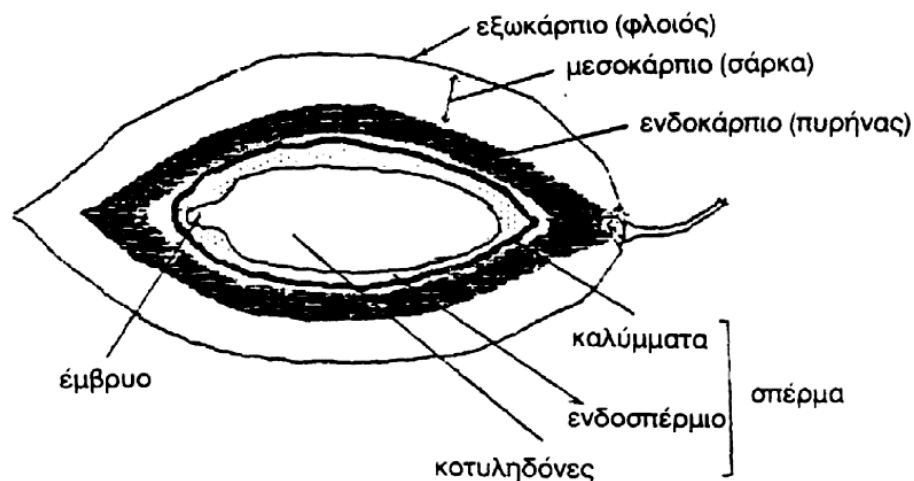
Εικόνα 1.2: Διαγραμματική απεικόνιση του καρπού της ελιάς [12].

Πίνακας 1.1: Βασικά συστατικά που περιέχονται στα επιμέρους τμήματα του καρπού.

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

Ο καρπός της ελιάς, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 1.3), αποτελείται από τα εξής τμήματα [13]:

- το **εξωκάρπιο** ή **φλοιό**, που αποτελείται από μια σειρά επιδερμικών κυττάρων,
- το **μεσοκάρπιο** ή **σάρκα**, που αποτελεί το εδώδιμο μέρος και το μέρος που γίνεται η ελαιογένεση, και
- το **ενδοκάρπιο** ή **πυρήνα**, που αποτελείται από λιθώδη κύτταρα. Μέσα στο ενδοκάρπιο υπάρχει το σπέρμα.



Εικόνα 1.3: Μορφολογία καρπού ελιάς [14].

Η μέση σύνθεση του ελαιοκάρπου διαφέρει εντός ορίων, επηρεαζόμενη από διάφορους παράγοντες όπως, γενετικούς, περιβαλλοντικούς και καλλιεργητικούς. Από τον Ιούνιο έως τον Δεκέμβριο, που είναι και η περίοδο ανάπτυξης του καρπού, συνδυαστικά με την αύξηση του βάρους, συμβαίνουν αλλαγές στη σύσταση του. Για ένα νωπό και ώριμο ελαιοκαρπό, που μόλις έχει αποκοπεί από το ελαιόδεντρο και που δεν έχει ακόμη εισέλθει στο στάδιο της υπερωρίμανσης, η μέση σύσταση του δίνεται από τον Πίνακα 1.2. [14].

Πίνακας 1.2: Μέση σύνθεση της ελαιοζύμης, ώριμης ελαιοποιήσιμης ελιάς [14].

Συστατικά	% επί νωπής βάσεως	% επί ξηρής βάσεως
Υγρασία	50-60	-
Λιπαρές ουσίες	15-30	40-70
Πρωτεΐνες	2-5	5-12
Ολικά σάκχαρα	2-4	5-10
Αναγωγικά σάκχαρα	1-3.5	2.5-9
Κυτταρίνη	3-6	5-10
Τέφρα	1-2	2.5-5

Από το σύνολο των συστατικών της ελαιοζύμης στην ελαιουργία ενδιαφέρει μόνο το έλαιο, που περιέχεται κατά κύριο λόγο στο μεσοκάρπιο. Το έλαιο του επικαρπίου μένει στον ελαιοπυρήνα και αποτελεί στο σύνολό του το πυρηνέλαιο. Η μέση σύνθεση του πυρήνα δίνεται στον Πίνακα 1.3. [11,14].

Πίνακας 1.3: Η μέση σύνθεση του πυρήνα και του αμυγδάλου [11,14].

Συστατικά	% του βάρους του πυρήνα
Υγρασία	9.3
Λιπαρές ουσίες	0.73
Πρωτεΐνες	3.42
Ολικά σάκχαρα	41
Κυτταρίνη	38
Τέφρα	4.16
Άλλα συστατικά	3.39

1.4 Χημική σύσταση ελαιοκαρπού

Τα συστατικά του ελαιοκάρπου, κατά την πορεία της ωρίμανσης, μεταβάλλονται αισθητά. Το χρώμα του από πράσινο, που είναι αρχικά, μεταβάλλεται σε πορφυρό ή μαύρο, εξαιτίας της αλλαγής των χρωστικών. Ο πράσινος καρπός περιέχει χλωροφύλλες, ο φυσικά ώριμος περιέχει τουλάχιστον έξι ανθοκυάνες, ενώ ο μαύρος περιέχει μελανίνες, οι οποίες σχηματίζονται από την οξειδωση των

φαινολικών ουσιών. Αναλυτικότερα, το κυριότερο συστατικό του καρπού της ελιάς είναι το ελαιόλαδο. Το ελαιόλαδο, όπως, γνωρίζουμε είναι το βασικό συστατικό του περικαρπίου μετά το νερό. Με διάφορες διακυμάνσεις η κατανομή του ελαίου στον ελαιοκαρπό είναι: 96-98% στο περικάρπιο και 2-4% στο ενδοκάρπιο [15]. Επιπλέον εκτός από το έλαιο και το νερό όπως αναφέραμε σε προηγούμενη παράγραφο, περιέχονται στον ελαιοκαρπό και άλλα συστατικά, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιγνίνη, πηκτίνες, οργανικά οξέα, ταννίνες, χρωστικές, η ελευρωπαΐνη, βιταμίνες, ανόργανα άλατα, τα οποία και περιγράφονται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Τα κυριότερα συστατικά του ελαιοκάρπου είναι τα εξής:

✓ **Νερό:**

Το νερό είναι ένα από τα κύρια συστατικά του ελαιοκάρπου και αντιπροσωπεύει το 70 % περίπου του νωπού βάρους. Η ποσότητα του νερού, στο νωπό ελαιοκαρπό, έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί επηρεάζει σημαντικά το σχήμα, που τελικά παίρνει αυτός. Έτσι το σχήμα του καρπού είναι κανονικό, όταν τα κύτταρα βρίσκονται σε πλήρη σπαργή και συρρικνώνεται όταν το ποσοστό του νερού είναι λιγότερο από το κανονικό.

Μέσα στο νερό του κυτταρικού χυμού βρίσκονται διαλυμένα τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, οι ταννίνες, η ελευρωπαΐνη και άλλα συστατικά. Η ποσότητα του νερού που περιέχεται στον ελαιοκαρπό, εξαρτάται από το στάδιο ανάπτυξης του, την ποικιλία και τις συνθήκες, οι οποίες επικρατούν κατά την ωρίμανση. Πριν αρκετά χρόνια, ο Guess και συνεργάτες του μελέτησαν τη σχέση νερού-λαδιού στον ελαιοκαρπό και διαπίστωσαν ότι όσο αυξάνει η ελαιοπεριεκτικότητα, τόσο ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε νερό.

✓ **Ελαιόλαδο:**

Το ελαιόλαδο καλύπτει το 17-35% του βάρους της νωπής σάρκας και επηρεάζει, με την παρουσία του, τη συνεκτικότητα της. Τα συστατικά του ελαιολάδου χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- στα **ασαπωνοποιήτα**, όπως είναι οι υδρογονάνθρακες και οι λιπαρές αλκοόλες, και
- στα **σαπωνοποιήσιμα**, όπως είναι τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφατίδια.

Στο παρθένο ελαιόλαδο τα ασαπωνοποιήτα συστατικά κυμαίνονται από 0.5-1.5%, ενώ στο πυρηνέλαιο, που ως γνωστό παραλαμβάνεται με διαλύτη, φθάνει το 2.5%.

✓ **Σάκχαρα και πολυσακχαρίτες:**

Στον καρπό της ελιάς υπάρχουν απλά σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η μανόζη, η γαλακτόζη και η σακχαρόζη, και πολυσακχαρίτες, μεταξύ των οποίων, η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και τα κόμια. Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν το 3-6% της ελαιομάζας και είναι αδιάλυτοι στο νερό.

✓ **Φαινολικά συστατικά:**

Οι φυτικές φαινόλες παρουσιάζουν ετερογένεια ως προς τη διαλυτότητα τους, αφού μερικές είναι διαλυτές μόνο σε οργανικούς διαλύτες, μερικές είναι υδατοδιαλυτές, ενώ άλλες είναι ισχυρά αδιάλυτα ισομερή. Όλα τα φαινολικά συστατικά έχουν ένα αρωματικό δακτύλιο, ο οποίος φέρει τουλάχιστον μια υδροξυλική ομάδα συνδεδεμένη με άνθρακα του πυρήνα ή δραστικά παράγωγα, όπως καρβοξυλικές ή μεθοξυλικές ομάδες (-O-CH₃), καθώς επίσης και άλλες δομές μη αρωματικού δακτυλίου.

✓ **Φλαβονοειδή:**

Αποτελούν μια από τις μεγαλύτερες κλάσεις των φυτικών φαινολικών παραγώγων. Έχει αναφερθεί η παρουσία φλαβονοειδών, όπως η λουτεολίνη, η απιγενίνη και η ρουτίνη.

✓ **Ελευρωπαΐνη:**

Η ουσία ελευρωπαΐνη είναι μια πολυφαινόλη και συναντάται σε σημαντικό ποσοστό στον ελαιοκαρπό. Είναι το συστατικό του καρπού στο οποίο, οφείλεται η πικρή του γεύση. Στα προϊόντα οξείδωσης της ελευρωπαΐνης, οφείλεται το μαύρο χρώμα των ελιών. Γενικά όμως θα λέγαμε ότι η ελευρωπαΐνη ως αδιάλυτη στο ελαιόλαδο, δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα για τον ελαιοποίησιμο καρπό, αφού το μεγαλύτερο μέρος της απομακρύνεται με τα υγρά απόβλητα.

✓ **Πρωτεΐνες:**

Ο ελαιοκαρπός περιέχει πρωτεΐνες, σε μια συγκέντρωση 1.5-3%. Η περιεκτικότητα αυτή εξαρτάται από το στάδιο ωριμότητας και την ποικιλία. Στον ελαιοπυρήνα η ποσότητα σε πρωτεΐνες είναι κάπως μεγαλύτερη και κυμαίνεται από

2-5%. Στις πρωτεΐνες, του ελαιοκάρπου, περιέχονται σχεδόν όλα τα αμινοξέα που συναντώνται στους άλλους φυτικούς ιστούς.

✓ **Πηκτίνες:**

Οι πηκτίνες, και ιδιαίτερα η ουσία πρωτοπηκτίνη, ευθύνονται για τη συνεκτικότητα της σάρκας. Η περιεκτικότητα της σάρκας του ελαιοκάρπου σε πηκτίνες ανέρχεται σε 1.5%.

✓ **Οργανικά οξέα:**

Συναντώνται διάσπαρτα σε μικρές ποσότητες στην σάρκα του ελαιοκάρπου, όπου εξασφαλίζεται ομοιογενές pH, του οποίου οι τιμές κυμαίνονται από 4.5-5. Τα πιο σημαντικά είναι το κιτρικό οξύ και το οξαλικό οξύ.

✓ **Χρωστικές ουσίες:**

Οι χρωστικές ουσίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις λιποδιαλυτές (χλωροφύλλη, α και β-καροτένια) και τις υδατοδιαλυτές (ανθοκυάνες).

✓ **Ταννίνες:**

Στις ταννίνες, που απαντούν σε ποσοστό 1.5-2% επί του νωπού βάρους της ελαιομάζας, οφείλεται η στυφή γεύση του φρέσκου ελαιοκάρπου.

✓ **Βιταμίνες:**

Οι βιταμίνες που υπάρχουν στον ελαιοκαρπό είναι η Θειαμίνη, Ριβοφλαβίνη, Νιασίνη, Ασκορβικό οξύ.

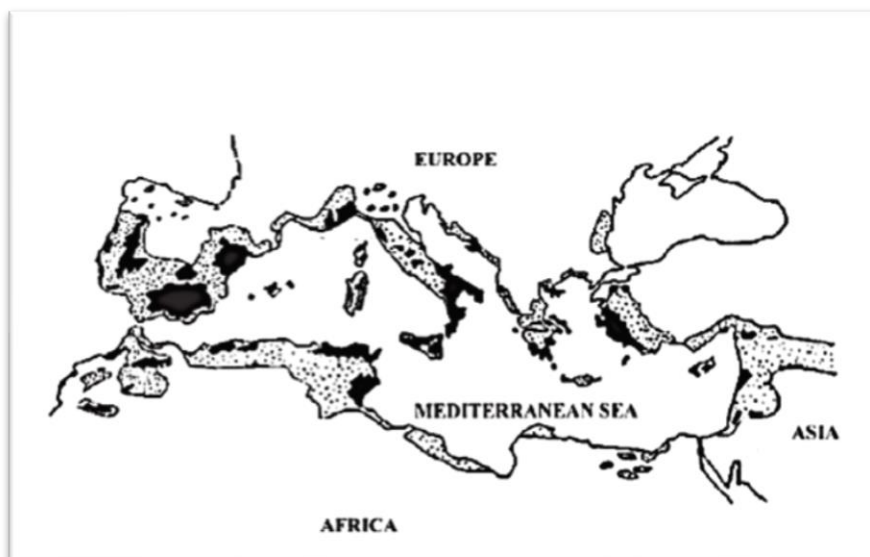
✓ **Ανόργανα άλατα:**

Τα ανόργανα άλατα που υπάρχουν μέσα στον ελαιοκαρπό είναι τα εξής: Ca, P, Fe, Na, K.

Κεφάλαιο 2

2.1 Παγκόσμια και εγχώρια παραγωγή ελαιολάδου

Η παραγωγή ελαιολάδου αποτελεί ένα σημαντικό τομέα της γεωργίας, ειδικότερα για τις Μεσογειακές χώρες, οι οποίες παράγουν το 95% της παγκόσμιας παραγωγής όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο[7] (Εικ.2.1). Στον Ελληνικό χώρο εκτιμάται ότι υπάρχουν πάνω από 7.350.000 στρέμματα ελαιώνων, τα οποία καλύπτονται με πάνω από 117.000.000 δέντρα, προς παραγωγή ελαιολάδου. Εκτιμάται ότι η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου και επιτραπέζιας ελιάς είναι περίπου $2.5 \cdot 10^6$ τόνοι, ενώ η μέση παραγωγή κυμαίνεται περίπου στους 430.000 τόνους, η οποία μας καθιστά ως την τρίτη μεγαλύτερη ελαιοπαραγωγική χώρα στον κόσμο [16] (Εικ. 2.1).



Εικόνα 2.1: Περιοχές που παράγουν ελαιολάδο στη λεκάνη της Μεσογείου. Σκιασμένες περιοχές: υψηλή παραγωγικότητα, διάστικτες περιοχές: χαμηλή παραγωγικότητα [17].

Πίνακας 2.1: Κυριότερες χώρες παραγωγής ελαιόλαδου (1000 τόνοι) [18].

Χώρα	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15
Αλγερία	61.5	26.5	67.0	39.5	66.0	44.0	69.5
Μαρόκο	85.0	140.0	130.0	120.0	100.0	130.0	120.0
Συρία	130.0	150.0	180.0	198.0	175.0	180.0	105.0
Τυνησία	160.0	150.0	120.0	182.00	220.0	70.0	340.0
Τουρκία	130.0	147.0	160.0	191.0	195.0	135.0	170.0
Ισπανία	1030.0	1401.5	1391.9	1615.0	618.2	1781.5	841.2
Ελλάδα	305.0	320.0	301.0	294.6	357.9	132.0	300.0
Ιταλία	540.0	430.0	440.0	399.2	415.5	463.7	222.0
Πορτογαλία	53.4	62.5	62.9	76.2	59.2	91.6	61.0

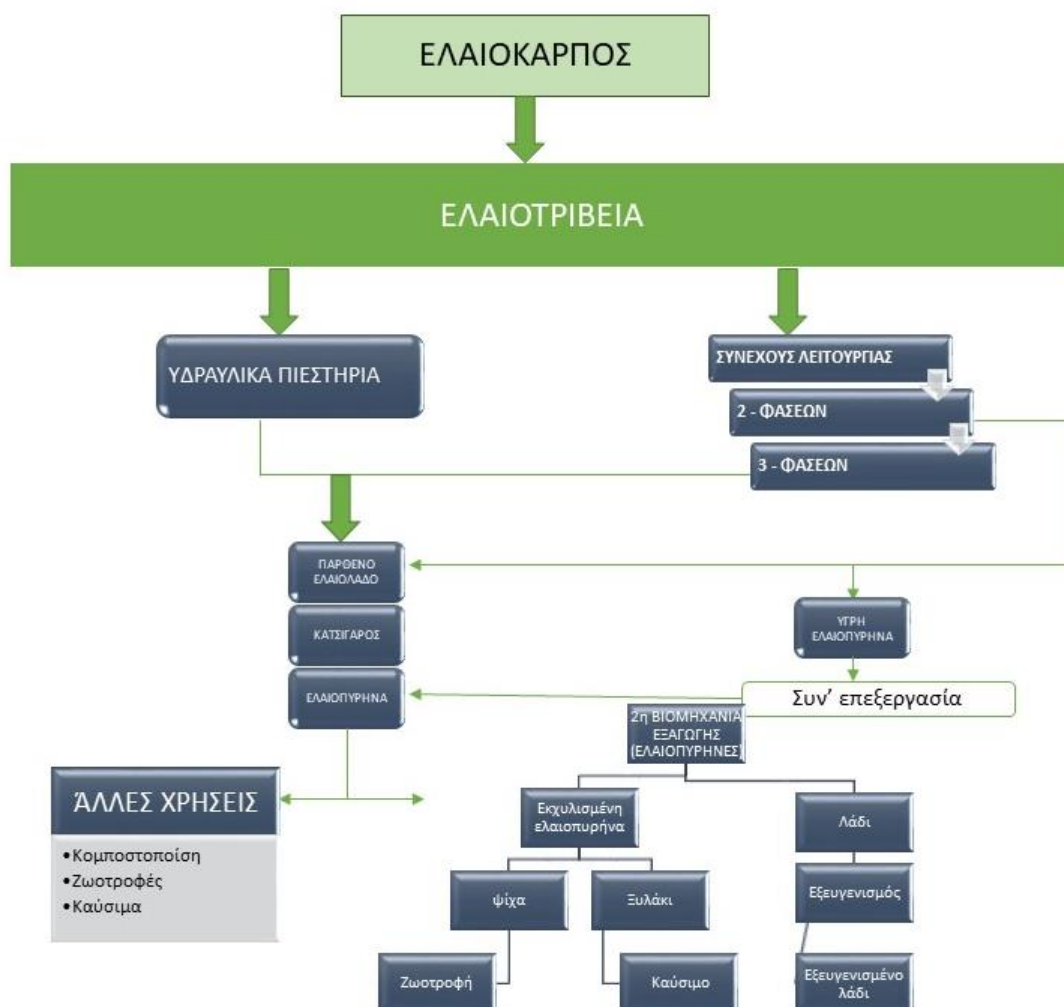
Όσον αφορά την εξαγωγή ελαιόλαδου την πρωτιά κατέχει και πάλι η ευρωπαϊκή ένωση με την συνολική ποσότητα εξαγωγών για τη χρονιά 2014/2015 να φτάνει τους 504.000 τόνους, ενώ η συνολική ποσότητα ελαιόλαδου που εξήχθη παγκοσμίως ανέρχεται στους 861.500 τόνους. Πιο συγκεκριμένα, η Ισπανία εξήγαγε για το ίδιο έτος 225.000 τόνους, ενώ η Ιταλία 208.000.

Σημαντικά ποσά ελαιόλαδου φαίνεται να εξάγει ωστόσο και η Τυνησία, η οποία το 2014/2015 έφτασε τη μέγιστη για τα δεδομένα της ποσότητα εξαγωγών (303.000 τόνοι) [18]. Σε εθνικό επίπεδο, αν και η ελαιοκαλλιέργεια φαίνεται να ευδοκίμει σε αρκετές περιοχές της Ελλάδος, η Κρήτη και η Πελοπόννησος μοιράζονται το 75% της συνολικής ελληνικής παραγωγής, ενώ ακολουθούν τα Ιόνια νησιά, η Στερεά Ελλάδα και το Βόρειο Αιγαίο.

2.2 Βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής

Τα ελαιουργικά συγκροτήματα που υπάρχουν κατατάσσονται σε συστήματα που δίνουν ελαιοπυρήνα με μικρό και με μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα κλασικού τύπου ελαιουργεία-πιεστήρια, ενώ στην δεύτερη ανήκουν τα φυγοκεντρικά.

Στα κλασικού τύπου ελαιουργεία (πιεστήρια), ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη γίνεται με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης. Με την πίεση αυτή διαχωρίζεται η χυμώδης φάση (ελαιόλαδο-νερό) από την ελαιοπυρήνα. Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιολάδου από το νερό και τις ξένες ύλες γίνεται με φυγοκέντριση σε κάθετο διαχωριστήρα. Τα ελαιουργεία αυτά χρησιμοποιούν ξεπερασμένες τεχνολογίες και πλέον αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό των ελαιουργείων. Σχηματικά, τα στάδια επεξεργασίας αλλά και οι φάσεις αποβλήτων (ελαιοπυρήνα, υγρά απόβλητα ή απόνερα) και προϊόντων φαίνονται στο Σχ. 2.1. Στο Σχ. 2.1 δίνεται μια συνοπτική παρουσίαση της διεργασίας παραγωγής του ελαιολάδου, οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής και τα παραγόμενα προϊόντα, υποπροϊόντα και απόβλητα, με τις κυριότερες χρήσεις τους [19].



Σχήμα 2.1: Συνοπτική παρουσίαση βιομηχανίας ελαιολάδου [19].

Όσο αφορά στα φυγοκεντρικά ελαιουργεία, η λειτουργία τους βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους των συστατικών της ελαιοζύμης (ελαιόλαδο, νερό και ελαιοπυρήνας). Τα ελαιουργεία αυτού του τύπου είναι τα πλέον διαδεδομένα και σύγχρονα. Χωρίζονται σε δύο και τριών φάσεων, με μόνη λειτουργική διαφορά ότι σε αυτά των δύο φάσεων δεν προστίθεται νερό για την αραίωση της ελαιοζύμης, πριν το πέρασμα της από τον φυγοκεντρίτη. Το γεγονός αυτό καθιστά τα ελαιουργεία δύο φάσεων ως πιο οικολογικά, αφού έχουν μειωμένες ανάγκες νερού για την λειτουργία τους και συνεπώς μειωμένες ποσότητες υγρών αποβλήτων.

Ως αποτέλεσμα, τα συστήματα δύο φάσεων έχουν ως κύριο απόβλητο τη λεγόμενη διφασική ελαιοπυρήνα, ενώ τα συστήματα τριών φάσεων έχουν ως απόβλητα ελαιοπυρήνα και τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου.

2.3 Στάδια επεξεργασίας ελαιοκαρπού στο ελαιοτριβείο

Με πρώτη ύλη τον ελαιοκαρπό, η μεταποίηση λαμβάνει χώρα στα ελαιοτριβεία. Η παραγωγή του ελαιολάδου βασίζεται στην ίδια αρχή, δηλαδή στην παραλαβή του έπειτα από έκθλιψη των καρπών με μηχανικά μέσα. Όπως αναφέραμε, στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία χρησιμοποιούνται κυρίως τα υδραυλικά πιεστήρια, ενώ στα σύγχρονα ελαιοτριβεία χρησιμοποιούνται τα φυγοκεντρικά ελαιουργικά συγκροτήματα τριών ή δύο φάσεων.

Η όλη διαδικασία ξεκινάει με τη συγκομιδή της ελιάς, συνεχίζεται με τα στάδια της άλεσης, μάλαξης και διαχωρισμού και λαμβάνονται τα ακόλουθα προϊόντα [19]:

- **Ελαιόλαδο.**
- **Υγρά απόβλητα**, κασίγαρος ή απόνερα, αποτελούμενα από τα φυτικά υγρά του ελαιοκάρπου και του προστιθέμενου νερού κατά τις διεργασίες άλεσης, μάλαξης και έκθλιψης του ελαιοκάρπου. Τα υγρά απόβλητα έχουν πολύ υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Ανάλογα με τη μέθοδο διαχωρισμού, που εφαρμόζεται για την εξαγωγή του ελαιολάδου, παράγονται υγρά απόβλητα διαφορετικών ποσοτήτων και διαφορετικής σύστασης.

- **Στερεά απόβλητα** (Ελαιοπυρήνα), που περιέχουν την σάρκα, το κουκούτσι και το περίβλημα του καρπού, με ποσοστό υγρασίας 45-50% και με περιεκτικότητα 3-7% σε λιπαρές ύλες. Παράγεται στα ελαιοτριβεία που εφαρμόζουν την τριφασική μέθοδο ελαιοποίησης. Ο ελαιοπυρήνας δύναται να χρησιμοποιηθεί για:
 - Δεύτερη εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου από, τα πυρηνε-λαιουργεία, για την παραγωγή πυρηνελαίου.
 - Ζωοτροφή.
 - Στερεό καύσιμο.
 - Κομποστοποίηση.
- **Υγρή ελαιοπυρήνα**, που προκύπτει όταν εφαρμόζεται η μέθοδος διαχωρισμού 2-φάσεων. Αποτελείται αποκλειστικά από τα συστατικά του ελαιοκάρπου (σάρκα, κουκούτσι, περίβλημα, φυτικά υγρά) πλην του ελαιολάδου. Εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας της υγρής ελαιοπυρήνας σε υγρασία (65-70%) και σάκχαρα, τα συμβατικά πυρηνελαιουργεία δεν μπορούν να επεξεργαστούν την αμιγώς διφασική ελαιοπυρήνα.
- **Ξυλάκι**, το οποίο είναι αποτέλεσμα διαχωρισμού του κουκουτσιού από την ψίχα της ελαιοπυρήνας, και αποτελεί εξαιρετικό καύσιμο με υψηλή θερμογόνο δύναμη.
- **Πέτρες και φύλλα**, που προκύπτουν από την πλύση του ελαιοκάρπου μετά την συγκομιδή του. Δύναται να διατεθούν εκ νέου στο έδαφος ως οργανικό λίπασμα ή να διατεθούν για κομποστοποίηση.

Παρακάτω διακρίνονται οι οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στα ΥΑΕ. Οι ενώσεις αυτές χωρίζονται στις άμεσα διασπώμενες (αμινοξέα, σάκχαρα, οργανικά οξέα, υδατάνθρακες), σε βιοαποδομήσιμα πολυμερή (πρωτεΐνες, ημικυτταρίνες) και σε δύσκολα διασπώμενα συστατικά (λιπίδια και φαινολικές ενώσεις), τα οποία αν και περιέχονται σε μικρά ποσά ευθύνονται για την δυσκολία στην διαχείριση των ΥΑΕ (Πιν. 2.2). Για παράδειγμα, οι φαινολικές ενώσεις είναι αντιοξειδωτικές ουσίες και η παρουσία τους εμποδίζει τη διάσπαση των λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα να δημιουργούν προβλήματα τοξικότητας στα κατώτερα έμβια όντα, στα φυτά κατά το διάστημα της βλαστητικής δραστηριότητας, καθώς και στους υδρόβιους ζωικούς οργανισμούς [20,21]. Από ποσοτικής απόψεως το σημαντικότερο μέρος του

οργανικού κλάσματος καταλαμβάνουν τα σάκχαρα, ενώ από ποιοτικής απόψεως οι πολυφαινόλες και οι λιπαρές ουσίες.

Πίνακας 2.2: Σύσταση του οργανικού κλάσματος των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων [20].

Συστατικό	Εύρος τιμών	Κύρια Συστατικά
Νερό (%)	83-92	
Λίπη ($kg\ m^{-3}$)	0,3-10	
Αζωτούχες ενώσεις ($kg\ m^{-3}$)	12-24	Γλουταμίνη, Γλυσίνη, Αργινίνη, Ιστιδίνη, Προλίνη, Τυροσίνη, Φαινυλαλανίνη, Λυσίνη, Μθειονίνη, Γλουκοζαμίνη κ.ά.
Σάκχαρα ($kg\ m^{-3}$)	20-80	Ραφινόζη, Μανόζη, Σακχαρόζη, Γλυκόζη, Αραβινόζη, Ραμνόζη, Γαλακτόζη, Ξυλόζη
Οργανικά οξέα μη φαινολικά ($kg\ m^{-3}$)	5-15	Οξικό, Ηλεκτρικό, Κιτρικό, Γλυκερινικό, Φουμαρικό, Γαλακτικό, Μηλικό, Μηλονικό, Οξαλικό, Ταρταρικό, Τρυγικό
Πολυαλκοόλες ($kg\ m^{-3}$)	5-15	Γλυκαρίνη, Μανιτόλη
Πηκτίνες, Ταννίνες ($kg\ m^{-3}$)	4-15	
Φαινολικές ενώσεις ($kg\ m^{-3}$)	3-8	Φλαβονοειδή παράγωγα: Απεγινίνη, Λουτεολίνη, Κερσετίνη Φαινόλες: Καφεϊκό, Κινναμικό, 2,6-διυδροξυβενζοϊκό, π-υδροξυβενζοϊκό, Συρινγγικό, Φερουλικό, π-κουμαρικό, Βανιλλικό, Βερατρικό, Πρωτοκατεχικό, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη, Πυροκατεχικό. Ανθοκυάνες: Κυανιδίνη, Παιονιδίνη, Δελφινιδίνη, Ελαυροπαΐνη, Βερμπασκοσίδη.

Κατά μέσο όρο η επεξεργασία 1000 kg ελαιοκάρπου αποδίδει 200 kg ελαίου, και ανάλογα με την περίπτωση και τη μέθοδο διαχωρισμού, τις ακόλουθες εκροές:

- **Υδραυλικά πιεστήρια:** 400 kg ελαιοπυρήνα, με ποσοστό υγρασίας 35%, και 400 kg υγρά απόβλητα.
- **Φυγοκεντρικά ελαιουργεία 3-φάσεων:** 500 kg ελαιοπυρήνα, με 45-50% περιεκτικότητα σε υγρασία, και 600 kg κασίγαρο.
- **Φυγοκεντρικά ελαιουργεία 2-φάσεων:** 800 kg υγρής ελαιοπυρήνα, με ποσοστό υγρασίας μεγαλύτερο του 60% [11].

2.4 Περιγραφή και βασικές λειτουργίες της εξαγωγής ελαιολάδου

Στον Πίνακα 2.3 απεικονίζεται η γενική διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου σε ένα ελαιοτριβείο. Οι βασικές λειτουργίες και παραλλαγές περιγράφονται παρακάτω.

Πίνακας 2.3: Συνοπτική παρουσίαση της λειτουργίας των ελαιοτριβείων [11,19].

Χώρος	Διεργασίες	Εξοπλισμός	Εκροή
Παραλαβή ελαιοκαρπού	Εκφόρτωση	Χοάνες, Ιμάντες	Φύλλα, κλαδιά, νερό πλύσης
	Αποφύλλωση	Κοσκίνισμα	
	Έλεγχος	Ζύγισμα, μετρήσεις	
	Αποθήκευση	Χοάνες	
	Πλύσιμο	Σύστημα έκπλυσης	
Άλεση ελαιοκαρπού	Άλεση	Κωνικός μύλος, Σφαιρόμυλοι, Συνδυασμένα συστήματα	
Μάλαξη ελαιοζύμης	Μάλαξη	Μαλακτήρας	Ελαιόλαδο, Κασίγαρος, ελαιοπυρήνα
	Έκθλιψη	Πιεστήρια, Decanter 3-φάσεων, Decanter 2-φάσεων	
Διάγωση ελαιολάδου	Διάγωση	Κάθετος φυγοκεντρικός διαχωριστήρας	
Αποθήκευση	Αποθήκευση	Ανοξείδωτα δοχεία	-
Εμφιάλωση	Εμφιάλωση	Γραμμή εμφιάλωσης	Εμφιαλωμένο ελαιόλαδο

2.5 Ωριμότητα και συγκομιδή του ελαιοκαρπού

Η συγκομιδή του ελαιοκαρπού κατά το πλείστων πρέπει να πραγματοποιείται στο βέλτιστο στάδιο ωρίμανσής του, ώστε να επιτυγχάνεται παραγωγή ελαιολάδου υψηλής ποιότητας με την υψηλότερη δυνατή ελαιοπεριεκτικότητα. Το στάδιο αυτό είναι γνωστό ως στάδιο βιομηχανικής ωρίμανσης. Κριτήρια για την εκτίμηση του βέλτιστου σταδίου της ωρίμανσης είναι δύσκολο να καθοριστούν.

Συνήθως, οι ελαιοκαλλιεργητές κρίνουν με βάση την εμπειρία, η οποία βασίζεται κυρίως στην αλλαγή του χρώματος του ελαιοκάρπου από πρασινοκίτρινο σε μελανοϊώδες [22]. Μερικές φορές υπεισέρχονται ωστόσο και άλλοι παράγοντες, όπως τα καιρικά φαινόμενα, η εξασφάλιση του αναγκαίου εργατικού δυναμικού κ.ά., που μεταβάλλουν το χρόνο της συγκομιδής του.

Η συγκομιδή γίνεται είτε με τα χέρια είτε με την χρήση μηχανικών μέσων (ραβδιά, ειδικά μηχανήματα), ώστε να μην υποστεί βλάβη ο καρπός. Η συγκομιδή του καρπού απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να περιοριστούν στο ελάχιστο δυνατό οι τραυματισμοί του και απαιτείται επαρκής αερισμός. Αλλιώς παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Προτεινόμενη λύση είναι τα ανοιχτά πλαστικά κιβώτια που επιτρέπουν την ελεύθερη διακίνηση του αέρα. Ο καρπός είναι καλό να υποστεί την επεξεργασία άμεσα, προκειμένου να περιοριστεί η αλλοίωση του [23]. Η μικρή δυναμικότητα πολλών ελαιοτριβείων σε συνδυασμό με την αυξημένη παραγωγή καθιστά συχνά αδύνατη την άμεση επεξεργασία, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η αποθήκευσή του για ορισμένες ημέρες. Η αποθήκευση αυτή πρέπει να γίνεται σε συνθήκες που να καθιστούν δύνατη την έναρξη αλλοιώσεων εξαιτίας χημικών και βιοχημικών δράσεων.

Πρόσφατες μελέτες συσχετίζουν την ωριμότητα του καρπού με την περιεκτικότητά του ελαιολάδου σε συστατικά που καθορίζουν την ποιότητά του, όπως σε πολικές φαινόλες και πτητικές ενώσεις που συνεισφέρουν στο άρωμά του [24].

2.6 Διεργασίες παραλαβής και προετοιμασίας του ελαιοκαρπού στις μονάδες επεξεργασίας

Οι διεργασίες που θα περιγράψουμε στην συνέχεια, είναι παρόμοιες για όλα τα ελαιοτριβεία ανεξάρτητα από τον τύπο εξαγωγής του ελαιολάδου και διαφοροποιούνται μόνο στο βαθμό αυτοματοποίησης, με τον οποίο πραγματοποιούνται.

2.6.1 Εκφόρτωση-Παραλαβή ελαιοκαρπού

Ο καρπός παραμένει προσωρινά στη χοάνη παραλαβής ελαιοκαρπού, ώσπου να οδηγηθεί στο αποφυλλωτήριο με τη βοήθεια μεταφορικής ταινίας ή αναβατορίου με ατέρμονα κοχλία. Στην παρακάτω Εικ. 2.2 βλέπουμε την χοάνη παραλαβής και μεταφορική ταινία μεταφοράς ελαιοκάρπου.



Εικόνα 2.2: Χοάνη παραλαβής και ταινία μεταφοράς του ελαιοκαρπού [25].

2.6.2 Αποφύλλωση

Αρχικά, η επεξεργασία ξεκινάει με την απομάκρυνση των φύλλων (αποφύλλωση) που διέφυγαν από τον καθαρισμό στον ελαιώνα και βρίσκονται μαζί με τον ελαιοκαρπό, και άλλων υλικών. Η απομάκρυνση τους είναι επιβεβλημένη, καθότι η παραμονή τους και η σύνθλιψή τους μαζί με τον ελαιοκαρπό έχει σαν αποτέλεσμα να αποκτά το ελαιόλαδο μια πικρίζουσα γεύση και να εμπλουτίζεται με μεγάλη ποσότητα χλωροφύλλης, η οποία κατά τη διάρκεια της διατήρησής του, παρουσία φωτός, επιδρά αρνητικά στην προστασία της ποιότητας, επιταχύνοντας την οξείδωση του ελαιολάδου. Η αποφύλλωση γίνεται με αυτόματα αποφυλλωτήρια τα οποία απομακρύνουν τα φύλλα με τη διοχέτευση ρεύματος αέρα.

2.6.3 Πλύσιμο

Ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (σκόνη, χώμα, κ.λ.π.). Το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα στο πλυντήριο, το οποίο αποτελεί ένα βασικό επιμέρους μηχάνημα του ελαιουργείου. Πραγματοποιείται με αυτόματα πλυντήρια στα οποία ο ελαιοκαρπός διέρχεται μέσα από ρεύμα νερού, για την απομάκρυνση των ξένων υλών που περιέχονται στον καρπό. Έπειτα, ο καθαρός ελαιοκαρπός ζυγίζεται. Το νερό μπορεί να ανακυκλωθεί μετά από κατακρήμνιση ή διήθηση των στερεών συστατικών του. Απαιτούνται περίπου 100-120 L νερού για την πλύση 1000 kg ελαιοκάρπου.



Εικόνα 2.3: Πλυντήριο [25].

Για τον καλύτερο διαχωρισμό της ελιάς από τις ξένες ύλες χρησιμοποιούνται απορρυπαντικές ύλες και το νερό, το οποίο θερμαίνεται περίπου στους 30-40 °C. Ο διαχωρισμός με αυτόν τον τρόπο πλύσης με νερό και απορρυπαντικό διευκολύνεται και από δύο φυσικές ιδιότητες, το ειδικό βάρος των σωμάτων (τα βαριά κατεβαίνουν στον πυθμένα, τα ελαφρά επιπλέουν) και την προσρόφηση, όπου με το απορρυπαντικό ορισμένα από τα μικρά σωματίδια όπως η σκόνη η άμμος, υπολείμματα φύλλων, μικρά ξύλα, έντομα κλπ. προσκολλώνται στις φυσαλίδες του απορρυπαντικού και έτσι απομακρύνονται ευκολότερα. [19].

2.6.4. Σπάσιμο-Άλεση ελαιοκάρπου

Οποιαδήποτε και αν είναι η μέθοδος εξαγωγής του ελαιολάδου από τον ελαιοκαρπό, τα βασικά στάδια επεξεργασίας του, δηλαδή το σπάσιμο του ελαιοκάρπου και η μάλαξη της ελαιοζύμης, είναι σχεδόν ίδια σε όλα τα ελαιοτριβεία. Το σπάσιμο ή άλεση της ελιάς αποτελεί το πρώτο στάδιο της εξαγωγής του ελαίου. Η άλεση, δηλαδή ο τεμαχισμός του καρπού σε μικρά τεμαχίδια, που σχηματίζουν τη γνωστή ελαιοζύμη, γινόταν με ελαιόμυλους με 3 ή 4 κυλινδρικές μυλόπετρες διαφορετικής διαμέτρου.

Τα τελευταία τριάντα χρόνια, το σπάσιμο (άλεση) γίνεται με μεταλλικούς σπαστήρες που είναι κυρίως σφυρόμυλοι (hammer crushers) ή σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους (toothed crushers) και περιστρέφουν τον καρπό με μεγάλη ταχύτητα μέσα σε ένα διάτρητο τύμπανο. Επειδή ενδέχεται να εμπλουτισθεί το έλαιο με ίχνη μετάλλου που εμφανίζει προ-οξειδωτική δράση, οι σπαστήρες πρέπει να έχουν κατασκευασθεί από ανοξείδωτο χάλυβα [Μπαλατσούρας, 1986].

Πιο συγκεκριμένα, στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία, ο ελαιόμυλος αποτελείται από μία έως τρεις μεγάλες πέτρες κυλινδρικού ή κωνικού σχήματος, οι οποίες είναι από γρανίτη και περιστρέφονται γύρω από έναν ξύλινο ή μεταλλικό άξονα πάνω σε μία, όμοιας σύστασης, σταθερή βάση. Το όλο σύστημα διαθέτει ένα μεταλλικής κατασκευής περίβλημα για τη συγκράτηση του ελαιοκάρπου και της ελαιοζύμης, ενώ με ειδικό μεταλλικό ή ξύλινο εξάρτημα κατευθύνεται ο ελαιοκαρπός κάτω από τις περιστρεφόμενες πέτρες. Η περιστροφή τους γίνεται με αργό ρυθμό, περίπου 12- 15

στροφές ανά λεπτό, και επιτυγχάνεται ταυτόχρονα σπάσιμο του ελαιοκάρπου και μερική μάλαξη της ελαιοζύμης [14].



Εικόνα 2.4: Κυλινδρικές μυλόπετρες και μυλόπετρες κωνικού σχήματος [25].

Αντίθετα, οι μεταλλικοί σπαστήρες είναι μικρών διαστάσεων και λειτουργούν με μεγάλο αριθμό στροφών, προκαλώντας το σπάσιμο του ελαιοκάρπου κατά την πτώση του από τη χοάνη τροφοδοσίας. Χρησιμοποιούνται ευρέως διότι οι ελαιόμυλοι δεν προτιμώνται λόγω του μεγάλου όγκου, της μικρής απόδοσης και του μεγάλου κόστους προμήθειας. Εάν οι ελιές είναι παγωμένες ή πολύ ξηρές, προστίθεται μια μικρή ποσότητα νερού, περίπου 100-150 L ανά 1000 kg καρπού [Μπαλατσούρας, 1986].



Εικόνα 2.5: Διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την σύνθλιψη του ελαιοκάρπου στα σύγχρονα ελαιοτριβεία [25].



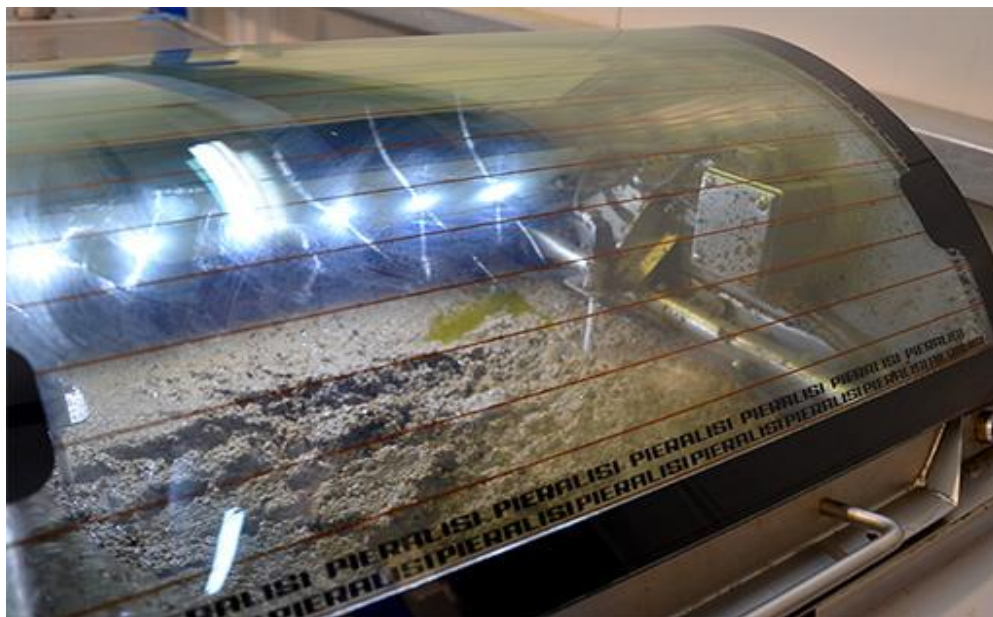
Εικόνα 2.6: Οι πλυμένες ελιές μεταφέρονται με ατέρμονα κοχλία στο θρυπτήριο, που περιέχει ένα μηχανικό σπαστήρα [25].

2.6.5 Μάλαξη ελαιοζύμης

Η μάλαξη της ελαιοζύμης αποτελεί το πιο βασικό στάδιο της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την εξαγωγή του ελαιολάδου σε όλα τα στάδια ανεξαρτήτως των συστημάτων παραλαβής του ελαιόλαδου, γιατί συντελεί στην συνένωση των μικρών ελαιοσταγοδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες ελαίου. Μετά την άλεση, η ελαιοζύμη εισέρχεται σε ειδικούς μαλακτήρες, οι οποίοι αποτελούνται από μία λεκάνη διαφορετικού σχήματος και χωρητικότητας, ανάλογα με τον τύπο και τη δυναμικότητα του ελαιουργείου.

Η αύξηση της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης επιτυγχάνεται μέσω της κυκλοφορίας νερού, υψηλής θερμοκρασίας, μεταξύ των διπλών τοιχωμάτων του θερμομαλακτήρα, και είναι απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί η θερμική διάσπαση του ελαιόλαδου από την υπόλοιπη ελαιοπάστα και να επιταχυνθεί η συνένωση των ελαιοσταγονιδίων του μεσοκαρπίου σε μεγαλύτερες σταγόνες. Η συνένωση αυτή είναι απαραίτητη προϋπόθεση για το διαχωρισμό του ελαίου από τα φυτικά υγρά. Η

ανάμειξη της ελαιοζύμης επιτυγχάνεται με περιστρεφόμενο έλικα, ο οποίος φέρει μικρό αριθμό πτερυγίων και κινείται με πολύ αργό ρυθμό [11, 14].



Εικόνα 2.7: Μαλακτήρας ελαιοζύμης [14].

Ο τρόπος που γίνεται η μάλαξη και ο τύπος των μηχανημάτων, που χρησιμοποιείται, επιδρούν σημαντικά στην απόδοση, αλλά και στην ποιότητα του ελαιολάδου, το οποίο παραλαμβάνεται τελικά. Ένας καλός μαλακτήρας θα πρέπει να

διαθέτει μηχανισμό ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής του έλικα, ώστε ανάλογα με τη φύση της ελαιοζύμης να ρυθμίζονται και οι στροφές του.

Σε μια κανονική ελαιοζύμη η ταχύτητα κίνησης των πτερυγίων του μαλακτήρα θα πρέπει να είναι 18-20 στροφές ανά λεπτό. Παράταση του χρόνου μάλαξης συντελεί στη δημιουργία γαλακτωμάτων, τα οποία δυσκολεύουν το διαχωρισμό του ελαίου. Σε βιομηχανική κλίμακα, ένας χρόνος μάλαξης του ελαιοκάρπου 20-30 λεπτά θεωρείται ικανοποιητικός. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 βαθμών Κελσίου, καταστρέφονται τα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου, μεταβάλλεται το χρώμα του και αυξάνεται η οξύτητα του.

2.6.6 Τελικός διαχωρισμός-Καθαρισμός ελαιολάδου

Τα εφαρμοζόμενα συστήματα για το διαχωρισμό των φάσεων της ελαιοπάστας είναι 3-τύπων, τα όποια και θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο, ανάλογα με τον τύπο διαφέρουν σημαντικά ως προς την ποσότητα και τη σύσταση των αποβλήτων που παράγουν και συνοπτικά είναι τα εξής:

1. Υδραυλικά πιεστήρια ή παραδοσιακή μέθοδος πίεσης.
2. Φυγοκεντρικά συγκροτήματα διαχωρισμού 3-φάσεων συνεχούς λειτουργίας.
3. Φυγοκεντρικά συγκροτήματα διαχωρισμού 2-φάσεων συνεχούς λειτουργίας.

Η παραδοσιακή μέθοδος πίεσης χρησιμοποιήθηκε ευρέως για 20-30 χρόνια, ώσπου το 1970-1980 άρχισαν να αντικαθίσταται από τη μέθοδο συνεχούς εξαγωγής ελαιολάδου, δηλαδή τη φυγοκέντριση 3-φάσεων. Στην Ελλάδα το 90% της παραγωγής λαμβάνεται από ελαιοτριβεία με φυγοκεντρικά συγκροτήματα 3-φάσεων.

Το υπόλοιπο ποσοστό αντιστοιχεί στην παραγωγή ελαιολάδου από τα φυγοκεντρικά συστήματα 2-φάσεων. Η περιγραφή των μεθόδων διαχωρισμού γίνεται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

2.6.7 Διαύγαση ελαιολάδου

Τα φυτικά υγρά έχουν διαχωριστεί και φτάνουν τώρα στο επόμενο στάδιο της επεξεργασίας που είναι και το πιο κρίσιμο, την παραλαβή του ελαιολάδου. Ο καθαρισμός και η διαύγαση του ελαιολάδου, που παραλαμβάνεται γίνεται με

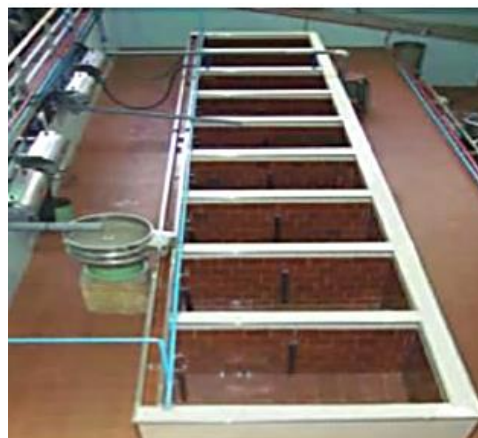
ειδικούς κατακόρυφους μηχανικούς διαχωριστήρες που απομακρύνουν από το έλαιο τις ξένες ύλες και τα υπολείμματα απόνερων σε αρκετά υψηλό βαθμό.

Κατά την διαύγαση του ελαιολάδου, το έλαιο καθαρίζεται από τα στερεά σωματίδια και το νερό, τα οποία έχουν απομείνει από το στάδιο του διαχωρισμού των φάσεων και παραλαβής του ελαιολάδου. Οποιαδήποτε μέθοδος και αν εφαρμοστεί για την εξαγωγή του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη είναι απαραίτητη, για τον τελικό καθαρισμό του, η επεξεργασία στον ελαιοδιαχωριστήρα του ελαιουργικού συγκροτήματος.

Στα σύγχρονα ελαιουργεία, ο τελικός διαχωρισμός του ελαιολάδου γίνεται με τη χρήση κατακόρυφων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων, ενώ σε αυτά του παλαιού τύπου εκμεταλλεύονται το γεγονός ότι το ελαιόλαδο είναι πιο “ελαφρύ” (πυκνότητα $0.91 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$) από το νερό (πυκνότητα $1 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$), με αποτέλεσμα το μείγμα της υγρής φάσης να τοποθετείται σε δεξαμενές, ώστε να επιτυγχάνεται διαχωρισμός των συστατικών της λόγω του διαφορετικού ειδικού τους βάρους.



Εικόνα 2.8: Διακρίνεται σύστημα κατακόρυφων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων και το παραγόμενο ελαιόλαδο στην έξοδο αυτών [25].



Εικόνα2.9: Διακρίνονται 9 δεξαμενές διαχωρισμού του ελαιολάδου από το μείγμα της υγρής φάσης, στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία [25].

Κεφάλαιο 3

3.1 Περιγραφή ελαιουργικών συγκροτημάτων

Στα ελαιοτριβεία, στα οποία γίνεται η εξαγωγή του ελαιολάδου από τον ελαιοκαρπό διακρίνονται στα τα κλασσικά-παραδοσιακά ελαιοτριβεία και στα τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Η εξαγωγή του ελαιολάδου περιλαμβάνει σε όλους τους τύπους την σύνθλιψη του καρπού και τη μάλαξη της ελαιοζύμης, αλλά διαφέρει στην διαδικασία διαχωρισμού του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη [26].

Πιο αναλυτικά, στα κλασσικά-παραδοσιακά ελαιοτριβεία, η ελαιοζύμη διοχετεύεται σε υδραυλικό πιεστήριο. Με αύξηση της πίεση από το μηχάνημα, έχουμε διαχωρισμό της υγρής φάσης, δηλαδή της ελαιώδης και της υδατικής από την ελαιοπυρήνα. Στην συνέχεια, η υγρή φάση υπόκειται σε έναν τελικό διαχωρισμό, ώστε να παραλάβουμε το ελαιόλαδο [27]. Τα τελευταία χρόνια κύριος τύπος ελαιοτριβείων είναι τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία που διακρίνονται σε συστήματα τριών και δύο φάσεων.

Στα ελαιουργεία τριών φάσεων πραγματοποιείται μια πρώτη φυγοκέντριση, όπου γίνεται αραίωση της ελαιοζύμης με νερό και διαχωρισμός του ελαίου από τον ελαιοπυρήνα και το νερό. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια δεύτερη φυγοκέντριση του ελαίου, ώστε να παραλάβουμε το καθαρό ελαιόλαδο [26]. Τα υγρά υπολείμματα που αποβάλλονται κατά την διάρκεια των δύο φυγοκεντρήσεων αποτελούν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (ΥΑΕ), ενώ τα στερεά υπολείμματα που προκύπτουν από την σύνθλιψη του καρπού και την εξαγωγή του ελαιολάδου αποτελούν την ελαιοπυρήνα, από την οποία με εκχύλιση με οργανικό διαλύτη, συνήθως εξάνιο, λαμβάνεται το πυρηνέλαιο και το πυρηνόξυλο στα πυρηνελαιουργεία [28].

Οι βιομηχανίες ελαιολάδου στην προσπάθεια της μείωσης των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου και του κόστους λειτουργίας των ελαιοτριβείων οδηγήθηκαν στη χρήση ενός νέου τύπου φυγοκεντρικού διαχωριστήρα, τον

διαχωριστήρα δύο φάσεων, ο οποίος σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως σε αρκετές μεσογειακές ελαιοπαραγωγικές χώρες [29].

Η αρχή λειτουργίας αυτού βασίζεται στο διαχωρισμό της ελαιοζύμης σε δύο φάσεις, μια υγρή, η οποία περιέχει το ελαιόλαδο και μια ημιστερεή γνωστή ως ελαιοπυρηνόλυμα, η οποία περιέχει τον ελαιοπυρήνα μαζί με τα φυτικά υγρά του καρπού [30]. Το χαρακτηριστικό στοιχείο αυτής της μεθόδου είναι η χρήση νερού μόνο στον ελαιοδιαχωριστήρα και όχι κατά τη διάρκεια μάλαξης της ελαιοζύμης [28].

3.2 Παραδοσιακή τεχνική

Οι παραδοσιακές μεθοδολογίες είναι γνωστές ως ασυνεχή συστήματα, λόγω της ασυνεχούς (εκκίνηση-σταμάτημα) φύσης τους, που έχει ως αποτέλεσμα τις ξεχωριστές παρτίδες ελαίου, αντί της συνεχούς παροχής. Στα κλασικά συγκροτήματα, όπου εφαρμόζεται υψηλή πίεση στην ελαιοζύμη, το έλαιο διαχωρίζεται μηχανικά σε υδραυλικές πρέσες (σε πιέσεις που μπορεί να ανέλθουν ακόμη και σε 400 atm). Η λειτουργία του βασίζεται στην εφαρμογή αυξανόμενης υδραυλικής πίεσης σε στοιβάδες ελαιοζύμης, διαχωρισμένες με νάυλον πανιά. Η πίεση που ασκείται, ορίζεται από τον τύπο και το επίπεδο ωρίμανσης του ελαιοκαρπού. Κατά την διάρκεια της εφαρμογής της υδραυλικής πίεσης προκύπτει η χυμώδης φάση, κατά την οποία παραλαμβάνεται γαλάκτωμα ελαίου και νερού, το οποίο ρέει από τις πλευρές των στοιβάδων, καθώς και ελαιοπυρήνας. Ακολουθεί φυγοκέντρωση, η οποία θα διαχωρίσει το μείγμα των υγρών με σκοπό να παραχθεί το ελαιόλαδο [31].

Η τεχνική αυτή είναι η παλαιότερη από όλες και η χρήση της στις μέρες μας είναι πολύ περιορισμένη. Η παραδοσιακή μέθοδος πίεσης παράγει το παρθένο ελαιόλαδο και δύο τύπους αποβλήτων, όπως απεικονίζεται σχηματικά στο διάγραμμα ροής του Σχ.3.1, τα υγρά απόβλητα (απόνερα ή κατσίγαρος) και τα στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνα). Η παραδοσιακή μέθοδος είναι μια ασυνεχής διαδικασία (batch type process), που περιλαμβάνει δύο φάσεις στη συμπίεση του αλεσμένου ελαιοκάρπου. Η υγρή φάση (μείγμα νερού/ελαίου) διαχωρίζεται σε επόμενο στάδιο προκειμένου να παραληφθεί το ελαιόλαδο. Εξαιτίας του γεγονότος

ότι η διαδικασία παραγωγής είναι ασυνεχής, δεν χρησιμοποιείται πλέον στη σύγχρονη βιομηχανία.



Σχήμα 3.1: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής ελαιολάδου με τη παραδοσιακή μέθοδο των υδραυλικών πιεστηρίων [27].



Εικόνα 3.1 : Ο εσωτερικός χώρος παραδοσιακού ελαιοτριβείου. Διακρίνονται οι διατάξεις της πρέσας (κάτω και πάνω αριστερά) και τα ειδικά καροτσάκια (πάνω δεξιά) στα οποία, τοποθετείται η ελαιοζύμη [25].

Εντούτοις, αν και είναι πιο “οικολογική” μέθοδος σε σχέση με την τριφασική διαδικασία, η τεχνική αυτή είναι ασυνεχούς λειτουργίας, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα για τη σύγχρονη βιομηχανία γι’ αυτό και στις ημέρες μας έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί, με εξαίρεση λίγες απομακρυσμένες περιοχές, κυρίως σε επαρχίες της Ελλάδας.

3.3 Φυγοκεντρικό ελαιουργικό συγκρότημα τριών φάσεων

Οι πιο σύγχρονες προσεγγίσεις στην παραγωγή ελαιόλαδου εξελίσσονται συνεχώς και σήμερα η τεχνολογία είναι αρκετά ανεπτυγμένη. Οι μονάδες παραγωγής μεγάλης κλίμακας λειτουργούν σε 24ωρη βάση κατά τη διάρκεια της περιόδου συγκομιδής, εφαρμόζοντας πλήρως μηχανοποιημένα συστήματα για την έκθλιψη του ελαιοκάρπου, την εξαγωγή ελαίου και τη συσκευασία των προϊόντων. Οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν επικεντρωθεί στη βελτίωση του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του ελαιόλαδου από τα κατάλοιπα, και οι τελευταίες εξελίξεις περιλαμβάνουν νέους τύπους φυγοκεντρικών συστημάτων.

Η πάστα ελαιοκάρπου, που προέρχεται από την έκθλιψη και την άλεση, στροβιλίζεται με υψηλή ταχύτητα σε περιστρεφόμενο διαχωριστή και το έλαιο, που είναι πιο ελαφρύ, μετακινείται προς τα σημεία συλλογής κοντά στον άξονα περιστροφής, ενώ η βαρύτερη πάστα και τα λύματα στροβιλίζονται προς την εξωτερική άκρη του διαχωριστή.

Τα πλεονεκτήματα αυτών των συστημάτων συνεχούς παραγωγής είναι μεταξύ άλλων:

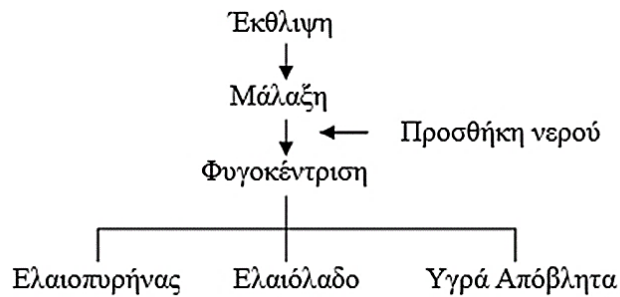
- **Η υψηλή ικανότητα παραγωγής**, που αποφεύγει την αποθήκευση του ελαιοκάρπου κατά τη διάρκεια της παραγωγής παρτίδων και επομένως επιτρέπει τη συνεχή τροφοδοσία με πιο φρέσκο ελαιοκαρπό, πράγμα το οποίο ενισχύει την ποιότητα του λαδιού.
- **Η βελτιωμένη απόδοση, καθαρότητα και υγιεινή** από την έντονα μηχανοποιημένη τεχνολογία που έχει σχεδιαστεί προσεχτικά, ώστε να είναι σε συμμόρφωση με τα διεθνή πρότυπα υγιεινής.

Ο διαχωρισμός του ελαίου από την ελαιοζύμη γίνεται μέσω φυγοκέντρισης σε οριζόντιους τριφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες, γνωστοί ως decanters. Η παρούσα διαδικασία χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970-1980. Η τριφασική διαδικασία αποτελεί μια συνεχή διαδικασία (continuous process) που έχει αντικαταστήσει την παραδοσιακή μέθοδο. Όλοι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ελαιοζύμης χαρακτηρίζονται από:

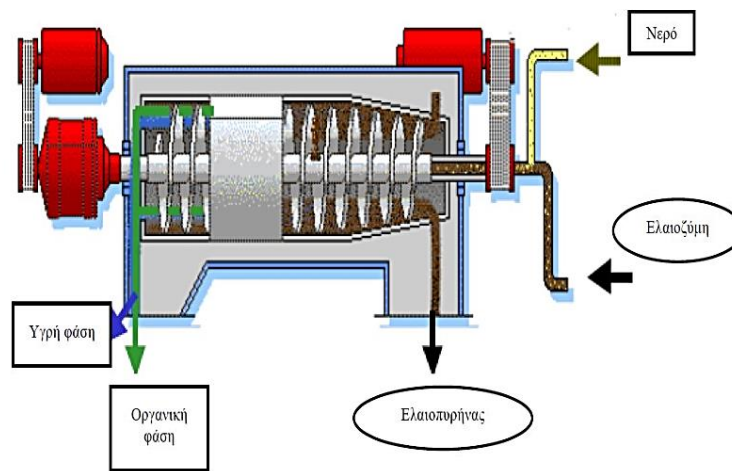
- **Οριζόντιο άξονα,**
- **Οριζόντιο τύμπανο,**
- **Εξωθητικό κοχλία,** που περιστρέφεται με ελαφρά λιγότερες στροφές, αλλά κατά την ίδια φορά με το τύμπανο, έτσι ώστε να μετατοπίζει συνεχώς τις στερεές ύλες προς το άκρο του τυμπάνου.

Ο φυγοκεντρικός αυτός διαχωριστής με οριζόντιο άξονα και εξωθητικό κοχλία, είναι γνωστός στην βιομηχανία ελαιολάδου, ως decanter, όπως Αναφέρθηκε και παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα, αυτού του τύπου διαχωριστήρας διαχωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις χωριστές φάσεις, την ελαιοπυρήνα, το ελαιόλαδο και τα φυτικά υγρά και νερά. Είναι συνεχούς λειτουργίας, με τη λάσπη (ελαιοπυρήνα), να ωθείται συνεχώς έξω από τον ελαιοδιαχωριστή, με τη βοήθεια κοχλία μεταφοράς.

Τα 3-φασικά ελαιουργικά συγκροτήματα καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες πόσιμου νερού για την παραγωγή ελαιολάδου (1^η φάση), παράγοντας κατ' επέκταση σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων, γνωστά ως κατσίγαρος (2^η φάση). Επιπλέον, παράγεται ελαιοπυρήνας (3^η φάση), που αντιστοιχεί στα στερεά συστατικά του ελαιοκάρπου, και επεξεργάζεται στα πυρηνελαιουργεία για την παραγωγή πυρηνελαίου και πυρηνόξυλου. Η τριφασική διαδικασία (Σχ. 3.2) είναι μια συνεχή διαδικασία (continuous process), που έχει αντικαταστήσει την παραδοσιακή μέθοδο. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη ποσότητα νερού που απαιτείται να προστεθεί και συνεπώς η μεγάλη παραγωγή υγρών αποβλήτων που προκαλούν σοβαρή ρύπανση.



Σχήμα 3.2: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής ελαιολάδου με τη μέθοδο 3-φάσεων [26].

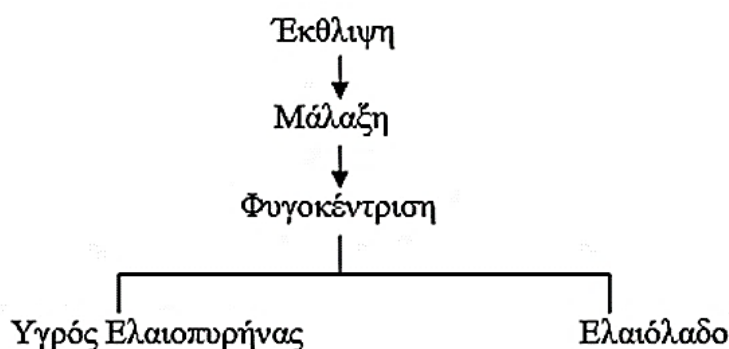


Εικόνα 3.2: Τριφασικός διαχωριστήρας decanter [29].

3.4 Φυγοκεντρικό ελαιουργικό συγκρότημα δύο φάσεων

Η πιο πρόσφατη εξέλιξη στον τομέα παραγωγής του ελαιολάδου είναι η διεργασία της φυγοκέντρισης των δυο φάσεων, η οποία ονομάζεται και “οικολογικό σύστημα”. Η νέα αυτή γενιά των ελαιουργείων έχει ως τελικά προϊόντα το καθαρό ελαιόλαδο και τον ελαιοπυρήνα αναμεμιγμένο με νερό. Το συνεχές σύστημα 2-φάσεων αποτελεί παραλλαγή του συστήματος 3-φάσεων. Στη διφασική λειτουργία, τα συστατικά του ελαιοκάρπου τροφοδοτούνται στον διφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα δύο φάσεων και διαχωρίζονται στο ελαιόλαδο (1^η φάση) και στα υπόλοιπα συστατικά της ελιάς (πούλπα, φυτικά υγρά), που στο σύνολο τους αντιστοιχούν σε ελαιοπυρήνα (2^η φάση) (Σχ. 3.3). Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας, στον οποίο ενσωματώνονται τα φυτικά υγρά του καρπού. Το σημαντικό πλεονέκτημα του συστήματος είναι η

μηδενική κατανάλωση νερού και η ελάχιστη παραγωγή υγρών αποβλήτων στο στάδιο της παραλαβής του ελαιολάδου.



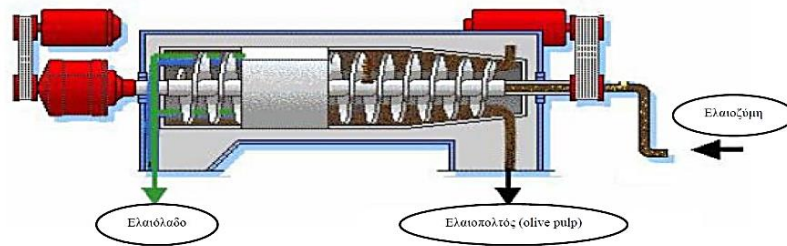
Σχήμα 3.3: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής ελαιολάδου με τη μέθοδο 2-φάσεων [26].

Συμπερασματικά, κατά τον διαχωρισμό τριών φάσεων αρχικά περιλαμβάνει μια αρχική φάση διαχωρισμού κατά την οποία ο ελαιοκαρπός καθαρίζεται και αλέθεται σε πάστα. Στη συνέχεια, η πάστα ελαιοκάρπου γίνεται πιο ρευστή με την προσθήκη ενός λίτρου νερού ανά κιλό πάστας. Η υγρή πάστα στροβιλίζεται, κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης διαχωρισμού, σε οριζόντια διάταξη φυγόκεντρο, που διαχωρίζει τα στερεά από το ελαιώδες υγρό. Μια τρίτη και τελευταία φάση διαχωρισμού χρησιμοποιεί μια κάθετης διάταξης φυγόκεντρο για το διαχωρισμό του ελαιόλαδου από τα λύματα.

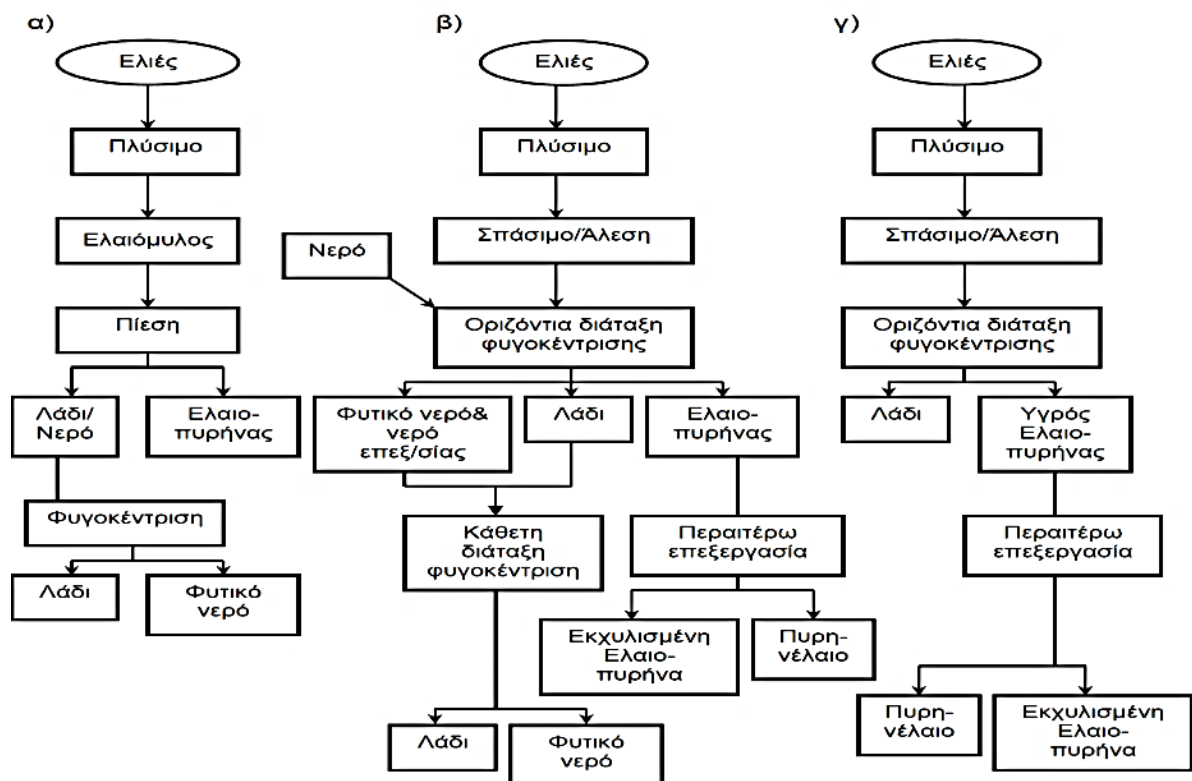
Πρόσφατες καινοτομίες έχουν οδηγήσει στην εισαγωγή μιας νέας διαδικασίας φυγοκέντρισης δύο φάσεων που χρησιμοποιεί μια οριζόντιας διάταξης φυγόκεντρο για τον πρώτο διαχωρισμό του ελαιόλαδου από τα στερεά υλικά και τα λύματα. Η διαδικασία είναι περίπου η ίδια με την προσέγγιση τριών φάσεων με τη διαφορά ότι αντί να προστίθεται νέο νερό για οριζόντια φυγοκέντριση, ανακυκλώνονται τα λύματα ελαιοτριβείου σε ένα σύστημα κλειστού κυκλώματος.

Η ανακύκλωση των λυμάτων ελαιοτριβείου αυξάνει τα επίπεδα πολυφαινολών στο ελαιόλαδο και επομένως ενισχύει τη βιοτική τους ικανότητα ως φυσικού προστάτη κατά της οξείδωσης. Τα συστήματα επεξεργασίας κλειστού κυκλώματος δύο φάσεων βοηθούν επίσης στη μείωση του περιβαλλοντικού ίχνους των ελαιοτριβείων, επειδή ελαχιστοποιούν την κατανάλωση νερού και μειώνουν τα λύματα.

Τα στερεά σωματίδια (τεμαχίδια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου), που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση απομακρύνονται με την χρήση παλινδρομικών κινούμενων κοσκίνων (κόσκινα απολάσπωσης). Σημειώνεται ότι το βάρος των στερεών σωματιδίων υπολογίζεται σε ποσοστό 0.5-1% επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσης.



Εικόνα 3.3: Διφασικός διαχωριστήρας decanter [29].



Σχήμα 2.4: Οι τρεις μέθοδοι παραγωγής ελαιολάδου α) Κλασική μέθοδος με πιεστήριο, β) Τριφασική μέθοδος, γ) Διφασική μέθοδος.

3.5 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα ελαιουργικών συστημάτων

Από τα δεδομένα των τελευταίων ετών για την Ελλάδα, παρατηρούμαι μια αρκετά μεγάλη μείωση του συνολικού αριθμού των ελαιοτριβείων, ο υποδεκαπλασιασμός των ελαιοτριβείων κλασσικού τύπου, και η αντίστοιχη αύξηση φυγοκεντρικών. Βασική αιτία που οδήγησε στην αύξηση του ποσοστού των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων, ήταν η θεαματική αύξηση της δυναμικότητας επεξεργασίας καρπού, που προσέδωσε η ανάπτυξη της τεχνολογίας των φυγοκεντρικών μεθόδων διαχωρισμού.

Η μείωση του συνολικού αριθμού ελαιοτριβείων δε συνοδεύτηκε από αντίστοιχη μείωση και της δυναμικότητας επεξεργασίας ελαιοκαρπού διότι υπήρξε θεαματική αύξηση του αριθμού των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων τα οποία διακρίνονται από ικανότητα επεξεργασίας σημαντικά μεγαλύτερης ποσότητας ελαιοκαρπού σε σχέση με τα κλασσικά ελαιοτριβεία, στον ίδιο χρόνο. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των βασικών τύπων ελαιουργείων στην Ελλάδα.

1. Ελαιουργεία κλασσικού τύπου

Συνοπτικά, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των ελαιουργείων κλασσικού τύπου είναι τα εξής:

Πλεονεκτήματα

- Σημαντικά μικρότερο κόστος αγοράς.
- Μικρότερο ποσοστό υγρασίας στον ελαιοπυρήνα.
- Χαμηλό κόστος αντικατάστασης ελαιοσφυρίδων.
- Ελαιοσφυρίδες κατασκευασμένα από σίδηρο.
- Παραγωγή ποιοτικού ελαιολάδου.

Μειονεκτήματα

- Απαιτείται αρκετά μεγάλο κόστος εργατικών.
- Χρήση ελαιοσφυρίδων.
- Μικρή απόδοση σε ελαιόλαδο.

2. Ελαιουργεία φυγοκεντρικού τύπου

Ενώ, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των ελαιουργείων φυγοκεντρικού τύπου είναι τα εξής:

Πλεονεκτήματα

- Μικρότερο κόστος εργατικών (μέχρι και 70%).
- Κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα.
- Αυτόματη λειτουργία.
- Μεγαλύτερη απόδοση σε ελαιόλαδο.

Μειονεκτήματα

- Μεγάλο κόστος αγοράς.
- Μεγαλύτερη υγρασία στην ελαιοπυρήνα.
- Απαιτείται εξειδικευμένο πρόσωπο.
- Μεγαλύτερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και νερού.
- Παραγωγή μη ποιοτικού ελαιολάδου.

Εν τούτοις, παρά την εξάντληση της ελαιοζύμης μέχρι ποσοστού κατά μέσον όρο 88% του περιεχομένου σ' αυτήν ελαιολάδου και στις δύο περιπτώσεις διαχωριστών, η ποσότητα του ελαιοπυρήνα, που διαχωρίζεται στην περίπτωση του φυγοκεντρικού διαχωριστή περιέχει 45-50% υγρασία, ενώ στην περίπτωση του παραδοσιακού πιεστηρίου μόνο 25%.

3.6 Οι θετικές και αρνητικές πτυχές της παραγωγής ελαιολάδου

Ο κλάδος της παραγωγής ελαιόλαδου από τον ελαιοκαρπό αποτελείται σε εθνικό επίπεδο από 2000-2500 ελαιουργεία που λειτουργούν διασκορπισμένα κυρίως σε επαρχίες της Κρήτης, της Πελοποννήσου, της Στερεάς Ελλάδας, των Ιόνιων νησιών και της Λέσβου. Η γεωγραφική κατανομή των πληθυσμών των ελαιουργείων εξαρτάται από τη γεωγραφική κατανομή των πληθυσμών ελαιόδεντρων. Η λειτουργία των ελαιουργείων είναι εποχιακή, από το Νοέμβριο έως το Μάρτιο. Οι περιοχές με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ελαιοτριβείων είναι οι νομοί Μεσσηνίας,

Ηρακλείου, Ηλείας, Χανίων, Λακωνίας και Αχαΐας. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα (Οργανισμός Ελέγχου Επιδοτήσεων Ελαιολάδου).

Πίνακας 3.1: Χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα.

<i>Ελαιοτριβεία σε λειτουργία</i>			
<i>Νομός</i>	<i>Σύνολο</i>	<i>Κλασικά</i>	<i>Φυγοκεντρικά</i>
<i>Αττικής</i>	46	8	38
<i>Αργολίδας</i>	72	6	66
<i>Αρκαδίας</i>	37	10	27
<i>Αχαΐας</i>	120	42	78
<i>Βοιωτίας</i>	43	0	43
<i>Δωδεκανήσου</i>	37	7	30
<i>Εύβοιας</i>	71	16	55
<i>Κορινθίας</i>	2	3	79
<i>Ηρακλείου</i>	248	5	243
<i>Λασιθίου</i>	74	1	73
<i>Ρεθύμνου</i>	93	3	90
<i>Φθιώτιδας</i>	56	2	54
<i>Χαλκιδικής</i>	40	1	39
<i>Ηλείας</i>	153	20	133
<i>Μεσσηνίας</i>	263	27	236
<i>Λακωνίας</i>	132	38	94
<i>Λέσβου</i>	63	1	62
<i>Αιτωλοακαρνανίας</i>	85	7	78
<i>Κέρκυρας</i>	109	21	88
<i>Μαγνησίας</i>	49	5	44
<i>Σύνολο χώρας</i>	1793	223	1650

Η Ελλάδα, τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα παγκοσμίως με ετήσια παραγωγή ελαιολάδου της τάξεως των 400.000 τόνων, εκτιμάται ότι παράγει άνω των 2.500.000 τόνων μικτά (υγρά, και λάσπες) απόβλητα (λιόζουμα, κασίγαρο) με υψηλότατο ρυπαντικό φορτίο. Οι τιμές BOD₅ και COD κυμαίνονται μεταξύ 50.000–85.000 και 120.000–200.000 ppm αντιστοίχως και αποτελούν τα υγρά απόβλητα με το πλέον υψηλό οργανικό φορτίο, που δεν επιδέχονται (χωρίς σημαντική αραίωση) διάθεση σε συμβατικές μονάδες βιολογικού καθαρισμού [33]. Η περίοδος λειτουργίας των ελαιοτριβείων συμπίπτει ως επί το πλείστον με τις βροχοπτώσεις διευκολύνοντας έτσι την μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα.

Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα είναι ιδιαίτερα σημαντική όχι μόνο σε οικονομικό, αλλά και σε κοινωνικό επίπεδο, αν αναλογιστούμε ότι 450.000 περίπου οικογένειες ασχολούνται με την καλλιέργεια και την επεξεργασία της ελιάς. Η



παραγωγική διαδικασία της ελιάς και του ελαιόλαδου είναι ένας από τους πιο αναπτυσσόμενους αγρο-τροφικούς τομείς στην Ευρωπαϊκή Ένωση με μέσο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης μεγαλύτερο του 4% (ΙΟΟC, 2004). Η παραγωγή είναι πιθανόν να συνεχίζει να αυξάνεται εξαιτίας της σημαντικής αύξησης που καταγράφεται στην καλλιέργεια του ελαιόδεντρου.

Κεφάλαιο 4

4.1. Απόβλητα ελαιουργείων & περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τα απόβλητα αυτά αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης, καθώς ανήκουν στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων και για το λόγο αυτό η διαχείρισή τους έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος των επιστημόνων, των τοπικών και κρατικών αρχών, αλλά και των τοπικών κοινωνιών. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι το ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο τους, το οποίο δεν βιοαποδομείται εύκολα και η υψηλή περιεκτικότητά τους σε πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες προκαλούν την εμφάνιση βιοτοξικών και φυτοτοξικών φαινομένων. Η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε φυσικούς αποδέκτες προκαλεί υποβάθμιση των φυσικών συστημάτων και επιβάρυνσή τους με μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων ενώσεων.

Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αυτές καθορίζονται κυρίως από τον τρόπο διάθεσής τους στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις που επιφέρει στους αποδέκτες και τις βιοκοινωνίες. Οι αποδέκτες, συνήθως, είναι το έδαφος και τα επιφανειακά ύδατα. Οι κοινωνικές επιπτώσεις αφορούν κυρίως στις εντάσεις που δημιουργούνται μεταξύ των μελών των τοπικών κοινωνιών και αφορούν στον τρόπο διάθεσης των αποβλήτων και τους πιθανούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον, αλλά και εξαιτίας της γενικότερης υποβάθμισης των περιοχών όπου συμβαίνει ανεξέλεγκτη διάθεση (υποβάθμιση τοπίου, οσμές, κ.α).

Οι οικονομικές επιπτώσεις αφορούν τις συνέπειες από τη γενικότερη υποβάθμιση του περιβάλλοντος και περιλαμβάνουν για παράδειγμα, παρεμπόδιση αξιοποίησης φυσικών πόρων, μείωση παραγωγικών και εμπορικών δραστηριοτήτων εξαρτώμενων από τους άμεσους και έμμεσους αποδέκτες των αποβλήτων, επιπτώσεις στην τουριστική δραστηριότητα, απαξίωση της γης, κ.α.

Τα ελαιουργεία διακρίνονται στους τρεις τύπους που αναλύσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων τους εξαρτάται άμεσα από τον εκάστοτε τύπο που χρησιμοποιείται. Στην συνέχεια, θα αναφερθούν πιο αναλυτικά οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται ανάλογα με τον κάθε

τύπο ελαιουργείου. Έτσι, οι παραδοσιακές πρέσες που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση του ελαιόλαδου, παράγουν περίπου 500-600kg υγρών και 400kg στερεών αποβλήτων για κάθε τη ελαιοκαρπών που επεξεργάζονται. Ένα τέτοιο ελαιουργείο μπορεί να επεξεργάζεται 10-20 τη ελαιοκάβρου την ημέρα, ανάλογα με το μέγεθός του. Ένα μέτριο εργοστάσιο με ικανότητα επεξεργασίας 20 τη ελαιοκαρπών ημερησίως παράγει 10-12 m³ υγρών και 8 τη στερεών αποβλήτων τη μέρα.



Εικόνα 4.1: Απόρριψη υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου [33].

Η τεχνολογία τριφασικών decanters παράγει διπλάσια ποσότητα υγρών αποβλήτων από την παραδοσιακή μέθοδο επεξεργασίας. Ανάλογα με το μέγεθος του, ένα ελαιουργείο τριών φάσεων μπορεί να επεξεργαστεί 10 με 20 τη ελαιοκάβρου ημερησίως. Δηλαδή ένα μέσου μεγέθους ελαιουργείο με ικανότητα επεξεργασίας 15 τη ημερησίως παράγει 15 m³ υγρών και 6 τη στερεών αποβλήτων κάθε μέρα. Τα στερεά απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία τριών φάσεων περιέχουν 50% νερό και επεξεργάζονται περαιτέρω από πυρηνελαιουργεία. Σε αυτά προστίθεται νερό και το μίγμα φυγοκεντρείται με σκοπό να εκχυλιστεί μια μικρή ποσότητα ελαιόλαδου (περίπου 6%). Κατόπιν όποια άλλη ποσότητα ελαίου βρίσκεται ακόμη στον πυρήνα εκχυλίζεται με εξάνιο και πωλείται σαν πολύ χαμηλής ποιότητας λάδι. Ο πολτός στεγνώνεται και χρησιμοποιείται σαν καύσιμη ύλη [34].

Η συγκέντρωση των διαφόρων ρυπαντικών ουσιών στα υγρά απόβλητα που παράγονται από τις παραδοσιακές πρέσες είναι διπλάσια από την συγκέντρωση των ρυπαντικών ουσιών, που παράγονται από ελαιουργεία τριών φάσεων.

Η τεχνολογία διφασικών decanters παράγει πολύ μικρή ποσότητα υγρών, όμως παράγει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα στερεών αποβλήτων. Ένα μέτριο

εργοστάσιο με ικανότητα επεξεργασίας 15 tn ημερησίως παράγει 10.5 tn στερεών απόβλητων και μικρή ποσότητα υγρών αποβλήτων της τάξης των 750 kg ανά ημέρα. Αυτά τα στερεά απόβλητα περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα νερού (65-70%) και μικρότερη ποσότητα ελαίου. Με αποτέλεσμα να είναι οικονομικά ασύμφορη η περαιτέρω επεξεργασία τους [33].

Η επεξεργασία των ελαιοκαρπών παράγει περισσότερα από 30 εκατομμύρια κυβικά μέτρα υγρών και στερεών αποβλήτων. Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι τρεις διαφορετικές μέθοδοι ελαιοποίησης του ελαιοκάρπου (παραδοσιακή, τριφασική και διφασική) διαφέρουν σημαντικά ως προς τον όγκο και την σύσταση των αποβλήτων που παράγουν, ενώ υπάρχουν και μικρές διαφορές ως προς την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου. Η ποσότητα και η σύσταση αυτών των αποβλήτων ποικίλει εξαιτίας αρκετών παραγόντων όπως:

- Οι εδαφοκλιματολογικές συνθήκες κάθε περιοχής.
- Η ποικιλία των ελαιόδεντρων.
- Το σημείο όπου γίνεται η δειγματοληψία για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων.
- Τα παρασιτοκτόνα και τα λιπάσματα που χρησιμοποιήθηκαν για την καλλιέργεια των ελαιοδέντρων.
- Ο τρόπος συγκομιδής και αποθήκευσης του ελαιοκάρπου, Ο χρόνος συγκομιδής και η ωριμότητα των καρπών.
- Η διαθεσιμότητα του νερού για το πότισμα των ελαιοδέντρων, που επηρεάζει πολύ την ποιότητα των καρπών.

Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων παραγόντων είναι οι μεγάλες διακυμάνσεις στα χαρακτηριστικά τόσο του ελαιολάδου, όσο και των αποβλήτων που το συνοδεύουν, μεταξύ των διαφόρων ελαιοπαραγωγικών περιοχών από χώρα σε χώρα, όπως και μεταξύ των ελαιοκομικών περιόδων. Στους πίνακες 4.1, 4.2 και 4.3, που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά οι διαφορές μεταξύ των τριών διαδικασιών, η μέση σύσταση των υγρών αποβλήτων τους, καθώς και διαφορές μεταξύ των σύγχρονων και παλαιού τύπου ελαιουργείων [35].

Πίνακας 4.1: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις διάφορες επεξεργασίες παραγωγής ελαιολάδου.

<i>Επεξεργασία παραγωγής ελαιολάδου</i>	<i>Παραδοσιακή</i>	<i>3 Φάσεων</i>	<i>2 Φάσεων</i>
<i>Στερεό υπόλειμμα μετά την πρέσα/φυγοκέντριση (kg/tn καρπού)</i>	330	500	800
<i>Υγρά απόβλητα (L/tn καρπού)</i>	600	1200	250
<i>Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών, BOD₅ υγρών αποβλήτων (g/L)</i>	100	80	10
<i>Πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα (g/L)</i>	0.203	0.203	0.200
<i>Δείκτης πικρότητας</i>	1.4	0.5	-

Πίνακας 4.2: Μέση σύσταση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων.

<i>Χαρακτηριστικά</i>	<i>Τιμή (g/L)</i>
<i>Ολικά στερεά</i>	14 - 126
<i>Πτητικά οργανικά στερεά</i>	12 - 105
<i>Ολικά αιωρούμενα στερεά</i>	0.4 - 24
<i>Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο</i>	25 - 162
<i>Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο</i>	9.2 - 100
<i>Ολικό οργανικό άζωτο</i>	0.009 – 3.2
<i>Ολικός φώσφορος</i>	Ίχνη – 1.4

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά των αποβλήτων των κλασικών και των φυγοκεντρικών ελαιουργείων.

<i>ΤΥΠΟΣ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ</i>	<i>ΚΛΑΣΣΙΚΟ</i>	<i>ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΟ</i>
<i>Μέγεθος</i>		
<i>pH</i>	4.5 – 5.5	4.7 – 5.2
<i>Ρυπαντικό δυναμικό</i>		
<i>Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, COD (g/L)</i>	120 - 130	45 - 60
<i>Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, BOD (g/L)</i>	90 - 100	35 - 48
<i>Αιωρούμενα στερεά (%)</i>	0.1	0.9

Ολικά στερεά (%)	12	6
Ολικά οργανικά στερεά (%)	10.5	5.5
Ολικά ανόργανα στερεά (%)	1.5	0.5
Οργανικές ουσίες (%)		
Ολικά σάκχαρα	0.11	0.03
Αζωτούχες ενώσεις	0.72	0.27
Οργανικά οξέα	0.5 - 1	0.2 – 0.4
Πολυαλκοόλες	1 – 1.5	0.3 – 0.5
Πηκτίνες, ταννίνες	1 – 1.5	0.2 – 0.5
Πολυφαινόλες	2 – 2.4	0.3 – 0.8
Λίπη	0.03 - 1	0.5 – 2.3
Ανόργανα στοιχεία (%)		
P	0.11	0.03
K	0.72	0.27
Ca	0.07	0.02
Mg	0.04	0.01
Na	0.09	0.03

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι το διφασικό σύστημα δημιουργεί μεγαλύτερες ποσότητες στερεού υπολείμματος, ενώ παράγει μικρότερα ποσά υγρών αποβλήτων και έχει χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου πέντε ημερών (BOD₅). Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε πολυφαινόλες είναι μικρότερη στο τριφασικό σύστημα, λόγω των υψηλών ποσών προστιθέμενου νερού.

Επιπλέον, στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία παρατηρείται μειωμένη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε στερεά σε σχέση με τα κλασικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι η διαδικασία της φυγοκέντρωσης απαιτεί εκτός από την προσθήκη νερού στους κατακόρυφους διαχωριστήρες, οι οποίοι υπάρχουν κατά κανόνα τόσο στα κλασικά όσο και στα φυγοκεντρικά τύπου ελαιουργεία, και συνεχή προσθήκη μιας επιπλέον ποσότητας νερού ίσης προς το 30-50% του επεξεργάσιμου καρπού στο στάδιο της παραλαβής του ελαιολάδου.

Η προσθήκη αυτή αφ' ενός προκαλεί μία φυσιολογική αραιώση των περιεχόμενων συστατικών, αφ' ετέρου όμως αυξάνει την τελική παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων ανά μονάδα επεξεργαζόμενου καρπού. Τέλος, το ελαιολάδο που προκύπτει από τη διφασική επεξεργασία είναι υψηλότερης ποιότητας και

σταθερότερο στην οξείδωση, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε πολυφαινόλες και κυρίως διφαινόλες. Οι μέθοδοι εξαγωγής του ελαιολάδου διαφέρουν ανάλογα με τη χώρα και την περιοχή.

Στην Ισπανία και ειδικότερα στις νότιες περιοχές, όπου η παραγωγή προέρχεται αποκλειστικά από μεσαίου και μεγάλου μεγέθους συνεταιρισμούς, η διφασική μέθοδος εξαγωγής ελαιολάδου χρησιμοποιείται σε ποσοστό 95% στις ημέρες μας. Στην Ιταλία χρησιμοποιείται ευρύτατα το τριφασικό σύστημα και λιγότερο το διφασικό [36]. Η πλειονότητα των ελαιουργείων που λειτουργούν στην Ελλάδα είναι φυγοκεντρικά τριών φάσεων. Διατηρούνται επίσης μερικά παλαιού τύπου, κυρίως σε απομακρυσμένες περιοχές.

Τα ελαιουργεία δύο φάσεων δεν έχουν διαδοθεί πολύ στη χώρα μας κυρίως λόγω του ημιστερεού απόβλητου που παράγουν (ελαιοπολτός), το οποίο δεν δύναται να επεξεργαστεί στα υπάρχοντα πυρηνελαιουργεία. Εν τούτοις, κατά την ελαιοκομική περίοδο 2009/2010 λειτούργησε για πρώτη φορά στην Ελλάδα Μονάδα Διαχείρισης Διφασικής Ελαιοπυρήνας στο Ν. Μεσσηνίας για την ξήρανση της παραγόμενης διφασικής ελαιοπυρήνας από τα ελαιοτριβεία της περιοχής που εφάρμοσαν εξολοκλήρου τη διφασική μέθοδο ελαιοποίησης.

4.2 Υγρά απόβλητα

Στην ελαιουργία, τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, γνωστά ως λιόζουμα, απόνερα ή κατσιγάρος, αποτελούν προϊόντα χωρίς εμπορική αξία, αλλά πλούσια σε πολύτιμα συστατικά όπως σάκχαρα, πρωτεΐνες, υπολείμματα ελαίου, φαινολικές ουσίες, χρωστικές και χλωροφύλλες. Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων παράγονται κυρίως από τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων και προέρχονται από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου και του νερού που προστίθενται στην πλύση του καρπού, την μάλαξη ενδεχομένως, την φυγοκέντριση σε οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστήρα - decanter και τη διαύγαση του ελαιολάδου σε ελαιοδιαχωριστήρα.

Στη διεθνή βιβλιογραφία δίνονται διάφοροι όροι για τον προσδιορισμό των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων όπως olive mill wastewaters OMW, olive press wastewaters, olive vegetation wastewater, olive vegetable wastewaters, aqua reflue-

ιταλικά και alpechin - ισπανικά. Πρόκειται για υγρά απόβλητα σκούρου χρώματος, κιτρινοπράσινου έως καφέ-μαύρου χρώματος, θολά, με χαρακτηριστική έντονη οσμή, η οποία οφείλεται κυρίως σε πτητικά οξέα. Επίσης εμφανίζουν όξινο pH, υψηλή ρυθμιστική ικανότητα και επιφανειακή τάση, και είναι πλούσια σε ανόργανα και οργανικά υδατοδιαλυτά συστατικά [25]. Η μελέτη του προβλήματος διαχείρισης των ΥΑΕ, καθώς και η αντιμετώπιση του γίνεται προς το παρόν ασυντόνιστα, όπως και οι λύσεις που χρησιμοποιούνται ποικίλουν όχι μόνο από χώρα σε χώρα, αλλά και από περιοχή σε περιοχή. Σχεδόν το σύνολο των ΥΑΕ στην Ελλάδα οδηγούνται χωρίς επεξεργασία σε χείμαρρους, ποτάμια και τη θάλασσα, αλλοιώνοντας σημαντικά τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά τους.

Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τη διαχείριση τους ένα εξαιρετικά δύσκολο αντικείμενο και ένα από τα πιο ρυπαντικά απόβλητα του αγροτοβιομηχανικού τομέα. Η σύσταση των αποβλήτων ελαιοτριβείου δεν είναι σταθερή και σύμφωνα με [37] εξαρτάται από:

- Την ποικιλία της ελιάς.
- Την ωριμότητά του καρπού.
- Την ώρα συγκομιδής του καρπού.
- Τη περιεκτικότητα του καρπού σε νερό.
- Τις εδαφοκλιματικές συνθήκες.
- Την παρουσία φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων.
- Τη μέθοδος εξαγωγής ελαιολάδου.
- Το χρόνο αποθήκευσης. Η αποθήκευση μπορεί να αλλάξει τα βιολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου, καθώς παρατηρείται έντονη βιολογική δραστηριότητα (αύξηση της οξύτητας), καθώς επίσης και φυσικοχημικές μεταβολές, όπως η καθίζηση των στερεών.

Οι κυριότερες επιπτώσεις εμφανίζονται με τη ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων και με τη συνακόλουθη ρύπανση του αρδευτικού και ιδίως του πόσιμου νερού [25]. Οι βασικοί αποδέκτες είναι [38]:

- Περιοδικοί χείμαρροι (53.8 %)
- Έδαφος (19.8 %)
- Ποτάμια (6 %)
- Θάλασσα (5.3 %)

- Λίμνες (0.038 %)

4.3 Στερεά απόβλητα

Η παραγωγή του ελαιολάδου, ανεξάρτητα της διαδικασίας εξαγωγής του, συνοδεύεται από σημαντικές ποσότητες υγρών και στερεών αποβλήτων, όπως έχει αναφερθεί. Τα στερεά απόβλητα διαφέρουν ως προς τον όγκο και τη σύσταση, ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία του ελαιοκαρπού.

Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Σε αυτά που συλλέγονται κατά τα πρώτα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και είναι όμοια, ανεξάρτητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου, όπως φύλλα, πέτρες, ξύλα. Χαρακτηριστικό είναι ότι συγκεντρώνονται πολύ μικρές ποσότητες και μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν περαιτέρω. Συνήθως, χρησιμοποιούνται (εκτός από τις πέτρες) ως καύσιμη ύλη ή διατίθενται εκ νέου στο έδαφος, ενώ σπανιότερα αξιοποιούνται σε τεχνικές πυρόλυσης ή αεριοποίησης [39].
- Στα στερεά που προκύπτουν στο στάδιο της παραλαβής του ελαιολάδου και τα οποία αποτελούν το κυρίως στερεό υπόλειμμα της διεργασίας (ελαιοπυρήνα).



Εικόνα 4.2: Στερεά απόβλητα ελαιοτριβείου [33].

Το παραπροϊόν αυτό για πολλές δεκαετίες διατίθεται χωρίς καμία επεξεργασία στους ελαιώνες ή σε υδάτινους αποδέκτες, με όλες τις επακόλουθες συνέπειες για το περιβάλλον. Στις ημέρες μας οδηγείται στα πυρηνελαιουργεία, όπου γίνεται ανάκτηση του ελαίου με εκχύλιση, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη εξάνιο. Το έλαιο αυτό καλείται “πυρηνέλαιο” και θεωρείται κυρίως ως έλαιο “δεύτερης ποιότητας”. Το πυρηνόξυλο, δηλαδή το ξηρό προϊόν στο τέλος της ξήρανσης, αποτελείται κυρίως από λιγνίνη και κυτταρίνη και αποτελεί ένα εξαιρετικό καύσιμο.[40].



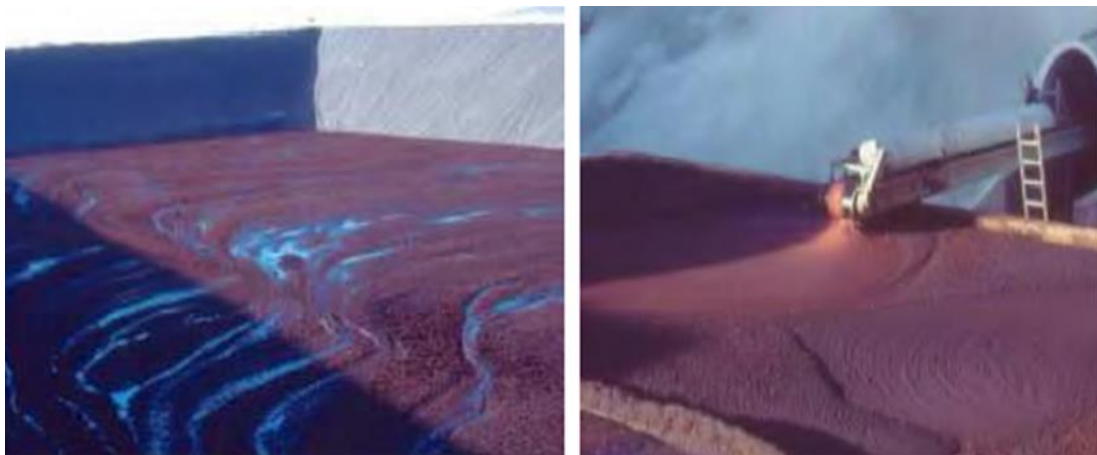
Εικόνα 4.3 Διακρίνεται ο εσωτερικός χώρος ενός πυρηνελαιουργείου [25].

Στην τριφασική διαδικασία, από την επεξεργασία των 1000 kg ελαιοκάρπου παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνα, η οποία περιέχει περίπου 3-7% ελαιόλαδο και 45-50% υγρασία. Όταν ο ελαιοπυρήνας ξηρανθεί, μπορεί να γίνει ανάκτηση του πυρηνελαίου με τη χρήση χημικών μεθόδων, καθώς και των σπασμένων κουκουτσιών που περιέχονται σε αυτόν. Το στερεό υπόλειμμα που απομένει μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για θέρμανση, είτε για ζωοτροφές είτε να επιστρέψει στους ελαιώνες ως εδαφοβελτιωτικό. [39].



Εικόνα 4.4: Σωρός ελαιοπυρήνα στον εξωτερικό χώρο ελαιουργείου [25].

Στα ελαιοτριβεία 2-φάσεων παράγονται 800 kg ελαιοπυρήνα, ανά 1000 kg επεξεργασμένου ελαιοκάρπου. Ο ελαιοπυρήνας περιλαμβάνει όλα τα στερεά και τα υγρά υπολείμματα που προκύπτουν κατά την παραγωγή του ελαιολάδου. Σε σύγκριση με τον ελαιοπυρήνα που προέρχεται από τριφασικά ελαιουργεία, ο ελαιοπυρήνας που προέρχεται από διφασικό ελαιουργείο έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία που ξεπερνά το 65% κατά βάρος και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σάκχαρα, τα οποία ως διαλυτά συστατικά των φυτικών υγρών του καρπού ενσωματώνονται στην 2^η φάση. Η ξήρανση του ελαιοπυρήνα στα υφιστάμενα πυρηνελαιουργεία καθίσταται αδύνατη, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα, τα οποία καραμελοποιούνται κατά την ξήρανση με κίνδυνο έμφραξης του τυμπάνου ξήρανσης και πρόκλησης φωτιάς.



Εικόνα 4.5: Διφασικός ελαιοπυρήνας αποθηκευμένος σε λιμνοδεξαμενές [25].

Πριν ή μετά το στάδιο της ξήρανσης, ο ελαιοπυρήνας διαχωρίζεται σε ξυλάκι (σπασμένα κουκούτσια) και ψίχα. Το ξυλάκι αποτελεί εξαιρετικό καύσιμο (Εικ. 4.7), αφού η θερμιδική του αξία είναι περίπου 4000 kcal/kg.



Εικόνα 4.6: Διάταξη που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των σπασμένων κουκουτσιών στο Αλμπαθέτε (Albacete) της Ισπανίας [25].



Εικόνα 4.7: Σωρός από σπασμένα κουκούτσια του ελαιοκαρπού (ξυλάκι), που αποτελούν μια εξαιρετική καύσιμη ύλη [25].

4.4 Αέρια απόβλητα

Τα αέρια απόβλητα που παράγουν τα ελαιοτριβεία κατά την διαδικασία της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, είναι τα αέρια που παράγουν τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης και τα καυσαέρια που προκαλούνται από την καύση του

ελαιοπυρήνα. Καθώς τα ελαιοτριβεία εγκαθίστανται εκτός αστικών περιοχών, οι κατοικημένες περιοχές δεν επιβαρύνονται από τους αέριους ρύπους, οι οποίοι άλλωστε θεωρούνται αμελητέοι, σε σχέση με τον όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη [41].

4.5 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Τα υγρά και τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων έχουν πολύ υψηλή ρυπαντική ισχύ και έχουν έτσι δυσμενή επίδραση στο περιβάλλον των χωρών που παράγουν ελαιόλαδο. Στην Ισπανία, συγκεκριμένα, ο όγκος των υγρών αποβλήτων που παράγονται ετησίως φτάνει τα 4.5 εκατομμύρια κυβικά μέτρα. Αυτά παράγονται από την επεξεργασία περισσότερων από 3 εκατομμυρίων τόνων ελαιοκαρπών [33].

Το 60% των υγρών αποβλήτων καταλήγει σε ρυάκια και ποταμούς, το 20% καταλήγει στο έδαφος, 9% απορρίπτεται μέσω του αποχετευτικού συστήματος, 7% καταλήγει στη θάλασσα και 4% σε φυσικές λίμνες. Για τα στερεά απόβλητα δεν υπάρχει ακόμη στατιστική ανάλυση των οδών απόρριψής τους. Η μη ελεγχόμενη απόρριψη των υγρών και στερεών αποβλήτων δημιουργεί ορισμένα περιβαλλοντολογικά προβλήματα όπως προβλήματα φυτοτοξικότητας και βιοτοξικότητας στην πανίδα και τη χλωρίδα όπως.

Τα κυριότερα από τα προβλήματα αυτά είναι:

- **Ο δυσχρωματισμός των φυσικών υδάτων:** Αυτό αποτελεί το ορατό κομμάτι της μόλυνσης των υδάτων. Ταννίνες, χουμικά οξέα και φαινόλες δημιουργούν ένα καφέ σκούρο έως και μαύρο χρώμα.
- **Απειλή για την υδρόβια ζωή:** Η συγκέντρωση του οξυγόνου των υδάτων που δέχονται τα απόβλητα μειώνεται εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου των αποβλήτων ελαιουργείου και λόγω των μικροοργανισμών που βρίσκονται στο νερό και πολλαπλασιάζονται αφού αυξάνεται η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών. Έτσι διαταράσσεται η ισορροπία του οικοσυστήματος. Έχει αποδειχθεί ότι τα απόβλητα αυτά λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης σε φαινόλες, αυξάνουν την τοξικότητα του νερού δημιουργώντας έτσι κίνδυνο για τα ψάρια των ποταμών [34].

Πιο συγκεκριμένα, η διατάραξη των υδάτινων οικοσυστημάτων από τα ΥΑΕ οφείλεται βασικά στη δημιουργία ασφυκτικών συνθηκών για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών λόγω έλλειψης οξυγόνου. Η έλλειψη οξυγόνου οφείλεται στις παρακάτω αιτίες ή σε συνδυασμό αυτών, και οι οποίες είναι οι εξής:

- Το αυξημένο οργανικό φορτίο των ΥΑΕ, το οποίο για να αποδομηθεί απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου.
 - Το επιπλέον γαλάκτωμα στην επιφάνεια του νερού, το οποίο παρεμποδίζει τη διάλυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο νερό.
 - Τα γαλακτώδη συσσωματώματα των ΥΑΕ, τα οποία καθιζάνουν στο πυθμένα της κοίτης των υδάτινων αποδεκτών, και δημιουργούν ασφυκτικές συνθήκες και συνθήκες έλλειψης οξυγόνου στα βαθύτερα στρώματα του νερού.
 - Στην εναπόθεση γαλακτωμάτων και συσσωματωμάτων στα αναπνευστικά όργανα των υδρόβιων ζωικών οργανισμών, προκαλώντας ασφυκτικές συνθήκες [36].
- **Αδιαπέραστη μεμβράνη:** Τα απόβλητα ελαιουργείου έχουν υψηλή συγκέντρωση λιπιδίων και άλλων αδιάλυτων ή λίγο διαλυτών οργανικών συστατικών. Αυτά τα συστατικά όταν φτάσουν το νερό δημιουργούν ένα αδιάλυτο φιλμ στην επιφάνεια του νερού και στις όχθες των ποταμών εμποδίζοντας έτσι τον αερισμό των υδάτων. Σαν αποτέλεσμα η ανάπτυξη των φυτών στο έδαφος και τις όχθες των ποταμών παρεμποδίζεται και έτσι η διάβρωση είναι αναπόφευκτη [33].
 - **Ποιότητα του εδάφους:** Τα απόβλητα έχουν υψηλή συγκέντρωση οξέων, αλάτων και οργανικών ενώσεων. Αυτό μπορεί να μειώσει την δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους. Αυτό σημαίνει ότι η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί νερό και να μεταφέρει τα απαραίτητα άλατα μειώνεται, επηρεάζοντας την ανάπτυξη των φυτών.
 - **Φυτοτοξικότητα:** Οι πολυφαινόλες μπορεί να προκαλέσουν φυτοτοξικότητα. Όταν μολυσμένο νερό χρησιμοποιηθεί για άρδευση οι φαινόλες μπορεί να

μειώσουν την απόδοση της σοδειάς. Η αντιμικροβιακή τους δράση μπορεί να βλάψει τον αυτοκαθαρισμό των [29].

- **Οσμές:** Η μειωμένη συγκέντρωση του οξυγόνου στα ύδατα οδηγεί στην αναερόβια αποσύνθεση των οργανικών συστατικών που περιέχονται σε αυτά, οδηγώντας στην παραγωγή μεθανίου και άλλων δύσοσμων αερίων τα οποία είναι προϊόντα αναερόβιας ζύμωσης.

Για τους παραπάνω λόγους, η οδηγία 2000/60 της Ευρωπαϊκής Ένωσης θεσπίζει ένα πλαίσιο δράσης για την προστασία των υδάτων. Περιληπτικά, οι περιβαλλοντικοί στόχοι που θέτει η οδηγία είναι:

- Επίτευξη καλής οικολογικής και καλής χημικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων.
- Επίτευξη καλού οικολογικού δυναμικού και καλής χημικής κατάστασης των τεχνητών υδατικών οικοσυστημάτων.
- Επίτευξη καλής κατάστασης των υπόγειων υδάτων.

Η οδηγία 2000/60 απαιτεί την ανάπτυξη σχεδίων διαχείρισης σε επίπεδο λεκάνης απορροής και παράκτιας ζώνης, καθώς και δράσεις αποκατάστασης. Το πρόβλημα της ανεξέλεγκτης διάθεσης των ΥΑΕ σε ποταμούς και χείμαρρους αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα για τις μεσογειακές χώρες, που πρέπει να επιλυθεί, ώστε να επιτευχθεί η καλή χημική κατάσταση των υδάτων σύμφωνα με τις απαιτήσεις της.

4.6 Τεχνολογίες για τη διαχείριση αποβλήτων ελαιοτριβείου

Τα δυσμενή προβλήματα που δημιουργούν τα απόβλητα ελαιοτριβείου και η αναγκαιότητα για την ανάπτυξη μιας βιώσιμης λύσης για τη διάθεσή τους, οδήγησε στην ανάπτυξη πληθώρας τεχνολογιών. Οι τεχνολογίες αυτές διακρίνονται σε φυσικοχημικές και βιολογικές.

4.6.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι

Οι κυριότερες φυσικοχημικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποτοξικοποίηση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι:

- **Εξουδετέρωση, καθίζηση:** Προσθήκη χημικών με σκοπό τη δημιουργία στερεού κλάσματος. Με την αφαίρεσή του επιτυγχάνεται μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου των λιπών και των αιωρούμενων στερεών [32].
- **Οξειδωση:** Κυρίως με τη χρήση όζοντος και υπεροξειδίου του υδρογόνου, επιτυγχάνεται υψηλός βαθμός οξειδωσης σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος [7].
- **Θερμικές μέθοδοι:** Η εφαρμογή τους γίνεται είτε με τεχνητά μέσα, με σημαντικότερες μεθόδους την αεριοποίηση, τη καύση και τη πυρόλυση, είτε με φυσικό τρόπο (αέρα, ήλιο) σε λίμνες εξάτμισης [7].
- **Χρήση επιλεγμένων μεμβρανών:** Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται βάση του διαφορετικού ρυθμού ροής κάθε είδους μέσα από την μεμβράνη [7].
- **Φυγοκέντριση:** Διαχωρισμός σε φάσεις και ανάκτηση ελαίου [42].
- **Φωτοκατάλυση:** Δράση κυρίως υδροξυλίων που παράγονται κατά τη διεργασία, με αποτέλεσμα οξείδωση της οργανικής ύλης και καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών [43].

4.6.2 Βιολογικές μέθοδοι

Με τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας και με τη δράση μικροοργανισμών είναι εφικτή η αποδόμηση της οργανικής ύλης και η απομάκρυνση ανόργανων ουσιών. Σημαντικό ενδιαφέρον στην βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου έχει ο παρεμποδισμός και η εκτροπή βιολογικών διεργασιών, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των αποβλήτων σε βιολογικούς παρεμποδιστές, όπως οι φαινολικές ενώσεις. Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας διακρίνονται σε:

- **Αερόβια επεξεργασία:** Χρήση αερόβιων μικροοργανισμών και μυκήτων [π.χ. *Pleurotus ostreatus* [44] για την αποδόμηση της οργανικής ύλης.
- **Αναερόβια επεξεργασία:** Αποδόμηση της οργανικής ύλης με παραγωγή βιοαερίου, από μικτό αναερόβιο μικροβιακό πληθυσμό.

Πολλές από τις παραπάνω τεχνολογίες δεν είναι εφικτό να επιφέρουν μια βιώσιμη λύση από άποψη κόστους αποτελέσματος.

Μία πολύ χαμηλού κόστους μέθοδος, για τη διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου, είναι η απευθείας διάθεσή τους σε εδάφη φτωχά σε οργανική σύσταση. Αυτό αξιοποιεί το γεγονός ότι το απόβλητο είναι πλούσιο σε οργανικά και ανόργανα στοιχεία και μπορεί να εμπλουτίσει το έδαφος με θρεπτικά [45]. Ωστόσο, για τη ολοκληρωμένη και ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων, ο συνδυασμός τεχνολογιών είναι απαραίτητος, καθώς η απευθείας διάθεση στο έδαφος χωρίς προβλήματα έχει αρκετούς περιορισμούς. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τεχνολογίες ανάκτησης και παραγωγής προϊόντων από τα απόβλητα, επιτυγχάνοντας συνδυασμό της προστασίας του περιβάλλοντος και του οικονομικού οφέλους για την βιομηχανία.

Περίληπτικά, οι τεχνολογίες που εκτός του ότι δίνουν λύση στο πρόβλημα διαχείριση των αποβλήτων, αλλά και αποφέρουν και σημαντικό όφελος στη βιομηχανία είναι οι εξής:

- Η δημιουργία οργανικών λιπασμάτων έπειτα από αερόβια βιοσταθεροποίηση και η χρήση τους στη γεωργία.
- Η καύση του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση με σκοπό τη παραγωγή ενέργειας.
- Η παραγωγή βιοπολυμερών με επιλεγμένους μικροοργανισμούς [46].
- Η χρήση του ελαιοπυρήνα για παραγωγή ζωοτροφών [47].
- Η ανάκτηση φυσικών αντιοξειδωτικών όπως οι πολυφαινόλες με εξειδικευμένες προσροφητικές ρητίνες [48].
- Η κλασματοποίηση των υγρών αποβλήτων και η ανάκτηση καθαρού νερού με τεχνολογία μεμβρανών [7].

Είναι εμφανές πως από την οπτική γωνία αυτή, η διαχείριση των απόβλητων ελαιοτριβείου, μετατρέπεται από ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα, σε ένα ιδιαίτερα σημαντικό παραπροϊόν της γεωργικής παραγωγής με αναπτυξιακή προοπτική.

4.7 Αξιοποίηση των αποβλήτων

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες όμως είτε απαιτούν ιδιαίτερα υψηλό κόστος για την προμήθεια του αναγκαίου εξοπλισμού, κόστος το οποίο είναι δυσβάστακτο για το οικονομικό μέγεθος της πλειονότητας των ελαιουργείων του ελλαδικού χώρου, είτε απαιτούν υψηλό λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης των συστημάτων επεξεργασίας γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με την παραγωγή παραπροϊόντων χαμηλής ή μέσης εμπορικής αξίας καθιστά την λειτουργία των συστημάτων αυτών ασύμφορη και μη βιώσιμη[49-51].

Η βασική ρυπαντική παράμετρος, η οποία είναι υπεύθυνη για τις σοβαρές αυτές επιπτώσεις στο περιβάλλον, εξαιτίας της τελικής διάθεσης τους σε φυσικούς αποδέκτες είναι οι φαινόλες, οι οποίες στις ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις που βρίσκονται στα ελαιουργικά απόβλητα δρουν βιοτοξικά.

Ο βιοτοξικός χαρακτήρας των φαινολών που συναντώνται σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στα παραγόμενα ΥΑΕ αποτελεί σημαντικότατο ανασταλτικό παράγοντα των βιολογικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων. Υπολογίζεται ότι το φαινολικό φορτίο των υγρών απόβλητων είναι 1000 φορές μεγαλύτερο από αυτό των αστικών λυμάτων. Αυτός είναι και ο κυριότερος λόγος για τον οποίο οι κλασικές μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων δεν αποδίδουν στον επιθυμητό βαθμό όταν εφαρμόζονται για την επεξεργασία του κατσίγαρου.

Ωστόσο τα τελευταία χρόνια επιστημονικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι πολυφαινόλες είναι ουσίες με ενδιαφέρουσα βιολογική δράση (αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή κ.ά.), και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος εφαρμογών στη φαρμακευτική βιομηχανία, βιομηχανία καλλυντικών και τροφίμων [51].

Ακόμα, έχει γίνει προσπάθεια να αποχαρακτηριστούν οι πολυφαινόλες από απόβλητα, με το να μετατρέπονται σε πηγή ευεργετικών ουσιών [52] με τη χρήση της τεχνολογίας της υπερκρίσιμης εκχύλισης. Για τα απόνερα της φυγοκέντρωσης, η συνήθης διαδικασία είναι η απόθεσή τους σε λίμνες αποξήρανσης, αλλά σύμφωνα

με έρευνες υπάρχει η δυνατότητα της επαναχρησιμοποίησης τους [53], καθώς είναι πλούσια σε φαινόλες, τοξικές για το περιβάλλον και χρήσιμες για τον άνθρωπο.

Άλλο ένα απόβλητο των ελαιουργείων που μπορεί να αξιοποιηθεί και να προσδώσει κέρδη είναι η ελαιοπυρήνα. Η σύγχρονη τεχνολογία εστιάζει στο έλαιο που περιέχει και το εκχυλίζει με τη χρήση οργανικών διαλυτών. Ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας είτε αποτίθεται σε διαμορφωμένους χώρους, είτε, εφόσον έχει γίνει πρότερη σχεδίαση, χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Ο ελαιοπυρήνας, καθώς διαχωρίζεται από το παρθένο ελαιόλαδο, μαζεύεται σε σωρούς που αφήνονται στο εξωτερικό περιβάλλον μέχρι να παραληφθούν από το πυρηνελαιουργείο.

Αυτή, όμως, η αντιμετώπισή του, ως παραπροϊόντος μάλλον και όχι ως χρήσιμης πρώτης ύλης, προκαλεί σημαντική υποβάθμιση στα χαρακτηριστικά του ελαίου που περιέχει. Στο εξωτερικό περιβάλλον, το πυρηνέλαιο υφίσταται υδρολυτικό τάγγισμα από την υγρασία του αέρα και οξειδώνεται από την παρουσία φωτός και την υψηλή θερμοκρασία [13].

Τέλος, όσον αφορά το πυρηνέλαιο, μελετάται για τις ουσίες που περιέχει και που μπορούν να εκχυλιστούν από αυτό [54-56]. Ανεξάρτητα από το ποια μέθοδος εφαρμόζεται στα ελαιουργεία για την επεξεργασία των αποβλήτων της παραγωγής, το σταθερό δεδομένο είναι ότι θεωρούνται απόβλητα ισοδύναμα με αυτά της βαριάς βιομηχανίας, τοξικά και επικίνδυνα για το περιβάλλον, που χρήζουν αναγκαστικής επεξεργασίας. Όπως αναφέρθηκε βέβαια, πολλές από τις ουσίες που περιέχονται στο ελαιόλαδο και το πυρηνέλαιο, έχουν ιδιαίτερες εφαρμογές στη φαρμακευτική βιομηχανία και τη βιομηχανία τροφίμων. Για το λόγο αυτό, η σύγχρονη τεχνολογία μελετά την απομόνωση αυτών των δυνητικά επιβλαβών για το περιβάλλον ουσιών και την αξιοποίησή τους.

4.8 Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης αποβλήτων

Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου στο αποχετευτικό δίκτυο είναι απαγορευμένη, καθώς δημιουργεί πολλά προβλήματα. Γι' αυτό, υπάρχει σε κάθε χώρα ένα σύνολο θεσμοθετημένων κανόνων και νόμων που ορίζουν

τη σωστή διαχείριση και τις επιτρεπτές μεθόδους επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων των ελαιουργείων.

Στην Ελλάδα, τα όρια ποιότητας του πόσιμου νερού προσδιορίζονται από το Προεδρικό Διάταγμα που εκδόθηκε προς συμμόρφωση με την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998. Σύμφωνα με αυτό, η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στο νερό είναι 0.5 µg/L. Ακόμη, σε αυτήν την οδηγία ορίζονται οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων στα επιφανειακά ύδατα και στο πόσιμο νερό. Τα όρια αυτά για την χώρα μας αλλά και για άλλες Ευρωπαϊκές χώρες φαίνονται στον Πίν.4.4.

Πίνακας 4.4: Επιτρεπτά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων σε διάφορα μέσα για διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες.

	<i>Επιφανειακά νερά</i>			<i>Θάλασσα</i>		<i>Αποχετευτικό δίκτυο</i>		
	<i>Ελλάδα</i>	<i>Ιταλία</i>	<i>Κροατία</i>	<i>Ελλάδα</i>	<i>Κροατία</i>	<i>Ελλάδα</i>	<i>Ιταλία</i>	<i>Κροατία</i>
<i>pH</i>	6-9	5.5-9.5	6.5-8	6-9	6.5-8	6-9	5.5-9.5	5-9.5
<i>BOD₅</i>	40	<40	25	40	25	500	<250	250
<i>COD</i>	1	<160	125	120	125	1000	<500	700
<i>Ολικά αιωρούμενα στερεά</i>	40	<80	35	50	35	500	<200	80
<i>Λίπη & έλαια</i>	5	-	25	5	25	40	100	-
<i>Φαινόλες</i>	0.4	<0.5	0.1	0.5	0.1	5	<1	10

Φαίνεται, λοιπόν, πώς δεν υπάρχει μια κοινή Ευρωπαϊκή νομοθεσία, που να εφαρμόζεται σε όλες τις χώρες και να ορίζει τόσο τα όρια όσο και τις μεθόδους διαχείρισης των αποβλήτων.

Η ελληνική νομοθεσία (Υπουργική απόφαση 221/1965) ελλείπει ικανοποιητικής τεχνολογίας διάθεσης απαιτεί την διάθεση σε απορροφητικό, σηπτικό βόθρο, μέτρο ατελέστατο, που ούτως η άλλως πλημμελέστατα τηρείται, ενώ διάφορες Νομαρχίες απαιτούν την εξουδετέρωση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων με προσθήκη ασβέστη πριν την απόρριψη στο πλησιέστερο ρέμα, κατεργασία ατελέσφορη, αφού η τιμή του pH (περίπου 4.5-5.5 στα λιόζουμα) δεν είναι το πρόβλημα και η οξύτητα που αποσκοπείται με το μέτρο αυτό να

εξουδετερωθεί, δεν οφείλεται στο pH, αλλά στις φυτοτοξικές πολυφαινόλες και τα υπολείμματα λιπιδίων του κατσίγαρου.

Η σύγχυση λοιπόν ως προς τα πραγματικά αίτια του προβλήματος και η έλλειψη ικανοποιητικής (οικονομοτεχνικά εφικτής) λύσης ανατακτάται στη νομοθεσία, στον πλημμελή έλεγχο και στην επιδείνωση της μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα και της αισθητικής υποβάθμισης, ακόμα και σε τουριστικές περιοχές, καθώς οι δυσσομίες γίνονται αισθητές και τους θερινούς μήνες.

Το υψηλό οργανικό φορτίο και ιδιαίτερα οι αυξημένες συγκεντρώσεις, των (αντιβακτηριακών και αντιμυκητικών) φαινολών, καθώς και των ελεύθερων λιπαρών οξέων και σάκχαρα, σε εκβολές ποταμών έχουν ενοχοποιηθεί για μαζικούς θανάτους ψαριών στην Κρήτη, ενώ μειώνεται σημαντικά η αζωτοδέσμευση του εδάφους. Ο ακόλουθος πίνακας περιλαμβάνει ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων και τα επιτρεπτά τους όρια τριφασικών και διφασικών ελαιουργείων.

Πίνακας 4.5: Όρια τιμών ποιοτικών παραμέτρων διφασικών ελαιτριβείων.

Υγρασία	64-70% κ.β.
pH	5.6-5.8
Λόγος C/N	80-100
TKN (Αζωτο)	0.1-0.2% κ.β.
Τέφρα	11-14% των στερεών
Φαινόλες	3-6 % κ.β.
Λιπαρά	11-8 % κ.β.
Αγωγιμότητα	2270-4000 μS

Πίνακας 4.6: Όρια τιμών ποιοτικών παραμέτρων τριφασικών ελαιοτριβείων.

Υγρασία	88 – 92 % κ.β
Λιπαρά	0.05 – 1.5 κ.β
Φαινόλες	3.15 – 6.05 ppm
Διαλυτές Ταννίνες +Λιγνίνες	0.30 – 0.71 %
Λιγνίνες	18.9 – 24.4 επί ξηρού
Κυτταρίνη	13.8 – 33.0 επί ξηρού
Διαλυτά Σάκχαρα	1.45 – 1.77 % κ.β
Άνθρακας	42.9 – 45.0 επί ξηρού
Άζωτο (TKN)	0.15 – 0.23 % κ.β.
Ξυλώδες μέρος	34.2 – 37.8 % κ.β.

Η διάθεση των αποβλήτων σε Κοινοτικό επίπεδο, το άρθρο 4 της Οδηγίας 75/442/EEC για το θέμα των αποβλήτων, αξιώνει ότι οι χώρες – μέλη πρέπει να λάβουν όλα τα απαραίτητα μέτρα, ώστε να διασφαλισθεί η ανάκτηση ή η διάθεση των αποβλήτων χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

- **ΝΟΜΟΣ ΥΠ. ΑΡΙΘΜ. 2516/97:** Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων και άλλες διατάξεις (ΦΕΚ 159/A/8-8-97). Σύμφωνα με το άρθρο 1 και με βάση την κινητήρια εγκατεστημένη ισχύ που είναι πάνω από 16 HP, τα ελαιοτριβεία νοούνται ως Βιομηχανία ή Βιοτεχνία.
- **ΚΥΑ 69269/5387/90:** Κατάταξη έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, περιεχόμενο μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθορισμός περιεχομένου ειδικών περιβαλλοντικών μελετών και λοιπές συναφείς διατάξεις, σύμφωνα με τον Ν. 1650/86 (ΦΕΚ 678B/25-10-90).
- **ΚΥΑ 10537/93:** Καθορισμός αντιστοιχίας της κατάταξης των βιομηχανικών – βιοτεχνικών δραστηριοτήτων της ΚΥΑ 69269/90 με την αναφερόμενη στις πολεοδομικές ή άλλες διατάξεις διάκριση των δραστηριοτήτων σε χαμηλή, μέση και υψηλή όχληση (ΦΕΚ 139B/11-3-93). Σύμφωνα με το άρθρο 1, τα ελαιοτριβεία κατατάσσονται στις δραστηριότητες χαμηλής όχλησης.

- **ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ Ε1β/221:** Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (ΦΕΚ 138/Β/24-12-1965). Η διάταξη αυτή του Υπουργείου Υγείας και Πρόνοιας, θέτει ουσιαστικά τα πλαίσια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσο αφορά την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους. Στο άρθρο 1 δίνονται οι ορισμοί των λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων, επεξεργασίας κ.α. Το άρθρο 2 αναφέρεται με γενικούς όρους όσον αφορά την διάθεση των λυμάτων και στα άρθρα 3 και 4 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν τα επιφανειακά και τα θαλάσσια νερά ανάλογα με τις χρήσεις τους. Στην συνέχεια στα άρθρα 7 και 8 θέτονται οι όροι για τη διάθεση των λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος και στο υπέδαφος. Τα άρθρα 9 έως 13 αναφέρονται στους όρους και στις μεθόδους που πρέπει να τηρούν και να ακολουθούν μεμονωμένες μονάδες (κατοικίες, σχολεία, ξενοδοχεία κ.α.) κατά την επεξεργασία των λυμάτων τους. Τέλος, στα άρθρα 14, 15 και 16 καθορίζονται ο τρόπος και οι απαιτήσεις για την αδειοδότηση της διάθεσης λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, η ισχύς της Διατάξεως και οι κυρώσεις και επίσης δίνονται μεταβατικές διατάξεις για τις υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαθέσεως των λυμάτων και μέθοδοι εξετάσεως βιομηχανικών αποβλήτων ή υδάτων. Μια σημαντική οδηγία εφαρμογής της Υ.Δ. Ε1β/221 που κοινοποιήθηκε με την εγκύκλιο του ΥΚΥ με αριθμό Α5/4690/ΕΓΚ.62/26 -4- 80, αναφέρει τους όρους για τη χορήγηση άδειας διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, τον τρόπο ανανέωσης προσωρινής άδειας διαθέσεως τους και στοιχεία για τον έλεγχο αποδόσεως των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Στο παράρτημα 1 της Οδηγίας υπάρχει ενδεικτικός πίνακας με τα προτεινόμενα χαρακτηριστικά ποιοτικών παραμέτρων, για τον έλεγχο των βιομηχανικών αποβλήτων κατά κλάδο και είδος βιομηχανίας. Έτσι στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του κλάδου Τροφών και Ποτών, οι τακτικοί ποιοτικοί παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι το BOD₅, και το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και το pH ενώ οι συμπληρωματικοί παράμετροι είναι το N, ο P, τα θειϊκά και τα θειούχα κατά περίπτωση.

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

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

- Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων με χημική μέθοδο (εξουδετέρωση με υδράσβεστο και χημική κροκίδωση) αποτελεί μια μέθοδο μείωσης του οργανικού και χημικού ρυπαντικού φορτίου, για χαμηλά όμως ποσοστά. Ακόμα και με πλήρη σχεδόν απόδοση των εγκαταστάσεων δεν προσεγγίζει τα επιθυμητά επίπεδα, όπως προβλέπεται από την Υ.Δ.Ε1β/221/65 και τις σχετικές εγκυκλίους
- Η προαναφερόμενη μέθοδος είναι μια κλασσική και ευρέως διαδεδομένη μέθοδος μείωσης της ρύπανσης, πλην όμως υπάρχουν και άλλες παραλλαγές αυτής ή και συμπληρωματικές (π.χ. διάφορα κροκιδωτικά υλικά, συνδυασμός με αναερόβια βιολογική επεξεργασία κ.λ.π). Επειδή πρόκειται για επιβαρυσμένα και δύσκολα στο χειρισμό απόβλητα, θα πρέπει η επιλεγόμενη μέθοδος επεξεργασίας, πέραν της υψηλής αποδοτικότητας και λειτουργικότητας, να είναι και τεχνικό - οικονομικά συμφέρουσα στις μικρές επιχειρήσεις (ελαιοτριβεία). Στα πλαίσια αυτά στρέφονται και οι ερευνητικές μελέτες που έγιναν και γίνονται και που οπωσδήποτε τα αποτελέσματα θα συνεκτιμηθούν και θα γίνουν οι ανάλογες νομοθετικές ρυθμίσεις (εγκύκλιοι, τροποποιήσεις Υγειονομικών Διατάξεων κ.λ.π).
- Ο τελικός αποδέκτης των επεξεργασμένων αποβλήτων θα καθορίζεται πάντοτε στα πλαίσια της Υ.Δ.Ε1β/221/65 και της εγκυκλίου με αρ. οικ. ΥΜ 2985/29-5-91 και οπωσδήποτε θα λαμβάνονται υπόψη οι τοπικές συνθήκες.

Η θάλασσα και γενικότερα οι υδάτινοι αποδέκτες θα πρέπει να αποφεύγονται και αποτελούν μόνο την αναπόφευκτη λύση, αφού αποκλεισθούν όλες οι άλλες δυνατότητες τελικής διάθεσης (υπεδάφιας, επιφανειακά στο έδαφος κ.λ.π).

Σύμφωνα με το **Προεδρικό Διαταγμα υπ' αρ. 1180** περί ρυθμίσεως θεμάτων αναγόμενων εις τα της λειτουργίας βιομηχανιών, βιοτεχνών, πάσης φύσης μηχανολογικών εγκαταστάσεων και αποθηκών και της εκ τούτων διασφαλίσεως περιβάλλοντος εν γένει (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981). Το Προεδρικό αυτό Διάταγμα αποτελεί την προγενέστερη μορφή του Ν. 1650/86, δηλαδή του νόμου πλαίσιο για το περιβάλλον. Έτσι, δίνει ορισμούς για το περιβάλλον, τη ρύπανση, τη μόλυνση, κ.λ.π. Μεταξύ άλλων το Διάταγμα αυτό καθορίζει με το άρθρο 3 τις κατευθυντήριες τιμές, για τον καθορισμό των επιτρεπόμενων ορίων εκπομπής ρυπαινοσών ουσιών σε υδάτινο αποδέκτη, ανάλογα της χρήσης και της αφομοιωτικής ικανότητας αυτού, σύμφωνα με τις εκάστοτε ισχύουσες υγειονομικές διατάξεις.

Πίνακας 4.7: Κατευθυντήριες τιμές για τις ανώτατες τιμές εκπομπών σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το Προεδρικό Διάταγμα 1180.

<i>Είδος εγκατάστασης</i>	<i>Παράμετροι</i>	<i>Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου (mg/L)</i>	<i>Μέσος όρος για 30 συνεχείς ημέρες</i>
<i>Παραγωγή και επεξεργασία φυτικών/ζωικών λιπών και ελαίων</i>	BOD ₅	800	400
	COD	1200	600
	Αιωρούμενα στερεά	1000	400
	Λίπη και έλαια	200	100
<i>Όλες οι εγκαταστάσεις</i>	pH	6-9	6-9

Κεφάλαιο 5

5.1 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις που απαιτούνται στα απόβλητα των ελαιουργείων χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Στις **απλές φαινολικές ενώσεις**, που περιλαμβάνουν τανίνες μικρού μοριακού βάρους και φλαβονοειδή.
- Στις **πολυφαινόλες**, οι οποίες περιλαμβάνουν σκούρου χρώματος πολυμερή και είναι προϊόντα οξείδωσης και πολυμερισμού των απλών φαινολικών ενώσεων, όπως η σχέση της ελαιοευρωπαϊνης με την υδροξυτυροσόλη [27].

Οι φαινολικές ενώσεις είναι μια ετερογενής ομάδα υδατοδιαλυτών ενώσεων, που διαθέτουν μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες συνδεδεμένες με έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Βρίσκονται στα φυτά, αποτελούν προϊόν του δευτερογενούς μεταβολισμού τους και είναι μέρος του αμυντικού τους μηχανισμού, προστατεύοντάς τα από έντομα και παθογόνους μικροοργανισμούς [57].

Οι συγκεκριμένες ενώσεις είναι ευαίσθητες στο φως και τη θερμοκρασία. Όμως, σύγχρονες έρευνες δείχνουν πως έχουν αντιοξειδωτική δράση παρεμποδίζουν τη διάσπαση των γλυκεριδίων προς λιπαρά οξέα και βοηθούν στη συντήρηση του ελαιολάδου [58,59].

5.2 Φαινολικές ενώσεις ελαιολάδου και υγρών αποβλήτων ελαιουργείων

Γνωρίζουμε ότι η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στον ελαιοκαρπό εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την ποικιλία, το βαθμό ωρίμανσης, τις κλιματικές συνθήκες και τον τρόπο καλλιέργειας, το φαινολικό προφίλ του αντίστοιχου ελαιολάδου εξαρτάται κυρίως όμως, από τον τρόπο εξαγωγής του ελαιολάδου από τον ελαιοκαρπό [60]. Ανάλογα με το βιολογικό κύκλο της ελιάς και

το σύστημα παραλαβής του, η περιεκτικότητα το ελαιολάδου σε πολυφαινόλες μεταβάλλεται.

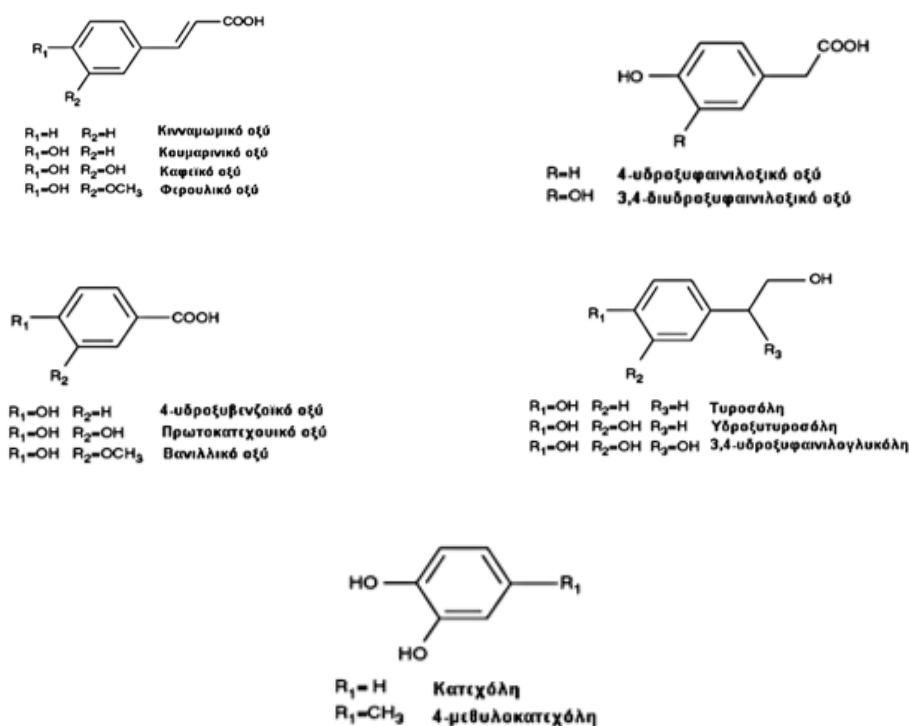
Η περιεκτικότητα εξαρτάται από την ποικιλία των ελιών και την ωριμότητα των ελαιοκαρπών, αφού η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες στις ώριμες ελιές είναι σχεδόν η μισή απ' ό,τι στις άγουρες ελιές. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιούνται κυρίως άγουρες ελιές για το καλής ποιότητας παρθένο ελαιόλαδο. Το σύστημα παραλαβής του ελαιολάδου όπως αναφέρθηκε παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην ποιότητά του. Το σύστημα πίεσης εγγυάται ελαιόλαδο με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, ενώ το σύστημα φυγοκέντρισης της πάστας ολόκληρων καρπών ελιάς δίνει ελαιόλαδο με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Η θερμοκρασία, ο χρόνος μάλαξης και η λεπτότητα της άλεσης του ελαιοκάρπου επιδρούν σημαντικά στην ποιότητα και την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες.

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται αρκετές έρευνες ως προς τη δυνατότητα παραλαβής των παραπάνω αντιοξειδωτικών ουσιών από τα υδατικά απόβλητα των ελαιοτριβείων, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε αντιοξειδωτικά συμπληρώματα διατροφής ή και φαρμακευτικές ύλες.

Η συγκέντρωση των πολυφαινολών στο ελαιόλαδο κυμαίνεται από 40 έως 1.000 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, τη θερμοκρασία έκθλιψης, το σύστημα εκχύλισης και άλλους παράγοντες, και αποτελεί μόνο το 1-2% της ποσότητας των συνολικών αντιοξειδωτικών στο ελαιόλαδο. Η υπόλοιπη ποσότητα μεταφέρεται στα απόβλητα (περίπου 53%) είτε βρίσκεται στον ελαιοπυρήνα (περίπου 45%).

Υπολογίζεται πως ένα λίτρο ελαιουργικών αποβλήτων περιέχει περίπου 130 mg υδροξυτυροσόλη και εάν συνυπολογίσουμε τις τεράστιες ποσότητες αποβλήτων που παράγονται σήμερα και είναι δύσκολο να διαχειριστούν, φαίνεται ότι τα απόβλητα αυτά αποτελούν μια εξαιρετική και σε μεγάλο βαθμό ανεκμετάλλευτη πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών. Μια τέτοια ένωση που έχει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, έχει μελετηθεί και μπορεί να βρεθεί στα απόβλητα είναι η ελαιοευρωπαϊνή.

Η συγκέντρωσή της είναι μικρότερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες πολυφαινόλες, διότι υδρολύεται και μετασχηματίζεται σε υδροξυτυροσόλη και ελενολικό οξύ κατά την παραγωγική διαδικασία. Γενικά, οι κύριες φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στα απόβλητα των ελαιουργείων παρουσιάζονται στην Εικ. 5.1 [37].



Εικόνα 5.1: Σημαντικές φαινολικές ενώσεις σε απόβλητα ελαιοτριβείων [37].

Δύο από τα κύρια φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου με παρουσία και στα απόβλητα των ελαιουργείων είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Οι ενώσεις αυτές είναι δομικά όμοιες, η υδροξυτυροσόλη όμως διαθέτει μια επιπλέον υδροξυλομάδα στην μέτα (m) θέση. Είναι φυσικές ενώσεις με φαρμακευτικές αντιοξειδωτικές και φυτοτοξικές ιδιότητες. Έρευνες που έγιναν καταλήγουν στο γεγονός πως η ελαιοευρωπαϊνή και η υδροξυτυροσόλη φαίνεται να έχουν θετική επίδραση σε δερματικές ασθένειες, νευροεκφυλιστικές παθήσεις, όπως επίσης φαίνεται να μειώνουν τον πολλαπλασιασμό και την αύξηση των καρκινικών κυττάρων σε διάφορες περιπτώσεις καρκίνου [61, 62].

Στον Πίν. 5.1 περιγράφονται οι κυριότερες δημοσιεύσεις για τις χημικές κατηγορίες των ουσιών που έχουν απομονωθεί από τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων.

Πίνακας 5.1: Χημικές κατηγορίες ουσιών στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων.

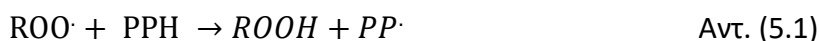
<i>Χημική κατηγορία</i>	<i>Αναφορά</i>
<i>Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων</i>	
<i>Φαινολικά παράγωγα-πολυφαινόλες</i>	(DellaGreca et al., 2004; Obied et al., 2005; Bianco et al., 2006)
<i>Φλαβονοειδή</i>	(Obied et al., 2005)
<i>Ιριδοειδή</i>	(DellaGreca et al., 2000; Mulinacci et al., 2001)
<i>Λιγνάνια</i>	(DellaGreca et al., 2004)

5.3 Αντιοξειδωτική δράση φαινολικών ενώσεων

Η παραγωγή αντιοξειδωτικών και ελευθέρων ριζών στον οργανισμό του ανθρώπου είναι θεωρητικά σε ισορροπία. Όταν, όμως, εξαιτίας του τρόπου ζωής ή της γενικότερης κατάστασης του οργανισμού αυξηθεί η παραγωγή ελεύθερων ριζών, δημιουργείται μια κατάσταση που είναι γνωστή ως οξειδωτικό στρες. Η κατάσταση αυτή μπορεί να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα στον οργανισμό, όπως γήρανση και διάφορα προβλήματα στα κύτταρα και προδιάθεση για την εμφάνιση πολλών ασθενειών [63].

Μελέτες έχουν δείξει πως τα εκχυλίσματα των αποβλήτων των ελαιοτριβείων έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, καθιστώντας τη διαδικασία ανάκτησης και αξιοποίησής τους, ως συντηρητικά τροφίμων ή πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών, ιδιαίτερα σημαντική και συμφέρουσα, αφού δίνει ταυτόχρονα μια καλή λύση στο πρόβλημα διάθεσης των αποβλήτων [64]. Ταυτόχρονα, παρουσιάζουν και αντικαρκινική και καρδιοπροστατευτική δράση και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στις βιομηχανίες φαρμάκων και καλλυντικών [64, 65].

Η πλειοψηφία των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι φαινολικές ενώσεις που διακρίνονται σε τοκοφερόλες, φλαβονοειδή και φαινολικά οξέα. Τα φαινολικά οξέα δρουν ως ουσίες που τερματίζουν τις αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών και σαν χηλικοποιητές μεταλλικών ιόντων είναι ικανά να καταλύσουν την υπεροξειδάση των λιπιδίων [66]. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά εμπλέκονται στην οξείδωση των λιπιδίων και άλλων μορίων με το να δίνουν ταχύτατα ένα άτομο υδρογόνου σε ελεύθερες ρίζες, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Σημειώνεται ότι $ROO\cdot$ και $RO\cdot$ είναι ελεύθερες ρίζες και PPH είναι διάφορα φαινολικά αντιοξειδωτικά. Επιπλέον, τα ενδιάμεσα προϊόντα της φαινόξυ-ρίζας είναι σχετικά σταθερά και συνεπώς δεν μπορούν εύκολα να ξεκινήσουν μια νέα αλυσιδωτή αντίδραση. Τα ενδιάμεσα αυτά δρουν επίσης ως ουσίες που τερματίζουν τον πολλαπλασιασμό των ριζών αντιδρώντας με άλλες ελεύθερες ρίζες, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Ωστόσο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (υψηλή συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών, υψηλό pH, παρουσία σιδήρου), τα φαινολικά αντιοξειδωτικά μπορούν να εκκινήσουν μια πορεία αυτοοξειδωσης και να συμπεριφερθούν ως προοξειδωτικά [67]. Η ικανότητα των πολυφαινολών ως αντιοξειδωτικές ενώσεις εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική τους δομή. Η φαινόλη η ίδια είναι ανενεργή σαν αντιοξειδωτικό, αλλά τα ορθο- και παρα-διαφαινολικά έχουν αντιοξειδωτική ικανότητα, η οποία αυξάνει με την αντικατάσταση ατόμων με αιθυλ- ή n-βουτυλ-ομάδες [67].

Τα φλαβονοειδή είναι μεταξύ των πιο ισχυρών φυσικών αντιοξειδωτικών επειδή έχουν ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω δομικά στοιχεία, τα οποία εμπλέκονται στην αντιοξειδωτική δράση [68].

- Μια ο-διαφαινολική ομάδα στο δακτύλιο Β, η οποία προσφέρει υψηλή σταθερότητα στο σχηματισμό ριζών και συμμετέχει στον εκτοπισμό των ηλεκτρονίων.
- Έναν 2-3 διπλό δεσμό σε συζυγία με την 4-οξο δράση στον C δακτύλιο, υπεύθυνο για τον εκτοπισμό ηλεκτρονίων από τον Β δακτύλιο.
- Υδροξυλάσες στις θέσεις 3 και 5 μαζί με την 4-οξο δράση στους Α και C δακτυλίους για μέγιστη δυνατότητα δέσμευσης των ριζών.

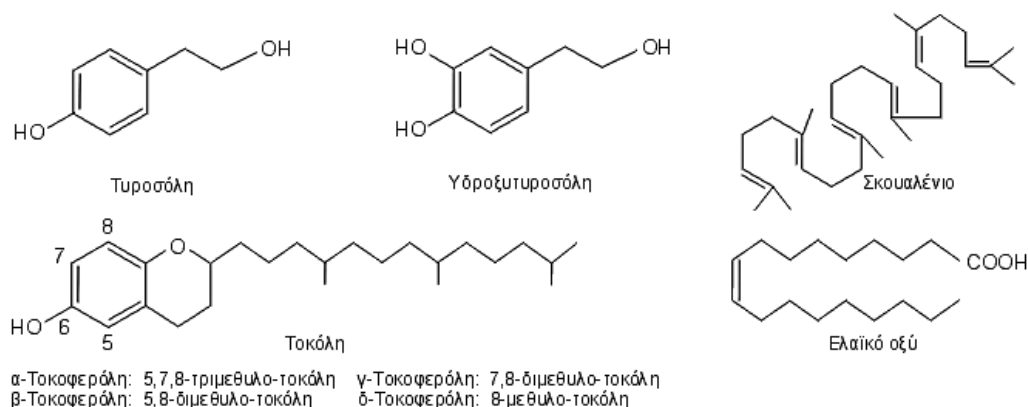
Ισχυρή αντιοξειδωτική δράση εμφανίζουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά, που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και στα απόβλητα των ελαιουργείων [69]. Παράλληλα, όπως έχει αναφερθεί, οι ενώσεις αυτές αποτελούν και μια από τις σημαντικότερες ρυπαντικές παραμέτρους των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων. Ο κασίγαρος περιέχει αρκετά υψηλά ποσοστά πολυφαινολών, οι οποίες δεν είναι εύκολα βιοδιασπώμενες και έχει βρεθεί ότι είναι τοξικές στους περισσότερους μικροοργανισμούς [32]. Γι' αυτό αναζητούνται νέες λύσεις, πιο φιλικές προς το περιβάλλον, οικονομικές και ταυτόχρονα ωφέλιμες για να μπορέσει να διευθετηθεί το σύγχρονο πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων.

5.4 Αντιοξειδωτικές ουσίες στο ελαιόλαδο

Κατά την κατεργασία του ελαιολάδου μέρος της ελαιοευρωπαϊνης υδρολύεται και έτσι παράγονται αρκετές ενώσεις που προσδίδουν στο ελαιόλαδο τις οργανοληπτικές ιδιότητες και ιδιαίτερα την πικρή του γεύση. Επίσης, οι πολυφαινόλες παίζουν σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της οξειδωσης των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου (τάγγισμα).

Η ελαιοευρωπαϊνη, η τυροσόλη, η υδροxyτυροσόλη αποτελούν τις αντιοξειδωτικές ουσίες του ελαιολάδου και με τη συνεισφορά της α-τοκοφερόλης (βιταμίνη Ε) και του φυτικού λιπαρού οξέος, του ελαϊκού οξέος, εκκαθαρίζουν τις ελεύθερες ρίζες και μειώνουν τις οξειδωτικές βλάβες και το οξειδωτικό stress των αερόβιων οργανισμών. Η αντιοξειδωτική και βακτηριοκτόνος δράση έχει εξαιρετικά ευεργετικά αποτελέσματα στην υγεία του ανθρώπου, ενώ επίσης συναντάται και προσφορά βιταμινών και ιχνοστοιχείων (κυρίως σελήνιο). Άλλα συστατικά του

ελαιολάδου είναι τα οξέα καφφεϊκό, βανιλλικό, συριγγικό και κουμαρικό, ενώ άλλες αντιοξειδωτικές ενώσεις είναι διάφορα φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες.



Εικόνα 5.2: Αντιοξειδωτικές ουσίες ελαιολάδου [68].

5.5 Φαρμακολογικές χρήσεις στην σύγχρονη ιστορία

Η πρώτη επίσημη αναφορά για τη χρήση των φύλλων της ελιάς στην ιατρική χρονολογείται από το 1854, όταν ο Hanbury ανέφερε στην επιθεώρηση *Pharmaceutical Journal* μια απλή συνταγή για τη χρήση του υδατικού εκχυλίσματος των φύλλων της ελιάς ως αντιπυρετικό. Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για την σύσταση και τη δράση των φύλλων της ελιάς. Ειδικότερα αναφέρονται η αντιοξειδωτική [67,68], η αντιμικροβιακή, η αντιυπερτασική [64], η αγγειοδιασταλτική και η υπογλυκαιμική δράση για το εκχύλισμα των φύλλων ή για μεμονωμένα συστατικά του [28].

Το εκχύλισμα των φύλλων της ελιάς και η ίδια η ελαιοευρωπείνη, έχει βρεθεί ότι έχουν ισχυρή μικροβιοκτόνο δράση *in vitro* [70]. Ειδικότερα το εκχύλισμα έχει βρεθεί ότι είναι αποτελεσματικό *in vitro* έναντι μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών, όπως *Staphylococcus aureus* (σε χαμηλές συγκεντρώσεις μειώνει τον ρυθμό ανάπτυξης, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αναστέλλει την ανάπτυξη, ενώ αναστέλλει την παραγωγή εντεροτοξίνης Β, ανεξαρτήτως συγκέντρωσης), *Vibrio cholerae*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Haemophilus influenzae*, *Salmonella spp.*, *Bacillus cereus* (αναστέλλει την εκβλάστηση των σπόρων) κ.α., καθώς και αντιμυκητιακές ιδιότητες.

Ωστόσο, δεν έχει επαρκώς αποδειχθεί η δραστικότητα *in vivo*. Η αντιβακτηριακή δράση της ελαιοευρωπαϊνης πιθανώς να οφείλεται στην ιδιότητα των φαινολικών ουσιών να παρεμποδίζουν το σχηματισμό κυτταρικού τοιχώματος με επακόλουθη διαρροή συστατικών του κυττάρου. Μελέτες με πειραματόζωα έδειξαν ότι η ελαιοευρωπαϊνη αυξάνει τη στεφανιαία ροή αίματος, ενώ παρατηρήθηκαν σημαντική αντιυπερτασική, αντιαρρυθμική καθώς και σπασμολυτική δράση σε κάποια είδη πειραματοζώων.

Ακόμη, έχει βρεθεί αντισυμπληρωματική δράση κάποιων флаβονοειδών των φύλλων της ελιάς, όπως η απιγενίνη και η λουτεολίνη. Τα φύλλα της ελιάς, με τη μορφή εκχυλίσματος, έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραδοσιακή ιατρική ως αντινεοπλασματικά. Η δράση αυτή των φύλλων παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον και αποτελεί τελευταία αντικείμενο περαιτέρω έρευνας.

Κλινικά δεδομένα για τη χρήση των φύλλων της ελιάς στην θεραπεία της υπέρτασης, υπάρχουν ήδη από τη δεκαετία του 1950 [67]. Η επίδραση που παρουσιάζουν τα ελάσσονα συστατικά, κυρίως τα флаβονοειδή της ελιάς, σε καρδιαγγειακά νοσήματα ανασκοπήθηκε πρόσφατα [64]. Η ελαιοευρωπαϊνη ως φυσικό αντιοξειδωτικό διατηρεί την ιδιότητά της αυτή *in vivo* παρέχοντας προστασία στον οργανισμό από πολλούς βλαβερούς παράγοντες. Έτσι εμποδίζει την οξείδωση των χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών (LDL) εμπλουτίζοντας τα ήδη υπάρχοντα αποθέματα τους σε αντιοξειδωτικές ουσίες. Η οξείδωση των LDL έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κυτταροτοξικών ουσιών, όπως τα λιποϋπεροξειδία και θεωρείται ότι συμβάλλει στην εμφάνιση αθηροσκλήρωσης [64]. Η ελευρωπαϊνη δεσμεύει ελεύθερες ρίζες, όπως υπεροξειδικά ανιόντα και εμφανίζει αντιεϊκωσανοειδική δράση αναστέλλοντας την παραγωγή 5-λιποξυγενάσης. Μειώνει κατά αυτό τον τρόπο τον κίνδυνο καρδιαγγειακών παθήσεων, όπως η στεφανιαία νόσος, και μερικών μορφών καρκίνου. Το χαμηλό ποσοστό καρδιαγγειακών παθήσεων σε μεσογειακές χώρες, όπου γίνεται μεγάλη κατανάλωση ελαιόλαδου επιβεβαιώνει το σημαντικό ρόλο των φαινολικών συστατικών του στην ανθρώπινη διατροφή.

Μείωση της LDL χοληστερόλης με ελαιοευρωπαϊνη και η υδροξυτυροσόλη, βρέθηκε ότι μειώνει την απώλεια βιταμίνης E μετά από προσθήκη CuSO_4 και αναστέλλει το σχηματισμό προϊόντων λιπιδικής υπεροξειδωσης όπως ισοπροσάνια,

λιποϋπεροξειδία και μηλονική διαλδεΐδη. Άλλες δράσεις των πολυφαινολών του φύλλου της ελιάς, περιλαμβάνουν την αναστολή της συγκόλλησης των αιμοπεταλίων, ελαττωμένη παραγωγή εικοσανοϊκού οξέος από ενεργοποιημένα λευκοκύτταρα και αυξημένη παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου (NO) από μακροφάγα κύτταρα μετά από επίδραση ενδοτοξίνης. Οι πρώτες δράσεις, πιθανόν να επιδρούν στο σχηματισμό θρόμβων και στη φλεγμονή, ενώ η τελευταία πιθανόν να παίζει ρόλο στην προστασία κατά των παρασίτων [64].

Δεν έχει ακόμα λυθεί το ζήτημα για το κατά πόσο τα φλαβονοειδή και οι πολυφαινόλες απορροφούνται από τη δίαιτα και αν έχουν αυτές τις δράσεις in vivo, αν και για το πρώτο ζήτημα πρόσφατα βρέθηκε μια δοσοεξαρτώμενη απορρόφηση. Τα πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι οι φαινόλες που υπάρχουν στο φυτό της ελιάς ελαττώνουν την οξείδωση της LDL χοληστερόλης σε πειραματόζωα [64].

Σε μελέτες που έγιναν σε αρουραίους, με διαβήτη που προκλήθηκε από αλοξάνη, βρέθηκε ότι το εκχύλισμα των φύλλων της ελιάς έχει υπογλυκαιμική και αντιδιαβητική δράση [28]. Η δράση αυτή ήταν διαφορετική ανάλογα με την εποχή που μαζεύτηκαν τα φύλλα με μέγιστη δραστηριότητα κατά την περίοδο του χειμώνα και μάλιστα το Φεβρουάριο [28].

Ήδη στην αμερικανική αγορά, αλλά και στο διαδίκτυο, κυκλοφορούν από διάφορες εταιρείες οι οποίες πωλούν εκχυλίσματα φύλλων της ελιάς (olive leaf extract) ως συμπληρώματα διατροφής, σε μορφή δισκίων. Η συνιστώμενη χρήση τους είναι ως αντιμικροβιακά και ενισχυτικά του ανοσοποιητικού συστήματος. Ειδικότερα, η κατανάλωση του εκχυλίσματος των φύλλων της ελιάς, συνιστάται για ενίσχυση του ανοσοποιητικού συστήματος ή ως φυσικό αντιμικροβιακό σε μυκητιάσεις και σε ιώσεις, όπως η γρίπη και ο έρπης και τέλος συνιστάται για τη χρόνια κόπωση.

Τα προϊόντα, καθώς και τα παραπροϊόντα της ελιάς αποτελούν μια άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη για την παραλαβή δραστικών συστατικών με φαρμακευτική δράση αφού αποτελούν υποπροϊόν της ελαιουργικής διαδικασίας για φαρμακευτικούς σκοπούς. Πολλές επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν μεγάλες διαφοροποιήσεις (μεταξύ κατοίκων διαφόρων χωρών) στις διαχρονικές τάσεις

θνησιμότητας και νοσηρότητας από καρκίνο του μαστού, του παχέος εντέρου, του προστάτη και του ενδομητρίου, οι οποίες συσχετίζονταν με την κατά κεφαλή κατανάλωση λιπαρών τροφών.

Μεγάλο ποσοστό των ερευνών αυτών επικεντρώθηκε στη μελέτη της σχέσης κατανάλωσης λιπαρών τροφών και καρκίνου του μαστού, ο οποίος αποτελεί τον κυριότερο τύπο καρκίνου στις γυναίκες. Επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν ότι, αν και η ολική πρόσληψη λιπαρών δεν συσχετίζονταν με υψηλότερη επικινδυνότητα για καρκίνο του μαστού, η επικινδυνότητα συνδεόταν περισσότερο με την αυξημένη πρόσληψη ζωικών λιπών. Αντίθετα, σε επιδημιολογικές έρευνες ασθενών – μαρτύρων, οι γυναίκες που στη διατροφή τους χρησιμοποιούσαν ελαιόλαδο και φυτικά έλαια (λιπαρές ύλες με υψηλό ποσοστό σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και αντιοξειδωτικές ουσίες) παρουσίασαν μικρότερη επικινδυνότητα για καρκίνο του μαστού.

Έρευνες έδειξαν ότι τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως το αραχιδονικό οξύ, το γ-λινελαϊκό οξύ και το λινελαϊκό οξύ, αύξησαν την τάση για λιπιδική υπεροξείδωση και προώθηση του σχηματισμού της μετάλλαξης 8 υδροξυ-2'-δεοξυγουανοσίνης (8-OH-dG). Η λιπιδική υπεροξείδωση παρατηρήθηκε σε καλλιέργεια καρκινογόνων κυττάρων του πνευμονικού παρεγχύματος, για πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και λιπίδια με συζυγικούς διπλούς δεσμούς. Αυτό θεωρήθηκε ότι ήταν αποτέλεσμα του οξειδωτικού στρες και της δημιουργίας οξυγονούχων ελευθέρων ριζών.

Οι περισσότερες έρευνες για το ελαιόλαδο και τα αντιοξειδωτικά συστατικά του με έμφαση την ελαιοευρωπεΐνη δείχνουν σημαντικό ρόλο στη μείωση της εμφάνισης καρκίνου του μαστού και του προστάτη. Έχουν δημοσιευθεί αρκετά άρθρα για το σημαντικό ρόλο του ελαιολάδου στη διατροφή και στην υγεία του ανθρώπου.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ξεκινήσει πρόσφατα πανευρωπαϊκή εκστρατεία για την ενημέρωση των ευρωπαίων πολιτών ως προς τα οφέλη για την υγεία από τη χρήση του ελαιολάδου στη διατροφή με επιστημονική βιβλιογραφία και

πληροφοριακό υλικό στο διαδίκτυο (European Union promotion program for olive oil).

Ακόμη, ο καρκίνος του παχέος εντέρου συσχετίζεται άμεσα από πολλές επιδημιολογικές έρευνες με την κατανάλωση ζωικών λιπών και κρέατος. Παρόλα αυτά, άλλες έρευνες έδειξαν ότι δεν είναι μόνο η υψηλή κατανάλωση ζωικών λιπών που τον προκαλεί αλλά και η καθιστική ζωή και γενικότερα η μειωμένη φυσική δραστηριότητα συμβάλλουν στην εμφάνισή του. Για τη σχέση του καρκίνου του προστάτη και των λιπαρών τροφών υπάρχουν αρκετές επιδημιολογικές έρευνες ασθενών-μαρτύρων που δείχνουν ισχυρή συσχέτισή του με την κατανάλωση κορεσμένων (ζωικών) λιπών και κόκκινου κρέατος και την ολική κατανάλωση λιπαρών υλών.

Ωστόσο, νεότερες έρευνες επισημαίνουν ότι, με δεδομένη την πολύπλευρη δράση των λιπαρών οξέων στην κυτταρική βιοχημεία, δεν είναι μόνο η ποσότητα και το είδος των λιπών, αλλά η αλληλεπίδραση τους με αντιοξειδωτικές ουσίες και μεταλλικά ιόντα, η λιπιδική υπεροξείδωση και πιθανόν γενετικοί παράγοντες. Από την άλλη πλευρά, αντιοξειδωτικές ουσίες, όπως το σελήνιο και η βιταμίνη E (τοκοφερόλες), συμβάλλουν στη μείωση της επικινδυνότητας για καρκίνο του προστάτη (με διατροφικά συμπληρώματα σε εθελοντές), γεγονός το οποίο τεκμηριώνει έμμεσα τον ρόλο των ελευθέρων ριζών στον τύπο αυτό καρκίνου.

Ο καρκίνος του ενδομητρίου και των ωοθηκών είναι δύο άλλοι τύποι καρκίνων που συσχετίζονται με την διατροφή και με σαφή τάση αύξησης στις αναπτυγμένες βιομηχανικές χώρες. Ωστόσο, νεότερες έρευνες δεν βρίσκουν άμεση συσχέτιση μόνο με τον τύπο των λιπαρών τροφών, αλλά η μείωση της επικινδυνότητας συνδυάζεται με διατροφή πλούσια σε φυτοοιστρογόνα, ελαιόλαδο, λαχανικά, φρούτα κ.λπ., δηλαδή τρόφιμα πλούσια σε αντιοξειδωτικά.

Η λιπιδική υπεροξείδωση, το οξειδωτικό στρες, ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών και τα επίπεδα των αντιοξειδωτικών βιταμινών στα φυσιολογικά υγρά παίζουν κρίσιμο ρόλο στην προαγωγή των κακοθών νεοπλασιών. Αρκετές έρευνες, στις οποίες εξετάστηκαν οι μηχανισμοί καρκινογένεσης, συσχετίζουν άμεσα τις οξειδωτικές δράσεις και τις βλάβες που προκαλούνται σε βιομόρια, με την ανάπτυξη κακοθών νεοπλασιών.

Κεφάλαιο 6

6.1 Προσρόφηση (adsorption)

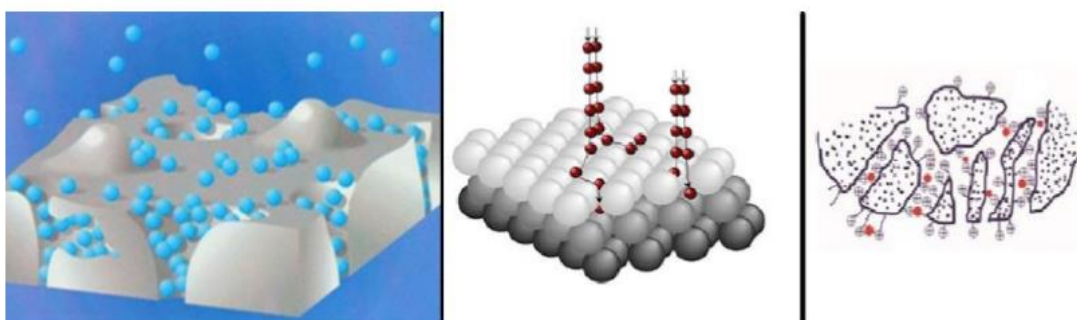
Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία διαχωρισμού, η οποία συνίσταται στην εκλεκτική συγκέντρωση των μορίων της μίας φάσης (υγρής ή αέριας) πάνω σε στερεές επιφάνειες (δεύτερη φάση). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όλες οι επιφάνειες των στερεών δεν είναι λείες σε μικροσκοπική κλίμακα, αλλά ανώμαλες, με κοιλάδες και όρη να εναλλάσσονται σε όλη την επιφάνεια. Αυτές οι περιοχές των ανωμαλιών υπόκεινται σε ελλειμματικά πεδία δυνάμεων και εκεί έχουμε αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια. Σε αυτές τις θέσεις τα επιφανειακά άτομα του στερεού μπορούν να ασκήσουν ελκτικές δυνάμεις σε άλλα άτομα ή μόρια από την περιβάλλουσα αέρια ή υγρή φάση. Τα στερεά σώματα είναι καλύτερα προσροφητικά μέσα όσο πιο λεπτά καταμερισμένα είναι, δηλαδή όσο μεγαλύτερο ποσοστό κολλοειδών διαστάσεων έχουν, και όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός πόρων που διαθέτουν.

Η προσρόφηση αφορά στην προσθήκη, σε διαλυμένα μίγματα, στερεών ουσιών που ονομάζονται προσροφητικά μέσα. Τα μόρια του μίγματος αλληλεπιδρούν με τους μικρο- ή μακρο-πόρους του προσροφητικού (διαμοριακή έλξη), εφόσον έχουν συγκρίσιμες διαστάσεις. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια (ή τα ιόντα) του μίγματος προσκολλώνται στην επιφάνεια του προσροφητικού. Στην περίπτωση του κατσίγαρου, οι ουσίες που επιθυμείτε να αφαιρεθούν είναι συνήθως οι πολυφαινόλες, οι φαινόλες και οι τανίνες. Είναι τεχνική που εφαρμόζεται ευρέως και στις περισσότερες περιπτώσεις ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας [32]. Θεωρείται αποτελεσματική, οικονομική και μια από τις καλύτερες μεθόδους για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων από απόβλητα [71].

Η διαφορά μεταξύ της προσρόφησης και της απορρόφησης (adsorption και absorption, αντίστοιχα) είναι ότι η προσρόφηση αφορά την αλληλεπίδραση (έλξη) μεταξύ του ρύπου και του προσροφητικού μέσου και τελικά την προσκόλληση του ρύπου στο προσροφητικό, ενώ η απορρόφηση αφορά στην πρόσληψη του ρύπου και την ενσωμάτωσή του στη φυσική δομή του στερεού προσροφητικού.

Η προσρόφηση διακρίνεται σε χημειορόφηση, φυσιορόφηση και ρόφηση ανταλλαγής (ιοντοανταλλαγή). Ως ιοντοανταλλαγή ορίζεται η ηλεκτροστατική προσκόλληση ιόντων του προσροφούμενου μίγματος σε φορτισμένες θέσεις του μέσου. Ως χημειορόφηση ορίζεται η προσρόφηση, στην οποία οι δυνάμεις που εμπλέκονται είναι δυνάμεις σθένους, ιδίου είδους με τις δυνάμεις σχηματισμού χημικών ενώσεων. Ως φυσιορόφηση ορίζεται η προσρόφηση στην οποία οι εμπλεκόμενες δυνάμεις είναι διαμοριακές (δυνάμεις van der Waals), και γενικότερα είναι πιο ασθενής από τη χημειορόφηση.

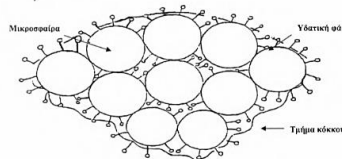
Επίσης, η ρόφηση, ανάλογα με το είδος των στρωμάτων των προσροφημένων σωματιδίων, διακρίνεται σε μονοστρωματική και πολυστρωματική. Στη μονοστρωματική ρόφηση, όλα τα προσροφημένα μόρια βρίσκονται σε επαφή με την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πολυστρωματική, όμως, υπάρχουν παραπάνω του ενός στρώματα προσροφημένων μορίων και φυσικά δεν βρίσκονται όλα σε επαφή με την επιφάνεια του μέσου. Στη χημειορόφηση, ως μονοστρωματική ικανότητα ορίζεται η ποσότητα του μίγματος που απαιτείται για να καλύψει όλες τις πιθανές θέσεις προσρόφησης του μέσου (οι οποίες καθορίζονται από τη δομή του υλικού και τη χημική ταυτότητά του). Στη φυσιορόφηση, ως μονοστρωματική ικανότητα ορίζεται η ποσότητα που απαιτείται για να καλύψει την επιφάνεια με μόνο ένα, πλήρες στρώμα μορίων σε πυκνή διάταξη. Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζονται οι τρεις τύποι ρόφησης.



Εικόνα 6.1: Μοντέλο φυσιορόφησης (αριστερά), χημειορόφησης (κέντρο) και ιονανταλλαγής (δεξιά) [72,73].

6.2 Μηχανισμός προσρόφησης ρητίνης ΧΑΔ

Η φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης ΧΑΔ μπορεί να αποδοθεί με την εικόνα όπου φαίνεται τμήμα κόκκου σε σύνδεση με μόριο (-α). Ένας απλός κόκκος αποτελείται από συσσωματώματα πολύ μικρών σφαιρών. Η δομή του πόρου μοιάζει με ανοικτό κύτταρο και συνεπώς το νερό μπορεί εύκολα να διεισδύει σε



Εικόνα 6.2: Φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης ΧΑΔ [74].

αυτόν. Η ρητίνη ΧΑΔ έχει μια συνεχή gel φάση και μια συνεχή πορώδη φάση. Κατά την προσρόφηση το υδρόφοβο τμήμα του μορίου προσροφάται στην υδρόφοβη επιφάνεια της ρητίνης, ενώ το υδρόφιλο προσανατολίζεται προς την υδατική φάση.

Συνήθως, τα προσροφημένα μόρια δεν εισχωρούν σημαντικά στη φάση των μικροσφαιρών αλλά συγκρατούνται στην επιφάνεια. Με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται η εκρόφηση και οι τεχνικές αναγέννησης. Η εκλεκτικότητα και η έκταση της προσρόφησης οργανικών ουσιών στις ρητίνες αυξάνει με την αύξηση της υδροφοβικότητας του οργανικού μορίου. Οι δυνάμεις που κυριαρχούν είναι του τύπου Van der Waals.

6.3 Πολυμερικές οργανικές ρητίνες προσρόφησης

Οι ρητίνες προσρόφησης είναι υψιμοριακές πολυμερείς οργανικές ενώσεις (συνήθως προϊόντα συμπολυμερισμού στυρολίου και διβινυλοβενζολίου), αδιάλυτες στο νερό και τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Οι μακροδικτυωτές αυτές ρητίνες (macroreticular resins) είναι σκληρά, αδιάλυτα σφαιρίδια πορώδους πολυμερούς με κυμαινόμενες φυσικές ιδιότητες από αισθητά μη πολικές μέχρι και πολύ πολικές. Είναι διαθέσιμες με διαφορετικές χημικές συγγένειες (affinities) και χωρητικότητες για την απομάκρυνση χημικών και φαρμακευτικών ουσιών από αραιά υγρά μίγματα. Το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης πρέπει να είναι αρκετά μικρό, ώστε η επιφάνεια επαφής να είναι μεγάλη, όχι όμως και πολύ μικρό, ώστε η ταχύτητα ροής, στην περίπτωση χρησιμοποίησής της, να μην είναι πολύ μικρή. Οι διακλαδώσεις στο συμπολυμερές μόριο της ρητίνης συνήθως συνίστανται από διβινυλοβενζόλιο ή φορμαλδεΰδη.

Ο αριθμός διακλαδώσεων (degree of cross-linkage) εκφράζεται ως εκατοστιαία περιεκτικότητα σε διβινυλοβενζόλιο και είναι συνήθως 8-10. Ο αριθμός διακλαδώσεων μιας ρητίνης επηρεάζει δραστικά την συμπεριφορά της. Αύξησή του συνεπάγεται αύξηση της συνεκτικότητας της ρητίνης και συνεπώς μείωση της διογκώσεώς της κατά την επαφή με νερό, μείωση του πορώδους και της διαλυτότητας, μείωση της ταχύτητας ροής δια μέσου της στήλης, αύξηση της ανταλλακτικής χωρητικότητας και μείωση της ταχύτητας προσροφήσεως.

Ουσιώδες χαρακτηριστικό γνώρισμα των ρητινών είναι η αντιστρεπτότητα, εξαιτίας της οποίας είναι δυνατή η αναγέννηση και συνεπώς η επαναχρησιμοποίησή τους. Η προσρόφηση σε ρητίνες είναι σήμερα η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος καθαρισμού των υγρών αποβλήτων βιομηχανιών που περιέχουν οργανικές ουσίες, καθώς παρουσιάζουν πολύ μεγάλη προσροφητική ικανότητα και με αυτό τον τρόπο πλεονεκτούν σε σχέση με τα υπόλοιπα προσροφητικά μέσα (γέλη πυριτίου, αλουμίνα, ενεργός άνθρακας) . Οι ρητίνες αυτές είναι μακροπορώδεις πολυμερικοί προσροφητές και κάθε τύπος ρητίνης διαθέτει ξεχωριστά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Πίν. 6.1) με αποτέλεσμα να προσφροφά και διαφορετικά συστατικά. Στην επιφάνεια των ρητινών XAD-4 και XAD-16 προσροφούνται τα φαινολικά συστατικά σχετικά μικρού μοριακού βάρους, ενώ η ρητίνη XAD-7HP έχει την ικανότητα δέσμευσης συστατικών μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Πίνακας 6.1: χαρακτηριστικά ρητινών.

<i>Ρητίνη</i>	<i>XAD-4</i>	<i>XAD-16</i>	<i>XAD-7HP</i>
<i>Συμπολυμερισμός</i>	Στυρολίου- διβινυλβενζολίου	Στυρολίου- διβινυλβενζολίου	Ακρυλαμιδίου- διβινυλβενζολίου
<i>Ειδική επιφάνεια (m²g⁻¹)</i>	750	450	750
<i>Πορώδες (cm cm⁻³)</i>	0.65-0.70	0.55	0.58-0.63
<i>Ολική πυκνότητα (g cm⁻³)</i>	0.62-0.63	0.62	0.61
<i>Μέγεθος κόκκων (mm)</i>	0.3-1.2	0.3-1.2	0.3-1.2

Οι πολυμερικοί προσροφητές (ρητίνες) Amberlite XAD χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την απομάκρυνση και επανάκτηση φαινολών, αντιβιοτικών,

φυτοφαρμάκων που περιέχουν χλώριο και διάφορων άλλων αρωματικών και αζωτούχων ενώσεων από υδατικά διαλύματα. Οι ρητίνες XAD-4 και XAD-16 είναι μη πολικές και χρησιμοποιούνται σε ευαίσθητες αναλυτικές διαδικασίες για τον εντοπισμό και αναγνώριση ναρκωτικών και οργανικών περιβαλλοντικών ρύπων. Η ρητίνη XAD-7HP είναι ενδιάμεσης πολικότητας και έχει την δυνατότητα προσρόφησης υδρόφοβων συστατικών από το νερό και υδρόφιλων συστατικών από άνυδρα συστήματα. Χρησιμοποιείται στον καθαρισμό ενζύμων και πεπτιδίων ενώ προσροφά φαινόλες από το νερό.

6.4 Τεχνικές χρήσης ρητινών προσρόφησης

Οι συνήθεις τεχνικές χρήσης των ρητινών προσροφήσεως είναι η τεχνική λουτρού και η τεχνική στήλης. Κατά την τεχνική λουτρού, η ρητίνη τοποθετείται μαζί με το διάλυμα του δείγματος μέσα σε υποδοχέα και αναταράσσεται, μέχρις ότου αποκατασταθεί ισορροπία. Στη συνέχεια, η ρητίνη απομακρύνεται με διήθηση, απόχυση ή φυγοκέντριση και αναγεννάται για επαναχρησιμοποίηση. Πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής αποτελεί η απλότητά της. Κατά την τεχνική στήλης, η ρητίνη τοποθετείται σε κατακόρυφο σωλήνα με πορώδη πυθμένα και τα υγρά τροφοδοτήσεως και αναγεννήσεως της στήλης ρέουν από πάνω προς τα κάτω.

Στην τεχνική στήλης συμβαίνουν πολυάριθμες τεχνικές λουτρού στα επάλληλα στρώματα της ρητίνης και έτσι η προσροφητική ικανότητα της ρητίνης μπορεί να καταστεί ποσοτική, αρκεί να μην υπερβούμε την προσροφητική χωρητικότητα της στήλης. Τα στάδια διαχωρισμού με την τεχνική στήλης είναι τα εξής:

1. Διαβίβαση του διαλύματος μέσα από την στήλη, οπότε οι χημικές ουσίες προσροφούνται από την ρητίνη της στήλης, ενώ οι ουσίες που δεν προσροφούνται διέρχονται από την στήλη.
2. Έκλουση της στήλης με κατάλληλο διαλύτη για την σταδιακή εκτόπιση των προσροφημένων ουσιών και την έξοδό τους από την στήλη σε ξεχωριστά κατά το δυνατόν κλάσματα.

6.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση

Οι παράγοντες που έχει βρεθεί ότι επηρεάζουν τη προσρόφηση είναι οι εξής [75-77]:

- **Διαλυτότητα:** Η μέγιστη ποσότητα ενός ρύπου που μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε ένα υδατικό διάλυμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.
- **Χρόνος:** Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη προσρόφηση ολοκληρώνονται ή επέρχεται ισορροπία μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, συνεπώς, ο χρόνος επηρεάζει συνολικά τη προσρόφηση.
- **Μέγεθος σωματιδίων:** Το μέγεθος σωματιδίων του προσροφητικού μέσου μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση.
- **Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία, που ουσιαστικά είναι ο παράγοντας που ορίζει την ταχύτητα των μορίων σε μικροσκοπική κλίμακα, συμβάλλει σημαντικά στην εξέλιξη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη ρόφηση.
- **pH:** Από τη βιβλιογραφία φαίνεται πως υπάρχουν περιοχές του pH στις οποίες η προσρόφηση γίνεται με διαφορετικό ρυθμό ή διαφορετικό μηχανισμό, επηρεάζοντας συνολικά το φαινόμενο [77-83].
- **Συγκέντρωση ή λόγος ουσιών:** Τόσο η συγκέντρωση των προς ρόφηση συστατικών του μίγματος, όσο και ο λόγος των συστατικών αυτών προς το προσροφητικό μέσο επηρεάζουν σημαντικά τη προσρόφηση [84].

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη προσρόφηση φαινολικών ενώσεων σε χαμηλού κόστους υλικά έχει βρεθεί πως είναι το pH. Στις περισσότερες περιπτώσεις, σε ένα συγκεκριμένο εύρος του, η προσρόφηση των φαινολών αυξάνεται με την αύξηση του pH σε μια συγκεκριμένη τιμή και με περαιτέρω αύξηση του pH φαίνεται πως μειώνεται η προσρόφηση [82].

Αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού οδηγεί σε αύξηση της έντασης του φαινομένου της προσρόφησης, μειώνοντας όμως την πυκνότητά της, δηλαδή την ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας. Αυτό οφείλεται είτε στην αύξηση των πιθανών σημείων ή περιοχών προσρόφησης, είτε σε φαινόμενα συσσωμάτωσης, τα οποία οδηγούν σε μείωση της συνολικής επιφάνειας του υλικού.

Επίσης, φαίνεται ότι και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου επηρεάζει σημαντικά τη προσρόφηση. Η χρήση υλικών με μικρά σωματίδια συνεπάγεται την αύξηση της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας ανά μονάδα όγκου, δηλαδή αύξηση της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση.

Ακόμη, λόγω μικροσκοπικών φαινομένων, φαίνεται πως στα υλικά με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων, οι ρυπαντές μπορούν πιο εύκολα να εισέλθουν στους πόρους και να προσροφηθούν σε αυτές τις εσωτερικές περιοχές, αυξάνοντας έτσι τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης.

6.6 Προσροφητικά υλικά

Υπάρχει μεγάλο εύρος επιστημονικής έρευνας, που αφορά την προσρόφηση, με ιδιαίτερη έμφαση στα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται και στις συνθήκες στις οποίες τα υλικά αυτά μπορούν να αποδώσουν το βέλτιστο. Ενδεικτικά, στον Πίνακα 6.2 φαίνονται διάφορα προσροφητικά υλικά, σε σύγχρονες μελέτες που αφορούν την απομόνωση διαφόρων φαινολών από λύματα, σε συνάρτηση με τα αποτελέσματα των ερευνών.

Πίνακας 5.2: Προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν σε επιστημονικές μελέτες και αποτελέσματα.

<i>Προσροφητικό μέσο</i>	<i>Αποτέλεσμα</i>	<i>Βιβλιογραφική αναφορά</i>
<i>Κοκκώδης ενεργός άνθρακας</i>	3,23 % προσροφημένες πολυφαινόλες	Ena et al., 2012
<i>Αμφοτερικό πολυμερές ρητίνης</i>	Αμφοτερικό πολυμερές ρητίνης	He et al., 2012
<i>Amberlite XAD16</i>	Ανάκτηση του 60% των πολυφαινολών	Scoma et al., 2011
<i>Amberlite XAD7, XAD16, IRA96/Isolute ENV+</i>	Ανάκτηση του 77% της υδροξυτυροσόλης	Bertin et al., 2011
<i>Κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας</i>	Αφαίρεση του 95% των φαινολικών ενώσεων	Sabbah et al., 2004
<i>Υγρή χρωματογραφία</i>	Ανάκτηση του 90% - 100% των φαινολικών ενώσεων	Ceccon et al., 2001

Τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται, διαφοροποιούνται, κυρίως, στο βασικό συστατικό που περιέχουν. Χωρίζονται σε οξυγονούχα, που συνήθως είναι υδρόφιλα και πολικά, σε ανθρακούχα, που είναι υδρόφοβα και μη πολικά και σε πολυμερή ή πολυμερούς βάσεως, που μπορεί να είναι είτε πολικά είτε μη πολικά, και η δομή τους είναι πορώδεις πολυμερείς μήτρες.

Γενικά, τα προσροφητικά μέσα θα πρέπει να έχουν μικρά ποσοστά ανόργανων συστατικών, να είναι διαθέσιμα και χαμηλού κόστους, να έχουν αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής και να δίνουν σχετικά καλές αποδόσεις [82]. Επίσης, είναι σημαντικό να μη δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα ή ρυπογόνα παραπροϊόντα κατά τη χρήση τους και στις περισσότερες περιπτώσεις θα πρέπει να διαθέτουν κάποιου είδους πορώδες. Τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα είναι [82,85]:

- **Silica gels:** Χρησιμοποιούνται κυρίως για την ξήρανση οργανικών διαλυτών ή για τον έλεγχο του σημείου δρόσου του φυσικού αερίου.
- **Ενεργοποιημένη αλουμίνα:** Χρησιμοποιείται για την ξήρανση αερίων, οργανικών διαλυτών ή την αφαίρεση υδροχλωρίου από το υδρογόνο.
- **Ενεργός άνθρακας:** Ίσως το πιο ευρέως διαδεδομένο μέσο. Χρησιμοποιείται για την αφαίρεση οσμών από αέρια, την ανάκτηση υδρατμών από διαλύτες και τον καθαρισμό του νερού.
- **Πολυμερή και ρητίνες:** Ιδιαίτερης σημασίας στον καθαρισμό του νερού, στην αφαίρεση λιπαρών οξέων από το νερό, στην αφαίρεση οργανικών ενώσεων από το υπεροξείδιο του υδρογόνου και στην ανάκτηση και στον καθαρισμό αμινοξέων.
- **Πηλός:** Χρησιμοποιείται στην αφαίρεση οργανικών χρωστικών και ιδιαίτερα στην διύλιση του πετρελαίου.
- **Ζεόλιθοι:** Το μέσο με τις περισσότερες εφαρμογές, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αφαίρεση του οξυγόνου από τον αέρα, στην ξήρανση των αερίων, στον καθαρισμό του υδρογόνου, στην ανάκτηση του διοξειδίου του άνθρακα, στην αφαίρεση υδραργύρου, νιτρικών και θειικών ριζών, λειτουργώντας ως απορρυπαντής και στην ανάκτηση του μονοξειδίου του άνθρακα από το μεθάνιο και το υδρογόνο.

6.7 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης

Υπάρχουν τρία συνεχή βήματα που περιγράφουν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη προσρόφηση. Ο διαχωρισμός τους ορίζεται ως εξής:

- Μεταφορά των διαλυμένων συστατικών από το διάλυμα προς την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.
- Διάχυση των συστατικών στους πόρους του προσροφητικού μέσου. Μέρος των συστατικών παραμένει στην εξωτερική επιφάνεια, σχηματίζοντας στρώματα.
- Προσρόφηση των συστατικών στην επιφάνεια των πόρων, όπως και στην εξωτερική επιφάνεια του μέσου.

Το τελευταίο βήμα μπορεί να θεωρηθεί ως μια αντίδραση ισορροπίας. Η ταχύτητα της προσρόφησης καθορίζεται από το πιο αργό από τα τρία βήματα, που είναι είτε η μεταφορά είτε η διάχυση, καθώς η προσρόφηση θεωρείται πολύ γρηγορότερη των άλλων. Υπάρχουν διάφορα κινητικά μοντέλα που έχουν προταθεί βιβλιογραφικά για να ερμηνεύσουν την κινητική της προσρόφησης. Αυτά είναι: το μοντέλο Lagergren, το οποίο θεωρεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης και εκφράζεται με την εξίσωση:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Εξ. (6.1)}$$

το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης που εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Εξ. (6.2)}$$

το μοντέλο εξωτερικής διάχυσης $\frac{dC_t}{dt} = -k_s S(C_t - C_s)$ και το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης με εξίσωση:

$$q_t = k_i \left(t^{\frac{1}{2}} \right) \quad \text{Εξ. (6.3)}$$

όπου k_1, k_2, k_s και k_i είναι οι σταθερές ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης τάξης, μεταφοράς μάζας και ρυθμού μεταφοράς αντίστοιχα, q_e είναι η ποσότητα που

προσροφάται στην κατάσταση ισορροπίας, q_t είναι η ποσότητα που βρίσκεται στην επιφάνεια του μέσου ανά πάσα στιγμή (t), C_s και C_t είναι οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια και στο διάλυμα και S είναι η ειδική επιφάνεια. Βιβλιογραφικά, στις περιπτώσεις προσρόφησης υγρών λυμάτων ελαιουργείων σε χαμηλού κόστους προσροφητικά μέσα, οι κινητικές που ισχύουν είναι πρώτης τάξης και η προσρόφηση ελέγχεται από το στάδιο διάχυσης συστατικών στους πόρους [86-87].

6.8 Ισόθερμες προσρόφησης

Μια ημι-εμπειρική ισόθερμος προσρόφησης που προέρχεται από έναν προτεινόμενο κινητικό μηχανισμό είναι η ισόθερμος Langmuir. Βασίζεται στην υπόθεση ότι η επιφάνεια του προσροφητικού είναι ομοιόμορφη, ότι τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν ή η αλληλεπίδρασή τους είναι αμελητέα και ότι όλη η προσρόφηση γίνεται μέσω του ίδιου μηχανισμού. Ακόμη, θεωρείται ότι η προσρόφηση είναι αποκλειστικά μονοστρωματική.

Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρύπου που δύναται να απομακρυνθεί από τα υγρά απόβλητα. Σημειώνεται ότι η προσρόφηση δεν απομακρύνει όλη την ποσότητα των ρύπων. Η ποσότητα του ρύπου που προσροφάται δεν μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω από την ποσότητα που έχει προσροφηθεί όταν επέλθει ισορροπία. Στην κατάσταση αυτή προσροφάται και απομακρύνεται από την επιφάνεια του μέσου ο ίδιος αριθμός μορίων του ρύπου, γι' αυτό και η κατάσταση αυτή ονομάζεται ισορροπία. Έτσι, μέσω της εξίσωσης αυτής, μπορεί να υπολογισθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του υλικού, ώστε να απομακρυνθεί η απαιτούμενη ποσότητα ρύπου. Μια μορφή της εξίσωσης Langmuir είναι η εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Εξ. (6.4)}$$

όπου q_e (mg/g) και C_e (mg/L) είναι η ποσότητα προσροφημένου ρύπου ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού και μη προσροφημένου ρύπου στο διάλυμα κατά την ισορροπία, b η σταθερά ισορροπίας ή σταθερά Langmuir που σχετίζεται με τη συγγένεια θέσεων σύνδεσης (L/mg) και το Q_m (mg/g) αντιπροσωπεύει τον

περιορισμό ικανότητας προσρόφησης όταν η επιφάνεια ρόφησης είναι πλήρως καλυμμένη από συνδεδεμένα μόρια και αποτελεί μέτρο σύγκρισης της απόδοσης της προσρόφησης.

Η ισόθερμος Freundlich είναι ένα εμπειρικό μοντέλο που περιγράφει τη ρόφηση ενός ιόντος, τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή των θέσεων προσρόφησης και σε αντίθεση με την ισόθερμο Langmuir, λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφηθέντων ιόντων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του ρυπαντή στο διάλυμα [84-89]. Χρησιμοποιείται ευρέως στην πρόβλεψη της θέσεως ισορροπίας κατά την προσρόφηση και η εξίσωση που την περιγράφει είναι:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Εξ. (6.5)}$$

όπου $K_F = (mg^{(1-n)}L^n/m^2)$ και n (αδιάστατος αριθμός) οι σταθερές Freundlich της ικανότητας και έντασης της διεργασίας της προσρόφησης, αντίστοιχα.

Το μοντέλο Langmuir μπορεί να περιγράψει τα περισσότερα φαινόμενα προσρόφησης φαινολών σε χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα αποτελέσματα δείχνουν πως η ένταση και η ικανότητα προσρόφησης αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το μοντέλο Freundlich χρησιμοποιείται κυρίως για να περιγράψει την προσρόφηση υγρών συστημάτων, ενώ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση φαινολών σε χαμηλού κόστους προσροφητικά μέσα [88,89]

Κεφάλαιο 7

7.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ρητίνες προσροφήσεως

Επεξεργαστήκαμε και αναλύσαμε υγρά απόβλητα που προέρχονται από τριφασικό ελαιοτριβείο. Αρχικά, η επεξεργασία τους με την τεχνική που χρησιμοποιήσαμε, είχε ως στόχο, τον αποχρωματισμό τους και την παραλαβή των φαινολικών συστατικών τους.

Ακόμη, σκοπός αυτής της εργασίας ήταν να μελετηθούν οι εξής παράμετροι:

- Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στην ρητίνη συναρτήσει του χρόνου.
- Η επίδραση της αραιώσης στην κινητική προσρόφησης. Για αυτό το σκοπό παρασκευάστηκαν αραιωμένα διαλύματα με απεσταγμένο νερό σε αναλογία 1:2, 1:5 και 1:10 στους 40°C και μετρήθηκε εκ νέου πειραματικά η κινητική σε αυτά τα τρία χωριστά πειράματα.
- Η επίδραση του pH στην κινητική προσρόφησης των πολυφαινολών. Για αυτή την μελέτη κατασκευάστηκαν διαλύματα με τρεις διαφορετικές τιμές pH 3, 5 και 7 στους 40°C.
- Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανεξάρτητο πείραμα με 9 διαδοχικά περάσματα αποβλήτου από την στήλη σε θερμοκρασία 40 °C, όπου στην προκειμένη περίπτωση το απόβλητο δεν ανακυκλωνόταν, αλλά συλλέγονταν σε ένα δοχείο μέχρι να αδειάσει όλο το απόβλητο από το αρχικό δοχείο και κατόπιν πραγματοποιούνταν άδειασμα του αποβλήτου του δοχείου στο δοχείο τροφοδοσίας και επαναλαμβάνονταν πανομοιότυπα η ίδια διαδικασία.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάκτηση φαινολικών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Την διήθηση των αποβλήτων με χρήση φίλτρων μειούμενου μεγέθους πόρων, ώστε να απομακρύνουμε τα αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα.

- Την ενεργοποίηση της ρητίνης, η οποία εμπεριέχεται σε στήλες, με νερό. Το νερό διέρχεται από την ρητίνη, με είσοδο του νερού από το πάνω μέρος της στήλης και η έξοδος του γινόταν από το κάτω μέρος της ίδιας στήλης. Το στάδιο αυτό διαρκούσε περίπου 25 λεπτά.
- Την διέλευση των υγρών αποβλήτων από στήλες πληρωμένες με προσροφητικές ρητίνες (XAD-4, AMBERLITE FPX66), ώστε να επιτευχθεί η προσρόφηση των πολυφαινολών από τις ρητίνες. Η προσρόφηση των πολυφαινολών επιτυγχανόταν με καθοδική ροή του αποβλήτου μέσα από την στήλη, όπου ήταν πακεταρισμένη η ρητίνη. Έπειτα το εξερχόμενο απόβλητο συλλέγονταν από το κάτω μέρος της στήλης και επέστρεφε στο δοχείο παραμονής.
- Την παραλαβή των συστατικών, που προσροφήθηκαν στις ρητίνες με χρήση οργανικών διαλυτών.
- Την μελέτη της χημικής σύστασης του τελικού υγρού διαλύματος.

Η συνολική παραπάνω πορεία μελετήθηκε και εφαρμόστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα.

7.2 Τα κύρια στάδια της αναπτυχθείσας πειραματικής διαδικασίας

7.2.1 Διήθηση υγρών αποβλήτων

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, αρχικά, περιελάμβανε διαδοχικά στάδια φιλτραρίσματος, τα οποία αποσκοπούσαν στην σταδιακή μείωση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων, που περιέχονταν στο διάλυμα, μέχρι τα 25 μμ. Η διήθηση του διαλύματος έγινε σε εργαστηριακή κλίμακα με χρήση εργαστηριακού εξοπλισμού.

7.2.2 Δέσμευση σε προσροφητικές ρητίνες XAD-4 και AMBERLITE FPX66

Έπειτα, το ήδη απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά, απόβλητο διήλθε μέσα από προσροφητικές ρητίνες (XAD-4, AMBERLITE FPX66) με σκοπό την κατακράτηση των ουσιών που μας ενδιαφέραν (πολυφαινόλες), τον αποχρωματισμό του αποβλήτου, καθώς και την απομάκρυνση της άσχημης μυρωδιάς. Η διαδικασία

προσρόφησης ολοκληρώθηκε σε δύο φάσεις και όπως αυτή περιγράφεται στην συνέχεια.

Στο πρώτο στάδιο, σκοπός μας ήταν η κατακράτηση των πολυφαινολών που περιέχονταν στα απόβλητα. Το φιλτραρισμένο απόβλητο περνά από στήλη, η οποία έχει πληρωθεί με προσροφητική ρητίνη (XAD-4, AMBERLITE FPX66). Το απόβλητο συλλέχθηκε και διήλθε για δεύτερη φορά από την στήλη με σκοπό να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή προσρόφηση. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία αυτή, η ρητίνη αρχικά ξεπλύθηκε με διαλύτη για την παραλαβή των συστατικών, που είχε προσροφήσει και στην συνέχεια αναγεννήθηκε, ώστε να είναι έτοιμη για να ξαναχρησιμοποιηθεί.

Η διαδικασία αναγέννησης της ρητίνης περιελάμβανε τα παρακάτω στάδια:

- Η στήλη τροφοδοτείται με νερό, ο χρόνος που απαιτείται είναι 15 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν τα σωματίδια, που κατακάθισαν στην επιφάνεια της ρητίνης. Η διαδικασία συνεχίζεται ώσπου το νερό, που παραλαμβάνουμε να είναι τελείως καθαρό και να αναδιαταχτούν οι κόκκοι της ρητίνης μέσα στην στήλη.
- Η αναγέννηση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε με τροφοδοσία εντός της στήλης διαλύματος 50/50 (v/v) αιθανόλης/ισοπροπανόλης και ο χρόνος που απαιτήθηκε ήταν περίπου 40 λεπτά.
- Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε έκπλυση της ρητίνης με νερό για την απομάκρυνση των διαλυτών.

Το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο, που παραλάβαμε έχει τα εξής χαρακτηριστικά είναι άοσμο, με χρώμα υποκίτρινο, το οποίο όπως παρατηρήσαμε με την ανάλυση του, περιείχε φαινολικές ενώσεις.

7.2.3 Έκπλυσης των φαινολών από τις ρητίνες XAD-4 και AMBERLITE FPX66

Κατά την ολοκλήρωση κάθε πειράματος, ακολουθούσε έκπλυση των φαινολών από τις ρητίνες με αλκοόλη, επειδή η αλκοόλη έχει την ιδιότητα να εκροφά και να διαχωρίζει τις φαινόλες, που είχαν συγκρατηθεί από την ρητίνη. Τα βήματα

της διαδικασίας ήταν τα εξής, αρχικά, πραγματοποιούνταν πλήρωση της στήλης με υδατικό διάλυμα αλκοόλης 50%. Στην συνέχεια, ακολουθούσε συλλογή του διαλύματος έκπλυσης, το οποίο περιείχε και τις φαινόλες.

7.3 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού φορτίου

Η μέτρηση των ολικών πολυφαινολών στα δείγματα γίνεται με την γνωστή μέθοδο Folin-Ciocalteu. Το σύνολο των φαινολικών ενώσεων ενός εκχυλίσματος προσδιορίζεται συνήθως με χρωματομετρικές μεθόδους. Αν και το συγκεκριμένο αντιδραστήριο δε δίνει τις επιμέρους φαινολικές ενώσεις, επειδή αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν το ίδιο μέγιστο μήκος απορρόφησης, παρ' όλα αυτά η μέθοδος που στηρίζεται στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu είναι η πλέον αποδεκτή. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην οξειδωση του συνόλου των φαινολικών συστατικών, σε αλκαλικό περιβάλλον από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu.

Το αντιδραστήριο αυτό αποτελείται από ένα μίγμα φωσφοροβολφραϊμικού οξέος ($H_3PW_{12}O_{40}$), το οποίο ανάγεται κατά την οξειδωση των φαινολών, σε μίγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το κυανό χρώμα, που προκύπτει, παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 765 nm, και έτσι είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών. Οι φαινόλες που προσδιορίζονται με τη μέθοδο αυτή εκφράζονται σε ισοδύναμα Trolox, ή Γαλλικού Οξέος [58].

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών φαινολικών γίνεται συνήθως με την βοήθεια πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα μάζας γαλλικού οξέος ανά όγκο αρχικού διαλύματος ή μάζα ξηρού δείγματος (g GAE/L ή g). Η ταυτοποίηση της κάθε φαινολικής ένωσης ξεχωριστά δεν είναι δυνατή [88]. Η μέθοδος των ολικών φαινολών με χρήση του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu είναι απλή, επαναλήψιμη και αναπαραγώγιμη. Για τους λόγους αυτούς η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά στη μελέτη των φαινολικών αντιοξειδωτικών.

7.3.1 Προετοιμασία διαλυμάτων

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu, που αναφέραμε παραπάνω, χρησιμοποιείται σε αναλύσεις ρουτίνας για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών. Βασίζεται στη μέθοδο των Slinkard και Singleton [91].

Διάλυμα γαλλικού οξέος

Σε ογκομετρική φιάλη των 100ml διαλύονται:

- 0.5 gr γαλλικού οξέος σε
- 10ml αιθανόλης και συμπληρώνεται
- απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου.

Διάλυμα ανθρακικού νατρίου

Σε ποτήρι ζέσεως 1L διαλύονται:

- 200gr άνυδρου ανθρακικού νατρίου και
- 800ml απεσταγμένο νερό.

Κατόπιν το διάλυμα θερμαινόταν σε θερμαντική πλάκα, αναδεύονταν και φερόταν σε βρασμό μέχρι να διαλυθεί όλο το άνυδρο ανθρακικό νάτριο. Έπειτα, ψύχαμε το διάλυμα και προσθέταμε μερικούς κρυστάλλους άνυδρου ανθρακικού νατρίου και το ποτήρι ζέσεως τοποθετούνταν στο σκοτάδι για 24ώρες και μετά από 24 ώρες φιλτράραμε το διάλυμα και αραιώναμε στο 1 L.

7.3.2 Μέθοδος παρασκευής μέτρησης των προτύπων διαλυμάτων

Από το διάλυμα του γαλλικού οξέος, το οποίο παρασκευάστηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο, που αναφέραμε παραπάνω, πήραμε με ακρίβεια 2ml και τα προσθέσαμε σε μια άλλη ογκομετρική φιάλη των 100ml και στην συνέχεια συμπληρώσαμε με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου. Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιήθηκε η αραιώση του αρχικού διαλύματος από τα 5000 ppm στα 100 ppm ανά λίτρο.

Έπειτα, σε 5 διαφορετικές ογκομετρικές φιάλες των 25ml προστέθηκαν 1000μL, 2000μL, 3000μL, 4000μL, 5000μL, από το αραιωμένο διάλυμα γαλλικού οξέος αντίστοιχα και συμπληρώνονταν με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να έχουμε αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων 4 ppm, 8ppm, 12 ppm, 16 ppm και 20 ppm σε γαλλικό οξύ. Στην συνέχεια, σε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετούνταν:

- 1600 μL από κάθε μια ογκομετρική φιάλη,
- 100 μL Folin-Ciocalteu και μέσα σε 8 λεπτά ακολουθούσε προσθήκη
- 300 μL διαλύματος ανθρακικού νατρίου και ανάδευση στην συσκευή vortex.

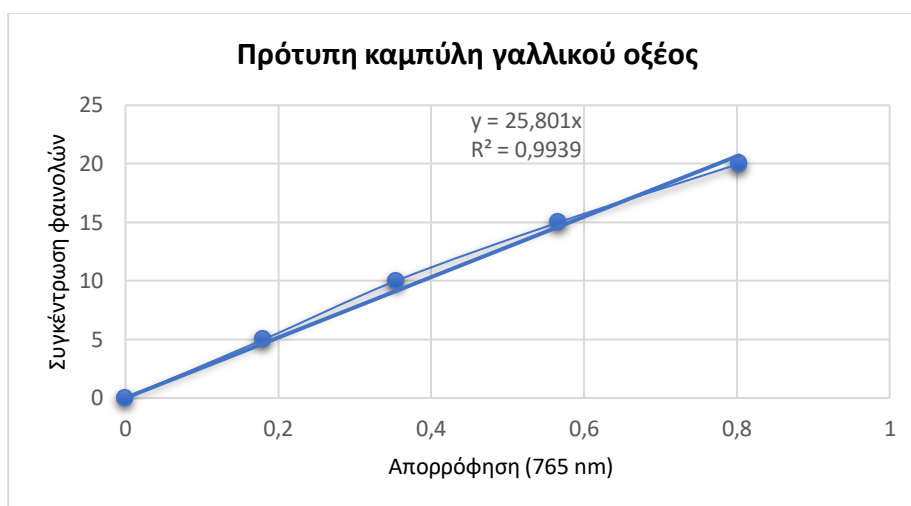
Σε επόμενο βήμα, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνταν για 2 ώρες σε σκοτεινό περιβάλλον σε θερμοκρασία 20°C και στην συνέχεια ακολουθούσε εκ νέου ανάδευση στην συσκευή vortex και λήψη της απορρόφησης στα 765nm στη συσκευή Φασματοφωτόμετρο UV-Vis έναντι τυφλού δείγματος απεσταγμένου νερού, που δεν περιείχε πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος. Η πρότυπη καμπύλη χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών συστατικών, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.1 παρακάτω.

Ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων έγινε με χρήση της εξίσωσης, που προέκυψε με εφαρμογή της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων. Η απαιτούμενη εξίσωση προσδιορισμού της συγκέντρωσης των φαινολών ήταν η ακόλουθη:

$$\text{Συγκέντρωση πολυφαινόλης} = A * (25.801) \quad \text{Εξ. (7.1)}$$

Όπου:

A = η μετρούμενη τιμή απορρόφησης στο δείγμα.



Διάγραμμα 7.1: Ληφθείσες τιμές απορρόφησης σε σχέση με την αντίστοιχη γνωστή συγκέντρωση των προτύπων διαλυμάτων.

7.3.3 Προετοιμασία δείγματος για μέτρηση απορρόφησης

Η προετοιμασία του δείγματος υγρού αντιοξειδωτικού για μέτρηση της απορρόφησης, πραγματοποιούνταν σύμφωνα με την παρακάτω μέθοδο. Αρχικά, λαμβάναμε 1ml δείγματος, το οποίο αναμιγνυόταν με 20ml εκχυλιστικού διαλύματος (80% αιθανόλη, 20% απεσταγμένο νερό, που περιείχε 1% κ.ο HCl). Το μείγμα αυτό, μεταφερόταν σε σωλήνα Falcon των 50 ml και φυγοκεντρώνταν στα 3000 rpm για 20 λεπτά και στην συνέχεια το υπερκείμενο διάλυμα μεταφέρονταν σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, η οποία πληρώνονταν με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου.

Έπειτα, από την ογκομετρική φιάλη των 50 ml, 5 ml διαλύματος του αιθανολικού εκχυλίσματος του δείγματος αναροφούνταν με σιφώνιο ακριβείας και μεταφερόταν ποσοτικά σε καθαρή ογκομετρική φιάλη των 25ml, η οποία πληρώνονταν με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου. Στην συνέχεια, σε δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετούνταν:

- 1.6ml από το αραιωμένο αιθανολικό εκχύλισμα του δείγματος από την φιάλη των 25ml,
- 0.3ml ανθρακικού νατρίου και
- 0.1ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu.

Τέλος, ακολουθούσε ανάδευση των δοκιμαστικών σωλήνων στην συσκευή vortex και τοποθετούνταν σε σκοτεινό χώρο σε θερμοκρασία 20°C για 2 ώρες. Με την συμπλήρωση των 2 ωρών, που απαιτούνταν για την πλήρη ανάπτυξη του σχετικού χρώματος, ακολουθούσε μέτρηση της απορρόφησης στα 765nm έναντι τυφλού με απεσταγμένο νερό στην συσκευή Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

7.3.3.1 Μετατροπή της μετρούμενης απορρόφησης φαινολών

Για την μετατροπή της μετρούμενης συγκέντρωσης φαινολών σε πραγματικά ppm (mg/Kg) πολυφαινόλης επί του αρχικού αποβλήτου χρησιμοποιήθηκε πολλαπλασιαστής x250 επί της τιμής που υπολογιζόταν με την προαναφερθείσα εξ. (7.1).

Προτού πραγματοποιηθεί μέτρηση στο αρχικό διάλυμα, αυτό αραιωνόταν αρχικά κατά πενήντα φορές (1:50). Πιο συγκεκριμένα, σε 1 ml δείγματος λαμβανόταν οι περιεχόμενες φαινόλες εκχυλιζόμενες σε 50 ml όγκο διαλύματος. Στην συνέχεια, 5 ml από το διάλυμα αυτό, αραιωνόταν σε τελικό όγκο 25 ml (1:5), συνεπώς επιτυγχάνονταν αραιώση κατά $50 \cdot 5 = 250$ φορές και με αυτόν τον υπολογισμό προσδιορίζονταν ο συνολικός πολλαπλασιαστής x250, που προαναφέρθηκε.

7.4 Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των φαινολικών συστατικών με τη μέθοδο DPPH

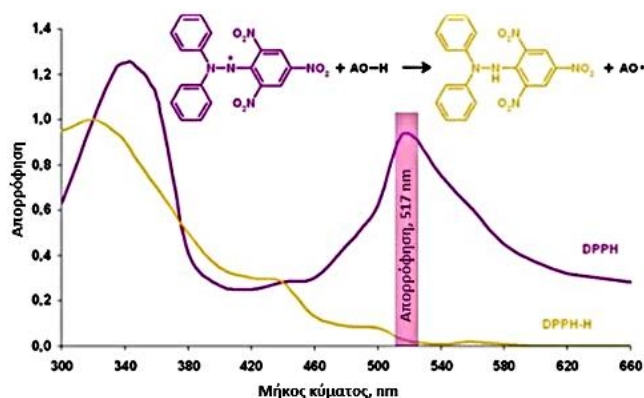
Η αντιοξειδωτική ικανότητα είτε πρότυπης ουσίας, είτε εκχυλίσματος φυτού, είτε εκχυλίσματος αποβλήτου μπορεί να εκτιμηθεί με τη μέθοδο της DPPH. Τα εκχυλίσματα ελέγχονται ως προς την ικανότητα τους να ανάγουν την ελεύθερη ρίζα DPPH (1,1 - διφαινύλο-2-πικρύλ υδραζύλ) σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 7.1: Αναγωγή 1,1-διφαινυλο-2-πικρύλ υδραζύλ σε 1,1-διφαινυλο-2-πικρύλ υδραζίνη.

Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να αντιδράσουν με τη σταθερή ελεύθερη ρίζα DPPH και να παραγάγουν 1,1-διφαινυλο-2-πικρύλ υδραζίνη. Λόγω του μονήρους ηλεκτρονίου του, το DPPH δίνει μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στα 517 nm (βαθύ ιώδες χρώμα). Μόλις αυτό το ηλεκτρόνιο σχηματίζει ζευγάρι, παρουσία ενός δότη ελεύθερων ριζών, η απορρόφηση εξαφανίζεται, και ο αποχρωματισμός που επακολουθεί είναι στοιχειομετρικός όσον αφορά τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που προσλαμβάνονται. Το DPPH είναι υδρόφοβο και έτσι όλες οι αντιδράσεις πρέπει να γίνουν σε οργανικούς διαλύτες.

Το χρώμα από ιώδες στο αρχικό διάλυμα μετατρέπεται σε κίτρινο (μείωση της έντασης του χρώματος) όταν όλο το ποσό της ελεύθερης ρίζας έχει δεσμευτεί από τα αντιοξειδωτικά. Η μεταβολή της απορρόφησης, που παρατηρείται σε αυτήν την αντίδραση αξιολογείται για να εκτιμήσει την αντιοξειδωτική δυνατότητα των δειγμάτων που ελέγχονται. Αυτή η απλή διαδικασία εξουδετέρωσης ελεύθερων ριζών είναι πολύ χρήσιμη, σαν ένα αρχικό σύστημα ελέγχου, για την αξιολόγηση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων.



Εικόνα 7.2: Αντίδραση της ρίζας DPPH με αντιοξειδωτικές ουσίες.

7.4.1 Πειραματικό μέρος για τη μέθοδο DPPH.

Διαλύουμε 12.4 mg DPPH ανά 100 ml EtOH και ετοιμάζουμε ένα διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 316 μM. Έπειτα, ετοιμάζουμε μητρικά διαλύματα των υπό εξέταση δειγμάτων μας, αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/ml DMSO περίπου και στη

συνέχεια κάνουμε αραιώσεις 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 φορές. Σε επόμενο βήμα, παίρνουμε 1.9 ml αιθανολικού διαλύματος DPPH και το τοποθετούμε σε γυάλινα φιαλίδια και προσθέτουμε 100 μL από τις αρχικές αραιώσεις των δειγμάτων μας σε κάθε φιαλίδιο αντίστοιχα (για κυψελίδες των 2 ml). Η αναλογία όγκων των αρχικών διαλυμάτων DPPH /δείγμα είναι 95/5 ή 19/1. Η τελική συγκέντρωση για το μεν DPPH είναι 300 μM, για τα δε δείγματα είναι 500 μg/ml, 250 μg/ml, 125 μg/ml κοκ. περίπου.

Η έναρξη των παραπάνω αραιώσεων με τελικές συγκεντρώσεις δειγμάτων της τάξης των 500 μg/ml ή και μεγαλύτερες κρίθηκε απαραίτητη, από τα προκαταρκτικά πειράματα, ώστε να μπορούμε να καθορίσουμε την μέγιστη τιμή μείωσης της απορρόφησης (A), που αντιστοιχεί στη δόση κορεσμού ή σε μεγαλύτερες δόσεις. Ο προσδιορισμός της τιμής της απορρόφησης, μας βοηθά να αντιληφθούμε ποια είναι η μέγιστη δυνατότητα του υλικού, που μελετάμε, και ο καθορισμός της παραμέτρου αυτής, η οποία υπεισέρχεται σαν μια άγνωστη σταθερά στο μαθηματικό μοντέλο, μας βοηθάει να περιγράψουμε και να ερμηνεύσουμε τα πειράματα μας.

Ένα φιαλίδιο, για κάθε ενιαία ενότητα συνθηκών πειραματισμού, έπαιξε το ρόλο του τυφλού και ετοιμαζόταν όπως προαναφέρθηκε, μόνο που αντί για διάλυμα δείγματος τοποθετούσαμε 100 ml διαλύτη DMSO. Τα γυάλινα φιαλίδια με τα παραπάνω διαλύματα, μετά τον πωματισμό τους, ψύχονταν σε πάγο και στην συνέχεια ακολουθούσε επώαση σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37°C για 30 λεπτά.

7.4.1.1 Μετρήσεις- Υπολογισμοί.

Μετά την επώαση, το περιεχόμενο κάθε φιαλιδίου μεταφερόταν σε κυψελίδα όγκου 2 ml και μετρούνταν η ένταση της απορρόφησης (A) του περιεχομένου, χρησιμοποιώντας ένα φωτόμετρο, μήκους κύματος $\lambda = 517$ nm (μήκος κύματος που απορροφά το χρωμοφόρο του οξειδωτικού κέντρου του DPPH). Η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης (μείωση), που επιτυγχάνονταν με τη συγκεκριμένη τελική συγκέντρωση του δείγματος κάθε φορά, δηλαδή το ποσοστό αναστολής, % δραστηριότητας της ρίζας DPPH υπολογίζεται με την βοήθεια της σχέσης ως εξής:

$$I\% = [(Abs_0 - Abs_1) / Abs_0] \times 100$$

Εξ. (7.2)

Όπου:

Abs⁰: Απορρόφηση τυφλού διαλύματος.

Abs¹: Απορρόφηση δείγματος.

Το ποσοστό αυτό μας δείχνει και το ποσοστό της ελεύθερης ρίζας DPPH, που καταστράφηκε (ανάχθηκε) με τη συγκεκριμένη τελική συγκέντρωση δείγματος. Η τιμές IC₅₀ και IC₈₀ δείχνουν τις τελικές συγκεντρώσεις του δείγματος με τις οποίες επιτυγχάνεται καταστροφή της ελεύθερης ρίζας DPPH κατά 50% και 80% αντίστοιχα. Η τιμή IC₈₀ είναι καθοριστική για την εκτίμηση της δραστηριότητας των δειγμάτων, δεδομένου ότι το κριτήριο που έχει προταθεί προβλέπει ότι:

- δραστικά χαρακτηρίζονται τα δείγματα, τα οποία με τελική συγκέντρωση 200 µg/ml αναστέλλουν τη ρίζα σε ποσοστό >80%,
- μέτρια δραστικά αυτά που την αναστέλλουν σε ποσοστό 50-80% και
- χωρίς δράση αυτά με αναστολή <50%.

Επίσης, σημαντικό κριτήριο με το οποίο αποφασίζουμε ποια από τα δραστικά δείγματα πρέπει να μελετηθούν παραπέρα και με περισσότερες εξειδικευμένες μεθόδους αποτελεί η τιμή IC₅₀<100 µg/ml.

Μετρήσαμε την ικανότητα εξουδετέρωσης των ελευθέρων ριζών, δηλαδή μετρήσαμε την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων που έχουμε. Η μεταβολή της απορρόφησης που παρατηρείται σε αυτήν την αντίδραση αξιολογείται για να εκτιμήσει την αντιοξειδωτική δυνατότητα των δειγμάτων μας.

Πιο συγκεκριμένα, μετρήσαμε την αντιοξειδωτική δράση στα εκχυλίσματα από ρητίνες XAD-4, AMBERLITE FPX66. Για όλες τις μετρήσεις πήραμε: 11.4 mg από το διάλυμα της ρίζας με τελικό διάλυμα στα 200 µg/ml.

1. Ρητίνη XAD-4

Η αναλογία όγκων των αρχικών διαλυμάτων DPPH/XAD-4 είναι 19/1, δηλαδή 0.1 ml από το διάλυμα του εκχυλίσματος από τη XAD-4 και 1.9 ml από το διάλυμα της ρίζας. Η τελική συγκέντρωση για τα δείγματά μας είναι 250 µg/ml, 200 µg/ml, 150 µg/ml, 100 µg/ml και 50 µg/ml. Σε κάθε μια από αυτές τις συγκεντρώσεις

μετράμε την απορρόφηση στα 517 nm (όπου η ρίζα απορροφά στο ορατό). Το διάλυμα της ελεύθερης ρίζας, η οποία έχει ιώδες χρώμα, όταν προσθέτουμε στο διάλυμα το δείγμα μετατρέπεται σε άλλο παράγωγο, το οποίο έχει κίτρινο χρώμα και η διαφορά της απορρόφησης οφείλεται στην καταστροφή της ρίζας από το εκχύλισμα που ελέγχουμε. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις και οι αντίστοιχες απορροφήσεις:

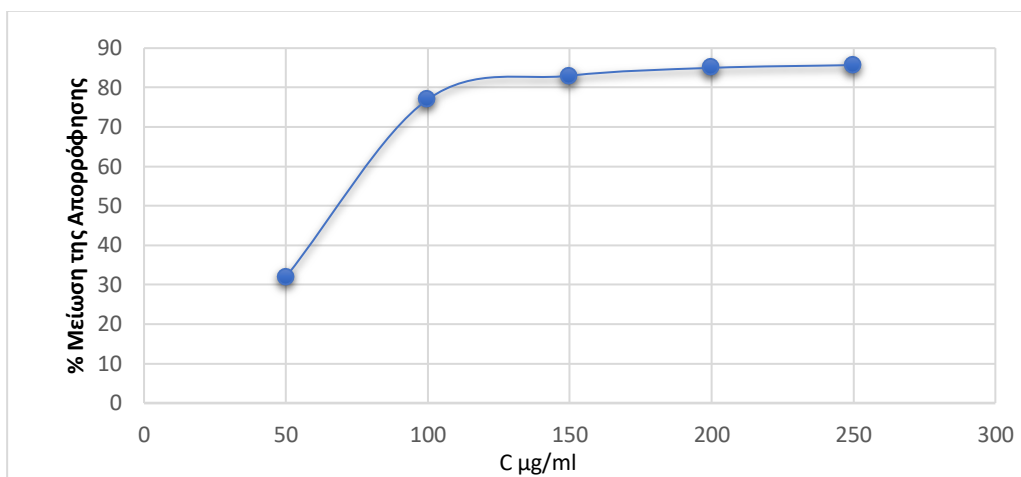
Πίνακας 7.1: Ληφθείσες τιμές απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος ΧΑD-4.

C εκχυλίσματος ΧΑD-4	A στα 517 nm
250 µg/ml	0.357
200 µg/ml	0.370
150 µg/ml	0.443
100 µg/ml	0.589
50 µg/ml	1.764

Το τυφλό μετρήθηκε στα 517 nm και η αντίστοιχη απορρόφηση του ήταν: T=2.563.

Πίνακας 7.2: % μείωση της απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος ΧΑD-4.

C εκχυλίσματος ΧΑD-4	% Μείωση της Απορρόφησης
250 µg/ml	86.6
200 µg/ml	85
150 µg/ml	82
100 µg/ml	76
50 µg/ml	31



Διάγραμμα 7.2: Απεικόνιση της % μείωσης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος XAD-4. Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα το $IC_{50} = 66$ mg/ml.

2. Ρητίνη AMBERLITE FPX66

Παίρνουμε 7.4 mg/ml από το αρχικό διάλυμα. Η τελική συγκέντρωση για τα δείγματά μας είναι 250 µg/ml, 200 µg/ml, 150 µg/ml, 100 µg/ml και 50 µg/ml. Σε κάθε μια από τις συγκεντρώσεις μετράμε την απορρόφηση στα 517 nm (όπου η ρίζα απορροφά στο ορατό). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις και οι απορροφήσεις :

Πίνακας 7.3: Ληφθείσες τιμές απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος AMBERLITE FPX66.

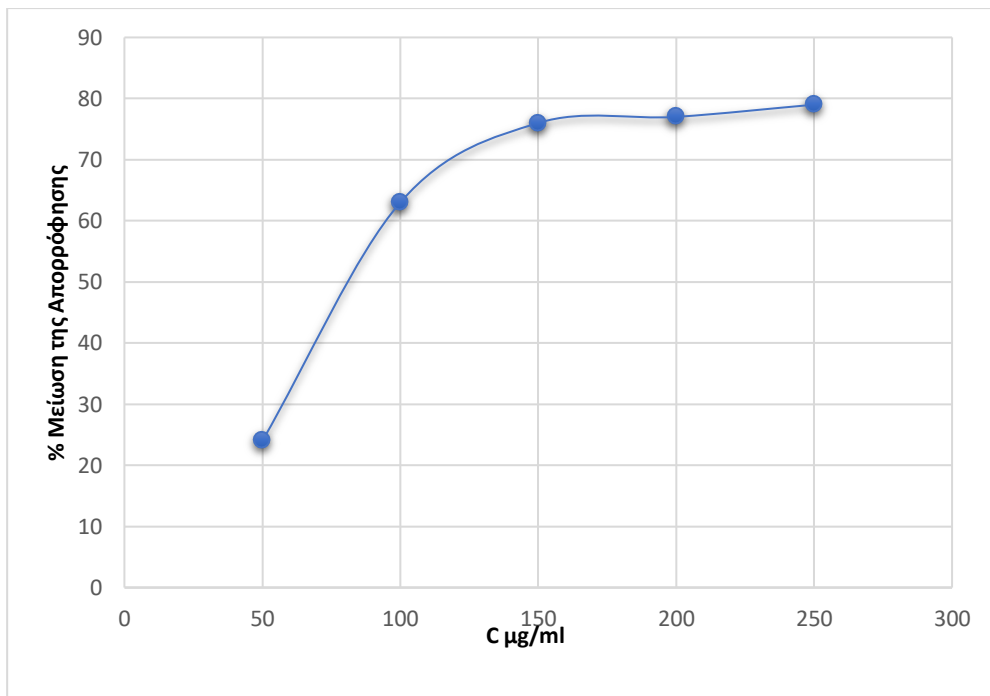
C AMBERLITE FPX66	A στα 517 nm
250 µg/ml	0.563
200 µg/ml	0.590
150 µg/ml	0.609
100 µg/ml	0.956
50 µg/ml	1.942

Το τυφλό μετρήθηκε στα 517 nm και η αντίστοιχη απορρόφηση του είναι: $T=2.563$.

Πίνακας 7.4: % μείωση της απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος AMBERLITE FPX66.

C AMBERLITE FPX66	% Μείωση της Απορρόφησης
250 µg/ml	78.9
200 µg/ml	77
150 µg/ml	75.9
100 µg/ml	63
50 µg/ml	23

Παρακάτω βλέπουμε την καμπύλη της εκατοστιαίας μείωσης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 7.3: Εκατοστιαία μείωση της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης εκχυλίσματος AMBERLITE FPX66.

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα το $IC_{50}=81 \text{ mg/ml}$.

7.5 Εξάρτηση της προσρόφησης των φαινολών στις ρητίνες XAD-4 και AMBERLITE FPX66 από την θερμοκρασία

1. Ρητίνη XAD-4.

Για την εξακρίβωση της εξάρτησης της ταχύτητα και της προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη XAD-4 από την θερμοκρασία πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω πειράματα. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 20°C, το δεύτερο πείραμα σε θερμοκρασία 40°C και το τρίτο πείραμα σε θερμοκρασία 60°C. Το κάθε πείραμα απαιτούσε χρόνο 510 λεπτών και η δειγματοληψία ήταν κάθε μία ώρα μέχρι το τέλος του πειράματος. Στη συνέχεια, τα ληφθέντα δείγματα μετρήθηκαν με την μέθοδο Folin-Ciocalteu για να εξακριβωθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης φαινολών εκφρασμένη σε ppm/L κατά την διάρκεια του πειράματος.

Πίνακας 7.5: Μεταβολή συγκέντρωσης φαινολών με το χρόνο T=20 °C (Ρητίνη XAD-4).

1° ΠΕΙΡΑΜΑ (T=20 °C)	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	6412.363
60	4001.303
120	3350.23
180	2690.52
240	2565.456
300	2532.12
360	2382.323
420	2259.799
480	2239.897
510	2227.11

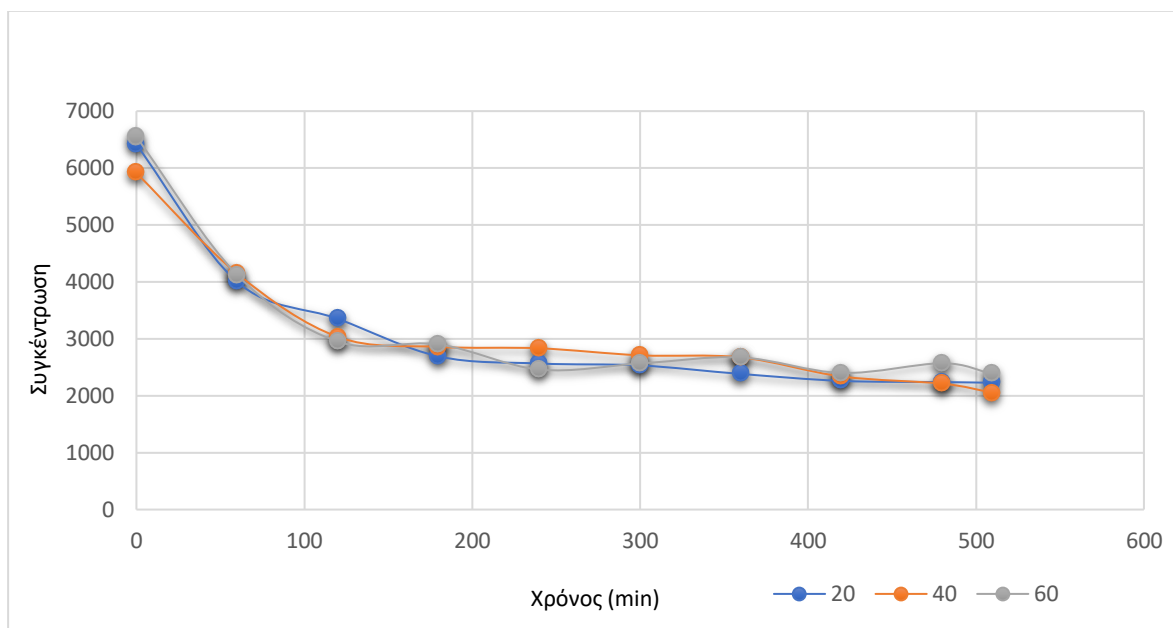
Πίνακας 7.6: Μεταβολή συγκέντρωσης φαινολών με το χρόνο T=40 °C (Ρητίνη XAD-4).

2^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40°C)	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	5913.121
60	4144.98
120	3032.356
180	2857.34
240	2832.85
300	2709.31
360	2672.95
420	2337.95
480	2211.67
510	2053.01

Πίνακας 7.7: Μεταβολή συγκέντρωσης πολυφαινολών με το χρόνο T=60 °C (Ρητίνη XAD-4).

3^ο ΠΕΙΡΑΜΑ Α (T=60 °C)	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	6545.73
60	4123.13
120	2951.44
180	2902.782
240	2459.12
300	2566.136
360	2672.62
420	2399.39
480	2569.54
510	2380.153

Στην συνέχεια, στο ίδιο γράφημα παρατηρούμε τα τρία χωριστά πειράματα και προέκυψε το διάγραμμα 7.4.



Διάγραμμα 7.4: Η μεταβολή της συγκέντρωσης ολικών φαινολών(ppm) σαν συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (Ρητίνη ΧΑD4).

Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 7.4, η μεταβολή της θερμοκρασία δεν έχει επίδραση στην κινητική και στην τιμή ισορροπίας της προσρόφησης των ολικών φαινολικών στην ρητίνη ΧΑD-4. Οι τρεις καμπύλες κινητικής της προσρόφησης σχεδόν ταυτίζονται και τυχόν μικρές αποκλίσεις είναι σαφώς στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία δεν μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα προσρόφησης και την τιμή της ισορροπίας που τελικά επιτυγχάνεται.

Τα πειραματικά δεδομένα των κινητικών πειραμάτων συγκρίθηκαν με τα κινητικά μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης, καθώς και με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης.

Για την εύρεση της εξίσωσης της κινητικής έγιναν τα αντίστοιχα διαγράμματα, ώστε να βρούμε την τάξη της αντίδρασης. Από τις σπουδαιότερες παραμέτρους στη μελέτη μίας χημικής αντίδρασης είναι η τάξη της αντίδρασης (order of reaction). Για τον υπολογισμό της κινητικής μίας απλής αντίδρασης και τον προσδιορισμό της τάξης της ισχύει:

$$-dC/dt = k \cdot C^n \quad (7.3)$$

λογαριθμώντας την ανωτέρω σχέση ισχύει

$$\ln(-dC/dt) = \ln k + n \cdot \ln C \quad (7.4)$$

όπου:

C: η συγκέντρωση του μελετούμενου αντιδρώντος συστατικού σε χρόνο t ,

K: η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης,

n: η τάξη της αντίδρασης.

Για μία αντίδραση που ακολουθεί κινητική **μηδενικής τάξεως** ισχύει:

$$-dC/dt = k_0 \quad (7.5)$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$C_0 - C = k_0 \cdot t \quad \text{ή} \quad C = C_0 - k_0 \cdot t \quad (7.6)$$

C: η συγκέντρωση του αντιδρώντος σε χρόνο t ,

C₀: η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος,

k₀: η σταθερά της αντίδρασης μηδενικής τάξης.

Για μία αντίδραση που ακολουθεί κινητική **πρώτης τάξεως** ισχύει η ακόλουθη μαθηματική έκφραση, όπου φαίνεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του αντιδρώντος κάθε χρονικής στιγμής:

$$-dC/dt = k_1 \cdot C \quad (7.7)$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$\ln [C/C_0] = -k_1 \cdot t \quad \text{ή} \quad \ln (C) = \ln (C_0) - k_1 \cdot t \quad \text{ή} \quad C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (7.8)$$

C: η συγκέντρωση του αντιδρώντος σε χρόνο t ,

C₀: η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος,

k₁: η σταθερά της αντίδρασης πρώτης τάξης.

Επομένως ο λογάριθμος της συγκέντρωσης του αντιδρώντος είναι ανάλογος του χρόνου, η δε κλίση ισούται με $-k_1$.

Για μία αντίδραση που ακολουθεί κινητική **δεύτερης τάξης** ισχύει η ακόλουθη μαθηματική έκφραση, όπου φαίνεται ότι ο ρυθμός της κατανάλωσης ενός

αντιδρώντος είναι ανάλογος του τετραγώνου της συγκέντρωσης του αντιδρώντος κάθε χρονικής στιγμής.

$$-dC_A/dt = k_2 \cdot C_A^2 \quad (7.9)$$

ή

$$dC_A/dt = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad (7.10)$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$1/C_A - 1/C_{A,0} = k_2 \cdot t \quad (7.11)$$

C_A : η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού A σε χρόνο t,

$C_{A,0}$: η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού A,

k_2 : η σταθερά της αντίδρασης δεύτερης τάξης.

Η διαφορική μορφή που περιγράφει την **εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης** έχει ως εξής:

$$dq_t/dt = k (q_e - q_t)^2 \quad (7.12)$$

όπου q_e και q_t είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε mg/g) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t (εκφρασμένη σε min). Μετά την ολοκλήρωση και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών: $q = 0$ σε $t = 0$ και $q = q_t$ σε $t = t$, έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

$$(t / q_t) = (1/k \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (7.13)$$

όπου k είναι η σταθερά της προσρόφησης.

Εάν η εξίσωση κινητικής ψευδο- δεύτερης τάξης είναι ισχύουσα, τότε το διάγραμμα του t/q_t σε σχέση με το t θα πρέπει να δίνει ευθεία γραμμή.

Σαφέστατα από τα διαγράμματα πρώτης, δεύτερης, ψευδο-πρώτης τάξης και ψευδο-δεύτερης τάξης, διαπιστώσαμε ότι η προσρόφηση των φαινολών ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης. Η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης παρέχει την καλύτερη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων, ενώ τα υπόλοιπα μοντέλα κινητικής, που εφαρμόστηκαν, έδειξαν αρκετά ικανοποιητική έως κακή συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων (απλά κινητικά μοντέλα πρώτης ή/και δεύτερης τάξης). Άρα, το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας της διεργασίας προσρόφησης για το σύστημα μας μπορεί να είναι μία ενεργοποιημένη διεργασία, όπου λαμβάνει

χώρα αμοιβαία συνεισφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων σθένους μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας.

Η κινητική δίνεται από την εξίσωση

$$y=0.0004x - 0.0076 \quad (7.14)$$

Όπου:

y: η συγκέντρωση των φαινολών, που βρίσκονται στην επιφάνεια του μέσου ανά πάσα χρονική στιγμή.

x: ο χρόνος.

Η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης όπως παρατηρούμε είναι 0.0004 mg/Kg*min.

2. Ρητίνη AMBERLITE FPX66

Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ταχύτητα και το μέγεθος προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη AMBERLITE FPX66 υλοποιήθηκαν 3 πειράματα. Στο πρώτο πείραμα η θερμοκρασία ήταν 20°C, στο δεύτερο πείραμα η θερμοκρασία ήταν 40°C και στο τρίτο πείραμα η θερμοκρασία ήταν 60°C. Το κάθε πείραμα διήρκησε 480 λεπτά και η δειγματοληψία ήταν ανά μία ώρα. Στη συνέχεια, τα ληφθέντα δείγματα μετρήθηκαν με την μέθοδο Folin-Cioltteau για να εξακριβωθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης των φαινολών εκφρασμένη σε ppm/lit κατά την διάρκεια του πειράματος.

Πίνακας 7.8: Μεταβολή συγκέντρωσης φαινολών με το χρόνο T=20 °C (Ρητίνη AMBERLITE FPX66)

1 ^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=20 °C)	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	7009.879
20	5230.457
40	3889.456
60	3111.561
120	2673.897
180	2432.78
240	2376.564

300	2149.654
360	2043.011
420	2158.173
480	2246.21

Πίνακας 7.9: Μεταβολή συγκέντρωσης φαινολών με το χρόνο T=40°C (Ρητίνη AMBERLITE FPX66).

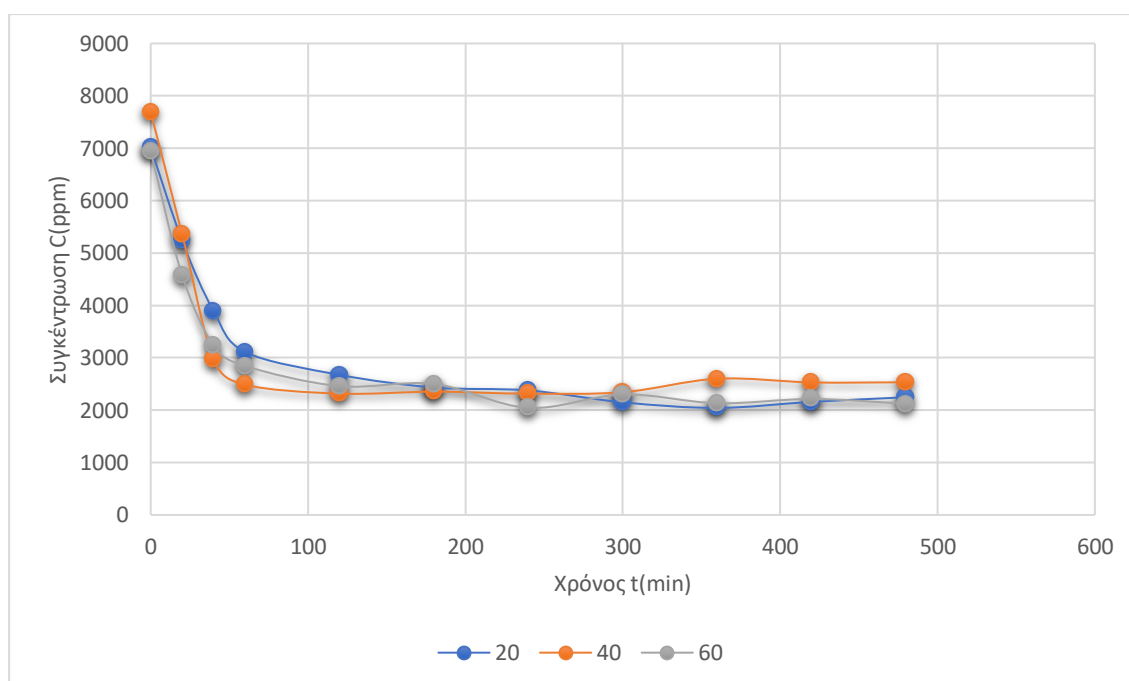
2^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C)	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	7686.652
20	5353.674
40	2967.564
60	2487.45
120	2315.219
180	2352.87
240	2315.072
300	2342.9
360	2599.932
420	2508.708
480	2529.452

Πίνακας 7.10: Μεταβολή συγκέντρωσης πολυφαινολών με το χρόνο T=60°C(Ρητίνη AMBERLITE FPX66).

3^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=60 °C)	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	6932.528
20	4572.87
40	3234.654
60	2844.125
120	2458.356
180	2501.231

240	2043.765
300	2300.234
360	2132.65
420	2213.43
480	2123.868

Στην συνέχεια, σε κοινό διάγραμμα παραστάθηκαν γραφικά οι τρεις καμπύλες για κάθε μία από τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20°C, 40°C, 60°C) και προέκυψε το διάγραμμα 7.5.



Διάγραμμα 7.5: Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (ppm) σαν συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. (AMBERLITE FPX66).

Από το διάγραμμα 7.5 διαπιστώνουμε ότι μεταξύ των θερμοκρασιών 60°C, 40°C και 20°C την μεγαλύτερη προσρόφηση φαινολικών τη συναντάμε στην θερμοκρασία των 40°C. Άρα, η θερμοκρασία είναι μια σημαντική και επηρεάζει την κινητική και την τιμή ισορροπίας της προσρόφησης των ολικών φαινολικών. Οπότε σύμφωνα με τα παραπάνω βέλτιστη είναι η θερμοκρασία των 40°C. Επιπλέον, παρατηρώντας τις καμπύλες στα διαγράμματα 7.4 και 7.5 είναι προφανές ότι στην

περίπτωση της ρητίνης AMBERLITE FPX66, η γρήγορη μείωση της συγκέντρωσης ολοκληρώνεται στο ήμισυ από τον αντίστοιχο χρόνο της ρητίνης XAD-4.

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω και συμπεραίνουμε ότι η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης παρέχει την καλύτερη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων.

Η κινητική δίνεται από την εξίσωση:

$$y=0.00045x - 0.00335 \quad (7.15)$$

Όπου:

y: η συγκέντρωση των φαινολών που βρίσκονται στην επιφάνεια του μέσου ανά πάσα χρονική στιγμή.

x: ο χρόνος.

Η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης όπως παρατηρούμε είναι 0.00045 mg/Kg*min.

7.6 Εξάρτηση της ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει των αραιώσεων του αποβλήτου ελαιοτριβείου

1. Ρητίνη XAD-4

Για να εξακριβωθεί η εξάρτηση της ταχύτητας προσρόφησης των φαινολικών στην ρητίνη σε συνάρτηση με τις αραιώσεις του αποβλήτου, πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα με αραιώσεις 1:2, 1:5, 1:10 με απεσταγμένο νερό και ένα χωρίς καμία αραιώση σε θερμοκρασία 40°C που όπως είδαμε και παραπάνω θεωρείται και η βέλτιστη. Η δειγματοληψία και η μέθοδος μετρήσεων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε όπως και στα προηγούμενα.

Πίνακας 7.11: Ληφθείσες τιμές συγκέντρωσης σε δείγμα χωρίς αραιώση.

1 ^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40°C, χωρίς αραιώση)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)

0	5923.764
60	4145.76
120	3211.43
180	2734.87
240	2699.235
300	2500.05
360	2345.78
420	2476.96
480	2401.48
540	2054.06

Πίνακας 7.12: Ληφθείσες τιμές συγκέντρωσης σε δείγμα με αραιώση 1:2.

2^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40^οC, 1:2 αραιώση)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	3417.09
60	1934.98
120	1507.34
180	1341.115
240	1234.78
300	1199.87
360	1109.37
420	1058.65
480	1004.94
540	996.51

Πίνακας 7.13: Ληφθείσες τιμές συγκέντρωσης σε δείγμα με αραιώση 1:5.

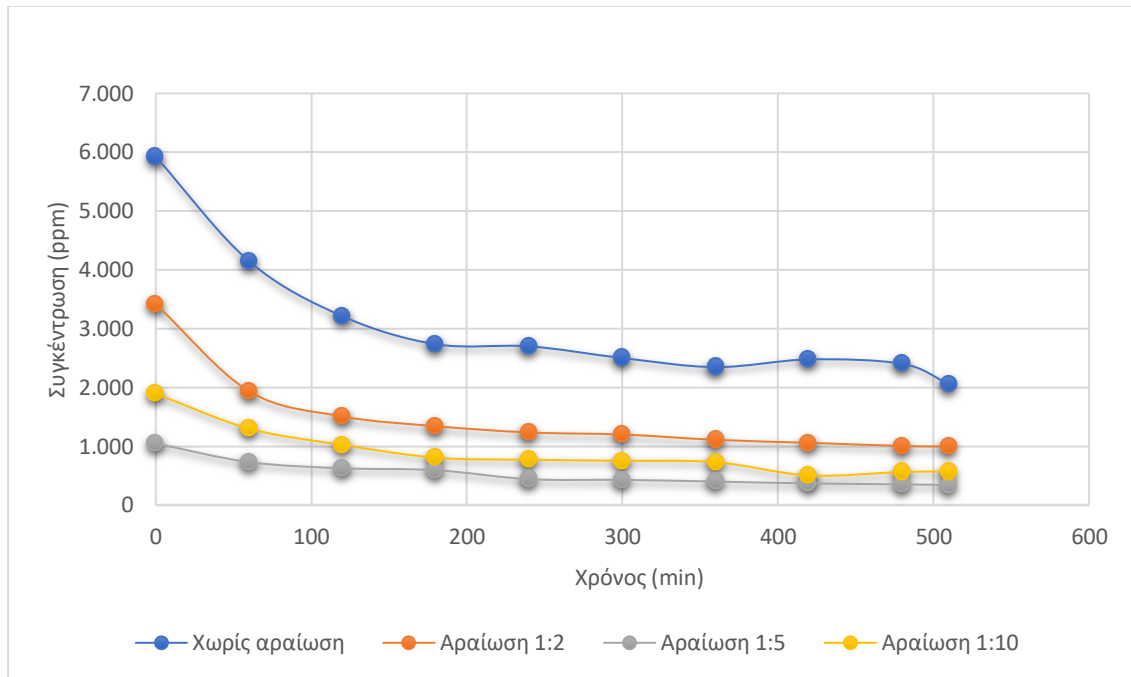
3^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40^οC, 1:5 αραιώση)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	1892.55
60	1300.65

120	1023.34
180	805.9
240	770.23
300	752.9
360	729.325
420	503.89
480	563.97
540	569.12

Πίνακας 7.14: Ληφθείσες τιμές συγκέντρωσης σε δείγμα με αραιώση 1:10.

4^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40^οC, 1:10 αραιώση)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	1045.76
60	731.02
120	625.7
180	593.117
240	440.18
300	428.8
360	399.57
420	367.92
480	352.81
540	339.94

Στην συνέχεια, οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις σε συνάρτηση του χρόνου για καθένα από τα τέσσερα χωριστά πειράματα με αραιώσεις (1:1, 1:2, 1:5, 1:10) παραστάθηκαν γραφικά και προέκυψε το διάγραμμα 7.6.



Διάγραμμα 7.6: Η μεταβολή της συγκέντρωσης ολικών φαινολών (ppm) συναρτήσει του χρόνου σε τέσσερις διαφορετικές αραιώσεις.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 7.6 υπάρχει διαφορετική τιμή ισορροπίας για κάθε συγκέντρωση, διότι έχουμε διαφορετική αρχική τιμή συγκέντρωσης φαινολών λόγω της αραιώσης του αποβλήτου. Παρατηρείται πιο απότομη μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο, δηλαδή πιο γρήγορη κινητική στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επομένως, όπως διαπιστώνουμε στα διαγράμματα 7.5 και 7.6, η μεγαλύτερη προσρόφηση φαινολών παρατηρείται με αραιώση 1:2. Ακόμα, παρατηρήθηκε πως δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στον χρόνο επίτευξης της ισορροπίας (αυτή επέρχεται σε περίπου 1 ώρα σε όλες τις αραιώσεις).

2. Ρητίνη AMBERLITE FPX66

Όσο αφορά την μελέτη της επίδρασης της αραιώσεως του αποβλήτου στην ταχύτητα προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα με αραιώσεις 1:2, 1:5, 1:10 με απεσταγμένο νερό και ένα χωρίς αραιώση

και θερμοκρασία 40°C. Η δειγματοληψία και η μέθοδος μετρήσεων των δειγμάτων έγινε όπως στα προηγούμενα πειράματα.

Πίνακας 7.15: Μεταβολή προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη AMPERLITE FPX66 με το χρόνο χωρίς αραίωση.

1^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40°C, χωρίς αραίωση)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	7024.45
60	5150.56
120	3948.77
180	3068.927
240	2643.912
300	2457.194
360	2390.28
420	2157.628
480	2041.95
540	2176.34

Πίνακας 7.16: Μεταβολή προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη AMPERLITE FPX66 αραίωση 1:2.

2^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40°C, 1:2)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	4276.937
60	2194.564
120	1598.87
180	394.68
240	225.175
300	50.942
360	347.384
420	159.423
480	182.354

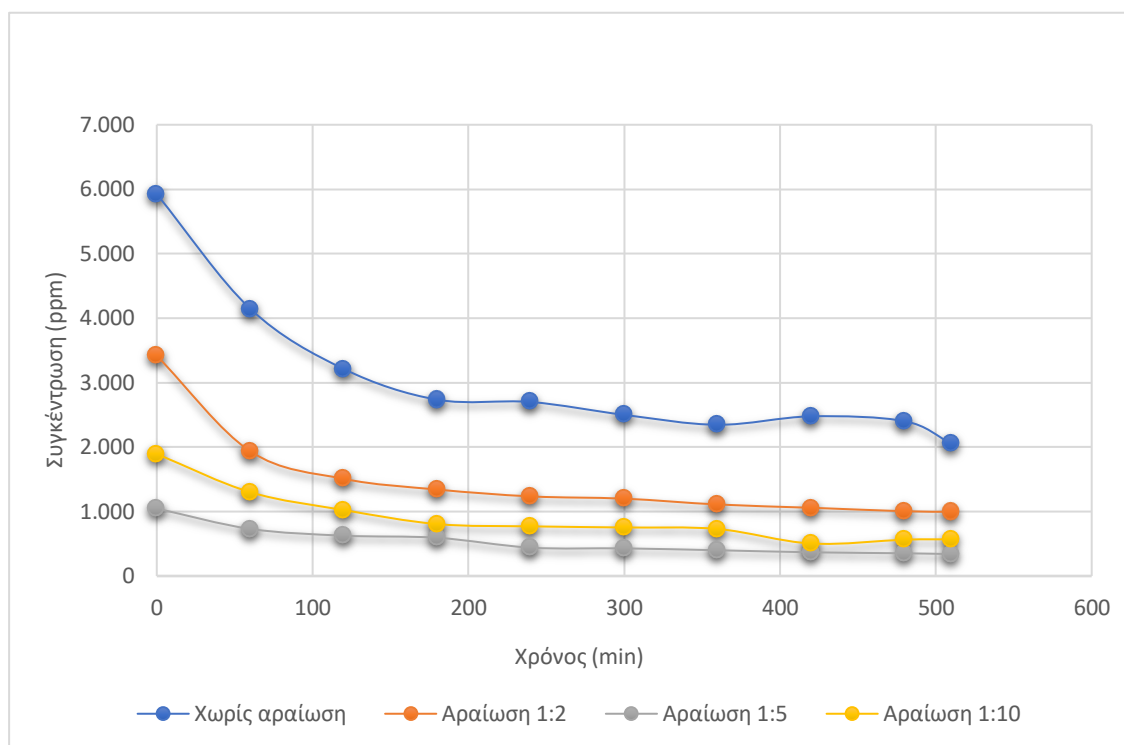
540	260.41
------------	--------

Πίνακας 7.17: Μεταβολή προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη AMPERLITE FPX66 με αραίωση 1:5.

3^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40°C, 1:5)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	2036.672
60	1361.817
120	999.452
180	602.764
240	459.28
300	419.385
360	569.32
420	448.293
480	481.371
540	487.391

Πίνακας 7.18: Μεταβολή προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη AMPERLITE FPX66 με αραίωση 1:10.

4^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40°C, 1:10)	
t (min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	1128.38
60	781.374
120	563.96
180	427.384
240	429.472
300	327.975
360	352.841
420	271.865
480	284.79



Διάγραμμα 7.7: Η μεταβολή της συγκέντρωσης ολικών φαινολών (ppm) συναρτήσει του χρόνου σε τέσσερις διαφορετικές αραιώσεις.

7.7 Επίδραση της τιμής pH του αποβλήτου ελαιοτριβείου στην ταχύτητα προσρόφησης των φαινολών στις ρητίνες

1. Ρητίνη XAD-4

Για την μελέτη της επίδρασης της τιμής pH του αποβλήτου στην ταχύτητα προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη XAD-4 πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα σε θερμοκρασία 40°C. Στο ένα από τα τρία πειράματα το pH ήταν όμοιο με του αποβλήτου με pH=5, ενώ στα άλλα 2 πειράματα το pH ρυθμίστηκε με θειικό οξύ σε τιμή pH=3 και με υδροξείδιο του νατρίου σε τιμή pH=7. Η δειγματοληψία και η μέθοδος μετρήσεων των δειγμάτων έγινε όπως στα προηγούμενα πειράματα.

Πίνακας 7.19: Συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου για pH =3.

1° ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C) pH =3	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση (ppm)
0	5913.562
60	4256.97
120	3076.78
180	2945.456
240	2802.56
300	2705.91
360	2590.37
420	2383.29
480	2396.96
510	2045.731

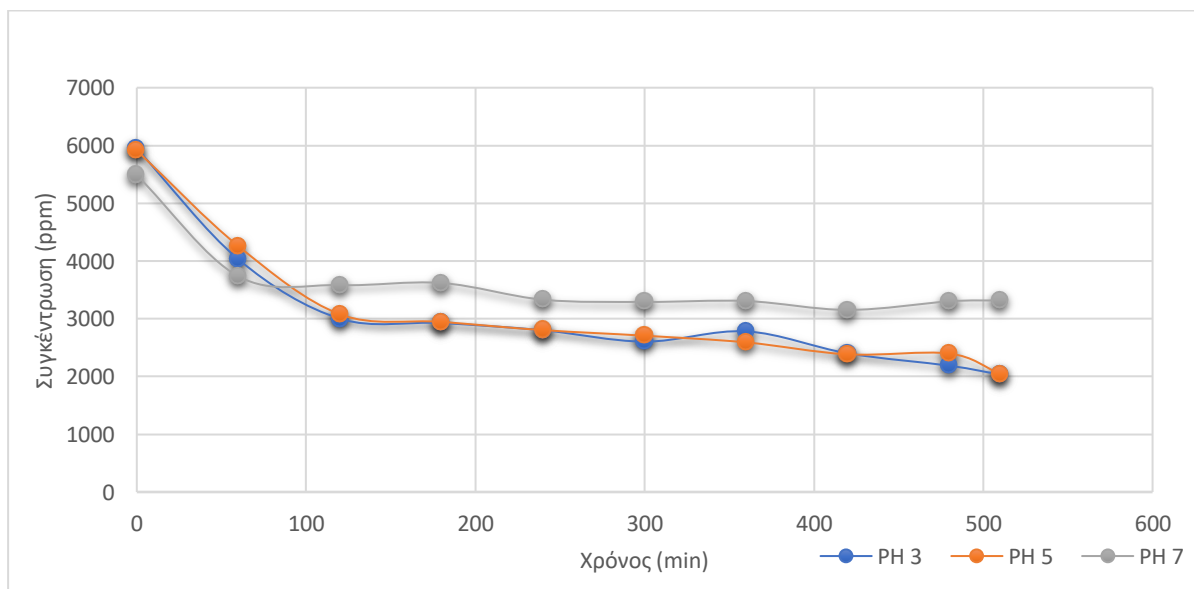
Πίνακας 7.20: Συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου για pH =5.

2° ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C) pH=5	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	5913.562
60	4256.97
120	3076.78
180	2945.456
240	2802.56
300	2705.91
360	2590.37
420	2383.29
480	2396.96
510	2045.731

Πίνακας 7.21: Συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου για pH =7.

3 ^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C) pH =7	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	5487.376
60	3734.76
120	3582.275
180	3618.932
240	3329.385
300	3290.63
360	3306.37
420	3152.37
480	3301.173
510	3317.62

Στην συνέχεια, οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις σε συνάρτηση του χρόνου για καθένα από τα τρία χωριστά πειράματα με διαφορετικές τιμές pH (pH=3, pH=5, pH=7) παραστάθηκαν γραφικά και προέκυψε το διάγραμμα 7.8.



Διάγραμμα 7.8: Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών (ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικές τιμές pH .

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, είναι προτιμότερο να επεξεργαζόμαστε τα απόβλητα στην όξινη περιοχή για τον λόγο ότι η τιμή της ισορροπίας που προσδιορίζει το μέγεθος της ποσοτικής προσρόφησης πολυφαινολών από την ρητίνη επηρεάζεται από την αύξηση του pH. Δηλαδή για αλκαλικές τιμές pH προσροφάται λιγότερη φαινόλη στην ρητίνη, όπως παρατηρούμε από την αντίστοιχη καμπύλη για pH=7 η οποία, βρίσκεται πολύ ψηλότερα από τις άλλες δύο τιμές pH, για τις οποίες η κινητική και η τιμή ισορροπίας είναι παρόμοιες. Επίσης ένας ακόμα πλεονέκτημα είναι ότι στην όξινη περιοχή pH οι φαινόλες δεν οξειδώνονται και συντηρούνται καλύτερα.

Η εξάρτηση της ταχύτητας προσρόφησης από το pH, δίνεται από την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης η οποία παρέχει την καλύτερη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων.

Η εξίσωση της κινητικής για pH = 3 είναι:

$$y = 0,0005x - 0,0183 \quad (7.16)$$

Η εξίσωση της κινητικής για pH = 5 είναι

$$y = 0,0005x - 0,0162 \quad (7.17)$$

Η εξίσωση της κινητικής για pH = 7 είναι

$$y = 0,0003x - 0,0036 \quad (7.18)$$

2. Ρητίνη AMBERLITE FPX66

Για την μελέτη της επίδρασης της τιμής pH του αποβλήτου στην ταχύτητα προσρόφησης των φαινολών στην ρητίνη FPX66, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα σε θερμοκρασία 40°C. Στο ένα από τα 3 πειράματα το pH ήταν στα ίδια επίπεδα με του αποβλήτου pH=5, ενώ στα άλλα δύο πειράματα το pH ρυθμίστηκε σε τιμή pH=3 με θειικό οξύ και με καυστικό νάτριο σε τιμή pH=7. Η δειγματοληψία και η μέθοδος μετρήσεων των δειγμάτων έγινε όπως στα προηγούμενα.

Πίνακας 7.22: Συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου για pH =3.

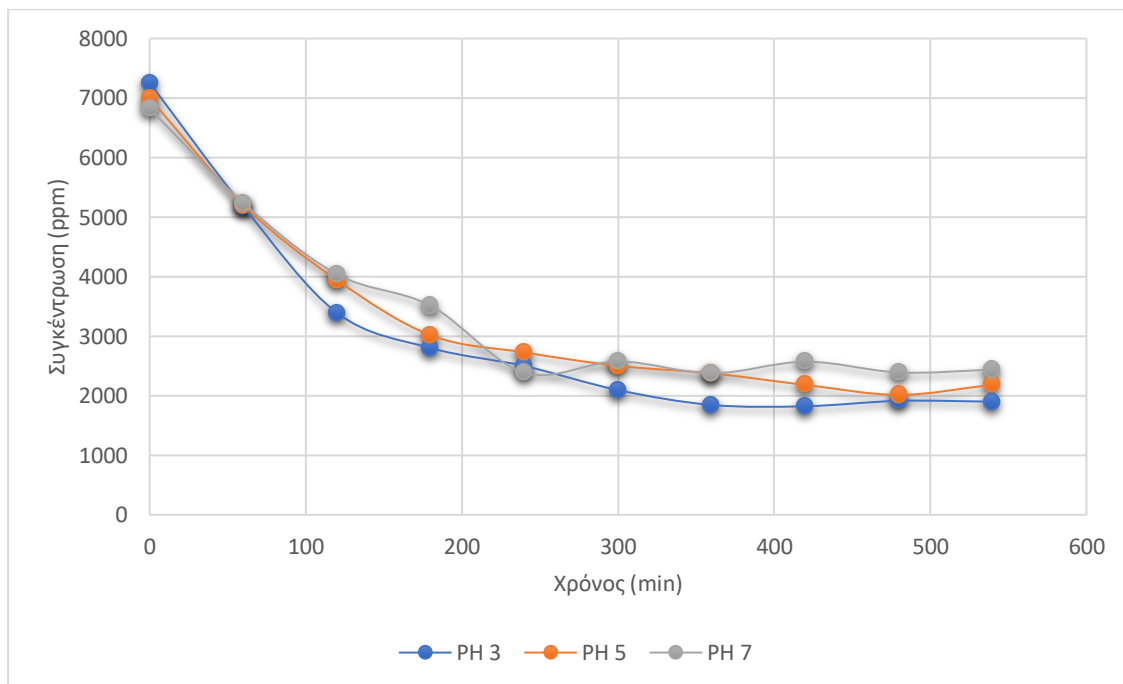
1° ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C) pH =3	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	7256.321
60	5178.34
120	3391.75
180	2801.562
240	2499.928
300	2095.37
360	1845.92
420	1823.77
480	1914.831
510	1901.52

Πίνακας 7.23: Συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου για pH =5.

2° ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C) pH =5	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	6999.532
60	5201.682
120	3942.719
180	3016.271
240	2728.023
300	2502.62
360	2376.568
420	2182.537
480	2015.814
510	2184.536

Πίνακας 7.24: Συγκεντρώσεις συναρτήσει του χρόνου για pH =7.

3 ^ο ΠΕΙΡΑΜΑ (T=40 °C) pH =7	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
0	6823.827
60	5235.75
120	4039.823
180	3511.76
240	2386.97
300	2576.912
360	2376.819
420	2572.183
480	2391.73
510	2437.912



Διάγραμμα 7.9: Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών(ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικές τιμές pH.

Όπως παρατηρούμε στο Διάγραμμα 7.9, η αλλαγή του pH στο απόβλητο επηρεάζει το μέγεθος της προσρόφησης των φαινολών. Όσο πιο όξινο είναι το απόβλητο τόσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφηση στη ρητίνη.

Η εξάρτηση της ταχύτητας προσρόφησης από το pH, δίνεται από την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, η οποία παρέχει την καλύτερη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων.

Η εξίσωση της κινητικής για pH = 3 είναι:

$$y = 0,0006x - 0,0229 \quad (7.19)$$

Η εξίσωση της κινητικής για pH = 5 είναι

$$y = 0,0005x - 0,0205 \quad (7.20)$$

Η εξίσωση της κινητικής για pH = 7 είναι

$$y = 0,0004x - 0,0127 \quad (7.21)$$

7.8 Εκρόφηση φαινολών με πολικό διαλύτη διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v)

Η αρχική μελέτη εκρόφησης έδειξε ότι και στους δύο τύπους ρητινών, που δοκιμάστηκαν, η καλύτερη σύνθεση του υγρού έκπλυσης ήταν (50:50 v/v) νερό/αιθανόλη, οπότε και χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω μελέτη η εν λόγω αναλογία.

1. Ρητίνη XAD4

Στην μελέτη εκρόφησης των πολυφαινολών με πολικό διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v) πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις. Η διαδικασία υλοποίησης του αναφέρθηκε παραπάνω στην έκπλυση της ρητίνης με πολικό διάλυμα με την διαφορά ότι στο στην έξοδο της στήλης γινόταν δειγματοληψία κάθε 20 λεπτά.

Πίνακας 7.25: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση με τον χρόνο σε τρία διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). ΡΗΤΙΝΗ ΧΑD-4.

1° ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
20	12104.87
40	5103.82
60	1627.916
80	903.218
100	504.36
120	439.315

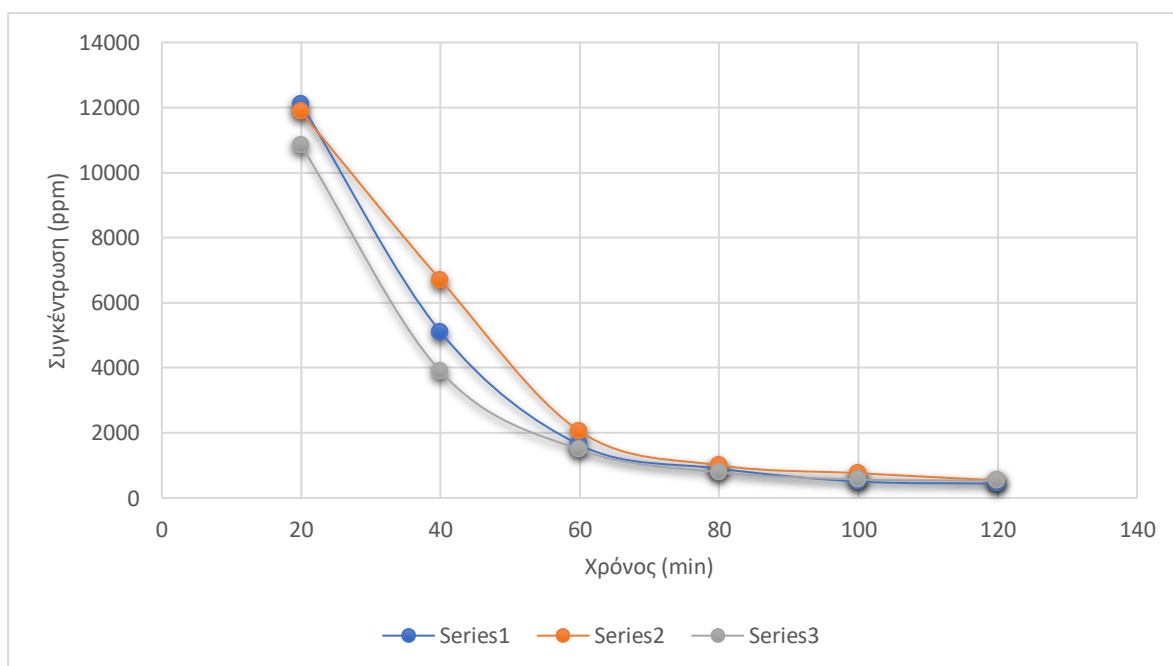
Πίνακας 7.26: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση με τον χρόνο σε τρία διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). ΡΗΤΙΝΗ ΧΑD-4.

2° ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
20	11862.461
40	6700.59
60	2047.27
80	1002.38
100	760.118
120	540.46

Πίνακας 7.27: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). ΡΗΤΙΝΗ ΧΑD-4.

3 ^ο ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
20	10839.481
40	3892.184
60	1482.27
80	790.325
100	567.92
120	530.83

Στην συνέχεια, οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις σε συνάρτηση του χρόνου για καθένα από τα τρία χωριστά πειράματα από την έκπλυση της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v) παραστάθηκαν γραφικά και προέκυψε το διάγραμμα 7.10.



Διάγραμμα 7.10: Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). Ρητίνη ΧΑD-4.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 7.10 για την έκπλυση της ρητίνης με πολικό διαλύτη, 1 ώρα χρόνος έκπλυσης είναι ικανοποιητικός για την ποσοτική εκρόφηση των φαινολών από την ρητίνη. Ο χρόνος αυτό είναι εξαιρετικά ικανοποιητικός και αντιπροσωπεύει το πέρασμα μέσα από την ρητίνη.

2. Ρητίνη AMBERLITE FPX66

Όσο αφορά την μελέτη της εκρόφησης των πολυφαινολών με υδατικό διάλυμα αλκοόλης (50:50 v/v) πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μέτρησης. Το συγκεκριμένο πείραμα έγινε ακριβώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω στην έκπλυση της ρητίνης με πολικό διάλυμα με την διαφορά ότι στην έξοδο της στήλης γινόταν δειγματοληψία κάθε 20 λεπτά.

Πίνακας 7.28: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). AMBERLITE FPX66.

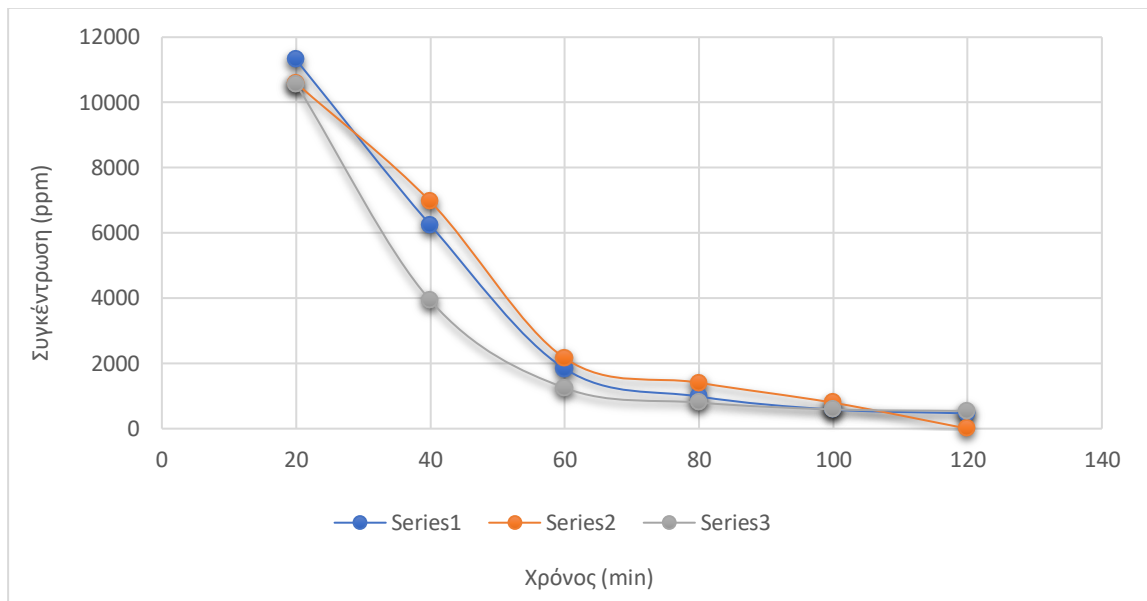
1° ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
20	11304.45
40	6238.62
60	1837.526
80	985.365
100	583.47
120	467.762

Πίνακας 7.29: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). AMBERLITE FPX66.

2° ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
20	10592.381
40	6956.38
60	2159.69
80	1407.20
100	794.168
120	595.36

Πίνακας 7.30: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). AMBERLITE FPX66.

3° ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	
Χρόνος t(min)	Συγκέντρωση C(ppm)
20	10563.26
40	3926.264
60	1247.68
80	799.269
100	589.95
120	542.12



Διάγραμμα 7.10: Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (σε ppm) σε συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικά πειράματα έκπλυσης της ρητίνης με διάλυμα νερού αλκοόλης (50:50 v/v). Ρητίνη AMBERLITE FPX66.

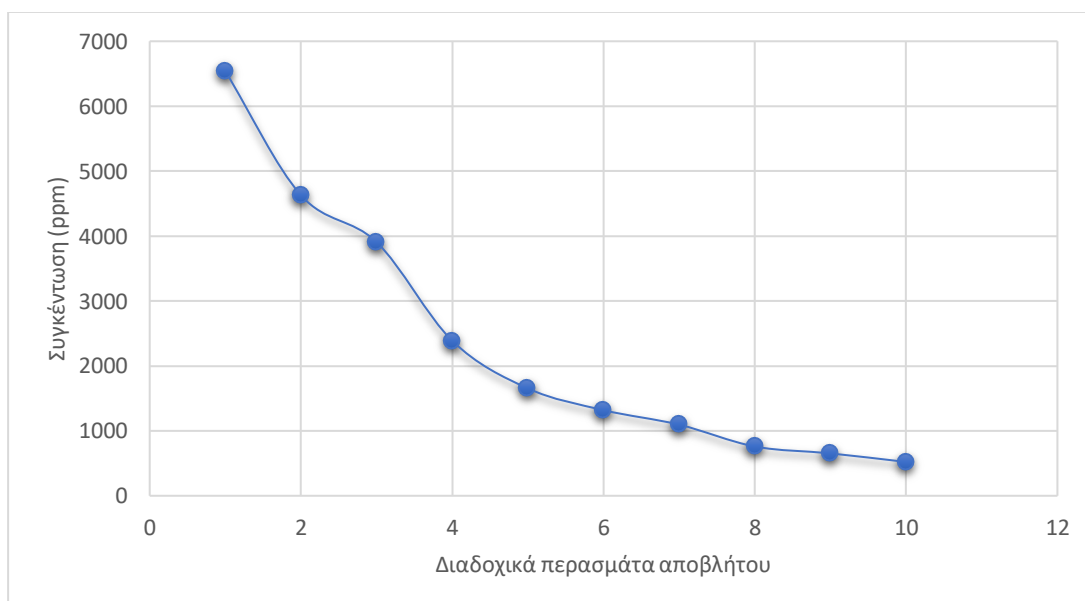
7.9 Διαδοχικά διελεύσεις αποβλήτου από την ρητίνη χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό της ρητίνης

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με 9 διαδοχικές διελεύσεις του αποβλήτου από την ρητίνη χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό της ρητίνης με υδατικό διάλυμα αλκοόλης (50:50 v/v). Συγκεκριμένα, η μέθοδος στο συγκεκριμένο πείραμα περιελάμβανε σε κάθε στάδιο πέρασμα όλου του αποβλήτου από την στήλη χωρίς ανακύκλωση του και συλλογή του σε πλαστικό δοχείο. Στο επόμενο στάδιο το περιεχόμενο του πλαστικού δοχείου τοποθετούνταν εκ νέου στην τροφοδοσία και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία χωρίς το απόβλητο να ανακυκλώνεται. Η εργασία αυτή επαναλήφθηκε 9 φορές συνολικά και στο τέλος κάθε επανάληψης γινόταν δειγματοληψία. Στα εννέα δείγματα μετρήθηκαν το ποσοστό των ολικών φαινολικών με την μέθοδο Folin-Ciocalteu και τα παρακάτω παρατιθενται τα αποτελέσματα.

Πίνακας 7.31: Συγκέντρωση φαινολικών με διαδοχικά περάσματα του αποβλήτου από την ρητίνη χωρίς ενδιάμεση έκπλυση της ρητίνης.

Διαδοχικά περάσματα από την ρητίνη	Συγκέντρωση C(ppm)
Αρχική συγκέντρωση πολυφαινολών στο απόβλητο	6537.945
1 ^ο διαδοχικό πέρασμα	4628.371
2 ^ο διαδοχικό πέρασμα	3906.117
3 ^ο διαδοχικό πέρασμα	2386.179
4 ^ο διαδοχικό πέρασμα	1652.83
5 ^ο διαδοχικό πέρασμα	1318.472
6 ^ο διαδοχικό πέρασμα	1094.68583
7 ^ο διαδοχικό πέρασμα	758.751
8 ^ο διαδοχικό πέρασμα	652.493
9 ^ο διαδοχικό πέρασμα	520.61

Στο παρακάτω διάγραμμα, έχουμε τις υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις σε συνάρτηση των διαδοχικών περασμάτων μέσα από την ρητίνη παραστάθηκαν γραφικά και προέκυψε το διάγραμμα 7.11 (C (ppm) ολικής φαινολικών-συνολικό χρόνος διαδοχικών περασμάτων).



Διάγραμμα 7.11: Συγκέντρωση (ppm) ολικών φαινολικών σε εννέα διαδοχικά περάσματα.

Από το Διάγραμμα 7.11 διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών των υγρών αποβλήτων μειώνεται σταδιακά, όπως αυτό αναμένονταν, καθώς αυτά τα συστατικά κατακρατούνται πάνω στην προσροφητική ρητίνη.

Συμπεράσματα

Η βασική αλλαγή μετά την επεξεργασία του αποβλήτου με χρήση πολυμερικής ρητίνης, ήταν η αλλαγή χρώματος του αποβλήτου. Από έντονα σκουρόχρωμο που ήταν το απόβλητο, αρχικά, μετά το πέρασμα του από την ρητίνη το χρώμα του αποβλήτου μετατράπηκε σε διαυγές υποκίτρινο. Ακόμη, έπειτα το πέρασμα του αποβλήτου από την ρητίνη παρατηρήθηκε πως η έντονη και δυσάρεστη οσμή που είχε το απόβλητο στην αρχική του κατάσταση είχε εξαφανιστεί. Η ρητίνη FPX66 είναι καλύτερη σε λειτουργικότητα όσον αφορά την εκλεκτική προσρόφηση των φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου σε σχέση με την XAD-4.

Ακόμη, από την πειραματική διαδικασία προέκυψε ότι η θερμοκρασία δεν επιδρά τόσο στην κινητική όσο και στην τιμή ισορροπίας της προσρόφησης των ολικών πολυφαινολών στην ρητίνη XAD-4, καθώς οι τρεις καμπύλες της κινητικής προσρόφησης σχεδόν ταυτίζονται και τυχόν μικρές αποκλίσεις, που ίσως να υπάρχουν, είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

Αντίθετα, ο παράγοντας της θερμοκρασίας επηρεάζει την κινητική της προσρόφησης των πολυφαινολών στην ρητίνη FPX66 και πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία των 40°C θεωρείται η βέλτιστη θερμοκρασία για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Καθώς, στην περίπτωση της FPX66, η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την κινητική και την τιμή ισορροπίας της προσρόφησης των ολικών φαινολών.

Ακόμη, η διαφορετική τιμή ισορροπίας μεταξύ των δύο ρητινών οφείλεται στο γεγονός ότι έχουμε διαφορετική αρχική συγκέντρωση φαινολών, λόγω της αραίωσης του αποβλήτου. Επίσης, παρατηρείται πιο απότομη μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο, δηλαδή πιο γρήγορη κινητική στις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Ακόμα, ο χρόνος για την επίτευξη της ισορροπίας που απαιτούνταν ήταν ο ίδιος για όλες τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν (αυτή επέρχεται σε περίπου 2 ώρες στην περίπτωση της ρητίνης XAD-4 και στην 1 ώρα στην περίπτωση της FPX66). Η μεγαλύτερη προσρόφηση φαινολών παρατηρείται με αραίωση 1:2.

Όσο μεγαλύτερη η οξύτητα που εμφανίζεται στο απόβλητο τόσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφηση στη ρητίνη. Συνεπώς, η αλλαγή του pH του αποβλήτου επηρεάζει το μέγεθος της προσρόφησης των πολυφαινολών.

Τέλος, με την διεξαγωγή του πειράματος, κατά το οποίο το υγρό απόβλητο διήλθε με διαδοχικά περάσματα από την ρητίνη, χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό της ρητίνης με υδατικό διάλυμα αλκοόλης (50:50 v/v), διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών των υγρών αποβλήτων μειωνόταν σταδιακά, όπως αυτό αναμένονταν, καθώς αυτά τα συστατικά κατακρατούνται πάνω στην προσροφητική ρητίνη.

Βιβλιογραφία

- [1] Boskou, D., 1996. In: Boskou D (Ed) History and characteristics of the olive tree. Olive oil: chemistry and technology. AOCS Press, Champaign, Illinois, p.1-11
- [2] Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Kanellopoulou, D. G., Koutsoukos, P. G. and Angelopoulos, K. C., 2007a. Membrane filtration of olive mill wastewater (OMW) and OMWW fractions' exploitation, Water Environment Research, 79(4), p. 421-429.
- [3] Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D. G. and Koutsoukos, P. G., 2007b. Membrane Processing for Olive Mill Wastewater Fractionation. Desalination, 213, p. 218-229.
- [4] Roig A., Cayuela M., Sanchez-Monedero M., 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. Waste Manag. 26, p. 960–969.
- [5] Faostat Database', - [http:// www.fao.org](http://www.fao.org)
- [6] Goula, A., Gerasopoulos, D., 2016. Integrated olive mill waste (OMW) processing towards complete by-product recovery of functional components. In: "Olives and Olive Oil as Functional Foods: Bioactivity, Chemistry and Processing". Wiley. Under publication.
- [7] Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: A Review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81, 1475 – 1485.
- [8] Liphshitz, N., Gophna, R., Hartman, M. and Biger, G., 1991. "The beginning of olive (*Olea europaea*) cultivation in the old world: a reassessment", J Arch Sci, 18, p.441–453.
- [9] Δανελλάκης Δ., Απόβλητα ελαιοτριβείου και βιολογικές επιπτώσεις τους σε ιστούς του κοινού μυδιού *Mytilus galloprovincialis*, Διπλωματική Εργασία, Πάτρα 2013 (Nemertes). <http://hdl.handle.net/10889/6109>
- [10] Ποντίκης Α.Κ., 2000. Ειδική Δενδροκομία Ελαιοκομία, Τρίτος Τόμος, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης Αθήνα.
- [11] Νασιούλα Χρυσοβαλάντου, 2010, Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιοκαρπού.

- [12] - Κοψαχείλης Α., Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιολιβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πάτρα 2009.
- [13] Κυριτσάκης Α.Κ. (1993), Το ελαιόλαδο, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε., Θεσσαλονίκη.
- [14] Μπαλατσούρας, Γ. (1986). Ελαιόλαδο - Σπορέλαια-Λίπη. Καραμπερόπουλος Α.Ε., Αθήνα.
- [15] Fedeli, E.1977. Lipids and Olives. Prog.Chem.Fats and other Lipids. Pergamon Press. Printed in Great Britain.
- [16] McNamara CJ, Anastasiou C., O’Flaherty V., Mitchell R., 2008. Bioremediation of olive mill wastewater. Int Biodeter Biodegr 61, p. 127–134.
- [17] Niaounakis, M. and Halvadakis, C.P. (2006). Olive-mill waste management. Literature Review and Patent Survey. Τυποθήκη-George Dardanos.
- [18] www.internationaloliveoil.org
- [19] publication RAC/CP (Regional Activity Centre for Cleaner Production),2000, ‘Pollution Prevention in olive oil production’ - [http:// www.cpcorg.com](http://www.cpcorg.com).
- [20] Σαλάκου Γ. (2008). Έρευνα της δυνατότητας ήπιας διαχείρισης στα απόβλητα των ελαιουργείων του νομού Ευβοίας. Μεταπτυχιακή Εργασία, Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- [21] Χατζηπαυλίδης, Ι.Γ. (1999). Επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των ελαιολιβείων στη δυναμική και τις δράσεις των μικροβιακών πληθυσμών εμπλουτισμού στο έδαφος. Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- [22] Di Giovacchino, L. Olive harvesting and olive oil extraction. In: Olive oil. Chemistry and Technology. (Ed. Boskou D.). AOCS Press. Champaign, Illinois. USA, 1996, pp: 12-41.
- [23] Aparicio, R. & Morales, M.T. Characterization of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1998, 46, 1116-1122.
- [24] Petrakis, C. Good Manufacturing Practice (GMP) guidelines for virgin olive oil Production, Grasas y Aceites, 1994, 45, 53-54.

- [25] http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/1449/1/Nimertis_Kalfas.pdf.
- [26] Borja, R., Martin, A., Alonso, V., Garcia, I. and Banks, C. J. (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Research* 29, 489-495.
- [27] Hamdi, M., 1992. Toxicity and Biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 37 (2), 155 – 163.
- [28] Gonzalez, D. M., Moreno, E., Sarmiento, Q. J. and Cormenzana, R. A. (1990). Studies on antibacterial activity of wastewaters from olive oil mills (alpechin): inhibitory activity of phenols and fatty acids. *Chemosphere* 20, 423-432.
- [29] Jones, C. E., Murphy, P. J. and Russell N. J. (2000). Diversity and osmoregulatory responses of bacteria isolated from two-phase olive oil extraction waste products.
- [30] *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 16, 555-561. Albuquerque, J. A., Gonzalez, J., Garcia, D. and Gegarra J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology* 91, 195-200.
- [31] Hatzinikolaou, D.G. (2007). Management and Exploitation of Oil-Mill Wastes in the Area of the National Marine Park of Zakynthos. National and Kapodistrian University of Athens. Athens.
- [32] Tsagaraki, E., Lazarides, H.N., Petrotos, K.B., 2007. Olive mill wastewater treatment. In: Oreopoulou, V., Russ, W. (eds) “Utilization of by products and treatment of waste in the food industry”. Springer, New York. 133 – 157.
- [33] E. Κατσογιάννος, Μ. Τσέζος. Εφαρμογή της Βιοτεχνολογίας στην διάθεση αποβλήτων ελαιουργείων. Περιοδικό ΠΥΡΦΟΡΟΣ του Ε.Μ.Π. Φεβρουάριος 1999.
- [34] Moreno, E., Quenedo-Sarmiento, J., Ramos-Cormenzana, A. (1990). Antibacterial activity of wastewaters from olive oil mills. Ed PNCheremisinoff26, 731-752.
- [35] project TDC OLIVE, 2004, ‘Processing technology in olive oil and table olive’ - “Setting up a network of Technology Disseminations Centres to optimize SMEs in the olive and olive oil sector”. – [http:// www.tdcolive.net](http://www.tdcolive.net).

- [36] <http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/409/1/297.pdf>
- [37] Niaounakis M. and Halvadakis C. P., 2006. Olive processing waste management: Literature Review and Patent Survey. Waste management series 5, Second edition, Elsevier.
- [38] Βουτυράκης Ε., (2003), "Έγκριση μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων ελαιουργείων" [http:// www.partis.gr /articles](http://www.partis.gr/articles)
- [39] International Olive Oil Council, <http://www.internationaloliveoil.org>
- [40] Κάλφας, Χ., "Παραγωγή Βιοαερίου από Αναερόβια Χώνευση Προεπεξεργασμένου και μη Ελαιοπολύ", Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.
- [41] Tzoraki, O, Moraetis, D, Stamati, F., Navrozidis, S., Kouseri, E., Kalogerakis, N., Nikolaidis N.P. Fate of Olive mill wastewater in Evrotas river basin, 1st International Conference ."Hazardous Waste Management", Chania (Greece), 1-3 October 2008.
- [42] Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A, Sakellaropoulos G., 1996. Evaluation of various pre-treatment methods for olive oil mill wastewaters. European Water Pollution Control 6, p. 10-16.
- [43] Azabou, S., Najjar, W., Gargoubi A., Ghorbel A., Sayadi, S., Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants, Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent, Applied Catalysis B: Environmental 77, 166–174, 2007.
- [44] Fountoulakis, M.S., Dokianakis, S.N., Kornaros, M.E., Aggelis, G.G., Lyberatos, G., Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*, Water Research, 36 (19), 4735-4744, 2002.
- [45] Di Giovacchino, L., Basti, C., Constantini, N., Surricchio, G., Ferrante, M., Lombardi, D., Effects of Spreading Olive Vegetable Water on Soil Cultivated with Maize and Grapevine, *Olivae*, 91, 37-43, 2002.
- [46] Dionisi, D., Caruccia G., Petrangeli M.P., Riccardi, C., Majone, M., Carrasco, F., Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers Water Research, 39, 2076–2084, 2005.

- [47] Molina Alcaide, E. and Nefzaoui, A. Recycling of Olive Oil By-Products: Possibilities of Utilization in Animal Nutrition, *International Biodeterioration and Biodegradation*, Volume 38, Issue 3-4, 227-235, 1996.
- [48] Agalias, A., Magiatis, P., Skaltsounis, L.A., Mikros, E., Tzarbopoulos, A., Gikas, E., Spanos, I., Manios, T., A New Process for the Management of Olive Oil Mill Waste Water and Recovery of Natural Antioxidants, *J. Agricultural and. Food Chemistry*, 55, 2671-2676, 2007.
- [49] D'Annibale, A., Casa, R., Pieruccetti, F., Ricci, M., Marabottini, R., Lentinula edodes removes phenols from olive-mill wastewater: impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability, *Chemosphere* 54, 887–894, 2004.
- [50] Tuck K.L. and Hayball P.J., 2002. "Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects", *Journal of Nutritional Biochemistry* 13, 636 – 644.
- [51] Moure, A., Cruz, J.M., Franco, D., Dominguez, J.M., Sineiro, J., Dominguez, H., et al. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72, 145–171.
- [52] De Lucas A., Martinez de la Ossa E., Rincón J., Blanco M.A., Gracia I. (2002) *Journal of Supercritical Fluids*, pp221-228.
- [53] Lesage-Meessen L., Navarro D., Maunier D., Sigoillot J-C., Lorquin J., Delattre M., Simon J-L., Asther M., Labat M. (2001), *Food Chemistry*, pp501-507.
- [54] Esquível M.M., Bernardo-Gil G. (1993), *Journal of Supercritical Fluids*, pp 91-94.
- [55] Esquível M.M., Bernardo-Gil G., King M.B. (1999), *Journal of Supercritical Fluids*, pp 43-58.
- [56] Stavroulias S., Panayiotou K. (2005), *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, pp373-381.
- [57] Vermeris, W., Nicholson, R., 2006. *Phenolic Compound Biochemistry*. Springer, New York.
- [58] Tsimidou, M., Papadopoulos, G., Boskou, D., 1992. Phenolic compounds and stability of virgin olive oil. Part 1. *Food Chem.* 45, 141 – 144.
- [59] Ryan, D., Robards, K., 1998. Phenolic compounds in olives. *Analyst* 123, 31 R-44 R.

- [60] Yorulmaz, A., Erinc, H., Tekin, A., 2012. Change in Olive and Olive Oil Characteristic during Maturation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90, 647 – 658.
- [61] Visioli, F., Romani, A., Mulinacci, N., Zarini, S., Conte, D., Vincieri, F.F., Galli, C., 1999. Antioxidant and other biological activities of olive mill waste waters. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3397-3401.
- [62] Bulotta, S., Celano, M., Lepore, S.M., Montalcini, T., Pujia, A., Russo, D., 2014. Beneficial Effects of the Olive Oil Phenolic Components Oleuropein and Hydroxytyrosol: Focus on protection against Cardiovascular and Metabolic Diseases. *J. Trans. Med.* 12, 219.
- [63] Kiritsakis, A., 2007. Olive Oil, Table Olives and Olive Paste. A book (In Greek). Copy City, Thessaloniki, Greece.
- [64] Visioli, F., Vincieri, F.F., Galli, C., 1995. 'Waste waters' from olive oil production are rich in natural antioxidants. *Experientia*, 51, 32-34.
- [65] Shahidi, F., Nazck, M. (2004) Extration and Analysis of Phenolics in Food Review. *Journal of Chromatography A*, 1054, 95-111.
- [66] Velitsos, K., 2009. Quantification and correlation of total phenolic substances and antioxidant capacity of Greek market coffee. Thesis. Technological Institute of Thessaloniki.
- [67] Shahidi, F., Wanasundara, J., 1992. Phenolic Antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 32, 67 – 103.
- [68] Ratty, A.K., Das, N.P., 1988. Effects of flavonoids on nonenzymatic lipid peroxidation: Structure activity relationship. *Biochem. Med. Metab. Bio.*, 39, 69 – 79.
- [69] Rice – Evans, C., Miller J.N., 1995. Antioxidants – The case for fruits and vegetables in the diet. *Brit. Food J.*, 97, 35 – 40.
- [70] Walter W M, Fleming HP, Etchells JL, Preparation of antimicrobial compounds of oleuropein from green olives, *Applied Microbiology*, 1973, 26(5), 773-776.
- [71] Rahmanian, N., Jafari, S.M., Galanakis, C.N., 2014. Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 91, 1–18.
- [72] <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/surface-area/>

- [73] <http://www.uvdi.com/pages/how-molecular-filtration-works-filtration-procedure>
- [74] Sandhu., AK1, Gu., L., 2013 Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins from muscadine (*Vitis rotundifolia*) juice pomace by use of macroporous adsorbent resins.
- [75] Li, F.T., Yang, H., Zhao, Y., Xu, R., 2007. Novel modification pectin for heavy metal adsorption. *Chin. Chem. Lett.*, 18,. 325–328.
- [76] Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y., 2002. Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis. *Water Research* 36 (18), 4592 – 4604.
- [77] Haghseresht, F., Finnerty, J.J., Nouri, S., Lu, G.Q., 2002. Adsorption of Aromatic Compounds onto Activated Carbons: Effects of the Orientation of the Adsorbates. *Langmuir*, 2002, 18 (16), 6193–6200.
- [78] Hameed, B.H., 2007. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 45–52.
- [79] Hameed, B.H., Rahman, A.A., 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 160, 576 – 581.
- [80] Han, R.P., Zou, W.H., Zhang, Z.P., Shi, J., Yang, J.J., 2006. Removal of copper(II) and lead(II) From aqueous solution by manganese oxide coated sand. I. Characterization and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 137, 384–395.
- [81] Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K., 2005. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid and Interface Science* 287, 14 – 24.
- [82] Ahmaruzzaman, M., 2008. Adsorption of phenolic compounds on low – cost adsorbents: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143, 48 – 67.
- [83] Perez – Marin, A.B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, J.F., Aguilar, M., Saez, J, Llorens, M., 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* B139, 122 – 131.
- [84] Roostaei, N., Tezel, F.H., 2004. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management* 70, 157 – 164.

- [85] Webb, P.A., 2003. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. Micromeritics Instruments Corp., Georgia.
- [86] Crini, G., 2005. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97 (9), 1061 – 1085.
- [87] Sarkar, M., Kumar Acharya, P., Bhattacharya, B., 2003. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (1), 28 – 32.
- [88] Gupta VK, Suhas AI, Saini, V.K., 2004. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1740–1747.
- [89] Volesky, B., Naja, G., 2007. Biosorption technology: starting up an enterprise. *Int. J. Technology Transfer and Commercialisation* (6), Nos. 2/3/4.
- [90] Dai, J., & Mumper, R. J. (2010). Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer proper ties. *Molecules*, 15(10), 7313 - 7352.
- [91] Slinkard, K.;, V. L. Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods. *American Journal of Enology and Viticulture* 1977, 28: 49-55.