



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Ι

Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μύρτου Βικτώρια

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Αικατερίνη Χαραλάμπους

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών μου κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2021 – 2022.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., κ. Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση αυτού του ενδιαφέροντος και επίκαιρου θέματος.

Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την συνεισφορά των Δρ. Jelica Nonikona και Δρ. Μαρία Κυριαζή 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.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου για την συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση που μου παρείχε αλλά και για την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε σε οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιάστηκε.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αρχικά αναφέρονται τα βοτανικά στοιχεία του είδους, του γένους και της οικογένειας και γίνεται αναφορά στις κυριότερες ποικιλίες ελιάς στην Ελλάδα και Κύπρο. Αναφέρονται οι ουσίες που έχουν χαρακτηριστεί από προηγούμενες φυτοχημικές μελέτες από φυτά της οικογένειας Oleaceae και έγινε προσπάθεια συγκέντρωσης και χαρακτηρισμός των χημικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν.

Η μελέτη αυτή ως απώτερο σκοπό είχε τη διερεύνηση της προσρόφησης διαφόρων φαινολικών συστατικών, που βρίσκονται στα απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς. Αρχικά, ακολουθήθηκαν όλες οι απαραίτητες διεργασίες για την επίτευξη της προσρόφησης φαινολικών συστατικών, και έπειτα, μέσω φασματοφωτομέτρου, μετρήθηκαν οι ποσότητες ολικών φαινολικών και υπολογίστηκε η εκάστοτε απόδοση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επεξεργαστήκαν με χρήση προσροφητικών ρητινών (AMBERLITE XAD4 και AMBERLITE XAD16N) και αναλύθηκαν υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς. Από την μελέτη αυτή διαπιστώθηκε ότι με την επεξεργασία του αποβλήτου με χρήση πολυμερικής ρητίνης, το έντονα σκουρόχρωμο απόβλητο μετατράπηκε σχεδόν σε διαυγές με καφέ αποχρώσεις και η έντονη, δυσάρεστη οσμή του εξαφανίστηκε. Ακόμη, η ρητίνη XAD-16N φαίνεται να είναι ελαφρώς πιο αποτελεσματική όσον αφορά την λειτουργικότητα της στην εκλεκτική προσρόφηση των φαινολικών, που εμπεριέχονται σε υγρά απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς σε σχέση με την XAD4.

Το pH του αποβλήτου γενικότερα είναι σημαντικός παράμετρος στην κινητική προσρόφησης των πολυφαινολών. Ωστόσο στην περίπτωση αυτή δε φάνηκε να έχει καταλυτικό ρόλο στο ρυθμό προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων που περιέχονταν στο αρχικό απόβλητο. 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, προσρόφηση, πολυμερικές ρητίνες.

ABSTRACT

Initially, the botanical data of the species, genus and family are mentioned and reference is made to the main olive houses in Greece and Cyprus. The substances that have been characterized from previous phytochemical studies by plants of the family Oleaceae are mentioned and an attempt was made to collect and characterize their chemical properties.

The ultimate goal of this study was to investigate the adsorption of various phenolic components found in waste from table olive processing industries. Initially, all the necessary procedures were followed to achieve the adsorption of phenolic components and then, through a spectrophotometer, the amounts of total phenolics were measured and the respective yield was calculated.

In the present study liquid waste from table olive processing industries were treated using adsorbent resins (AMBERLITE XAD4 and AMBERLITE XAD16N) and was analyzed. From this study it was found that by treating the waste using polymeric resin, the intensely dark colored waste turned into a clear pale yellow and its strong, unpleasant odor disappeared. Furthermore, XAD16 resin seemed to be more effective in terms of its functionality in the selective adsorption of phenolics contained in liquid wastes from edible olive processing industries compared to XAD4.

In the chapter on the treatment of liquid waste from table olive processing industries, the application of the method on a semi-industrial scale is presented in detail. This waste is a source of polyphenols but also a very important environmental problem.

The pH of the waste in general terms is an important parameter in the kinetics of the adsorption of polyphenols. However, in this case it did not appear to have a catalytic role in the attack rate of the phenolic substances contained in the original waste. Finally, it was found that the concentration of phenolic components of the waste was gradually reduced, as they are retained in the adsorbent resin after successive passes.

Key words: Polyphenols, liquid waste, adsorption, adsorbent resins

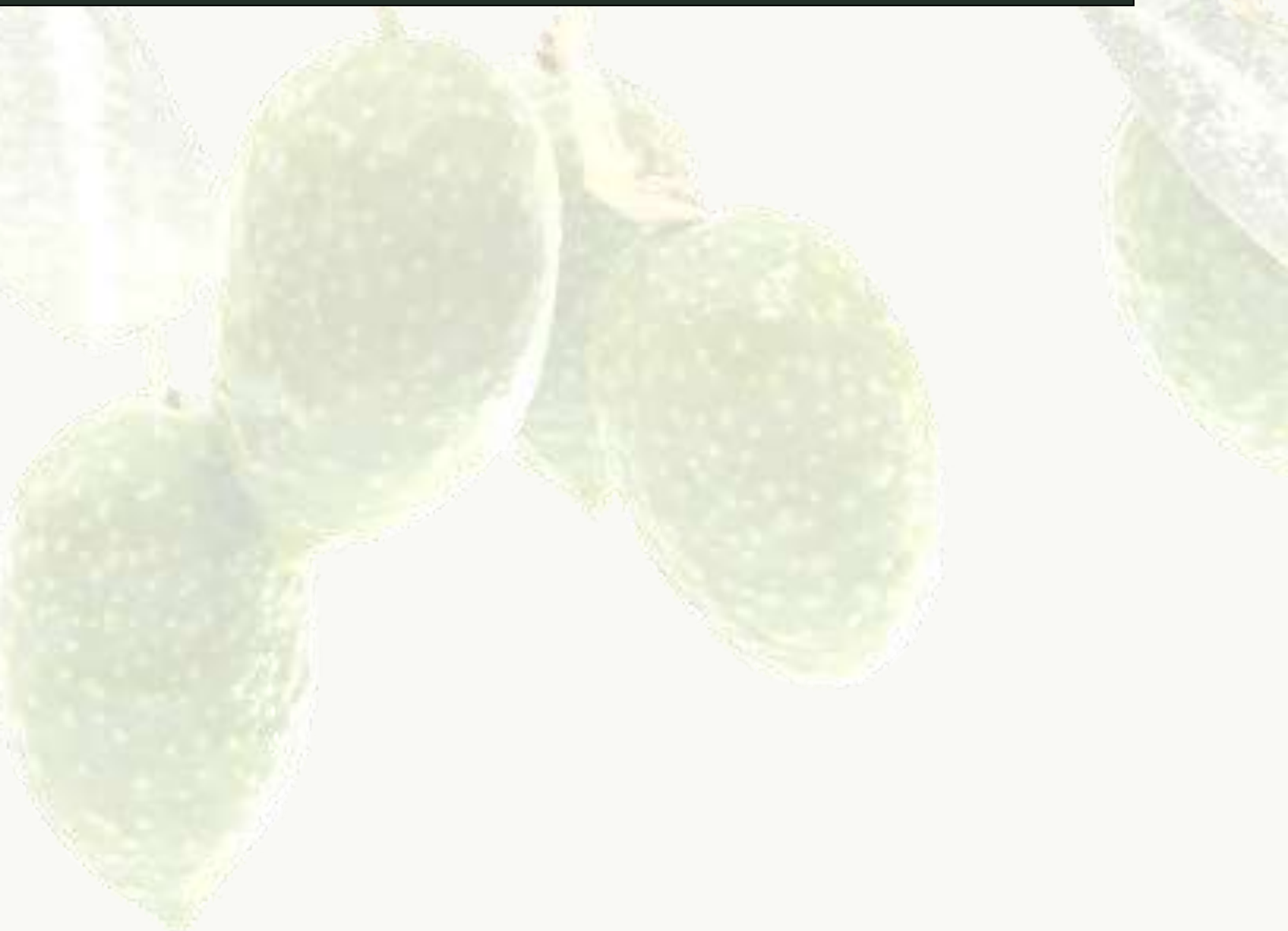
Contents

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT	4
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ	9
1.1 Εισαγωγή	9
1.2 Το ελαιόδεντρο.....	9
1.3 Ο καρπός της ελιάς.....	12
1.4 Χημική Σύσταση Ελαιοκαρπού	12
1.4 Η παραγωγή της ελιάς.....	13
1.5 Η κατανάλωση της ελιάς	15
1.6 Τα είδη ελαιοκαρπού και η επεξεργασία τους	22
1.6.1 Πράσινες Επιτραπέζιες Ελιές.....	22
1.6.2 Ώριμες Μαύρες Ελιές	23
1.7 Η διαχείριση της ελιάς σε Ελλάδα και Κύπρο	23
1.7.1 Η ελιά στην Ελλάδα	23
1.7.2 Η ελιά στην Κύπρο.....	24
1.8. Τα ελαιοκομικά προϊόντα και η σημασία τους στον ανθρώπινο οργανισμό	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΦΑΙΝΟΛΕΣ	27
2.1 Εισαγωγή	27
2.2 Υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη.....	31
2.3 Ελαιοκανθάλη και Ελαιασίνη	31
2.4 Ελαιοευρωπαϊνή.....	32
2.4.2 Η απομάκρυνση της ελαιοευρωπαϊνής.....	33
2.5 Οι ευεργετικές ιδιότητες των φαινολών	34
2.5.1 Αντιοξειδωτικές Ιδιότητες	34
2.5.2 Αντικαρκινικές Ιδιοτητες	37
2.5.3 Αντιμικροβιακές Ιδιότητες	38
2.6. Ελεύθερες ρίζες	39
2.7 Οξειδωτικό στρες.....	40
2.8 Διατροφικές πηγές πολυφαινολών	41
2.8.1 Ανάλυση πηγών πολυφαινολών	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ	52

3.1 Εισαγωγή	52
3.2 Ποσότητες Αποβλήτων	53
3.3 Σύσταση παραγόμενων αποβλήτων από επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς ισπανικής μεθόδου	54
3.4 Διαχείριση αποβλήτων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς	56
3.5 Επιπτώσεις στο περιβάλλον	58
3.8 Μέθοδοι και τεχνολογίες επεξεργασίας	59
3.9 Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης αποβλήτων.....	61
3.10 Υπάρχουσες τεχνολογίες διαχείρισης υγρών αποβλήτων	62
3.10.1 Μηχανικές μέθοδοι.....	62
3.10.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	63
3.10.3. Βιολογικές μέθοδοι	64
3.10.3.1. Αερόβιες διεργασίες	65
3.10.3.2. Αναερόβιες διεργασίες	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΡΗΤΙΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	66
4.1 Εισαγωγή	66
4.1.1 Μηχανισμός Προσρόφησης	66
4.2 Ρητίνες Προσροφήσεως	67
4.3 Τεχνικές Χρήσης Ρητινών Προσρόφησης	68
4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση.....	69
4.5 Προσροφητικά Υλικά	70
4.6 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης	71
4.7 Ισόθερμες προσρόφησης	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ρητίνες προσροφήσεως.....	74
5.1 Εισαγωγή	74
5.2 Τα κύρια στάδια της αναπτυχθείσας πειραματικής διαδικασίας	74
5.2.1 Διήθηση υγρών αποβλήτων	74
5.2.2 Δέσμευση σε προσροφητικές ρητίνες XAD-4 και XAD-16N	74
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	77
6.1 Εισαγωγή	77
6.2 Πρώτες ύλες.....	77
6.3 Μέθοδοι ανάλυσης	77
6.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS	77
6.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS	78

6.3.3 Προσδιορισμός Ολικών Αιωρούμενων Στερεών VSS	79
6.3.4 Προσδιορισμός Ολικών Διαλυμένων Στερεών TDS.....	79
6.3.5 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC.....	80
6.3.6 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων	81
6.3.7 Προσδιορισμός φαινολών.....	81
6.3.8 Προσδιορισμός NO ₂	82
6.3.9 Προσδιορισμός Θεικών SO ₄	82
6.3.10 Προσδιορισμός Φωσφορικών PO ₄	82
6.3.11 Προσδιορισμός Χλωριόντων Cl ⁻	83
6.3.12 Προσδιορισμός Λιπών και Ελαίων	83
6.4 Περιγραφή τρόπου διεξαγωγής πειραμάτων	85
6.4.1 Διαδικασία υπολογισμών φαινολών μετά από 24ωρη ανάδευση με ρητίνες	85
6.4.2 Αποτελέσματα και ανάλυση αποτελεσμάτων	86
6.4.3. Συμπεράσματα	128
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	129

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ

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. 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 ελαιοευρωπαϊνή 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 ελαιόλαδου, 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.

Τα απόβλητα επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς, είναι ένα θέμα που απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα καθώς συνιστούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, αφού παρουσιάζουν πολύ υψηλό φορτίο και υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες είναι τοξικές. Η συνήθης πρακτική που εφαρμόζεται στην Ελλάδα είναι η απευθείας απόρριψη τους σε υδάτινους αποδέκτες, χωρίς καμία επεξεργασία. Τη σημερινή εποχή κρίνεται αναγκαία η εύρεση τρόπων αξιοποίησης των αποβλήτων προς την κατεύθυνση της παραγωγής κυρίως φαρμάκων.

Συμπερασματικά, η αξιοποίηση των φαινολικών που ανακτώνται από τα απόβλητα επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς είναι τεχνικά εφικτή αν και οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται δεν είναι αρκετά υψηλές. 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 είναι ένα αειθαλές, αιωνόβιο και καρποφόρο δέντρο, που ανήκει στην οικογένεια των Ελαιοειδών (Oleaceae). Συνολικά, στη συγκεκριμένη οικογένεια ανήκουν τριάντα είδη, κάποια εκ των οποίων είναι και ο φράξος, το γιασεμί, η πασχαλιά και η φιλύρα. Από το είδος *Olea*, μόνο το γνωστό μας ελαιόδεντρο (*Olea Europaea*) παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, η οποία εμφανίζει μεγάλο αριθμό ποικιλιών με βάση την ελαιοπεριεκτικότητα, το μέγεθος καρπού, τη συγκέντρωση φαινολικών ουσιών στο ελαιόλαδο και τον τρόπο επικονίασης.

Υπάρχουν δύο βασικές ποικιλίες: η άγρια ή αγριελιά (*Olea Europaea* ποικ. *Oleaster*) και η καλλιεργήσιμη (*Olea Europaea* ποικ. *Sativa*).

Το ελαιόδεντρο χαρακτηρίζεται και ως το δέντρο της μακροζωίας, αφού υπογραμμίζει ιστορία και εξέλιξη εδώ και πολλούς αιώνες, ενώ είναι μεταξύ των παλαιότερων γνωστών καλλιεργήσιμων δέντρων στο κόσμο. Π.χ. στην Πελοπόννησο, την Κρήτη και τους Παξούς, υπάρχουν ελαιόδεντρα που μετρούν τουλάχιστον χίλια χρόνια ζωής. 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 2χ=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 πορφυροκυανού, 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. Το δέντρο της ελιάς είναι φυτό υποτροπικό, αιθιαλές, 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 ευδοκίμει 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. 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 6 στρεμμάτων και ο αριθμός των ελαιόδέντρων ανέρχεται σε 800 εκατομμύρια. Η καλλιέργεια της ελιάς έχει σήμερα επεκταθεί και σε άλλες χώρες τις υφήλιου όπως την Αργεντινή, Χιλή, Μεξικό, Περού, Ν. Αφρική, Αυστραλία, ΗΠΑ, Ιαπωνία κ.ά. 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. 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.

Σχήμα 1: Το ελαιόδεντρο



1.3 Ο καρπός της ελιάς

Η Μικρά Ασία, όπως και η Κρήτη, οι Κυκλάδες και οι Σποράδες θεωρούνται η πατρίδα της ελιάς η οποία καλλιεργείται από το 3000 π.Χ. Οι βρώσιμες ελιές αποτελούσαν βασικό στοιχείο της διατροφής των αρχαίων Ελλήνων και τις θεωρούσαν ως σύμβολο της καλοσύνης και της ευγένειας, ενώ ακόμη και σήμερα, τα κλαδιά της ελιάς συμβολίζουν την ειρήνη. Από την Ελλάδα η καλλιέργειά της επεκτάθηκε σε όλες τις παραθαλάσσιες χώρες της Μεσογείου. Καλλιεργείται πλέον και σε χώρες της Αμερικής, της Ασίας και στην Αυστραλία. Οι ποικιλίες των ελιών παγκόσμια είναι πάρα πολλές. Στη χώρα μας οι κυριότερες ποικιλίες είναι: οι θρούμπες, οι ελιές Καλαμών, οι τσακιστές, οι ελιές Αμφίσσης και οι κρητικές. Οι ελιές διαχωρίζονται επίσης και ανάλογα με το μέγεθός τους σε: μικρόκαρπες, μεσόκαρπες και χονδρολιές. Ο ελαιοκαρπός βοτανικά καλείται δρύπη και αποτελείται από τρία διακριτά μέλη: Το επικάρπιο, το μεσοκάρπιο ή σάρκα και το ενδοκάρπιο (πυρήνα). Το μεσοκάρπιο αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα του καρπού, αφού αποτελεί το 70-80% του βάρους του και είναι το κυριότερο εδώδιμο μέρος. Οι ελιές τείνουν να έχουν τη μέγιστη περιεκτικότητα σε λάδι (περίπου 20-30% του φρέσκου βάρους) και το μέγιστο βάρος έξι έως οκτώ μήνες αφότου εμφανίζονται τα άνθη. Σε εκείνο το στάδιο είναι μαύρες και θα συνεχίσουν να είναι πάνω στο δέντρο για αρκετές εβδομάδες. Ο καρπός της ελιάς ωριμάζει στα μέσα προς τέλος του φθινοπώρου, οπότε και ξεκινάει η συγκομιδή. Οι χονδροελιές, μαζεύονται όσο είναι ακόμα πράσινες πριν ωριμάσουν και μαυρίσουν αντίθετα με τις καλαμών που μαζεύονται μαύρες.

1.4 Χημική Σύσταση Ελαιοκαρπού

Τα κυριότερα συστατικά του καρπού της ελιάς είναι το νερό, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, σάκχαρα, φυτικές ίνες και φαινολικές ενώσεις, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις περιέχει οργανικά οξέα, ανόργανα στοιχεία κ.ά. Η περιεκτικότητα σε σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη και μαννιτόλη) μειώνεται κατά την ωρίμανση. Οι πηκτίνες ως κύριο δομικό υλικό των κυττάρων επηρεάζουν την υφή της σάρκας. Η υδρόλυση τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του ελαιοκαρπού οδηγούν στο μαλάκωμα του καρπού. Η μέση χημική σύσταση της σάρκας του ελαιοκαρπού φαίνεται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 1.1 Χημική Σύσταση Ελιάς

Συστατικό	Βάρος (%)
Νερό	50 – 70
Λιπαρές Ουσίες	10 – 30
Αναγωγικά σάκχαρα	2 – 6
Μη αναγωγικά σάκχαρα	0,1 – 0,6
Πρωτεΐνες	1 – 2
Φυτικές ίνες	1 – 4
Φαινολικές ενώσεις	1 – 3
Οργανικά Οξέα	0,5 – 1,0

Πηκτίνες	0,3 – 0,60
Ανόργανες ενώσεις	0,6 – 1,0
Λοιπά στοιχεία	3 – 7

Στο στάδιο που ο καρπός συγκομίζεται από το δέντρο έχει πικρή γεύση που οφείλεται στη χημική ουσία ελαιοευρωπαΐνη, που ανήκει στις φαινολικές ενώσεις. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα (2,6 – 6%) σε σχέση με άλλα φρούτα (12% και άνω) και υψηλή ελαιοπεριεκτικότητα (12 – 30 %), που εξαρτάται από την ποικιλία και το βαθμό ωρίμανσης. Αυτά τα χαρακτηριστικά κάνουν την ελιά ένα καρπό ο οποίος δεν καταναλώνεται απευθείας από το δέντρο. Αντίθετα πρέπει να υποστεί μια σειρά από επεξεργασίες, με εξαίρεση στον κανόνα που αποτελεί η ελληνική ποικιλία θρομπολιά, η οποία κατά την ωρίμανση χάνει την πικρή της γεύση και μπορεί να καταναλωθεί απευθείας από το δέντρο.

1.4 Η παραγωγή της ελιάς

Επιτραπέζιες ελιές είναι τα προϊόντα που παρασκευάζονται από υγιή φρούτα του καλλιεργούμενου ελαιόδεντρου (*Olea Europaea L.*). Η κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών χρονολογείται από την αρχαιότητα, με τον Columela, να είναι ο πρώτος συγγραφέας που περιέγραψε διάφορες μεθόδους προετοιμασίας βρώσιμων ελιών ανάλογα με την ποικιλία και το βαθμό ωρίμανσης τους. Η παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς περιοριζόταν αρχικά στις περιοχές παραγωγής, κυρίως γύρω από τη Μεσόγειο. Σήμερα, ωστόσο, η προετοιμασία της ελιάς επεκτάθηκε τόσο στη Βόρεια όσο και στη Νότια Αμερική, ακόμη και στην Αυστραλία.

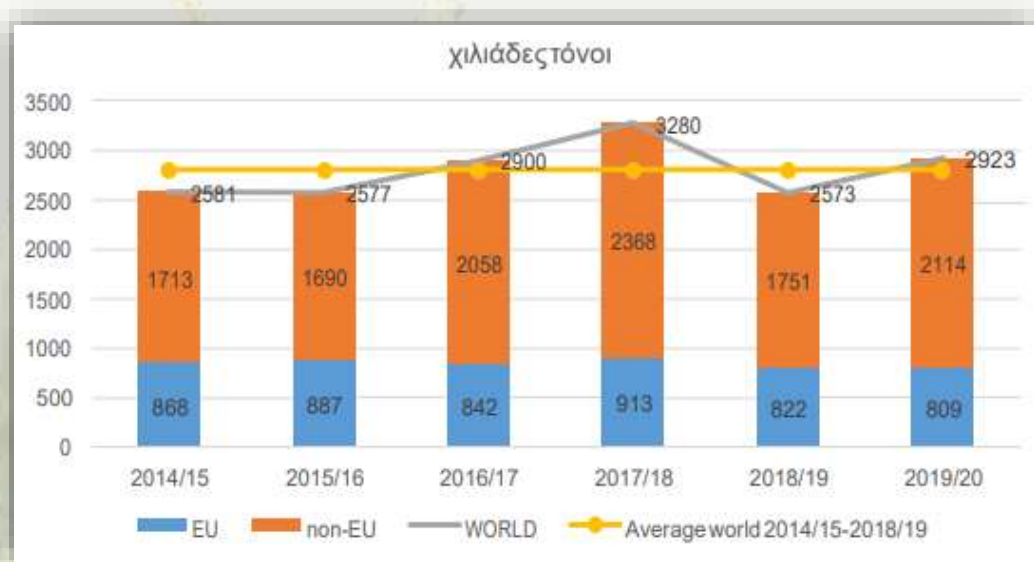
Εικόνα 1.4.1 Καλλιεργητικές επεκτάσεις επιτραπέζιας ελιάς στην Ελλάδα



Η Ελλάδα έχει μακρά παράδοση ως παραγωγός επιτραπέζιων ελιών και είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός και εξαγωγέας βρώσιμων ελιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η οικονομική κρίση σε συνδυασμό με

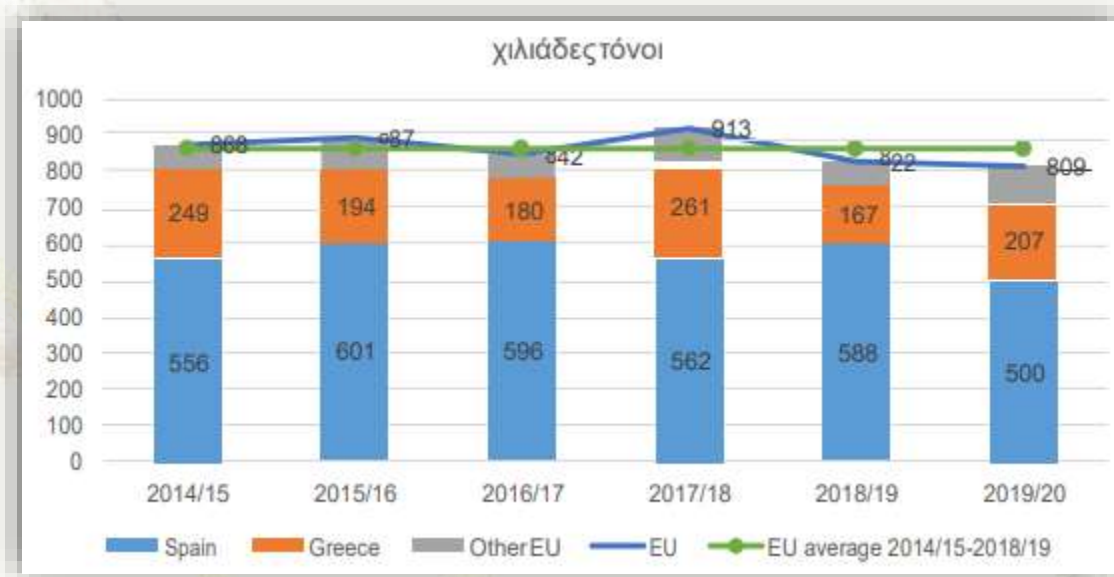
το μικρό μέγεθος της τοπικής αγοράς ανάγκασε τις ελληνικές επιχειρήσεις να επεκταθούν στις διεθνείς αγορές τα τελευταία χρόνια . Επιπλέον η Ισπανία, η οποία τα τελευταία χρόνια αύξησε την απόδοση της ελιάς, εν μέρει, λόγω των αποτελεσματικότερων γεωργικών τεχνικών, είναι ο μεγαλύτερος παγκόσμιος παραγωγός επιτραπέζιων ελιών, συγκεντρώνοντας 613.000 τόνους επιτραπέζιων ελιών κατά την περίοδο 2017/18. Ακόμα η παραγωγή επιτραπέζιων ελιών αυξήθηκε επίσης σημαντικά στην Τουρκία, αυξάνοντας κατά 14 τοις εκατό σε 455.000 τόνους.

Η παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, την περίοδο 2019/2020, ανήλθε στους 2.925.500 τόνους, σύμφωνα με τα στοιχεία που ανακοίνωσε το Παγκόσμιο Συμβούλιο Ελαιοκομίας (ΙΟΚ) . Η περσινή παγκόσμια παραγωγή εκτιμάται ότι είναι αυξημένη κατά 14% σε σχέση με πρόπερσι . Όσον αφορά την φετινή ελληνική παραγωγή ελιών , η Διεπαγγελματική Οργάνωση Επιτραπέζιας Ελιάς (ΔΟΕΠΕΛ) υποστηρίζει ότι φτάνει στους 304.000 τόνους, ενώ τα στοιχεία του ΙΟΚ την κατεβάζουν στους 207.000 τόνους (παρουσιάζοντας αύξηση κατά 24% σε σχέση με την αντίστοιχη περσινή περίοδο). Μεγάλη αύξηση αναμένεται να έχει τα επόμενα χρόνια η παραγωγή της Αιγύπτου (που είναι η παγκόσμια υπερδύναμη) η οποία πέρσι είχε φτάσει στους 690.000 τόνους, παρουσιάζοντας αύξηση, κατά 72,5%, σε σχέση με την περσινή περίοδο.



Γράφημα 1.4.1 Παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς

Αντίθετα μείωση προβλέπεται να έχει η δεύτερη σε μέγεθος παραγωγής Ισπανία, η οποία αναμένεται ότι φτάνει τους 500.000 τόνους (μείωση κατά 15%) αλλά και η Τουρκία με 414.000 τόνους (μείωση κατά 2,2%). Περίπου στα ίδια με τα περσινά επίπεδα θα κυμανθεί η παραγωγή της Αλγερίας (300.000) και του Μαρόκου (139.000). Σημαντική αύξηση έχει η Αργεντινή με παραγωγή που φτάνει τους 100.000 τόνους (αύξηση κατά 25%). Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι τα τελευταία χρόνια εμφανίζει ανοδική πορεία η παραγωγή της Ιταλίας, που πέρσι είχε αύξηση σε ποσοστό 85% σε σχέση με πρόπερσι (74.100 τόνους).

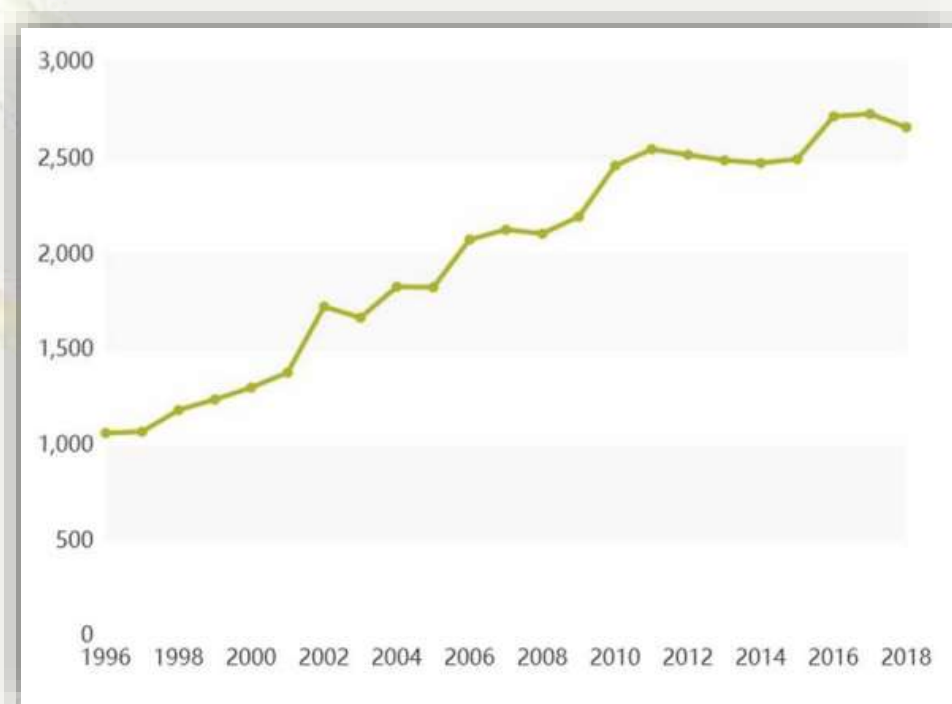


Γράφημα 1.4.2 Ευρωπαϊκή παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς

Η επιτραπέζια ελιά είναι από τις πλέον κλασικές τροφές στην ελληνική κουζίνα και παράλληλα, αποτελεί εξαγωγίμο προϊόν με μεγάλη απήχηση στις διεθνείς αγορές. Σύμφωνα με τον ορισμό του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιοκομίας (ΔΣΕ), ως επιτραπέζια ελιά ορίζεται ο υγιής καρπός καθορισμένων ποικιλιών καλλιεργούμενου ελαιόδεντρου, που συγκομίζεται στο κατάλληλο στάδιο ωριμότητας και υποβάλλεται σε κατάλληλη επεξεργασία σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα, προκειμένου να δώσει ένα προϊόν εδώδιμο και καλά συντηρούμενο του. Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών η επιτραπέζια, ελιά εμπίπτει στην κατηγορία προϊόντων φυτικής προέλευσης που συντηρούνται με αλάτι, ξύδι και οινόπνευμα. Ειδικότερα είναι ημώριμοι ή ώριμοι καρποί της ευρωπαϊκής ελιάς που διατίθενται για κατανάλωση κατόπιν επεξεργασίας και που έγιναν διατηρήσιμοι είτε με αλάτισμα, είτε τοποθετήθηκαν σε άλμη, σε ξύδι ή σε ελαιόλαδο.

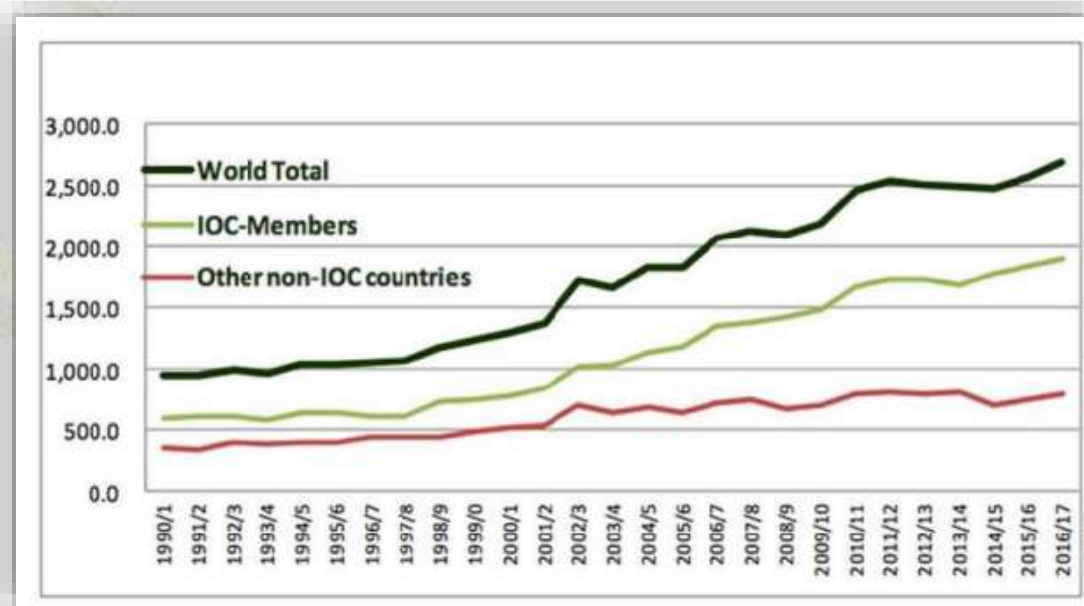
1.5 Η κατανάλωση της ελιάς

Η παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιας ελιάς τελευταία χρόνια πολλαπλασιάστηκε επί 2,7, με αύξηση κατά 182,0% κατά την περίοδο 1990/91- 2016/17. Οι συνδυασμένες αγορές της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της Αιγύπτου, της Τουρκίας και των Ηνωμένων Πολιτειών αντιπροσωπεύουν σήμερα το 57 τοις εκατό περίπου της παγκόσμιας κατανάλωσης επιτραπέζιων ελιών.



Γράφημα 1.1 Παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών σε τόνους

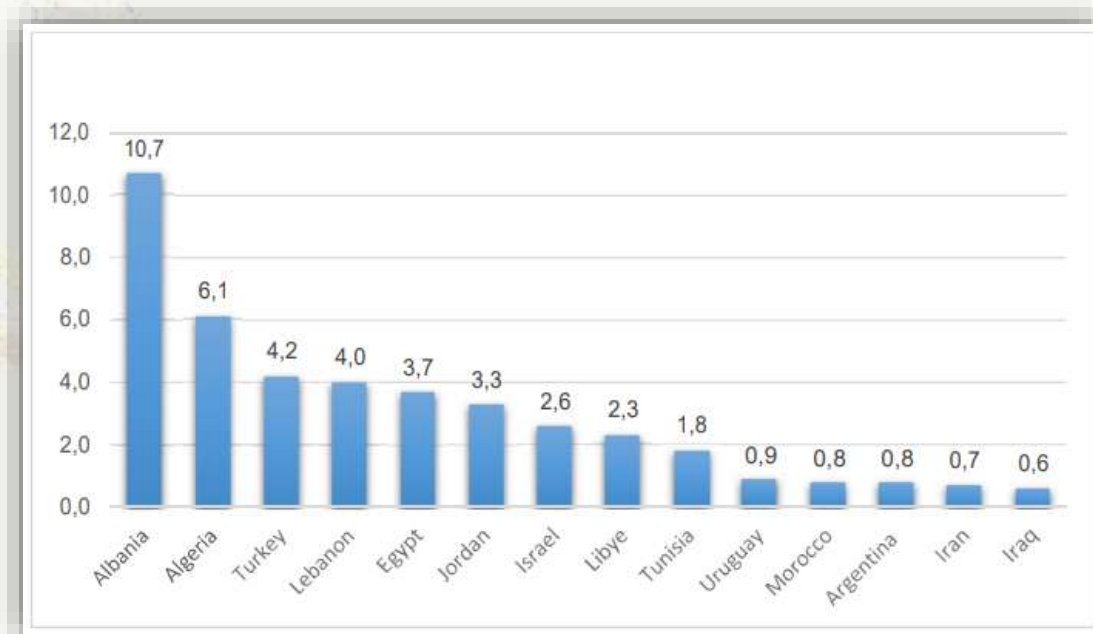
Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της αύξησης της κατανάλωσης προέρχεται από τις χώρες παραγωγής βασικών επιτραπέζιων ελιών . Το ΙΟΚ υποστηρίζει επίσης ότι η αύξηση της ευαισθητοποίησης για τα οφέλη στην υγεία από τις επιτραπέζιες ελιές συνέβαλε επίσης στην προώθηση τους σε περιοχές όπως οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το διάγραμμα απεικονίζει την τάση αυτή , όπου η μεγαλύτερη αύξηση της κατανάλωσης παρατηρείται στους κύριους παραγωγούς- μέλη του ΙΟΚ. Η παραγωγή σε ορισμένες από αυτές τις χώρες αυξήθηκε σημαντικά , ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης. Η Αίγυπτος η οποία είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός επιτραπέζιων ελιών στον κόσμο είναι μία τέτοια περίπτωση, η οποία από το 1990/91 κατανάλωσε 11 000 τόνους το 1990/91 έφθασε τους 400 000 τόνους το 2016/17.



Γράφημα 1.2 Παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών από μέλη ή όχι του 10C

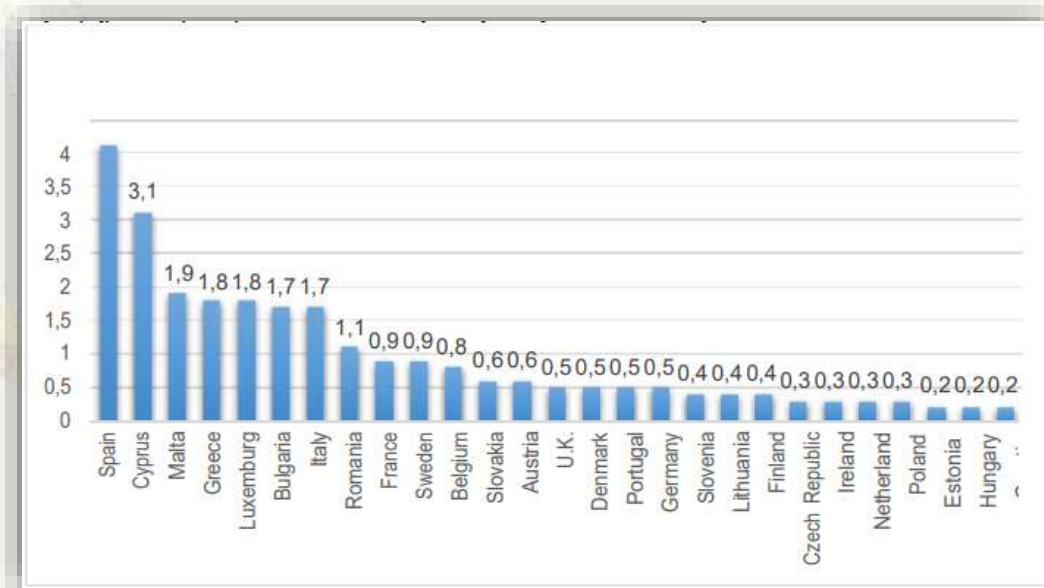
Κατά ίδια περίοδο, η Αλγερία που είναι η τέταρτη σε παραγωγή χώρα παγκόσμια άρχισε να καταναλώνει από 14000 τόνους 244000 τόνους η κατανάλωση στην Τουρκία υπερ-τριπλασιάστηκε αφού από 110000 έφτασε τους 350000 τόνους. Και οι άλλες χώρες έχουν επίσης παρουσιάσει αυξήσεις, αν και σε αυτές ήταν αναλογικά χαμηλότερες. Το διάγραμμα 2 δείχνει την ετήσια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών ανά κάτοικο στις χώρες μέλη της 10C το 2015, με την Αλβανία να προηγείται με κατανάλωση 10,7 kg/κάτοικο/έτος, Πρέπει να σημειωθεί ότι η Αλβανία έχει συνολική κατανάλωση 31000 τόνων και έχει πληθυσμό μικρότερο των 2889000 κατοίκων. Ακολουθεί η Αλγερία με 6,1 κιλά, η Τουρκία και ο Λίβανος κυμαίνονται μεταξύ 4,2 και 4,0 κιλών ενώ η Αίγυπτος και η Ιορδανία αναφέρουν 3,7 κιλά και 3,3 κιλά αντίστοιχα. Το Ισραήλ και η Λιβύη 2,6 kg και 2,3 kg και η Τυνησία 1,8 kg. Η κατανάλωση των άλλων χωρών κατανέμεται σε κλίμακα από 0,9 kg έως 0,6 kg επιτραπέζιων ελιών ετησίως (σε φθίνουσα σειρά : Ουρουγουάη , Μαρόκο, Αργεντινή, Ιράν και Ιράκ) αντίστοιχα.

Στο πλαίσιο των δραστηριοτήτων που προβλέπονται στη διεθνή συμφωνία και στην εντολή τυποποίησης της , η IOC είναι αρμόδια για την κατάρτιση και την αναθεώρηση των εμπορικών προτύπων. Στην περίπτωση του εμπορικού προτύπου που εφαρμόζεται στις επιτραπέζιες ελιές , καθορίζει ορισμούς και διατάξεις σχετικά με τις διάφορες εμπορικές κατηγορίες επιτραπέζιων ελιών. Το έργο της περιλαμβάνει επίσης την αναθεώρηση του προτύπου του Codex Alimentarius για το εν λόγω προϊόν, με σκοπό τη ρύθμιση των κριτηρίων ποιότητας στο διεθνές εμπόριο.



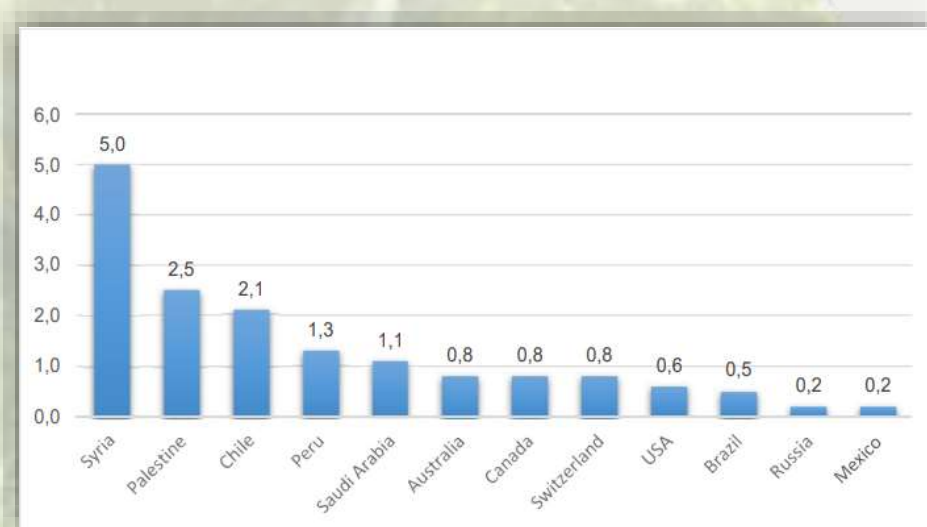
Γράφημα 1.3 Παγκόσμια κατανάλωση ελιάς σε χώρες-μέλη της IOC ανά κάτοικο το 2015

Η κατανάλωση στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης αυξήθηκε κατά την περίοδο αυτή κατά 78,4%, από 236500 τόνους το 1990/98 σε 618000 τόνους το 2016/17. Το Γράφημα 1.4, το οποίο παρακολουθεί την κατανάλωση ανά κάτοικο και έτος, προσδιορίζει την Ισπανία, η οποία είναι ο κύριος παραγωγής ως τον κύριο καταναλωτή με 4,1 kg, ακολουθούμενη από την Κύπρο με 3,1 kg, τη Μάλτα με 1,9 kg, την Ελλάδα και το Λουξεμβούργο με 1,8 kg η κάθε μία, τη Βουλγαρία και την Ιταλία με 1,7 kg και τη Ρουμανία με 1,1 kg. Κατά φθίνουσα σειρά, η κατανάλωση στη Γαλλία, τη Σουηδία, το Βέλγιο, τη Σλοβακία, την Αυστρία, το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Δανία κυμαίνεται μεταξύ 0,9 και 0,5 kg. Η κατανάλωση σε άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Σλοβενία, Λιθουανία, Φινλανδία, Τσεχική Δημοκρατία, Ιρλανδία, Ολλανδία, Πολωνία, Εσθονία, Ουγγαρία, Κροατία και Λετονία) κυμαίνεται μεταξύ 0,4 και 0,2 kg.



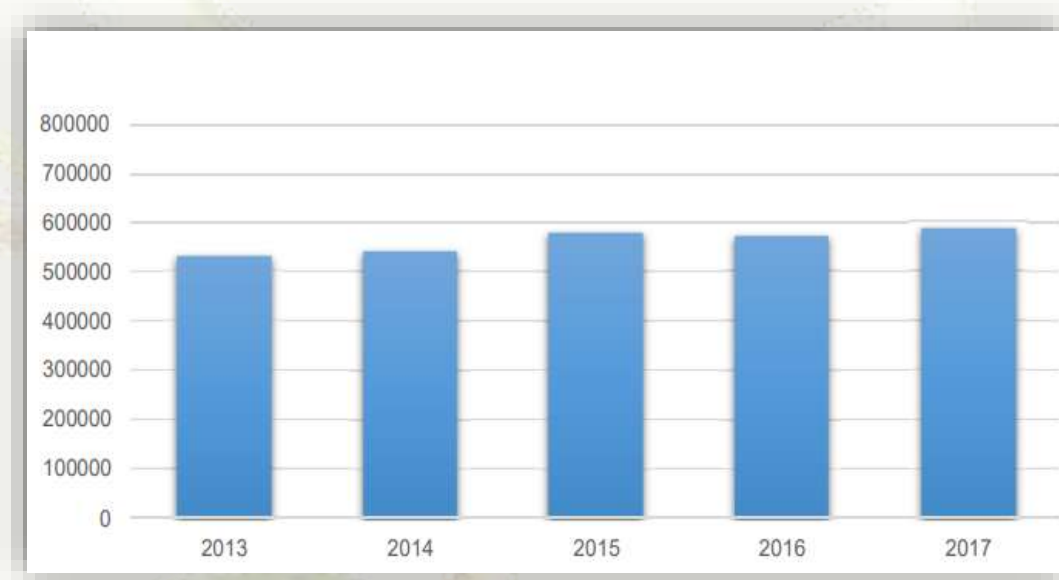
Γράφημα 1.4 Παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών στην ΕΕ ανά κάτοικο το 2015

Το διάγραμμα 1.5 παρακολουθεί την κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών ανά κάτοικο και ανά έτος στην ομάδα των χωρών που δεν είναι μέλη της ΔΟΕ. Η Συρία είναι ο πρώτος καταναλωτής σε αυτή την ομάδα χωρών με 5 κλά/κάτοικο/έτος ακολουθούμενη από την Παλαιστίνη και τη Χιλή, που κυμαίνονται μεταξύ 2,5 kg και 2,1 kg. Το Περού και η Σαουδική Αραβία αναφέρουν 1,3 έως 1,1 kg. ακολουθούνται από την Αυστραλία, τον Καναδά και την Ελβετία με 0,8 kg, οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Βραζιλία έχουν καταναλώσεις 0,6 kg και 0,5 kg αντίστοιχα, και η Ρωσία και το Μεξικό αναφέρουν κατανάλωση 0,2 kg η κάθε μία.



Γράφημα 1.5 Παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών σε χώρες που δεν είναι μέλη της ΔΟΕ ανά κάτοικο το 2015

Σε πιο πρόσφατη ανάλυση η κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών αυξήθηκε κατά μέσο όρο σε ετήσια βάση κατά την 3% σε όγκο τα τελευταία πέντε χρόνια. Η κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών στην Ευρώπη αυξήθηκε κατά 56 χιλιάδες τόνους την ίδια περίοδο, από 530 χιλιάδες τόνους το 2013 σε 586 χιλιάδες τόνους το 2017.



Γράφημα 1.6 Ευρωπαϊκή συνολική κατανάλωση επιτραπέζιας ελιάς σε τόνους

Η Ισπανία είναι η μεγαλύτερη ευρωπαϊκή αγορά επιτραπέζιας ελιάς με συνολική κατανάλωση 193 χιλιάδων τόνων το 2017, ακολουθούμενη από την Ιταλία με 102 χιλιάδες τόνους. Μεταξύ των ευρωπαϊκών χωρών που δεν παράγουν επιτραπέζιες ελιές σε σημαντικές ποσότητες, η Γαλλία και η Γερμανία υπολογίζονται ως οι μεγαλύτερες αγορές, που υπερβαίνουν τις 60 χιλιάδες τόνους η καθεμία.

Οι μη παραγωγικές χώρες αναπτύσσονται πολύ ταχύτερα (7.79%) στην κατανάλωση από τις χώρες παραγωγής (3%) κατά την περίοδο 2013-2017. Η Γερμανία είχε τη μεγαλύτερη αύξηση κατανάλωσης κατά την ίδια περίοδο από 36,7 χιλιάδες τόνους το 2013 σε 61 τόνους το 2017.

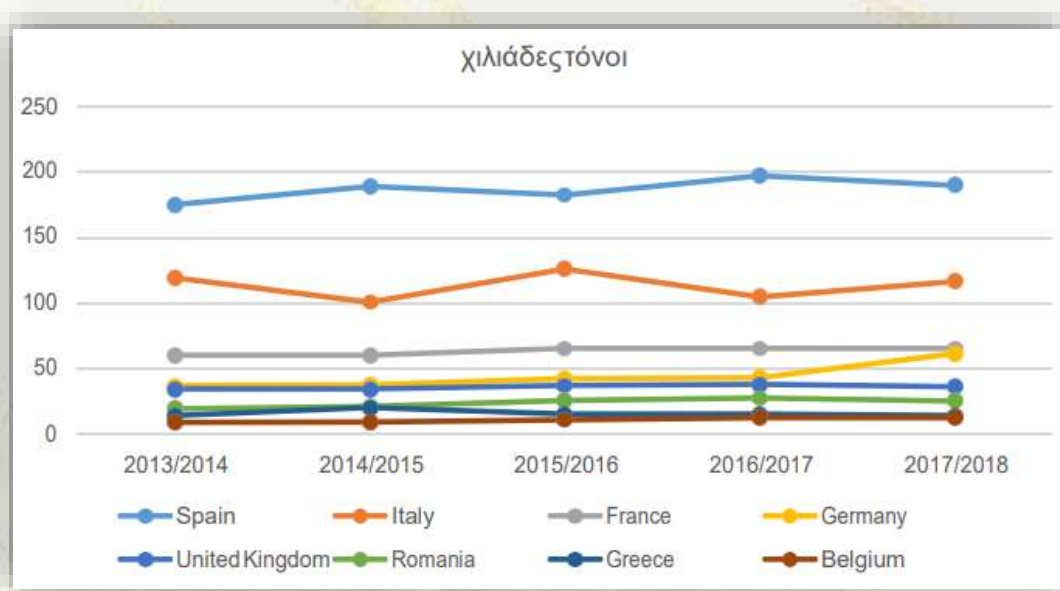
Οι κυριότερες κινητήριες δυνάμεις για την αύξηση της κατανάλωσης επιτραπέζιων ελιών είναι η καταναλωτική τάση προς υγιή διαβίωση και το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις μεσογειακές κουζίνες. Στην Ευρώπη, οι επιτραπέζιες ελιές καταναλώνονται κυρίως ως συστατικό σε σαλάτες ή ως σνακ. Μία από τις σημαντικές τάσεις της κατανάλωσης είναι η αυξανόμενη ζήτηση για ελιές ως σνακ.

Για να γίνουν οι ελιές πιο ελκυστικές σαν σνακ, οι παραγωγοί βελτιώνουν τη γεύση των ελιών τους με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας, όπως τα αρωματισμένα άλευρα και οι διάφορες επιλογές στελέχωσης. Το φάσμα της γέμισης είναι πολύ ευρύ, συμπεριλαμβανομένων των δημοφιλών επιλογών, όπως η νύξη, οι διαφορετικοί τύποι τυριού, το σκόρδο, τα αμύγδαλα, οι κάπαρες και η πάπρικα.

Η Ευρώπη αντιπροσωπεύει το 22% της παγκόσμιας κατανάλωσης επιτραπέζιων ελιών και η ευρωπαϊκή κατανάλωση ανήλθε σε 600 χιλιάδες τόνους την περίοδο 2017/2018. Σύμφωνα με την εταιρεία συμβούλων IRI, οι πράσινες ελιές κυριαρχούν στην αγορά. Η κατανάλωση ελιών στην Ευρώπη έχει μακρά ιστορία, καθώς τα ελαιόδεντρα είναι αυτόχθονα στην περιοχή της Μεσογείου, η οποία εκτείνεται από την Πορτογαλία μέχρι την Ελλάδα. Τα στοιχεία που ακολουθούν δείχνουν ότι η κατανάλωση ελιών εξακολουθεί να είναι υψηλότερη στις ευρωπαϊκές χώρες κατά μήκος των ακτών της Μεσογείου από τις οποίες

προέρχονται οι ελιές (Ισπανία Γαλλία, Ιταλία, Ελλάδα). Στις χώρες αυτές, οι ελιές αποτελούν ουσιαστικό μέρος της καθημερινής κατανάλωσης τροφίμων και ιδίως της κουλτούρας του δείπνου " tapas". Tapas είναι ο ισπανικός όρος για τα ορεκτικά. Οι καταναλωτές σε αυτές τις χώρες τρώνε ελιές σε μεγάλο αριθμό (π.χ ως ορεκτικό πριν από το δείπνο και ως σνακ εν κινήσει) και σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών (π.χ. πολλοί διαφορετικοί τύποι μαρινάρισματος και συνδυασμοί με άλλα συστατικά).

Η κατά κεφαλή κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών σε χώρες εκτός της Μεσογείου είναι πολύ χαμηλότερη. Κατά την τελευταία δεκαετία, ωστόσο, ένας αυξανόμενος αριθμός ευρωπαίων καταναλωτών ανακάλυψε τα οφέλη της μεσογειακής διατροφής για την υγεία. Κατά συνέπεια, η κατανάλωση ελιάς εκτός της περιοχής της Μεσογείου αυξάνεται. Ιδιαίτερα στις χώρες της Βόρειας και Δυτικής Ευρώπης, η αγοραστική δύναμη των καταναλωτών είναι σχετικά υψηλή και οι καταναλωτές αναζητούν νέες εμπειρίες, φυσικά σνακ και προϊόντα υψηλής ποιότητας.



Γράφημα 1.6 Κατανάλωση επιτραπέζιας ελιάς

Βάσει μακροπρόθεσμων ιστορικών δεδομένων για την περίοδο 1990-2018 , η κατανάλωση ελιάς στις παραδοσιακές αγορές της Νότιας Ευρώπης, όπως η Ισπανία , Ιταλία και η Ελλάδα , είναι σχετικά σταθερή ή ακόμη και φθίνουσα . Η Γερμανία είναι η κύρια αγορά επιτραπέζιων ελιών εκτός της περιοχής της Μεσογείου και η κατανάλωση στη Γερμανία παρουσίασε σημαντική ανάπτυξη (16% ετησίως) κατά την περίοδο 2013/2014 έως 2017/2018. Η αύξηση της κατανάλωσης στη Γερμανία , στο Βέλγιο και σε αρκετές αναδυόμενες αγορές ελιάς στη Βόρεια και Δυτική Ευρώπη οφείλεται κυρίως στο αυξημένο ενδιαφέρον για την υγιεινή μεσογειακή διατροφή , όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα. Ακόμα , οι αναδυόμενες αγορές επιτραπέζιων ελιών στην Ευρώπη, που βασίζονται στην αύξηση της κατανάλωσης μεταξύ 2013/2014 και 2017/2018 , περιλαμβάνουν την Ολλανδία (+32% ετησίως σε 8,1 χιλιάδες τόνους το 2017/2018) την Τσεχία (+25% ετησίως σε 5,3 χιλιάδες τόνους το 2017/2018) και την Λετονία (+65% ετησίως σε 3,7 χιλιάδες τόνους το 2017/2018) . Τέλος , βάσει ιστορικών στοιχείων του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιόλαδου και των τάσεων

που υπάρχουν, η κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών αναμένεται να παραμείνει σχετικά σταθερή τα επόμενα χρόνια.

1.6 Τα είδη ελαιοκαρπού και η επεξεργασία τους

1.6.1 Πράσινες Επιτραπέζιες Ελιές

Οι πράσινες ελιές συγκομίζονται από τα δέντρα κατά την περίοδο ωρίμανσής τους, όπου έχουν σχεδόν φτάσει στο τελικό τους μέγεθος. Η συγκομιδή γίνεται συνήθως με τα χέρια, όταν το χρώμα της ελιάς από πράσινο αλλάζει ελαφρώς προς κιτρινοπράσινο και όταν ο καρπός αρχίσει να μαλακώνει ελάχιστα.

Η επεξεργασία τους γίνεται με δύο τρόπους : με ζύμωση (ισπανικού τύπου), χωρίς ζύμωση (αμερικανικού τύπου).



Σχήμα 3: Πράσινες Ελιές

Ζύμωση ελιάς (ισπανικού τύπου): κατά τη ζύμωση αυτή, οι ελιές βυθίζονται σε αραιωμένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH (2,5% - 3%) για το ξεπίκρισμα, την μείωση δηλαδή της ελαιοευρωπαινης η οποία δίνει την έντονη πικρή γεύση στις ελιές. Μετά το τέλος της ζύμωσης, το διάλυμα άλμης αντικαθίσταται με φρέσκο. Συνήθως το κουκούτσι αφαιρείται και η θέση του γεμίζεται με λαχανικά, όπως καυτερές πιπεριές ή τυρί. Πιο γνωστά είδη είναι οι ελιές Manzanillo και Gordal. Στην Ελλάδα η διαδικασία αυτή ποικίλλει ανάλογα με την ποικιλία και το βαθμό ωρίμανσης της ελιάς.

Χωρίς ζύμωση (αμερικανικού τύπου): η διαδικασία ξεπικρίσματος της ελιάς αμερικανικού τύπου γίνεται με καταβύθιση των ελιών σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH (3% - 3,5%) για 8-72 ώρες, ενώ στο τέλος ξεπλένονται καλά με καθαρό νερό για 1-2 μέρες. Αργότερα, οι ελιές τοποθετούνται σε άλμη συγκέντρωσης (5% - 6%) και στη συνέχεια 7%, ενώ γίνεται διόρθωση του pH σε 4,5 με κιτρικό οξύ. Οι ελιές είναι τελικά έτοιμες για κατανάλωση μετά το πέρας 8-10 ημερών, έχοντας ανθεκτικότητα μερικών μηνών και όντας αποθηκευμένες σε χαμηλές θερμοκρασίες.

1.6.2 Όριμες Μαύρες Ελιές

Οι ώριμες μαύρες ελιές συγκομίζονται από τα δέντρα όταν είναι πλήρως ώριμες, πριν υπερωριμάσουν ή συρρικνωθούν (εξ' ου και η ονομασία τους), όταν έχουν αποκτήσει το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα. Συνήθης επεξεργασία για τις ώριμες μαύρες ελιές αποτελεί η επεξεργασία σε άλμη και συντήρηση σε ξηρό αλάτι, ενώ μπορούν να επεξεργαστούν και με άλλους τρόπους.

Οι μαύρες ελιές σε άλμη είναι χαρακτηριστικές στην Ανατολική Μεσόγειο. Οι ελιές αυτές οδηγούνται σε ταξινόμηση, πλύσιμο και καταβύθιση σε άλμη, όπου γίνεται φυσική ζύμωση. Το σκούρο χρώμα της ελιάς που οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις που περιέχει εξασθενεί κατά τη ζύμωση, ενώ διόρθωσή του γίνεται με προσθήκη ενώσεων σιδήρου. Τέλος, οι ελιές επιλέγονται διεξοδικά και τοποθετούνται σε νέα άλμη 8% έτοιμες για συσκευασία. Οι ελιές αυτές είναι δημοφιλείς για την πικρή γεύση και το έντονό τους άρωμα. Στην τελική τους συσκευασία μπορεί να προστεθεί ξύδι (25% κατ' όγκο) ή ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα λαδιού. (Κερκέζου, Σ. (2018))



Σχήμα 4: Μαύρες Ελιές

1.7 Η διαχείριση της ελιάς σε Ελλάδα και Κύπρο

1.7.1 Η ελιά στην Ελλάδα

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα από τα σημαντικότερα ζυμούμενα προϊόντα φυτικής προέλευσης στην βιομηχανία των τροφίμων με εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγή που υπερβαίνει τα 2 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Ο φρέσκος μη επεξεργασμένος καρπός της ελιάς δεν καθίσταται φαγώσιμος, λόγω της έντονης πικράδας του που οφείλεται σε μία ένωση γνωστή ως ελαιοευρωπαϊνή. (ΜΠΑΚΑΛΗΣ, Α. Α., & ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, Α. Α. (2021))

Κατά την Ελληνική μέθοδο παρασκευής μαύρων ελιών η εξαφάνιση της πικρής γεύσης γίνεται με ζύμωση (βραδύ ξεπίκρισμα). Οι ελιές είναι βρώσιμες είτε ώριμες ή πράσινες.

Στην Ελλάδα πιο γνωστός και καλύτερος τύπος ελιάς για κατανάλωση θεωρείται η ελιά Καλαμάτας, η οποία χαρακτηρίζεται από το μεγάλο της μέγεθος (1,5-2,5 εκατ.), το κυλινδροκωνικό τους σχήμα και την κυρτωμένη τους κορυφή. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη ελιάς, το χρώμα αυτής φαίνεται να είναι σε πρασινοκόκκινο, ιώδες μέχρι και βαθύ μελανοιώδες.

Οι επεξεργασμένες ελιές Καλαμάτας είναι άριστης ποιότητας μαύρες ελιές χαρακωτές με ξίδι ή κρασί. Είναι πολύ συνεκτικές στο σάρκωμα, και γεύση πολύ καλή χαρακτηριστική της ποικιλίας. Η παρασκευή τους

γίνεται με φυσικό τρόπο και χωρίς χημικά συντηρητικά. Αυτός ο τύπος ελιάς βρίσκεται αποκλειστικά και μόνο στην Ελλάδα.

Στην Ελλάδα οι σπουδαιότερες ποικιλίες επιτραπέζιων ελιών είναι η κονσερβοελιά και η ποικιλία Χαλκιδικής. Εκτός από αυτές τις ποικιλίες παρασκευάζονται επίσης επιτραπέζιες ελιές από τις ποικιλίες Μεγαρίτικη, Κορθέικη, Ηγουμενίτσας, Θρούμπα, Θάσου, Αλεξανδρούπολης και Μυτιλήνης.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κύριες ελαιοπαραγωγικές πόλεις στην Ελλάδα.

Πίνακας 1.2 Οι κύριες ελαιοπαραγωγικές πόλεις στην Ελλάδα

Παραγωγή Ελαιολάδου (Μέσος όρος 2007- 2009)		
Περιοχή/Γεωγραφικό Διαμέρισμα	Τόνοι	Ποσοστιαία Συμμετοχή
Στερεά και Εύβοια	28.669	9,7%
Ευβοίας	6.492	2,2%
Φθιώτιδας	14.546	4,9%
Πελοπόννησος	104.626	35,4%
Αργολίδας	6.941	2,3%
Αχαΐας	9.823	3,3%
Ηλείας	12.862	4,3%
Κορινθίας	6.768	2,3%
Λακωνίας	23.119	7,8%
Μεσσηνίας	42.294	14,3%
Ιόνιοι Νήσοι	8.865	3,0%
Ήπειρος	7.032	2,4%
Θεσσαλία	4.501	1,5%
Μακεδονία	10.403	3,5%
Θράκη	4.540	1,5%
Νήσοι Αιγαίου	12.093	4,1%
Λέσβου	7.394	2,5%
Κρήτη	119.535	40,4%
Ηράκλειο	62.184	21,0%
Λασιθί	19.653	6,6%
Ρέθυμνο	7.807	2,6%
Χανιά	29.891	10,1%

Πηγή: ΕΛΣΤΑΤ

1.7.2 Η ελιά στην Κύπρο

Η κυπριακή, γνωστή και ως 'λαδοελιά' ανήκει στις μεσόκαρπες ποικιλίες και είναι η κύρια καλλιεργούμενη ποικιλία στην Κύπρο. Η ποικιλία αυτή είναι προσαρμοσμένη στις υψηλές θερμοκρασίες και την υψηλή εδαφική υγρασία, συνήθως φαινόμενα δηλαδή στις περιοχές καλλιέργειάς της στην Κύπρο. Η παραγωγή της δεν είναι σταθερή, αφού επηρεάζεται σημαντικά από την υψηλή υγρασία του εδάφους και τις καιρικές συνθήκες κατά την άνθηση και καρπόδεση. Ο καρπός αυτός διατηρείται στο δέντρο και μετά την ωρίμανση. Η κυπριακή αυτή ελιά έχει περιεκτικότητα σε έλαια γύρω στο 22%, γι' αυτό και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου, αλλά και για κονσερβοποίηση πράσινης και μαύρης ελιάς. Το κυριότερο χαρακτηριστικό της κυπριακής ελιάς είναι το άρωμα που δίνει στο λάδι της, κάνοντάς την μια από τις πιο αρωματικές ποικιλίες ελιάς στον κόσμο. (Εμμανουηλίδου Μ., 2021)

Παρενιαυτοφορία είναι η τάση ορισμένων καρποφόρων δέντρων να παράγουν πολύ μεγαλύτερη από τη μέση απόδοση σε ένα χρόνο και πολύ χαμηλότερη από τη μέση απόδοση κατά τον επόμενο χρόνο. Η παρενιαυτοφορία είναι ένα κοινό φαινόμενο σε πολλά είδη καρποφόρων δέντρων και προκαλεί σοβαρά οικονομικά προβλήματα, επειδή η παραγωγή δεν είναι ίδια ή περίπου ίδια (από ποσοτικής απόψης) από χρόνο σε χρόνο και σε πολλές περιπτώσεις δεν μπορεί να προβλεφθεί από τον καλλιεργητή. Στην ελιά το φαινόμενο αυτό είναι έντονο.

Πιο κάτω παρουσιάζονται κάποιες κυπριακές ποικιλίες ελιάς βάση παραλλακτικότητας.

Κοράκου

- Μεγαλόκαρπη παραλλαγή με μέσο βάρος καρπού 7,1 γραμμάρια
- Κατάλληλη για επιτραπέζια χρήση, πολύ χαμηλή ελαιοπεριεκτικότητα (13%)
- Υψηλή σχέση σάρκας-πυρήνα
- Δέντρο μέτριας ανάπτυξης
- Πολύ παραγωγική, περιορισμένη παρενιαυτοφορία

Κίτι, Κάτω Δρυς και Κλήρου-2

- Κατάλληλες για επιτραπέζια ελιά (πράσινη ή μαύρη) ή για διπλή χρήση
- Μεγαλόκαρπες παραλλαγές με μέσο βάρος καρπού 6,6 – 6,7 γραμμάρια
- Μέση ελαιοπεριεκτικότητα καρπού περίπου 20%
- Δέντρα μέτριας ανάπτυξης
- Ικανοποιητικά παραγωγικά, παρουσιάζουν το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας

Φλάσου, Ευρύχου και Αναλυόντας

- Κατάλληλες για παραγωγή ελαιολάδου
- Υψηλή ελαιοπεριεκτικότητα (26%)
- Μέσο βάρος καρπού 3,9 – 4,0 γραμμάρια
- Δέντρα μέτριας προς ζωηρής ανάπτυξης
- Ικανοποιητικά (Φλάσου, Ευρύχου) ως μέτρια (Αναλυόντας) παραγωγικά, παρουσιάζουν το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας

1.8. Τα ελαιοκομικά προϊόντα και η σημασία τους στον ανθρώπινο οργανισμό

Η ελιά και τα παράγωγά της αποτελούν μεγάλο κομμάτι της μεσογειακής διατροφής από τα πανάρχαια χρόνια . Επιστημονικές έρευνες έχουν δείξει ότι η ελιά και το ελαιόλαδο αποτελούν καθοριστικό ρόλο στον ανθρώπινο οργανισμό, αφού αυτά έχουν συσχετιστεί με τη μακροζωία , αλλά και την προστασία της ανθρώπινης υγείας από πολλά νοσήματα.

Στις χώρες αυτές της Μεσογείου, όπου παρατηρείται αυξημένη κατανάλωση ελαιόλαδου σε σχέση με ΗΠΑ και άλλες χώρες της βόρειας Ευρώπης, διαφάνηκε ερευνητικά η διαφορά στην ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα διαφάνηκε ότι συναντώνται χαμηλότερα ποσοστά καρδιακών προσβολών, αρτηριακής πίεσης, κάποιων μορφών καρκίνου, μέχρι και βελτιωμένος μεταβολισμός υδατανθράκων.

Παρ' όλα αυτά, οι ελιές υστερούν σε σχέση με το αγνό παρθένο ελαιόλαδο, σε ό, τι αφορά την περιεκτικότητα τους σε βιταμίνη E, καθώς περιέχουν αμελητέα ποσότητα. Ωστόσο, εξασφαλίζουν με την κατανάλωση τους επαρκή αντιοξειδωτική προστασία στον οργανισμό, λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητας σε καροτενοειδή και κυρίως σε β-καροτένιο (προβιταμίνη A). Άρα μπορεί να αποτελέσουν μέρος μιας αντιγηραντικής διατροφής που όχι μόνο παρατείνει τη νεότητα της επιδερμίδας, αλλά ταυτόχρονα λειτουργεί και σαν αντίδοτο για τα εκφυλιστικά νοσήματα, τα οποία προαναφέρθηκαν.

Τα κυριότερα θρεπτικά συστατικά που περιέχονται στις ελιές είναι:

Πρωτεΐνες: Η παρουσία [πρωτεϊνών](#) είναι σχετικά χαμηλή, εντούτοις, η ποιότητα τους έχει μεγάλο ενδιαφέρον από θρεπτική άποψη, γιατί οι πρωτεΐνες έχουν υψηλή βιολογική αξία.

Φυτικές ίνες: Εξαιρετική πηγή φυτικών ινών, λόγω του ότι οι [φυτικές ίνες](#), έχουν μεγάλη σπουδαιότητα στην πραγματοποίηση όλων των λειτουργιών της πέψης.

Βιταμίνες: Οι ελιές συναγωνίζονται με το αγνό παρθένο ελαιόλαδο σε θρεπτικά συστατικά. Περιέχουν σημαντικές ποσότητες βιταμίνης A και καροτενοειδών η οποία A παίζει μεγάλο ρόλο στην υγεία των ματιών, ενώ –σε συνδυασμό με τη βιταμίνη E– συμβάλλει στην υγεία του δέρματος και έχει αντιρρυτιδική δράση. Οι ελιές χάρη στην βιταμίνη A που περιέχουν, βοηθούν τον οργανισμό στην ανάπτυξη- αναπαραγωγή, την όραση, στο δέρμα και εμφανίζουν αντικαρκινική δράση. Επίσης, περιέχουν σε μικρές ποσότητες [βιταμίνες](#) B1, B6 και B12 οι οποίες βελτιώνουν την καλή λειτουργία του νευρικού συστήματος και τονώνουν το μεταβολισμό. Είναι πλούσιες σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες, ουσίες που διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στους αντιοξειδωτικούς μηχανισμούς του ανθρώπινου σώματος. Αφθονότερη από τις ενώσεις αυτές είναι η α-τοκοφερόλη, ενώ συναντάμε και αρκετές συγκεντρώσεις καροτινοειδών. Οι μαύρες ελιές είναι πλουσιότερες σε συνολικές τοκοφερόλες σε σχέση με τις πράσινες και είναι οι μόνες που εμπεριέχουν β-τοκοφερόλες και α-τοκοτριενόλες.

Έλαιο: Τα περιεχόμενα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα ενισχύουν τη λειτουργία του καρδιο-αναπνευστικού συστήματος και μας προφυλάσσουν από τις καρδιαγγειακές παθήσεις. Αυτοί που πάσχουν από [υπέρταση](#) καλό είναι να προσέχουν την κατανάλωση εξ' αιτίας του νατρίου (σε αυτές που διατηρούνται σε άλμη).

Το επικρατέστερο λιπαρό οξύ της ελιάς είναι το ελαϊκό, ενώ ακολουθεί το παλμιτικό, το λινελαϊκό, το στεατικό, το λινολενικό και το παλμιτολεϊκό.

Ανόργανα Στοιχεία (ιχνοστοιχεία): Η συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων ποικίλει και σχετίζεται άμεσα με το είδος της επεξεργασίας των ελιών. Περιέχουν κάλιο και ασβέστιο σε υψηλά επίπεδα, καθώς επίσης και [μαγνήσιο](#), φώσφορο, χαλκό, σίδηρο, ψευδάργυρο, κοβάλτιο, ενώ τα επίπεδα του μαγναίου είναι σχετικά χαμηλά. Συγκρινόμενα με πολλά άλλα τρόφιμα, οι συγκεντρώσεις ορισμένων από αυτά τα ιχνοστοιχεία είναι υψηλές, ενώ τα ιχνοστοιχεία είναι γενικότερα απαραίτητα στον ανθρώπινο οργανισμό. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται αλάτι για κάποιους τύπους βρώσιμης ελιάς, καλό είναι να χρησιμοποιείται σε μικρές δόσεις, γιατί η υπερβολική χρήση νατρίου δημιουργεί προβλήματα στον οργανισμό.

Πολυφαινόλες: Η συγκέντρωση πολυφαινολών γενικότερα στις βρώσιμες ελιές είναι υψηλή, ενώ ειδικά στις μη επεξεργασμένες ελιές, σε μεγαλύτερη αφθονία βρίσκονται η ελευρωπαΐνη, η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη. Δεν χωρά αμφιβολία ότι η περιεκτικότητα των πολυφαινολών είναι σημαντική για τον ανθρώπινο οργανισμό και για το λόγο αυτό μπορεί να θεωρηθούν σημαντική πηγή [αντιοξειδωτικών](#).

Εν κατακλείδι, η κατανάλωση της ελιάς είναι σχεδόν σε καθημερινή βάση στο τραπέζι πολλών μεσογειακών οικογενειών. Αν και αποτελεί ένα τρόφιμο υψηλού θερμιδικού περιεχομένου, γι' αυτό και οι περισσότεροι

αποφεύγουν την κατανάλωσή τους, δε παύει να θεωρείται ως ένα παραδοσιακό, καθαρό προϊόν υψηλής θρεπτικής αξίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΦΑΙΝΟΛΕΣ

2.1 Εισαγωγή

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 (Vermeris & Nickolson, 2007).

Οι φαινόλες ή πολυφαινόλες, η κατά το σωστότερο πολικές φαινόλες, δρουν ως δότες υδρογόνου απενεργοποιώντας τις ελεύθερες λιπιδικές ρίζες, με συνέπεια να δεσμεύουν το μοριακό οξυγόνο, τα μέταλλα, καθώς και τις πολύ επικίνδυνες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες επιταχύνουν τη γήρανση, μειώνουν την ενεργητικότητα των κυττάρων και «ενοχοποιούνται» για σοβαρές ασθένειες.

Η συνολική πρόσληψή τους σε τρόφιμα μπορεί να φθάσει το 1 g/d, κάτι που είναι πολύ υψηλότερο από αυτό όλων των άλλων κατηγοριών φυτοχημικών και γνωστών διαιτητικών αντιοξειδωτικών. Δηλαδή είναι περίπου 10 φορές υψηλότερο από την πρόσληψη βιταμίνης C και 100 φορές υψηλότερο από την πρόσληψη βιταμίνης E και καροτενοειδών.

Οι πολυφαινόλες βρίσκονται φυσικά στα φυτά αποτελούν δευτερογενή προϊόντα μεταβολισμού των φυτών και έχουν σκοπό να ενισχύσουν τη φυσική άμυνα του φυτού και να τα προστατεύουν από εξωτερικούς παράγοντες όπως για παράδειγμα οι μικροβιακές μολύνσεις και η υπεριώδης ακτινοβολία με σκοπό να ενισχυθεί η φυσική τους άμυνα. Η ανεύρεση τους σε ζωικά προϊόντα προέρχεται από την κατανάλωση αυτών μέσω της τροφής των ζώων. Επιπλέον, επειδή έχουν έντονο χρώμα και οσμή προσελκύουν τα έντομα βοηθώντας έτσι στην αναπαραγωγή των φυτών. Στον ανθρώπινο οργανισμό παρουσιάζουν παρόμοια δράση με αυτή που βρίσκονται στα φυτά αφού έχουν ενεργό και ωφέλιμη βιολογική δράση.

Προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη σάρκα του ελαιοκάρπου, αλλά και από τα ελαιόφυλλα που αλέθονται συμπτωματικά ή εσκεμμένα, μαζί με τον ελαιοκάρπο, στη διαδικασία της ελαιοποίησης του βιολογικού ελαιολάδου. Τα ελαιόφυλλα μεταφέρουν το ένζυμο χλωροφυλλάση, το οποίο διασπά τη χλωροφύλλη που προστατεύει το προϊόν από τη φωτοοξειδωση στο σκοτάδι. Συνεπώς, εκ φύσεως είναι ενώσεις 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 (Tsimidou et al., 1992, Ryan & Robards, 1998).

Σε αντίθεση με τις βιταμίνες και τα μέταλλα οι πολυφαινόλες δεν είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, δηλαδή ο ανθρώπινος οργανισμός δεν τα απαιτεί για τη διατήρηση της ζωής όμως μπορούν να ασκήσουν ευεργετικές δράσεις. Οι πολυφαινόλες αν και εμφανίζονται φυσικά σε πολλές φυτικές τροφές, μπορούν να προστεθούν σε μερικά τρόφιμα ή να εξαχθούν και να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή συμπληρωμάτων.

Τελευταία, η σύγχρονη βιομηχανία τροφίμων και κοσμητικής, μαζί με ειδικούς επιστήμονες, μελετούν αυτές τις ουσίες, ούτως ώστε να αποτελέσουν τα «φυσικά συντηρητικά» του μέλλοντος, αντικαθιστώντας τα συνθετικά συντηρητικά» που καταναλώνουμε στα διάφορα τρόφιμα, ποτά, κρέμες, καλλυντικά κ.λπ.

Οι κυριότερες φαινόλες που συναντώνται στο βιολογικό ελαιόλαδο είναι η τυροσόλη, η υδροτυροσόλη και η ελευρωπαΐνη, ενώ έχουν ανιχνευθεί και άλλες φαινολικές ενώσεις, η ελαιανθίνη, η ελαιάση, το καφεϊκό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ, το πρωτοκατεχικό κ.λπ.

Η συγκέντρωση των πολύτιμων και απαραίτητων αυτών μικροσυστατικών στο βιολογικό ελαιόλαδο, επηρεάζεται από ορισμένους παράγοντες όπως:

Η ποικιλία και ο βαθμός ωριμότητας του ελαιοκάρπου.

Οι καλλιεργητικές φροντίδες και ο τρόπος συγκομιδής.

Το μικροκλίμα της περιοχής.

Το «χρόνο» που μεσολαβεί από την συγκομιδή ως την ελαιοποίηση του.

Τις συνθήκες και τις «τεχνικές» που εφαρμόζονται στα ελαιοτριβεία (τρόπος ελαιοποίησης, θερμοκρασία, ποσότητες νερού κ.λπ.).

Σχήμα 3.1 Πολυφαινόλες που βρίσκονται στην ελιά και ελαιόλαδο



Φαινολικές ενώσεις στην εφυμενίδα των φυτών

- Εμποδίζουν τις απώλειες νερού από εξάτμιση.
- Εμποδίζουν τη δημιουργία σταθερού υμενίου νερού που μπορεί να αποτελέσει υπόστρωμα για βλάστηση σπορίων.

- Αποτελούν μηχανικό εμπόδιο στην είσοδο φυτοπαθογόνων οργανισμών.
- Εμποδίζουν τις απώλειες συστατικών από το εσωτερικό μέσω διήθησης.
- Συμμετέχουν στη διαδικασία αναγνώρισης του φυτού ξενιστή από συγκεκριμένα παθογόνα και φυτοφάγα έντομα.
- Επιδρούν στην «υποδοχή» και διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Οι φαινολικές ενώσεις (ιδιαίτερα οι προϋπάρχουσες) συσσωρεύονται σε «στρατηγικά» σημεία για διευκόλυνση της άμυνας και δρουν:

1. Σε έντομα:

- Είτε εντομοαπωθητικά αποθαρρύνουν, αποτρέπουν τα έντομα.
- Είτε τοξικά σε αυτά που δεν διαθέτουν μηχανισμό αποτοξίνωσης.

2. Σε μικροοργανισμούς:

- Εμποδίζουν τη δράση απαραίτητων ενζύμων.
- Δημιουργούν χηλικές ενώσεις με μέταλλα.
- Σχηματίζουν σκληρή σχεδόν κρυσταλλική δομή που λειτουργεί ως φυσικό εμπόδιο.

3. Σε άλλα φυτά:

- Εκτός από τις προϋπάρχουσες αλληλοπαθητικές φαινόλες διάφορα φλαβονοειδή και ιδιαίτερα τα ισοφλαβονοειδή (προέρχονται από τις φλαβονόνες με περιστροφή του δεύτερου δακτυλίου και απαντώνται κυρίως στα Fabaceae) δρουν ως φυτοαλεξίνες .

Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα:

Οι πρώτες θεωρίες:

- Ο βιολογικός ρόλος των φαινολικών ουσιών (όπως και άλλων δευτερογενών μεταβολιτών) είναι κυρίως η χημική άμυνα και η λειτουργία τους ως χημικά σήματα στην αναπαραγωγή, συμβίωση και παθογένεση.

Οι φυτικές πολυφαινόλες στον άνθρωπο

- Η προσπάθεια για αντιμετώπιση χρόνιων ασθενειών και τα αποτελέσματα επιδημιολογικών ερευνών ότι φρούτα και λαχανικά μειώνουν το κίνδυνο οδηγούν συχνά σε γενικεύσεις χωρίς τις απαραίτητες επιστημονικές αποδείξεις.
- Οι πολυφαινόλες θα μπορούν να χαρακτηριστούν ως πανάκεια μόνο μετά από διερεύνηση της δράσης, της βιοδιαθεσιμότητας και του μεταβολισμού στο ανθρώπινο σώμα

Οι πολυφαινόλες αναλύονται σε 4 κατηγορίες, με επιπρόσθετες υποομάδες 5,6 με βάση τον αριθμό φαινολικών δακτυλίων που περιέχουν και με βάση τα δομικά στοιχεία που δεσμεύουν τους δακτυλίους αυτούς το ένα με το άλλο.

Σύμφωνα με τη δομή τους χωρίζονται στις παρακάτω μεγάλες ομάδες:

1. **Φλαβονοειδή**

Αποτελούν μία μεγάλη κατηγορία πολυφαινολών, είναι μία πολύτιμη και σημαντική ομάδα φυσικών ουσιών και αποτελούν τη μεγαλύτερη υποομάδα των πολυφαινολών. Σε αυτή είναι οι φλαβόνες, οι φλαβονόλες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανονες, οι ισοφλαβόνες και οι ανθοκυανίνες. Τα φλαβονοειδή είναι μια ομάδα φυτοθεραπευτικών συστατικών, με περισσότερους από 5.000 τύπους που απαντώνται σχεδόν σε όλα τα φρούτα και τα λαχανικά όπου μαζί με τα καρτενοειδή είναι υπεύθυνα για τα ζωηρά χρώματα στα φρούτα και τα λαχανικά.

- A. Φλαβόνες. Απαντούν είτε ως άγλυκα είτε σε μορφή γλυκοσιδών. Σπουδαιότερες είναι: απιγενίνη, λουτεολίνη και οι γλυκοσίδες τους. Οι φυσικές φλαβόνες είναι συνήθως ολιγοϋδροξυλιωμένα παράγωγα Σπουδαιότερες είναι: κερκετίνη, καιμφερόλη, μυρικετίνη, ισοραμνετίνη και οι γλυκοσίδες τους. Η ύπαρξη ή όχι ΟΗ στη θέση C-3 έχει σημαντική βιοσυνθετική, φυσιολογική, φαρμακολογική και αναλυτική σημασία
- B. Φλαβονόλες. Αποτελούν τα πιο διαδεδομένα φλαβονοειδή. Κυριότεροι εκπρόσωποί τους είναι οι κατεχίνες, οι γαλλοκατεχίνες και οι καιμφερόλες. Οι φλαβονόλες βρίσκονται σε ένα ευρύ φάσμα φυσικών τροφίμων, γι' αυτό και μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν στη διατροφή του ανθρώπου. Το κακάο και η μαύρη σοκολάτα είναι καλές πηγές φλαβονολών όπως τα μπρόκολα, οι πιπεριές, το σπανάκι, τα κρεμμύδια, τα βατόμουρα, τα μήλα, τα μούρα, τα αμύγδαλα, το τσάι, το κόκκινο κρασί κ.ά.
- C. Φλαβανόλες. Έχουν διάφορα φυσιολογικά και αντιοξειδωτικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα αυτά που αφορούν το καρδιοκυκλοφορικό σύστημα. Έχει αποδειχτεί ότι οι φλαβανόλες του κακάο βελτιώνουν την αγγειοδιαστολή που γίνεται μέσω της ροής του αίματος, που είναι ένα καθιερωμένο μέτρο της λειτουργίας του αγγειακού ενδοθηλίου.
- D. Φλαβανόνες, Ο ετεροκυκλικός δακτύλιος των φλαβανονών περιέχει επίσης μια κετονομάδα αλλά δεν υπάρχει ακόρεστος δεσμός άνθρακα- άνθρακα. Κυριότεροι εκπρόσωποι των φλαβανονών είναι οι εσπεριδίνη και η ναρινγκίνη. Η πρώτη εμφανίζεται στα εσπεριδοειδή όπως τα πορτοκάλια, λεμόνια, γκρέιπφρουτ, λαϊμ και στα μανταρίνια. Η δεύτερη εμφανίζεται κυρίως στη φλούδα της ντομάτας, του γκρέιπφρουτ και στα πορτοκάλια.
- E. Ισοφλαβόνες (Genistein, Daidzein). Είναι φυτικά συστατικά που βρίσκονται στη σόγια. Έχουν οιστρογονική δράση και μειώνουν τον κίνδυνο για οστεοπόρωση και αυξημένη χοληστερίνη στις γυναίκες μετά την εμμηνόπαυση
- F. Ανθοκυανίνες (κυανιδίνη, Πελατγονιδίνη). Δίνουν το χαρακτηριστικό κόκκινο μωβ χρώμα των φρούτων και των λαχανικών. Έχουν πολλά οφέλη στην υγεία και κλινικές δοκιμές έδειξαν ότι αυξάνουν τα επίπεδα της καλής χοληστερόλης και εμποδίζουν την οξείδωση της κακής χοληστερόλης, εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες που καταστρέφουν τα κύτταρα και επιτυγχάνουν τη διαδικασία της γήρανσης.

2. Φαινολικά οξέα

Είναι μορφές φυσικών πολυφαινολών όπως για παράδειγμα το υδροξυκιναμωνικό οξύ και υδροξυβενζοϊκό οξύ. Έχουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, αντιμικροβιακές ιδιότητες, αντικαρκινικές και καρδιοπροστατευτικές ιδιότητες.

- A. Υδροξυβενζοϊκά οξέα, που βρίσκονται στο τσάι
- B. Τα υδροξυκιναμικά οξέα που υπάρχουν στην κανέλα, αλλά και στον καφέ, τα βακκίνια, τα ακτινίδια, τα δαμάσκηνα, τα μήλα και τα κεράσια Έχουν προστατευτικό ρόλο ενάντια στις κυτταρικές βλάβες που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες. Επίσης μειώνουν τον κίνδυνο των χρόνιων νόσων αλλά και άλλων νόσων που συνοδεύουν το γήρας. Τροφές που περιέχουν φαινολικά οξέα είναι: τα μήλα, κεράσια, ακτινίδια, φράουλες, κρεμμύδια, πράσινο τσάι, καφές, το κόκκινο κρασί, η σκόνη των κουκουτσιών και των φλουδών του κόκκινου κρασιού, το ρύζι, το σόργο, το κεχρί. (Saibabu,2015).

3. **Στυλβένια** κύρια αντιπρόσωπος ηρεσβερατρόλη που βρίσκεται στα σταφύλια και στο κόκκινο κρασί.

4. **Λιγνάες** που βρίσκονται σε σπόρους όπως λινάρι, όσπρια, δημητριακά, σπόροι, φρούτα, άγλη και ορισμένα λαχανικά.

2.2 Υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη

Δύο από τα κύρια φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου με παρουσία και στα απόβλητα των ελαιουργιών είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Οι ενώσεις αυτές είναι δομικά όμοιες, η υδροξυτυροσόλη όμως διαθέτει μια επιπλέον υδροξυλομάδα στην μέτα (m) θέση.

Η καλύτερα μελετημένη φαινόλη του ελαιολάδου, και μάλιστα με διαφορά, είναι η υδροξυτυροσόλη. Έχουν γίνει μελέτες σε κύτταρα και σε πειραματόζωα, ενώ έχουν ξεκινήσει και κλινικές δοκιμές. Η ισχυρή αντιοξειδωτική δράση της θεωρείται πλέον δεδομένη. Πέραν των στοιχειοθετημένων αρετών της, η υδροξυτυροσόλη αυτή τη στιγμή βρίσκεται στα πρώτα στάδια κλινικών δοκιμών ως συμπλήρωμα διατροφής για ασθενείς με πολλαπλή σκλήρυνση και ως μέτρο πρόληψης του καρκίνου του μαστού σε γυναίκες που έχουν γενετική προδιάθεση. Το αν έχει πραγματικά δράση και σε αυτές τις περιπτώσεις θα το μάθουμε στο μέλλον.

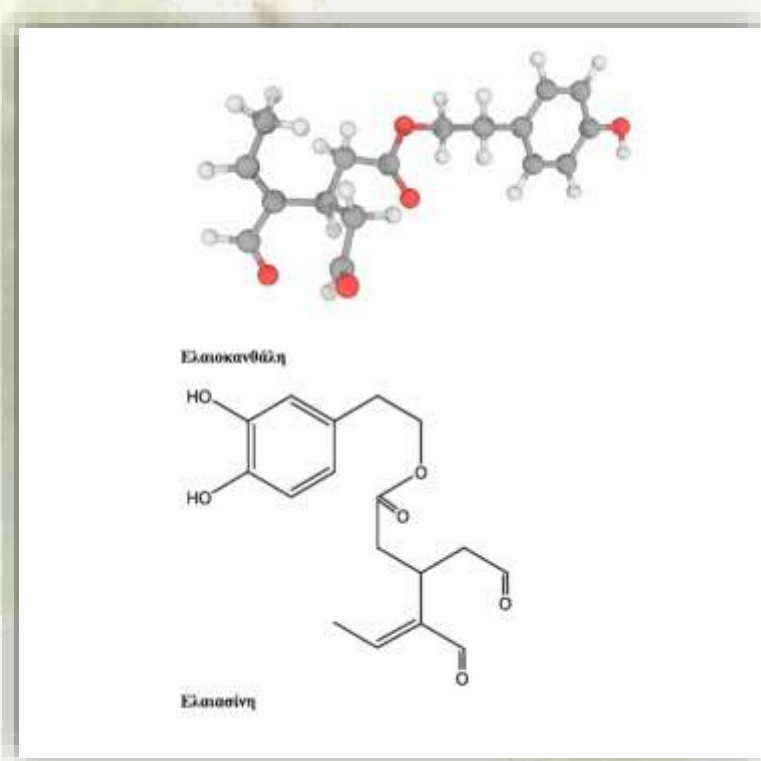
2.3 Ελαιοκανθάλη και Ελαιασίνη

Η ελαιοκανθάλη, , αν και τελευταία ακούγεται πολύ, ερευνητικά, βρίσκεται πολύ πίσω – το ίδιο και η ελαιασίνη, η οποία συγγενεύει χημικά με αυτήν. Οι δύο αυτές ουσίες υπάρχουν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα αγουρέλαια και στα «νέα» λάδια, επειδή όμως είναι ασταθείς με τον χρόνο (ύστερα από περίπου δώδεκα μήνες σε σφραγισμένο μπουκάλι και αρκετά νωρίτερα, περίπου στους τέσσερις μήνες, αν το μπουκάλι ανοιχθεί και το λάδι έρθει σε επαφή με οξυγόνο) διασπώνται και μετατρέπονται σε τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη, αντίστοιχα. Αν και η ελαιοκανθάλη αποτέλεσε το έναυσμα για την επισταμένη ενασχόληση των ερευνητών με τις φαινόλες του ελαιολάδου, οι μελέτες που διερευνούν τη δράση της συγκεκριμένης ουσίας είναι ακόμη περιορισμένες. Οι περισσότερες έχουν γίνει σε κύτταρα, ελάχιστες έχουν γίνει σε πειραματόζωα. Το γεγονός ότι πρόκειται για ιδιαίτερα ασταθή μόρια, δύσκολα στην απομόνωση και στη σύνθεσή τους, έχει καθυστερήσει αρκετά την ερευνητική διαδικασία για την αξιολόγηση της ασφάλειας και των βιολογικών τους ιδιοτήτων.

Παρ' όλα αυτά η ελαιοκανθάλη θεωρείται υποσχόμενη, καθώς σε κάποιες μελέτες σε κύτταρα έχει διαφανεί ότι θα μπορούσε να συμβάλει στον έλεγχο των μεταστατικών καρκίνων, όπως επίσης – επειδή φαίνεται να μειώνει τον πολυμερισμό της πρωτεΐνης Ταυ και τη συγκέντρωση του β-αμυλοειδούς στον εγκέφαλο – στην καταπολέμηση της νόσου Αλτσχάιμερ. Όλοι οι ειδικοί ωστόσο υπογραμμίζουν πως παρά το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι ενδιαφέροντα, απέχουμε πολύ από το να γνωρίζουμε αν όντως ευσταθούν και αν μπορούν να εφαρμοστούν στην πράξη, καθώς ακόμη δεν είναι γνωστός ο μηχανισμός δράσης της ελαιοκανθάλης και το πώς αυτή μεταβολίζεται μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Για παράδειγμα, ενώ για την υδροξυτυροσόλη και την ελαιοευρωπαϊνή γνωρίζουμε ότι δεν είναι τοξικές, δεν μπορούμε να πούμε κάτι αντίστοιχο για την ελαιοκανθάλη και την ελαιασίνη – αντιθέτως, σε μια μελέτη που παρουσιάστηκε στο συνέδριο της Ορλεάνης από την Αγαθή Χαρίστου και την Κατερίνα Τερμεντζή από το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενάκειου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου φάνηκε ότι εκχυλίσματα με υψηλές συγκεντρώσεις ελαιοκανθάλης ενδέχεται να εμφανίζουν τοξικότητα. Τόσο για την ελαιοκανθάλη όσο και για την ελαιασίνη, που είναι και οι δύο από τα κύρια συστατικά του ελαιολάδου, δεν έχουμε φθάσει ακόμη σε σημείο να ξέρουμε τι δράση έχουν στον άνθρωπο.

Σχήμα 3.3 Χημικός Τύπος Ελαιοκανθάλης και Ελαιασίνης



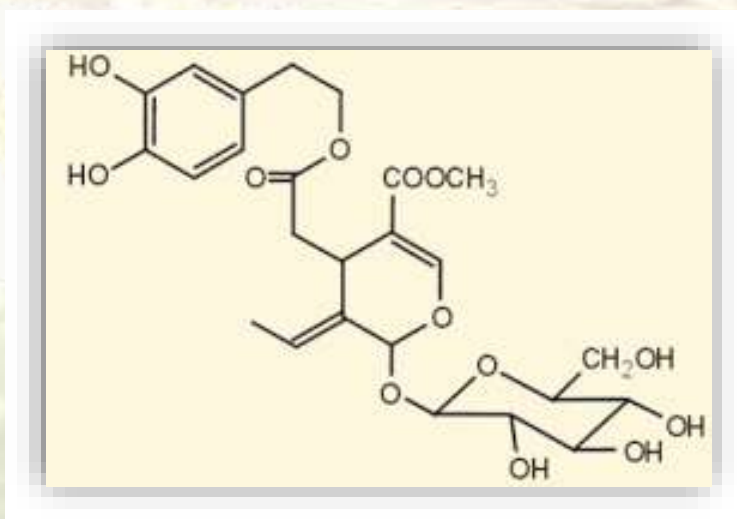
2.4 Ελαιοευρωπαϊνή

Η ελαιοευρωπαϊνή (oleuropein), είναι ένας σεκοϊριδοειδής γλυκοζίτης (secoiridoid glucoside) χαρακτηριστικός των Ολεασών (Oleaceae) και αποτελεί το κύριο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς (Olea

europaea), από την οποία και ονομάστηκε. Η ελαιουρωπαϊίνη βρίσκεται στα φύλλα της ελιάς και στον ελαιοκαρπό. Η περιεκτικότητα σε ελαιουρωπαϊίνη είναι μεγαλύτερη στους ανώριμους ελαιοκαρπούς και στην ουσία αυτή οφείλεται κυρίως για την έντονα πικρή τους γεύση.

Η δράση της ελαιουρωπαϊίνης είναι γνωστή ήδη από τις αρχές του 19ου αιώνα, γεγονός που αναδεικνύει την παραδοσιακή θεραπευτική της δράση, ακόμη και σε εποχές όπου η φαρμακευτική επιστήμη δεν είχε εξελιχθεί. Σήμερα, τα αποτελέσματα για τα ευεργετικά οφέλη της ελαιουρωπαϊίνης, βασίζονται σε καλά οργανωμένες μελέτες. Έτσι καθίσταται δυνατή η ασφαλής και στοχευμένη χρήση του συστατικού στην ενίσχυση πολλών συστημάτων του ανθρώπινου οργανισμού.

Σχήμα 2: Χημική Ένωση Ελαιουρωπαϊίνης



2.4.2 Η απομάκρυνση της ελαιουρωπαϊίνης

Η εμβάπτιση σε άλμη και η επεξεργασία με NaOH είναι οι δύο κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία της επιτραπέζιας ελιάς. Η ελευρωπαϊίνη εξάγεται από σάρκα της ελιάς μέσω της διάχυσης, όταν οι ελιές εμποτίζονται σε νερό ή άλμη κατά την επεξεργασία. Όταν οι ελιές εμβαπτίζονται σε άλμη, η ζύμωση λαμβάνει χώρα κατά την ανταλλαγή υλικού μεταξύ ελιάς και άλμης. Το αλάτι μεταφέρεται από την άλμη στην ελιά και η ελευρωπαϊίνη μαζί με άλλα υδατοδιαλυτά συστατικά (φαινολικές ενώσεις, σάκχαρα, βιταμίνες και μέταλλα) μεταφέρεται από την ελιά στο αλατούχο διάλυμα, και με αυτόν τον τρόπο γίνεται η εκπίκρυνση. (Kailis and Harris, 2007). Αυτή η διάχυση μεταξύ άλμης και ελιών πραγματοποιείται λόγω της διαφορετικής οσμωτικής πίεσης. Κοψίματα, ρωγμές ή μώλωπες στις ελιές διευκολύνουν την απομάκρυνση της ελευρωπαϊίνης. Όταν οι ελιές μουλιάζονται και / ή ζυμώνονται φυσικά χωρίς προηγούμενη επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα, η ελευρωπαϊίνη αραιώνεται και / ή καταστρέφεται μερικώς έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα να διατηρούν ορισμένα επίπεδα της πικρίας (Kailis and Harris, 2007). Η διαδικασία εκπίκρυνσης πράσινων ελιών ισπανικού τύπου γίνεται με την επεξεργασία των καρπών με διάλυμα NaOH ώστε να υδρολυθεί η ελευρωπαϊίνη ακολουθούμενη από μία ή δύο εκπλύσεις με νερό για να απομακρυνθεί η περίσσεια αλκαλίου. Εντούτοις, το υδροξείδιο του νατρίου προκαλεί πολλές χημικές και φυσικές αλλαγές στον καρπό, οδηγώντας στην απώλεια των διαλυτών και θρεπτικών συστατικών και στην ποιοτική υποβάθμιση του τελικού προϊόντος. Ωστόσο, και οι δύο αυτές μέθοδοι έχουν μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα της χρήσης άλμης ως μέθοδο ξεπικρίσματος είναι ότι απαιτείται ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (6-8 μήνες) και το τελικό προϊόν έχει υψηλή συγκέντρωση άλατος (% 5-7). Τα μειονεκτήματα της

εκτίκρανσης με NaOH είναι η αποδόμηση και άλλων φαινολικών ενώσεων, οι θρεπτικές απώλειες που προκαλούνται από τις εκπλύσεις για την απομάκρυνση της περίσσειας NaOH και ο σχηματισμός υψηλής ποσότητας λυμάτων. Γι' αυτό το λόγο, υπάρχει η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων μεθόδων εκτίκρανσης για την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς. Νέες τεχνολογίες απαιτούνται για να μειωθεί η διάρκεια της εκτίκρανσης και για να μειωθεί ή να αντικατασταθεί η χρήση NaOH και οι επακόλουθες πλύσεις εξουδετέρωσης ή χρήση άλμης.

Μια εναλλακτική μέθοδος εκτίκρανσης είναι η βιολογική εκτίκρανση, η οποία πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της φυσικής ζύμωσης των επιτραπέζιων ελιών και της παραγωγής του ελαιόλαδου, όταν μικροβιακές γλυκοσιδάσες και εστεράσες υδρολύουν την ελευρωπαΐνη.

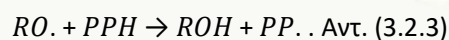
2.5 Οι ευεργετικές ιδιότητες των φαινολών

2.5.1 Αντιοξειδωτικές Ιδιότητες

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.

Μελέτες έχουν δείξει πως τα εκχυλίσματα των αποβλήτων των ελαιουργείων 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. Ταυτόχρονα, παρουσιάζουν και αντικαρκινική και καρδιοπροστατευτική δράση και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στις βιομηχανίες φαρμάκων και καλλυντικών.

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. 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. και RO. 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 αυτοξειδωσης και να συμπεριφερθούν ως προοξειδωτικά. 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 παραδιαφαινολικά έχουν αντιοξειδωτική ικανότητα, η οποία αυξάνει με την αντικατάσταση ατόμων με αιθυλ- ή n-βουτυλ-ομάδες.

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.

- Μια ο-διαφαινολική ομάδα στο δακτύλιο B, 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 B δακτύλιο.
- Υδροξυλάσες στις θέσεις 3 και 5 μαζί με την 4-οξο δράση στους A και C δακτυλίου για μέγιστη δυνατότητα δέσμευσης των ριζών.

Ισχυρή αντιοξειδωτική δράση εμφανίζουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά, που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και στα απόβλητα των ελαιουργείων. Παράλληλα, όπως έχει αναφερθεί, οι ενώσεις αυτές αποτελούν και μια από τις σημαντικότερες ρυπαντικές παραμέτρους των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων. Ο κασιόγαρος περιέχει αρκετά υψηλά ποσοστά πολυφαινολών, οι οποίες δεν είναι εύκολα βιοδιασπώμενες και έχει βρεθεί ότι είναι τοξικές στους περισσότερους μικροοργανισμούς. 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.

Υπάρχουν εκατοντάδες ουσίες που μπορούν να λειτουργήσουν ως αντιοξειδωτικά. Οι πιο γνωστές είναι η βιταμίνη C, η βιταμίνη E, η β-καροτίνη και άλλα συναφή καροτενοειδή, μαζί με τα ανόργανα άλατα σεληνίου και μαγγανίου. Συνεταιρίζονται με γλουταθειόνη, συνένζυμο Q10, λιποϊκό οξύ, φλαβονοειδή, φαινόλες, φυτοοιστρογόνα αλλά και τις πολυφαινόλες.

Αντιοξειδωτικά, που βοηθούν ενάντια στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών είναι οι πολυφαινόλες. Οι πολυφαινόλες παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της υγείας και της ευεξίας μέσω της αντιοξειδωτικής τους δράσης. Η αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών έχει μελετηθεί κυρίως in vitro, δηλαδή έξω από το

ανθρώπινο σώμα. Άλλωστε, το να αποδειχθεί ότι οι πολυφαινόλες δρουν επίσης ως αντιοξειδωτικά στο ανθρώπινο σώμα δεν είναι εύκολο, καθώς υφίστανται αλλαγές όταν πέπτονται.

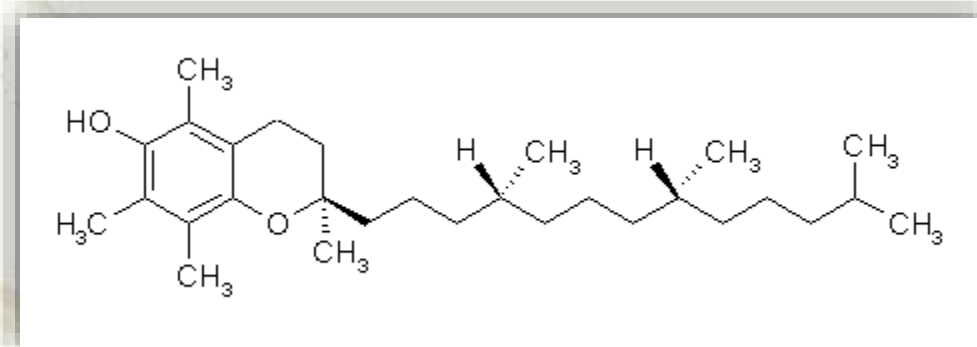
Η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ) είναι ένα ισχυρό υδατοδιαλυτό αντιοξειδωτικό στους ανθρώπους. Βρίσκεται σε ορισμένα φρούτα (πορτοκάλι) και λαχανικά (λάχανο, σπανάκι). Οι αντιοξειδωτικές επιδράσεις της βιταμίνης C έχουν καταδειχθεί σε πολλά πειράματα *in vitro*. Επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι οι δίαιτες με υψηλή περιεκτικότητα σε φρούτα και λαχανικά συνδέονται με χαμηλότερο κίνδυνο καρδιαγγειακής νόσου, εγκεφαλικού επεισοδίου και καρκίνου και με αυξημένη μακροζωία. (Padayatty, S. J., & Levine, M. (2016))

Εικόνα 3.5.1.1 Χημικός τύπος βιταμίνης C



Η βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη) βασική λειτουργία ως αντιοξειδωτικό είναι να προστατεύει τους ιστούς του σώματος από τις βλάβες που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες. βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα φυτικά έλαια (ελαιόλαδο) σε ξηρούς καρπούς (καρύδια, αμύγδαλα), σε δημητριακά ολικής αλέσεως και στα πράσινα φυλλώδη λαχανικά, όπως το σπανάκι και το μαρούλι.

Εικόνα 3.5.1.2 Χημικός τύπος βιταμίνης Ε



Μια άλλη χρωστική ουσία με αντιοξειδωτική δράση είναι το λυκοπένιο, που βρίσκεται κυρίως στις ντομάτες (ντομάτες με λάδι ή σάλτσες ντομάτας) και το καρπούζι. Το λυκοπένιο είναι αντικείμενο έρευνας και για την πιθανή συμβουλή του στην πρόληψη του καρκίνου του προστάτη.

Γνωστή αντιοξειδωτική ουσία είναι το β-καροτένιο. Είναι ο κύριος αντιπρόσωπος μιας μεγάλης ομάδας χρωστικών, τα καροτενοειδή. Είναι μια χαρακτηριστική χρωστική ουσία όλων των κόκκινων ή πορτοκαλί φρούτων και λαχανικών. (καρότο, πιπεριές, βερίκοκα, 25 γκρέιφρουτ). Αποτελούν ισχυρές αντιοξειδωτικές ενώσεις βοηθώντας στην αδρανοποίηση των ελευθέρων ριζών.

Ο ψευδάργυρος και το σελήνιο είναι και τα δύο ισχνοστοιχεία με μεγάλες αντιοξειδωτικές δράσεις και τα δύο. Ο Ψευδάργυρος βρίσκεται κόκκινο κρέας, το κοτόπουλο, τα ψάρια, κυρίως τα οστρακοειδή, τα αυγά, τα όσπρια και σε πολλά δημητριακά. Το σελήνιο βρίσκεται στα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα ψάρια και τους ξηρούς καρπούς. (Γεωργίου, Χ., & Γιαννιώδη, Ε. (2019).

2.5.2 Αντικαρκινικές Ιδιότητες

Μια μελέτη που ολοκληρώθηκε στο Πανεπιστήμιο της Jaén έχει εντοπίσει τα οφέλη που μπορεί να έχει η υδροξυτυροσόλη που βρίσκεται και στις ελιές και στο ελαιόλαδο σε έναν επιθετικό τύπο καρκίνου του μαστού. Η ουσία αυτή βρίσκεται και στις ελιές και στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και μπορεί να είναι χρήσιμη ως εναλλακτική θεραπεία για την πρόληψη του τριπλά αρνητικού καρκίνου του μαστού (TNBC), σύμφωνα με έρευνα του ισπανικού [πανεπιστημίου Jaén](#).

Οι ερευνητές επιβεβαίωσαν τις χημειοπροληπτικές ιδιότητες που μπορεί να έχει η υδροξυτυροσόλη στη θεραπεία αυτής της νόσου.

Η υδροξυτυροσόλη είναι ένας τύπος φαινολικής φυτοχημικής ουσίας με αντιοξειδωτικές ιδιότητες και θεωρείται ένα από τα ισχυρότερα φυσικά αντιοξειδωτικά. Η τιμή της ικανότητας απορρόφησης ριζικής οξυγόνου από το οξυγόνο είναι μία από τις υψηλότερες στις φυτείες.

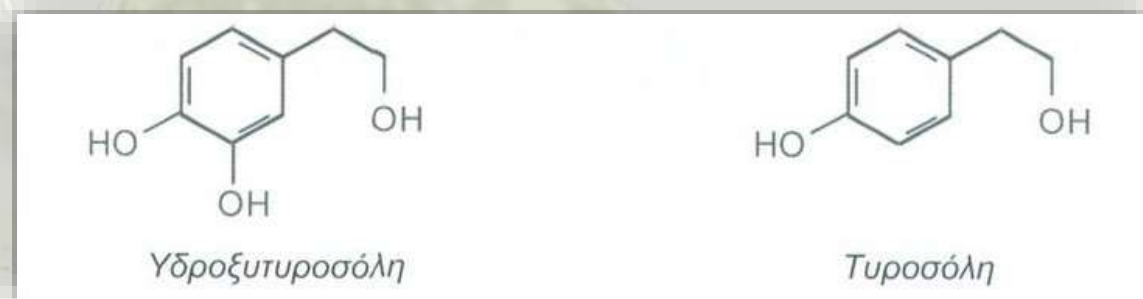
Η υδροξυτυροσώλη εμφανίζεται φυσιολογικά στα ελαιόδενδρα και βρίσκεται κυρίως στα φύλλα, στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και στις επιτραπέζιες ελιές.

Ο τριπλά αρνητικός καρκίνος του μαστού είναι ένας πολύ επιθετικός τύπος καρκίνου του μαστού που χαρακτηρίζεται από χαμηλό ποσοστό επιβίωσης, υψηλό πολλαπλασιασμό και ετερογένεια καρκινικών κυττάρων και υψηλή μεταστατική πιθανότητα.

Η μελέτη, των οποίων τα ευρήματα δημοσιεύθηκαν πρόσφατα στην European Journal of Nutrition, έγινε για να προσδιοριστεί η επίδραση της υδροξυτυροσώλης στα βλαστοκύτταρα του καρκίνου του μαστού που είναι υπεύθυνα για την επανεμφάνιση της μετάστασης του όγκου.

Διάφορες in-vitro τριπλά αρνητικές κυτταρικές σειρές καρκίνου του μαστού χρησιμοποιήθηκαν για την έρευνα, η οποία ανέφερε για πρώτη φορά τον ανασταλτικό ρόλο της υδροξυτυροσώλης στα βλαστοκύτταρα του καρκίνου του μαστού και τη μετανάστευση των κυττάρων του όγκου, μέσω της μεταβολής της μετάπτωσης επιθηλίου-μεσεγχυματικής και εμβρυϊκής σηματοδότησης.

Σχήμα 3.2.1 Χημικός Τύπος Υδροξυτυροσώλης και Τυροσώλης



2.5.3 Αντιμικροβιακές Ιδιότητες

Οι δράσεις της ελαιοευρωπαϊνης είναι γνωστή ήδη από τις αρχές του 19ου αιώνα, γεγονός που αναδεικνύει την παραδοσιακή θεραπευτική της δράση, ακόμη και σε εποχές όπου η φαρμακευτική επιστήμη δεν είχε εξελιχθεί. Σήμερα, τα αποτελέσματα για τα ευεργετικά οφέλη της ελαιοευρωπαϊνης, βασίζονται σε καλά οργανωμένες μελέτες. Έτσι καθίσταται δυνατή η ασφαλής και στοχευμένη χρήση του συστατικού στην ενίσχυση πολλών συστημάτων του ανθρώπινου οργανισμού.

Η ελαιοευρωπαϊνη είναι γνωστή για τις αντικικές τις ιδιότητες και καταφέρει να μπλοκάρει τη δράση ιών όπως ο ρινοϊός, ο ιός της γρίπης και ιός που προκαλεί τον έρπη, προσφέροντας μία φυσική και ασφαλή εναλλακτική για καταστάσεις όπως:

- Κοινό κρουολόγημα
- Συνάχι
- Γρίπη
- Ιγμορίτιδα
- Φαρυγγίτιδα
- Λαρυγγίτιδα
- Αμυγδαλίτιδα
- Ωτίτιδα
- Επιχείλιο Έρπη

Συνεχίζοντας σε μια μελέτη για να διερευνήσουν τον μηχανισμό με τον οποίο δρα η ελαιοευρωπαϊνή οι Έλληνες επιστήμονες διαπίστωσαν επίσης ότι η συγκεκριμένη πολυφαινόλη μειώνει την ολική χοληστερόλη και τα τριγλυκερίδια ενώ έχει σημαντικές αντιοξειδωτικές δράσεις τόσο στο αίμα όσο και στο μυοκάρδιο. Συγκεκριμένα, στην τελευταία μελέτη τους, που δημοσιεύθηκε το 2015, εξέτασαν δείγμα από το μυοκάρδιο των κουνελιών και είδαν ότι η ελαιοευρωπαϊνή μειώνει κάποιους δείκτες φλεγμονής και ενίσχυε κάποια σηματοδοτικά μονοπάτια που προστάτευαν το μυοκάρδιο και ανέστελλαν τις αρνητικές επιπτώσεις των ισχαιμικών επεισοδίων στον μεταβολισμό.

Τέλος, σε μια τελευταία μελέτη που δεν έχει δημοσιευθεί ακόμη, οι ερευνητές μιμήθηκαν το τι συμβαίνει όταν κάποιος υποστεί οξύ έμφραγμα του μυοκαρδίου και χορήγησαν στα κουνέλια ελαιοευρωπαϊνή σε μεγάλες δόσεις, σαν φαρμακευτική αγωγή συμπληρωματική στην αγγειοπλαστική. Είδαν ότι η έκταση της νέκρωσης του μυοκαρδίου μειώθηκε σημαντικά, γεγονός το οποίο σημαίνει καλύτερη μακροπρόθεσμη έκβαση για τον ασθενή, καθώς η νέκρωση του μυοκαρδίου οδηγεί σε καρδιακή ανεπάρκεια.

Παράλληλα, σε άλλες μελέτες που έχουν γίνει σε ποντίκια, ειδικοί έχουν δει ότι η ελαιοευρωπαϊνή αναστέλλει τη βλάβη που προκαλούν στο μυοκάρδιο οι αντικαρκινικές χημειοθεραπείες.

2.6. Ελεύθερες ρίζες

Το σωματίδιο της ύλης που αποκαλείται άτομο αποτελείται από ένα πυρήνα ο οποίος περιβάλλεται από ηλεκτρόνια. Σχεδόν όλα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται ανά ζεύγη. Αν ένα ηλεκτρόνιο ενός ζεύγους που βρίσκεται στην εξωτερική στοιβάδα χαθεί, το άτομο κινητοποιείται για να το ξανακερδίσει.

Ελεύθερες ρίζες ονομάζονται τα άτομα ή τα μόρια που έχουν αζευγάρωτα ηλεκτρόνια. Σ' αυτή την κατάσταση προσπαθούν να πάρουν το ηλεκτρόνιο που τους λείπει αντιδρώντας χημικά με άλλα μόρια ή άτομα.

Ως αποτέλεσμα της φυσιολογικής λειτουργίας του μεταβολισμού, το οξυγόνο αποσταθεροποιείται δηλαδή χάνει ένα ηλεκτρόνιο και συμπεριφέρεται ως ελεύθερη ρίζα. Καθώς αναζητά το χαμένο ηλεκτρόνιο, επιτίθεται σε βιομόρια του κυττάρου όπως τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες για να πάρει ένα ηλεκτρόνιο και να επανέλθει στη φυσιολογική του κατάσταση μετατρέποντας τα λιπίδια και τις πρωτεΐνες σε ελεύθερες ρίζες.

Έτσι, δημιουργούνται νέες και δραστικότερες μορφές ελεύθερων ριζών, οι οποίες έχουν ως τελικό αποδέκτη τον πυρήνα του κυττάρου και το γενετικό του υλικό. Αναπνευστικές και καρδιαγγειακές παθήσεις και καρκινογένεση είναι από τις κυριότερες ασθένειες για τις οποίες αποδίδεται ευθύνη στις ελεύθερες ρίζες. Ο όρος «οξειδωτικό στρες» αντικατοπτρίζει τη συσσώρευση αυτών των δραστικών μορφών.

Οι ελεύθερες ρίζες του οξυγόνου βρίσκονται στο περιβάλλον και προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές όπως είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση ή το κάπνισμα, όσο και από διεργασίες που γίνονται στους ζώντες οργανισμούς, στο πλαίσιο της αναπνοής και των διαδικασιών γήρανσης. Δεν μπορούμε να αποφύγουμε τη δράση των ελευθέρων ριζών στον οργανισμό μας, αφού η ζωή είναι άμεσα εξαρτημένη από την αναπνοή και την επαφή με το περιβάλλον που ζούμε. Όταν οι ελεύθερες ρίζες του οξυγόνου υπερτερούν των αντιοξειδωτικών ουσιών, οι φθορές των κυττάρων είναι αναπόφευκτες.

Ο ανθρώπινος οργανισμός έχει αναπτύξει μηχανισμούς αντιμετώπισης των ελευθέρων ριζών του οξυγόνου με τη βοήθεια των αντιοξειδωτικών ουσιών που προσλαμβάνει κυρίως από τη διατροφή.

Οι αντιοξειδωτικές ουσίες εμποδίζουν την περαιτέρω δημιουργία ελεύθερων ριζών και αναστέλλουν την καταστροφική δράση τους, δωρίζοντας πολύ εύκολα ηλεκτρόνια και σταθεροποιώντας τις οξειδωμένες μορφές που δημιουργήθηκαν. Τα τελευταία χρόνια, οι μελέτες που πραγματοποιούνται στον τομέα των αντιοξειδωτικών έχουν να επιδείξουν σημαντικά αποτελέσματα τόσο στη θεραπευτική, όσο και κυρίως στην πρόληψη.

Όμως οι ελεύθερες ρίζες δεν κάνουν μόνο κακό στον οργανισμό αλλά μας βοηθούν να καταπολεμήσουμε τη μόλυνση, να αρχίσουμε τη διαδικασία φλεγμονής που βοηθά στην αποκατάσταση του τραυματισμού των ιστών και το βραχυπρόθεσμο οξειδωτικό στρες μπορεί να εμποδίσει τη γήρανση. Ταυτόχρονα, οι υπερβολικές ποσότητες είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο. Το πρόβλημα είναι όταν οι ελεύθερες ρίζες γίνουν πάρα πολλές τότε το σώμα υφίσταται οξειδωτικό στρες.

2.7 Οξειδωτικό στρες

Ως αποτέλεσμα αυτού του μη ζευγαρωμένου ηλεκτρονίου, οι ελεύθερες ρίζες αναζητούν και λαμβάνουν ηλεκτρόνια από άλλα μόρια, τα οποία συχνά προκαλούν βλάβη στο δεύτερο μόριο. Όταν ένα μόριο ελεύθερης ρίζας κάνει αυτό, ονομάζεται "οξείδωση". Ένα μόριο που έχει "κλαπεί" το ηλεκτρόνιό του από μια ελεύθερη ρίζα έχει «οξειδωθεί». Τα μόρια που έχουν οξειδωθεί μετατρέπονται πλέον σε ελεύθερες ρίζες και αναζητούν να αλληλεπιδράσει με ένα άλλο υγιές μόριο, δημιουργώντας έτσι μια φαύλη αλυσιδωτή αντίδραση της κλοπής ηλεκτρονίων στο σώμα. Όταν το σώμα έχει υποστεί υπερβολική οξείδωση ή περισσότερο οξείδωση από ότι μπορεί να καταπολεμηθεί, λέγεται ότι υφίσταται "οξειδωτικό στρες".

Το οξειδωτικό στρες προκύπτει από τη φυσιολογική διαδικασία της οξείδωσης, που οδηγεί στην καταστροφή των κυττάρων. Όταν τα αντιοξειδωτικά συστατικά του οργανισμού είναι σε έλλειψη και δεν μπορούν να δεσμεύσουν όλες τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου τότε υπάρχει οξειδωτικό στρες. Δηλαδή οι

ελεύθερες ρίζες καταλύουν την ικανότητα του σώματος να τις ρυθμίσει και έτσι μεταβάλλουν τα λιπίδια, τις πρωτεΐνες και το DNA και πυροδοτούν μια σειρά ανθρώπινων ασθενειών.

Οι παράγοντες που οφείλονται σε οξειδωτικού στρες πιθανώς είναι το άγχος, η κακή διατροφή, η έλλειψη άσκησης η ατμοσφαιρική ρύπανση και η παχυσαρκία, το οποίο εκτός από πρόωρη γήρανση προκαλεί και έναρξη της αθηρωμάτωσης, καθώς και σοβαρές παθήσεις, όπως καρκίνο, καρδιαγγειακά και άλλα σοβαρά νοσήματα.

Η εφαρμογή εξωτερικής πηγής αντιοξειδωτικών μπορεί να βοηθήσει στην αντιμετώπιση αυτού του οξειδωτικού στρες. Συνθετικά αντιοξειδωτικά όπως το βουτυλιωμένουδροξυτολουόλιο και η βουτυλιωμένηδροξυανισόλη έχουν αναφερθεί ότι είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Έτσι, η αναζήτηση αποτελεσματικών, μη τοξικών φυσικών ενώσεων με αντιοξειδωτική δράση έχει ενταχθεί τα τελευταία χρόνια.

2.8 Διατροφικές πηγές πολυφαινολών

Ο αριθμός των πολυφαινολών σε ένα τρόφιμο μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον τόπο καλλιέργειας του τροφίμου, τον τρόπο εκτροφής και μεταφοράς του, τον βαθμό ωριμότητάς του και τον τρόπο μαγειρέματος ή προετοιμασίας του. Τα φυτικά τρόφιμα όπως τα λαχανικά και τα φρούτα τείνουν να είναι υψηλά σε πολυφαινόλες. Οι πολυφαινόλες δίνουν στα φρούτα, τα μούρα και τα λαχανικά τα ζωντανά χρώματα τους και συμβάλουν στην πικρή γεύση τους. Προστατεύουν τα ίδια τα φρούτα κα λαχανικά από την υπεριώδη ακτινοβολία, την οξειδωτική βλάβη και τις σκληρές κλιματικές συνθήκες. Τις πολυφαινόλες μπορούμε να τις βρούμε στον καφέ το τσάι το κακάο, το ελαιόλαδο, στο κρασί και πιο πολύ στο κόκκινο κρασί, σε διάφορα φρούτα και λαχανικά, σε όσπρια, σε μπαχαρικά και καρυκεύματα αλλά και σε προϊόντα ολικής άλεσης.

2.8.1 Ανάλυση πηγών πολυφαινολών

Κατάλογος τροφίμων πλούσιων σε πολυφαινόλες:

Φρούτα: φράουλες, βατόμουρα, πορτοκάλια, μήλα, σταφύλια, ροδάκινα, χυμοί γκρέιπφρουτ, κεράσια, σμέουρα, μύρτιλα, δαμάσκηνα, βερίκοκα, νεκταρίνια

Λαχανικά : σπανάκι, κρεμμύδια κόκκινα , κόκκινο λάχανο, μαύρες και πράσινες ελιές, κεφαλές αγκινάρας, μπρόκολα, σπαράγγια, καρότα

Δημητριακά: σιτάρι ολικής αλέσεως, σίκαλη και αλεύρι βρώμης

Ξηροί καρποί: σπόροι και όσπρια: κάστανα αμύγδαλα, φουντούκια, καρύδια, λιναρόσπορος, μαύρη σταφίδα, μαύρα φασόλια, Λευκά φασόλια, φάβα, φακές, γίγαντες, ρεβίθια.

Λίπη: παρθένο ελαιόλαδο, σησαμέλαιο, μαύρη σοκολάτα

Ποτά και ροφήματα: πράσινο τσάι, μαύρο τσάι, κόκκινο κρασί, καφές

Μπαχαρικά και καρκεύματα: σκόνη κακάο, ρίγανη, δεντρολίβανο, πιπερόριζα, δυόσμο, θυμάρι, βασιλικός

Παρακάτω αναφέρονται κάποια από τα τρόφιμα που είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και έχουν ευεργετικές ιδιότητες στην υγεία του ανθρώπου:

Φράουλες: Στις φράουλες συναντώνται δύο πολύτιμες αντιοξειδωτικές ουσίες: Η ζεαξανθίνη και η λουτεΐνη. Είναι πλούσιες σε πολυφαινόλες και κυρίως σε ανθοκυανίνες. Σε αυτές οφείλετε το έντονο χρώμα και το χαρακτηριστικό άρωμα του φρούτου. Επίσης έχουν την ικανότητα να αναστέλλουν τη δημιουργία καρκινικών κυττάρων ασκώντας έντονη αντικαρκινική δράση. Οι φράουλες περιέχουν 289.2 mg/100gr σε ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.1 Φράουλες



Βατόμουρα: Τα βατόμουρα έχουν πολλές αντιοξειδωτικές ουσίες. Είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και κυρίως σε ανθοκυανίνες. Στις ανθοκυανίνες οφείλεται το έντονο μοβ χρώμα τους. Ακόμη, τα φρούτα αυτά είναι πλούσια σε φολικό οξύ, όπως επίσης και σε φυτοχημικά (ανθοκυανίνες και φλαβονοειδή), αυξάνοντας την αντιοξειδωτική τους δράση. Τα βατόμουρα βρίσκονται στη 2η θέση της λίστας των πιο αντιοξειδωτικών τροφών. Τα βατόμουρα περιέχουν 569,43 mg/100gr σε ολικές πολυφαινόλες. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε πολυφαινόλες, ο χυμός από βατόμουρα μπορεί να συμβάλει και στην υγεία της καρδιάς. Τέλος οι προανθοκυανιδίνες (PAC) που υπάρχουν στα βατόμουρα μπορούν να σταματήσουν τα E. Coli βακτήρια.

Εικόνα 3.8.1.2 Βατόμουρα

Κεράσια: Τα κεράσια είναι πλούσια σε χρωστικές φλαβονοειδείς ουσίες, που είναι γνωστές ως γλυκοζίτες ανθοκυανινών, όπως η λουτεΐνη, η ζεαξανθίνη και το β-καροτένιο, στις οποίες οφείλουν και το χρώμα τους. Είναι συγκεντρωμένες κυρίως στην φλούδα, και είναι γνωστό ότι έχουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Στις ανθοκυανίνες οφείλουν το έντονο κόκκινο-βαθύ μοβ χρώμα τους. Τα κεράσια περιέχουν 174,9 mg/100gr σε ολικές πολυφαινόλες. Επιπλέον, η λουτεΐνη, η ζεαξανθίνη και το β-καροτένιο, δρουν προστατευτικά σαν περισυλλέκτες των βλαβερών ελευθέρων ριζών που παίζουν αρνητικό ρόλο στην διαδικασία της γήρανσης καθώς και στην διαδικασία ανάπτυξης διαφόρων νοσημάτων, όπως ο καρκίνος

Εικόνα 3.8.1.3 Κεράσια

Μαύρα Φραγκοστάφυλα: Τα μαύρα φραγκοστάφυλα είναι πλούσια σε πολυφαινόλες. Οι καρποί του έχουν επίσης υψηλή περιεκτικότητα σε τανίνες και σε ανθοκυανίνες οι οποίες είναι αντιοξειδωτικές ουσίες. Ο καρπός του φραγκοστάφυλου επίσης περιέχει διάφορες ουσίες όπως είναι τα φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες στα οποία οφείλει το έντονο χρώμα και τα αρώματα του. Οι πολυφαινόλες είναι φυτικές ουσίες γνωστές για την αντιοξειδωτική τους δράση, καθώς έχουν την ιδιότητα να συλλαμβάνουν τις ελεύθερες ρίζες που βλάπτουν τους ιστούς του σώματος. Η κατανάλωση του καρπού εμποδίζει το σχηματισμό τοξικών ουσιών στο σώμα, που προκαλούν γονιδιακές μεταλλάξεις, που οδηγούν σε καρκίνο. Το μαύρο φραγκοστάφυλο περιέχει 820,64 mg/100gr σε ολικές πολυφαινόλες

Εικόνα 3.8.1.4 Μαύρα Φραγκοστάφυλα

Δαμάσκηνα: Είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και φλαβονοειδή όπως η λουτεΐνη, η κρυπτοξανθίνη και η ζεαξανθίνη, οι οποίες δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες συμβάλλοντας στην αντιγήρανση των κυττάρων. Ειδικά η ζεαξανθίνη που ανήκει στα καροτενοειδή απορροφάται από την ωχρά κηλίδα του αμφιβληστροειδούς και συνεισφέρει στην καλή λειτουργία της όρασης. Οι πολυφαινόλες που περιέχουν είναι πολλές, περιέχουν 1195 mg/100gr ολικές πολυφαινόλες

Εικόνα 3.8.1.5 Δαμάσκηνα

Σμέουρα: Τα κόκκινα σμέουρα (raspberries) είναι πλούσια πηγή ελλαγιτανινών (όπως είναι το ελλαγικό οξύ) και ανθοκυανινών και οι ερευνητές πιστεύουν ότι μειώνουν τον κίνδυνο καρδιοπάθειας. Οι ελλαγιτανίνες είναι πολυφαινόλες γνωστές για την αναστολή της δραστηριότητας ενός ενζύμου που ονομάζεται άλφα-αμυλάση και είναι υπεύθυνο για τη διάσπαση της αμυλόζης (ενός είδους αμύλου) σε απλά σάκχαρα. Οι ανθοκυανίνες είναι υπεύθυνες για το κόκκινο χρώμα στα σμέουρα. Τα σμέουρα περιέχουν 154,65 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.6 Σμέουρα

Μύρτιλα: Τα μύρτιλα εκτός από την υψηλή περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικές ουσίες, οφείλουν το έντονο χρώμα τους στις ανθοκυανίνες που έχουν ισχυρή αντικαρκινική δράση. Τα μύρτιλα, επειδή είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, εκτός των άλλων έχουν αντικί και αντιοξειδωτική επίδραση. Οι ευεργετικές τους ιδιότητες θεωρείται ότι οφείλονται στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες συγκεκριμένα περιέχουν 471,55 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.7 Μύρτιλα

Ροδάκινα: Οι κύριες πολυφαινόλες που βρίσκονται στα ροδάκινα είναι η λευκοανθοκυανίνη, το χλωρογενικό οξύ, οι κατεχίνες και οι φλαβόνες. Η συνολική φαινολική συγκέντρωση παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή όταν σκληραίνει το κουκούτσι και μειώνεται καθώς ο καρπός αυξάνει και ωριμάζει, ενώ στο σύνολο της είναι αυξημένη. Αξίζει στο σημείο αυτό να 30 σημειωθεί, ότι δε έχει διαπιστωθεί σημαντική διαφορά ανάμεσα στις συνολικές πολυφαινόλες που υπάρχουν στα ροδάκινα που ωρίμασαν κατά τη συντήρηση. Τα ροδάκινα περιέχουν 279,08 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες. Οι πολυφαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα του ροδάκινου είναι υπεύθυνες για την αναστολή της μετάστασης του καρκίνου του μαστού.

Εικόνα 3.8.1.8 Ροδάκινα

Μήλα: Η φλούδα του μήλου περιέχει το μισό περιεχόμενο των φυτικών ινών και πολλές από τις πολυφαινόλες. Τα μήλα περιέχουν προκυανιδίνες. Οι προκυανιδίνες είναι χημικές ουσίες που ανήκουν στην ομάδα των πολυφαινολών, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να αποτρέπουν την ανάπτυξη κυττάρων του καρκίνου παχέος εντέρου. Επίσης μία από τις πολυφαινόλες που βρίσκονται στα μήλα είναι τα φλαβονοειδή που ονομάζεται επικατεχίνη, η οποία μπορεί να μειώσει την αρτηριακή πίεση. Τα μήλα περιέχουν 200,96 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.9 Μήλα

Κόκκινο Λάχανο: Είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και κυρίως σε ανθοκυανίνες. Σε αυτές οφείλετε το έντονο μοβ χρώμα στα κόκκινα λάχανα. Λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας του σε πολυφαινόλες κατατάσσεται στα κορυφαία λαχανικά που είναι πλούσια σε αντιοξειδωτικά. Για παράδειγμα το μισό φλιτζάνι κόκκινο λάχανο παρέχει περίπου 30 mg πολυφαινόλες (ανθοκυανίνες) με αντιφλεγμονώδεις δράσεις. Το κόκκινο λάχανο περιέχει 451,03 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.9 Κόκκινο Λάχανο

Καρύδια: Τα καρύδια περιέχουν τα πιο πολλά και ισχυρά αντιοξειδωτικά σε σχέση με τους υπόλοιπους ξηρούς καρπούς και το γεγονός ότι καταναλώνονται άψητα τους δίνει μεγάλη αξία, αφού με το ψήσιμο τα αντιοξειδωτικά μιας τροφής μειώνονται ως προς την ποιότητά τους. Τα καρύδια πιο συγκεκριμένα περιέχουν 1574,82 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.10 Καρύδια

Λιναρόσπορος: Ο λιναρόσπορος έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, ακόμη και από κάποια φρούτα και λαχανικά. Τα αντιοξειδωτικά οφέλη του λιναρόσπορου συνδέονται με την πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων και αλλά και με την ινσουλίνη, έχει πολύ χαμηλότερο γλυκαιμικό δείκτη όταν προστεθεί στο αλεύρι ψωμιού σε σύγκριση με εκείνο που δεν περιέχει λιναρόσπορο. Ο λιναρόσπορος περιέχει 949,70 mg/100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.11 Λιναρόσπορος

Μαύρη Σταφίδα: Είναι πολύ καλή πηγή αντιοξειδωτικών πολυφαινολικών συστατικών. Περιέχει флаβονοειδή που είναι υπεύθυνα για το άρωμα της σταφίδας. Οι πολυφαινόλες έχουν αντιοξειδωτική δράση, αυτό βοηθάει στην προστασία της οξείδωσης της LDL χοληστερόλη, στην ελάττωση της χοληστερόλης που εναποτίθεται στους ιστούς, στη μείωση της αθηρωματικής πλάκας στα αγγεία και έτσι και τον κίνδυνο καρδιοπαθειών. Οι σταφίδες περιέχουν ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό ολικών πολυφαινολών 1065,0 mg / 100 gr

Εικόνα 3.8.1.12 Μαύρες Σταφίδες



Μαύρα Φασόλια: Τα φασόλια έχουν μεγάλη θρεπτική αξία. Τα μαύρα φασόλια είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, αλλά και φυτικές ίνες, οι οποίες συμβάλλουν στη μείωση της χοληστερόλης και τη σταθεροποίηση των επιπέδων σακχάρου στο αίμα, ενώ παράλληλα βοηθούν την πέψη. Τα флаβονοειδή που βρίσκονται στη φλούδα των μαύρων φασολιών, βοηθούν στη προστασία του οργανισμού από τον καρκίνο αλλά και την εμφάνιση καρδιακών νοσημάτων. Τα μαύρα φασόλια λόγω της αυξημένης σύστασης τους σε πολυφαινόλες, περιέχει 4845,8 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.13 Μαύρα Φασόλια



Φακές: Ειδικότερα, πρόκειται για το όσπριο με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, που ενισχύουν την αντιοξειδωτική ικανότητα του οργανισμού, προστατεύοντάς τον από την επιβλαβή δράση των ελευθέρων ριζών και μειώνοντας τον κίνδυνο εμφάνισης διαφόρων χρόνιων νοσημάτων. Οι φακές είναι πλούσιες σε πολυφαινόλες, περιέχουν 3697,30 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.14 Φακές

Καφές: Ο καφές είναι ένα από τα πλουσιότερα ροφήματα σε αντιοξειδωτικά. Αυτό πιθανά να οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητα του καφέ σε πολυφαινόλες. Η πληθώρα των αντιοξειδωτικών ουσιών επίσης, στον καφέ φαίνεται ότι εμποδίζει τις ελεύθερες ρίζες να προκαλούν καταστροφή των κυττάρων. Όσον αφορά το θέμα των καρδιοπαθειών τα δεδομένα είναι αρκετά διφορούμενα. Ερευνητές από την Ιαπωνία βρήκαν ότι μια κούπα στιγμιαίου καφέ παρέχει περίπου 266,7 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.15 Καφές

Πράσινο Τσάι: Το πράσινο τσάι είναι το πιο πλούσιο σε πολυφαινολικές ενώσεις, όπως η επικατεχίνη, η γαλλική επικατεχίνη, η επιγκαλοκατεχίνη και η γαλλική επιγκαλοκατεχίνη (EGCG). Οι θετικές επιδράσεις του τσαγιού στην υγεία οφείλονται κυρίως στην υψηλή περιεκτικότητά του σε αντιοξειδωτικά. Το τσάι είναι ένα από τα λίγα τρόφιμα που έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, 36% στα φρέσκα φύλλα του φυτού. Οι κυρίαρχες πολυφαινόλες του τσαγιού είναι τα φλαβονοειδή. Τα φλαβονοειδή φαίνεται ότι είναι «υπεύθυνα» για πολλά από τα οφέλη του τσαγιού, λόγω των μοναδικών βιολογικών τους ιδιοτήτων. Το πράσινο τσάι περιέχει 61,86mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.16 Πράσινο Τσάι

Μαύρο τσάι: Φλαβονοειδή υπάρχουν σε όλα τα είδη τσαγιού, αλλά λόγω της διαφορετικής ζύμωσης στην οποία υπόκεινται, το μαύρο και το πράσινο τσάι περιέχουν διαφορετικά είδη φλαβονοειδών. Συγκεκριμένα, το μαύρο τσάι έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σύνθετα φλαβονοειδή, όπως η θειορουβική και η θειοφλαβίνη, ενώ στο πράσινο τσάι περιέχονται 32 κυρίως απλά φλαβονοειδή, όπως οι κατεχίνες. Το μαύρο τσάι περιέχει 104,48 mg/ gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.17 Μαύρο Τσάι

Μαύρη Σοκολάτα: Η μαύρη σοκολάτα έχει αντιοξειδωτική δράση που ξεπερνάει ακόμα και κάποια φρούτα και λαχανικά. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα του, τόσο υψηλότερη η αντιοξειδωτική του αξία. Η μαύρη σοκολάτα περιέχει 1859,88 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες. Έχει έντονη αντιοξειδωτική δράση, η ανάμειξή της με γάλα καταστρέφει την αντιοξειδωτική της δράση

Εικόνα 3.8.1.18 Μαύρη Σοκολάτα

Σκόνη Κακάο: Το κακάο περιέχει πολυφαινόλες και έχουν αποδειχθεί ότι αναστέλλουν την πέψη. Δράσεις των πολυφαινολών του κακάο μπορεί να έχει επιπτώσεις στην υγεία του καρδιαγγειακού συστήματος. Το κακάο είναι από τις πλουσιότερες πηγές πολυφαινολών και αυτό φαίνεται στη σύσταση του σε ολικές πολυφαινόλες. Το κακάο περιέχει 5624,23 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.19 Σκόνη Κακάο



Ρίγανη: Είναι μια πλούσια πηγή πολυφαινολών που έχει βιοδραστικές ιδιότητες όπως το αντιφλεγμονώδες δυναμικό. Οι φαινολικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν ήταν η απιγενίνη-7- γλυκοσίδη, η σκουτελαρελίνη, η λουτεολίνη, η λουτεολίνη-7-γλυκοσίδη, η φλοριδίνη και το χλωρογενικό οξύ. Η ρίγανη περιέχει 3117 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες.

Εικόνα 3.8.1.20 Ρίγανη



Δυόσμος: Όπως και τα άλλα αρωματικά έτσι και ο δυόσμος είναι πλούσια σε πολυφαινόλες. Τα φύλλα του δυόσμου περιέχουν αρκετές σημαντικές ενώσεις και αντιοξειδωτικά και κυρίως το λιμονένιο και την L-καρβόνη, μαζί με διάφορα άλλα φλαβονοειδή και κάποια ποσότητα μενθόλης . Ο δυόσμος έχει μεγάλη σύσταση σε ολικές πολυφαινόλες, πιο συγκεκριμένα περιέχει 6575 mg / 100 gr ολικές πολυφαινόλες. .

Εικόνα 3.8.1.21 Δυόσμος



Ελαιόλαδο: στο ελαιόλαδο έχουν βρεθεί περισσότερες από 20 φαινόλες. Χαρακτηριστικές είναι Υδρόξυτυροσόλη, Τυροσόλη, Βανιλικό οξύ, Καφεϊκό οξύ, Φερουλικό οξύ, Βανιλίνη, ρ-κουμαρικό οξύ, ο-κουμαρικό οξύ, Ελαιασίνη, Ελευροπαΐνη και διάφορες αγλυκόνες της, λιγκτροσίδη και διάφορες αγλυκόνες της, ελαιοκανθάλη, κινναμικό οξύ, λουτεολίνη. Οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου προστατεύουν το λάδι από το τάγγισμα (από το οξυγόνο, τον αέρα, την ηλιακή ακτινοβολία. Το ελαιόλαδο με υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες έχει μεγάλο βαθμό προστασίας, αντοχής στον χρόνο, ενώ ταυτόχρονα η κατανάλωσή του προστατεύει τα ανθρώπινα κύτταρα από το οξειδωτικό stress. Το ελαιόλαδο περιέχει 20,67mg/100gr πολυφαινόλες

Εικόνα 3.8.1.22 Ελαιόλαδο



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ

3.1 Εισαγωγή

Ο τομέας της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιόλαδου είναι ένας σημαντικός γεωργικός τομέας στην Ευρώπη. Είναι χαρακτηριστικό ότι πάνω από το 82% του ελαιόλαδου παράγεται από μικρές, οικογενειακές επιχειρήσεις στην περιοχή της Ευρωπαϊκής Μεσογείου και αντιστοιχεί σε 2.282.650 τόνους ελαιόλαδου (περίοδος 2003/2004). Περισσότεροι από 12.000.000 τόνοι ελιάς καλλιεργούνται ετησίως στα κράτη μέλη της ΕΕ, εκ των οποίων περισσότεροι από 2.000.000 τόνοι ελαιόλαδου παράγονται σε περίπου 12.000

ελαιοτριβεία. Η συντριπτική πλειοψηφία των φρούτων (-92%) επεξεργάζεται για την παραγωγή ελαιόλαδου, με μόνο το 8% για επιτραπέζια χρήση.

Στην περίπτωση της επιτραπέζιας ελιάς, η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι και πάλι ο μεγαλύτερος παραγωγός διεθνώς (40-45%), με ποσότητες κατά την τελευταία παραγωγική περίοδο μεταξύ 500.000 και 600.000 τόνων, επί συνόλου παγκόσμιας συνολικής παραγωγής 1.300.000 τόνων. Βάσει των ποσοτήτων που παράγονται και επεξεργάζονται, προκύπτει ότι η βιομηχανία της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιόλαδου είναι υψηλής σημασίας για την οικονομία της Ε.Ε. Αποτελεί κύριο τομέα εργασίας στην βιομηχανία τροφίμων της ΕΕ και προσφέρει εργασία σε 800.000 άτομα εντός της Ε.Ε. Ποσοστό 90% περίπου των μεταποιητικών μονάδων του κλάδου ανήκει στην κατηγορία των μικρο-μεσαίων επιχειρήσεων.

Οι περιοχές στην Ευρώπη όπου καλλιεργούνται ελαιόδεντρα έχουν διπλασιαστεί από το 1980 μέχρι σήμερα και ανέρχονται σε 4.000.000 εκτάρια περίπου. Ο ελαιοκομικός κλάδος είναι ο δεύτερος σημαντικότερος αγρο-διατροφικός κλάδος στην Ε.Ε, με μέσο ετήσιο ποσοστό αύξησης μεγαλύτερο από 4%. Το ποσοστό κατανάλωσης αυξήθηκε επίσης και αποτελεί σημαντικό μέρος της καθημερινής διατροφής, όχι μόνο στις παραδοσιακές μεσογειακές χώρες, αλλά και στη βόρεια Ευρώπη. Η κατανάλωση αυξήθηκε τα 4 τελευταία έτη πάνω από 35% στην Ευρώπη, και πάνω από 15% στις ΗΠΑ.

3.2 Ποσότητες Αποβλήτων

Ετησίως, τα απόβλητα της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου ανέρχονται σε 30 εκατομμύρια τν, εκ των οποίων το 60% είναι υγρά και το 40% στερεά απόβλητα. Η Ισπανία το 2002 παρήγαγε 4.303.700 τόνους ελαιοκάρπου, ο συνολικός όγκος αποβλήτων ανήλθε σε 3,5 εκατομμύρια τόνους (-80% της παραγωγής), από τους οποίους 2,1 εκατομμύρια τόνοι ήταν υγρά απόβλητα και 1,4 εκατομμύρια στερεά απόβλητα. Αναλογικά, μόνο ένας στους 10 ελαιοκαρπούς καταναλώνεται ως επιτραπέζια ελιά, ενώ το μεγαλύτερο μέρος επεξεργάζεται για παραγωγή ελαιόλαδου.

Η αύξηση της παραγωγής ελαιοκάρπου συμβαδίζει με την αύξηση του όγκου των αποβλήτων και των υποπροϊόντων, προκαλώντας σημαντική υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Ο όγκος και το είδος των αποβλήτων και των υποπροϊόντων εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής, ο οποίος είναι διαφορετικός στην περίπτωση της επιτραπέζιας ελιάς (8% των καλλιεργούμενων ελαιόδεντρων) και του ελαιόλαδου (92% των καλλιεργούμενων ελαιόδεντρων). Οι ποσότητες και η σύνθεση των αποβλήτων ποικίλλουν αρκετά και επηρεάζονται από τους ακόλουθους παράγοντες

- Είδος επεξεργασίας
- Ποικιλία καρπών
- Μέγεθος καλλιεργούμενης έκτασης
- Χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων
- Χρόνο συγκομιδής και στάδιο ωριμότητας
- Κλίμα και καιρικές συνθήκες

Στις περιοχές επεξεργασίας της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιολάδου, τα απόβλητα που προέρχονται από τη βιομηχανία αντιπροσωπεύουν σχεδόν τα $\frac{3}{4}$ της συνολικής παραγωγής αποβλήτων. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες νερού που είναι απαραίτητες στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του καρπού, καθώς επίσης και για την πλύση του εξοπλισμού της μονάδας, ο οποίος πλένεται μέχρι 3 φορές ημερησίως. (Mulinacci et al., 2001).

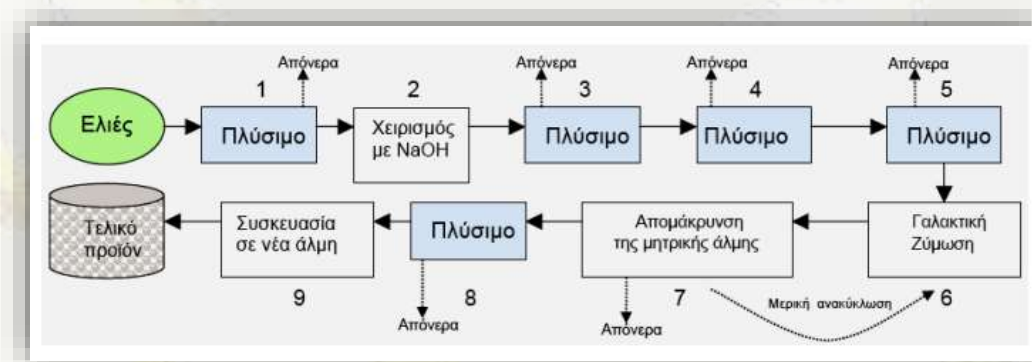
Τα απόβλητα περιέχουν στερεά και υγρά συστατικά. Η αναλογία μεταξύ ελαίου, ύδατος και στερεών συστατικών εξαρτάται κυρίως από την πρώτη ύλη, την τεχνολογία επεξεργασίας και τον τύπο του τελικού προϊόντος. Το στάδιο ωριμότητας επηρεάζει τη σύνθεση του προϊόντος και των αποβλήτων. Ένας καρπός με μέσο βάρος 8,4 g περιέχει νερό, 0,57 g έλαιο, 0,47 g υδατάνθρακες, 0,2 g φυτικές ίνες, 0,08 g πρωτεΐνες, 0,083 g ανόργανα άλατα και 0,03 g βιταμίνες. Η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται με την ωρίμανση (από πράσινη σε μαύρη ελιά) μέχρι 2 g δεν αυξάνεται η περιεκτικότητα του ελαίου (Mulinacci et al, 2001). Το νερό του αλεσμένου ελαιόκαρπου περιέχει ανόργανα συστατικά, όπως άζωτο, σίδηρο, κάλιο και επίσης οργανικά συστατικά όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, πηκτίνη και πολυφαινόλες. Όλα αυτά τα συστατικά αυξάνουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων και οι απλές εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού δεν είναι σε θέση να απομακρύνουν τα ρυπογόνα αυτά συστατικά από τα υγρά απόβλητα.

Τιμές COD 80-200 g/L και BODs 50-100 g/L δεν είναι σπάνιες σε υγρά απόβλητα από την επεξεργασία του ελαιόκαρπου. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε μια μέση μονάδα βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων οι τιμές COD και BOD κυμαίνονται μεταξύ 400 και 800 mg/L. Επιπλέον, το κύριο φορτίο των αποβλήτων από την επεξεργασία του ελαιόκαρπου συγκεντρώνεται σε μια μικρή χρονική περίοδο κατά τη διάρκεια του έτους (από Νοέμβριο μέχρι Φεβρουάριο).

3.3 Σύσταση παραγόμενων αποβλήτων από επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς ισπανικής μεθόδου

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς, κοινό σημείο των οποίων είναι το τελικό στάδιο της διαδικασίας που περιλαμβάνει τη ζύμωση, οι οποίες αναλύθηκαν διεξοδικά στις προηγούμενες παραγράφους. Η συνηθέστερη μέθοδος, όπως αυτή περιγράφηκε διεξοδικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, για την παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, είναι η ισπανική μέθοδος, η οποία παρουσιάζεται διαγραμματικά στο σχήμα 2.1

Σχήμα 2.1 Διάγραμμα ροής πράσινου ελαιόκαρπου με την ισπανική μέθοδο



Από τα συνολικά εννέα στάδια της επεξεργασίας του καρπού, τα πέντε αφορούν πλύσιμο και τη δημιουργία υγρών αποβλήτων. Απαραίτητα είναι αρχικά τρία πλυσίματα μετά την επεξεργασία με το καυστικό νάτριο (6-10 ώρες), έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του αλκάλειου από τη σάρκα του καρπού. Το καυστικό νάτριο υδρολύει την ελαιουρωπαίνη, σε υδροξυτυροσόλη και γλυκοζίτη του ελενολικού οξέως. Το καυστικό νάτριο ξεπικρίζει τις ελιές και η ζύμωση διασφαλίζει τη διάχυση της υδροξυτυροσόλης και του ελενολικού οξέως από τη σάρκα του καρπού, στο υγρό μέσο της ζύμωσης (άλμη). Η ζύμωση είναι ανάλογη με εκείνη άλλων λαχανικών (πχ. αγγούρι) και οφείλεται σε γαλακτικά βακτήρια (*Lactobacillus plantarum* και *Lactobacillus pentosus*). Η συνολική διάρκεια ζύμωσης κυμαίνεται από 100 έως 200 ημέρες.

Η τυπική σύσταση των υγρών αποβλήτων των μεταποιητικών μονάδων επιτραπέζιας ελιάς, παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1. Εντούτοις, η σύνθεση των χαρακτηριστικών μπορεί να παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, τη μέθοδο συγκομιδής, κλπ. Για την επεξεργασία 1 kg επιτραπέζιων ελιών απαιτούνται περίπου 1,2 λίτρα νερού. Η ετήσια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς στην ΕΕ αντιστοιχεί σε ποσό μεγαλύτερο των 750.000 τόνων υγρών αποβλήτων, που πρέπει να επεξεργαστούν πριν διατεθούν σε κάποιον αποδέκτη.

Πίνακας 2.1 Κύρια Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων από τις επιτραπέζιες ελιές

Χαρακτηριστικό	NaOH & Νερό Πλύσης	Άλμη
pH	9 – 13	4
NaOH (g/L)	1,1 – 1,5	-
NaCl (g/L)	-	6 – 10
Ελεύθερη οξύτητα (g γαλακτικού οξέος/ L)	-	6 – 15
Πολυφαινόλες (g tannic acid/L)	4,1 – 6,3	5 – 7
COD (g O ₂ /L)	23 – 28	10 – 20
BOD (g O ₂ /L)	15 – 25	9 – 15
Διαλυτά οργανικά στερεά (g/L)	30 - 40	10 – 20

Πίνακας 2.2 Ποσότητες υγρών αποβλήτων ανάλογα με είδος ελαιόκαρπου (L/kg καρπού)

<u>Είδος ελαιόκαρπου</u>	<u>Ποσότητα (L/kg καρπού)</u>
Ισπανικού τύπου (Πράσινες Ελιές)	1,3 – 3,0
Ανεπεξέργαστες πράσινες και χρώματος στροφής ελιάς	0,5
Πράσινες Ωριμες (Τύπου Καλιφόρνιας)	1,0 – 3,0
Μαύρες Ωριμες (Τύπου Καλιφόρνιας)	1,5 – 6,0
Φυσικές Μαύρες Ελιές	0,5

3.4 Διαχείριση αποβλήτων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς

Τα υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες επιτραπέζιων ελιών, αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στις νότιες μεσογειακές χώρες, όπως η Πορτογαλία, η Ισπανία και η Ελλάδα. Τα εν λόγω απόβλητα, χαρακτηρίζονται από εποχιακές αιχμές. Αν και η διάρκεια εργασιών, για τη συλλογή και τη επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών περιορίζεται σε 2 έως 3 μήνες, εντούτοις τα παραγόμενα υγρά απόβλητα, παρουσιάζουν πολύ υψηλό οργανικό φορτίο (COD, BOD και T) και υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων, οι οποίες είναι γνωστό ότι προκαλούν τοξικά προβλήματα σε ζώντες οργανισμούς, Επιπλέον, τα στάδια προεργασίας και επεξεργασίας για την παρασκευή των επιτραπέζιων ελιών, χρησιμοποιούν και καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού για το πλύσιμο των ελαιόκαρπων , την εκπίκρυνση, την πλύση και τη ζύμωση .

Στις μεσογειακές χώρες , τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας επιτραπέζιων ελιών, απορρίπτονται συνήθως μη επεξεργασμένα σε ποτάμια, μικρά ρέματα ή απευθείας στη θάλασσα. Στις καλύτερες περιπτώσεις, μεταφέρονται σε λίμνες εξάτμισης, όπου γρήγορα εμφανίζονται αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες οδηγούν σε οχλήσεις, όπως άσχημες οσμές και ανάπτυξη εντόμων, ενώ παράλληλα ελλοχεύει ο κίνδυνος της μόλυνσης των επιφανειακών ή/και υπόγειων υδάτων (Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., & Garcia, J. (2000)

Ο ακόλουθος πίνακας αντιπροσωπεύει και συνοψίζει τα αποτελέσματα ερευνών για τον τρόπο διαχείρισης των αποβλήτων που παράγονται κατά την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς, αλλά και τις τεχνολογίες και τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται αυτή την περίοδο στην Ελλάδα, στην Ισπανία και την Ιταλία, για την επεξεργασία.

Πίνακας 2.3 Τεχνολογίες για την επεξεργασία, διάθεση και εκμετάλλευση των διαλυμάτων άλμης και NaOH

<u>Τεχνολογία</u>	<u>Χώρες</u>		
	<u>Ελλάδα</u>	<u>Ιταλία</u>	<u>Ισπανία</u>

Απευθείας διάθεση στη θάλασσα, τα ποτάμια κλπ.	Τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας βρώσιμης ελιάς, διατίθενται με αυτό τον τρόπο	-	-
Επεξεργασία σε κατάλληλες εγκαταστάσεις	-	Το 80% των αποβλήτων της βιομηχανίας βρώσιμης ελιάς, επεξεργάζεται με αυτό τον τρόπο	-
Εξάτμιση του ύδατος	-		Μέρος των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας βρώσιμης ελιάς, υποβάλλεται σε εξάτμιση του ύδατος μέχρι να ληφθεί ένα στερεό υπόλειμμα, ενώ ο ατμός συμπυκνώνεται και επαναχρησιμοποιείται
Επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος NaOH	-	Γίνεται σε μικρή κλίμακα	Ένα μεγάλο μέρος του NaOH επαναχρησιμοποιείται σε διαδοχικές επεξεργασίες

Από τα απόβλητα που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών και του ελαιολάδου, οι φαινολικές και οργανικές ουσίες, που είναι υπεύθυνες για τις υψηλές τιμές BOD, και COD, θεωρούνται οι πιο προβληματικές κατά την επεξεργασία. Τα υγρά απόβλητα έχουν υψηλό οργανικό περιεχόμενο και θα υπέθετε κανείς ότι είναι πλήρως βιο-διασπούμενα, όμως μερικά συστατικά όπως οι πολυφαινόλες και τα λιπίδια αποσυντίθενται με βραδύτερο ρυθμό από άλλους τύπους αποβλήτων, πχ από την επεξεργασία ζάχαρης. Η αποδοτική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτεί γρήγορη και πλήρη βιοδιάσπαση των ρύπων με οικονομική λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας. Η μεγάλη ποικιλομορφία των συστατικών απαιτεί διαφορετικές τεχνολογίες και μεθόδους για την εξάλειψη ή την ελαχιστοποίηση των δυσμενών επιδράσεων στο περιβάλλον.

3.5 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.

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.

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.

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.
- **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.
- **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 διαφόρων φυτών και λουλουδιών.
- **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.

3.8 Μεθόδους και τεχνολογίες επεξεργασίας

Παρόλο που τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων έχουν μελετηθεί εκτενώς και έχουν προταθεί πολλές εφαρμόσιμες μέθοδοι επεξεργασίας, (Piperidou et al., 2000, Sayadi et al., 1992) εντούτοις η επεξεργασία αποβλήτων επιτραπέζιας ελιάς αποτελεί σχετικά σύγχρονο ερευνητικό ζήτημα (Beltran-Heredia et al., 2000 & Ruiz Rodríguez, S. Rivas et al., 2010), με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες μελέτες και οι μεθοδολογίες που εφαρμόζονται να είναι ακόμα σε περιορισμένη κλίμακα. Οι περισσότερες μεθοδολογίες μάλιστα από αυτές, στηρίζονται στις γενικές αρχές της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι βιολογικές (αερόβια και αναερόβια επεξεργασία), οι φυσικοχημικές (οξειδωση) και οι μηχανικές (διήθηση) είναι από τις κυριότερες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και χρησιμοποιούνται ευρύτερα για την επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων.

Διάφορες μεθοδολογίες έχουν προταθεί για τη διαχείριση των αποβλήτων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς, παρόλο που δεν είναι όλες εφαρμόσιμες στις πράσινες ελιές, καθώς το στάδιο της εκκρίνισης, οδηγεί στην παραγωγή υγρών αποβλήτων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (αλκαλικό pH και υψηλότερο φαινολικό φορτίο). Ερευνητές έχουν προτείνει αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές κατεργασίες (Aggelis et al., 2001, Soler Rivas et al., 2000) επεξεργασίες προχωρημένης οξειδωσης, που περιλαμβάνουν οζονοποίηση, υπερϊώδη ακτινοβολία και συστήματα Fenton και photo-Fenton, (Beltran et al., 2001) υπερδιήθηση, (Brenes et al., 1990) ή συνδυασμένες βιολογικές και χημικές επεξεργασίες, (Beltran-Heredia et al., 2000, Rivas et al., 2001, Benitez et al., 2005, Kotsou et al., 2004) με ποικίλους βαθμούς επιτυχίας.

Έχουν ερευνηθεί αρκετές βιολογικές μέθοδοι, όπως η αναερόβια χώνευση (Tsonis & Grigoropoulos, 1988), η συνδυασμένη αναερόβια χώνευση με οζονοποίηση (Andreozzi et al, 1998), καθώς και η αναερόβια συγχώνευση αποβλήτων ελαιοτριβείων με άλλα αγρο-βιομηχανικά υγρά απόβλητα. (Gavala et al., 1996, 1999, Angelidaki & Ahring, 1997). Η μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, σημαίνει αποτελεσματικότητα μεταξύ 65 και 95% (Tsonis, 1988).

Σε προηγούμενες εργασίες (Kopsidas (1992)), έχει παρουσιαστεί μια λεπτομερής περιγραφή, του περιεχομένου των διαφορετικών υγρών αποβλήτων που παράγονται σε αυτά τα στάδια, τόσο για τις πράσινες όσο και για τις μαύρες ελιές. Μεταξύ αυτών των τύπων ελιών, η προετοιμασία της πράσινης ποικιλίας μπορεί να παράγει μέχρι και 7,5m³ υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελιάς. Από την άλλη, τα υγρά απόβλητα από το στάδιο εκπίκρυνσης, παρουσιάζουν υψηλότερο COD και BOD, φθάνοντας σε μερικές περιπτώσεις σε τιμές μέχρι και 40 και 20g, αντίστοιχα. Ένα άλλο σημαντικό σημείο που πρέπει να ληφθεί υπόψη, είναι η υψηλή περιεκτικότητα πολυφαινόλων αυτών των υγρών αποβλήτων με συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι και 6 g/L. Τα περισσότερα υγρά απόβλητα που παράγονται σε αυτές τους διαδικασίες απορρίπτονται χωρίς επεξεργασία σε υδάτινους αποδέκτες, ή παραμένουν σε λίμνες σταθεροποίησης για το υπόλοιπο του έτους με φυσικά επακόλουθα τους τις άσχημες και δυσάρεστες μυρωδιές αλλά και τον πιθανό κίνδυνο για το περιβάλλοντα χώρο.

Με βάση τα παραπάνω, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων επιτραπέζιων ελιών, κρίνεται ιδιαίτερα απαραίτητη. Στην πραγματικότητα, διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας έχουν ήδη μελετηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα, με στόχο τη μείωση του επιπέδου των μολυσματικών παραγώγων τους ή την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων. Έτσι, η καθίζηση, η προσρόφηση σε ενεργοποιημένο άνθρακα οι ρητίνες ιοντικής ανταλλαγής και η υπερ-διήθηση έχουν δοκιμαστεί κυρίως σε υγρά απόβλητα του σταδίου της ζύμωσης των επιτραπέζιων ελιών., (Brenes and Garrido, 1988, Garrido., 1992).

Η υγρή οξείδωση έχει χρησιμοποιηθεί επίσης, επιτρέποντας τη μείωση κατά 99% της περιεκτικότητας των πολυφαινόλων, στα υγρά απόβλητα εκπίκρυνσης, εφόσον τα νερά διατηρούνται σε ένα υψηλό pH, αλλά τα επίπεδα TC παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα.. Σε μια άλλη ενδιαφέρουσα μελέτη, Kopsidas (1990) έχουν δοθεί μερικές λύσεις στη διαχείριση των υγρών αποβλήτων της ελληνικής βιομηχανίας επιτραπέζιων ελιών. Όλες αυτές οι τεχνολογίες, εντούτοις οδηγούν σε περιορισμένα επίπεδα απορρύπανσης.

Η χημική οξείδωση που χρησιμοποιεί όζον, ή οι προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης βασισμένες στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου (δηλαδή από το συνδυασμό όζοντος και υπεροξειδίου υδρογόνου ή υπερϊώδους ακτινοβολίας), είναι ένας άλλος πιθανός τρόπος να μειωθεί η περιεκτικότητα σε COD και πολυφαινόλες και, επιπλέον, να βελτιωθεί η ικανότητα βιο-αποσύνθεσης των υγρών αποβλήτων επιτραπέζιων ελιών, όπως έχει αποδειχθεί σε άλλες περιπτώσεις. (Narkis and Schneider-Rotel, 1980). Το όζον μπορεί να είναι ένα κατάλληλο χημικό οξειδωτικό των υγρών αποβλήτων εκπίκρυνσης επιτραπέζιων ελιών, λόγω της παρουσίας πολυφαινόλων και του πολύ υψηλού pH αυτών των αποβλήτων.

Κατά συνέπεια, οι προηγούμενες ενώσεις αντιδρούν πολύ γρήγορα με το όζον μέσω της αρωματικής αντικατάστασης ή/και των διπολικών αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης, (Langlais et al , 1991) των οποίων οι σταθερές είναι υψηλότερες από $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ σε $\text{pH}=12$. (Hoigne and Bader, 1983). Μια παρόμοια εικόνα παρουσιάζεται όταν οι ρίζες υδροξυλίου, που παράγονται από τις προχωρημένες χημικές διαδικασίες οξειδωσης , είναι τα κύρια οξειδωτικά αντιδραστήρια. (Buxton et al., 1988). Τα αποτελέσματα της χημικής οξειδωσης αυτών των τύπων έχουν ήδη παρατηρηθεί, τόσο σε πειραματικές εγκαταστάσεις, όσο και σε πραγματική κλίμακα, σε διαφορετικά υγρά απόβλητα (Eckenfelder, 1992, Tanaka et al , 1992, Oeller et al., 1997).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι βιολογικές διεργασίες εμπεριέχουν ανάμεικτους μικροβιολογικούς πληθυσμούς, προσαρμοσμένους στα δημοτικά λύματα ή σε αναερόβιους χωνευτήρες, με περιορισμένη ικανότητα βιολογικής αποδόμησης πολυφαινολών. Οι φαινολικές ενώσεις είναι γνωστό ότι είναι τοξικές στις διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας (Caturla et al, 1988) και η παρουσία τους περιορίζει την ικανότητα βιοαποσύνθεσης πολλών υγρών αποβλήτων φυσικής προέλευσης, όπως τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς, τα απόβλητα ελαιοτριβείων και οι μελάσσες.

3.9 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 Προεδρικό Διάταγμα που εκδόθηκε προς συμμόρφωση με την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998. Σύμφωνα με αυτό, η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στο νερό είναι 0.5 mg/L . Επίσης, σε αυτήν την οδηγία ορίζονται οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων στα 27 επιφανειακά ύδατα και στο πόσιμο νερό. Τα όρια αυτά για την χώρα μας αλλά και για άλλες Ευρωπαϊκές χώρες φαίνονται στον Πίνακα.

Πίνακας 2.9.1 Επιτρεπτά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων σε διάφορα μέσα για διάφορες Ευρωπαϊκές

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

χώρες

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.

3.10 Υπάρχουσες τεχνολογίες διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Το υπάρχον πρόβλημα, παγκοσμίως, δημιούργησε την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, βασιζόμενων σε διαφορετικές μεθόδους. Η βασική κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών αυτών είναι μηχανικές, φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι αποτοξικοποίησης των αποβλήτων. Μια μέθοδος επεξεργασίας των αποβλήτων, ανεξαρτήτου κατηγορίας, θα πρέπει να είναι τεχνικά εφικτή, ολοκληρωμένη, βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον . (Vlyssides, 2012).

3.10.1 Μηχανικές μέθοδοι

Οι μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι αρκετά απλές και οικονομικές λύσεις για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Δεν επιφέρουν, όμως, αρκετά καλά αποτελέσματα ώστε να δώσουν λύση στο πρόβλημα των λυμάτων. Τέτοιες μέθοδοι είναι η διήθηση, στην οποία απομακρύνεται μέρος των στερεών, η επίπλευση, στην οποία γίνεται διαχωρισμός των αιωρούμενων στερεών από την υγρή φάση, η καθίζηση, φυσική ή εξαναγκασμένη και η απολίπωση, δηλαδή η απομάκρυνση της λιπαρής φάσης με χρήση παγίδας λιπών . (Vlyssides, 2012).

3.10.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι

3.10.2.1 Εξουδετέρωση, καθίζηση/κροκίδωση

Η μέθοδος αυτή έγκειται στην προσθήκη χημικών με σκοπό τη δημιουργία στερεού κλάσματος, που μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί, αποσταθεροποιώντας την αιωρούμενη και κolloειδή ύλη του αποβλήτου. Με την αφαίρεση του στερεού κλάσματος επιτυγχάνεται μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου των λιπών και των αιωρούμενων στερεών. (Tsagaraki et al., 2007) Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην παραγωγή αποβλήτων με χαμηλότερα επίπεδα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και πιο ήπιας οσμής. Το υγρό απόβλητο που προκύπτει έχει πλέον ίχνη φυτοτοξικών ουσιών και μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί περαιτέρω. Μεγάλο μειονέκτημα τους μεθόδους αυτές είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων λάσπης με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, που είναι δύσκολο να διατεθεί.

Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν αποτελεί μια ξεκάθαρη και οικολογική λύση στο πρόβλημα των λυμάτων, καθώς είναι κατάλληλη μόνο ως μέθοδος προεργασίας των αποβλήτων. Αυτό οφείλεται στο υψηλό ρυπαντικό φορτίο που συνεχίζει να διαθέτει το απόβλητο που προτρέπει, όπως κτουμεστο θέμα της διαχείρισης του υλικού (λάσπης) που προκύπτει.

3.10.2.2. Οξειδωση

Οι συνήθεις οξειδωτικές ουσίες είναι το όζον, το χλώριο ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου, καθοιουσε τη χρήση τους επιτυγχάνεται υψηλός βαθμός οξειδωσης σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς να δημιουργούνται ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. (Niaounnakis & Halvadakis, 2006).

Τα τελευταία έτη έχουν γίνει προσπάθειες να εξελιχθεί αυτή η τεχνολογία και να αναπτυχθούν εξελιγμένες διαδικασίες οξειδωσης. Στις διαδικασίες αυτές χρησιμοποιούνται συνδυασμοί διαφόρων οξειδωτικών ουσιών ή συνδυασμοί οξειδωτικών με υπεριώδη ακτινοβολία. Χαρακτηρίζονται από την παραγωγή ισχυρά οξειδωτικών ριζών HO· σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, μέσα από ποικίλα φωτοχημικά ή μη-φωτοχημικά μονοπάτια. Η βασική ιδιότητα της οξειδωτικής αυτής ρίζας είναι η εύκολη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα.

Τέτοιες διαδικασίες είναι η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου σε συνδυασμό με ένα σιδηρικό άλας (όπως το αντιδραστήριο Fenton), όζοντος σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία ή υπεροξειδίου του υδρογόνου σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία. (Gerhjak et al., 2004). Όμως, οι διαδικασίες αυτές χαρακτηρίζονται από έλλειψη αποτελεσματικότητας, κυρίως λόγω του κόστους των αντιοξειδωτικών μέσων και του υψηλού λειτουργικού κόστους μιας τέτοιας διεργασίας.

3.10.2.3. Θερμικές μέθοδοι

Η εφαρμογή τους γίνεται είτε με τεχνητά μέσα, με σημαντικότερες μεθόδους την αεριοποίηση, την καύση και την πυρόλυση, είτε με φυσικό τρόπο (αέρα, ήλιο) σε λίμνες εξάτμισης. (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006).

Διάφορες θερμικές μέθοδοι που εφαρμόζονται στην βιομηχανία τροφίμων, έχουν δοκιμαστεί στα υγρά απόβλητα ελαιουργείων. Παρότι βιβλιογραφικά φαίνεται να μειώνουν τον όγκο των αποβλήτων κατά 70-

75%, στην πράξη δεν εμφανίζουν αυτά τα αποτελέσματα, διότι η σύσταση των αποβλήτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (χρόνος αποθήκευσης λύματος, ποικιλία ελαιοκάρπου από τον οποίο παράγεται το απόβλητο, διεργασία παραγωγής και βαθμό ωριμότητας ελαιοκάρπου) και δεν είναι σταθερή . (Niaouniakis & Halvadakis, 2006).

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος στην Ελλάδα, αλλά και μία από τις πιο γνωστές στην Ευρώπη, είναι η φυσική εξάτμιση του κασίγαρου σε δεξαμενές ή λίμνες εξάτμισης, με τη βοήθεια του ήλιου και των ρευμάτων αέρα. Είναι μια μέθοδος με μηδαμινό κόστος και με αρκετά μεγάλη ικανότητα μείωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Θα πρέπει, να τονιστεί πως υπάρχουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου. Συνήθως, υπάρχουν θέματα διαρροών, μόλυνσης του εδάφους, ρύπανσης των υδάτων και εκπομπών μεθανίου και άλλων αερίων στην ατμόσφαιρα, λόγω των διαφόρων ζυμώσεων που λαμβάνουν χώρα στις δεξαμενές . (Azbar et al., 2004).

3.10.2.4. Χρήση μεμβρανών

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται βάσει του διαφορετικού ρυθμού ροής κάθε υλικού μέσα από τη μεμβράνη, με ωθούσα δύναμη διαχωρισμού την υδραυλική πίεση, χωρίς την προσθήκη διαλυτών. (Paraskeva & Diamadoroulos, 2006). Η πιο συνηθισμένη μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η υπερδιήθηση. Στη μέθοδο αυτή, παράγεται ένα πολύ μικρό ποσοστό αποβλήτων (5-10% του αρχικού) και επιτυγχάνεται υψηλός διαχωρισμός των λιπών. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται, όμως, εμφανίζουν πολύ συχνή φθορά λόγω διαφόρων κολλωδών ουσιών. Είναι, λοιπόν, απαραίτητη μια προεργασία αφαίρεσης των ουσιών αυτών από το αρχικό λύμα. Έτσι, το κόστος κατασκευής μιας τέτοιας μονάδας επεξεργασίας είναι μεγάλο και απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό λόγω της πολυπλοκότητάς της.

3.10.2.5. Προσρόφηση (adsorption)

Η προσρόφηση αφορά στην προσθήκη, σε διαλυμένα μίγματα, στερεών ουσιών που ονομάζονται προσροφητικά μέσα. Τα μόρια του μίγματος αλληλεπιδρούν με τους μικρο- ή μακροπόρους 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 κασίγαρου, οι ουσίες που επιθυμείται 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. (Tsagaraki et al., 2007) Θεωρείται αποτελεσματική, οικονομική και μια από τις καλύτερες μεθόδους για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων από απόβλητα. (Rahmanian, 2014).

3.10.3. Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι βασίζονται στη χρήση μικροοργανισμών που διασπούν τις χημικές ενώσεις που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Χωρίζονται σε αερόβιες και αναερόβιες, ανάλογα με το είδος της μικροχλωρίδας που χρησιμοποιείται.

3.10.3.1. Αερόβιες διεργασίες

Βασίζονται στα βακτήρια και γενικότερα στους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε συνθήκες όπου υπάρχει επάρκεια οξυγόνου και ρυπαντών (κυρίως οργανικών) που μπορούν να καταναλωθούν. (Crini, 2005). Η οργανική ύλη μπορεί να βρεθεί στον κατσίγαρο υπό τη μορφή σωματιδιακού οργανικού άνθρακα. Αυτή η μορφή άνθρακα υδρολύεται και παράγει ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους. Σε αερόβιες συνθήκες, αυτές οι ενώσεις οξειδώνονται από μικρόβια σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και οξειδωμένες μορφές αζώτου και θείου.

Οι βιοαντιδραστήρες αυτοί στους οποίους λαμβάνουν χώρα οι αερόβιες διεργασίες, είναι στήλες από γυαλί ή πλαστικό, στις οποίες προστίθεται κοσκινισμένο χώμα, και μετά το πέρας των αερόβιων αντιδράσεων, οι εναπομείναντες ρυπαντές χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νέων βακτηριακών κυττάρων, τα οποία πρέπει μετέπειτα να αφαιρεθούν από το νερό. Συνήθως, στα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων προστίθεται και ένα μέρος αστικών λυμάτων, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση των αερόβιων διεργασιών.

Μια τέτοια μέθοδος οδηγεί στην παραγωγή μεγάλης ποσότητας λάσπης, που πρέπει συνεχώς να αφαιρείται από τη μονάδα, για να μπορεί να λειτουργεί με τονίδιο ρυθμό. Επίσης, για την επεξεργασία λυμάτων ελαιουργείων, θα πρέπει να υπάρχει μεγάλος λόγος επαναροής των αποβλήτων στη διεργασία, αυξάνοντας αισθητά το κόστος αυτού. Για τους λόγους αυτούς, η αερόβια επεξεργασία δεν κρίνεται επαρκής και κατάλληλη για την αποτελεσματική επεξεργασία αυτού του είδους λυμάτων. (Tsagaraki et al., 2007).

3.10.3.2. Αναερόβιες διεργασίες

Βασίζονται στα βακτήρια και χαρακτηρίζονται από τρία βασικά βήματα. Αρχικά, τα αναερόβια βακτήρια υδρολύουν τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις, όπως τις πολυφαινόλες και τους πολυσακχαρίτες, στα μονομερή τους. Αυτά τα μόρια μετατρέπονται σε οργανικά οξέα όπως το οξικό και το φορμικό, αλλά και σε αλκοόλες από οξικογενή βακτήρια, κατά το δεύτερο βήμα της διεργασίας. Στο τελευταίο βήμα, βακτήρια, ευαίσθητα στο pH και στις αλλαγές της θερμοκρασίας, μετατρέπουν τα οργανικά οξέα σε βιοαέριο (μίγμα 60-70% μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και άλλων). (Sabah et al., 2007).

Ένα σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει σε αυτές τις διεργασίες είναι η διαχείριση των βασικών ενώσεων που προστίθεται στο λύμα για να εξουδετερώσουν το pH ή ενώσεων που λειτουργούν ως πηγές αζώτου (όπως αμμωνία). Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί εμφανίζουν χαμηλή απόδοση στην αφαίρεση των αρωματικών, ιδιαίτερα των τανινών. Επίσης, λόγω της φύσης των αναερόβιων μικροοργανισμών, απαιτείται ιδιαίτερα δύσκολη, ακριβής και ευαίσθητη ρύθμιση και παρακολούθηση της διεργασίας. Συνεπώς, οι αναερόβιες διεργασίες δεν αποτελούν μια ολοκληρωμένη λύση στο πρόβλημα των αποβλήτων.

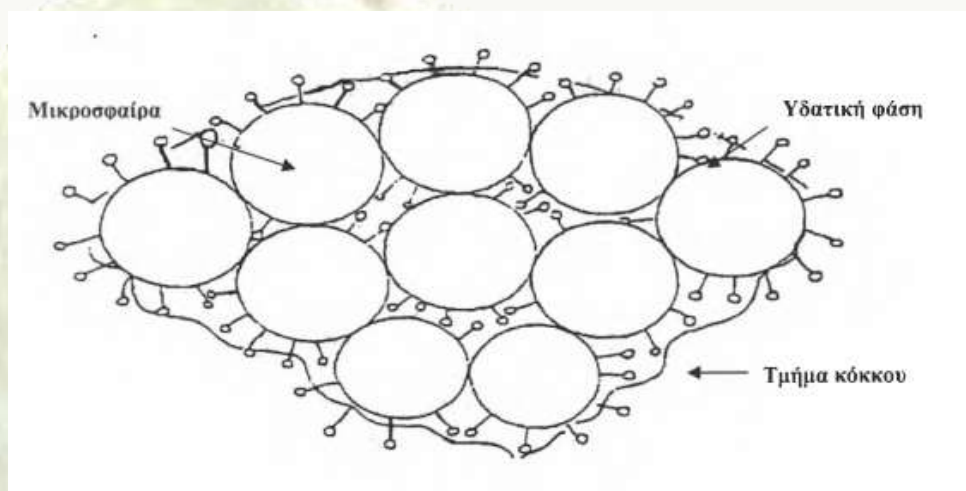
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΡΗΤΙΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

4.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε προσρόφηση είναι μια διαδικασία διαχωρισμού, οποία συνίσταται στην εκλεκτική συγκέντρωση των μορίων της μίας φάσης (υγρής 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 μόρια από την περιβάλλουσα αέρια υγρή φάση. Στερεά σώματα είναι καλύτερα προσροφητικά μέσα όσο πιο λεπτά καταμερισμένα είναι, δηλαδή όσο μεγαλύτερο ποσοστό κολλοειδών διαστάσεων έχουν, και όσο πιο μεγάλος είναι αριθμός πόρων που διαθέτουν.

4.1.1 Μηχανισμός Προσρόφησης

Φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης ΧΑD μπορεί να αποδοθεί με την εικόνα όπου φαίνεται τμήμα κόκκου σε σύνδεση με μόριο (-α)



Εικόνα 4.1.1.1. Φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης ΧΑD

Ένας απλός κόκκος αποτελείται από συσσωματώματα πολύ μικρών σφαιρών. Δομή του πόρου μοιάζει με ανοικτό κύτταρο και συνεπώς το νερό μπορεί εύκολα να διεισδύει σε αυτόν. Ρητίνη ΧΑD 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 εκρόφηση και οι τεχνικές αναγέννησης. εκλεκτικότητα και 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.

4.2 Ρητίνες Προσροφήσεως

Οι ρητίνες προσροφήσεως 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 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 επιφάνεια επαφής να είναι μεγάλη, όχι όμως και πολύ μικρό, ώστε ταχύτητα ροής, στην περίπτωση χρησιμοποίησής της, να μην είναι πολύ μικρή. Οι διακλαδώσεις στο συμπολυμερές μόριο της ρητίνης συνήθως συνίστανται από διβινυλοβενζόλιο φορμαλδεΐδη. 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 αντιστρεπτότητα, εξαιτίας της οποίας είναι δυνατή αναγέννηση και συνεπώς επαναχρησιμοποίησή τους.

Η προσρόφηση σε ρητίνες είναι σήμερα 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)

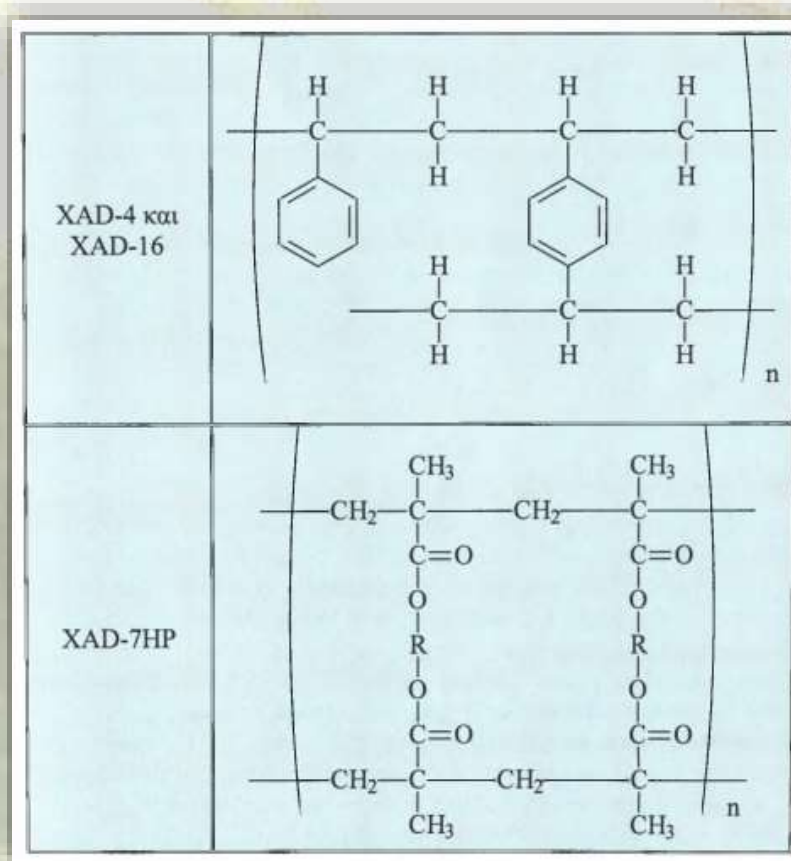
Οι ρητίνες αυτές είναι μακροπορώδεις πολυμερικοί προσροφητές και κάθε τύπος ρητίνης διαθέτει ξεχωριστά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Πίνακας 4.2.1) με αποτέλεσμα να προσροφά και διαφορετικά συστατικά. Στην επιφάνεια των ρητινών XAD-4 και XAD-16 προσροφούνται τα φαινολικά συστατικά σχετικά μικρού μοριακού βάρους ενώ ρητίνη XAD-7HP έχει την ικανότητα δέσμευσης συστατικών μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Πίνακας 4.2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά ρητινών XAD-4, XAD-16, XAD-7HP

Ρητίνη	XAD-4	XAD-16	XAD-7HP
Συμπολυμερισμός	Στυρολίου- διβινυλβενζολίου	Στυρολίου- διβινυλβενζολίου	Ακρυλαμιδίου- διβινυλβενζολίου
Ειδική επιφάνεια, $m^2 g^{-1}$	750	450	750
Πορώδες, $cm cm^{-3}$	0.65-0.70	0.55	0.58-0.63
Ολική πυκνότητα, $g cm^{-3}$	0.62-0.63	0.62	0.61
Μέγεθος κόκκων mm	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. 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.

Πίνακας 4.2.2 Χημική δομή ρητινών ρητινών XAD-4, XAD-16 και XAD-7HP



4.3 Τεχνικές Χρήσης Ρητινών Προσρόφησης

Οι συνήθεις τεχνικές χρήσης των ρητινών προσρόφησης είναι τεχνική λουτρού και τεχνική στήλης. Κατά την τεχνική λουτρού, ρητίνη τοποθετείται μαζί με το διάλυμα του δείγματος μέσα σε υποδοχεία και αναταράσσεται, μέχρις ότου αποκατασταθεί ισορροπία. Στη συνέχεια ρητίνη απομακρύνεται με διήθηση, απόχυση φυγοκέντριση και αναγεννάται για επαναχρησιμοποίηση. Πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής

αποτελεί η απλότητά της. Κατά την τεχνική στήλης, 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 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) Έκλυση 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.

Τα κύρια στάδια της αναπτυχθείσας τεχνολογίας είναι τα ακόλουθα:

- A. Δέσμευση των περιεχομένων πολυφαινολών από εξειδικευμένη προσροφητική ρητίνη
- B. Ανάκτηση των πολυφαινολών από την ρητίνη με χρήση οργανικού διαλύτη
- C. Παραλαβή του μίγματος πολυφαινολών μέσω θερμικής ανάκτησης του οργανικού διαλύτη
- D. Χρωματογραφικός διαχωρισμός των πολυφαινολών

4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση

Οι παράγοντες που έχει βρεθεί ότι επηρεάζουν τη προσρόφηση είναι οι εξής:

- 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.
- 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.

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.

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.

4.5 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 4.5.1 φαίνονται διάφορα προσροφητικά υλικά, σε σύγχρονες μελέτες που αφορούν την απομόνωση διαφόρων φαινολών από λύματα, σε συνάρτηση με τα αποτελέσματα των ερευνών.

Πίνακας 4.5.1: Προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν σε επιστημονικές μελέτες και αποτελέσματα.

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

- **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 υπεροξειδίο 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 θεικών ριζών, λειτουργώντας ως απορρυπαντής και στην ανάκτηση του μονοξειδίου του άνθρακα από το μεθάνιο και το υδρογόνο.

4.6 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:

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Εξ. 4.6.1})$$

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{Εξ. 4.6.2})$$

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

$$qt = ki \left(\frac{1}{t^2} \right) \quad (\text{Εξ. 4.6.3})$$

όπου k_1, k_2, k_s και k_i είναι οι σταθερές ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης τάξης, μεταφοράς μάζας και ρυθμού μεταφοράς αντίστοιχα, qe είναι η ποσότητα που προσροφάται στην κατάσταση ισορροπίας, qt 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.

Εξίσωση ισορροπίας που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς της παρούσας διπλωματικής ήταν :

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Εξ. 4.6.4})$$

Όπου C_0 και C_e η αρχική συγκέντρωση και παρούσα συγκέντρωση του κάθε δείγματος αντίστοιχα, V ο όγκος του υγρού δείγματος σε λίτρα και m η μάζα δείγματος σε γραμμάρια.

4.7 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:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q} \quad (\text{Εξ. 4.7.1})$$

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. Χρησιμοποιείται ευρέως στην πρόβλεψη της θέσεως ισορροπίας κατά την προσρόφηση και η εξίσωση που την περιγράφει είναι:

$$\log q_e = \log KF + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{Εξ. 4.7.2})$$

όπου $KF=(\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n / \text{m}^2)$ 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.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ρητίνες προσρόφησης

5.1 Εισαγωγή

Επεξεργαστήκαμε και αναλύσαμε υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς. 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 μελετηθεί:

- Η επίδραση της μεταβολής του χρόνου στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στην ρητίνη συναρτήσει της ποσότητας ρητίνης.
- Η επίδραση του pH στην κινητική προσρόφησης των πολυφαινολών. Για αυτή την μελέτη κατασκευάστηκαν διαλύματα με τρεις διαφορετικές τιμές pH 2,5 , 4,04 και 5,5.
- Η διέλευση των υγρών αποβλήτων από στήλες πληρωμένες με προσροφητικές ρητίνες (XAD-4, XAD-16N), 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.

Η συνολική παραπάνω πορεία μελετήθηκε και εφαρμόστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα.

5.2 Τα κύρια στάδια της αναπτυχθείσας πειραματικής διαδικασίας

5.2.1 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 περιείχονταν στο διάλυμα. Η διήθηση του διαλύματος έγινε σε εργαστηριακή κλίμακα με χρήση εργαστηριακού εξοπλισμού.

5.2.2 Δέσμευση σε προσροφητικές ρητίνες XAD-4 και XAD-16N

Έπειτα, το ήδη απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά, απόβλητο διήλθε μέσα από προσροφητικές ρητίνες (XAD-4, XAD-16N) με σκοπό την κατακράτηση των ουσιών που μας ενδιαφέρουν (πολυφαινόλες), τον αποχρωματισμό του αποβλήτου, καθώς και την απομάκρυνση της άσχημης μυρωδιάς. Η διαδικασία προσρόφησης ολοκληρώθηκε όπως αυτή περιγράφεται στην συνέχεια.

Στο πρώτο στάδιο, σκοπός μας ήταν η κατακράτηση των πολυφαινολών που περιέχονταν στα απόβλητα.

Αρχικά μετρήθηκαν ποσότητες ρητίνης ΧΑD-4 και ΧΑD-16N αντίστοιχα (2,5γρ , 5γρ , 10γρ , 20γρ) και τοποθετήθηκαν σε ανάδευση με 50mL διηθημένου απόβλητου, με σκοπό να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή προσρόφηση.

Τέλος μετρήθηκαν οι απομείνασες φαινολικές ενώσεις στο αραιωμένο απόβλητο μετά από 24 ώρες.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

6.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε. Συγκεκριμένα περιγράφονται:

1. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων – πρώτων υλών
2. Η φυσικοχημική ανάκτηση φαινολών μετά το πέρας κάθε κύκλου.

6.2 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι απόβλητα από εργοστάσια/βιομηχανίες επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς. Ο καθορισμός της σύστασης των αποβλήτων καθίσταται αναγκαίος για την αποτελεσματική ανάκτηση φαινολών. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στο απόβλητο είναι οι εξής:

Στην υγρή φάση:

- Ολικά στερεά (TS)
- Ολικά πτητικά στερεά (VS)
- Ολικά αιωρούμενα στερεά (VSS)
- Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)
- Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)
- Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA).
- Φαινόλες (Phenols)
- Νιτρώδη (NO₂)
- Θειικά (SO₄)
- Φωσφορικά (PO₄)
- Χλωριόντα (Cl⁻)
- Λίπη και Έλαια

6.3 Μεθόδοι ανάλυσης

6.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίστηκε ποσότητα 30mL από το απόβλητο. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκαν ξανά.

Το ποσοστό των ολικών στερεών υπολογίζεται από το λόγο της τελικής μάζας προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%TS = (\text{τελική μάζα δείγματος} / \text{αρχική μάζα δείγματος}) * 100$$

6.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος μέσω της καύσης του σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.

Αρχικά, ζυγίστηκε το δείγμα TS που τοποθετήθηκε σε προζυγισμένη κάψα. Μετά, το δείγμα μπήκε στο φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:

Σχήμα 5.1: Φούρνος μέτρησης πτητικών στερεών



Μετά το πέρας των 4 ωρών, οι κάψες αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ζυγίζονται ξανά οι κάψες μαζί με τα περιεχόμενα δείγματα.

Η εκτίμηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου έγινε με τον υπολογισμό της απώλειας βάρους πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο. Κατά την καύση πραγματοποιείται οξείδωση των οργανικών ουσιών για αυτό και η απώλεια βάρους που υπολογίζεται αποτελεί στην ουσία μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα στερεά, παρόλο που κατά την καύση απομακρύνονται μερικές φορές και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά του δείγματος.

Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών προκύπτει με βάση την αρχική και την τελική μάζα του ξηρού δείγματος και υπολογίζεται για όλα τα δείγματα όπως ακριβώς και με την υγρασία με βάση τη σχέση:

$$\% \kappa. \beta. VS = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100$$

όπου:

m_i = αρχική μάζα ξηρού δείγματος

m_f = τελική μάζα μετά από 4 ώρες στους 550°C

6.3.3 Προσδιορισμός Ολικών Αιωρούμενων Στερεών VSS

Προσδιορίζονται με καύση του στερεού υπολείμματος (από 103-105°C) στους 550°C ± 10°C. Κατά την καύση οξειδώνονται πρακτικά όλες οι οργανικές ουσίες, επομένως η απώλεια βάρους η οποία προσδιορίζει τα πτητικά στερεά αποτελεί εν μέρη μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα, αν και κατά την καύση απομακρύνονται και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά.

Το φίλτρο GF/C που έχει υποστεί διήθηση και έχει ξηραθεί στους 103-105°C τοποθετείται στο φούρνο των πτητικών (VSS) για 20 λεπτά στους 550°C.

Το φίλτρο GF/C τοποθετείται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά

Ζυγίζεται το φίλτρο (Ζύγιση Γ mg)

Οι τιμές των πτητικών αιωρούμενων και των σταθερών στερεών υπολογίζονται με βάση τους τύπους:

$$VSS [mg/l] = \frac{(B - \Gamma) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

$$FSS [mg/l] = \frac{(\Gamma - A) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

όπου : A = αρχικό βάρος φίλτρου σε mg

B = βάρος φίλτρου με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105°C σε mg

Γ = βάρος φίλτρου με στερεά μετά της ανάφλεξης τους 550°C σε mg

6.3.4 Προσδιορισμός Ολικών Διαλυμένων Στερεών TDS

Αρχικά ρυθμίζεται το αγωγιμέτρο χρησιμοποιώντας δυο πρότυπα διαλύματα

TDS 6,44 ppm και 1382 ppm. Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται

η ένδειξη στην κλίμακα του αγωγιμέτρου. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος. Με το Mettler Toledo MPC227 με προσαρμοσμένο εξισορροπιστή θερμοκρασίας μετράμε τα στερεά σε κλίμακα από 0.00 έως 1000 g/L με σχετική ακρίβεια ± 0.5 %.

Είναι το υπόλειμμα που παραμένει μετά από διήθηση του δείγματος και μετά την ξήρασή του στους 180°C. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος διέρχεται από φίλτρο GF/C και ορισμένος όγκος από το διήθημα ξηραίνεται σε προζυγισμένη κάψα στους 180 ± 2 °C μέχρι σταθερού βάρους. Η αύξηση του βάρους της κάψας είναι τα ολικά διαλυμένα στερεά. Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το στερεό υπόλειμμα να μην ξεπερνά τα 200 mg ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης απομάκρυνση του ύδατος από αυτό.

- Η κάψα θερμαίνεται στους 180 ± 2 °C για μία ώρα στον φούρνο ξήρασης
- Η κάψα τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15-20 λεπτά
- Ζύγιση της άδειας κάψας (βάρος M1)

- Επιλέγεται όγκος δείγματος ώστε το ξηραμένο υπόλειμμα να κυμαίνεται μεταξύ 2,5-200 mg
- Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος V (π.χ. 10 ml) διηθείται υπό κενό διαμέσου των φίλτρων GF/C. Το κενό θα πρέπει να συνεχισθεί για τουλάχιστον 3 λεπτά μετά το πέρα της διήθησης, ενώ κατά τη διάρκεια της διήθησης γίνεται και υποβοήθηση με απιονισμένο νερό
- Το διήθημα συλλέγεται και τοποθετείται στην κάψα, η οποία ξηραίνεται στους 180 ± 2 °C στο φούρνο ξήρανσης για τουλάχιστον 1 ώρα
- Η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήρα και έπειτα ζυγίζεται (M2)

Οι τιμές των ολικών διαλυμένων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$TDS [mg/l] = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

όπου : M_2 = βάρος κάψας με στερεά μετά την ξήρανση στους 180 ± 2 °C σε mg
 M_1 = αρχικό βάρος κάψας σε mg

6.3.5 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα TOC χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

Σχήμα 5.2 : Συσκευή μέτρησης TOC.



6.3.6 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck όπου μετρείται η συγκέντρωση των VFAs με χρήση του κατάλληλου πακέτου αντιδραστηρίων του εργαστηρίου Spectroquant Volatile Organic Acids Test 1018909 (Merck KGaA, Mellipore, Germany (Merck KGaA, Mellipore, Germany)). Κάθε δείγμα είναι αραιωμένο 50 φορές.

Αρχή της μεθόδου: η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των πτητικών οργανικών οξέων που περιέχονται στο δείγμα με διόλη, σε όξινο μέσο, προς σχηματισμό εστέρων λιπαρών οξέων. Αυτοί στη συνέχεια μετατρέπονται σε υδροξαμικά οξέα, αντιδρώντας με υδροξυλαμίνη. Ακολούθως αντιδρούν με ιόντα σιδήρου προς σχηματισμό κοκκινόχρωμων συμπλεγμάτων, τα οποία προσδιορίζονται φωτομετρικά. Η περιοχή μέτρησης κυμαίνεται στα 50-3000mg/L VFAs, υπολογισμένα ως οξικό οξύ.

Τα βήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν:

- Έλεγχο του pH του δείγματος, ώστε να είναι pH 2-12.
- Προσθήκη με πιπέτα σε μια καθαρή κυλινδρική κυψελίδα 0,75mL αντιδραστηρίου OA-1.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα 0,5mL αντιδραστηρίου OA-2.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα 0,5mL δείγματος. Βιδώνεται το καπάκι και αναμιγνύεται.
- Η κυψελίδα τοποθετείται σε θερμοαντιδραστήρα στους 100°C για 15 λεπτά. Κατόπιν, ψύχεται κάτω από τρεχούμενο νερό στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα από 1 mL αντιδραστηρίου OA-3, OA-4 και OA-5.
- Χρόνος αντίδρασης 1 λεπτό.
- Η κυψελίδα εισάγεται στον υποδοχέα του φωτομέτρου και μετράται βάσει της καταχωρημένης μεθόδου με αριθμό 223.

6.3.7 Προσδιορισμός φαινολών

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck όπου μετρείται η συγκέντρωση των VFAs με χρήση του κατάλληλου πακέτου αντιδραστηρίων του εργαστηρίου Spectroquant Phenol Test 100856 (Merck KGaA, Mellipore, Germany). Κάθε δείγμα αραιώνεται 50 ή 100 φορές, ανάλογα με το δείγμα.

Σε ρυθμισμένο διάλυμα, παρουσία οξειδωτικού παράγοντα, οι φαινόλες και τα συστατικά της, αντιδρούν με 4-αμινο-αντιπυρίνη προς σχηματισμό κοκκινόχρωμου συστατικού, το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά. Περιοχή μέτρησης 0,025- 5,000 mg/L C₆H₅OH. Τα βήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν:

- Έλεγχο της τιμής pH του δείγματος, ώστε να είναι pH 2-11.
- Εισαγωγή 10 mL δείγματος με μια πιπέτα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προσθήκη με πιπέτα 1 mL αντιδραστηρίου Ph-1, και ακόλουθη ανάμιξη..
- Προσθήκη 1 κοφτό κουταλάκι του αντιδραστηρίου Ph-2.
- Καλή ανακίνηση για τη διάλυση της στερεάς ουσίας.
- Προσθήκη 1 κοφτό μικρό κουταλάκι του αντιδραστηρίου Ph-3 και καλή ανακίνηση για διάλυση της στερεάς ουσίας.
- Αντίδραση των δειγμάτων για 10 λεπτά.
- Μεταφορά του δείγματος στην ειδική κυψελίδα.

Επιλέγεται η μέθοδος 0,025-5,00mg/L με τον AutoSelector του φωτομέτρου, η κυψελίδα τοποθετείται στον υποδοχέα και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 176 nm.

6.3.8 Προσδιορισμός NO₂

Σε όξινο διάλυμα τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με sulfanilic acid για να σχηματίσουν το diazonium άλας οποίο εκ υστέρων αντιδρά με N-(1-naphthyl)ethylenediamine dichloride και σχηματίζει ένα ερυθρό-βιολετί άζο χρώμα το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου. Προσδιορίζουμε μέσω του Spectroquant Nitrite Test με κωδικό 1.14776.0001 ή 1.14776.0002. Πρώτα ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-10. Εάν το pH είναι εκτός ορίων γίνεται ρύθμιση της τιμής. Η διαδικασία είναι η

ακόλουθη:

- Εισάγονται 5 ml διηθημένου και κατάλληλα αραιωμένου δείγματος στο φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος.
- Προστίθεται ένα κουταλάκι αντιδραστήριου NO 2 -1. Το φιαλίδιο πωματίζεται και ανακινείται μέχρις ότου τα αντιδραστήρια να διαλυθούν πλήρως.
- Αφήνεται για αντίδραση για 10 λεπτά και φωτομετρείται στο NOVA60.

6.3.9 Προσδιορισμός Θεϊκών SO₄

Τα Θεϊκά ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα βάριου να σχηματίζουν τα ελαφρώς διαλυτά θεϊκό

βάριο. Η προκύπτουσα θολότητα μετρείται στο φωτόμετρο (θολωσιμετρική μέθοδο). Πρώτα ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-10. Η διόρθωση του pH γίνεται με το υδροχλωρικό οξύ ή διάλυμα υδροξυλίου του νατρίου. Τα θολά δείγματα διευθετούνται από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο εύρος των τιμών της μεθόδου. Η περιοχή μέτρησης του Sulfate Cell Test με κωδικό 1.14548.0001 είναι 5-250 mg/l.

Ακολουθούντα τα επόμενα βήματα:

- Στα έτοιμα φιαλίδια ανάπτυξης χρώματος προσθέτουμε 5 ml διηθημένου δείγματος κατάλληλα αραιωμένου.
- Προσθέτουμε ένα κουταλάκι αντιδραστήριου SO 4 -1K, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
- Ο χρόνος αναμονής, για την μέτρηση στο NOVA60, αμέσως μετά την προσθήκη του αντιδραστήριου SO 4 -1K πρέπει να είναι ακριβώς 2 min.
- Η μέτρηση του BLANK γίνεται με το δείγμα χωρίς τα αντιδραστήρια.

6.3.10 Προσδιορισμός Φωσφορικών PO₄

Σε διάλυμα θεϊκών τα ορθοφωσφορικά ιόντα αντιδρούν με μολυβδαινικά ιόντα να σχηματίσουν μολυβδαινοφωσφορικό οξύ. Το σκορβικό οξύ ανάγει αυτό το οξύ σε phosphomolybdenum μπλε (PMB) που προσδιορίζεται φωτομετρικά. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0.45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου.

Για το Phosphate Test με κωδικό 1.14848.0001 ή 1.14848.0002 η διαδικασία είναι η ακόλουθη:

- Σε ένα καθαρό φιαλίδιο προσθέτουμε 5,0 ml διηθημένο δείγμα.
- Προσθέτουμε 5 σταγόνες απ' το αντιδραστήριο PO 4 -1, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.

- Προσθέτουμε 1 δόση αντιδραστηρίου PO 4 -2, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε. Αναμονή 5 λεπτά.
- Γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό και κάνουμε την μέτρηση στο φωτόμετρο NOVA 60.
- Η μέτρηση του BLANK γίνεται με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό.

6.3.11 Προσδιορισμός Χλωριόντων Cl⁻

Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των χλωριόντων με θειοκυανιούχο υδράργυρο (Hg(SCN) 2) για το σχηματισμό ελαφρά διασπασμένου (slightly dissociated) χλωριούχου υδράργυρου. Αποδεσμευμένα θειοκυανιούχα ιόντα αντιδρούν με ιόντα σιδήρου (III) για το σχηματισμό κόκκινου θειοκυανιούχου σιδήρου (III) το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά. Χρησιμοποιείται το Chloride Test kit της Merck με κωδικό 1.14897.0001. Τα θολά δείγματα διηθούν με φίλτρα μεμβράνης 0.45 μm. Το pH του δείγματος πρέπει να είναι μεταξύ 1-12. Εάν το δείγμα δεν είναι στο επιθυμητό pH τότε γίνεται ρύθμιση του pH με σταγόνες HNO 3 ή NH 4 OH. Πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση ώστε η τελική συγκέντρωση των χλωριόντων του δείγματος να είναι μέσα στα επιθυμητά όρια.

Για τη Μέτρηση στην περιοχή 10 – 250 mg/l Cl - :

Σε ένα φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος:

- Μεταγγίζουμε τα 1 ml του προετοιμαζόμενου δείγματος
- Προσθέτουμε 2,5 ml αντιδραστηρίου Cl-1 και αναμιγνύουμε
- Προσθέτουμε 0,5 ml αντιδραστηρίου Cl-2 και αναμιγνύουμε
- Αναμένουμε 1 λεπτό και φωτομετρούμε στην κυψελίδα των 10 mm στο NOVA60.

6.3.12 Προσδιορισμός Λιπών και Ελαίων

Κατά τον προσδιορισμό λιπών και ελαίων, δεν γίνεται μέτρηση της ποσότητας μιας συγκεκριμένης χημικής ουσίας, αλλά ποσοτικός προσδιορισμός ομάδων ουσιών με παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά, βάσει της κοινής τους διαλυτότητας σε ένα οργανικό διαλύτη. Ο όρος "λίπη και έλαια" επομένως, αναφέρεται στο σύνολο των ουσιών που ανακτώνται μετά από εκχύλιση σε συγκεκριμένο διαλύτη. Τα διαλυμένα ή γαλακτωματοποιημένα λίπη και έλαια εκχυλίζονται από την υδατική φάση με κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση και το υπόλειμμα (λίπη και έλαια) προσδιορίζεται σταθμικά.

Όταν η ανάλυση πρόκειται να καθυστερήσει για περισσότερο από 2 ώρες, το δείγμα οξυνίζεται με H 2 SO 4 σε pH 2 ή μικρότερο (συνήθως απαιτούνται 5ml ανά λίτρο δείγματος) και τοποθετείται σε ψυγείο. Στο εργαστήριο το δείγμα δεν πρέπει να χωρίζεται σε υποδείγματα. 200 ml υγρού δείγματος μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα.

- Ο ογκομετρικός σωλήνας με τον οποίο μεταφέραμε το δείγμα εκπλένεται προσεκτικά με περίπου 30 ml n-εξανίου. Το εξάνιο από τις εκπλύσεις μεταφέρεται ποσοτικά στη διαχωριστική χοάνη.
- Η διαχωριστική χοάνη αναδεύεται έντονα για 2 min και στη συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία ώστε να διαχωριστούν οι στοιβάδες. Η υδατική στοιβάδα, με ένα μικρό μέρος της οργανικής, αποχύνεται πίσω στη φιάλη δείγματος.
- Η οργανική στοιβάδα διηθείται μέσω ηθμού που περιέχει 10g Na₂SO₄ (ο ηθμός και το θειικό νάτριο έχουν προηγουμένως εκπλυθεί με καθαρό εξάνιο), και συλλέγεται σε καθαρή κωνική φιάλη η οποία έχει προηγουμένως ζυγιστεί.
- Σε περίπτωση που έχει σχηματιστεί σημαντική ποσότητα γαλακτώματος (5ml περίπου), το γαλάκτωμα και οι οργανικές στοιβάδες μεταφέρονται σε σωλήνα φυγοκέντρου και φυγοκεντρώνται για 5min στις

2400 grm. Το περιεχόμενο του σωλήνα φυγοκέντρησης αποχύνεται σε διαχωριστική χοάνη και η οργανική στοιβάδα διηθείται μέσω θειϊκού νατρίου, όπως προηγουμένως.

- Όταν η ποσότητα των γαλακτωμάτων είναι μικρή (5ml), διηθείται μέσω θειϊκού νατρίου μόνο η καθαρή οργανική στοιβάδα.
- Οι υδατικές φάσεις συλλέγονται στη διαχωριστική χοάνη, μαζί με τα υπολειπόμενα γαλακτώματα ή στερεά.
- Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται άλλες δύο (2) φορές με 30ml εξανίου κάθε φορά, αφού πρώτα εκπλένεται η φιάλη δείγματος με το καθαρό εξάνιο. Η διαδικασία της φυγοκέντρησης επαναλαμβάνεται όταν απαιτείται (βλ. προηγούμενα).
- Όλα τα εκχυλίσματα συλλέγονται τελικά σε καθαρή προζυγισμένη κωνική φιάλη (προηγούμενα ξηραμένη στους 105 °C για 20 λεπτά και 15 λεπτά στο ξηραντήρα πριν την ζύγιση). Ο ηθμός με το θειϊκό νάτριο εκπλένεται με 10 ή 20 ml εξανίου, το οποίο συλλέγεται επίσης στην φιάλη.
- Ο διαλύτης (εξάνιο) απομακρύνεται με θέρμανση σε ατμόλουτρο που βράζει. Αφού απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του διαλύτη, η φιάλη τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C για τουλάχιστον μία ώρα. Στη συνέχεια, τοποθετούνται σε ξηραντήρα μέχρι να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου (15 λεπτά).
- Σε περίπτωση που ένα δείγμα έχει χαμηλή συγκέντρωση λιπών και ελαίων ή έχει πολύ υψηλή, προσαρμόζεται η ποσότητα (όγκος) του δείγματος.

Η περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια (Λ+E), δίνεται από τον τύπο :

$$\Lambda + E = B - A$$

όπου Α και Β το τελικό και αρχικό βάρος της κάψας πορσελάνης αντίστοιχα.

Πίνακας 6.3. : Σύσταση αποβλήτου υπολογισμένη με τις πιο πάνω μεθόδους ανάλυσης

Παράμετρος	Mg/L
TS	125233.33
TSS	4210
VS	80466.7
VSS	6880
TDS	95470
TOC	12810
VFAs	2544
Φαινόλες	311
NO ₂	0.6
SO ₄	580
PO ₄	135

Cl-	52500
Λίπη και Έλαια	30.5
pH	4.04
Conductivity	14.05
TOC	12810
HPLC	
Κιτρικό Οξύ	260
Ξυλόζη	20
Ακετικό οξύ	1250
Προπιονικό Οξύ	120
Σαξινικό Οξύ	250
Αιθανόλη	1.35

Συνολικά με τη μέθοδο HPLC υπολογίστηκαν 1901.35mg/L πτητικά λιπαρά οξέα, ενώ στη μέτρηση που έγινε στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck βρέθηκαν 2544mg/L. Η μεγάλη αυτή διαφορά οφείλεται κυρίως στο γαλακτικό οξύ που ίσως παράγεται κατά την επεξεργασία βρώσιμων ελιών.

6.4 Περιγραφή τρόπου διεξαγωγής πειραμάτων

6.4.1 Διαδικασία υπολογισμών φαινολών μετά από 24ωρη ανάδευση με ρητίνες

Πριν την έναρξη κάθε κύκλου πειράματος, ζυγίζονταν 5γρ, 10γρ, 15γρ και 20γρ ρητίνης σε 4 δοκιμαστικούς σωλήνες. Για τον πρώτο κύκλο (δοκιμαστικό) ξεπλένονταν με μεθάνιο και τοποθετούνταν στη φυγόκεντρο για 15 λεπτά. Στο πέρας της φυγοκέντρησης χυνόταν το μεθάνιο, οι ρητίνες ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και ξανατοποθετούνταν στη φυγόκεντρο για 5 λεπτά.

Μετά την προετοιμασία των ρητινών, αδειάζονταν σε 4 μπουκαλάκια. Αργότερα συλλέγονταν 200ml αποβλήτου σε ποτήρι ζέσεως όπου διηθηζόταν και αφού υπολογιζόταν η αρχική συγκέντρωση φαινολών του αποβλήτου, τοποθετούνταν σε άλλους 4 δοκιμαστικούς σωλήνες.

Τα 4 μπουκαλάκια τοποθετούνταν στον αναδευτήρα με ειδικούς μαγνήτες και στη συνέχεια αδειάζονταν το περιεχόμενο των 4 δοκιμαστικών σωληνών με το διηθημένο απόβλητο σε αυτά. Αμέσως ρυθμιζόταν το χρονόμετρο και στη συνέχεια συλλεγόταν 0.5ml από το αναδευμένο δείγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι να τελειώσει το 24ωρο ανάδευσης. (I)

Για το δεύτερο κύκλο πειράματος ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, χωρίς όμως την προετοιμασία και καθαρισμό της ρητίνης. (II)

Για το τρίτο κύκλο πειράματος, ζυγίστηκαν 40γρ ρητίνης και μοιράστηκαν σε 4 μπουκαλάκια (10γρ στο κάθε μπουκαλάκι). Αφού διηθήστηκαν τα 200ml του αποβλήτου και συλλέχθηκαν σε 4 δοκιμαστικούς σωλήνες,

μετρήθηκε το pH τους και με NaOH και HCl ρυθμίστηκε σε και πιο βασικό και πιο όξινο αντίστοιχα. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η διαδικασία με τον αναδευτήρα, ομοίως με (I) και (II).

Οι διαδικασίες αυτές ακολουθήθηκαν ξεχωριστά για την κάθε ρητίνη.

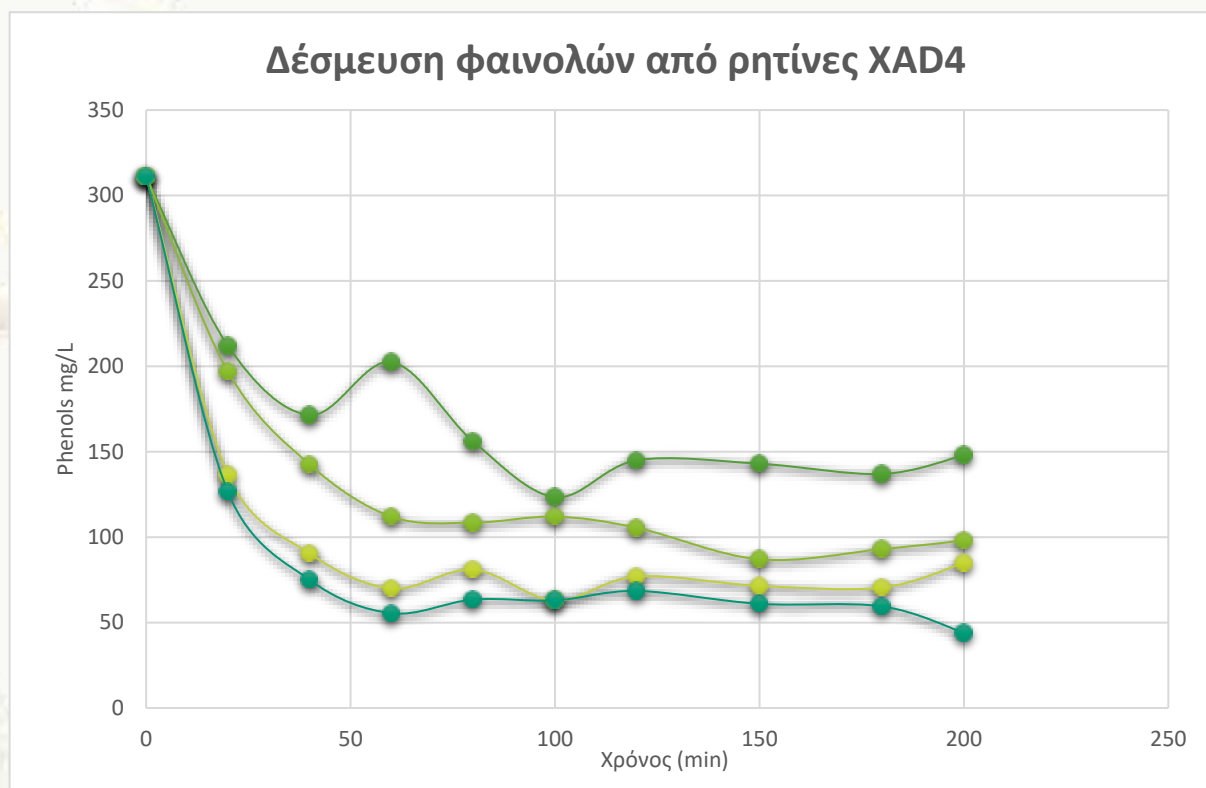
6.4.2 Αποτελέσματα και ανάλυση αποτελεσμάτων

Κύκλος 1 (δοκιμαστικός)

XAD-4

Πίνακας 6.4.2.1 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (mg/L) από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

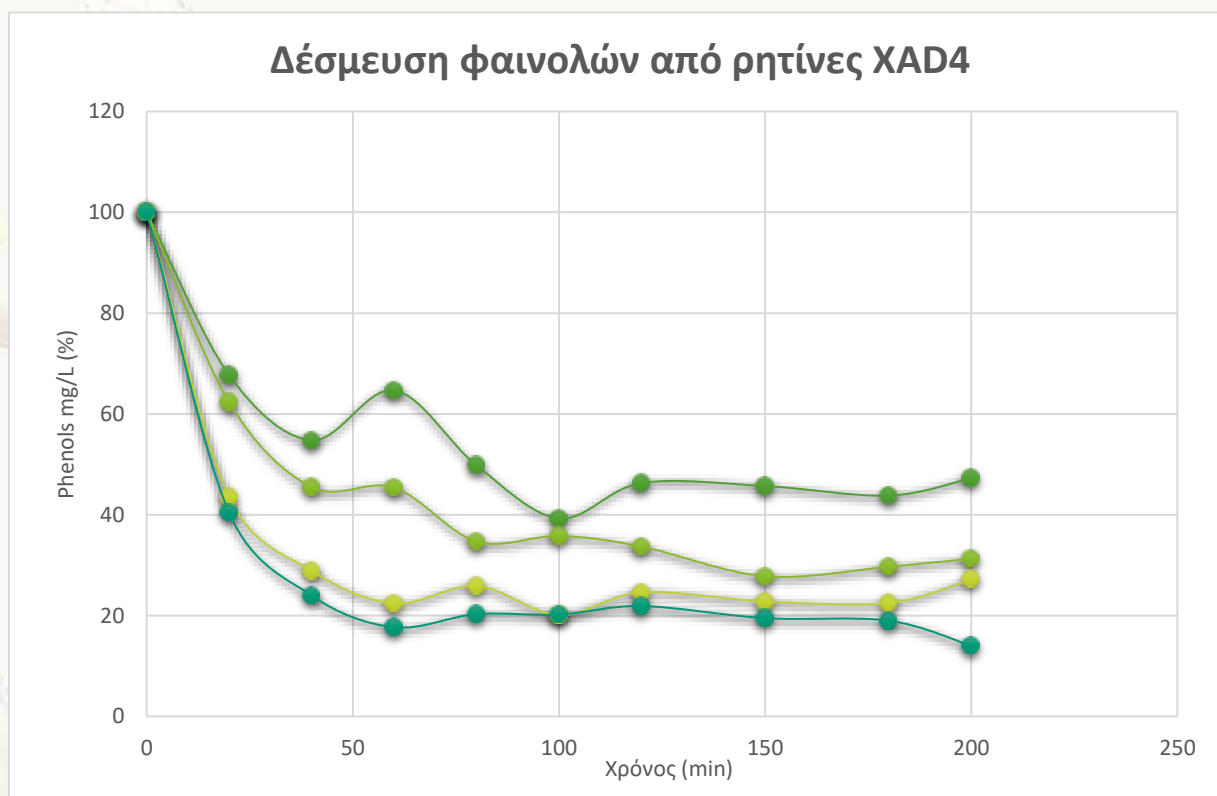
Ρητίνη XAD4 1ος κύκλος πειραμάτων (Με προετοιμασία)				
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	311	311	311	311
20	212,00	197	136,5	126,5
40	171,50	142,5	90,5	75
60	202,50	112	70	55,5
80	156,00	108,5	81	63,5
100	123,50	112	63	63
120	145,00	105,5	77	68,5
150	143,00	87	71,5	61
180	137,00	93	70,5	59,5
200	148,00	98	85	44



Γραφική Παράσταση 6.4.2.1 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD4 (με προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.2 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (%) από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

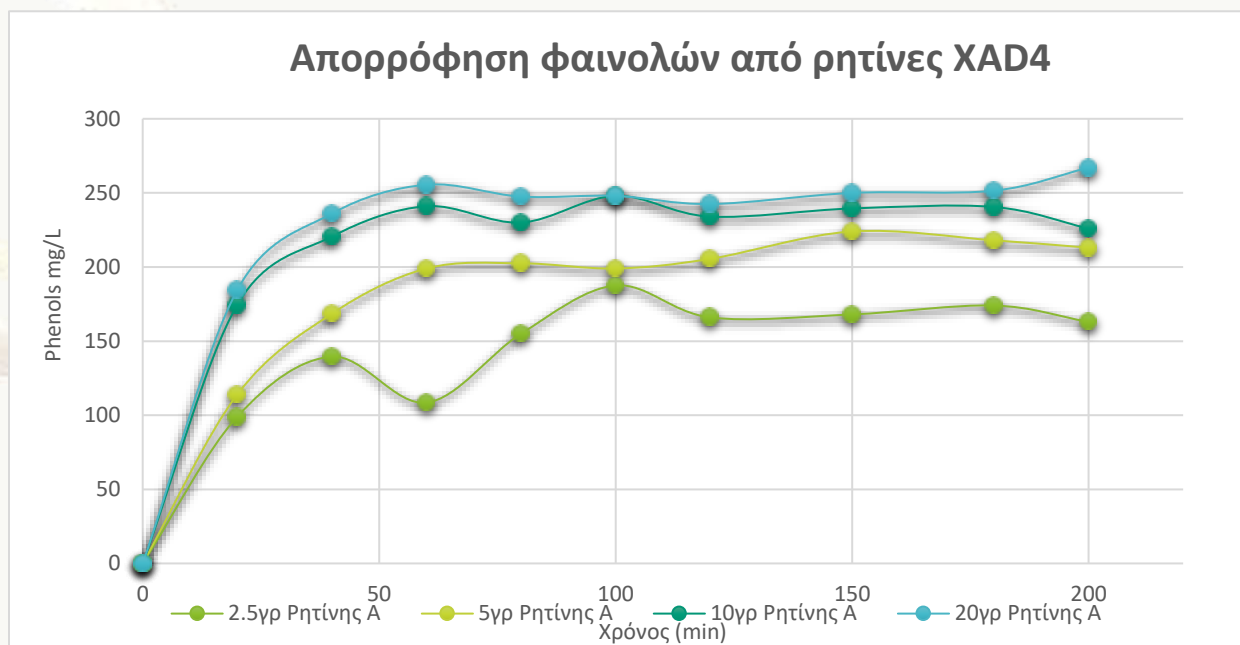
Ρητίνη XAD4 0ος κύκλος πειραμάτων (Χωρίς προετοιμασία)				
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)
0	100	100	100	100
20	67,70	62,3	43,5	40,4
40	54,80	45,5	28,9	24
60	64,70	45,4	22,4	17,7
80	49,80	34,7	25,9	20,3
100	39,30	35,8	20,1	20,2
120	46,30	33,7	24,6	21,9
150	45,70	27,8	22,8	19,5
180	43,80	29,7	22,5	19
200	47,30	31,3	27,2	14



Γραφική Παράσταση 6.4.2.2 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD4 (με προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.3 : Απομείναντες φαινολικές ενώσεις (mg/L) μετά από επεξεργασία 200 λεπτών από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	0	0	0	0
20	99	114	174,5	184,5
40	139,5	168,5	220,5	236
60	108,5	199	241	255,5
80	155	202,5	230	247,5
100	187,5	199	248	248
120	166	205,5	234	242,5
150	168	224	239,5	250
180	174	218	240,5	251,5
200	163	213	226	267



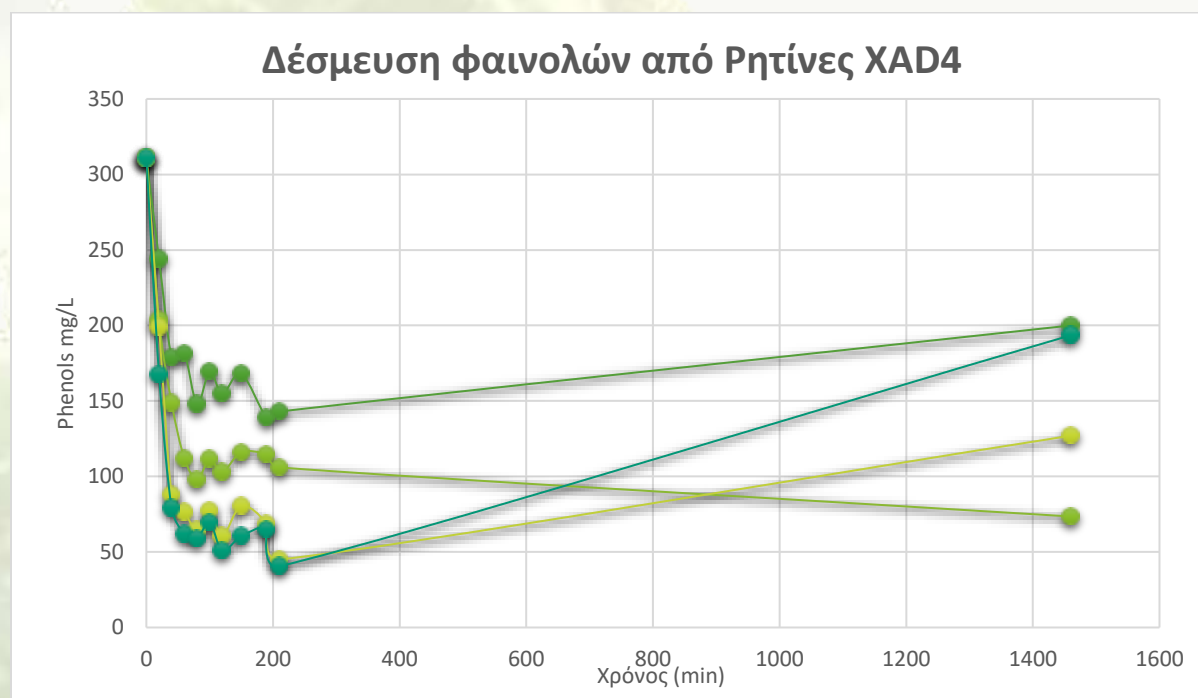
Γραφική Παράσταση 6.4.2.3 : Απομείναντες φαινολικές ενώσεις (mg/L) μετά από επεξεργασία 300 λεπτών από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.4 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τα 200 λεπτά επεξεργασίας με ρητίνη XAD4

	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	q equilibrium	q equilibrium	q equilibrium	q equilibrium
0	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1,98	1,14	0,87	0,46
40	2,79	1,69	1,10	0,59
60	2,17	1,99	1,21	0,64
80	3,10	2,03	1,15	0,62
100	3,75	1,99	1,24	0,62
120	3,32	2,06	1,17	0,61
150	3,36	2,24	1,20	0,63
180	3,48	2,18	1,20	0,63
200		2,13	1,13	0,67

Πίνακας 6.4.2.5 Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (mg/L) από ρητίνη XAD4 με 24ωρη επεξεργασία ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

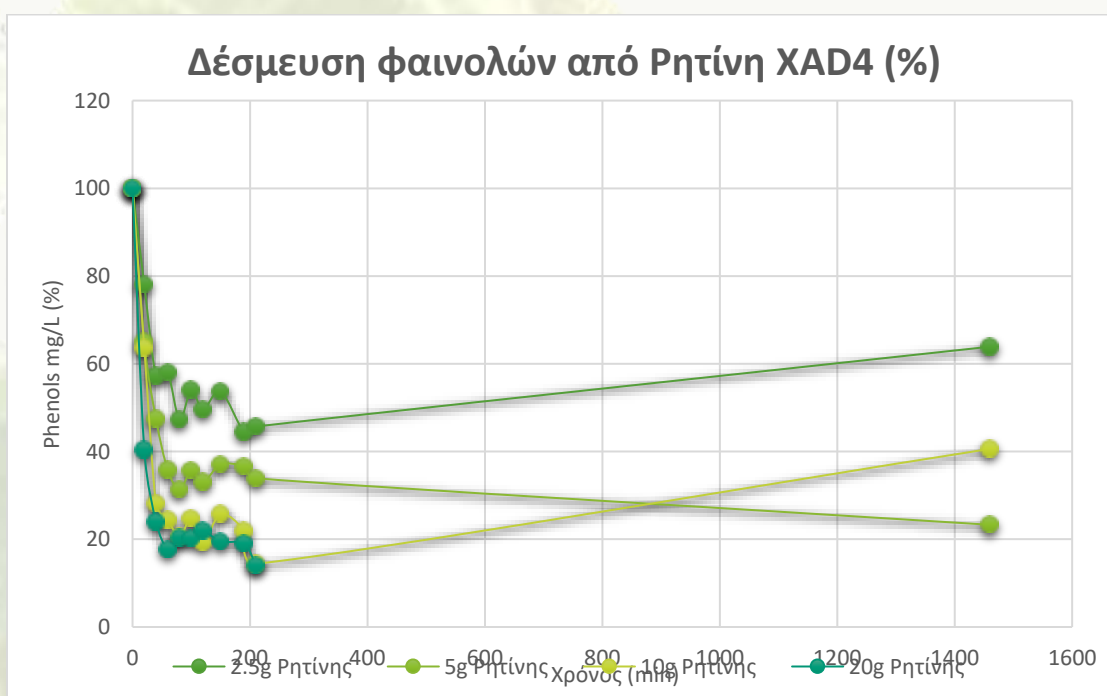
	Ρητίνη XAD4 2ο πείραμα	Ρητίνη XAD4 2ο πείραμα	Ρητίνη XAD4 2ο πείραμα	Ρητίνη XAD4 2ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	311	311	311	311
20	244,00	203,5	199	167,5
40	179,00	148,5	88	79
60	181,50	112	76,5	62
80	148,00	98	64,5	59
100	169,50	111,5	77,5	69,5
120	155,00	103	60,5	51
150	168,00	116	80,5	60,5
190	139,00	114,5	68,5	65
210	143,00	106	45	40,5
1460	200,00	73,5	127	193,5



Γραφική Παράσταση 6.4.2.4 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από 24ωρη επεξεργασία με ρητίνη XAD4 (με προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.6 Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (mg/L) από ρητίνη ΧΑD4 με 24ωρη επεξεργασία ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

	Ρητίνη ΧΑD4 2ο πείραμα	Ρητίνη ΧΑD4 2ο πείραμα	Ρητίνη ΧΑD4 2ο πείραμα	Ρητίνη ΧΑD4 2ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)
0	100	100	100	100
20	78,00	65	63,6	53,5
40	57,20	47,4	28,1	25,3
60	58,00	35,8	24,4	19,8
80	47,30	31,3	20,6	18,8
100	54,00	35,6	24,8	22,2
120	49,60	33	19,3	16,3
150	53,70	37	25,7	19,3
190	44,40	36,6	21,9	20,8
210	45,70	33,9	14,4	12,9
1460	63,90	23,3	40,6	61,8

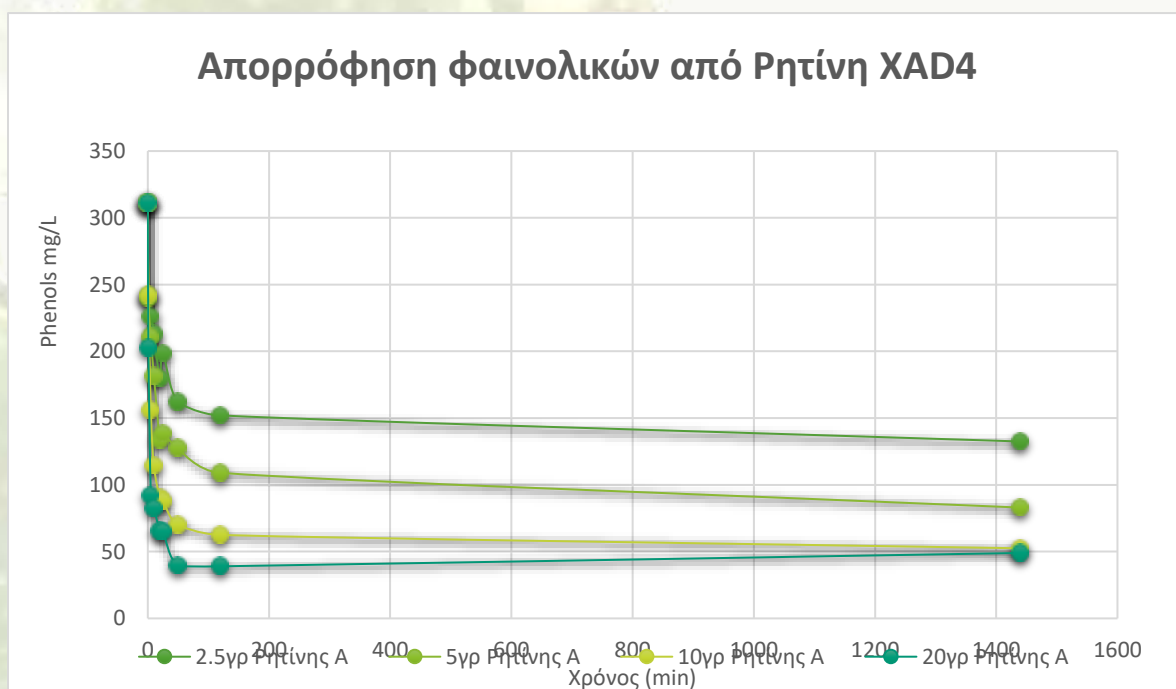


Γραφική Παράσταση 6.4.2.5 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από 24ωρη επεξεργασία με ρητίνη ΧΑD4 (με προετοιμασία ρητίνης)

Κύκλος 2^{ος}

Πίνακας 6.4.2.7 : Αποτελέσματα 2^{ου} κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (mg/L) από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) (χωρίς προετοιμασία δείγματος)

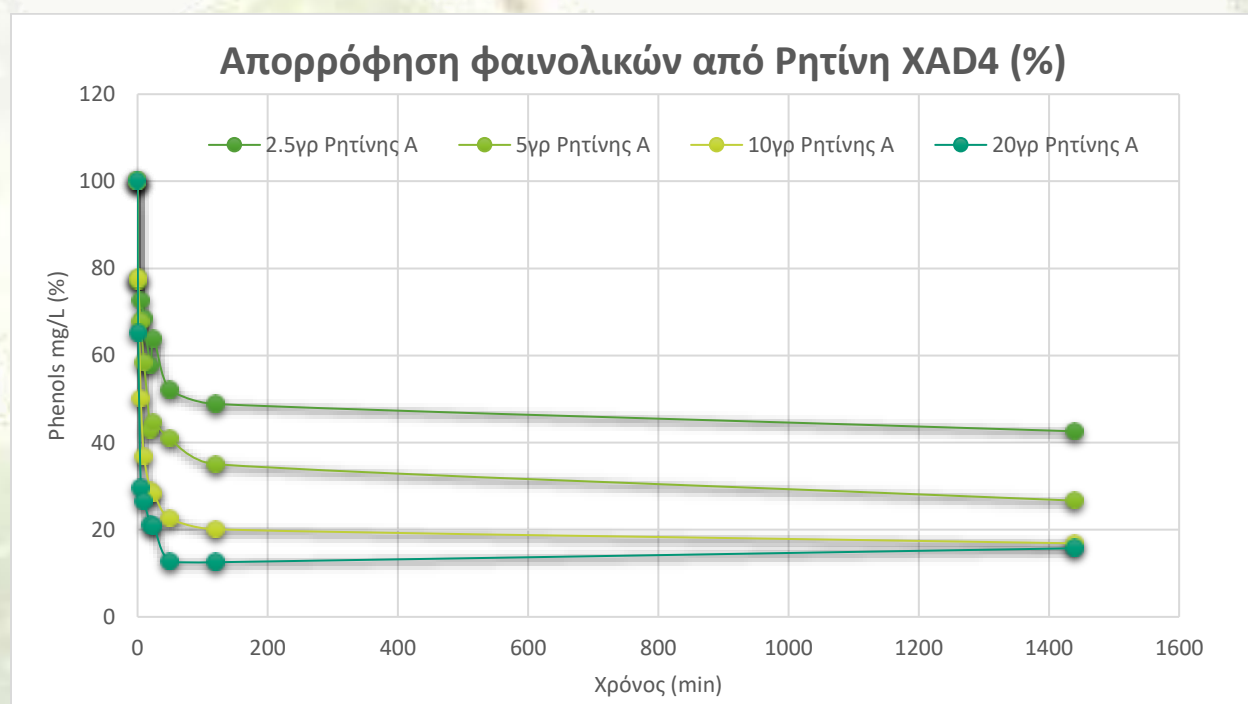
	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	311	311	311	311
1	241,5	239,5	242	202,5
5	226,00	211	156	92
10	213,00	181,5	114,5	82,5
20	179,50	133,5	90	65,5
25	198,50	138,5	88	65
50	162,00	127,5	70	39,5
120	152,00	109	62,5	39
1440	132,50	83	52,5	49



Γραφική Παράσταση 6.4.2.6 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD4 (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.8 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (%) από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

	ΧΑD4 Ρητίνη 3ο πείραμα	ΧΑD4 Ρητίνη 3ο πείραμα	ΧΑD4 Ρητίνη 3ο πείραμα	ΧΑD4 Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)
0	100	100	100	100
1	77,65	77,01	77,81	65,11
5	72,67	67,85	50,16	29,58
10	68,49	58,36	36,82	26,53
20	57,72	42,93	28,94	21,06
25	63,83	44,53	28,30	20,90
50	52,09	41,00	22,51	12,70
120	48,87	35,05	20,10	12,54
1440	42,60	26,69	16,88	15,76



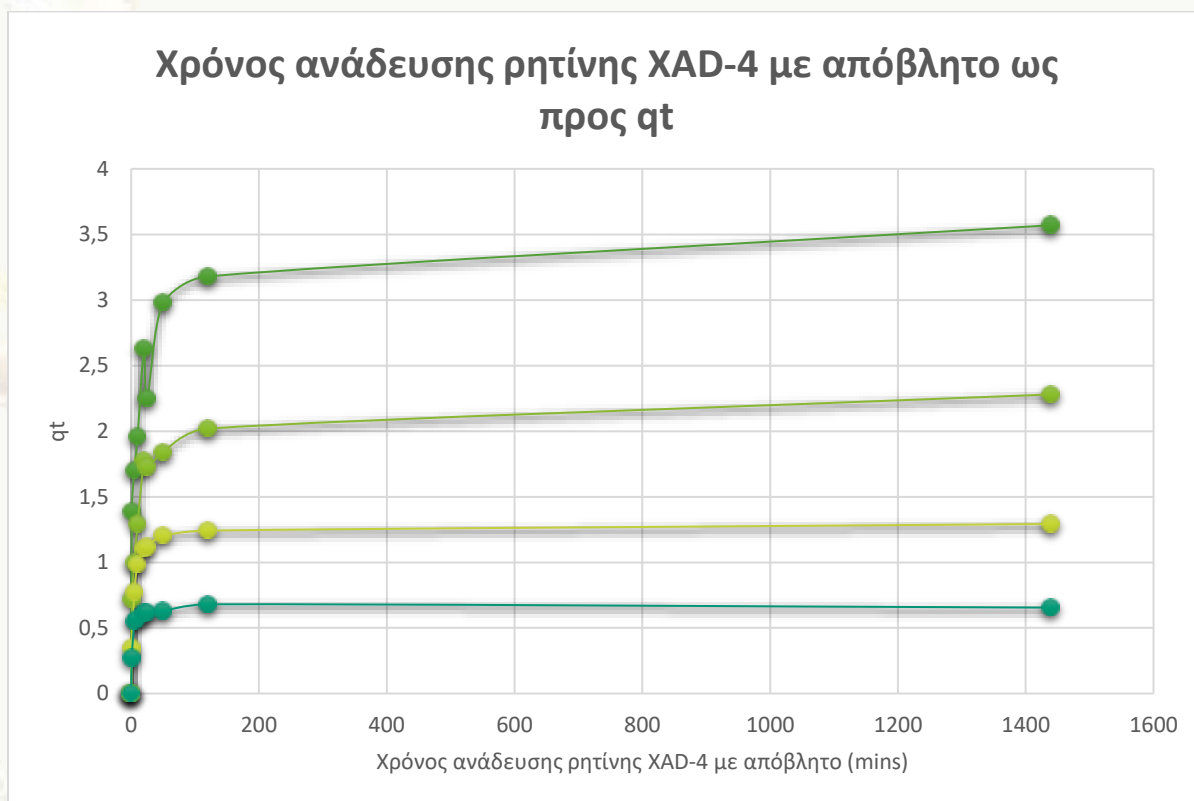
Γραφική Παράσταση 6.4.2.7 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη ΧΑD4 (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.9 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4

	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance
0	6,22	3,11	1,555	0,7775
1	4,83	2,395	1,21	0,50625
5	4,52	2,11	0,78	0,23
10	4,26	1,815	0,5725	0,20625
20	3,59	1,335	0,45	0,16375
25	3,97	1,385	0,44	0,1625
50	3,24	1,275	0,35	0,09875
120	3,04	1,09	0,3125	0,0975
1440	2,65	0,83	0,2625	0,1225

Πίνακας 6.4.2.10. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερων ισορροπίας (pseudo-second order model)

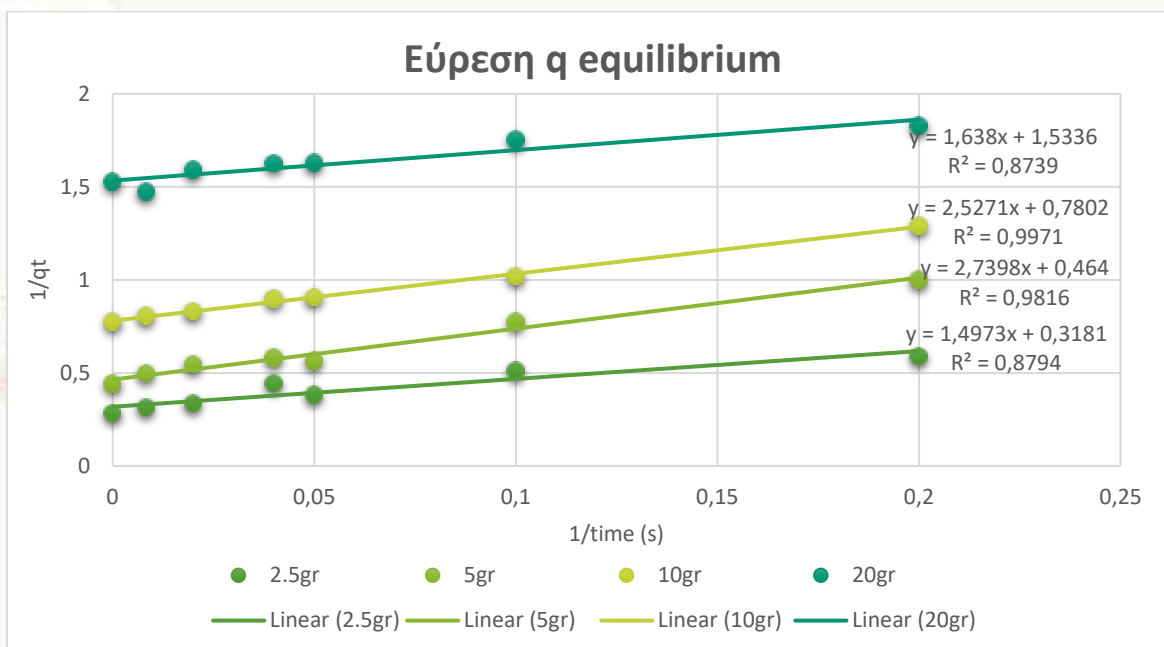
	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	qt	qt	qt	qt
0	0	0	0	0
1	qt 1,39	0,715	0,345	0,27125
5	qt 1,7	1	0,775	0,5475
10	qt 1,96	1,295	0,9825	0,57125
20	qt 2,63	1,775	1,105	0,61375
25	qt 2,25	1,725	1,115	0,615
50	qt 2,98	1,835	1,205	0,67875
120	qt 3,18	2,02	1,2425	0,68
1440	qe 3,57	2,28	1,2925	0,655



Γραφική Παράσταση 6.4.2.8 : Χρόνος ανάδευσης ρητίνης XAD-4 με απόβλητο ως προς qt

Πίνακας 6.4.2.11 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

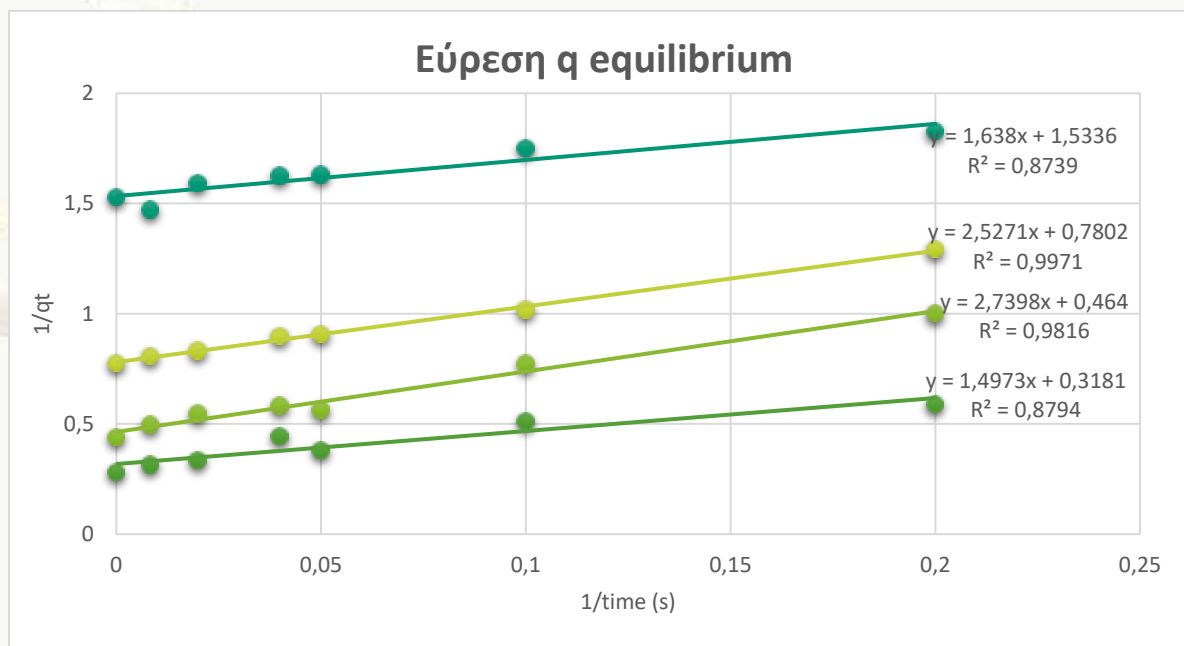
Α Ρητίνη 3ο πείραμα		Α Ρητίνη 3ο πείραμα	Α Ρητίνη 3ο πείραμα	Α Ρητίνη 3ο πείραμα
Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)		Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
1/Χρόνος(min)	1/qt	1/qt	1/qt	1/qt
0	0	0	0	0
1	0,71942446	1,398601399	2,898550725	3,686635945
0,2	0,588235294	1	1,290322581	1,826484018
0,1	0,510204082	0,772200772	1,017811705	1,750547046
0,05	0,380228137	0,563380282	0,904977376	1,629327902
0,04	0,444444444	0,579710145	0,896860987	1,62601626
0,02	0,33557047	0,544959128	0,829875519	1,473296501
0,00833333	0,314465409	0,495049505	0,804828974	1,470588235
0,0006944	0,280112045	0,438596491	0,773694391	1,526717557



Γραφική Παράσταση 6.4.2.9 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

Πίνακας 6.4.2.12 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

Y=AX + B				
pseudo-second order model >		$(t/qt)=(1/k*qe^2) + t/qe$	$1/qt=1/k*qe^2*1/t + 1/qe$	
Διαιρώ με t και βρίσκω από γραφικές q_e		$q_e = 1/b$		
$Q_e, calc > 1/B$	3,145643284	2,157497303	1,282544568	0,663525977
Q_e^2	9,89507167	4,654794613	1,64492057	0,440266722
$k_2, calc > (A/Q_e^2)$	0,151428918	0,589306345	1,538311361	4,085023712
A	1,4984	2,7431	2,5304	1,7985
$A*Q_e^2$	14,82677539	12,7685671	4,16230701	0,7918197
$k_2=1/A*Q_e^2$	0,067445549	0,067445549	0,078317323	0,240251379



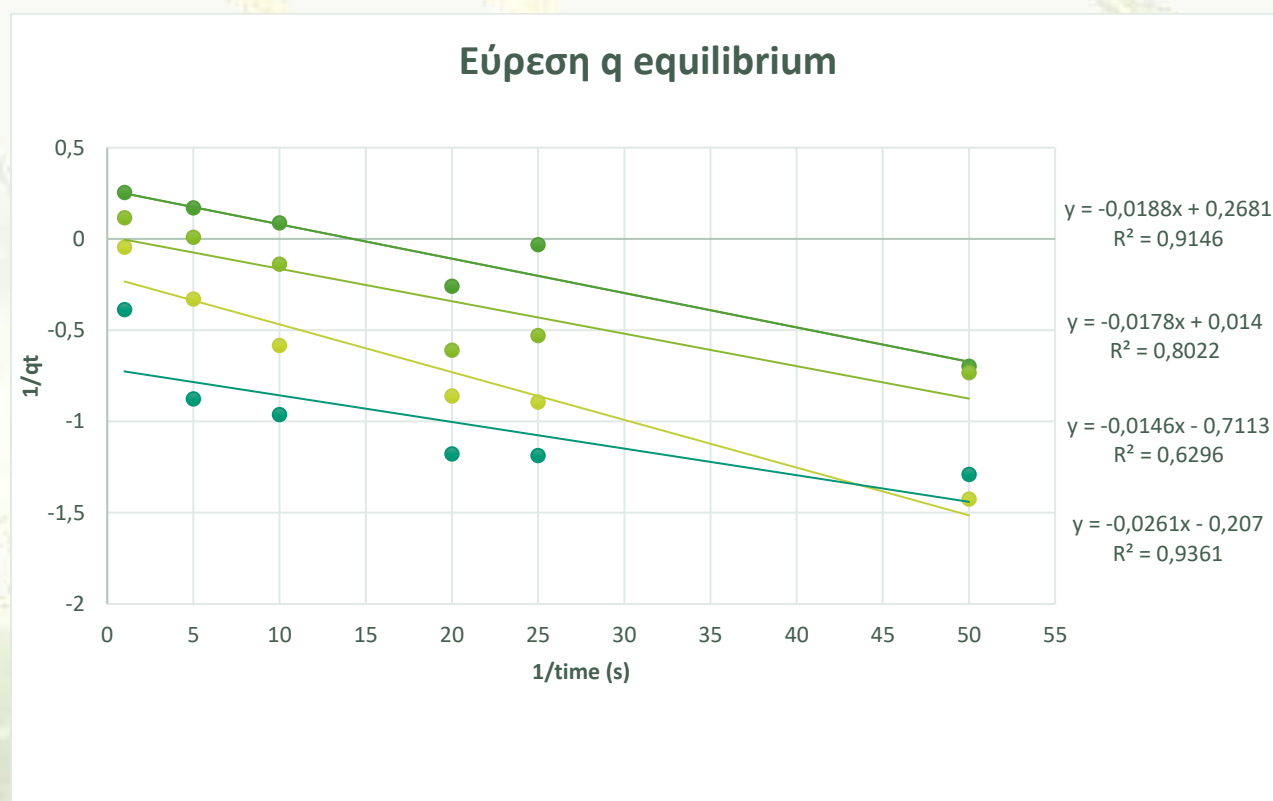
Γραφική Παράσταση 6.4.2.10 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

Πίνακας 6.4.2.13 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model)

	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)
0	0,50242712	0,305351369	0,094296397	-0,167491087
1	0,252853031	0,115610512	-0,046965543	-0,388542234
5	0,170261715	0,008600172	-0,330218385	-0,877784122
10	0,086359831	-0,139661993	-0,585026652	-0,963570734
20	-0,259637311	-0,610833916	-0,861697302	-1,178814117
25	-0,031517051	-0,530177984	-0,894489815	-1,187086643
50	-0,698970004	-0,732828272	-1,425968732	-1,29030613

Πίνακας 6.4.2.14 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model)

LOG(q_e)	0,2681	0,014	-0,207	-0,3918
q_e	1,853958464	1,032761406	0,620869034	0,405695322
A	0,0188	0,0178	0,0261	0,0464
$k1,calc >$ ($A*2,303$)	0,0432964	0,0409934	0,0601083	0,1068592
R^2	0,9146	0,8022	0,9361	0,9276



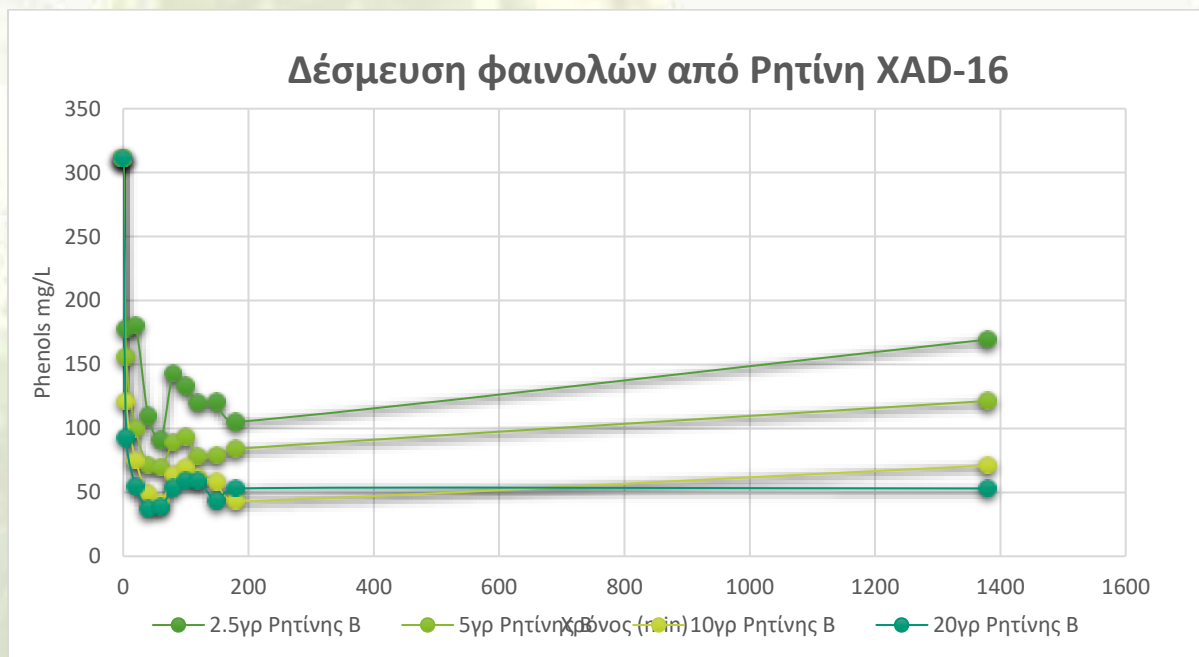
Γραφική Παράσταση 6.4.2.11 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model)

Κύκλος 1^{ος} (δοκιμαστικός)

XAD-16

Πίνακας 6.4.2.15 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (mg/L) από ρητίνη XAD16 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία δείγματος)

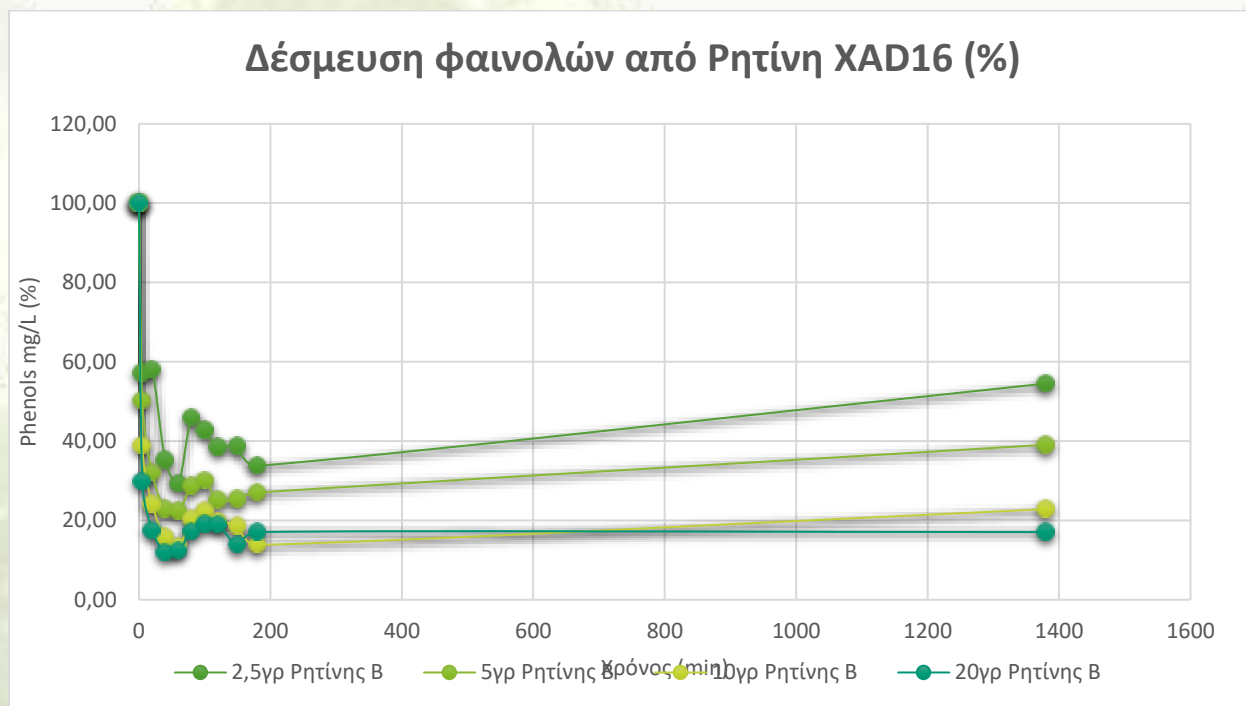
	B Ρητίνη 1ος κύκλος πειράματος	B Ρητίνη 1ος κύκλος πειράματος	B Ρητίνη 1ος κύκλος πειράματος	B Ρητίνη 1ος κύκλος πειράματος
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	311	311	311	311
5	177,50	156	121	92,5
20	180,50	99,5	75	54,5
40	109,60	71	49	37
60	91,00	69,5	41,5	38,5
80	143,00	89	63,5	53,5
100	133,00	93,5	69,5	59,5
120	120,00	78	61,5	59
150	120,50	79	58	43
180	105,00	84	43	53
1380	169,50	121,5	71	53



Γραφική Παράσταση 6.4.2.12: Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD16 (με προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.16 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (%) από ρητίνη ΧΑD16 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

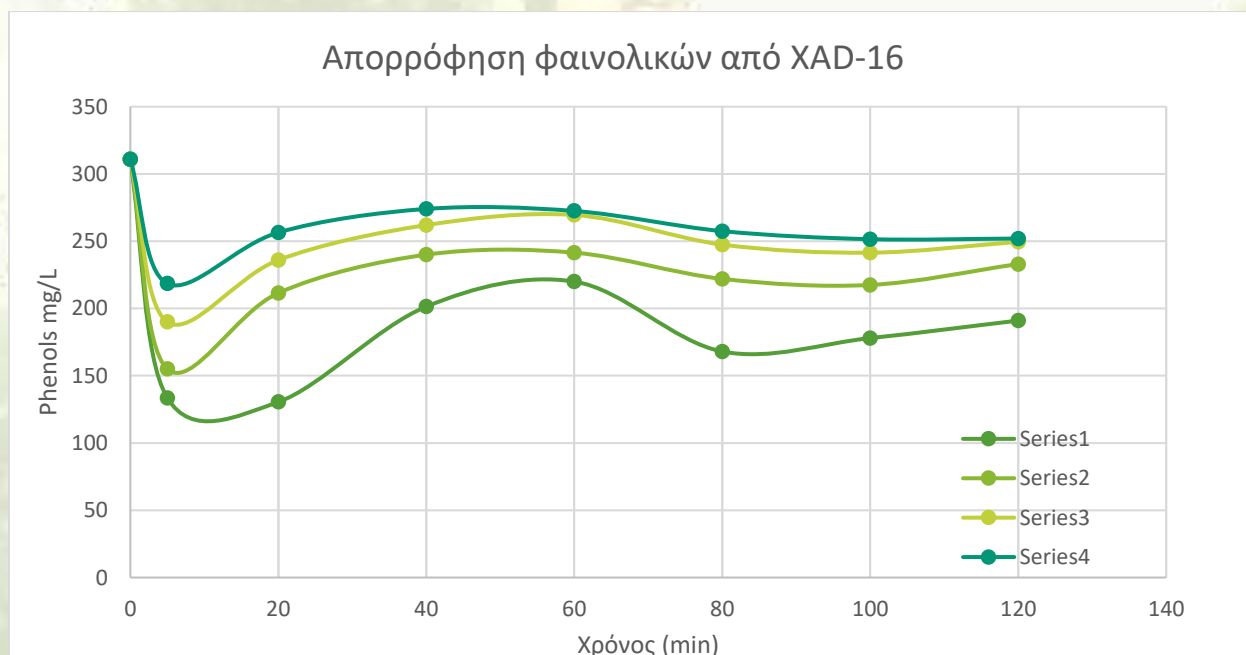
	A Ρητίνη 1ο πείραμα	A Ρητίνη 1ο πείραμα	A Ρητίνη 1ο πείραμα	A Ρητίνη 1ο πείραμα
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(%)	Φαινόλες(%)	Φαινόλες(%)	Φαινόλες(%)
0	100,00	100	100	100
5	57,07	50,16	38,91	29,74
20	58,04	31,99	24,12	17,52
40	35,24	22,83	15,76	11,90
60	29,26	22,35	13,34	12,38
80	45,98	28,62	20,42	17,20
100	42,77	30,06	22,35	19,13
120	38,59	25,08	19,77	18,97
150	38,75	25,40	18,65	13,83
180	33,76	27,01	13,83	17,04
1380	54,50	39,07	22,83	17,04



Γραφική Παράσταση 6.4.2.13 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη ΧΑD16 (με προετοιμασία ρητίνης) για 23 ώρες.

Πίνακας 6.4.2.17: Απομείναντες φαινολικές ενώσεις (mg/L) μετά από 23ωρη επεξεργασία με ρητίνη ΧΑD16 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

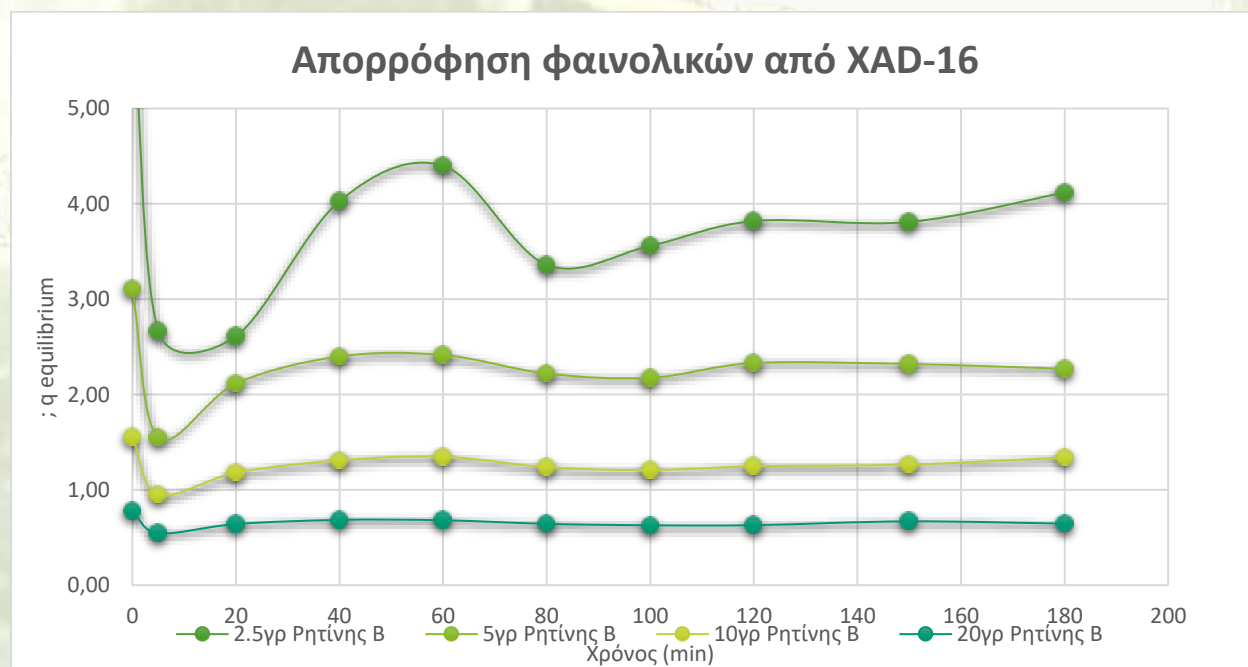
	Β Ρητίνη 1ο πείραμα	Β Ρητίνη 1ο πείραμα	Β Ρητίνη 1ο πείραμα	Β Ρητίνη 1ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	311	311	311	311
5	133,50	155	190	218,5
20	130,50	211,5	236	256,5
40	201,40	240	262	274
60	220,00	241,5	269,5	272,5
80	168,00	222	247,5	257,5
100	178,00	217,5	241,5	251,5
120	191,00	233	249,5	252
150	190,50	232	253	268
180	206,00	227	268	258
1380	141,50	189,5	240	258



Γραφική Παράσταση 6.4.2.14 : Απομείναντες φαινολικές ενώσεις (mg/L) μετά από επεξεργασία 140 λεπτών από ρητίνη ΧΑD16 ως προς το χρόνο (min) (με προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.18 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι στα 1380 λεπτά επεξεργασίας με ρητίνη ΧΑD16

	Β Ρητίνη 1ο πείραμα	Β Ρητίνη 1ο πείραμα	Β Ρητίνη 1ο πείραμα	Β Ρητίνη 1ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance
0	6,22	3,11	1,56	0,78
5	2,67	1,55	0,95	0,55
20	2,61	2,12	1,18	0,64
40	4,03	2,40	1,31	0,69
60	4,40	2,42	1,35	0,68
80	3,36	2,22	1,24	0,64
100	3,56	2,18	1,21	0,63
120	3,82	2,33	1,25	0,63
150	3,81	2,32	1,27	0,67
180	4,12	2,27	1,34	0,65

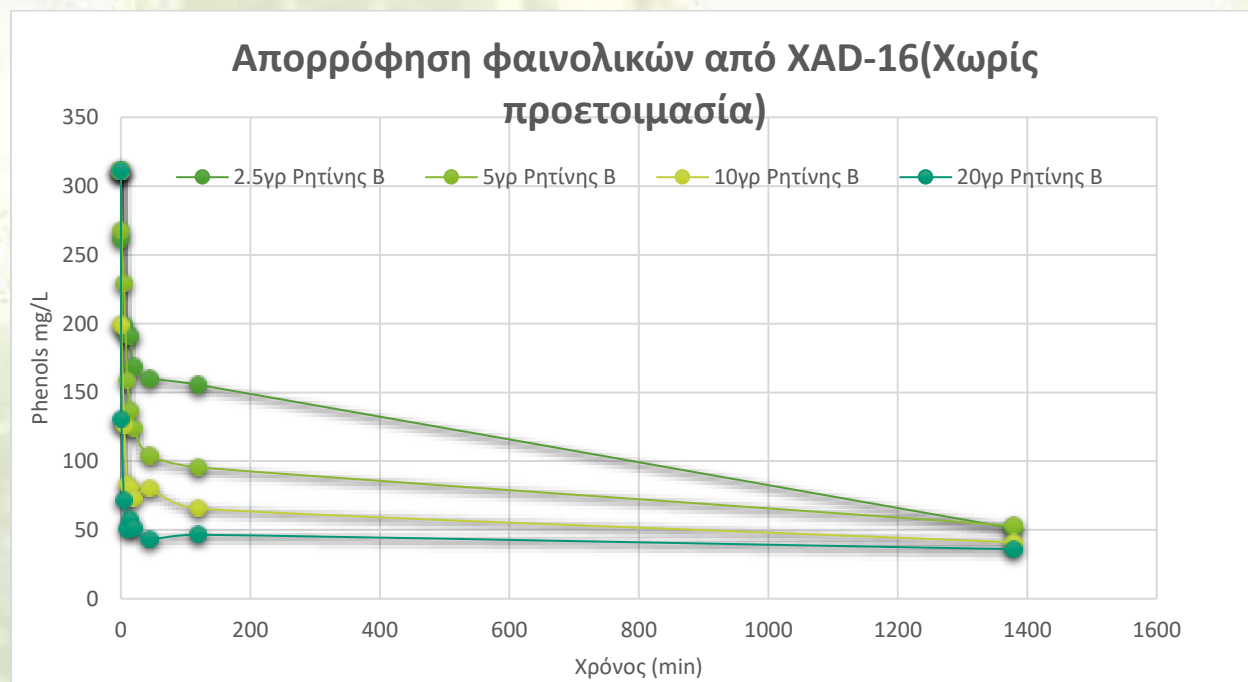


Γραφική Παράσταση 6.4.2.15 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι στα 180 λεπτά επεξεργασίας με ρητίνη ΧΑD16

Κύκλος 2^{ος}

Πίνακας 6.4.2.19 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (mg/L) από ρητίνη XAD16 ως προς το χρόνο (min) (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

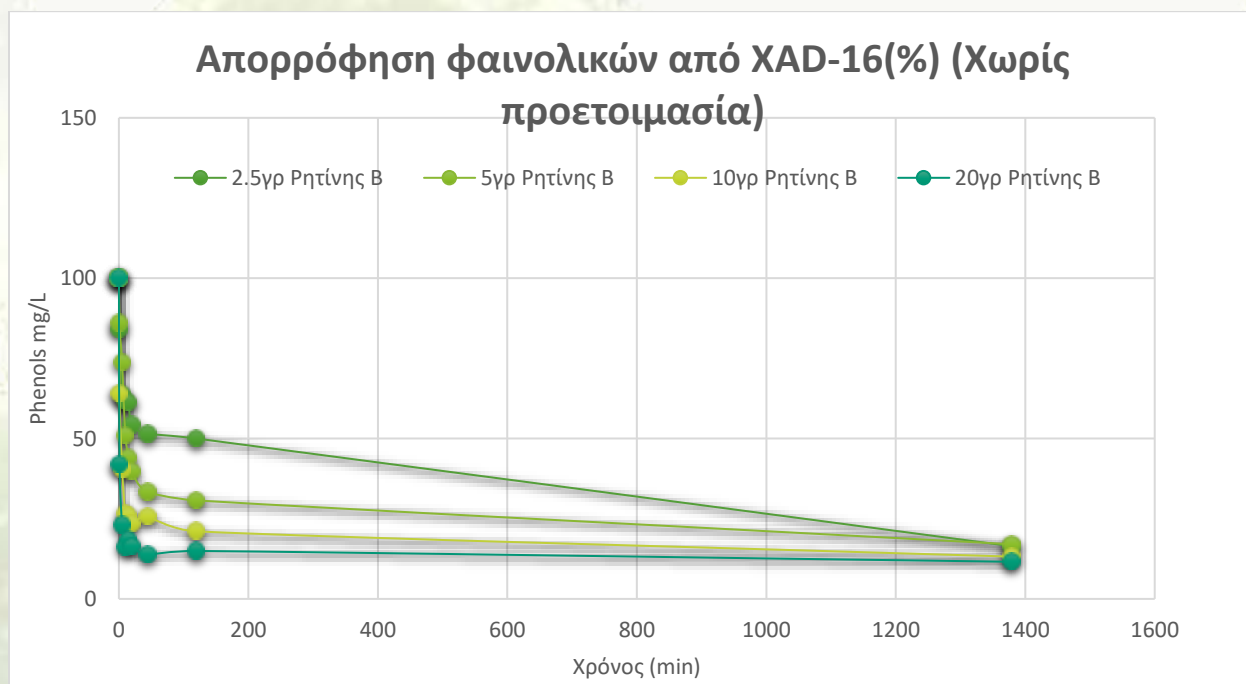
	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	311	311	311	311
1	261,50	267,50	199,00	130
5	198,5	229	126	71,5
10	192,5	158,5	83	50,5
15	190,50	136,5	80,5	57
20	168,50	123,5	73	51
45	160,00	103,5	80	43
120	155,50	95,5	65,5	46,5
1380	51,00	53	41	36



Γραφική Παράσταση 6.4.2.16 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD16 (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.20 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (%) από ρητίνη ΧΑD16 ως προς το χρόνο (min) (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L) (%)	Φαινόλες(mg/L) (%)	Φαινόλες(mg/L) (%)	Φαινόλες(mg/L) (%)
0	100	100	100	100
1	84,08360129	86,01286174	63,98713826	41,80064309
5	63,82636656	73,63344051	40,51446945	22,9903537
10	61,89710611	50,96463023	26,68810289	16,23794212
15	61,25401929	43,89067524	25,88424437	18,32797428
20	54,18006431	39,71061093	23,47266881	16,39871383
45	51,44694534	33,27974277	25,72347267	13,82636656
120	50	30,7073955	21,06109325	14,95176849
1380	16,39871383	17,04180064	13,18327974	11,5755627



Γραφική Παράσταση 6.4.2.17 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη ΧΑD16 (χωρίς προετοιμασία ρητίνης)

Πίνακας 6.4.2.21 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16

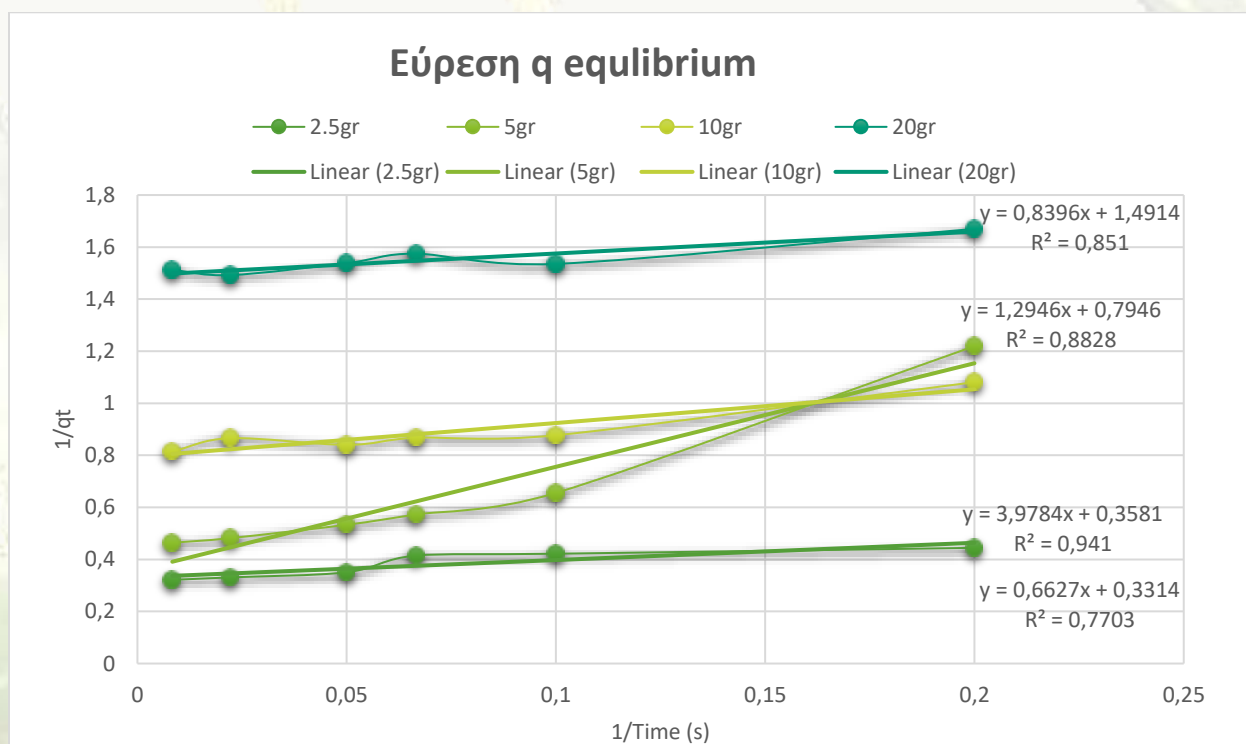
B Ρητίνη 3ο πείραμα		B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα
Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)		Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(mi n)	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance
0	6,22	3,11	1,555	0,7775
1	5,23	2,675	0,995	0,325
5	3,97	2,29	0,63	0,17875
10	3,85	1,585	0,415	0,12625
15	3,81	1,365	0,4025	0,1425
20	3,37	1,235	0,365	0,1275
45	3,2	1,035	0,4	0,1075
120	3,11	0,955	0,3275	0,11625
1380	1,02	0,53	0,205	0,09

Πίνακας 6.4.2.22. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16N μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

B Ρητίνη 3ο πείραμα		B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα
Δείγμα A (2.5γρ ρητίνης)		Δείγμα B (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	qt	qt	qt	qt
0	0	0	0	0
1	qt	0,99	0,435	0,4525
5	qt	2,25	0,82	0,59875
10	qt	2,37	1,525	0,65125
15	qt	2,41	1,745	0,635
20	qt	2,85	1,875	0,65
45	qt	3,02	2,075	0,67
120	qt	3,11	2,155	0,66125
1380	qe	5,2	2,58	0,6875

Πίνακας 6.4.2.23 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα	B Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
1/Χρόνος(min)	1/qt	1/qt	1/qt	1/qt
0	0	0	0	0
1	1,01010101	2,298850575	1,785714286	2,209944751
0,2	0,444444444	1,219512195	1,081081081	1,670146138
0,1	0,421940928	0,655737705	0,877192982	1,535508637
0,066667	0,414937759	0,573065903	0,867678959	1,57480315
0,05	0,350877193	0,533333333	0,840336134	1,538461538
0,022222	0,331125828	0,481927711	0,865800866	1,492537313
0,008333	0,321543408	0,464037123	0,814663951	1,512287335



Γραφική Παράσταση 6.4.2.18 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερων ισορροπίας (pseudo-second order model)

Πίνακας 6.4.2.24 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model)

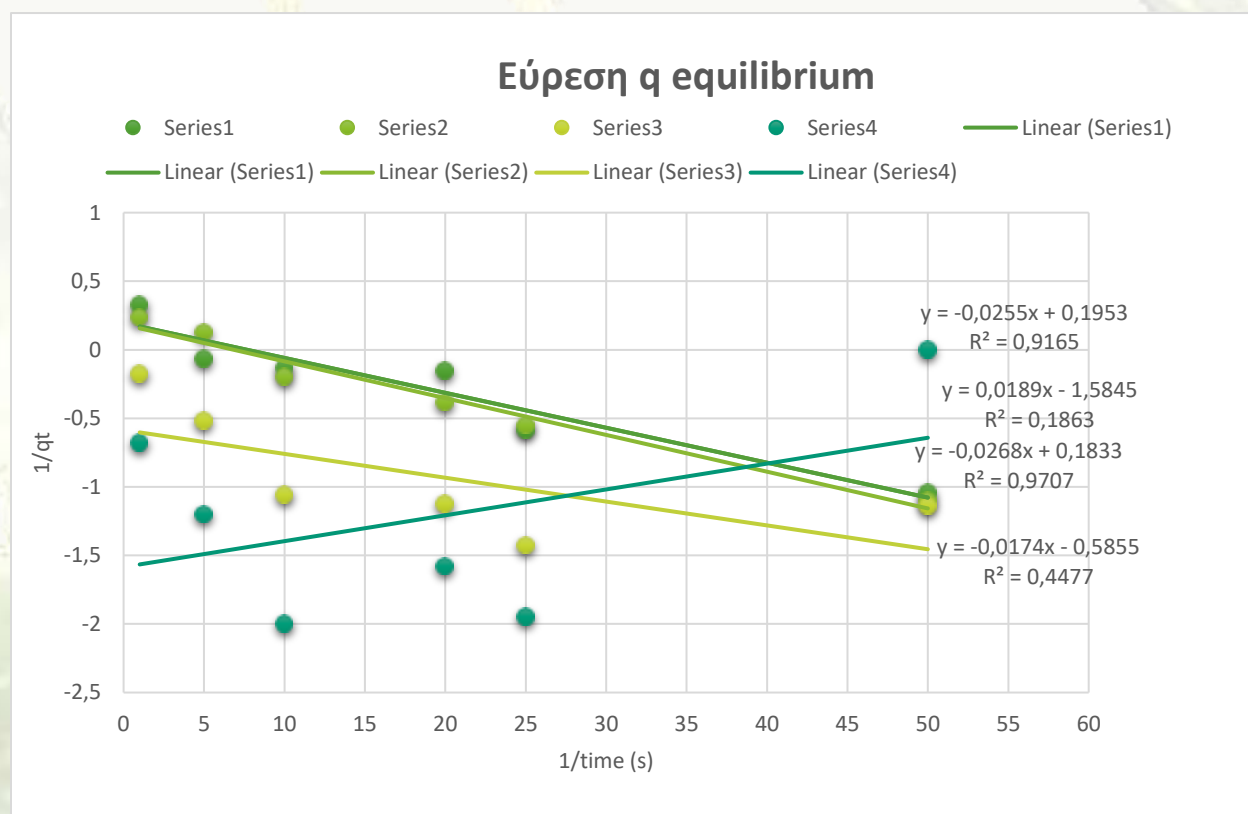
Y=AX + B				
pseudo-second order model >		$(t/qt)=(1/k*qe^2*) + t/qe$	$1/qt=1/k*qe^2*1/t + 1/qe$	
Διαιρώ με t και βρίσκω από γραφικές qe		$qe = 1/b$		
B	0,3314	0,3581	0,7946	1,4914
$Qe,calc > 1/B$	3,017501509	2,792516057	1,25849484	0,670510929
Qe^2	9,105315355	7,798145928	1,583809263	0,449584906
$k2,calc > (A/Qe^2)$	0,072781664	0,510172551	0,817396407	1,867500417
A	0,6627	3,9784	1,2964	0,8396
$A*qe^2$	6,034092486	31,02414376	2,053250328	0,377471487
$k2=1/Aqe^2$	0,165725004	0,03223296	0,487032675	2,649206717
R^2	0,7703	0,941	0,8828	0,851

Πίνακας 6.4.2.25 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model)

	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα	A Ρητίνη 3ο πείραμα
	Δείγμα Α (2.5γρ ρητίνης)	Δείγμα Β (5γρ ρητίνης)	Δείγμα Γ (10γρ ρητίνης)	Δείγμα Δ (20γρ ρητίνης)
Χρόνος(min)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)
0	0,492760389	0,333447274	0,089021501	-0,179634315
1	0,326335861	0,235528447	-0,17554873	-0,680373516
5	-0,065501549	0,125481266	-0,519274621	-1,204119983
10	-0,13076828	-0,200659451	-1,057991947	-2
20	-0,15490196	-0,387216143	-1,124938737	-1,580870692
25	-0,585026652	-0,552841969	-1,425968732	-1,948847478
50	-1,045757491	-1,096910013	-1,139661993	

Πίνακας 6.4.2.26 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model)

q_e		3,11	2,155	1,2275	0,66125
pseudo-first order model >		$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - (k_1 * t) / 2,303$			
LOG(q_e)		0,1953	0,1833	-0,5855	-0,9584
q_e, calc		1,567833717	1,525105896	0,259716774	0,110052522
A		0,0255	0,0268	0,0174	0,0408
$k_1, \text{calc} >$ (A*2,303)		0,0587265	0,0617204	0,0400722	0,0939624
R^2		0,9165	0,9707	0,447	0,5562



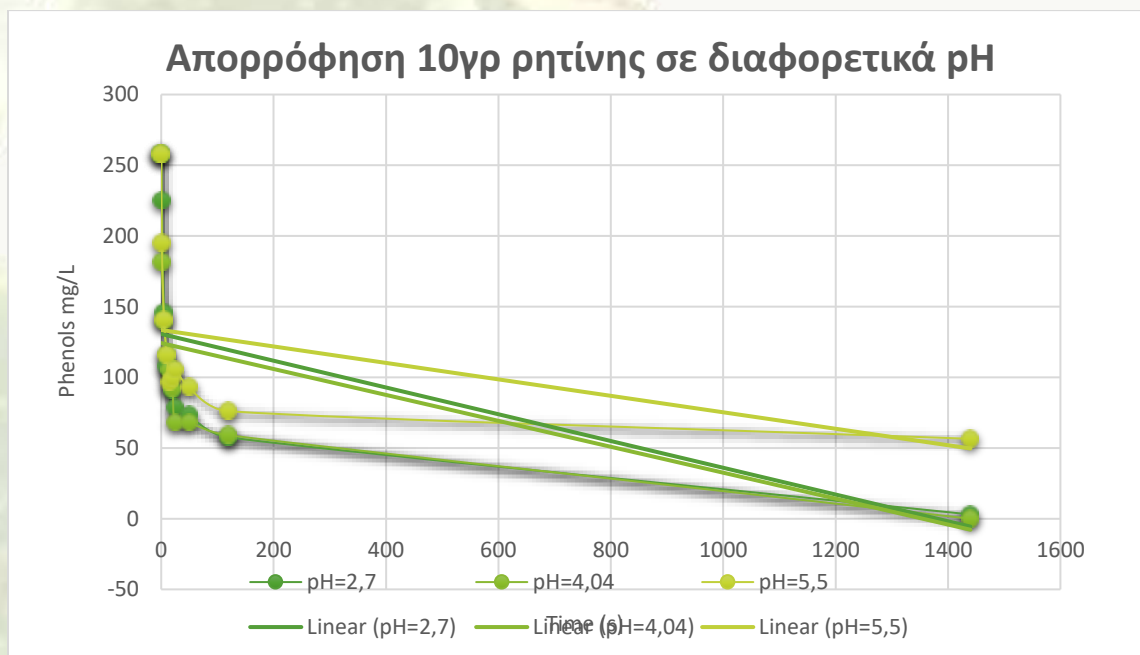
Γραφική Παράσταση 6.4.2.16 : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model)

Κύκλος 3^{ος}

XAD-4

Πίνακας 6.4.2.27 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με 10 gr ρητίνη XAD4 σε διαφορετικά pH

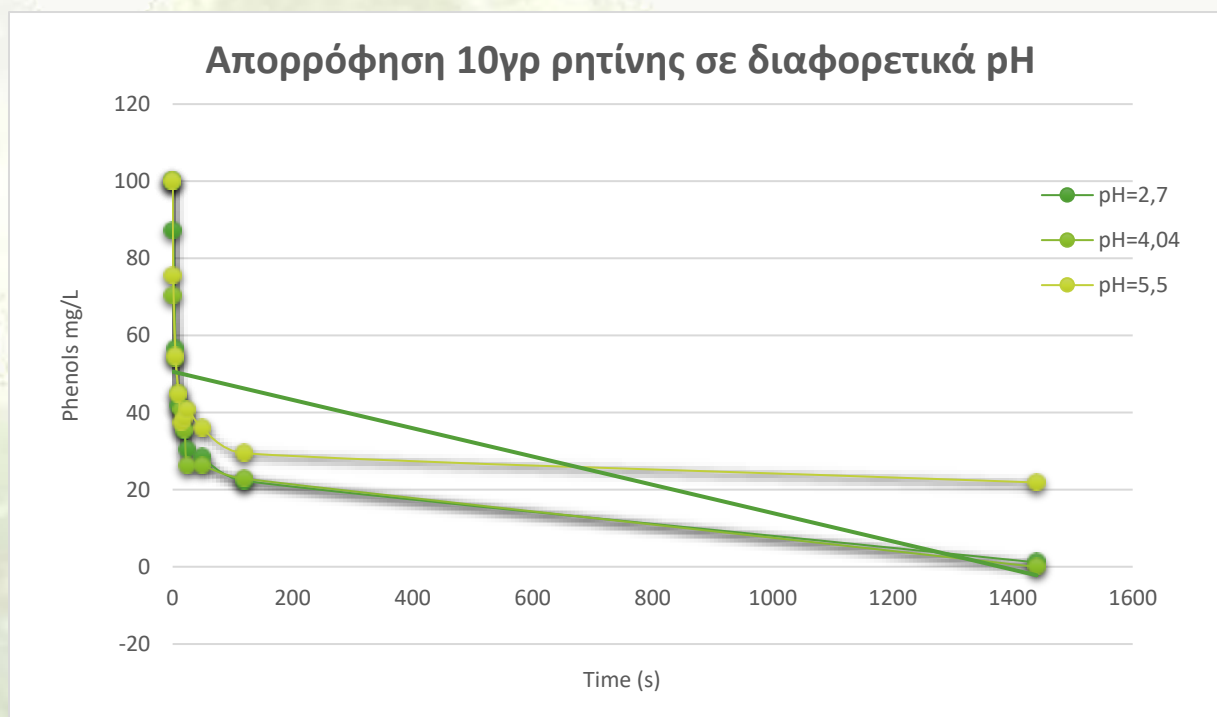
10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	258	258	258
1	225	181,5	195
5	146	139,50	141
10	108	116,00	115,5
15	106,5	105,50	96,5
20	91	92,00	99,5
25	78,5	68,00	105,5
50	73,5	68,00	93
120	57,5	59,00	76
1440	3	0	56,5



Γραφική Παράσταση 6.4.2.19 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD4 σε διαφορετικά pH

Πίνακας 6.4.2.28 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (%) από ρητίνη XAD4 ως προς το χρόνο (min) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)
0	100	100	100
1	87,20930233	70,34883721	75,58139535
5	56,58914729	54,06976744	54,65116279
10	41,86046512	44,96124031	44,76744186
15	41,27906977	40,89147287	37,40310078
20	35,27131783	35,65891473	38,56589147
25	30,42635659	26,35658915	40,89147287
50	28,48837209	26,35658915	36,04651163
120	22,28682171	22,86821705	29,45736434
1440	1,162790698	0	21,89922481



Γραφική Παράσταση 6.4.2.20 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD4 σε διαφορετικά pH

Πίνακας 6.4.2.29. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

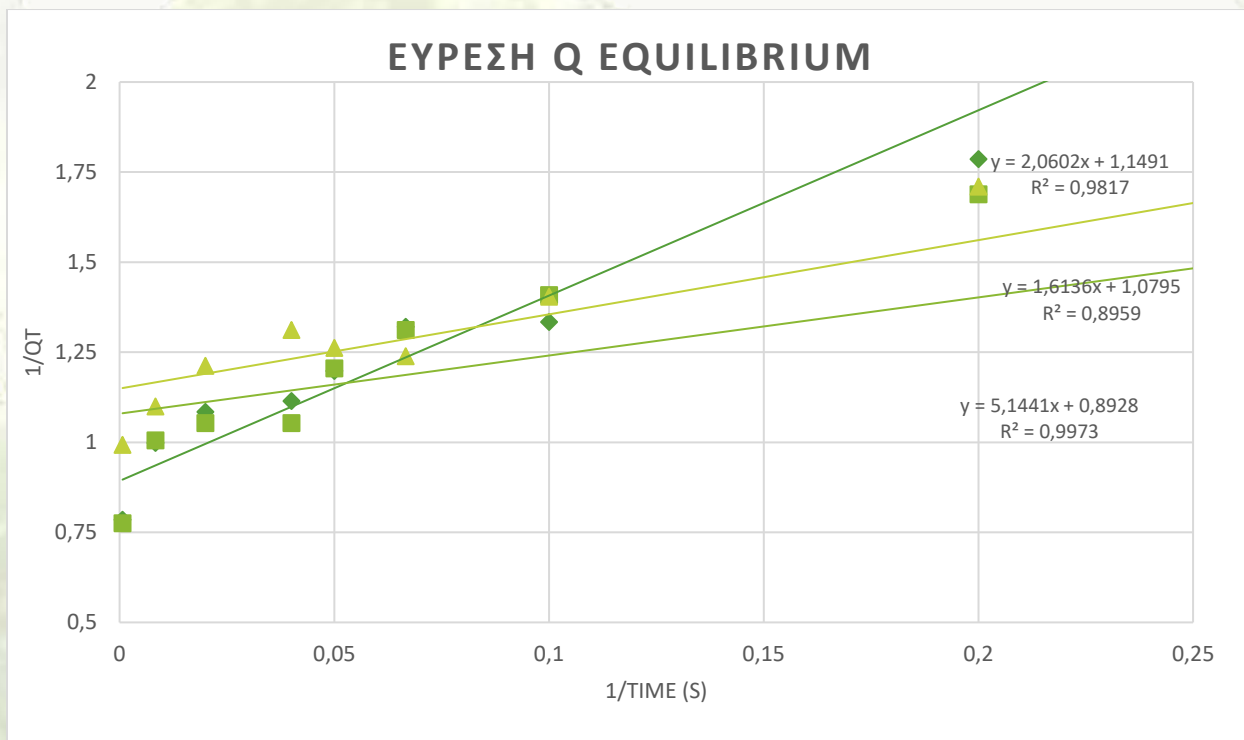
10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance
0	1,29	1,29	1,29
1	0,72	0,8425	0,75
5	0,27	0,375	0,3525
10	0,21	0,295	0,3
15	0,1775	0,2325	0,2375
20	0,1325	0,22	0,245
25	0,1825	0,2075	0,2275
50	0,205	0,2775	0,2625
120	0,19	0,18	0,2225
1440	0,2075	0,3075	0,16

Πίνακας 6.4.2.30. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	1/qt	1/qt	1/qt
0	0	0	0
1	6,060606061	2,614379085	3,174603175
0,2	1,785714286	1,687763713	1,709401709
0,1	1,333333333	1,408450704	1,403508772
0,0666667	1,320132013	1,31147541	1,238390093
0,05	1,19760479	1,204819277	1,261829653
0,04	1,114206128	1,052631579	1,31147541
0,02	1,08401084	1,052631579	1,212121212
0,0083333	0,997506234	1,005025126	1,098901099
0,0006944	qe	0,784313725	0,992555831

Πίνακας 6.4.2.31. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

$Y=AX + B$				
pseudo-second order model >		$(t/qt)=(1/k*qe^2*) + t/qe$	$1/qt=1/k*qe^2*1/t +1/qe$	
Διαιρώ με t και βρίσκω από γραφικές qe		$qe = 1/b$		
b		0,8928	1,0795	1,1491
$Qe,calc > 1/B$		1,120071685	0,926354794	0,87024628
Qe^2		1,254560579	0,858133204	0,757328587
$k2,calc > (A/Qe^2)$		3,499073759	4,795176297	4,1794276
qe,exp		1,0025	0,995	0,91
A		5,1441	1,6136	2,0602
$A8qe^2$		6,453585072	1,384683738	1,560248356
$k2=1/Aqe^2$		0,154952633	0,72218657	0,640923605
R^2		0,9973	0,8959	0,9817



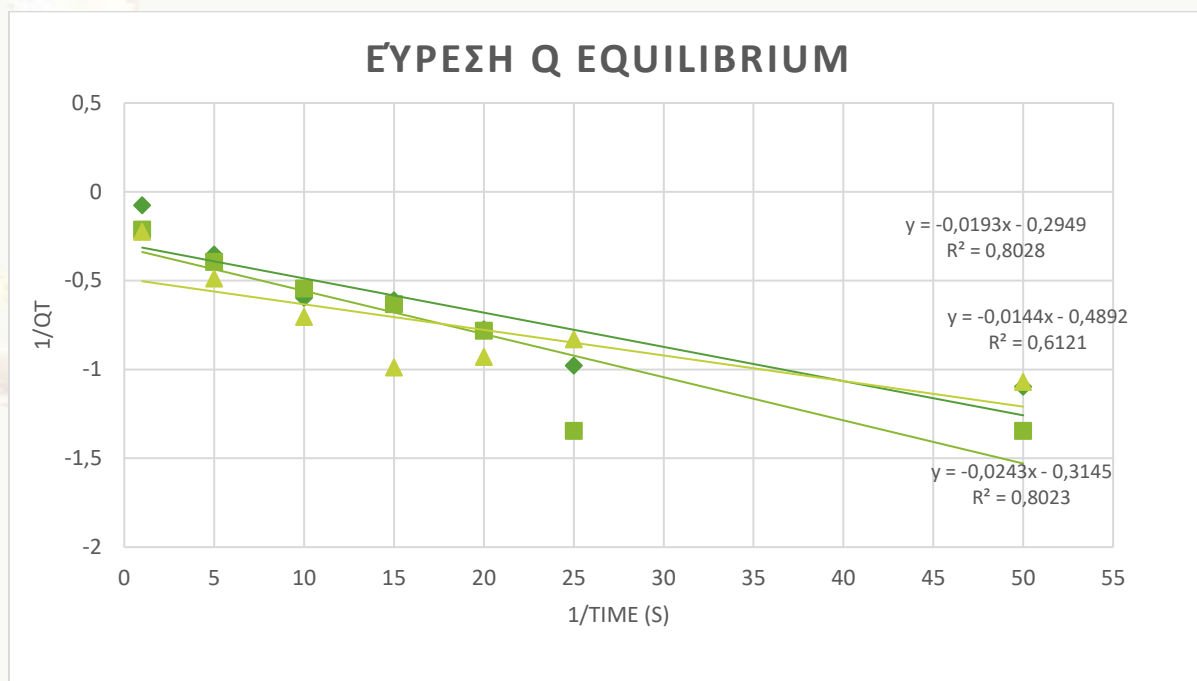
Γραφική παράσταση 6.4.2.21. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

Πίνακας 6.4.2.32. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)
0	0,001084381	-0,002176919	-0,040958608
1	-0,077015184	-0,212893907	-0,225483034
5	-0,354086725	-0,395234115	-0,488116639
10	-0,597738618	-0,54515514	-0,7044329
15	-0,610833916	-0,633577043	-0,989276135
20	-0,775985189	-0,782516056	-0,929962133
25	-0,978810701	-1,346787486	-0,83120798
50	-1,096910013	-1,346787486	-1,070581074

Πίνακας 6.4.2.33. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model) σε διαφορετικά pH

pseudo-first order model >	Log(qe-qt)=Log(qe)-(k1*t)/2,303		
LOG(qe)	-0,2949	-0,3145	-0,4892
qe, calc	0,507107461	0,484730113	0,324190288
A	0,0193	0,0243	0,0144
k1,calc > (A*2,303)	0,0444479	0,0559629	0,0331632
R ²	0,8028	0,6121	0,8023

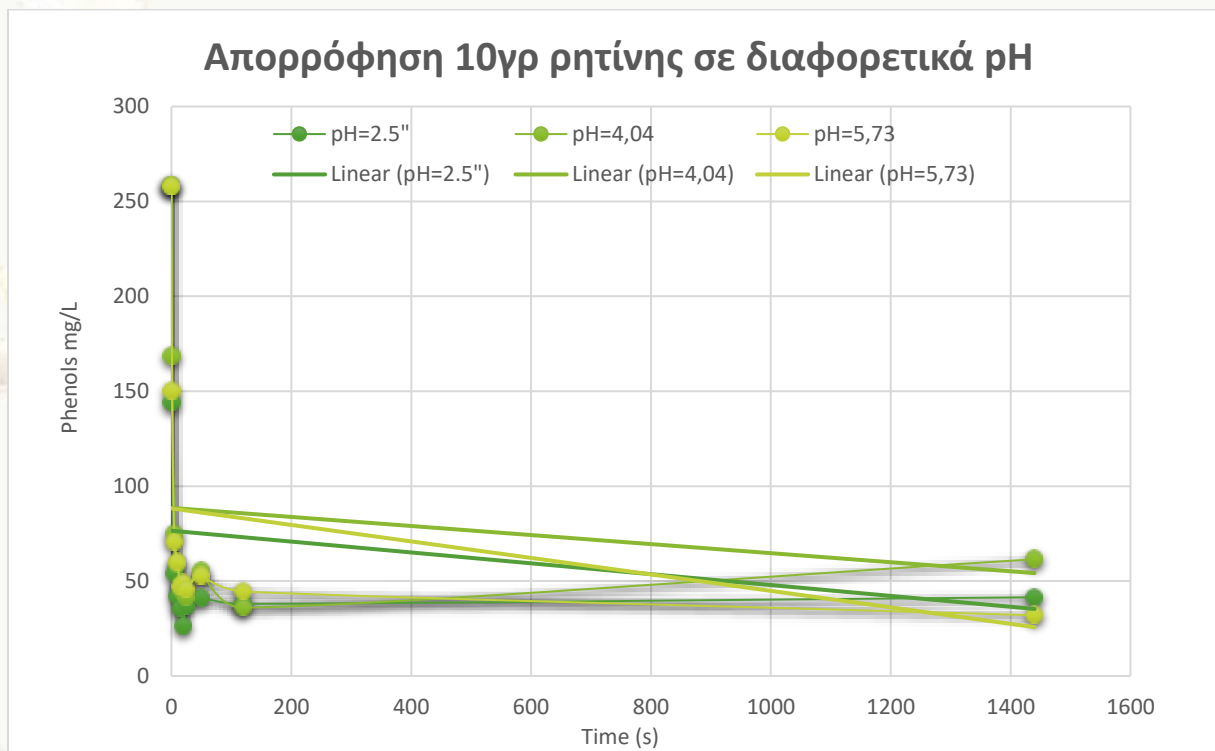


Γραφική παράσταση 6.4.2.22. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD4 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model) σε διαφορετικά pH

XAD-16

Πίνακας 6.4.2.34 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με 10 gr ρητίνη XAD16 σε διαφορετικά pH

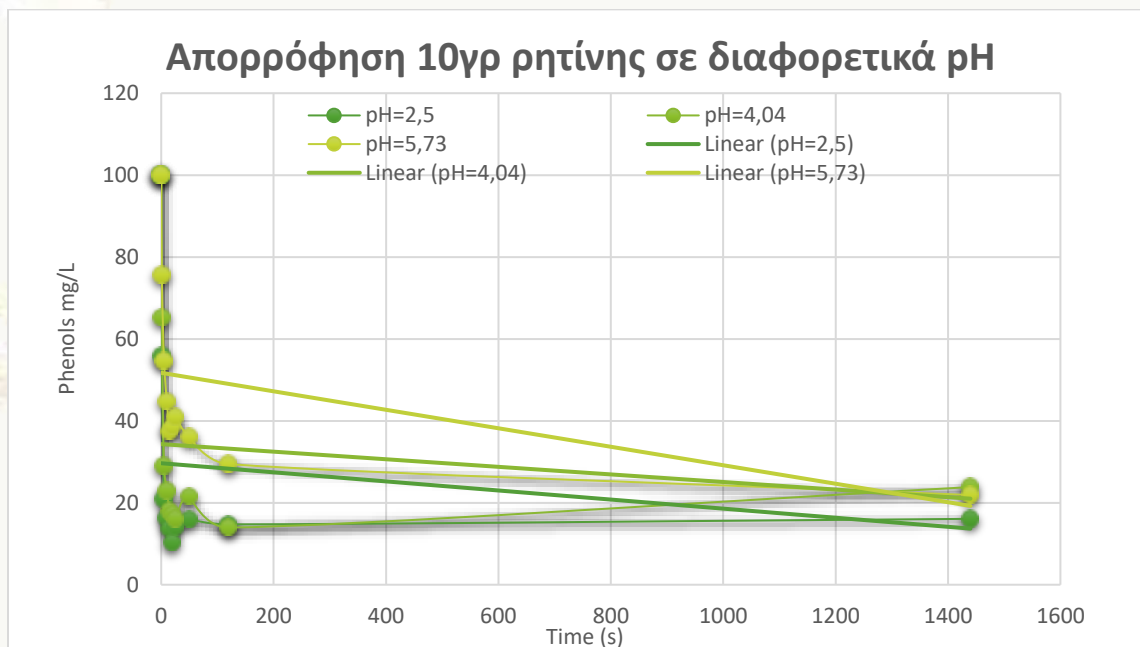
10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
0	258	258	258
1	225	181,5	195
5	146	139,50	141
10	108	116,00	115,5
15	106,5	105,50	96,5
20	91	92,00	99,5
25	78,5	68,00	105,5
50	73,5	68,00	93
120	57,5	59,00	76
1440	3	0	56,5



Γραφική Παράσταση 6.4.2.23 : Φαινολικές ενώσεις (mg/L) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD16 σε διαφορετικά pH

Πίνακας 6.4.2.35 : Αποτελέσματα δοκιμαστικού κύκλου πειράματος απορρόφησης φαινολικών ουσιών (%) από ρητίνη XAD16 ως προς το χρόνο (min) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,5	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,73
Χρόνος(min)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)	Φαινόλες (%)
0	100	100	100
1	55,81395349	65,31007752	58,13953488
5	20,93023256	29,06976744	27,3255814
10	16,27906977	22,86821705	23,25581395
15	13,75968992	18,02325581	18,41085271
20	10,27131783	17,05426357	18,99224806
25	14,14728682	16,08527132	17,63565891
50	15,89147287	21,51162791	20,34883721
120	14,72868217	13,95348837	17,24806202
1440	16,08527132	23,8372093	12,40310078



Γραφική Παράσταση 6.4.2.24 : Φαινολικές ενώσεις (%) ως προς το χρόνο μετά από επεξεργασία με ρητίνη XAD16 σε διαφορετικά pH

Πίνακας 6.4.2.36. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance	mg phenols/g adsorbance
0	1,29	1,29	1,29
1	0,72	0,8425	0,75
5	0,27	0,375	0,3525
10	0,21	0,295	0,3
15	0,1775	0,2325	0,2375
20	0,1325	0,22	0,245
25	0,1825	0,2075	0,2275
50	0,205	0,2775	0,2625
120	0,19	0,18	0,2225
1440	0,2075	0,3075	0,16

Πίνακας 6.4.2.37. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

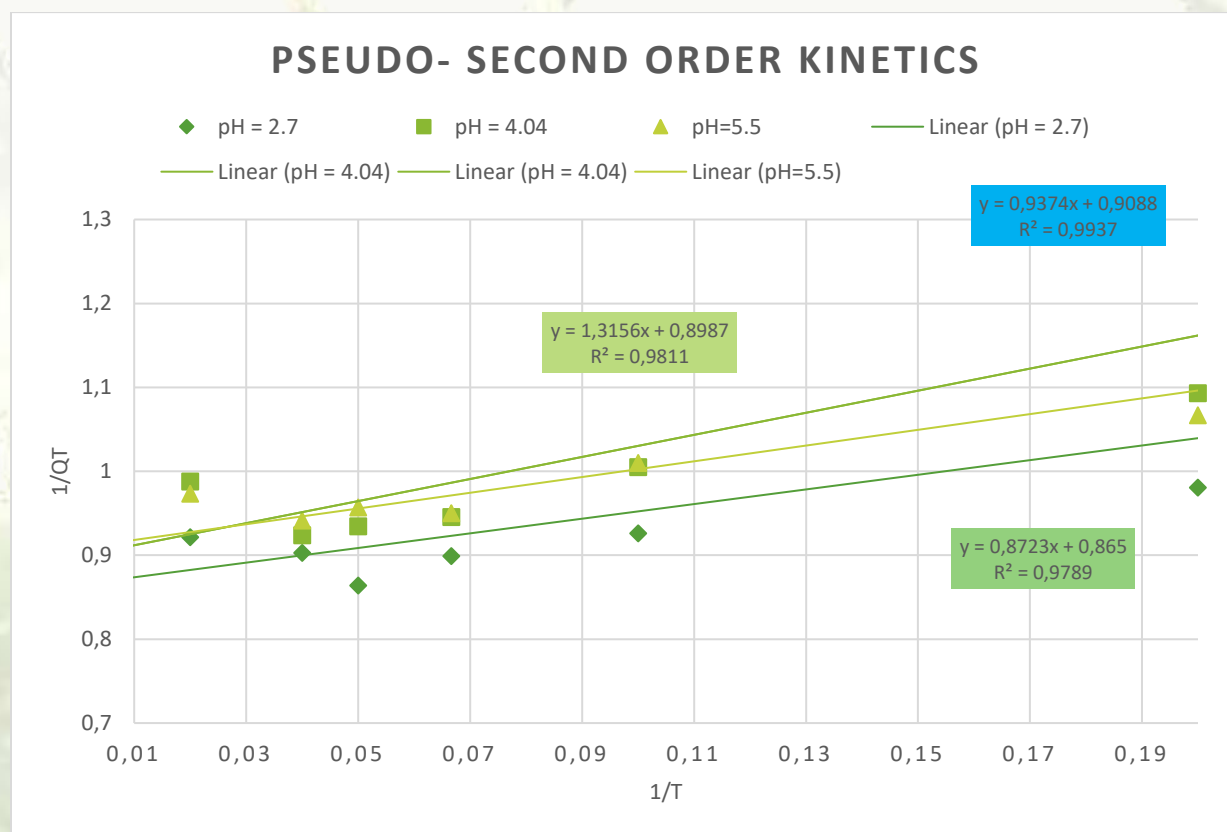
10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	qt	qt	qt
0	0	0	0
1	0,57	0,4475	0,54
5	1,02	0,915	0,9375
10	1,08	0,995	0,99
15	1,1125	1,0575	1,0525
20	1,1575	1,07	1,045
25	1,1075	1,0825	1,0625
50	1,085	1,0125	1,0275
120	1,1	1,11	1,0675
1440	qe	1,0825	0,9825
			1,13

Πίνακας 6.4.2.38. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	1/qt	1/qt	1/qt
0	0	0	0
1	1,754385965	2,234636872	1,851851852
0,2	0,980392157	1,092896175	1,066666667
0,1	0,925925926	1,005025126	1,01010101
0,066667	0,898876404	0,945626478	0,950118765
0,05	0,863930886	0,934579439	0,956937799
0,04	0,902934537	0,923787529	0,941176471
0,02	0,921658986	0,987654321	0,97323601
0,008333	0,909090909	0,900900901	0,93676815
0,000694	qe	0,923787529	1,017811705
			0,884955752

Πίνακας 6.4.2.39. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

$Y=AX + B$			
pseudo-second order model >		$(t/qt)=(1/k*qe^2) + t/qe$	$1/qt=1/k*qe^2*1/t + 1/qe$
Διαιρώ με t και βρίσκω από γραφικές q_e		$q_e = 1/b$	$A=1/k*qe^2*$
B	0,865	0,8987	0,9088
$Qe,calc > 1/B$	1,156069364	1,112718371	1,100352113
Qe^2	1,336496375	1,238142173	1,210774772
$q_e exp$	1,1	1,11	1,0675
$k2,calc > (A/Qe^2)$	3,284558105	3,323447088	-0,141479657
	0,8723	1,3156	0,9374
$A*qe^2$	1,165825788	1,628899843	1,134980271
$K=1/A*qe^2$	0,857761091	0,613911288	0,881072584
R^2	0,9789	0,9811	0,9937



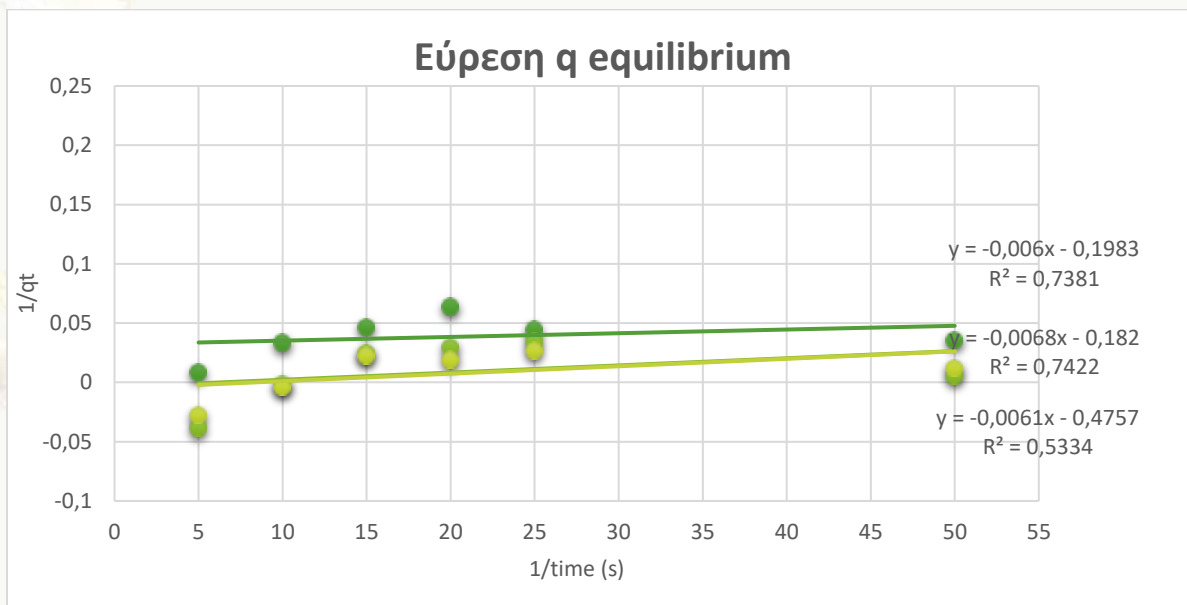
Γραφική παράσταση 6.4.2.25. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-second order model) σε διαφορετικά pH

Πίνακας 6.4.2.40. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη ΧΑD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model) σε διαφορετικά pH

10gr			
	A Ρητίνη pH=2,7	A Ρητίνη pH=4,04	A Ρητίνη pH=5,5
Χρόνος(min)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)	Φαινόλες(mg/L)
	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)	LOG(qe-qt)
1	-0,244125144	-0,34920696	-0,26760624
5	0,008600172	-0,038578906	-0,028028724
10	0,033423755	-0,002176919	-0,004364805
15	0,04630002	0,024280376	0,022222105
20	0,063521	0,029383778	0,01911629
25	0,044343735	0,034427905	0,026328939
50	0,035429738	0,005395032	0,011781831
120	0,041392685	0,045322979	0,028367884

Πίνακας 6.4.2.41. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη ΧΑD16 μέσω ισόθερμων ισορροπίας (pseudo-first order model) σε διαφορετικά pH

pseudo-second order model >		Log(qe-qt)=Log(qe)-(k1*t)/2,303		
LOG(qe)		-0,1983	-0,183	-0,4757
qe,calc		0,633432001	0,656145266	0,334425974
A		0,006	0,0068	0,0061
k1,calc > (A*2,303)		0,013818	0,0156604	0,0140483
R^2		0,7381	0,7422	0,5334



Γραφική παράσταση 6.4.2.26. : Υπολογισμός q ισορροπίας από τις εξισώσεις ισορροπίας μέχρι τις 24 ώρες επεξεργασίας με ρητίνη XAD16 μέσω ισόθερων ισορροπίας (pseudo-first order model) σε διαφορετικά pH

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

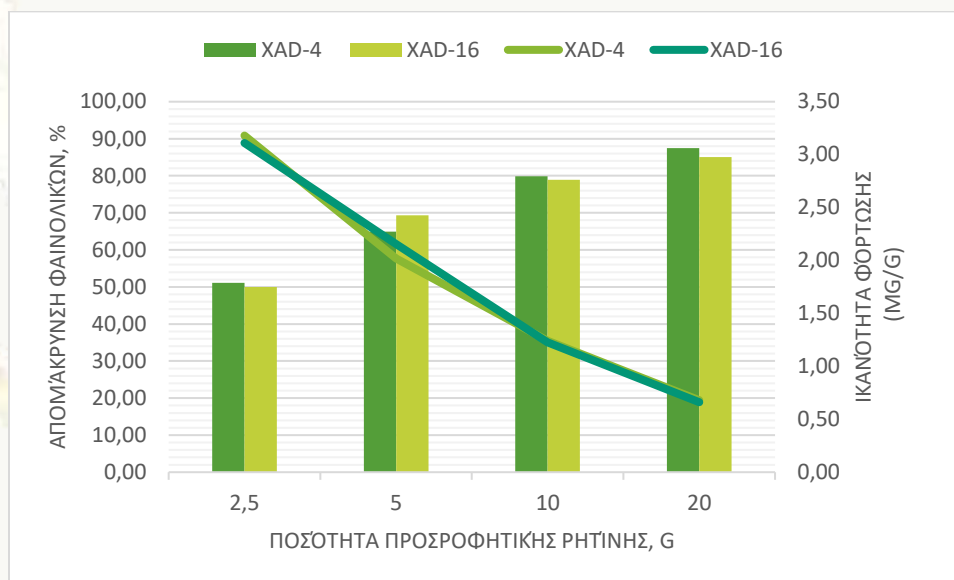
Επίδραση της δοσολογίας βιοπροσροφητικού

Η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων διεξήχθη με διαφορετικές ποσότητες προσροφητικών ρητινών διατηρώντας σταθερές άλλες παραμέτρους.

Πειραματικές συνθήκες:

Αρχική συγκέντρωση φαινολικών = 311 mg/L, δοσολογία προσροφητικού = 2,5 - 20 g, χρόνος επαφής 2h, θερμοκρασία δωματίου, pH=4,04.

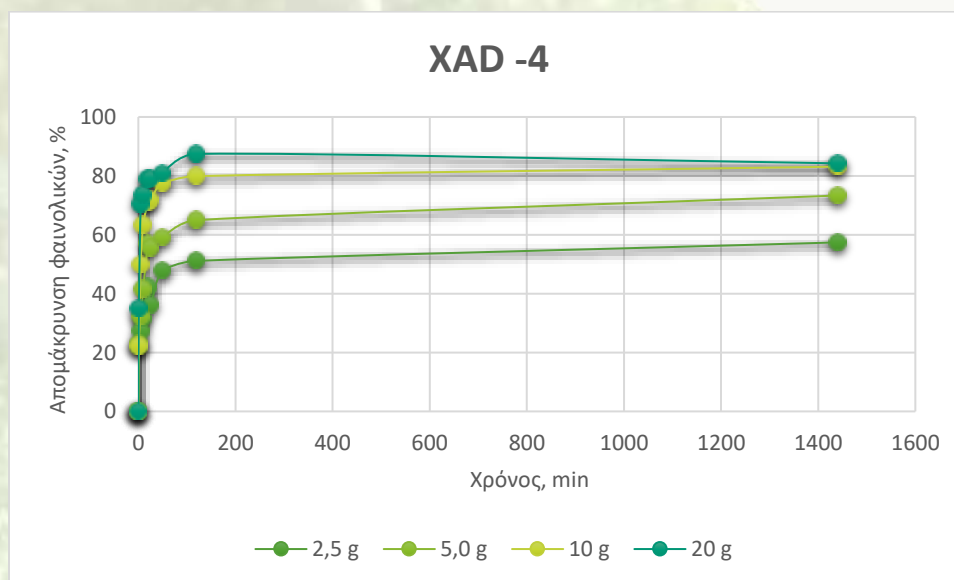
Η σχέση μεταξύ της δόσης προσροφητικού και απομάκρυνσης φαινολών για την ίδια αρχική συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων παρουσιάζεται στο Γράφημα 6.4.2.1. Από εκεί φαίνεται ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολικών αυξήθηκε με την αύξηση της δόσης προσροφητικού, ενώ η ικανότητα φόρτωσης q μειώθηκε σταδιακά για τον ίδιο. Αυτή η μείωση οφείλεται στη διαθεσιμότητα υψηλότερου αριθμού διαλυμένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού, δηλαδή υψηλότερη αναλογία δείγματος από απόβλητα βιομηχανίας επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς / προσροφητική ουσία. Μπορεί επίσης να συναχθεί το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός σύνδεσης των φαινολικών ενώσεων με προσροφητικό αυξάνεται ταχύτερα στα αρχικά στάδια και μετά από κάποιο χρονικό σημείο η προσρόφηση είναι οριακή και γίνεται σχεδόν σταθερή. Επομένως, η βέλτιστη δόση βιοπροσροφητικού με ελάχιστη διαφορά φαίνεται να είναι 10 g/L.



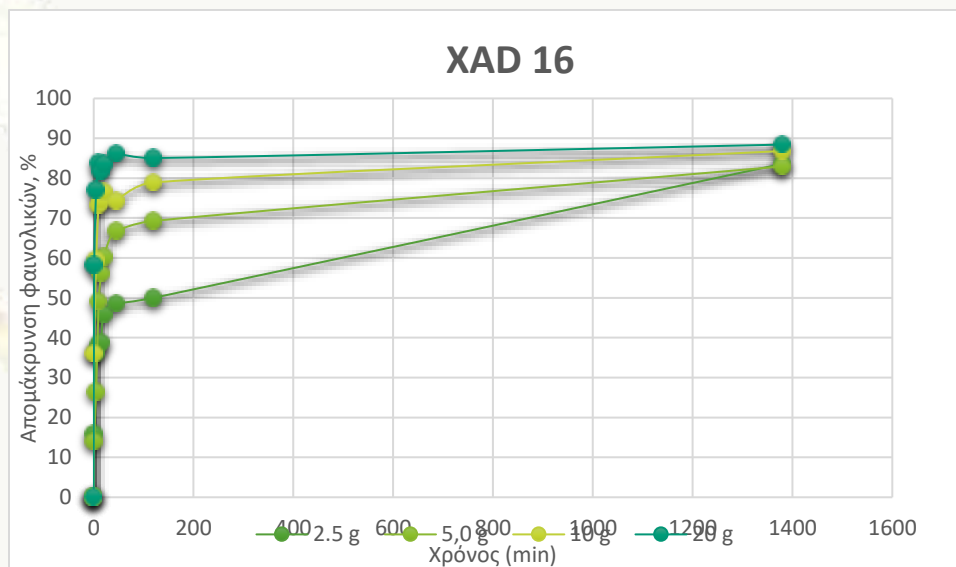
Γράφημα 6.4.2.1: Αναλογία απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων(%), ικανότητας φόρτωσης (mg/g) και ποσότητας ρητίνης XAD-4 και XAD-16N (g)

Επίδραση χρόνου ανακίνησης

Η επίδραση του χρόνου ανάδευσης στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων φαίνεται στις Γραφικές Παραστάσεις 6.4.2.25 και 6.4.2.26.



Γράφημα 6.4.2.25: Αναλογία απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων (%) και χρόνου ανακίνησης (min) για τη ρητίνη XAD-4



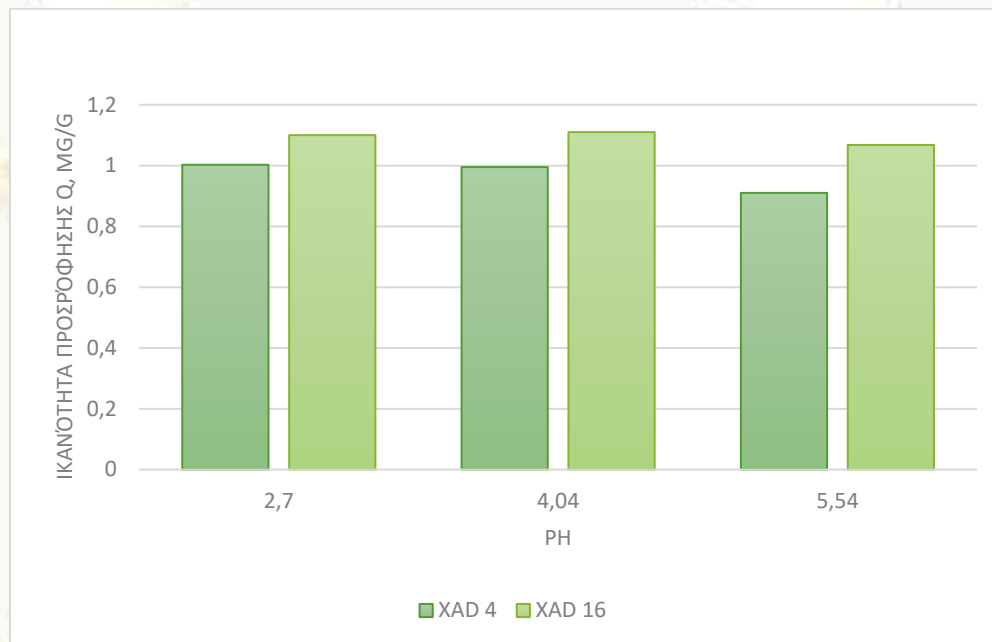
Γράφημα 6.4.2.26: Αναλογία απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων (%) και χρόνου ανακίνησης (min) για τη ρητίνη XAD-16N

Η επίδραση του χρόνου ανακίνησης στη προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στις ρητίνες XAD-4 και XAD-16 μελετήθηκε σε χρόνο ανακίνησης 0-24 ώρες χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες ρητίνης, και ταχύτητα ανακίνησης 220 rpm. Οι καμπύλες κορεσμού αυξάνονται απότομα στα αρχικά στάδια, υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν πολλά σημεία προσρόφησης εύκολα προσβάσιμα. Τελικά, επιτυγχάνεται ένα πλατό σε όλες τις καμπύλες που δείχνει ότι η προσροφητική ρητίνη έχει φτάσει σε κορεσμό σε αυτό το επίπεδο. Από τα σχήματα φαίνεται ότι ο χρόνος επαφής που απαιτείται, για συγκεντρώσεις φαινόλης που υπάρχουν στο απόβλητο, να φτάσουν σε ισορροπία είναι περίπου 2 ώρες. Σχεδόν, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη βελτίωση μετά από μεγαλύτερο χρόνο επαφής. Μετά από αυτήν την περίοδο ισορροπίας, η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται δεν αλλάζει σημαντικά με το χρόνο, υποδεικνύοντας ότι αυτός ο χρόνος είναι επαρκής για την επίτευξη ισορροπίας και για τη μέγιστη απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων. Οι καμπύλες απομάκρυνσης είναι απλές, ομαλές και συνεχείς, υποδεικνύοντας το σχηματισμό μονοστιβαδικής κάλυψης των μορίων φαινόλης στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού.

Επίδραση του pH

Το pH του δείγματος είναι μία από τις κυρίαρχες παραμέτρους που ελέγχουν τη βιοπροσρόφηση. Η βιοπροσρόφηση φαινολικών ενώσεων σε δείγμα αποβλήτων από βιομηχαίες επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς φαίνεται στη γραφική παράσταση. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί το pH για μέγιστη προσρόφηση φαινολικών ενώσεων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε περιοχές pH από 2,5 – 5,73. Παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση φαινολικών επιτυγχάνθηκε σε pH=4,04, ενώ στα άλλα δεν φάνηκε κάποια έντονη διαφορά. Όπως φαίνεται και στα ακόλουθα γραφήματα, δεν υπήρξε κάποια έντονη προσρόφηση ή παρατήρηση στο εύρος pH που μελετήθηκαν, χωρίς να καθιστά απόλυτο το γεγονός ότι δε μπορεί να φανεί

κάποια άλλη παρατήρηση σε διαφορετικό εύρος pH. Στην αλκαλική περιοχή, το pH μεταβλήθηκε χρησιμοποιώντας υδατικό 0,1M NaOH, ενώ για την όξινη περιοχή χρησιμοποιήθηκε 0,1M HCl.



Γράφημα 6.4.2.3: Αναλογία ικανότητας προσρόφησης Q (mg/g) ισορροπίας και pH για τις ρητίνες XAD-4 και XAD-16N

Παρατηρείται ότι η αλλαγή του pH δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τον ρυθμό προσρόφησης και στις δυο ρητίνες. Η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων ακολουθεί ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικές.

Κινητική

Η κινητική της προσρόφησης έχει μελετηθεί για την αποσαφήνιση του μηχανισμού προσρόφησης. Τα δεδομένα κινητικής προσρόφησης διερευνήθηκαν για να κατανοηθεί η δυναμική της διαδικασίας προσρόφησης ως προς την τάξη της σταθεράς ταχύτητας. Διαφορετικά κινητικά μοντέλα συμπεριλαμβανομένου του ψευδο-πρώτης τάξης και ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα για την πρόβλεψη της κινητικής προσρόφησης. Η σύγκριση έγινε μεταξύ των πειραματικών δεδομένων, των υπολογισμένων δεδομένων και του συντελεστή παλινδρόμησης (R²). Τα γνωστά μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης και ψευδο-δεύτερης τάξης χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή των δεδομένων και μπορεί να αναπαρασταθούν ως:

$$\text{Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης:} \quad \log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1 t}{3.202}$$

$$\text{Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης:} \quad \frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 Q e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

Όπου:

- q - είναι η ποσότητα που προσροφάται τη χρονική στιγμή t ,
- k_1 και k_2 - είναι οι κινητικές παράμετροι που πρέπει να προσδιοριστούν.

Η κλίση και η τομή του διαγράμματος του $\log(q_e - qt)$ έναντι t χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σταθεράς ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης k_1 . Η κλίση και η τομή του διαγράμματος t/qt έναντι t χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης k_2 . Οι κινητικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 6.4.2.41.

Πίνακας 6.4.2.41: Συνοπτική απεικόνιση αποτελεσμάτων για τη ρητίνη XAD-4 και XAD-16N για ψευδοπρώτο και ψευδοδεύτερο κινητικό μοντέλο

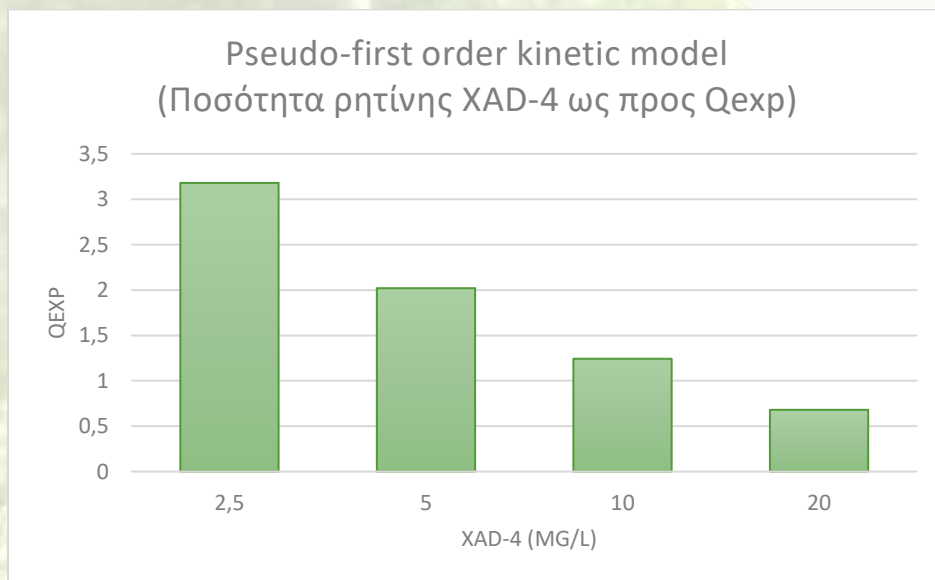
Pseudo-first order kinetic model						Pseudo-second order kinetic model					
XAD-4						XAD-4					
120mins						120mins					
Mg/L	Q _{exp} (mg/g)	k, min ⁻¹	Q _{cal} (mg/g)	Δ Q, %	R ²	Mg/L	Q _{exp} (mg/g)	k, min ⁻¹	Q _{cal} (mg/g)	Δ Q, %	
2,5	3,18	0,043	1,853958464	42%	0,8783	2,5	3,18	0,067445549	3,145643284	1%	0,8783
5	2,02	0,041	1,032761406	49%	0,9811	5	2,02	0,078317323	2,157497303	-7%	0,9811
10	1,2425	0,060	0,620869034	50%	0,9971	10	1,2425	0,240251379	1,282544568	-3%	0,9971
20	0,68	0,107	0,405695322	40%	0,8504	20	0,68	1,262913767	0,663525977	2%	0,8504
pH						pH					
2,7	1,0025	0,044	0,507107461	49%	0,8028	2,5	1,0025	0,154952633	1,120071685	-12%	0,9973
4,04	0,995	0,056	0,484730113	51%	0,6121	5	0,995	0,72218657	0,926354794	7%	0,8959
5,54	0,91	0,033	0,324190288	64%	0,8023	10	0,91	0,640923605	0,87024628	4%	0,9817
Pseudo-first order kinetic model						Pseudo-second order kinetic model					
XAD-16						XAD-16					
120mins						120mins					
Mg/L	Q _{exp} (mg/g)	k, min ⁻¹	Q _{cal} (mg/g)	Δ Q, %	R ²	Mg/L	Q _{exp} (mg/g)	k, min ⁻¹	Q _{cal} (mg/g)	Δ Q, %	
2,5	3,11	0,059	1,567833717	50%	0,6867	2,5	3,11	0,166	3,017501509	3%	0,7703
5	2,155	0,062	1,525105896	29%	0,8519	5	2,155	0,032	2,792516057	-30%	0,941
10	1,2275	0,040	0,259716774	79%	0,4493	10	1,2275	0,487	1,25849484	-3%	0,8828
20	0,66125	0,094	0,110052522	83%	0,7068	20	0,66125	2,649	0,670510929	-1%	0,851
pH						pH					
2,7	1,1	0,014	0,633432001	42%	0,7381	2,7	1,1	0,857761091	1,156069364	-5%	0,9789
4,04	1,11	0,016	0,656145266	41%	0,7422	4,04	1,11	0,613911288	1,112718371	0%	0,9811
5,54	1,0675	0,014	0,334425974	69%	0,5334	5,54	1,0675	0,881072584	1,100352113	-3%	0,9937

Όσο αφορά το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ο συντελεστής συσχέτισης (R²) είναι σχετικά πολύ χαμηλός, γεγονός που μπορεί να είναι ενδεικτικό κακής συσχέτισης. Επιπλέον, Το q_{cal} που προσδιορίζεται από το

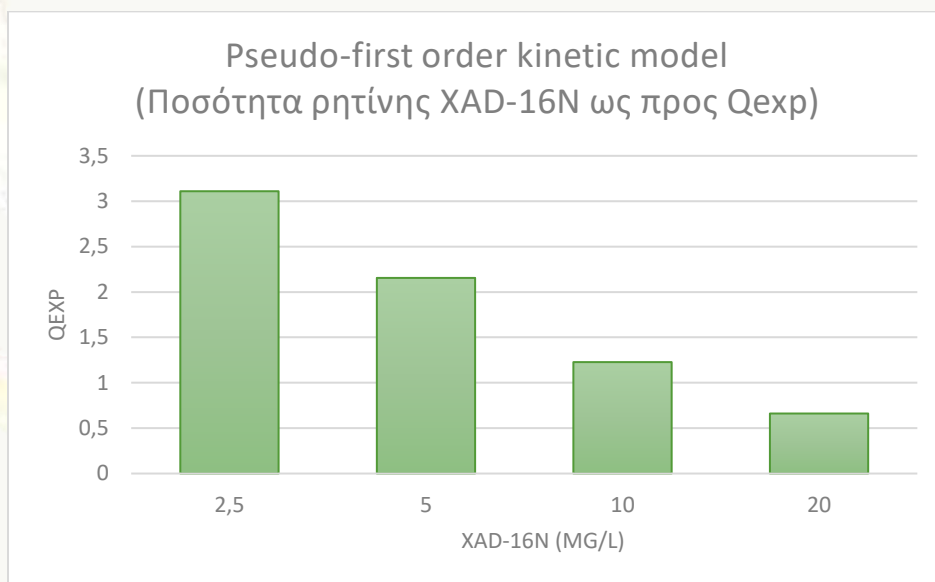
μοντέλο δεν συμφωνεί καλά με την πειραματική τιμή του q_{exp} . Επομένως, η προσρόφηση φαινολικών ενώσεων στις ρητίνες ΧΑD-4και ΧΑD-16 δεν είναι κατάλληλη για την αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης. Με βάση υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης και συμφωνία μεταξύ πειραματικών και των υπολογισμένων τιμών q_e , είναι πιο κοντά στη μονάδα για ψευδοκινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης. Ως εκ τούτου, η κινητική της προσρόφησης θα μπορούσε κάλλιστα να προσεγγιστεί ευνοϊκότερα με το μοντέλο ψευδοκινητικής δευτέρας τάξης παρά με μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης. Προκειμένου να συγκριθεί ποσοτικά η δυνατότητα εφαρμογής κάθε μοντέλου, υπολογίστηκε μια κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση Δq (%).

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{cal}) / q_{exp}]^2}{(n-1)}}$$

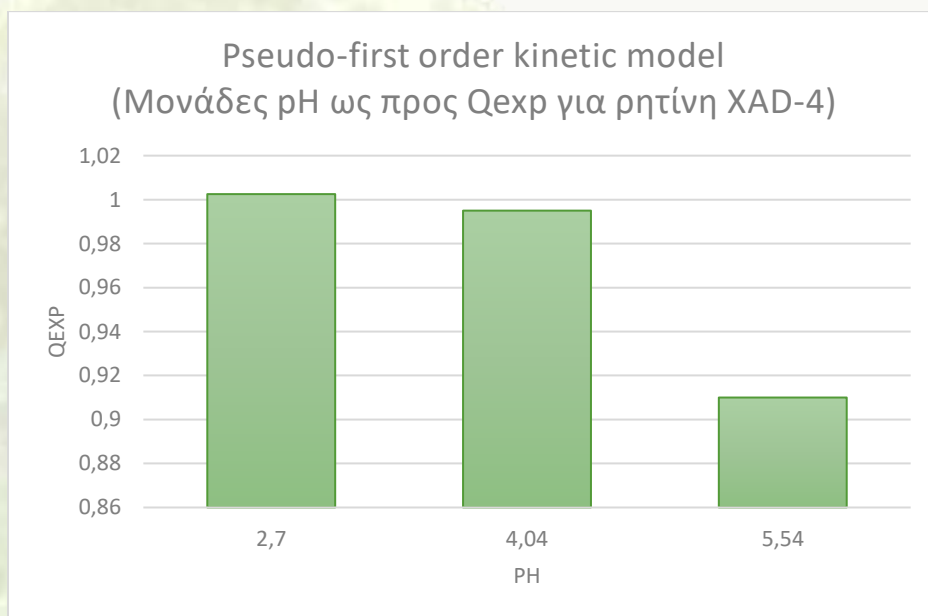
όπου οι δείκτες «exp» και «cal» αναφέρονται στις πειραματικές και υπολογισμένες τιμές, αντίστοιχα και n είναι ο αριθμός των δεδομένων. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του Δq (%) το μοντέλο ταιριάζει καλύτερα στα δεδομένα. Οι υπολογισμένες σταθερές ρυθμού για τα μοντέλα, η αντίστοιχη παλινδρόμησή τους (R^2) και οι κανονικοποιημένες τιμές τυπικής απόκλισης παρατίθενται στον Πίνακα 6.4.2.4. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι υψηλότερες τιμές R^2 που λαμβάνονται με το ψευδοκινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης, οι χαμηλότερες τιμές Δq (%) και οι υπολογισμένες τιμές q_{cal} είναι πιο κοντά στα πειραματικά δεδομένα από τις υπολογισμένες τιμές του ψευδοκινητικού μοντέλου πρώτης τάξης. Από αυτή την παρατήρηση μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στις ρητίνες ΧΑD-4και ΧΑD-16, ακολουθεί ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικές.



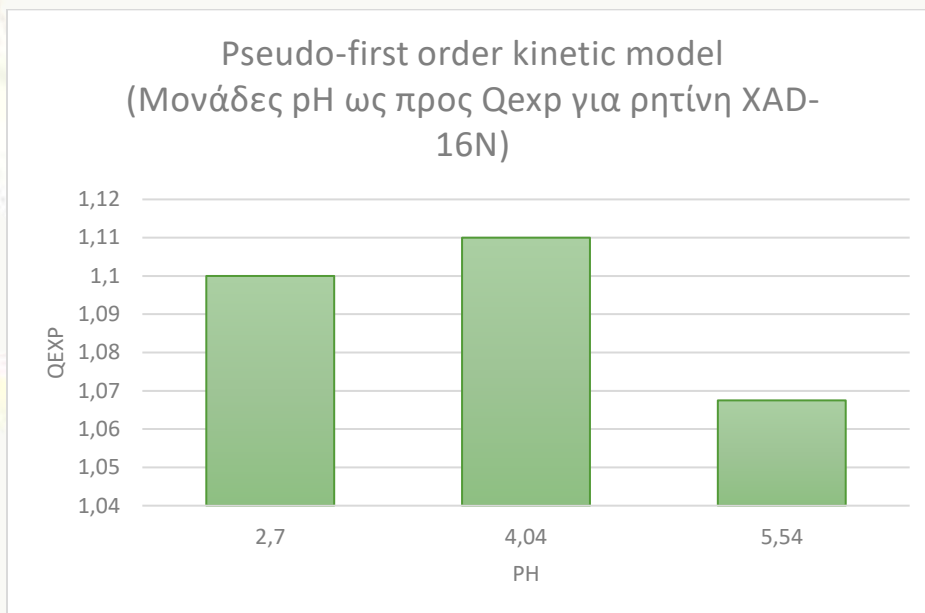
Γράφημα 6.4.2.4: Αναλογία Q_{exp} ισορροπίας για pseudo-first κινητικό μοντέλο και ποσότητας ρητίνης ΧΑD-



Γράφημα 6.4.2.5: Αναλογία Q_{exp} ισορροπίας για pseudo-first κινητικό μοντέλο και ποσότητας ρητίνης XAD-16N



Γράφημα 6.4.2.6: Αναλογία Q_{exp} ισορροπίας για pseudo-first κινητικό μοντέλο και pH για τη ρητίνη XAD-4



Γράφημα 6.4.2.7: Αναλογία Qexp ισορροπίας για pseudo-first κινητικό μοντέλο και pH για τη ρητίνη XAD-16N

6.4.3. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν τρεις παραμέτροι όσον αφορά απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς. Αρχικά, η επίδραση του χρόνου ανακίνησης και της ποσότητας ρητίνης ως προς την απορρόφηση φαινολικών ουσιών μετά από πολύωρη επεξεργασία με δύο διαφορετικές ρητίνες XAD-4 και XAD-16. Στη συνέχεια μεταβλητή έγινε το μέτρο pH των δειγμάτων με σταθερά την απορρόφηση φαινολικών ουσιών.

Τα πειράματα διεξάχθηκαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ως προς τη μεθοδολογία αποδείχθηκε ότι ήταν δυνατό να ληφθούν ακριβή, αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Από την πρώτη μελέτη, αποδείχθηκε μέσα από δύο διαδοχικές επεξεργασίες ότι καλύτερη απόδοση επιφέρει η επεξεργασία χωρίς προετοιμασία του δείγματος, αφού παρουσιάζει πιο ευδιάκριτα και σταθερά αποτελέσματα.

Βάση αποτελεσμάτων και υπολογισμών διαπιστώθηκε ότι μεγαλύτερη απορρόφηση φαινολικών ουσιών έδειξε η επεξεργασία του δείγματος με ρητίνη XAD-16N, ενώ ο χρόνος ανακίνησης συνέβαλε σημαντικά στο ποσοστό απορρόφησης φαινολικών ουσιών και από τις δύο ρητίνες, αφού απ' ό, τι αποδείχθηκε η μεγαλύτερη προσρόφηση φαίνεται να πραγματοποιείται μέχρι χρόνο ανακίνησης 2 ωρών. Επιπλέον κύριο ρόλο φάνηκε να έχει και η ποσότητα ρητίνης, αφού στα δείγματα με τη μεγαλύτερη ποσότητα (20γρ) ρητίνης, η απορρόφηση έδειξε να είναι μεγαλύτερη και στις δύο ρητίνες, συγκρητικά με τα δείγματα που

περιείχαν μικρότερες ποσότητες, (5γρ και 10γρ). Στην επεξεργασία με ρητίνη XAD-16N, η απορρόφηση φαινολικών ουσιών για τα 20γρ ρητίνης έφτασε μέχρι και το 87,6% σε ένα 24ωρο, δείχνοντας έτσι την αποδοτικότητα των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Για την επεξεργασία του δείγματος με μεταβλητή την τιμή του pH, μεγαλύτερη απορρόφηση φάνηκε να δείχνει η ρητίνη XAD-4, ενώ οι διαφορετικές τιμές του pH δεν επηρέασαν σημαντικά τα ποσοστά απορρόφησης φαινολικών ουσιών από το απόβλητο. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση σε pH=2,7 και pH=5,5 δε φαίνεται να έχει σημαντικά διαφορετική προσρόφηση απ' ό,τι σε pH=4,04, δηλαδή στο αρχικό μας pH στη ρητίνη XAD-4. Παρομοίως και στη ρητίνη XAD-16N σε αντίστοιχα pH=2,5, pH=5,73 και pH=4,04.

Μέσα από δοκιμές και υπολογισμούς, φάνηκε ξεκάθαρα ότι το μοντέλο κινητικής δεύτερης τάξης αποδίδει καλύτερα και επεξεργάζεται με μεγαλύτερη ευκολία τα δεδομένα που είχαμε για την εύρεση του α ισορροπίας σε σχέση με το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης. Αυτό φάνηκε ξεκάθαρα και μέσα από την παράμετρο R^2 (συντελεστής προσδιορισμού).

Τέλος, εξετάζοντας μεθοδικά τις διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, φάνηκε ότι η επεξεργασία των δειγμάτων και με τις δύο ρητίνες επέφεραν τα επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή την προσρόφηση φαινολικών ουσιών από το συγκεκριμένο απόβλητο, γεγονός που μπορεί να δείξει σημαντική βοήθεια σε μεγαλύτερου εύρους έρευνες και μελέτες όπως αναφέρθηκαν και στην πιο πάνω διπλωματική έρευνα.

‘And with the sprig of a fruited olive,
man is purified in extreme health’ - Virgil, Aeneid

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aggelis, G. G., Gavala, H. N., & Lyberatos, G. (2001). SE—Structures and environment: Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater. *Journal of agricultural engineering research*, 80(3), 283-292.
- Androozzi, R., Longo, G., Majone, M., & Modesti, G. (1998). Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Water Research*, 32(8), 2357-2364. [3] Azbar et al., 2004
- Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1997). Codigestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation*, 8(4), 221-226.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., & Ozer, A. (2004). A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3), 209-247.
- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Frades, J., Alvarez, P., & Gimeno, O. (1999). Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33(3), 723-732.
- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Frades, J., Alvarez, P., & Gimeno, O. (1999). Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33(3), 723-732.

- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., & Garcia, J. (2000). Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage. *Process Biochemistry*, 35(10), 1183-1190.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., & Garcia, J. (2000). Treatment of black-olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation. *Water Research*, 34(14), 3515-3522.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Garcia, J., Domínguez, J. R., & Tierno, J. C. (2001). Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science and Technology*, 44(5), 103-108.
- Benitez, E., Sainz, H., & Nogales, R. (2005). Hydrolytic enzyme activities of extracted humic substances during the vermicomposting of a lignocellulosic olive waste. *Bioresource Technology*, 96(7), 785-790.
- Bertin, L., Ferri, F., Scoma, A., Marchetti, L., & Fava, F. (2011). Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1287-1293.
- Brenes, M., Montano, A., & Garrido, A. (1990). Ultrafiltration of green table olive brines: influence of some operating parameters and effect on polyphenol composition. *Journal of food science*, 55(1), 214-217.
- Brenes, M., Sanchez, F., & Garrido, A. (1988). Regeneration of brines from Spanish green table olives by coagulation-filtration. *Grasas y Aceites (Spain)*.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ - in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- Ceccon, L., Saccù, D., Procida, G., & Cardinali, S. (2001). Liquid chromatographic determination of simple phenolic compounds in waste waters from olive oil production plants. *Journal of AOAC International*, 84(6), 1739-1744.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in Eckenfelder Jr, W. W., & Lankford, P. W. (1992). Protocol for source toxicity evaluation. *Water Science and Technology*, 25(3), 45-54.
- Ena, A., Pintucci, C., & Carlozzi, P. (2012). The recovery of polyphenols from olive mill waste using two adsorbing vegetable matrices. *Journal of biotechnology*, 157(4), 573-577.
- Garrido, A., Garcia, P., & Brenes, M. (1992). The recycling of table olive brine using ultrafiltration and activated carbon adsorption. *Journal of food engineering*, 17(4), 291-305
- Gavala, H. N., Skiadas, I. V., Bozinis, N. A., & Lyberatos, G. (1996). Anaerobic codigestion of agricultural industries' wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11), 67-75
- Gernjak, W., Maldonado, M. I., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., & Bauer, R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy*, 77(5), 567-572.
- He, J., Alister-Briggs, M., de Lyster, T., & Jones, G. P. (2012). Stability and antioxidant potential of purified olive mill wastewater extracts. *Food chemistry*, 131(4), 1312-1321.
- Hoigné, J., & Bader, H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds. *Water research*, 17(2), 185-194.
- Hoigné, J., & Bader, H. J. W. R. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds. *Water Research*, 17(2), 173-183.

- Kailis, S., & Harris, D. (2007). Table olive processing: general aspects. Producing table olives. CSIRO publishing, Landlinks Press, Collingwood, Australia, 131-189.
- Kailis, S., & Harris, D. J. (2007). Producing table olives. Landlinks press.
- Kopsidas, G. C. (1990, October). Treatment of table olive industry wastewater in Greece. In Symposium of the Commission of the European Communities on Treatment and Use of Sewage Sludge and Liquid Agricultural Wastes (pp. 293-297).
- Kopsidas, G. C. (1992). Wastewater from the preparation of table olives. *Water research*, 26(5), 629-631.
- Kotsou, M., Mari, I., Lasaridi, K., Chatzipavlidis, I., Balis, C., & Kyriacou, A. (2004). The effect of olive oil mill wastewater (OMW) on soil microbial communities and suppressiveness against *Rhizoctonia solani*. *Applied Soil Ecology*, 26(2), 113-121.
- Langlais, B., Reckhow, D. A., & Brink, D. R. (1991). Ozone in water treatment. *Application and engineering*, 558.
- Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C., & Vincieri, F. F. (2001). Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(8), 3509-3514.
- Narkis, N., & Schneider-Rotel, M. (1980). Evaluation of ozone induced biodegradability of wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, 14(8), 929-939.
- Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Characterization of olive processing waste. *Waste Management Series*, 5, 23-64.
- Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Olive processing waste management: literature review and patent survey.
- Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Olive processing waste management (pp. 23-60). Amsterdam (Netherlands): Elsevier Science.
- Oeller, H. J., Demel, I., & Weinberger, G. (1997). Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. *Water Science and Technology*, 35(2-3), 269-276.
- Padayatty, S. J., & Levine, M. (2016). Vitamin C: the known and the unknown and Goldilocks. *Oral diseases*, 22(6), 463-493.
- Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(9), 1475-1485
- Piperidou, C. I., Chaidou, C. I., Stalikas, C. D., Soulti, K., Pilidis, G. A., & Balis, C. (2000). Bioremediation of olive oil mill wastewater: chemical alterations induced by *Azotobacter vinelandii*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), 1941-1948
- Rahmanian, N., Jafari, S. M., & Galanakis, C. M. (2014). Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 1-18.
- Ruiz-Rodriguez, A., Soler-Rivas, C., Polonia, I., & Wichers, H. J. (2010). Effect of olive mill waste (OMW) supplementation to Oyster mushrooms substrates on the cultivation parameters and fruiting bodies quality. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(7), 638-645.
- Ryan, D., & Robards, K. (1998). Critical Review. Phenolic compounds in olives. *Analyst*, 123(5), 31R-44R.
- Sabah, E., Cinar, M. U. S. T. A. F. A., & Çelik, M. S. (2007). Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 100(4), 1661-1668.

- Saibabu, V., Fatima, Z., Khan, L. A., & Hameed, S. (2015). Therapeutic potential of dietary phenolic acids. *Advances in pharmacological sciences*, 2015.
- Sayadi, S., & Ellouz, R. (1992). Decolourization of olive mill waste-waters by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: involvement of the lignin-degrading system. *Applied Microbiology and biotechnology*, 37(6), 813-817.
- Scoma, A., Bertin, L., Zanaroli, G., Fraraccio, S., & Fava, F. (2011). A physicochemical–biotechnological approach for an integrated valorization of olive mill wastewater. *Bioresource technology*, 102(22), 10273-10279.
- Soler-Rivas, C., Espín, J. C., & Wichers, H. J. (2000). Oleuropein and related compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 1013-1023.
- Tanaka, K., Abe, K., Sheng, C. Y., & Hisanaga, T. (1992). Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment. *Environmental science & technology*, 26(12), 2534-2536.
- Tsagaraki, E., Lazarides, H. N., & Petrotos, K. B. (2007). Olive mill wastewater treatment. In *Utilization of By-products and Treatment of Waste in the Food Industry* (pp. 133-157). Springer, Boston, MA.
- Tsonis, S. P., & Grigoropoulos, S. G. (1988). High-rate anaerobic treatment of olive oil mill wastewater. *Anaerobic Digestion 1988*, 230-237.
- Vlyssides, A. G., Tsimas, E. S., Barampouti, E. M. P., & Mai, S. T. (2012). Anaerobic digestion of cheese dairy wastewater following chemical oxidation. *Biosystems engineering*, 113(3), 253-258.
- Γεωργίου, Χ., & Γιαννιώδη, Ε. (2019). Προσδιορισμός πρόσληψης φαινολικών συστατικών σε δείγμα του Ελληνικού πληθυσμού και συσχέτιση με τη σύσταση σώματος και ανθρωπομετρικούς δείκτες.
- Εμμανουηλίδου, Μ. (2021). Φυσικοχημικός-τεχνολογικός χαρακτήρας καρπού, ελαιοζύμης και ελαίου κυπριακών ποικιλιών ελιάς σε εξελικτικά στάδια ωρίμανσης (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Γεωπονίας, Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος. Τμήμα Γεωπονίας).
- Κερκέζου, Σ. (2018). Μελέτη της ζύμωσης της φυσικής μαύρης ελιάς ποικιλίας Καλαμών με τη χρήση επιλεγμένων στελεχών ζυμών ως καλλιέργειες εκκίνησης.
- ΜΠΑΚΑΛΗΣ, Α. Α., & ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, Α. Α. (2021). Βιολογική καλλιέργεια της ελιάς στη Δυτική Ελλάδα.