



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ



ΔΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ



**Μελέτη Σκοπιμότητας: Μελέτη αξιοποίησης παραπροϊόντων
ελαιοτριβείου για την παραγωγή βιοδραστικών ενώσεων.**

**Ονόματα φοιτητή
Τζόγιας Κωνσταντίνος**

**Τριμελής εξεταστική επιτροπή
Στάγκος Δημήτριος (επιβλέπων καθηγητής)
Παναγιώτης Ζουμπουλάκης
Κουρέτας Δημήτρης**

ΑΘΗΝΑ 2022

Περίληψη

Ο Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να προσδιορίσει τα προβλήματα που αντιμετωπίζει η βιομηχανία τροφίμων με την διάθεση των υποπροϊόντων της, ειδικά εκείνα του τομέα της ελαιουργίας, και να παραθέσει τις διάφορες προτάσεις που γίνονται για τη διάθεση και επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων βάσει των διεργασιών επεξεργασίας που υπάρχουν. Η ελαιοπαραγωγική διαδικασία αποτελεί έναν από τους βασικότερους οικονομικούς κλάδους της Μεσογειακής λεκάνης, και συγκεκριμένα της Ισπανίας, της Ιταλίας και της Ελλάδας. Πιο συγκεκριμένα τα υγρά, στερεά και αέρια απόβλητα, με τα δύο πρώτα να αποτελούν τα κύρια αντικείμενα της έρευνας μας ως σημαντικότεροι παράγοντες ρύπανσης. Η υψηλή τοξικότητα τους τα καθιστά ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον, κάτι που δημιούργησε την ανάγκη για την αποτελεσματική διαχείριση τους. Η επεξεργασία των μεν υγρών αποβλήτων γίνεται συνήθως μέσω συνδυασμού μηχανικών, θερμικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων. Παράλληλα περισσότερες από τις διεργασίες εκχύλισης των υγρών αποβλήτων των ελαιотριβείων που αναφέρονται στη μελέτη έχουν δοκιμαστεί σε μικρή κλίμακα μόνο, με αποτέλεσμα να απαιτείται η περαιτέρω εκτίμηση αυτών των αποτελεσμάτων και η επακολούθησή τους σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογή. Στην παρούσα εργασία αναπτύσσονται επιστημονικές προσεγγίσεις σχετικά με την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων ώστε να παραχθούν βιοδραστικές ενώσεις με εφαρμογές στην βιομηχανία. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η ελαιοευρωπαϊνή με εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων, στην υγεία και στον τομέα των καλλυντικών. Τέλος γίνεται μια σχετική προσέγγιση κόστους και οφέλους σύμφωνα με την βιβλιογραφία με ιδιαίτερη έμφαση στην χρηματοοικονομική ανάλυση του κόστους παραγωγής βιοδραστικών ενώσεων από μια μικρή μονάδα εκχύλισης υποπροϊόντων.

Λέξεις κλειδιά: ελαιοπαραγωγή, εκχύλιση, απόβλητα ελαιотριβείων, βιοοικονομία, μέθοδοι εκχύλισης, πράσινες τεχνολογίες

Abstract

The purpose of this study is to identify the problems faced by the food industry with the disposal of its by-products, especially those of the oil sector, and to list the various proposals made for the disposal and reuse of waste based on existing treatment processes. The oil production process is one of the main economic sectors of the Mediterranean basin, namely Spain, Italy and Greece. More specifically, liquid, solid, and gaseous waste, with the first two being the main objects of our research as the most important pollutants. Their high toxicity makes them particularly harmful to the environment, which created the need for their effective management. The treatment of liquid waste is usually done through a combination of mechanical, thermal, chemical, and biological methods. At the same time, most of the liquid waste extraction processes of the mills mentioned in the study have been tested on a small scale only, thus requiring further evaluation of these results and their follow-up on a large-scale application. In the present work, scientific approaches are developed regarding the treatment of such wastes to produce bioactive compounds with applications in industry. One such example is oleuropein with applications in the food, health, and cosmetics industries. Finally, a relative cost-benefit approach is made according to the literature with special emphasis on the financial analysis of the cost of production of bioactive compounds from a small by-product extraction unit.

Keywords: oil production, extraction, olive mill waste, bioeconomy, extraction methods, green technologies

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Ο ρόλος των απορριμμάτων στην βιοοικονομία

1.1 Εισαγωγή	σελ.6
1.1.1 Τι είναι η βιοοικονομία	σελ.7
1.2 Στρατηγικές διαχείρισης της βιομάζας	σελ.7
1.3 Χρήση της βιομάζας της ελιάς για εφαρμογές υψηλής αξίας	σελ.8
1.4 Ο Κλάδος της ελαιοπαραγωγής σε παγκόσμια κλίμακα	σελ.9

Κεφάλαιο 2: Η παραγωγή του ελαιόλαδο και των υποπροϊόντα του

2.1 Διαδικασία Παραγωγής ελαιολάδου και διάγραμμα ροή	σελ.16
2.2 Απόβλητα ελαιοτριβείων	σελ.20
2.2.1 Υγρά απόβλητα	σελ.20
2.2.2 Στερεά απόβλητα	σελ.23
2.2.3 Αέρια απόβλητα	σελ. 24
2.2.4. Περιβαλλοντικά ζητήματα της διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων	σελ.25
2.2.5 Όγκος αποβλήτων	σελ.26
2.2.6 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων	σελ.27

Κεφάλαιο3: Επεξεργασία αποβλήτων και παραλαβή χρήσιμων υποπροϊόντων

3.1 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

3.1.1.α Διήθηση	σελ.28
3.1.1.β Επίπλευση	σελ.29
3.1.1δ Αραίωση	σελ.29
3.1.1.ε Φυγοκέντρηση	σελ.30
3.1.2.α Φυσικοθερμικές μέθοδοι	σελ.30
3.1.2β Θερμοχημικές μέθοδοι	σελ.30
3.1.2γ Λίμνες εξάτμησης	σελ.33

3.1.3 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	σελ.34
3.1.3.α Εξουδετέρωση και κροκίδωση	σελ.35
3.1.3β Προσρόφηση	σελ.35
3.1.3γ Οξειδωση	σελ.36

3.2 Αξιοποίηση χρήσιμων ενώσεων

3.2.1 Εισαγωγή	σελ.37
3.2.2 Παραλαβή ενζύμων	σελ.39
3.2.3 Φαινολικά συστατικά	σελ.39

3.3 Αντιοξειδωτικές ουσίες

3.3.1 Παραλαβή πολυφαινολών	σελ.41
3.3.2 Μελέτες σε εκχυλίσματα πολυφαινολών	σελ.44
3.3.2.α Υδροxyτυροσώλη	σελ.44
3.3.2.β Ελαιοευρωπαΐνη	σελ.46
3.3 Εφαρμογές εκχυλισμάτων ελαιοευρωπαΐνης	σελ.48

Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι επεξεργασίας των υποπροϊόντων ελιάς για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων

4.1 Ξήρανση	σελ.49
4.1.1 Οφέλη και είδη της ξήρανσης	σελ.50
4.2 Εκχύλιση	σελ.51
4.2.1 Μέθοδοι εκχύλισης	σελ.52
4.2.2 Είδη εκχύλισης	σελ.52
4.2.2.1 Συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης	σελ.53
4.2.2.1.α Απλή συμβατική μέθοδος	σελ.53
4.2.2.1.β Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet	σελ.54
4.2.3 Μη συμβατικές μέθοδοι	σελ.56
4.2.3.1 Εκχύλιση με υπερήχους	σελ.57

4.2.3.2 Εκχύλιση με μικροκύματα	σελ.60
4.2.3.3 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό	σελ.63
4.3 Μέθοδοι καθαρισμού εκχυλίσματος	σελ.64
Κεφάλαιο 5: Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης	
5.1 Οφέλη και δυνατότητες	σελ.66
Κεφάλαιο 6: Ανάλυση Κόστους-Οφέλους	
6.1 Εισαγωγή	σελ.71
6.1.1 Κυρίως σκοπός της μελέτης	σελ.71
6.2 Συλλογή οικονομικών στοιχείων	σελ.72
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	σελ.78
Βιβλιογραφία	

Κεφάλαιο 1. Ο ρόλος των απορριμμάτων στη βιοοικονομία

1.1 Εισαγωγή

Η συνολική ζήτηση για γεωργικά προϊόντα αναμένεται να αυξηθεί κατά 1,1 % ετησίως κατά την περίοδο 2010-2050 (*Alexandratos, N.; Bruinsma, J. World Agriculture towards 2030/2050. 2015*). Οι κύριοι μοχλοί αυτών των αναμενόμενων αλλαγών είναι η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού της γης, η αύξηση της κατά κεφαλήν κατανάλωσης και οι αλλαγές στη διατροφή, όπου οδηγούν σε μεγαλύτερη κατανάλωση προϊόντων ζωικής προέλευσης. Στις ανεπτυγμένες χώρες, η προσφορά τροφίμων θα υπερβεί της ζήτησης, και η αυξανόμενη γήρανση στους πληθυσμούς τους σημαίνει ότι η ποιότητα και η υγιεινή των τροφίμων θα είναι κρίσιμοι παράγοντες της κατανάλωσης για ποιοτικά καλύτερα τρόφιμα. Παράλληλα, ο ρόλος της βιοτεχνολογίας θα είναι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη λειτουργικών τροφίμων και συμπληρωμάτων διατροφής που θα παρέχουν προστιθέμενη αξία σε καταναλωτές που έχουν επίγνωση του καλού τρόπου ζωής και της υγείας (*FAO. The Future of Food and Agriculture—Trends and Challenges; FAO: Rome, Italy, 2017*). Επιπλέον, θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στις ζωοτροφές, καθώς αυτές καθορίζουν την ποιότητα και την θρεπτική αξία των προϊόντων ζωικής προέλευσης. Από την άλλη πλευρά, η παγκόσμια επισιτιστική ασφάλεια θα μπορούσε να τεθεί σε κίνδυνο, λόγω των αυξανόμενων πιέσεων στους φυσικούς πόρους και λόγω της κλιματικής αλλαγής, που απειλούν γενικά τη βιωσιμότητα των συστημάτων της αγροδιατροφής.

Υπάρχει ανάγκη να δημιουργηθούν τα κατάλληλα κίνητρα για την αξιοποίηση των περιβαλλοντικών υπηρεσιών της γεωργίας για την προστασία των λεκανών απορροής, της βιοποικιλότητας και της διασφάλιση της παραγωγής τροφίμων με χρήση βιώσιμων τεχνολογιών, δεδομένου ότι η παραγωγή τροφίμων είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο μερίδιο των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου καθώς και στην ευθύνη της περιβαλλοντικής μόλυνσης του εδάφους και των υδάτινων πόρων (*FAO. The Future of Food and Agriculture—Trends and Challenges; FAO: Rome, Italy, 2017*). Οι μελλοντικές προσπάθειες για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής θα πρέπει να βρουν τρόπους για τη μείωση των απωλειών και της σπατάλης τροφίμων.

Συγκεκριμένα, θα εστιάσουμε στη χρήση και την αξιοποίηση των υποπροϊόντων της ελαιοπαραγωγούς βιομηχανίας ως μέσω παραλαβής βιολειτουργικών δραστικών ουσιών με την αιτιολόγηση αυτής της χρήσης ως πρακτική στρατηγικής σε ένα πλαίσιο που περιλαμβάνει τη βιοοικονομία, την κυκλική οικονομία και την πολιτική βιώσιμων πόρων.

1.1.1 Τι είναι η βιοοικονομία

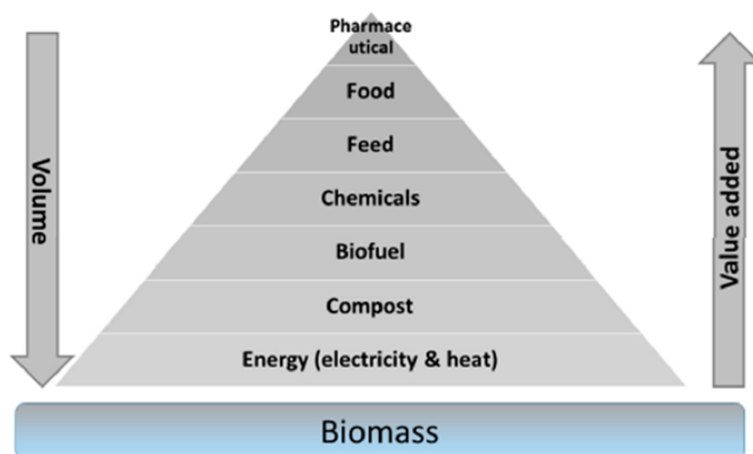
Η βιοοικονομία περιλαμβάνει την παραγωγή ανανεώσιμων πόρων και τη μετατροπή αυτών (π.χ απόβλητα) σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας, όπως τρόφιμα, ζωοτροφές, προϊόντα βιολογικής βάσης και βιοενέργεια. Το 2014, απασχόλησε περίπου 18,6 εκατομμύρια ανθρώπους και παρήγαγε περίπου 2,2 τρισεκατομμύρια ευρώ (οι τομείς της βιοοικονομίας ανέρχονται στο 9% της συνολικής οικονομίας της ΕΕ) (*Consejería de Agricultura y Pesca. 2015*). Η επισιτιστική ασφάλεια έχει αναγνωρισθεί ως βασική κοινωνική πρόκληση, λαμβάνοντας υπόψη την άνευ προηγουμένη αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Μια ολοένα και πιο σημαντική πηγή πρόσθετης βιομάζας είναι τα απόβλητα που παράγονται από τους τομείς της γεωργίας και ιδιαίτερα της βιομηχανίας τροφίμων. Το γραμμικό οικονομικό μοντέλο «take–make–dispose» έχει αποδειχθεί μη βιώσιμο. Αντίθετα, η προσέγγιση της κυκλικής οικονομίας στοχεύει στη διατήρηση της αξίας των προϊόντων και των υλικών για όσο το δυνατόν περισσότερο, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τη χρήση πόρων και την παραγωγή αποβλήτων. (*European Commission. Closing the loop—An EU action plan for the Circular Economy. In COM/2015/0614 Final.2015*).

1.2 Στρατηγικές διαχείρισης της βιομάζας

Οι τρέχουσες στρατηγικές που βασίζονται σε μια ευρύτερη κατανόηση της βιοοικονομίας επικεντρώνονται σε τρεις τομείς χρήσης της βιομάζας:

1. Βιομάζα για τρόφιμα και ζωοτροφές,
2. Βιομάζα για βιοδραστικές ενώσεις
3. Βιομηχανικά προϊόντα
4. Βιοενέργεια

Οι εθνικές στρατηγικές βιοοικονομίας δεν δίνουν σαφώς προτεραιότητα σε κανέναν από αυτούς τους τομείς έναντι των άλλων. Επιπλέον, συχνά εφαρμόζονται χωριστά προγράμματα έρευνας και ανάπτυξης ειδικά ανά τομέα. Παρ' όλα αυτά η στρατηγική προσέγγιση της βιοοικονομίας θα πρέπει να έχει ως σημείο αναφοράς την προτεραιότητα σύμφωνα με την πυραμίδα της αξίας της βιομάζας (*Ramona Abbattista et.al .2021*). Σύμφωνα με την **εικόνα 1.1**, η βιομάζα είναι πιο πολύτιμη όταν χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικά προϊόντα ή εκλεκτά χημικά για λόγους υγείας. Τα τρόφιμα και οι ζωοτροφές έρχονται στη δεύτερη θέση, ενώ τα χημικά προϊόντα στην τρίτη θέση. Η χρήση της βιομάζας ως πηγής ενέργειας έχει τη χαμηλότερη προτεραιότητα. (*Ramona Abbattista et.al .2021*)



Εικόνα 1.1: Απεικόνιση της αξίας των υποπροϊόντων (Πηγή: [Ramona Abbattista et al .2021](#))

Σύμφωνα με την πυραμίδα, η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας μόνο αφού ικανοποιηθούν η χρήσεις υψηλότερης αξίας. Για παράδειγμα, είναι ευρέως γνωστό στη διατροφή ότι η μείωση των κορεσμένων λιπαρών έχει γενικά θεωρηθεί ότι βελτιώνει την καρδιαγγειακή υγεία. Οι διατροφικές συστάσεις και οι συστάσεις πολιτικής συχνά επικεντρώνονται στη μείωση της κατανάλωσης κορεσμένων λιπαρών για τη βελτίωση της καρδιακής υγείας. Τα υποπροϊόντα της ελιάς είναι πηγή λειτουργικών συστατικών όπως η φυτικές στερόλες, η οποία έχει αποδειχθεί ότι μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα σύμφωνα με τους ισχυρισμούς υγείας. Υπάρχουν διαθέσιμα λειτουργικά τρόφιμα, τα οποία έχουν ενισχυθεί με αυτά τα φυσικά συστατικά. Το ελαιόλαδο και τα υποπροϊόντα ελιάς αποτελούν άφθονη πηγή αυτών των λειτουργικών συστατικών και έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για την παραγωγή φυτοστερολών και πολυφαινολικών ενώσεων από υποπροϊόντα ελιάς ([Meyer, R. Bioeconomy Strategies: Contexts, Visions, Guiding Implementation Principles and Resulting Debates. Sustainability. 2017](#))

Επιπλέον, μια πρόσφατη ανασκόπηση των επίσημων στρατηγικών βιοοικονομίας ([Meyer, R. Bioeconomy Strategies: Contexts, Visions, Guiding Implementation Principles and Resulting Debates. Sustainability. 2017](#)) αποκάλυψε τις επίμονες συγκρούσεις μεταξύ των διαφορετικών χρήσεων της βιομάζας για παραγωγή τροφίμων, βιοδραστικών μορίων, υλικών και ενέργειας και εντόπισε την ανάγκη των πολιτικών της βιοοικονομίας να λάβουν υπόψη τις κοινωνικές προσεγγίσεις στη γεωργία και στα τρόφιμα. Παραδόξως, η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών και προϊόντων υψηλής αξίας αποτελεί στόχο προτεραιότητας στις περισσότερες στρατηγικές, αλλά όταν πρόκειται για εμπορική χρήση, η εφαρμογή των στρατηγικών επικεντρώνεται

κυρίως σε χημικά ή υλικά βιολογικής βάσης και βιοενέργειας. Η συντριπτική πλειονότητα των χωρών με πολιτικές βιοοικονομίας υποστηρίζουν τη βιοενέργεια και τα βιοκαύσιμα, που είναι το χαμηλότερο επίπεδο αξίας σύμφωνα με την πυραμίδα. Ωστόσο αυτή είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη επιλογή στον τομέα του ελαιολάδου. Μια ορθολογική προσέγγιση για την αξιοποίηση της βιομάζας δεν έχει εφαρμοστεί πλήρως, καθώς η πολιτικές συζήτησης και η επιστημονική έρευνα έχουν επικεντρωθεί στα δύο άκρα της πυραμίδας. Ωστόσο, οι ερευνητές έχουν δώσει προσοχή στα πιο οικονομικά συστατικά της βιομάζας (φαρμακευτικά και εκλεκτά χημικά προϊόντα), ενώ η τρέχουσα βιομηχανική χρήση επικεντρώνεται σε εφαρμογές χαμηλής αξίας όπως η ενέργεια.

1.3 Χρήση της βιομάζας ελιάς για εφαρμογές υψηλής αξίας

Η βιομάζα της ελιάς ως πηγή βιοδραστικών ενώσεων αποτελεί προτεραιότητα στην εφαρμοσμένη έρευνα στον τομέα αυτό. Όσον αφορά την παραλαβή πολύτιμων ενώσεων που μπορεί να είναι εμπορεύσιμες στη φαρμακευτική και καλλυντική βιομηχανία, αναφέρονται διαφορετικές τεχνολογίες για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από υποπροϊόντα επεξεργασίας ελαιολάδου και προτείνουν μια ολοκληρωμένη μέθοδο που διασφαλίζει τη βιωσιμότητα της κάθε διαδικασίας. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η προεπεξεργασία του αρχικού υλικού και κατόπιν η παραλαβή της ελαιοευρωπαϊνης μέσω της εκχύλισης των φαινολών με διαλύτη ή με άλλες τεχνολογίες. Οι *Fernández-Bolaños et al.* συνοψίζουν τις τρέχουσες αναφορές σχετικά με τη χρήση υποπροϊόντων, με περισσότερες από 90 αναφορές, συμπεριλαμβανομένων άρθρων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας, και επισημαίνουν υποσχόμενες μελλοντικές εφαρμογές. Κατατάσσουν όλες αυτές τις μελέτες σε δύο επιλογές χρήσης:

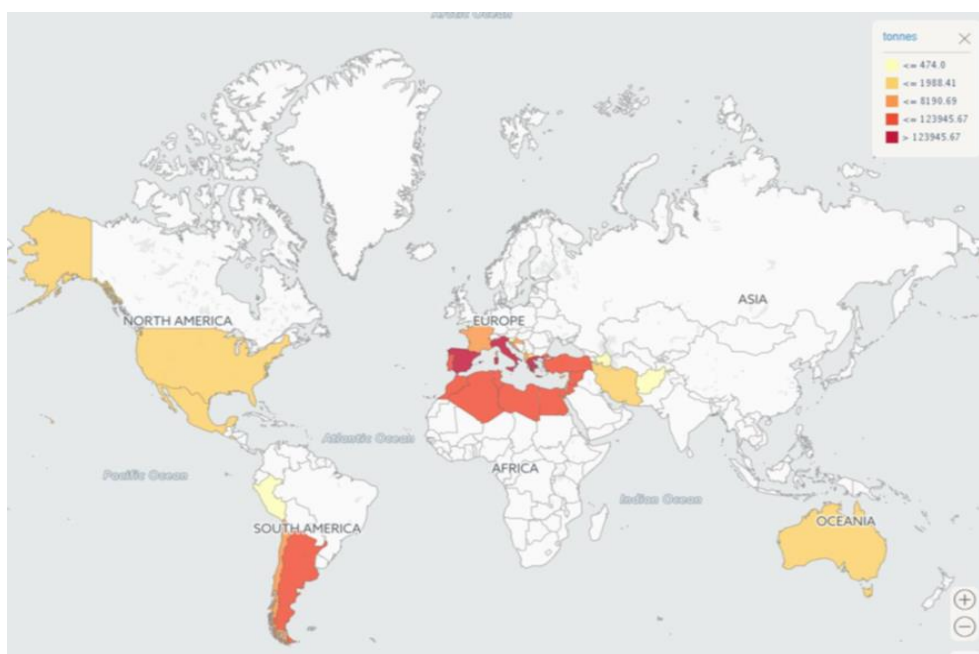
- Ανάκτηση πολύτιμων φυσικών συστατικών
- Μετατροπή σε χρήσιμα προϊόντα.

1.4 Κλάδος της ελαιοπαραγωγής σε παγκόσμια κλίμακα

Η Ευρωπαϊκή Ένωση κατέχει σε παγκόσμιο επίπεδο την παραγωγή ελαιολάδου (περίπου 2,1 εκατομμύρια τόνοι ή το 68% της παγκόσμιας παραγωγής). Συγκεκριμένα, η παραγωγή του ελαιολάδου λαμβάνει χώρα στη ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Μεγάλη σημασία της Μεσογειακής ζώνης για την ελαιοπαραγωγή αποτελεί το γεγονός ότι σήμερα καλλιεργούνται σε παγκόσμια κλίμακα περίπου 900.000.000 ελαιόδεντρα

που αντιστοιχούν σε περισσότερα από 10.000.000 εκτάρια σε ποσοστό 98%, όπου η έκταση αυτή εντοπίζεται στις Μεσογειακές χώρες (Dermeche *et al.*, 2013).

Με βάση τα δεδομένα ενός ευρωπαϊκού προγράμματος διαχείρισης απόβλητων ελαιουργίας, όπου πραγματοποιήθηκε το 2013, με την ονομασία PROSODOL (*PROSODOL (LIFE07 ENV/GR/000280)*), μεταξύ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, διαπιστώνεται πως η Ισπανία και η Ιταλία ηγούνται στον τομέα της ελαιοπαραγωγής, με την Ελλάδα να βρίσκεται στην τρίτη θέση. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου παράγεται από τη νότια Ευρώπη, τη βόρεια Αφρική και την Μέση Ανατολή. Σύμφωνα με την **Εικόνα 1.2**, μπορούμε να δούμε το επίπεδο της παγκόσμιας παραγωγής καθώς και τη κατανομή του ελαιόλαδου σε τόνους από την χρονολογική περίοδο του 1961 έως του 2014.



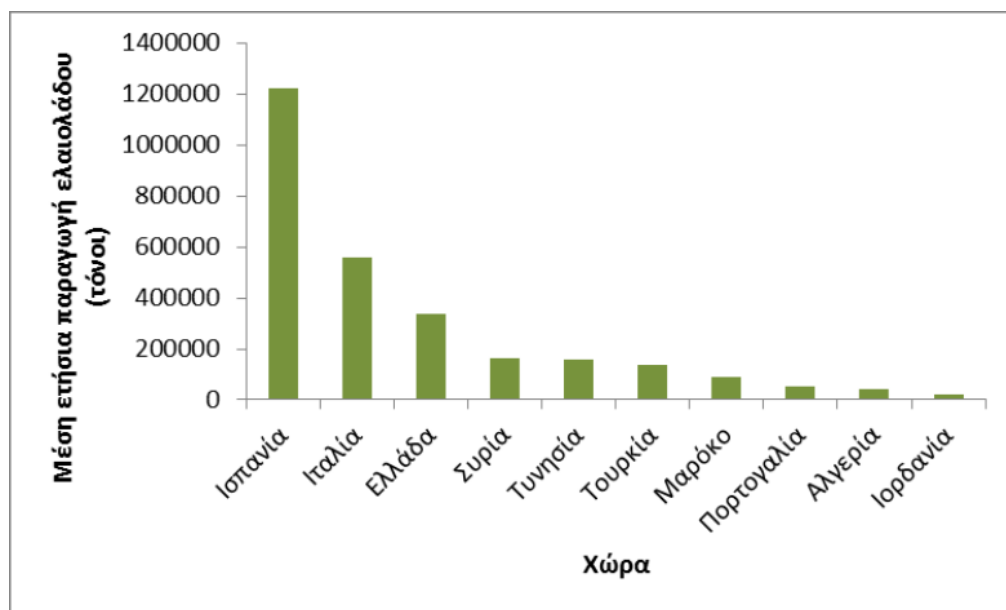
Εικόνα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου σε τόνους από την περίοδο του 1961-2014 (Πηγή: FAOSTAT, 2017).

Τα παραπάνω στοιχεία επιβεβαιώνονται σύμφωνα με στατιστική μελέτη της της FAOSTAT το 2017, όπως παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.1**

Χώρες	% ποσοστό παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου
Ευρώπη	77,1%
Ασία	11,1%
Αφρική	10,8%
Βόρειος και Νότιος Αμερική	0,9%
Ωκεανία	0,1%

Πίνακας 1.1: Στατιστικά στοιχεία της FAOSTAT από την χρονιά του 2017 για την παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου

Στη συνέχεια το **Γράφημα 1.1** μας απεικονίζει την μέση ετήσια παραγωγή σε τόνους ελαιόλαδου για τα χρονολογική περίοδο του 2004-2014, και μας δείχνει πως η Ισπανία αποτελεί την πρώτη θέση ως κύρια ελαιοπαραγωγική χώρα τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Με βάση τα στοιχεία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στην Ισπανία καλλιεργούνται περισσότερα από 300 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, ενώ το 92% των ελαιώνων χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιόλαδου.

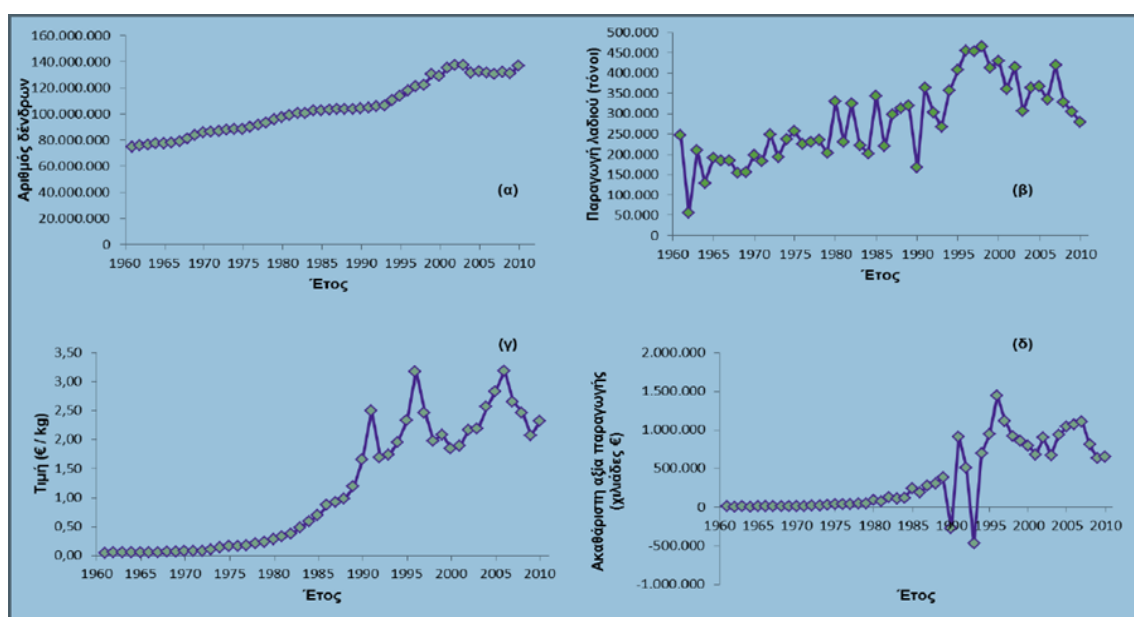


Γράφημα 1.1: Μέσος όρος ετήσια παραγωγής σε τόνους ελαιολάδου κατά την χρονολογική περίοδο 2004-2014 (Πηγή: FAOSTAT, 2017).

Η Ιταλία έρχεται στη δεύτερη θέση ως ελαιοπαραγωγική χώρα τόσο σε Ευρωπαϊκό όσο και σε Παγκόσμιο επίπεδο. Έχει ιδιαίτερη σημασία να τονίσουμε το γεγονός ότι τα δύο τρίτα της παραγωγής του ιταλικού ελαιόλαδου αντιστοιχούν σε εξαιρετικά

παρθένο ελαιόλαδο, ενώ κατέχει ταυτόχρονα 37 προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (Π.Ο.Π.) από τις διάφορες περιοχές της χώρας ([PROSODOL, 2011-2017](#)). Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής προέρχεται από την Νότιο Ιταλία και κυρίως της περιοχής της Σικελίας.

Η Ελλάδα είναι σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά δεδομένα, κατέχει την τρίτη θέση ως ελαιοπαραγωγική χώρα σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και παράλληλα η ποιότητα του ελληνικού ελαιόλαδου εκτιμάται ως ανώτερη των υπόλοιπων ελαιοπαραγωγικών χωρών. Το 60% περίπου των συνολικών καλλιεργούμενων εκτάσεων στην Ελλάδα, καλύπτεται από ελαιώνες ([PROSODOL, 2011-2017, FOSTAT, 2017](#)). Επιπλέον τα στατιστικά στοιχεία του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης της περιόδου 1961-2010, μας παρουσιάζουν τα ποσοστά καλλιέργειας της ελαιοποιήσιμης ελιάς καθώς και το ποσοστό για την ελαιοπαραγωγή δραστηριότητα και την οικονομική σημασία του ελαιόλαδου στη χώρα μας. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο **Γράφημα 1.2**.



Γράφημα 1.2: Οικονομικά στοιχεία από την χρονική περίοδο 1961-2010 για τον αριθμό των δέντρων, την παραγωγή λαδιού, την τιμή του ελαιόλαδου και της ακαθάριστης αξίας παραγωγής(Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής ανάπτυξης).

Από την παραγωγή του ελαιόλαδου στην Ελλάδα, το ποσοστό του 50% πάει σε εξαγωγές, ενώ το 5% της παραγωγής διατίθεται για εμπορικής συσκευασία.

Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στην εικόνα που προκύπτει από το **Γράφημα 1.3**. Σε αυτή τη περίπτωση θα πρέπει να υπογραμμίσουμε την αναγκαιότητα για ποιοτική αναβάθμιση του ελληνικού ελαιόλαδου ως τελικού προϊόντος με έμφαση στην τυποποίησή του, προκειμένου να προστατευτούν οι Έλληνες παραγωγοί και οι μεταποιητές. Σε γενικά πλαίσια, πρέπει να βελτιστοποιηθεί η αξιοποίηση του ελαιόλαδου ως κομβικής σημασίας προϊόντος για τον καλλιεργητή, τον καταναλωτή και την ελληνική οικονομία.

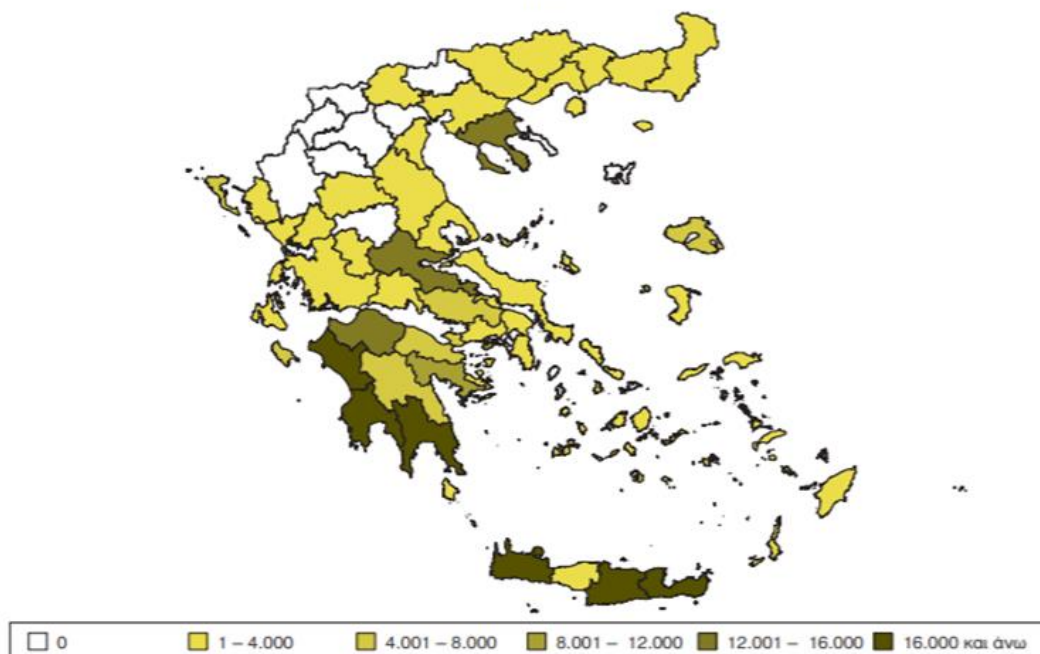
Πίνακας 5στ. Ελαιόλαδο

Ετος	Έκταση (χιλιάδες στρέμματα)	Παραγωγή (χιλιάδες τόνοι)
2009	...	325
2010	...	301
2011	...	357
2012	...	332
2013*	...	301

* = Προσωρινά στοιχεία.
... = Μη διαθέσιμα στοιχεία.



Παραγωγή ελαιόλαδου, κατά περιφερειακή ενότητα: 2011/2012
(τόνοι)



Γράφημα 1.3: Χάρτης κατανομής της ελαιοπαραγωγής κατά περιφερειακή ενότητα (Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης)

Παράλληλα με την παραγωγή του ελαιόλαδου, παράγεται ταυτόχρονα και πυρηνέλαιο ως υποπροϊόν από τη διαδικασία παραγωγής του. Το πυρηνέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη παραγωγή βιοντίζελ και καλλυντικών προϊόντων. Συνολικά, η Ελλάδα έχει ετήσια παραγωγή που κυμαίνεται από 300 έως 400 χιλιάδες τόνους πυρηνέλαιου ανάλογα με την καλλιεργητική περίοδο της ελιάς (*Dermeche, S., Nadour,*

M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013). Για παράδειγμα, κατά την περίοδο 2007-2009, σημειώθηκε παραγωγή 300 χιλιάδων τόνων, με το ποσοστό του 75% να έχει παραχθεί στην Κρήτη και την Πελοπόννησο [*FAO. The Future of Food and Agriculture—Trends and Challenges; FAO: Rome, Italy, 2017*]. Τέλος, τα ελαιотριβεία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, ανάλογα με την ποσότητα των ελιών που παράγουν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Σε μικρές επιχειρήσεις με ικανότητα μεταποίησης κάτω από 1.500 τόνους ελιάς
- Σε μεσαίες επιχειρήσεις με ικανότητα μεταποίησης 1.500 τόνων έως 3.000 τόνων ελιάς
- Σε μεγάλες επιχειρήσεις με ικανότητα μεταποίησης άνω των 3.000 τόνων ελιάς (*European Commission. Closing the loop—An EU action plan for the Circular Economy. In COM/2015/0614 Final*).

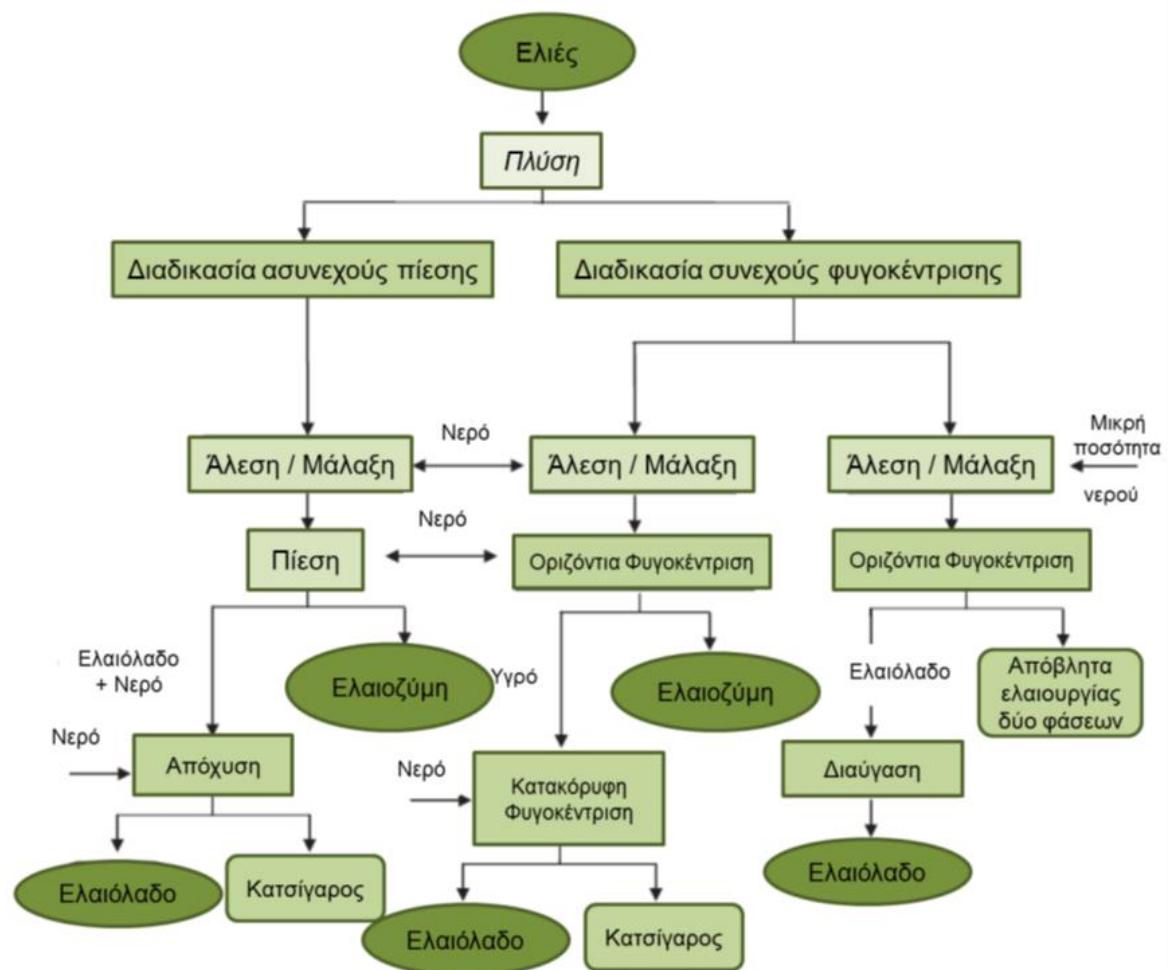
Κύριος στόχος αυτής της μελέτης είναι η καταγραφή και αξιολόγηση των πρακτικών επεξεργασίας λυμάτων και στερεών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία επεξεργασίας ελαιόλαδου στην Ελλάδα ως ευκαιρίες για την δυνατότητα αξιοποίησης των αποβλήτων και κυρίως των προϊόντων που μπορούν να ανακτηθούν από αυτά, χρήσιμα για την βιομηχανία φαρμάκων, των καλλυντικών και των τροφίμων.

Κεφάλαιο 2: Η Παραγωγή του ελαιόλαδου και των παραπροϊόντων του.

2.1 Διαδικασία Παραγωγής ελαιόλαδου και διάγραμμα ροής

Η διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς διεργασιών που περιλαμβάνουν την συγκομιδή, το καθαρισμό προσμείξεων του ελαιόκαρπου, το πλύσιμο, τη σύνθλιψη ελιών, τη μάλαξη πάστας, την εκχύλιση ελαιόλαδου, τη φυγοκέντρηση, τη διήθηση, την εμφιάλωση και την αποθήκευση. Για την παραγωγή του ελαιόλαδου, η βασική διαδικασία είναι η εκχύλιση που παραδοσιακά πραγματοποιείται μέσω της έκθλιψης. Ωστόσο στο διάγραμμα ροής της **Εικόνας 2.1** παρουσιάζεται συνοπτικά η ροή και τα στάδια παραγωγής του ελαιόλαδου καθώς και τα υποπροϊόντα που προκύπτουν από κάθε διεργασία της παραγωγής (*Dermeche et al.2013*).

Αρχικά στις διαδικασίες αυτές προηγείται προφανώς η παραλαβή και η αποθήκευση του ελαιόκαρπου στις εγκαταστάσεις του ελαιοτριβείου.(*Dermeche et al. (2013)*). Επιπλέον, η διαδικασία της προετοιμασίας του καρπού περιλαμβάνει τα στάδια της αποφύλλωσης και του πλυσίματος. Ο καρπός τοποθετείται στη χοάνη παραλαβής και με μηχανικά μέσα όπως ιμάντες και αναβατόρια, κατευθύνεται στο αποφυλλωτήριο. Εκεί, παράλληλα με τα φύλλα απομακρύνονται μικρά κλαδιά και κάθε άλλης λογής στερεά ξένα ύλη. Στη συνέχεια ο καρπός οδηγείται και πάλι μηχανικά σε ειδικά πλυντήρια όπου εκεί πραγματοποιείται η πλύση του. Οι διαδικασίες αυτές της προετοιμασίας είναι ύψιστης σημασίας για την ποιότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου, με σκοπό την απαλλαγή της δυσάρεστης οσμής και γεύσης (*Dermeche et al., 2013*).



Εικόνα 2.1: Κύριες διαδικασίες για την παραγωγή του ελαιολάδου [Πηγή: *Dermeche et al. (2013)*]

Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία της εξαγωγής του ελαιολάδου, η οποία μπορεί να γίνει είτε μέσω ασυνεχούς διαδικασίας υπό πίεσης είτε μέσω συνεχούς διαδικασίας φυγοκέντρισης (*Dermeche et al., 2013*). Μεταξύ των δύο αυτών διαδικασιών, η πρώτη αποτελεί την παλαιότερη και πλέον διαδεδομένη μέθοδο (*Dermeche et al., 2013*). Κοινό χαρακτηριστικό των δύο αυτών διαδικασιών αποτελεί η χρήση νερού, όπως για παράδειγμα η κατεργασία της άλεσης, με σκοπό να επιτευχθεί η παραλαβή της μέγιστης δυνατής ποσότητας ελαιολάδου από τον καρπό (*Dermeche et al., 2013*).

Μετά την άλεση προκύπτει το άλεσμα το οποίο αναδεύεται και κατεργάζεται έτσι ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του παραλαμβανόμενου ελαιολάδου. Η μάλαξη είναι η επεξεργασία που διευκολύνει το διαχωρισμό μεταξύ του νερού και του ελαιολάδου, καθώς μέσω αυτής, τα σταγονίδια του ελαίου έρχονται σε μικρότερη απόσταση μεταξύ τους και συνενώνονται σε μεγαλύτερες μάζες (*Dermeche et al., 2013*). Η υψηλή θερμοκρασία του νερού έχει ως αποτέλεσμα το άλεσμα να θερμαίνεται, και ως εκ

τούτου να λαμβάνει χώρα θερμική διάσπαση του ελαιόλαδου και σχηματισμός μεγαλύτερων σταγόνων με αποτέλεσμα την διακριτή φάση του ελαίου (*Dermeche et al., 2013*).

Στην ασυνεχή διαδικασία, η άλεση και η μάλαξη του καρπού ακολουθείται από την άσκηση πίεσης στο παραγόμενο προϊόν. Συγκεκριμένα, το προϊόν της άλεσης και της μάλαξης απλώνεται σε τελάρα με πυθμένα από ειδικά πανιά διήθησης, τα οποία με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας, δέχονται υψηλή πίεση (*Dermeche et al.*), με αποτέλεσμα να μειωθεί ο όγκος της στερεάς φάσης της ελαιόμαζας, μέσω της αποστράγγισης των ελαιόπανων. (*Dermeche et al., 2013*).

Αντιθέτως, τα ελαιοτριβεία με χρήση πίεσης παράγουν, πέραν του ελαιόλαδου, και υποπροϊόντα που περιλαμβάνουν τη στερεά φάση και τα φυτικά υγρά. Η ελαιόμαζα αποτελείται από στέρεα υπολείμματα της σάρκας της ελιάς, το φλοιό, τον πυρήνα και ορισμένη ποσότητα νερού (*Dermeche et al., 2013*). Ενώ τα υγρά απόβλητα προκύπτουν με τη μορφή γαλακτώματος μαζί με ορισμένη ποσότητα ελαιόλαδου. (*Dermeche et al., 2013*).

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της διαδικασίας πίεσης σε σύγκριση με τις φυγοκεντρικές μεθόδους είναι ότι:

- είναι οικονομικότερη μέθοδος σχετικά με τον απαιτούμενο εξοπλισμό,
- δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες τεχνικές απαιτήσεις,
- παράγει ποιοτικά ανώτερο ελαιόλαδο λόγω της μικρότερης θερμικής καταπόνησης που δέχεται ο καρπός κατά την επεξεργασία του
- λόγω της μικρής ποσότητας νερού, παράγεται μικρή ποσότητα κασίγαρου (*Dermeche et al., 2013*).

Το κύριο μειονεκτήματα της διαδικασίας υπό πίεσης σε σύγκριση με τις φυγοκεντρικές μεθόδους είναι ότι παραμένει η πιο δαπανηρή διαδικασία σε ότι αφορά στο εργατικό κόστος (*Dermeche et al., 2013*). Ωστόσο η παραδοσιακή διαδικασία πίεσης, αν και χρησιμοποιείται ακόμη σε ορισμένα ελαιοτριβεία, έχει προοδευτικά εγκαταλειφθεί και αντικατασταθεί από τη φυγοκεντρικές διαδικασίες λόγω του αυξημένου κόστους των εργατικών και της εντατικότερης εργασίας που απαιτεί. (*Dermeche et al., 2013*).

Κατόπιν, τα φυγοκεντρικά συστήματα διακρίνονται σε συστήματα τριών και δύο φάσεων. Στα φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων, το προϊόν που προκύπτει μετά την άλεση και μάλαξη αναμιγνύεται με σημαντική ποσότητα θερμού νερού και στη συνέχεια εισάγεται σε οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστή. Έτσι, διαχωρίζονται μεταξύ

τους η στερεά φάση από τα υγρά απόβλητα. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της φυγοκέντρισης των τριών φάσεων είναι:

- αυτοματοποιημένη διεργασία
- έχει μικρές απαιτήσεις στη κατανομή του χώρου
- αυξάνει τη δυναμικότητα του ελαιοτριβείου σε σύγκριση με τα διφασικά συστήματα,
- παράγει υψηλής ποιότητας ελαιόλαδο και
- ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, (*Dermeche et al., 2013*).

Αντίθετα, τα μειονεκτήματα που επιφέρει η τριφασικής διαδικασίας φυγοκεντρικής είναι

- οι μεγάλες εισροές σε νερό και ενέργεια,
- απαιτεί υψηλό κόστος εγκατάστασης,
- η παραγωγή μεγάλης ποσότητας υγρών αποβλήτων
- η χρήση μεγάλης ποσότητας νερού έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ωφέλιμων συστατικών του ελαιολάδου όπως οι φαινόλες (*Dermeche et al., 2013*)

Στο πλαίσιο της μείωσης του όγκου των υγρών αποβλήτων, αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1990 τα φυγοκεντρικά συστήματα των δύο φάσεων (*Dermeche et al., 2013, Niaounakis & Halvadakis, 2006*), τα οποία καλούνται επίσης και πράσινα συστήματα λόγω της χρήσης μικρής ποσότητας νερού. Στα συστήματα αυτά, το παραγόμενο προϊόν που προκύπτει μετά την άλεση και τη μάλαξη αρχικά, εισέρχεται σε φυγοκεντρικό διαχωριστή ε αποτέλεσμα να διαχωρίζεται στο ελαιόλαδο σε ένα μείγμα στερεών και υγρών που λέγεται διφασικός ελαιοπυρήνας (**Εικόνα 2**). Ωστόσο το μείγμα αυτό των δύο φάσεων που προκύπτει, είναι δυνατό να υποστεί περαιτέρω κατεργασία με σκοπό την παραλαβή επιπλέον ποσότητας ελαιολάδου, είτε μέσω εκχύλισης με διαλύτες, είτε μέσω εκχύλισης με φυσικά μέσα ή με φυγοκέντρωση (*Dermeche et al., 2013*).

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της φυγοκέντρισης δύο φάσεων είναι ότι:

- έχει μικρότερες εισροές σε νερό και παράγει χαμηλό ποσοστό σε υγρά απόβλητα

- χαμηλό λειτουργικό κόστος,
- έχει λιγότερο πολύπλοκο εξοπλισμό σε σύγκριση με τα τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα και
- παράγει ποιοτικά ανώτερο και πλουσιότερο σε πολυφαινόλες ελαιόλαδο

Το κυριότερο μειονέκτημα της διφασικής φυγοκεντρικής διαδικασίας είναι ότι:

- το μείγμα των δύο φάσεων που προκύπτει έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία,
- αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα,
- έχει χαμηλότερη ποιότητα και εμπορική αξία,

Τέλος, σύμφωνα με τους *Dermeche et al. (2013)*, τα τελευταία χρόνια, η φυγοκέντρωση δύο φάσεων αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραλαβής ελαιολάδου στην Ισπανία. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δε φαίνεται να γίνεται ιδιαίτερα αποδεκτή στις υπόλοιπες ελαιοπαραγωγικές χώρες, με κύριο λόγο που αφορά τη διαχείριση του διφασικού μείγματος (*Dermeche et al., 2013*).



Εικόνα 2.2: Διάταξη της διαδικασίας φυγοκέντρωσης τριών φάσεων.

2.2 Απόβλητα ελαιοτριβείου

Όπως σε όλες τις βιομηχανίες, τα δευτερεύοντα προϊόντα όταν είναι τελείως άχρηστα καλούνται απόβλητα, ενώ στην πραγματικότητα περιέχουν χρήσιμα συστατικά που

αποτελούν αντικείμενο περαιτέρω έρευνας. Επομένως, στην περίπτωση της ελαιουργικής δραστηριότητας τα υγρά απόβλητα, είναι προϊόντα χωρίς εμπορική αξία, τα οποία θα πρέπει να υποστούν πλήρη διαχείριση, προκειμένου να προστατευθεί το περιβάλλον από την ρύπανση. Παράλληλα, απόβλητα θεωρούνται τα φύλλα και τα κλαδιά που προκύπτουν από το πλύσιμο και το καθάρισμα του ελαιόκαρπου κατά την παραλαβή του στο ελαιοτριβείο. Η ανάκτηση ορισμένων συστατικών γίνεται κατά την εφαρμογή τεχνικών πρακτικών ορθολογικής διαχείρισης του κασίγαρου (*Dermeche et al., 2013*). Αντιθέτως, ο ελαιοπυρήνας έχει εμπορική αξία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα πυρηνελαιουργεία για την εξαγωγή πυρηνέλαιου.

2.2.1. Υγρά απόβλητα

Ως υγρά απόβλητα, όπου στην προκειμένη περίπτωση είναι ο κασίγαρος, αποτελούν τον κυριότερο τύπο αποβλήτων μιας παραγωγικής μονάδας ελαιοτριβείου τόσο από άποψη παραγόμενου όγκου, όσο και του μεγέθους της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκαλούν. Ο κασίγαρος είναι ένα ελαφρά όξινο υγρό, υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και χρώματος σκούρου κόκκινου έως μαύρου. Η σύσταση του διαφοροποιείται μεταξύ των διάφορων ποικιλιών ελιάς, των κλιματικών συνθηκών, την καλλιεργητική πρακτική, το χρόνο αποθήκευσης των καρπών και την διαδικασία παραλαβής του ελαιόλαδου (*Dermeche et al., 2013*). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα δίνουν μεγάλες ποσότητες κασίγαρου, ενώ αντίθετα τα διφασικά οδηγούν στο σχηματισμό περιορισμένων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων αναμιγμένων με τον ελαιοπυρήνα (διφασικός ελαιοπυρήνας). Από χημικής άποψης, ο κασίγαρος αποτελείται κατά 83-92% από νερό, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του περιλαμβάνουν φαινολικές ενώσεις, σάκχαρα, οργανικά οξέα και ορισμένα ανόργανα στοιχεία όπως κάλιο (*Dermeche et al., 2013*). Στον **Πίνακα 2.1.1** παρουσιάζονται η χαρακτηριστικοί παράμετροι των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. (*Sierra J. et al, 2001*)

Παράμετρος	Τιμή
pH	4,5-6
BOD ₅ (mg/l)	35.000-100.000

COD (mg/l)	40.000-195.000
Λιπίδια (mg/l)	300-23.000
Οργανικά υλικά (g/l)	40-165
Ανόργανα υλικά (g/l)	5-14
Πολυφαινόλες (mg/l)	3.000-24.000
N (g/l)	0,3-1,1
P (g/l)	2,7-7,2
K (g/l)	0,12-0,75
Mg (g/l)	0,10-0,40
Na (g/l)	0,04-0,90
Στερεά (%)	5,5-17,6

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικοί Παράμετροι των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων
(Πηγή: *Sierra J. et al, 2001*)



Εικόνα 2.1: Δεξαμενή συλλογής κασιίγαρου

(Πηγή: www.olivenews.gr/el/episthmh/elaiotriveio/kua-anagkazei-ta-litrouveia-na-gurisoun-difasika)

2.2.2 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο την ελαιομάζα και το διφασικό ελαιοπυρήνα, με την πρώτη να αναφέρεται στα στερεά

απόβλητα της διαδικασίας πίεσης και της τριφασικής φυγοκέντρισης και το δεύτερο στα αντίστοιχα που προκύπτουν από τη διαδικασία φυγοκέντρισης δύο φάσεων. Παράλληλα στερεά απόβλητα θεωρούνται τα κλαδιά και τα φύλλα των ελαιόδεντρων που προκύπτουν από τις γεωργικές πρακτικές καθώς και από την απομάκρυνση κατά το στάδιο της προετοιμασίας του καρπού, τα οποία συνήθως εφαρμόζονται ως εδαφοβελτιωτικό στους ελαιώνες ή ως μέσο παραλαβής βιολειτουργικών συστατικών για εμπορική χρήση ([Rodríguez, G.](#)).

Η σύσταση της ελαιόμαζας δεν είναι ομοιόμορφη, αλλά διαφοροποιείται μεταξύ των διάφορων ποικιλιών ελιάς και των πρακτικών καλλιέργειας τους. ([Demerche et al., 2013](#)). Η ελαιομάζα αποτελείται κατά κύριο λόγο από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη, ενώ επίσης περιέχει λιπίδια και πρωτεΐνες ([Rodríguez et al., 2008](#)). Ο διφασικός ελαιοπυρήνας διαφέρει σημαντικά από την ελαιομάζα κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε υγρασία, είναι ημίρρευστος με υψηλή πυκνότητα και περιέχει τμήματα του πυρήνα και των στερεών της σάρκας του ελαιόκαρπου αναμιγμένα με φυτικά υγρά ([Demerche et al., 2013](#))([Rodríguez et al., 2008](#))

2.2.3 Αέρια απόβλητα

Τα αέρια απόβλητα που σχηματίζονται από την ελαιουργική δραστηριότητα είναι, αφενός, τα καυσαέρια από τα μηχανήματα των ελαιοτριβείων και αφετέρου οι αέριοι ρύποι που παράγονται από τα πυρηνελαιουργεία. Σε κατοικημένες περιοχές, οι αέριοι ρύποι των πυρηνελαιουργείων ενδέχεται να αποτελέσουν παράγοντα όχλησης, εξαιτίας κυρίως της χαρακτηριστικής, δυσάρεστης οσμής τους. Πέραν της ενόχλησης των περιοίκων, οι υδρατμοί των πυρηνελαιουργείων δεν αναφέρεται να αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης της ατμόσφαιρας, καθώς σε αυτούς απουσιάζουν γενικά επικίνδυνες ουσίες όπως βαρέα μέταλλα, οξείδια του θείου ή του αζώτου, κ.ά. Η σύστασή τους χαρακτηρίζεται κυρίως από την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών σωματιδίων. Τα σύγχρονα πυρηνελαιουργεία είναι εξοπλισμένα με αποτελεσματικά συστήματα κυκλωνικών ή πολुकυκλωνικών συστημάτων καθαρισμού των υδρατμών, ενώ συνίσταται και ψεκασμός των αερίων αποβλήτων με ειδικές αντιοσμητικές ουσίες ([Rodríguez et al., 2008](#), [Demerche et al., 2013](#)).

2.2.4 Περιβαλλοντικά ζητήματα της διαχείρισης αποβλήτων ελαιουργίας

Η αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων της ελαιουργίας αποτελεί επιτακτική ανάγκη, καθώς αποτελούν παράγοντα ρύπανσης και υποβάθμισης του

περιβάλλοντος. Μεταξύ των διάφορων τύπων αποβλήτων, τα υγρά απόβλητα αποτελούν το σημαντικότερο πρόβλημα. Τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα έχουν εξαιρετικά υψηλό τοξικό οργανικό φορτίο, χαμηλό pH, υψηλές τιμές COD (έως 110 g/L) και υψηλές τιμές βιολογικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD έως 170 g/L). Η περιβαλλοντική επιβάρυνση που ενδέχεται να προκύψει από ακατάλληλη διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιουργίας ποικίλλει από το χρωματισμό των φυσικών υδάτων έως την εμφάνιση φαινομένων τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς, ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, υποβάθμιση των εδαφών, φυτοτοξικότητα, και όχληση λόγω δυσάρεστων οσμών (*Demerche et al., 2013*). Τα προαναφερθέντα περιβαλλοντικά προβλήματα οξύνονται λόγω του μεγάλου όγκου και της σύντομης χρονικής περιόδου ελαιοπαραγωγής στο σύνολο της λεκάνης της Μεσογείου (*Demerche et al., 2013*). Επιπλέον, τα ελαιοτριβεία είναι στην πλειονότητά τους μικρομεσαίες επιχειρήσεις, για τις οποίες το κόστος επεξεργασίας των αποβλήτων είναι δύσκολο να απορροφηθεί. Ως συνέπεια των παραγόντων αυτών, τα υγρά απόβλητα καταλήγουν συνήθως να απορρίπτονται ως έχουν στο αποχετευτικό δίκτυο, σε χείμαρρους, στη θάλασσα ή σε χωράφια.

2.2.5 Όγκος αποβλήτων

Ο όγκος των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί με ακρίβεια. Εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως από την ποικιλία, το στάδιο ωρίμανσης και ο χρόνος αποθήκευσης του ελαιόκαρπου, τον τρόπο διαχωρισμού από την ελαιομάζα, το διαθέσιμο νερό στο ελαιοτριβείο αλλά και το κόστος προμήθειάς του (*Niaounakis M.et al., 2004*). Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα χωρίς την παρουσία του ελαιολάδου μπορούν να υπολογιστούν προσεγγιστικά και είναι περίπου 40-45% του συνολικού βάρους του καρπού. Ωστόσο ο όγκος των υγρών αποβλήτων που δημιουργούνται από την επεξεργασία 100 κιλών καρπού διαφέρει σημαντικά ανά περιοχή. Στον **Πίνακα 2.2** που ακολουθεί γίνεται μια εκτίμηση του όγκου των αποβλήτων για τις χώρες της Μεσογείου. (*Niaounakis M.et al., 2004*)

Χώρες	Υγρά απόβλητα (m ³ /έτος)	Στερεά απόβλητα (m ³ / έτος)	Αναφορές
Ισπανία	2-3*10 ⁶ 2,1*10 ⁶	1,6*10 ⁶	Caberra et al.,1996

	2,8*10 ²		European Commission-DG for Environment, 2001
Ιταλία	1,5-2*10 ⁶ 1,5*10 ⁶ 1*10 ⁶ 2,4*10 ⁶	1*6*10 ⁶	European Commission-DG for Environment, 2001 EU project: AIR3-CT94-1987 "BIOWARE"
Ελλάδα	200.000- 250.000 1,5*10 ⁶ 1,4*10 ⁶	800.000	European Commission-DG for Environment, 2001
Τυνησία	700.000		Badis, 1994
Πορτογαλία	60.000- 350.000 200.000	100.000	EU project: AIR3-CT94-1987 "BIOWARE"
Μεσόγειος	10-12*10 ⁶		Cabrera et, al., 1996
Σύνολο	30*10 ⁶		Ellouz, 1995 Cabrera et, al., 1996

Πίνακας 2.2: Εκτίμηση του όγκου των αποβλήτων που παράγονται κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου σε χώρες της Μεσογείου (*Niaounakis M. et al., 2004*)

Σύστημα	Είσοδο	Ποσότητα	Εκροή	Ποσότητα
3-Φάσεων	Ελαιοκαρπός	1000 Kg	Ελαιόλαδο	200 Kg
	Νερό πλύσης	100-120 L	Ελαιοπυρήνας	500-600 Kg
	Νερό στο φυγοκεντρική	700-1000 L	Υγρά απόβλητα	1000-1200 L
	Ενέργεια	90-117 KWh		
2-Φάσεων	Ελαιοκαρπός	1000 Kg	Ελαιόλαδο	200 Kg
	Νερό πλύσης	100-120 L	Διφασικός ελαιοπυρήνας	800 Kg
	Ενέργεια	<90-117 KWh	Υγρά απόβλητα	100-150 L

Πίνακας 2.3: Ισοζύγια Μάζας ελαιοτριβείων τριών και δύο φάσεων (Πηγή: *Foteinopoulos Ioannis et al 2018*)

Γενικά στη βιβλιογραφία, τα συστατικά του κλάσματος των υγρών αποβλήτων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- τα απλά σάκχαρα, τα οργανικά οξέα και τα αμινοξέα.
- Πολυμερή όπως οι πρωτεΐνες, οι ημικυτταρίνες, οι πηκτίνες που είναι και βιοαποικοδομήσιμα
- Φαινολικές ενώσεις, τανίνης, λιπαρές ουσίες.

Η τελευταία ομάδα οργανικών ενώσεων, ενώ περιέχεται σε μικρό ποσοστό συγκριτικά με τις άλλες δύο, προσδίδει ιδιαίτερες ιδιότητες στα υγρά απόβλητα και ουσιαστικά ευθύνεται για τις δυσχέρειες στη διαχείρισή τους. Παράλληλα, ορισμένες φαινόλες είναι τοξικές έναντι φυτών ευρισκόμενων σε στάδιο βλαστικής δραστηριότητας και έναντι των υδρόβιων ζωικών οργανισμών. (*Niaoumakis M. et al. 2004*).

2.2.6 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιοτριβείων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι ένα σκούρο υγρό του οποίου το χρώμα ποικίλει ανάλογα με την τιμή του pH του. Όταν έχει σκούρο καφέ χρώμα τότε το pH του είναι όξινο, ενώ όταν έχει πρασινωπό χρώμα τότε το pH του είναι αλκαλικό. Επιπλέον έχουν χαρακτηριστική οσμή, θολότητα, πλούσια σε οργανικά και ανόργανα συστατικά τα οποία είναι διαλυμένα στην υδατική φάση. Τέλος, περιέχουν ιστούς από τους καρπούς, καθώς και μια ποσότητα λαδιού υπό την μορφή σταθερού γαλακτώματος (*Niaoumakis M. et al. 2004*). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, παρατηρείται μια τεράστια μεταβλητότητα στα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων, και αυτό έχει να κάνει ξεκάθαρα με την πηγή προέλευσής τους σε συνδυασμό με την ποικιλία της ελιάς, των γεωργικών και τεχνικών συνθηκών, το είδος της διαδικασίας παραγωγής του ελαιολάδου καθώς και οι κλιματικές συνθήκες στις οποίες αναπτύσσονται οι ελιές. Επομένως, είναι δυνατόν να αποκτηθεί μια ιδέα του εύρους των τιμών τις κάθε παραμέτρου, πολλές από τις οποίες διαφέρουν ανάλογα με την σύσταση. Στον **Πίνακα 2.4** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές που μπορεί να έχει μια παράμετρος σύμφωνα με την σύσταση ενός υγρού αποβλήτου. (*Niaoumakis M. et al. 2004*)

Παράμετρος	Μέγιστο	Ελάχιστο
pH	6,7	4

Οξειδοαναγωγικό Δυναμικό (mV)	-330	-80
Αγωγιμότητα (mS)	16	8
Πυκνότητα (g/l)	1.100	1.016
Χρώμα(U Pt-Co)	180.000	52.270
Θολότητα (NTU)	62.000	42.000
Διαλυμένα Στερεά (g/l)	9	1
Καθιζάνοντα Στερεά (ml/l h)	250	10
BOD₅ (mg/l)	110.000	35.000
COD (mg/l)	170.000	45.000

Πίνακας 2.4: Μέγιστες και ελάχιστες τιμές των σημαντικότερων παραμέτρων ρύπανσης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (Niaoumakis M. et al. 2004)

Κεφάλαιο 3: Επεξεργασία αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργικών μονάδων όπως προαναφέραμε χαρακτηρίζονται από υψηλό περιεχόμενο σε τοξικές οργανικές ενώσεις, χαμηλή τιμή pH και υψηλές τιμές βιολογικός (BOD) και χημικός απαιτούμενου οξυγόνου (COD) (Niaoumakis M. et al. 2004). Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τα υγρά απόβλητα έναν ιδιαίτερα επιβαρυντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος και ανάγουν το ζήτημα της διαχείρισής τους σε μείζον πρόβλημα. Οι επιπτώσεις της μη ορθολογικής διάθεσης των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον, περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων, τη μόλυνση και υποβάθμιση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, αλλά και του εδάφους, καθώς και την πρόκληση φαινομένων ευτροφισμού και τοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς και φυτά. Η παρουσίαση των μεθόδων επεξεργασίας των υγρών

αποβλήτων που ακολουθεί γίνεται βάσει της κατάταξής τους σε (α) μηχανικές, (β) θερμικές, (γ) χημικές, (δ) βιολογικές και (ε) συνδυαστικές μεθόδους.

3.1.1 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως κοινό στόχο το διαχωρισμό μεταξύ των διάφορων φάσεων των υγρών αποβλήτων. Οι κυριότερες και οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μηχανικές μέθοδοι είναι η διήθηση, η καθίζηση, η επίπλευση, η φυγοκέντρωση και η αραίωση (Φωτεινόπουλος, 2016). Οι μηχανικές μέθοδοι, αποτελούν κυρίως τεχνικές προκατεργασίας και στην πλειονότητα των περιπτώσεων επιβάλλεται ο συνδυασμός περισσότερων της μίας ή ο συνδυασμός με άλλες μεθόδους (χημικές, βιολογικές, κ.ά.), έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η μείωση του οργανικού περιεχομένου (μείωση του COD και του BOD) σε επίπεδα τέτοια που να επιτρέπεται η τελική τους απόρριψη, βάσει των κριτηρίων που προβλέπονται από τη νομοθεσία (*Paraskeva & Diamadopoulos, 2006*).

3.1.1α. Διήθηση

Κατά τη μέθοδο της διήθησης, τα υγρά απόβλητα διέρχονται μέσω πορώδους υλικού το οποίο συγκρατεί τη στερεή φάση και επιτρέπει τη συλλογή της υγρής φάσης ως διηθήματος. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηθμός είναι συνήθως φίλτρα ενεργού άνθρακα, στρώμα άμμου ή άμμου - χαλικιών, φίλτρα βαρύτητας ή φίλτρα πίεσης (*Mitrakas et al., 1996*). Ωστόσο, η σταδιακή εναπόθεση στερεών ουσιών, κολλοειδών και λιπών στον ηθμό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός αδιαπέρατου στρώματος που εμποδίζει τη σωστή λειτουργία του φίλτρου και εγείρει σημαντικά προβλήματα αναφορικά με την πρακτική εφαρμογή της διήθησης (*Mitrakas et al., 1996*).

3.1.1β. Επίπλευση

Η επίπλευση, όπως και η διήθηση, έχει προταθεί για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων και ειδικότερα για την απομάκρυνση της στερεάς φάσης. Η επίπλευση βασίζεται στη διοχέτευση φυσαλίδων αέρα ή μίγματος CO₂ και αέρα υπό πίεση, οι οποίες παρασύρουν τα αιωρούμενα στερεά στην επιφάνεια. Όμως απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με τη μέθοδο της επίπλευσης είναι ελάχιστα αποτελεσματική με αποτέλεσμα να υπάρχει αντίστοιχα και ελάχιστη μείωση του COD (*Mitrakas et al., 1996*).

3.1.1γ. Καθίζηση

Η καθίζηση έχει ως στόχο το διαχωρισμό και την απομάκρυνση της στερεάς φάσης από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων. Αυτό επιτυγχάνεται με την παραμονή των υγρών αποβλήτων σε δεξαμενές για περίπου δέκα ημέρες, διάστημα μετά το οποίο, τα αιωρούμενα στερεά σχηματίζουν ίζημα στον πυθμένα και διαχωρίζονται από την υπερκείμενη υγρή φάση. (*Georgacakis & Dalis, 1993*). Παράλληλα με τη μείωση του COD, η καθίζηση επιτυγχάνει και σημαντική μείωση του BOD, καθώς μεγάλο ποσοστό των οργανικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων απαντάται με τη μορφή αιωρούμενων στερεών. Μειονέκτημά της αποτελεί το γεγονός ότι είναι χρονοβόρα και παρόλο που μπορεί να επιταχυνθεί με τη χρήση κροκιδωτικών ουσιών που ευνοούν τη δημιουργία συσσωματωμάτων, η πρακτική αυτή αυξάνει σημαντικά το κόστος της καθίζησης (*Duarte et al., 2011*).

3.1.1δ. Αραίωση

Η τεχνική της αραίωσης εφαρμόζεται στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων με σκοπό τη μείωση του περιεχομένου τους σε οργανικές ουσίες μέσω της ανάμιξής τους με νερό ή, συνηθέστερα, με άλλα υγρά απόβλητα (*Niaounakis & Halvadakis, 2006*). Κύριο πλεονέκτημα της αραίωσης αποτελεί το γεγονός ότι, μέσω της μείωσης της συγκέντρωσης οργανικών ουσιών, επιτρέπει την επίτευξη αντίστοιχων τελικών συγκεντρώσεων τέτοιων που να εναρμονίζονται σχετικά εύκολα με την κείμενη νομοθεσία. (*Rozzi & Malpei, 1996*). Βασικότερο μειονέκτημα της αραίωσης αποτελεί η αύξηση του όγκου των αποβλήτων και παράλληλα αύξηση του κόστους αποθήκευσής τους έως ότου πραγματοποιηθεί η τελική επεξεργασία τους.

3.1.1ε. Φυγοκέντρωση

Η εφαρμογή της τεχνικής της φυγοκέντρωσης σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους σε τρεις διακριτές φάσεις, τη φάση του ελαίου, την υδατική φάση στην οποία περιέχονται διαλυμένες οργανικές ενώσεις και τη στερεή φάση του ιζήματος. Ωστόσο, ακόμη και μετά τη φυγοκέντρωσή τους, τα υγρά απόβλητα εξακολουθούν να παρουσιάζουν υψηλές τιμές COD εξαιτίας των οργανικών ενώσεων που παραμένουν στην υγρή φάση, γεγονός που καθιστά αναγκαία την περαιτέρω κατεργασία τους με βιολογικές μεθόδους (*Mitrakas et al., 1996*).

3.1.2 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως κοινό στόχο τη μείωση της ποσότητας των υγρών αποβλήτων μέσω συμπύκνωσης και εξάτμισης του νερού. Οι θερμικές μέθοδοι διακρίνονται σε:

- Φυσικοθερμικές, όπως εξάτμιση και απόσταξη,
- Θερμικές μη αντιστρεπτές όπως η καύση
- συνδυασμό φυσικών και βιολογικών μεθόδων

3.1.2α. Φυσικοθερμικές μέθοδοι.

Η εφαρμογή της εξάτμισης και της απόσταξης οδηγεί στο σχηματισμό ενός στερεού συμπυκνώματος, ενώ το νερό και οι πτητικές ενώσεις που αρχικά περιέχονταν στα υγρά απόβλητα απομακρύνονται ως αέρια μορφή. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η εξάτμιση μειώνει τον όγκο κατά 70-75% και το συμπύκνωμα που παράγεται έχει COD κατά 80% χαμηλότερο από το αρχικό και ολικό περιεχόμενο σε άζωτο κατά 90% χαμηλότερο. Τέλος, τα κυριότερα μειονεκτήματα των δύο παραπάνω φυσικοθερμικών μεθόδων αποτελούν την ανάγκη περεταίρω επεξεργασίας και διάθεσης του στερεού υπολείμματος, το υψηλό ενεργειακό κόστος της μεθόδου, τα διαβρωτικά αέρια του παραγόμενου ατμού που επιβάλλουν δαπανηρές εγκαταστάσεις από ανοξείδωτο μέταλλο και οι παραγόμενες οσμές (*Rozzi & Malpei, 1996*).

3.1.2β. Θερμικές μη αντιστρεπτές μέθοδοι

Τόσο η μέθοδος της καύσης, όσο και η μέθοδος της πυρόλυσης, αποκλείουν την επαναχρησιμοποίηση μέρους των αποβλήτων μετά την επεξεργασία τους. Ωστόσο, έχουν εφαρμοστεί ως μέσο ανάκτησης θερμικής ενέργειας και επαναχρησιμοποίησής της στο ελαιουργείο. Γενικά, χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση συμπυκνωμένων υγρών αποβλήτων, συνηθέστερα σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους και στην περίπτωση αποβλήτων με ιδιαίτερα υψηλό περιεχόμενο σε ρυπογόνες ουσίες. Όμως τα κυριότερα πλεονεκτήματα της καύσης και της πυρόλυσης αποτελούν η μείωση του όγκου των υγρών αποβλήτων και την ανάγκη ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Ωστόσο, οι τεχνικές αυτές είναι ιδιαίτερα δαπανηρές αναφορικά στις απαιτούμενες υποδομές, έχουν υψηλό ενεργειακό κόστος και είναι πιθανό να οδηγήσουν σε τοξικές

εκπομπές στην ατμόσφαιρα (*Rozzi & Malpei, 1996; Paraskeva & Diamadopoulos, 2006*).

3.1.2γ. Λίμνες εξάτμισης

Πρόκειται για τεχνητές λίμνες αποθήκευσης και αποτελούν μία από τις παραδοσιακότερες και οικονομικότερες μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Στις λίμνες εξάτμισης, το νερό και οι περιεχόμενες πτητικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων εξατμίζονται και το οργανικό υλικό που απομένει αποικοδομείται. Πέραν του χαμηλού οικονομικού κόστους εγκατάστασης και εφαρμογής της μεθόδου, το κύριο μειονέκτημά τους είναι οι παραγόμενες δυσάρεστες οσμές όπου μπορούν να αντιμετωπιστούν εύκολα με αντίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου (*Paraskevas, 2013*). Παράλληλα οι λίμνες εξάτμισης, απαιτούν τη δέσμευση μεγάλης έκτασης και εμφανίζουν ιδιαίτερες απαιτήσεις σχετικά με τη γειτνίασή τους με οικισμούς κυρίως λόγω των παραγόμενων οσμών.

3.1.3 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται περιγραμματακικά η εξουδετέρωση, η κροκίδωση, η προσρόφηση και η οξείδωση ως χημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (*Mitrakas et al., 1996*).

3.1.3α. Εξουδετέρωση και κροκίδωση

Οι τεχνικές της εξουδετέρωσης και της κροκίδωσης στοχεύουν στην αποσταθεροποίηση των κολλοειδών και των αιωρούμενων στερεών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων και στον ακόλουθο σχηματισμό ίζηματος το οποίο, εν τέλει, διαχωρίζεται και απομακρύνεται. Η εξουδετέρωση αποτελεί τεχνική αρχικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη θειικού οξέος (H_4SO_2) (pH=2) είτε με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) (pH=11). Έπειτα, η κροκίδωση οδηγεί στην αποσταθεροποίηση των μορίων των αιωρούμενων στερεών και ακολούθως στη δημιουργία συσσωματωμένων. Έτσι, σχηματίζεται ίζημα, το οποίο διαχωρίζεται και απομακρύνεται με ευκολία. Δεδομένου ότι η πλειονότητα των οργανικών ενώσεων δε σχηματίζει εύκολα ίζημα, η κροκίδωση συνήθως χρησιμοποιείται σε συνέχεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων με βιολογικές μεθόδους (*Rozzi & Malpei, 1996, Paraskeva & Diamadopoulos, 2006; Duarte et al., 2011*).

3.1.3β. Προσρόφηση

Η τεχνική της προσρόφησης στοχεύει στη δέσμευση των διαλυτών ενώσεων των υγρών αποβλήτων στην επιφάνεια προσροφητικών υλικών, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο μπετονίτης. Ουσίες που δεσμεύονται με την τεχνική αυτή είναι συνήθως οι χρωστικές και ουσίες που βιοαποικοδομούνται δύσκολα. (*Duarte et al., 2011*). Ωστόσο, λόγω του κόστους των υλικών που χρειάζονται για την κατεργασία, η μέθοδος της προσρόφησης εμφανίζει περιορισμένη εφαρμογή. (*Mitrakas et al., 1996*).

3.1.3γ. Οξείδωση

Οι διάφορες τεχνικές επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που βασίζονται στην οξείδωση παρουσιάζουν αυξανόμενο ενδιαφέρον παρά το υψηλό κόστος τους, καθώς επιτρέπουν τη διάσπαση ανθεκτικών και τοξικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Μεταξύ των οξειδωτικών παραγόντων που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνονται το οξυγόνο (O_2), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το όζον (O_3), το χλώριο (Cl_2), το χλωριούχο νάτριο ($NaCl$) και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) (*Duarte et al., 2011*). Αναφέρεται ενδεικτικά ότι η οξείδωση με όζον απομάκρυνε έως το 90% των φαινολικών ενώσεων και χρωστικών και μείωσε έως 60% το COD σε απόβλητα που βρίσκονταν σε λίμνη εξάτμισης (*Paraskeva & Diamadopoulos, 2006*). Ωστόσο, βάση αυτού, η μέθοδος της οξείδωσης με συνιστάται να εφαρμόζεται για την προκατεργασία υγρών αποβλήτων, πριν αυτά να υποστούν επεξεργασία με άλλες χημικές ή βιολογικές μεθόδους (*Paraskeva, 2013*).

3.2 Αξιοποίηση χρήσιμων ενώσεων

3.2.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέραμε στο κεφάλαιο 2, τόσο η καλλιέργεια των ελαιόδεντρων όσο και η παραγωγή του ελαιόλαδου, παράγουν τεράστιες ποσότητες στερεών και υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των φύλλων ελιάς και των λυμάτων πυρηνέλαιου και ελαιοτριβείων. Πέραν του ότι αποτελούν οικονομικό πρόβλημα για τους παραγωγούς, αυτά τα υποπροϊόντα δημιουργούν επίσης σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις τις οποίες κάναμε σχετική μνεία στα δύο προηγούμενα κεφάλαια. Σύμφωνα με έρευνες αυτή η πτυχή είναι ιδιαίτερα σημαντική δεδομένου ότι τα αναφερόμενα υποπροϊόντα είναι πλούσια σε βιοδραστικές ενώσεις, οι οποίες, μόλις εκχυλιστούν, αντιπροσωπεύουν συστατικά με λειτουργικά χαρακτηριστικά και με αξιοσημείωτη προστιθέμενη αξία για τις βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών και διατροφικών προϊόντων. Ωστόσο, η εξαγωγή και η ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών από επιλεγμένα υποπροϊόντα αποτελεί κρίσιμο ζήτημα για την ορθολογική αξιοποίησή τους και η λεπτομερής ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση είναι υποχρεωτική.

3.2.2 Παραλαβή ενζύμων

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν αξιοποιηθεί σε ερευνητικό επίπεδο και για την παραγωγή ενζύμων με ιδιαίτερη σημασία για πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, κυρίως στον τομέα των γαλακτοκομικών και φαρμακευτικών προϊόντων, αλλά και των απορρυπαντικών (*Dermeche et al., 2013*). Οι *Crognale et al. (2006)*, σε μία ανασκόπηση των ερευνητικών αποτελεσμάτων του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης και Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας του ιταλικού πανεπιστημίου της Tuscia σχετικά με την αξιοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείων, αναφέρουν ότι έχουν επιτύχει, μεταξύ άλλων, την παραλαβή των ενζύμων από απόβλητα ελαιουργίας όπως εκείνα της λιπάσης από το μύκητα *Candida cylindracea* και πηκτινασών από τον *Cryptococcus albidus var. albidus*. Σύμφωνα με την μελέτη οι λιπάσες είχαν παραληφθεί από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων μετά από την κατεργασία τους μέσω στελεχών του μύκητα *Yarrowia lipolytica*, (*Lanciotti et al., 2005, D'Annibale et al., 2006*). Σε ότι αφορά τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων, αναφέρεται ότι μίγμα ελαιομάζας και στερεών υπολειμμάτων καλλιέργειας ζαχαροκάλαμου έχει χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή λιπάσης, μετά από την κατεργασία με μύκητες των ειδών *Rhizomucor pusillus* και *Rhizopus rhizopodiformis* (*Cordova et al., 1998*).

3.2.3 Φαινολικά συστατικά

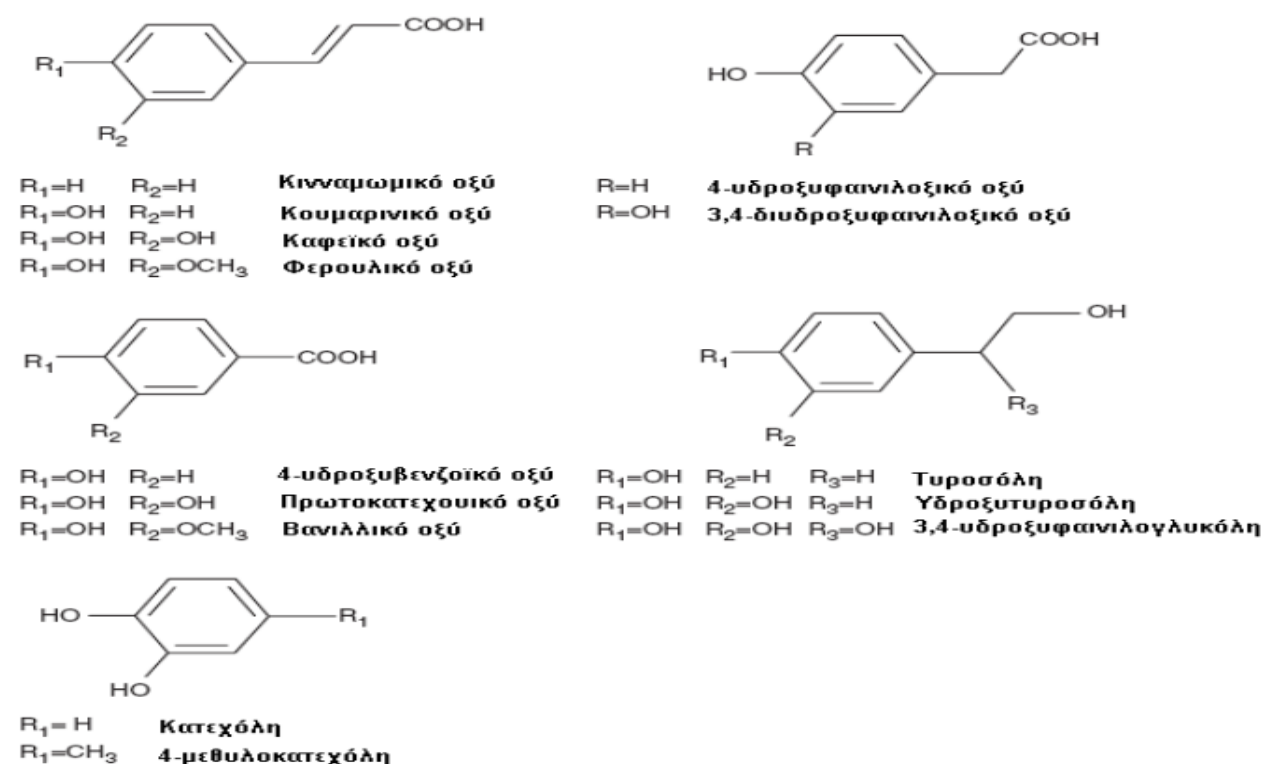
Στη συγκεκριμένη μελέτη εκείνο που μας ενδιαφέρει είναι η αξιοποίηση των φαινολικών συστατικών. Πρόκειται για δευτερογενείς μεταβολίτες και κοινό χαρακτηριστικό της δομής τους είναι η ύπαρξη ενός αρωματικού δακτυλίου με έναν ή περισσότερους υποκατάστατες –OH (Araújo *et al.* (2015)). Βρίσκονται φυσικά στα φυτά παρέχοντας τους προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία, άμυνα ενάντια σε παθογόνα και παράσιτα, αντιοξειδωτική δράση καθώς επίσης είναι υπεύθυνες για το χρώμα των φυτών. Η κατανάλωσή τους μέσω φρούτων, λαχανικών, δημητριακών ολικής άλεσης, κρασιού, τσαγιού και σοκολάτας εξοπλίζει τον ανθρώπινο οργανισμό με αντιοξειδωτικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις, καρδιοπροστατευτικές, νευροπροστατευτικές και αντιθρομβωτικές δράσεις (Araújo *et al.* (2015)). Μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις μικρότερες κατηγορίες που περιλαμβάνουν (Araújo *et al.* (2015): τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα και τις τανίνες οι οποίες μπορούν να χωριστούν ξανά και περιλαμβάνουν άλλες ενώσεις όπως φλαβόνες, φλαβονόλες, ισοφλαβόνες, ανθοκυανίνες, κατεχίνες. Επιπλέον, κατατάσσονται σε 14 τάξεις με βάση την οξειδωτική κατάσταση του ετεροκυκλικού τους δακτυλίου C. Οι κυριότερες τάξεις είναι: οι ανθοκυανιδίνες (κυανό, κόκκινο ή ιώδες χρώμα), οι φλαβανόλες (άχρωμες), οι φλαβάνες (άχρωμες), οι φλαβονόλες (απαλό κίτρινο χρώμα), οι φλαβόνες (απαλό κίτρινο χρώμα), οι κατεχίνες, οι φλαβανόνες (άχρωμες ή υποκίτρινες), και τα ισοφλαβονοειδή (άχρωμα). Δρουν ως δεσμευτές των ελεύθερων ριζών προστατεύοντας έτσι τα κύτταρα και τους ιστούς από την οξειδωση των λιπιδίων. Τέλος είναι ικανές σύμφωνα με την βιβλιογραφία να καθυστερήσουν την απορρόφηση υδατανθράκων και λιπών μειώνοντας έτσι τα επίπεδα της LDL λιποπρωτεΐνης. (Araújo *et al.* (2015))

3.3 Αντιοξειδωτικές ουσίες

Αντιοξειδωτική ουσία μπορεί να θεωρηθεί κάθε ουσία που όταν υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με εκείνη ενός οξειδωμένου υποστρώματος, εμποδίζει σημαντικά ή αναστέλλει την οξειδωση του εν λόγω υποστρώματος από την παρουσία ελεύθερων ριζών (Araújo *et al.* (2015)). Πιο συγκεκριμένα, οι ελεύθερες ρίζες είναι μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων οπότε αντιδρούν με ηλεκτρόνια από άλλες ενώσεις ώστε να γίνουν πιο ουδέτερες. Μετά την πρόσληψη ηλεκτρονίων σχηματίζεται μια δεύτερη ελεύθερη ρίζα, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μια αλυσιδωτή αντίδραση. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο φυσιολογικός ρόλος των αντιοξειδωτικών είναι η πρόληψη ζημιών σε συστατικά των κυττάρων που προκαλούνται από χημικές

αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ελεύθερες ρίζες (Hamdi, 1992). Επομένως, τα αντιοξειδωτικά σύμφωνα με μελέτες εξειδικεύονται στο να σταθεροποιούν ή να απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες πριν προσβάλουν τα κύτταρα και είναι σημαντικά για τη διατήρηση της υγείας του οργανισμού. (Hamdi, 1992).

Επιπλέον, είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, ότι οι πολυφαινόλες είναι τα κύρια συστατικά που αποβάλλονται κατά την παραγωγή του ελαιολάδου στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων όπου το 98% των πολυφαινολών μεταφέρεται στα υγρά απόβλητα, ενώ μόλις το 2% περιέχεται στο ελαιόλαδο. Από τις πολυφαινόλες τα σπουδαιότερα συστατικά είναι η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη. Τα συστατικά αυτά είτε αυτούσια είτε σε συνδυασμό, μετά από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν αποδείχθηκε ότι έχουν πολύ ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, αφού μπορούν να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες και να προστατεύσουν το DNA από οξειδωτικές βλάβες (Manna C. Et.al., 1999). Επίσης οι πολυφαινόλες του ελαιόκαρπου έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν τα επίπεδα της LDL χοληστερόλης στο αίμα, καθώς η οξείδωση της LDL πιστεύεται ότι αυξάνει το κίνδυνο της δημιουργίας αθηρωματικών πλάκων που αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη της στεφανιαίας νόσου. (Obied H.K. et al., 2005).



Εικόνα 3.1α: Οι πολυφαινόλες και τα παράγωγά τους.

3.3.1 Παραλαβή πολυφαινολών

Όπως προαναφέραμε τα υποπροϊόντα από την ελιά αποτελούν πλούσια πηγή πολυφαινολών, τα οποία έχουν την ικανότητα να «καθαρίζουν» τις ελεύθερες ρίζες και να αναστέλλουν την οξειδωση λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας. Δίαιτες πλούσιες σε πολυφαινόλες συνιστώνται σήμερα για την πρόληψη της αθηροσκλήρωσης. Για παράδειγμα, η ελαιοευρωπαΐνη έχει υψηλή αντιοξειδωτική δράση *in vitro*, περιορίζει τα ανιόντα υπεροξειδίου, τις ρίζες υδροξυλίου και αναστέλλει την εμφάνιση ουδέτερων και υποχλωριώδων όξινων ριζών. Ωστόσο, η κλινική έρευνα έχει τεκμηριώσει σαφώς το ρόλο των ελεύθερων ριζών στις καρδιακές βλάβες και στην εξέλιξη της καρδιαγγειακής νόσου. Το οξειδωτικό στρες μπορεί να είναι επίσης το αποτέλεσμα μιας ισχαιμίας του μυοκαρδίου. (Araújo *et al.* (2015)). Τέλος, η αξιοποίηση τόσο των στερεών, όσο και των υγρών απόβλητων των ελαιοτριβείων για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων με υψηλή αντιοξειδωτική δράση έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές. Μία επιγραμματική ανασκόπηση των φαινολικών ενώσεων που έχουν απομονωθεί από απόβλητα ελαιοτριβείων δίνεται από τους Araújo *et al.* (2015) στο Πίνακας 3.1.

Ομάδα ενώσεων	Ενώσεις
Φαινολικές αλκοόλες	υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, γλυκοζίτες υδροξυτυροσόλης
Σεκοϊριδοειδή	ελαιοευρωπαΐνη, 3,4-DHPEA-EA, λιγκστροζίτης, 3,4-DHPEA-EDA, π-HPEA-EDA
Φαινολικά οξέα και αλδεΐδες	καφεϊκό οξύ, π-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, γαλλικό οξύ, βανιλλικό οξύ, βανιλίνη, πρωτοκατεχικό οξύ
Φλαβονοειδή	ρουτίνη, λουτεολίνη, 7-O-γλυκοζίτης της λουτεολίνης, απιγενίνη, 7-O-γλυκοζίτης της απιγενίνης
Γλυκοζίτες φαινυλαιθανοειδών	βερμπασκοζίτης
Παράγωγα π-κουμαρικού οξέος	κομσελογοζίτης

Πίνακας 3.1: Κύριες φαινολικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε απόβλητα ελαιοτριβείων (Πηγή από Araújo *et al.* (2015)).

Ενδεικτικά και σε ότι αφορά τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, έχει βρεθεί ότι περιέχουν τις πολυφαινόλες, μεθυλοκατεχόλη, κατεχόλη, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη,

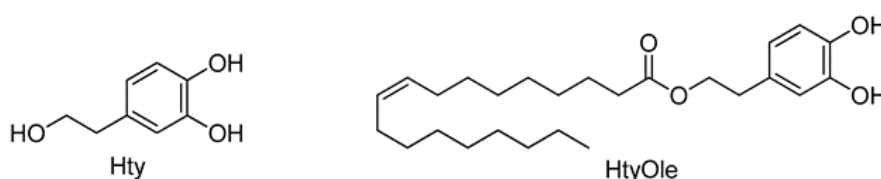
ακετυλοκατεχόλη, γουαϊακόλη, ο-κινόνη (Capasso et al., 1995). Πέραν της υδροξυτυροσόλης και της τυροσόλης, οι De Leonardis et al. (2007) αναφέρουν και την ταυτοποίηση καφεϊκού και φερουλικού οξέος σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων που εκχυλίστηκαν με οξικό αιθυλεστέρα. Σε ότι αφορά επίσης την ελαιομάζα, μεθανολικά εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν μετά από όξινη και αλκαλική υδρόλυση βρέθηκε ότι περιέχουν τόσο ελεύθερες φαινολικές ενώσεις όσο και δεσμευμένες φαινόλες (Alu'datt et al., 2010). Παράλληλα, τα βουτανολικά εκχυλίσματα ελαιοζύμης αναφέρεται ότι εμφανίζουν σημαντική αντιοξειδωτική δράση συγκρινόμενα με αυτή του ευρέως χρησιμοποιούμενου συνθετικού αντιοξειδωτικού BHT (Amro et al., 2002). Συμπερασματικά, στο σύνολο των ερευνητικών εργασιών δείχνουν να συγκλίνουν στο ότι τόσο τα στερεά, όσο και τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν μία ιδιαίτερα αξιόλογη πηγή φαινολικών ενώσεων, δεδομένου ότι έχουν πολύ μικρό οικονομικό κόστος και είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Ωστόσο, η ανομοιομορφία των αποβλήτων ως προς τη σύστασή τους σε φαινολικές ενώσεις καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη αξιόπιστων και επαναλήψιμων ενόργανων χημικών μεθόδων απομόνωσης και ταυτοποίησής των ουσιών αυτών, προκειμένου να μπορέσουν να αξιοποιηθούν το δυνατό σε περισσότερες εφαρμογές.

3.3.2 Μελέτες σε εκχυλίσματα πολυφαινολών

3.3.2.α Υδροξυτυροσόλη

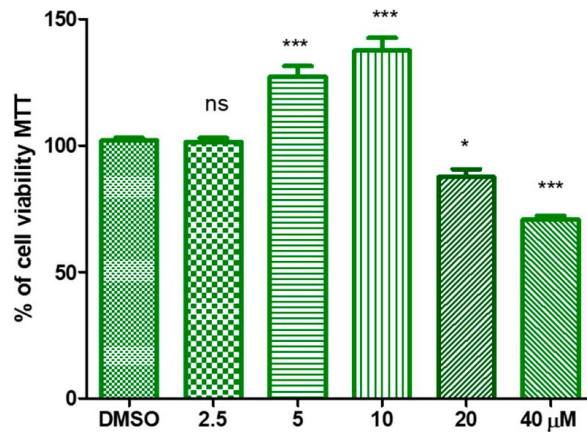
Η υδροξυτυροσόλη (Σχήμα 3.α) είναι μια από τις κύριες φαινολικές ενώσεις στο καρπό της ελιάς μπορεί να βρεθεί στην ελεύθερη μορφή της ή ως τμήμα σε πιο πολύπλοκες δομές, όπως τα σεκοιριδοειδή, και πιο συγκεκριμένα στην ελαιοευρωπαΐνη και την αγκυκόνη. Η κατανομή της ουσίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωρίμανσης και οι συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης, όπου επηρεάζουν την υδρολυτική δραστηριότητα των ενδογενών ενζύμων που διασπούν την υδροξυτυροσόλη από τα σεκοιριδοειδή. (Deborah Murowaniecki et al.2021) Όπως και στην περίπτωση πολλών πολικών φαινολικών ενώσεων, η υδροξυτυροσόλη είναι η πιο άφθονη στα υποπροϊόντα της παραγωγής του ελαιολάδου, δηλαδή στα λύματα ελαιοτριβείου και στον πυρήνα της ελιάς, παρά στο ελαιολάδο. Η υδροξυτυροσόλη έχει αναφερθεί ότι εμφανίζει μια σειρά βιολογικών ιδιοτήτων, όπως αντικαρκινικών, αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών δράσεων. Παρά τα πιθανά οφέλη για την υγεία, οι χρήσεις της στις βιομηχανίες τροφίμων και καλλυντικών περιορίζονται από τον υδρόφιλο χαρακτήρα της που τελικά οδηγεί σε χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα. Η λιποφιλοποίηση έχει προταθεί ως μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της υδροξυτυροσόλης καθώς και άλλων

πολικών φαινολικών ενώσεων (*Deborah Murowaniecki et al.2021*). Σύμφωνα με έρευνες ο λιπόφιλος χαρακτήρας στις πολυφαινολικές ενώσεις και ιδιαίτερα στην υδροξυτυροσόλη, έχει να κάνει με τους εστερικούς δεσμούς που φέρουν αλυσίδες λιπαρών ακυλίων. Πράγματι, η εστεροποιημένη υδροξυτυροσόλη βρέθηκε να παρουσιάζει ενισχυμένες αντιοξειδωτικές δραστηριότητες, σε σύγκριση με την απλή υδροξυτυροσόλη, και η δραστηριότητα βρέθηκε να εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας. Ο λιπόφιλος χαρακτήρας της εστεροποιημένης υδροξυτυροσόλης, υποδηλώνει την πιθανή χρήση της σε επιδερμικά και δερματικά σκευάσματα για τη θεραπεία της δερματικής στιβάδας από φλεγμονή (*Deborah Murowaniecki et al.2021*)(HtyOle, **Σχήμα 3.α**).



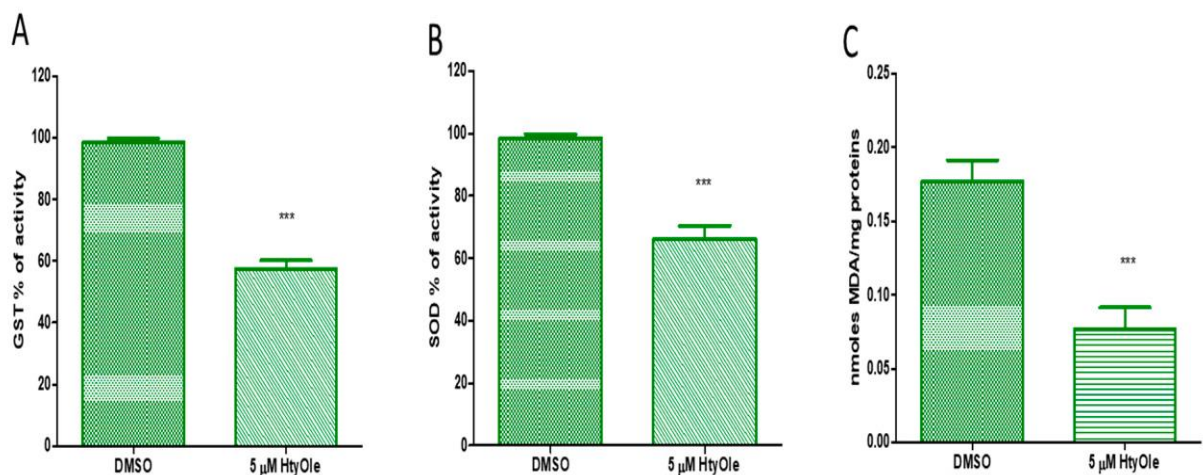
Σχήμα 3.α: Δομή υδροξυτυροσόλης (αριστερά) και ελαϊκής υδροξυτυροσόλης (δεξιά)
(Πηγή: *Deborah Murowaniecki et al.2021*)

Συγκεκριμένα, οι υδροξυτυροζυλεστέρες εμφανίζουν τόσο αντιοξειδωτική όσο και αντιμικροβιακή δράση σε σημαντικά επίπεδα (*Deborah Murowaniecki et al.2021*). Σύμφωνα με μελέτες, οι οξειδωτικές ρίζες είναι κρίσιμοι βιοχημικοί μεσολαβητές για τη γήρανση, την εμφάνιση ασθενειών, συμπεριλαμβανομένων των διαταραχών του ανθρώπινου δέρματος (*Deborah Murowaniecki et al.2021*). Παράλληλα τα miRNA έχουν αναγνωριστεί ευρέως ως βιοδείκτες ιδιαίτερα στον καρκίνο και ρυθμιστές της γονιδιακής έκφρασης (*Deborah Murowaniecki et al.2021*). Έχει μελετηθεί η επίδραση της ελαϊκής υδροξυτυροσόλης σε σειρές ανθρώπινων κερατινοκυττάρων, και έχει δείξει πως αποτρέπει το σχηματισμό οξειδωτικών παραγόντων, και επιπλέον συμβάλει στην ρύθμιση του miRNA που συνδέεται με την οξειδωαναγωγική κατάσταση των κυττάρων και την αναγέννηση του δέρματος. Για παράδειγμα, στην **εικόνα 3.2.1α** περιγράφεται η αύξηση της ζωτικότητας των κερατινοειδών κυττάρων σειράς HaCat, όταν αυτά είχαν εκτεθεί σε διάλυμα ελαϊκής υδροξυτυροσόλης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πολλαπλασιαστική δράση σε συγκέντρωση 10 μM ελαϊκής υδροξυτυροσόλης, ενώ σε 20 και 40 μM καταγράφηκε κυτταροτοξικότητα. (*Deborah Murowaniecki et al.2021*)



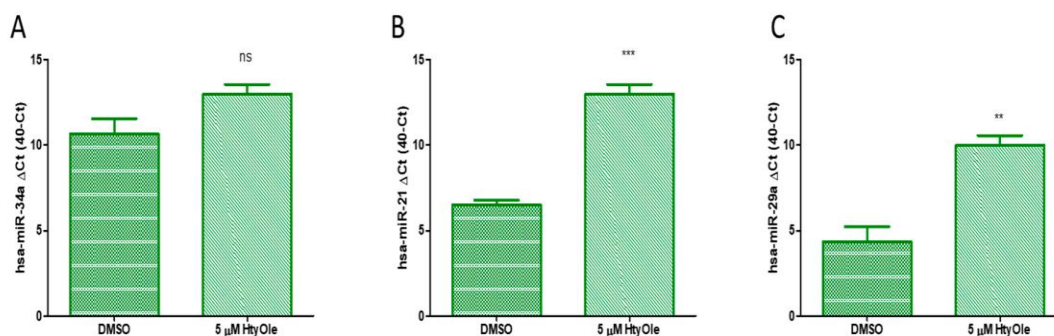
Εικόνα 3.2.1α: Απόκριση συγκέντρωσης ελαϊκού υδροξυτυροσουλίου στη ζωτικότητα των ανθρώπινων κερατινοκυττάρων.

Παράλληλα, η δυνατότητα της ελαϊκής υδροξυτυροσούλης στη ρύθμιση της αντιοξειδωτικής άμυνας στα ανθρώπινα κερατινοκύτταρα, μειώνει τις δραστηριότητες των ενζύμων της γλουταθειόνης-S-τρανσφεράσης (GST) και της υπεροξειδικής δισμουτάσης (SOD) όπως απεικονίζεται (**Εικόνα 3.2.1β, πλαίσια A και B, αντίστοιχα**). Επιπλέον οι αλδεΐδες, συμπεριλαμβανομένης της μηλονοδιαλδεΐδης (MDA), όπου είναι τα τελικά προϊόντα της υπεροξειδωσής των λιπιδίων σημείωσαν μείωση με την χρήση διαλύματος 5 μM ελαϊκής υδροξυτυροσούλης σε σύγκριση με τα δείγματα ελέγχου (Πλαίσιο C). *Deborah Murowaniecki et al.2021*



Εικόνα 3.2.1β. Δραστικότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων και η υπεροξειδωση λιπιδίων σε ανθρώπινα κερατινοκύτταρα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 5 μM ελαϊκού υδροξυτυροσουλίου (HtyOle). *Deborah Murowaniecki et al.2021*

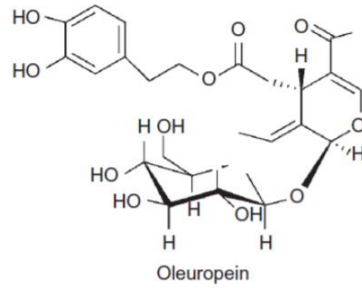
Επίσης, η δράση της ελαϊκής υδροξυτυροσόλης στα miRNA διερευνήθηκε σύμφωνα μελέτες ώστε να διαπιστωθεί εάν μπορεί να έχει δυνατότητα αναγέννησης του δέρματος. Σε δοκιμές που διεξήχθησαν πάνω σε miRNA υπέθυνα για την αναγεννητική βιοχημική οδό των κερατινοκυττάρων (hsa-miR-34a, hsa-miR-21 και hsa-miR-29a, βρέθηκε να παρουσιάζεται μια ανοδική ρύθμιση κατά τη θεραπεία με ελαϊκή υδροξυτυροσόλη σύμφωνα με την **εικόνα 3.2.1γ**. [Deborah Murowaniecki et al.2021](#)



Εικόνα 3.2.1γ. Η ελαϊκή υδροξυτυροσόλη ρυθμίζει την έκφραση hsa-miRNA που συνδέονται με την οξειδοαναγωγική κατάσταση και την αναγεννητική βιοχημική οδό των κερατινοκυττάρων. Έκφραση του hsa-miR-34a (A) hsa-miR-21 (B) και hsa-miR-29a (C) παρουσία ή απουσία HtyOle. ([Deborah Murowaniecki et al.2021](#))

3.3.2β.Ελαιοευρωπαϊνή

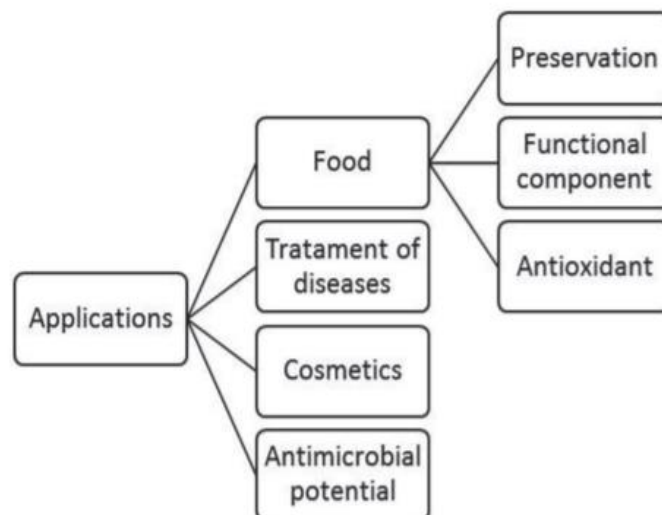
Η ελαιοευρωπαϊνή ανακαλύφθηκε το 1908 στο ελαιόλαδο, και πήρε το χαρακτηριστικό της όνομα από την ελιά (*Olea europea*). Το 1960 βρέθηκε ότι το μόριό της αποτελείται από γλυκόζη, μια φαινολική ουσία την υδροξυτυροσόλη και ένα οξύ που είναι γνωστό ως ελαϊκό οξύ. Η δομή του μορίου φαίνεται στην **Εικόνα 3.β**. Το οξύ αυτό ήταν ήδη γνωστό και είχε προταθεί από το 1962 ως φάρμακο κατά της υπέρτασης. Κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου μέρος της ελαιοευρωπαϊνής υδρολύεται δηλαδή διασπάται σε άλλα μόρια με προσθήκη νερού και έτσι παράγονται ενώσεις που προσδίδουν στο ελαιόλαδο την πικρή του γεύση και ορισμένες άλλες χαρακτηριστικές γεύσεις και αρώματα. Βάση μελετών γύρω από της ιδιότητές του ελαιόλαδου, λειτουργεί συνεργιστικά και με άλλα αντιοξειδωτικά του ελαιόλαδου, όπως την τυροσόλη, την υδροξυτυροσόλη, το σκουαλένιο, την α-τοκοφερόλη (βιταμίνη E) και το ελαϊκό οξύ μειώνοντας τις οξειδωτικές βλάβες και το οξειδωτικό στρες των οργανισμών που εκτίθενται στο οξυγόνο.



Εικόνα 3.β: Δομή της ελαιοευρωπαϊνης

3.6 Εφαρμογες εκχυλισμάτων της ελαιοευρωπαϊνης

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχει πραγματοποιηθεί σε εκχυλίσματα και καρπούς ελιάς για τεχνολογικό και λειτουργικό σκοπό, αλλά λίγοι έχουν επικεντρωθεί στην ελαιοευρωπαϊνή ως καθαρό συστατικό. Υπάρχουν αναφορές για τη χρήση αυτής της ένωσης στη συντήρηση τροφίμων ως φυσικό αντιοξειδωτικό ([Deborah Murowaniecki Otero et al 2021](#)) και ως λειτουργικό συστατικό σε γαλακτοκομικά προϊόντα. Επιπλέον έχουν μελετηθεί επιδράσεις της μέσω της ένζυμοανασοπροσροφητικής δοκιμασίας στη θεραπεία διαφόρων ασθενειών. Επιπλέον, ως ουσία έχει εφαρμογή ακόμη και σε καλλυντικά ([Deborah Murowaniecki Otero et al 2021](#)). Άλλες μελέτες έχουν δείξει πως παρέχει και αντιμικροβιακές ιδιότητες σύμφωνα με τους [Deborah Murowaniecki Otero et al 2021](#). Στην εικόνα 6.1 συνοψίζει τις κύριες εφαρμογές της ελαιοευρωπαϊνης σε διάφορους τομείς



Εικόνα 3.6: Κύριες εφαρμογές της ελαιοευρωπαϊνης (Πηγή: [Deborah Murowaniecki Otero et al 2021](#))

3.6.1 Συντήρηση τροφίμων και αντιοξειδωτικό δυναμικό

Οι οξειδωτικές διεργασίες στα τρόφιμα προκαλούν αλλοίωση και με συνέπεια να προκληθεί απώλεια στη ποιότητά τους. Σε μια μελέτη για την εφαρμογή εκχυλισμάτων ελαιοευρωπαϊνης, παρατηρήθηκε μια βελτίωση στην λιπιδική οξειδωτική σταθερότητα σε τηγανητά προϊόντα κρέατος με βάση τους *Tabaq-Maz και Dua et al., 2015*. Επίσης, παρατηρήθηκαν προστατευτικές επιδράσεις της ελαιοευρωπαϊνης κατά της οξείδωσης των λιπιδίων σε χάμπουργκερ αποθηκευμένα στους 4°C, προτείνοντας με αυτό τον τρόπο την εμπορική χρήση της ελευρωπείνης ως φυσικό συντηρητικό σε τρόφιμα με βάση το κρέας (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*). Επιπλέον, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους *Deborah Murowaniecki Otero et al 2021* με σκοπό την μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης της ελαιοευρωπαϊνης από φύλλα ελιάς, διαπίστωθηκε ότι η συγκεκριμένη δραστική είναι πιο αποτελεσματική από το βουτυλ-υδροξυ- τολουόλιο (BHT) για εφαρμογή στα τρόφιμα και την ανθρώπινη υγεία, μετά από ολοκληρωμένη αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δράσης *in vitro*. Τέλος εκχύλισμα υψηλής συγκέντρωσης σε ελευρωπείνη προστεθηκαν σε εξαιρετικά παρθένο αλλά και σε εξευγενισμένο ελαιόλαδο, βελτιώνοντας έτσι την οξειδωτική σταθερότητα (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*).

3.6.2 Λειτουργικό συστατικό στα γαλακτοκομικά προϊόντα

Όπως προαναφέραμαι, η ελαιοευρωπαϊνή είναι μια βιοδραστική ουσία με ευεργετικές ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία, επειδή παρουσιάζει αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, υπογλυκαιμικές και αντιφλεγμονώδεις δράσεις (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*). Καθώς το γάλα και το γιαούρτι είναι καλές πηγές για την ανάπτυξη διαφόρων λειτουργικών τροφίμων και δημοφιλών γαλακτοκομικών προϊόντων υψηλής θρεπτικής αξίας, με την πρόσθηκη της ελαιοευρωπαϊνης σε αυτά τα τρόφιμα, αυξήθηκαν τα οφέλη για την υγεία κατά την κατανάλωσή τους (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*). Σε αυτή τη μελέτη, οι ερευνητές ανέφεραν ότι η ελαιοευρωπαϊνή ήταν σταθερή σε όλα τα στάδια προετοιμασίας τους στα δύο προϊόντα, χωρίς να υποβάθμισται κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας του γάλακτος και χωρίς να υδρόλυθει από το οξέα που παράγονται στη διαδικασία της ζύμωσης του γιαουρτιού. Επιπλέον, η ελαιοευρωπαϊνή δεν μεταβολίζεται από τα γαλακτικά βακτήρια και δεν ανέστειλε η ίδια την ανάπτυξη αυτών μικροοργανισμών (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*). Επιπλέον, παρέμεινε σταθερή στα τελικά προϊόντα και δεν αλλοιώθηκαν τα οργανολυπτικά τους χαρακτηριστικά. Τέλος σε μελέτη των *Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*, πρόσθεσαν σε γάλα και σε γιαούρτι ελαιοευρωπαϊνή, και με την σειρά τους παρουσίασαν αποδεκτή γεύση, χρώμα και υφή, παρόμοια με τα συμβατικά.

Η ελαιοευρωπαϊνή ωστόσο ήταν σταθερή κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, της ζύμωσης και αποθήκευσης

3.6.3. Θεραπεία ασθενειών

Αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει τις φαρμακευτικές ιδιότητες επιδράσεις της ελευρωπαΐνης, καθώς μπορεί να δράσει κατά του οξειδωτικού στρες (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*) να συμβάλει στη μείωση του σωματικού βάρους, στη μείωση των επιπέδων της ολικής χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*), μπορεί να αποτελέσει ως πιθανή προληπτική συνιστώσα του διαβήτη (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*), στην καταπολέμηση της υπέρτασης, στη θεραπεία κατά της ηπατίτιδα Β, στη πρόληψη εμφάνισης του καρκίνου (*Deborah Murowaniecki Otero et al 2021*), στη βελτίωση του ήπατος από κύρωση (*Santini et al., 2020*) στην προστασία από τη νόσο Αλτσχάιμερ, και στην προληπτική θεραπεία της αιμορραγικής κυστίτιδας. Εκείνο που συγκεντρώνει τα βλέμματα των ειδικών ως ουσία, είναι η αντιμικροβιακή και αντιική της δράση. Η φυσική αυτή δραστική ουσία καταφέρνει να εξουδετερώσει ένα ευρύ φάσμα μικροβίων, ανάμεσα στα οποία βακτήρια, μύκητες και ιούς. Η ελαιοευρωπαϊνή μάλιστα εξειδικεύεται στους μικροοργανισμούς που προσβάλλουν το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα και το έντερο. Σύμφωνα με πηγές μερικά από βακτηρία που «υποκύπτουν» στη δράση του εκχυλίσματος των φύλλων της ελιάς είναι τα: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas solanacearum*, *Mycoplasma pneumoniae*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Streptococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* και άλλα. Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι αντιικές ιδιότητες της ελαιοευρωπαϊνης. Η τελευταία καταφέρνει 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: (*Markin D et al.2011*)

- Κοινό κρυολόγημα
- Γρίπη
- Συνάχι
- Ιγμορίτιδα
- Λαρυγγίτιδα
- Φαρυγγίτιδα
- Αμυγδαλίτιδα
- Ωτίτιδα
- Επιχείλιο έρπη

3.6.4 Εφαρμογή σε Καλλυντικά

Σε μια μελέτη των [Perugini et al. \(2008\)](#), παρασκεύασαν ένα γαλάκτωμα που περιέχει ελαιοευρωπεΐνη με αποτέλεσμα να αξιολογήθούν οι κοσμητολογικές του ιδιότητες έναντι της UVB ακτινοβολίας. Αυτά τα υλικά δοκιμάστηκαν σε εθελοντές πριν από την έκθεση τους στην ακτινοβολία UVB για τη διερεύνηση της προστατευτικής τους δραστηριότητας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σκευάσματα που περιέχουν την ελαιοευρωπαΐνη, είχαν ως αποτέλεσμα τη μείωση της βλάβης του δέρματος που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία. [Deborah Murowaniecki Otero et al 2021](#)

Κεφάλαιο 4

Μέθοδοι επεξεργασίας των παραπροϊόντων ελιάς για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων

4.1. Ξήρανση

Η ξήρανση (drying) είναι μια διεργασία απομάκρυνσης των πτητικών συστατικών, κυρίως του διαθέσιμου νερού, από στερεά σώματα π.χ. τρόφιμα, οικοδομικά υλικά και λύματα. Ο όρος ξήρανση αναφέρεται στη διαδικασία απομάκρυνσης νερού από το στερεό με εξάτμιση. Η διαφορά της από την αφυδάτωση είναι ότι επιτυγχάνεται απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του νερού και όχι πλήρης απομάκρυνση αυτού. Μια συνήθης μέθοδος ξήρανσης γεωργικών προϊόντων και παραπροϊόντων είναι η θέρμανση. Κατά τη διεργασία αυτή πραγματοποιείται μεταφορά μάζας (νερού) από το στερεό προς το περιβάλλον και μεταφορά θερμότητας από το μέσον θέρμανσης προς το στερεό. Επίσης, οι ιδιαιτερότητες του στερεού σώματος σχετίζονται με το ρόλο του νερού σε αυτό και την ευαισθησία των συστατικών και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του στις θερμικές διεργασίες. Η ξήρανση μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο σχήμα, την υφή, το χρώμα και τα θρεπτικά συστατικά του προϊόντος, που συχνά αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου. Επιπλέον, καταναλώνει πολλή ενέργεια, της οποίας το κόστος είναι όλο και πιο υψηλό. Έτσι, είναι σημαντικό να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός μεταξύ της χρήσης ενέργειας, των συνθηκών ξήρανσης του αέρα και τη διατήρηση των φυσικοχημικών και θρεπτικών χαρακτηριστικών του προϊόντος. (*Mc Cabe W.L., Smith J.C. 2001*) Η ξήρανση μπορεί να γίνει με φυσικό τρόπο (απευθείας έκθεση των προϊόντων στον ήλιο) ή μηχανικά σε ειδικές εγκαταστάσεις τεχνητού κλίματος, τα ξηραντήρια. [*Mc Cabe W.L., Smith J.C. 2001*]. Τέλος, Η ξήρανση μπορεί να γίνει με φυσικό τρόπο (απευθείας έκθεση των προϊόντων στον ήλιο) ή μηχανικά σε ειδικές εγκαταστάσεις τεχνητού κλίματος, τα ξηραντήρια. [*Mc Cabe W.L., Smith J.C. 2001*]. Ο ρυθμός απομάκρυνσης της πτητικής ουσίας από το στερεό (ρυθμός ξήρανσης) επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως: [*Mc Cabe W.L., Smith J.C. 2001*]

- οι συνθήκες ξήρανσης
- η περιεχόμενη υγρασία
- παράγοντες που συνδέονται με τη φύση του στερεού
- παράγοντες που συνδέονται με το σχεδιασμό της συσκευής ξήρανσης (ξηραντήρας)

4.1.1 Οφέλη και είδη ξήρανσης

Η ξήρανση αποτελεί μια αναγκαία διεργασία επεξεργασίας των γεωργικών προϊόντων και παραπροϊόντων για ποιοτικούς, οικονομικούς και τεχνολογικούς λόγους. Με την ξήρανση εξασφαλίζεται η υψηλή ποιότητα και η βιολογική σταθερότητα των ξηρών προϊόντων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της παρεμπόδισης ανάπτυξης διαφόρων ανεπιθύμητων παθογόνων μικροοργανισμών και πραγματοποίησης διαφόρων ενζυμικών και χημικών δράσεων κατά την αποθήκευσή και τη συντήρησή τους (ποιοτικοί λόγοι). Η ταχύτητα ανάπτυξης των παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται άμεσα από την υγρασία του προϊόντος. Ακόμη, επιτυγχάνεται μείωση του όγκου και του βάρους στα ξηρά προϊόντα, χαρακτηριστικό που διευκολύνει το πακετάρισμα, τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους (οικονομικοί λόγοι). Η μείωση στο βάρος μπορεί να φτάσει έως και το 50 – 80 %. Επιπλέον, καθιστάτε ευκολότερη η ανάμιξη των ξηρών προϊόντων με άλλα υλικά σε διάφορες διεργασίες (τεχνολογικοί λόγοι). Τέλος, σε περιπτώσεις που η ξήρανση δεν αποτελεί το τελικό στάδιο επεξεργασίας, η μείωση του βάρους αυξάνει τη χωρητικότητα των μηχανημάτων αυξάνοντας έτσι την παραγωγικότητα και διευκολύνει τις επόμενες διεργασίες. Τελικά, η ξήρανση αποτελεί την πιο προσιτή και οικονομική μέθοδο αποθήκευσης, με τις μικρότερες δυνατές απώλειες. Συμβάλει στην επιμήκυνση του χρόνου αποθήκευσης και συντήρησης χωρίς απαίτηση ειδικών συνθηκών και στη διατήρηση της ποιότητας από τη συγκομιδή μέχρι την κατανάλωση.

4.2 Εκχύλιση

Η εκχύλιση αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραλαβής βιοδραστικών ενώσεων από μια στερεή ή υγρή πρώτη ύλη. Το εύρος των πρώτων υλών είναι μεγάλο και εκτείνεται από βακτήρια, μύκητες, φύκι έως υλικά φυσικής προέλευσης. ([Ames, B. N., \(1983\)](#)) Για να επιτευχθεί ένας διαχωρισμός πρέπει το προσδιοριζόμενο συστατικό και τα συνυπάρχοντα συστατικά να διαφέρουν σημαντικά τουλάχιστον σε μία φυσική ή χημική ιδιότητα. Ο διαχωρισμός πρέπει να είναι σωστά σχεδιασμένος ώστε να μην οδηγεί σε μερική απώλεια του προσδιοριζόμενου συστατικού ή σε ατελή απομάκρυνση των συνυπαρχόντων ουσιών. [[Moure, A., Cruz, J. M., Franco 2001](#)]. Ο σκοπός των εφαρμοζόμενων μεθόδων διαχωρισμού αποτελεί η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών οι οποίες θα οδηγήσουν στη μεγιστοποίηση των υφιστάμενων διαφορών μεταξύ του προσδιοριζόμενου συστατικού και των υπολοίπων ουσιών και έτσι στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό τους. Οι μέθοδοι διαχωρισμού χρησιμοποιούνται και ως μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος, αλλά και ως αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μεθόδων αποτελούν η διήθηση, η

φυγοκέντρωση, η απόσταση, η ιοντοεναλλαγή, η εκχύλιση και η χρωματογραφία.[[Moure, A., Cruz, J. M., Franco 2001](#)]

Στις περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες, η διεργασία της εκχύλισης αφορά στην εκχύλιση στερεού-υγρού, η οποία καλείται και έκπλυση, και δευτερευόντως στην εκχύλιση υγρού-υγρού. Στην εκχύλιση στερεού (έκπλυση) ένα ή περισσότερα συστατικά του στερεού υλικού απομακρύνεται χρησιμοποιώντας κατάλληλο διαλύτη. Κλασικά παράδειγμα είναι παρασκευή ενός αφεψήματος τσαγιού, η παραλαβή ενός αρώματος, μιας χρωστικής ή μιας δραστικής φαρμακευτικής ουσίας από μια φυτική πρώτη ύλη, η εκχύλιση της ζάχαρης από τα ζαχαρότευτλα με διαλύτη νερό και η εκχύλιση του λαδιού από τους ελαιούχους σπόρους με οργανικό διαλύτη είναι κάποια παραδείγματα[[Moure, A., Cruz, J. M., Franco 2001](#)]. Στην εκχύλιση υγρού-υγρού απομακρύνεται ένα ή περισσότερα συστατικά από μια υγρή φάση σε μια δεύτερη, στην οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα. Οι δύο φάσεις είναι μερικώς αναμίξιμες και η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται από την καλή επαφή μεταξύ αυτών, όπως και στην εκχύλιση στερεού-υγρού. Είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού με ευρύτατη εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία συστατικών και δειγμάτων. Η ευρεία χρήση της οφείλεται στην ταχύτητα εκτέλεσης, στην απλότητα και το χαμηλό κόστος, καθώς και στη δυνατότητα εφαρμογής της στη μικρο- και μακρο- ανάλυση ουσιών.[[Moure, A., Cruz, J. M., Franco 2001](#)]

4.2.1 Μέθοδοι εκχύλισης

Η επιλογή της μεθόδου για να εξαχθούν τα ενεργά συστατικά με μέγιστη απόδοση και υψηλότερη καθαρότητα εξαρτάται κυρίως από τη φύση των ενώσεων και τη θερμική σταθερότητα καθώς και τη φύση της πρώτης ύλης. Τα συστατικά των φυσικών υλικών, όπως είναι οι φυτικοί και η ζωικοί ιστοί, έχουν ευρύ φάσμα πολικότητων και έτσι πρέπει να γίνει επιλογή των διαλυτών σωστής πολικότητας. Οι μη πολικές ενώσεις, όπως τα λίπη, τα κεριά και μερικά στεροειδή, μπορούν να εκχυλιστούν από μη πολικούς διαλύτες, όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας. Η μεθανόλη για παράδειγμα, ένας διαλύτης μεσαίας-υψηλής πολικότητας, χρησιμοποιείται για την εκχύλιση χρωστικών ουσιών, των αλκαλοειδών, των τανινών, των φλαβονοειδών, των φαινολικών και άλλων πολικών ενώσεων. Τέλος, το νερό εκχυλίζει τις πολύ πολικές ενώσεις, όπως τα άλατα, τα μικρά σάκχαρα και οι πρωτεΐνες. Ακολούθως, το εκχύλισμα φυγοκεντρείται και διηθείται για να απομακρυνθεί το στερεό υπόλειμμα και τελικά, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων, συμπλήρωμα διατροφής, ή για

την παρασκευή λειτουργικών τροφίμων. (*Pinelo M., Sineiro, J. and Núñez, M. J., (2006)*)

4.2.2. Είδη εκχύλισης

Αναφορικά, τα κυριότερα είδη της εκχύλισης είναι χωρίζονται σε συμβατικές και μη συμβατικές μεθόδους.

1) Συμβατικές μέθοδοι

- Συμβατική εκχύλιση
- Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet

2) Μη συμβατικές μέθοδοι

- Εκχύλιση με Μικροκύματα
- Εκχύλιση με Υπέρηχους
- Υπερκρίσιμη εκχύλιση

4.2.2.1. Συμβατικές μέθοδοι

4.2.2.1α Απλή συμβατική μέθοδος

Μια μέθοδος απλής εκχύλισης ενός στερεού είναι η ανάδευση της ουσίας με ένα διαλύτη και στη συνέχεια διήθηση του μίγματος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε πρώτη ύλη που έρχεται σε επαφή με το διαλύτη. Για μικρές ποσότητες ουσίας η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα με προσαρμοσμένο ένα μακρύ γυάλινο σωλήνα σαν κάθετο ψυκτήρα και η εργασία αυτή να επαναληφθεί πολλές φορές. Εναλλακτικά, η στερεή ουσία (κονιοποιημένη) μπορεί να αφηθεί για εκχύλιση σε επαφή με έναν κατάλληλο διαλύτη (ομογενοποίηση) σε μια πωματισμένη φιάλη για κάποιο χρονικό διάστημα. Άλλη τεχνική περιλαμβάνει την ανακίνηση της δεξαμενής εκχύλισης, η οποία περιέχει το διαλύτη και το στερεό φυτικό υλικό. Οι συνιστώμενοι χρόνοι συμβατικής εκχύλισης ποικίλουν από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες ανάλογα με τη φύση της διαλυτής ουσίας και την επιθυμητή απόδοση της διαδικασίας. Ακόμη, η διαδικασία μπορεί να υποβοηθηθεί με παράλληλη θέρμανση. Εντούτοις, η θέρμανση πρέπει να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν οι ενώσεις που θα εκχυλιστούν είναι σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, η ανάδευση εξασφαλίζει τη διασπορά των σωματιδίων του υλικού στο διαλύτη και επιταχύνει τη διαδικασία καθώς ευνοεί τη διάχυση των εκχυλισμένων συστατικών αποφεύγοντας τον υπερκορεσμό λόγω της άμεσης γεινίασης με την επιφάνεια του στερεού. [*Pinelo M., Sineiro, J. and Núñez, M. J., (2006)*] Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι

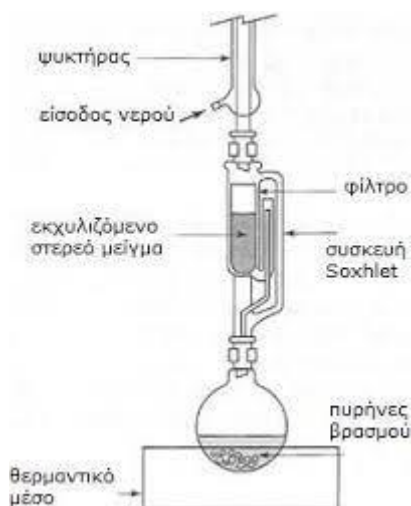
υψηλές θερμοκρασίες και η χρονική διάρκεια αυξάνουν την παραγωγικότητα της. Από την άλλη, κάποια σημαντικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- i) η μεγάλη κατανάλωση οργανικών διαλυτών και τα επακόλουθα στάδια του καθαρισμού και της συμπύκνωσης,
- ii) η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για το διαχωρισμό του μίγματος διαλύτη στερεού,
- iii) η σταδιακή μείωση του ρυθμού μεταφοράς μάζας, εφόσον ο διαλύτης εμπλουτίζεται συνεχώς με διαλυμένες ουσίες,
- iv) η παράλληλη εκχύλιση ανεπιθύμητων συστατικών
- v) η πιθανή αποικοδόμηση θερμοευαίσθητων συστατικών
- vi) η αποτελεσματικότητα και η απόδοση επηρεάζεται αρνητικά όταν το επιθυμητό συστατικό υπάρχει σε μικρό ποσοστό.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη περίπτωση είναι η αιθανόλη, η μεθανόλη, ο οξικός αιθυλεστέρας, το νερό, το εξάνιο, ο διαιθυλαιθέρας και η ακετόνη. Η μεθανόλη φαίνεται να είναι ένας πολύ αποτελεσματικός διαλύτης, ωστόσο η χρήση της μπορεί να έχει ανεπιθύμητα αποτελέσματα στα τελικά εκχυλίσματα όπως την παρουσία τοξικών υπολειμμάτων. Είναι επίσης μια χρονοβόρα διαδικασία, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε ημιτελής εκχύλιση ([Melecchi et al., 2002](#); [Miranda & Cuéllar, 2001](#)). Τέλος σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους [Coppa et al. \(2017\)](#) μπόρεσαν να λάβουν ένα εκχύλισμα από φύλλα ελιάς, το οποίο περιείχε περίπου 18 gr/100 g τελικού προϊόντος. Στην ουσία χρησιμοποίησαν την απλή συμβατική μέθοδο στους 25 °C για 2 h με μείγμα αιθανόλης και νερού (70:30 v/v) και 1% οξικό οξύ, και παρατήσαν ότι η υψηλότερη συγκέντρωση ελαιοευρωπαϊνης επιτεύχθηκε σε αναλογία ίση 1:3 φύλλα ελιάς/διαλύτη αντίστοιχα, ενώ δοκιμάστηκαν και οι αναλογίες 1:8 και 1:6, με ή χωρίς παρουσία οξικού οξέος. Οι [Cho et al., \(2020\)](#) προσδιόρισαν τις βέλτιστες συνθήκες για εκχύλιση φύλλων ελιάς με βάση την επίδραση διαλύτη εκχύλισης (νερό, υδατική μεθανόλη, υδατική αιθανόλη και υδατική ακετόνη) και διαπιστώθηκε πως η υψηλότερη απόδοση εκχύλισης ήταν 20,41% χρησιμοποιώντας 90 vol% μεθανόλη.

4.2.2.1β. Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet

Η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet είναι η συμβατική μέθοδος, συνήθως σε εργαστηριακή κλίμακα. Η εκχυλιστική διάταξη Soxhlet χρησιμοποιείται στη συνεχή εκχύλιση (**Εικόνα 4.1**)



Εικόνα 4.1: Διάταξη Soxhlet για συνεχή εκχύλιση στερεού-υγρού

Ο διαλύτης εισάγεται σε μια σφαιρική φιάλη, η οποία τοποθετείται σε ένα μανδύα ή άλλη συσκευή θέρμανσης. Το στερεό που θα εκχυλιστεί τοποθετείται σε έναν ειδικό πορώδη χάρτινο υποδοχέα (συνήθως φτιαγμένο από διηθητικό χαρτί) και αυτό τοποθετείται στο θάλαμο εκχύλισης. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: ο διαλύτης θερμαίνεται και οι ατμοί του ανέρχονται μέσω πλευρικού σωλήνα του θαλάμου εκχύλισης προς τον ψυκτήρα. Αφού συμπυκνωθούν ρέουν επί του χάρτινου υποδοχέα όπου βρίσκεται το στερεό και πραγματοποιείται η εκχύλιση. Όταν ο θάλαμος πληρωθεί με διαλύτη μέχρι το ύψος του σιφωνίου, γίνεται αυτόματα σιφωνισμός. Δηλαδή, το εκχύλισμα που προκύπτει αναρροφάται στη σφαιρική φιάλη και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Με τη συνεχή αυτή διαδικασία, επιτυγχάνεται εμπλουτισμός του διαλύτη με τα διαλυτά συστατικά του στερεού υλικού. Η διαδικασία αυτή (σιφωνισμοί) μπορεί να γίνει πολλές φορές και μπορεί να διαρκέσει ώρες. Συνήθως σταματάει όταν δεν παρατηρείται πια αποχρωματισμός του στερεού υλικού στο θάλαμο, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει σταματήσει η εκχύλιση ουσιών και άρα η επιθυμητή ουσία έχει συγκεντρωθεί στο εκχύλισμα. ([Luque de Castro, M. D., Garcia-Ayuso, L.E., 1998](#)) Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του φυτικού ιστού (τη μήτρα) και από το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς η εσωτερική διάχυση είναι το καθοριστικό στάδιο της εκχύλισης. [[Luque de Castro, M. D., Garcia-Ayuso, L.E., 1998](#)] Κάποια βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η συνεχής επαφή του

οργανικού διαλύτη με το στερεό υλικό και η απουσία του σταδίου της διήθησης μετά την έκπλυση. Ακόμη, το γεγονός ότι η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές την καθιστά κατάλληλη για την παραλαβή και ελάχιστα διαλυτών ουσιών. Μειονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να θεωρηθούν η πιθανή μεγάλη χρονική διάρκεια της εκχύλισης, η κατανάλωση μεγάλων όγκων διαλύτη και η απουσία ανάδευσης. Επίσης, επειδή η εκχύλιση πραγματοποιείται κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να πραγματοποιηθεί αποσύνθεση θερμοευαίσθητων συστατικών. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση διαλυτών με χαμηλό σημείο ζέσης.[[Luque-Garcia, J. L., Luque de Castro, M. D., 2004](#)] Σε γενικές γραμμές είναι αποτελεσματική μέθοδος εκχύλισης με καλές αποδόσεις έναντι άλλων συμβατικών τεχνικών. Οι πιο πρόσφατες τροποποιήσεις της τεχνικής έχουν στόχο τη βελτίωση της ως προς το χρόνο εκχύλισης, εισάγοντας τη χρήση βοηθητικών μορφών ενέργειας και την αυτοματοποίηση της εισαγωγής του δείγματος προς εκχύλιση.

Για παράδειγμα, σε μελέτες εκχύλισης της ελαιοευρωπαϊνης από δείγματα αποβλήτων ελαιουργείων, διαφορετικών συστημάτων εξαγωγής και συνθηκών όπως ο τύπος του διαλύτη, το pH και η θερμοκρασία, διαπιστώθηκε ότι ο συνδυασμός διαλυτών με νερό έδειξε υψηλότερη απόδοση εκχύλισης και συγκεκριμένα (η υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπαϊνη (13 mg/g ξηρού αποβλήτου) χρησιμοποιώντας 80% αιθανόλη, ακολουθούμενη από 20% ακετονιτρίλιο (10 mg/g ξηρού αποβλήτου). Η σημασία του νερού ως συνδιαλύτης επιβεβαίωσε την αύξηση της ποσότητας της εκχυλιζόμενης ελαιοευρωπαϊνης. Η ανύψωση της θερμοκρασίας εκχύλισης, έδειξε επίσης σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε ελαιοευρωπαϊνη ενώ η αύξηση του pH παρείχε μείωση της απόδοσης στην εκχύλιση. Τα αποτελέσματα έδειξε ωστόσο ότι η Soxhlet ήταν περισσότερο αποτελεσματική στην εξαγωγή στις συγκεκριμένης δραστικής σε σύγκριση με την απλή συμβατική. Τέλος, σε δοκιμές με διαφορετικό συνδυασμό διαλυτών με την μέθοδο Soxhlet ο καλύτερος συνδυασμός που παρατηρήθηκε ήταν εκείνος της αιθανόλης: νερό (80:20) όπου έδειξε μεγαλύτερες αποδόσεις εκχύλισης (τιμές μεταξύ 80 και 95%) σε σύγκριση με την απλή συμβατική μέθοδο εκχύλισης. ([Yateem H, Afaneh I & Al-Rimawi F \(2014\)](#))

4.2.3 Μη συμβατικές μέθοδοι

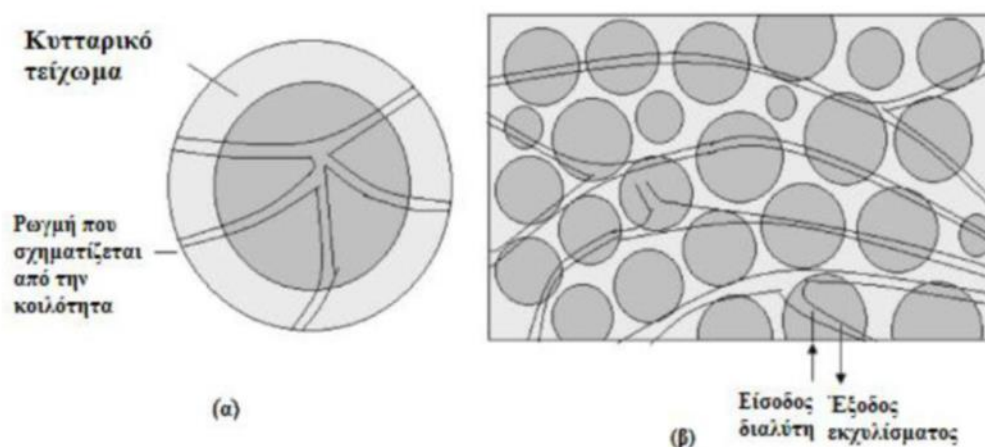
Η παραγωγή βιοδραστικών ενώσεων από τα φύλλα της ελιά και των απόβλητων των ελαιουργείων απαιτεί επεξεργασίες ικανές να σπάσουν το κυτταρική δομή. Η τρέχουσα έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση φθηνών, γρήγορων και μη επιβλαβών για το περιβάλλον κατεργασίες, αναζητώντας μια πιο απλουστευμένη μεγάλης κλίμακας διεργασίας. Οι αντισυμβατικές επεξεργασίες έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές στην παραγωγή βιοδραστικών ενώσεων και συγκεκριμένα από τα φύλλα της ελιά και των

απόβλητων των ελαιουργείων. Ωστόσο η χρήση των μεθόδων αυτών, αποτελεί ένα γρήγορο και μη επιβλαβή τρόπο παραλαβής δραστικών ουσιών, φιλικό προς το περιβάλλον. Στη ουσία, οι αντισυμβατικές επεξεργασίες όπως, η εκχύλιση με μικροκύματα, εκχύλιση με υπέρηχους και εκχύλιση με υπερκρίσιμα υγρά, θεωρούνται πράσινες τεχνολογίες διότι δεν είναι δυνατή η παρουσία οργανικών διαλυτών πέρα από το νερό.

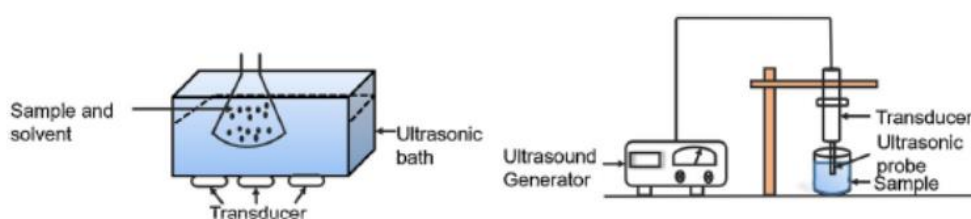
4.2.3.1 Εκχύλιση με υπερήχους

Η εκχύλιση με χρήση υπερήχων αποτελεί εναλλακτική εφαρμογή της συμβατικής εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες γιατί είναι ταχύτερη και παρέχει καλύτερη ανάκτηση των βιοδραστικών συστατικών με μικρότερη κατανάλωση διαλυτών. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου σχετίζεται με το φαινόμενο που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση. Κατά τη διάδοση των υπερήχων δημιουργούνται στο υγρό κοιλότητες ή μικροφουσαλίδες. Οι φυσαλίδες αυτές απορροφούν ενέργεια από τα ηχητικά κύματα και κατά τη διάρκεια των κύκλων διαστολής αναπτύσσονται, ενώ κατά τη διάρκεια του κύκλου συμπίεσης επανασυμπιέζονται. Υπό ακραίες συνθήκες πίεσης (της τάξεως εκατοντάδων ατμοσφαιρών) και θερμοκρασίας (περίπου 5000 K), οι φυσαλίδες μπορεί να υποστούν περαιτέρω διάσπαση ή να καταρρεύσουν. Έτσι, η ενδόρρηξη των φυσαλίδων πλήττει την επιφάνεια του στερεού υλικού και διασπά τα κύτταρα προκαλώντας την απελευθέρωση των επιθυμητών συστατικών. Η χρήση των υπερήχων αυξάνει την εκχυλιστική ικανότητα λόγω της διάδοσης των ωστικών κυμάτων των υπερήχων διαμέσου του διαλύτη και στα επακόλουθα φαινόμενα σπηλαίωσης. Ο μηχανισμός που ελέγχει την εκχύλιση στηρίζεται στις μηχανικές και θερμικές επιδράσεις που οδηγούν στη διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων, στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και στην ενισχυμένη μεταφορά μάζας μέσω των κυτταρικών μεμβρανών. Η ενδόρρηξη των φυσαλίδων σπηλαίωσης προκαλεί μακρο-στροβιλισμό, συγκρούσεις υψηλής ταχύτητας μεταξύ των σωματιδίων και διαταραχή σε μικροπορώδη σωματίδια της βιομάζας, φαινόμενα που επιταχύνουν τη στροβιλώδη και την εσωτερική διάχυση. Λόγω του περιορισμένου χώρου που διαθέτουν οι φυσαλίδες για να διασταλούν, οι περισσότερες διασπώνται ασύμμετρα στα δοχεία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρευμάτων ροής του διαλύτη («μικρο-ροών») που συνοδεύονται από έντονο στροβιλισμό. Οι κοιλότητες στην επιφάνεια του προϊόντος «δέχονται την επίθεση» των μικρο-ροών με αποτέλεσμα την αποφλοίωση της επιφάνειας, τη διάβρωση και τη διάσπαση των σωματιδίων. Η εκχύλιση με χρήση υπερήχων επιτυγχάνει τη διάρρηξη του κυτταρικού τοιχώματος και τη διαλυτοποίηση των ανακτώμενων συστατικών στο διαλύτη αποτελεσματικά και σε σύντομο χρόνο. Ο

μηχανισμός της λύσης του κυτταρικού τοιχώματος απεικονίζεται στο **Εικόνα 4.2** (*T.J. Mason, et al 1996*)



Εικόνα 4.2: Μηχανισμός της λύσης του κυτταρικού τοιχώματος (α) λύση του κυτταρικού τοιχώματος λόγω της δημιουργίας ρωγμής στην κοιλότητα (β) διάχυση του διαλύτη μέσα στη δομή του κυτάρου (Πηγή: *Shirsath et al.,2012*)



Σχέδιο 4.α: Διάταξη συστήματος υπερήχων

Λόγω της δημιουργίας κοιλοτήτων, οι ρωγμές που δημιουργούνται στο κυτταρικό τοίχωμα αυξάνουν τη διαπερατότητα των φυτικών ιστών και διευκολύνουν την είσοδο του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού καθώς και την έκπλυση των εκχυλιζόμενων συστατικών. Πέραν όμως ενός ορίου, παρατηρείται απώλεια της ενέργειας των υπερήχων γιατί δεν σημειώνεται περαιτέρω αύξηση της απόδοσης, λόγω αποκατάστασης ισορροπίας στην εκχύλιση. Προκειμένου η όλη διαδικασία της εκχύλισης να καταστεί οικονομικά εφικτή θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλοι οι προαναφερόμενοι παράγοντες. (*T.J. Mason, et al 1996*). Η στροβιλώδης και η ακουστική ροή αυξάνουν σημαντικά τους συντελεστές μεταφοράς μάζας στερεού-υγρού λόγω επιδράσεων μικροκλίμακας στο σύστημα. Οι μηχανικές επιδράσεις των υπερήχων αυξάνουν την επιφάνεια επαφής μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης λόγω πιθανής μείωσης της κοκκομετρίας του υλικού. Οι αυξημένοι συντελεστές μεταφοράς μάζας ενισχύουν τη ροή του διαλύτη στη στερεά επιφάνεια και επομένως τη μεταφορά των διαλυτών συστατικών σε αυτόν (*T.J. Mason, et al 1996*).

Η εκχύλιση με υπερήχους έχει χρησιμοποιηθεί πρόσφατα για την ανάκτηση πρωτεϊνών, σακχάρων, συμπλόκων πολυσακχαριτών-πρωτεϊνών, πολυφαινολών, ανθοκυανίνων, αρωματικών ενώσεων και ελαίων.

Πρόσφατα, οι πρόοδοι στην εφαρμοσμένη χημεία οδήγησαν την εκχύλιση με υπερήχους σε μια από τις νέες αναδυόμενες βιομηχανικές τεχνικές. Είναι μια πολλά υποσχόμενη υποψία τεχνολογία διότι αποτελεί μια πράσινη επεξεργασία για την αξιοποίηση τόσο των φύλλων ελιάς όσο και των αποβλήτων των ελαιουργείων. Ειδικότερα, έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες στην εκχύλιση αντιοξειδωτικών φαινολικών ενώσεων με τη δράση υπερήχων και έχει διαπιστωθεί ότι η ανάκτηση καθώς και η αντιοξειδωτική δράση των εν λόγω ενώσεων επηρεάζονται από παραμέτρους της εκχύλισης, όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και η συχνότητα των υπερήχων, ενώ διατηρείται η σταθερότητα των εκχυλιζόμενων συστατικών. (Μπάμπουλη Αρίανα, 2014) Οι υψηλές αποδόσεις που λαμβάνονται με αυτήν την τεχνολογία είναι μείζονος ενδιαφέροντος από βιομηχανική άποψη, δεδομένου ότι η τεχνολογία αυτή είναι το επόμενο βήμα των υφιστάμενων διεργασιών και συνδυάζει την ελάχιστη αλλοίωση της πρώτης ύλης αλλά και του προϊόντος. Τα οφέλη της συνοψίζονται σε:

- a) μια συνολική βελτίωση του ρυθμού εκχύλισης θερμοευαίσθητων συστατικών, παρέχοντας τη δυνατότητα χρήσης χαμηλότερων θερμοκρασιών επεξεργασίας,
- b) στη δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών (GRAS) διαλυτών εκχύλισης αντί οργανικών διαλυτών, βελτιώνοντας τις επιδόσεις τους,
- c) μειώνει την απαίτηση σε διαλύτη, επιτρέποντας τη χρήση εναλλακτικών διαλυτών πιο ελκυστικών οικονομικά, φιλικότερων στο περιβάλλον αλλά και ασφαλέστερων για την υγεία
- d) την ελάττωση του χρόνου εκχύλισης στα 10min για την πλειονότητα των πρώτων υλών.

Ένα μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η πιθανή βλάβη των εκχυλιζόμενων δραστικών ενώσεων που μπορεί να προκληθεί από ελεύθερες ρίζες. (Μπάμπουλη Αρίανα, 2014). Τέλος, υπάρχει η προοπτική εφαρμογής της εκχύλισης με υπερήχους προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της υδατικής εκχύλισης και για να επιτευχθεί ταυτοχρόνως εκχύλιση και ενθυλάκωση ευπαθών συστατικών. (Μπάμπουλη Αρίανα, 2014)

Πρώτη ύλη	Ανακτώμενο συστατικό	Προεπεξεργασία Συνθήκες Διαλύτης	Απόδοση	Πηγή
Παραπροϊόντα κονσερβοποίησης τομάτα	Πηκτίνη	Αφυδάτωση, κονιορτοποίηση 60°C, 90 min, Οξαλικό αμμώνιο, οξαλικό οξύ	36 g/100g ξ.υ.	[Perussello, C.A et al 2017]
Παραπροϊόντα τοματοπολλτού	Λυκοπένιο	Αφυδάτωση, κονιορτοποίηση 30 min, 90 W, Εξάνιο:μεθανόλη:ακετόνη 2:1:1	90 mg/kg ξ.υ.	[Perussello, C.A et al 2017]
Φύλλα ελιάς	Πολυφαινόλες	Αφυδάτωση, κονιορτοποίηση 25°C, 60 min, Αιθανόλη 50% v/v	19.8 mg GAE/ g ξ.υ.	[Dhyani, P. Et al 2018]
Στέμφυλα	Πολυφαινόλες	Καμία προεπεξεργασία 17°C, 25 min, 150 W, 40KHz H2O	32 mg GAE/ 100 g ξ.υ.	[Barbara Lata et al 2009]

Πίνακας 4.2.1: Παραδείγματα εκχύλισης βιοδραστικών ενώσεων με υπερήχους.

Σε μελέτες με κύριο στόχο την εξαγωγή ελαιοευρωπαϊνης από τα απόβλητα ελαιουργείων όπως εκείνες που πραγματοποιήθηκαν από τους *Toma et al., 2001*, *Chung et al., 2010*, έλαβαν 13,52% καθαρή ελαιοευρωπαϊνη από απόβλητα ελαιουργείων με τη βοήθεια υπερήχων και εκχύλιση με χρήση διαλύματος 80% μεθανόλης(v/v). Παράλληλα οι ερευνητές στις ίδιες μελέτες παρέλαβαν την ίδια δραστική με καθαρότητα 96,54% και με απόδοση καθαρισμού 78,49%, χρησιμοποιώντας χρωματογραφία στήλης πυριτικής πηκτής. Η μελέτη τους είχε ως στόχο να διερευνηθούν οι αλλαγές στην δομή του μορίου της ελαιοευρωπαϊνης και στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε διάστημα ενός έτους, καθώς και την αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας της *in vitro*. Ωστόσο οι ερευνητές απέκτησαν διαφορετικά επίπεδα ελαιοευρωπαϊνης και αυτό οφειλόταν από την προέλευση των αποβλήτων των ελαιουργείων που έχει να κάνει ξεκάθαρα με την ποικίλα ελιάς. Παράλληλα δείγματα φύλλων ελιάς που συγκομίστηκαν από τον Ιανουάριο παρουσίασαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπαϊνης, και χαμηλότερη τιμή παρατηρήθηκε σε δείγματα που συλλέχθηκαν τον Ιούλιο. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η εκχύλιση της ελαιοευρωπαϊνης από απόβλητα ελαιουργείων βελτιώθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας, σε συνδυασμό με τη χρήση υπερήχων και νερό ως μέσο εκχύλισης. Στη διαδικασία αυτή ρυθμός εκχύλισης βελτιώθηκε περίπου κατά 88%, με

ποσότητα να εξάγεται στο πρώτο λεπτό του πειράματος διάρκειας 10 min, φτάνοντας τα $6,57 \pm 0,18$ g/100g στους 50 °C. Επίσης οι [Lama-Muñoz et al. \(2019\)](#) μελέτησαν τη βελτιστοποίηση εκχύλισης της ελαιοευρωπαϊίνης από απόβλητα ελαιουργείων διερευνώντας την επιρροή των βασικών παραγόντων της εκχύλισης υπερήχων σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση Soxhlet. Η υψηλότερη απόδοση εξαγωγής και η αντιοξειδωτική ικανότητα ελήφθη υπό την αύξηση των συνθηκών θερμοκρασίας και πλάτους των υπερήχων 40 °C και 30%, αντίστοιχα. Τέλος, έλαβαν ένα απόσταγμα το οποίο είχε υψηλά επίπεδα ελαιοευρωπαϊίνης χρησιμοποιώντας παράλληλα και τις ακόλουθες λειτουργικές παραμέτρους: αναλογία στερεού προς υγρό, 5,9%; συγκέντρωση αιθανόλης, 47%; χρόνος εκχύλισης, 50 λεπτά.

4.2.3.2. Εκχύλιση με μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι περιοχή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με μήκος κύματος μεταξύ 0.1-100 εκατοστών. Οι αρχές της εκχύλισης με μικροκύματα είναι διαφορετικές από αυτές των συμβατικών μεθόδων εκχύλισης γιατί η εκχύλιση πραγματοποιείται σαν αποτέλεσμα μεταβολών στη δομή των κυττάρων λόγω των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. ([Priscilla C. Veggi er al](#)) Όταν τα μικροκύματα διέρχονται μέσω ενός υλικού, η ενέργειά τους απορροφάται από το υλικό και μετατρέπεται σε θερμική. Κατά την εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων, το στερεό υλικό και ο διαλύτης περιέχονται σε σφραγισμένο δοχείο εκχύλισης, γεγονός που επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύτη πολύ πάνω από το σημείο βρασμού του. Η υγρασία στο εσωτερικό των κυττάρων εξατμίζεται με τη θερμότητα που παράγεται από τα μικροκύματα και έτσι αναπτύσσεται υψηλή πίεση στο κυτταρικό τοίχωμα. Αυτό οδηγεί σε μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες των βιολογικών ιστών (κυτταρικό τοίχωμα και οργανίδια), βελτιώνει το πορώδες του βιολογικού υλικού και έτσι επιτρέπει την ευκολότερη διείσδυση του διαλύτη στο υλικό. Έτσι, μειώνεται ο χρόνος εκχύλισης και αυξάνεται η ανάκτηση των επιθυμητών συστατικών, δηλαδή η απόδοση της εκχύλισης.

Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το υλικό θερμαίνεται ομοιόμορφα εσωτερικά και εξωτερικά, οπότε τα προς ανάκτηση συστατικά εκχυλίζονται αποτελεσματικά με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και διαλύτη. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι ελεγχόμενες προκαλώντας έτσι εκχύλιση της προσδιοριζόμενης ένωσης στο διαλύτη. Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, το δείγμα θερμαίνεται απευθείας, αφού το δοχείο δεν απορροφά την ακτινοβολία των μικροκυμάτων. ([Priscilla C. Veggi er al](#)) Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων είναι η ισχύς, η συχνότητα και ο χρόνος επίδρασης των μικροκυμάτων, καθώς επίσης και το ποσοστό

υγρασίας, η κοκκομετρία του υλικού, τα χαρακτηριστικά του διαλύτη, η αναλογία στερεού-υγρού, η θερμοκρασία, η πίεση εκχύλισης και ο αριθμός των εκχυλίσεων (*Priscilla C. Veggi et al*). Μεταξύ των προαναφερόμενων παραγόντων, ο πιο σημαντικός είναι ο διαλύτης. Η χρήση του κατάλληλου διαλύτη, δηλαδή αυτού που παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά συστατικά, θα εξασφαλίσει μια πιο αποδοτική εκχύλιση. Η επιλογή του βασίζεται στη διαλυτότητα των συστατικών, τη διηλεκτρική σταθερά και στους παράγοντες σκέδασης/συντελεστές απωλειών του. Διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, π.χ. το νερό και άλλοι πολικοί διαλύτες (αιθανόλη, μεθανόλη), είναι ικανοί να απορροφούν μεγάλα ποσά ενέργειας από τα μικροκύματα και θεωρούνται συνήθως αποτελεσματικότεροι από τους μη πολικούς. Ο παράγων σκέδασης/συντελεστής απωλειών του διαλύτη (δηλαδή η αποτελεσματικότητα με την οποία οι διαφορετικοί διαλύτες θερμαίνονται κατά τη δράση των μικροκυμάτων) διαδραματίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο (*Priscilla C. Veggi et al*). Παρόλο που το νερό ως διαλύτης έχει μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από την αιθανόλη ή τη μεθανόλη, ο παράγων σκέδασης/συντελεστής απωλειών του νερού είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο παράγοντα των δύο άλλων διαλυτών και δεν επαρκεί για να απομακρυνθεί η εσωτερική υγρασία του υλικού και να αναπτυχθεί πίεση που ενεργοποιεί την εκχύλιση των επιθυμητών συστατικών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο έχει διαπιστωθεί ότι η ανάκτηση φαινολικών ενώσεων βελτιώνεται στην αιθανόλη ή και τη μεθανόλη σε σχέση με το νερό. Επομένως, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά και μεγάλο παράγοντα σκέδασης και αυτό επιτυγχάνεται με χρήση μιγμάτων νερού και άλλων διαλυτών (αιθανόλης ή μεθανόλης). (*Priscilla C. Veggi et al*). Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ο χρόνος θέρμανσης του δείγματος. Σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, η διάρκεια της εκχύλισης με μικροκύματα είναι μικρότερη και ποικίλει από μερικά λεπτά σε μερικές ώρες, αποφεύγοντας έτσι μια πιθανή αλλοίωση ή οξειδωση λόγω της θερμότητας. [*Priscilla C. Veggi et al*] Επίσης, ύστερα από μελέτη παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του χρόνου εκχύλισης έχει μικρό αντίκτυπο στην απόδοση της εκχύλισης. Έτσι, εξασφαλίζεται η σταθερότητα των ενώσεων στόχων που είναι θερμοευαίσθητες (*Priscilla C. Veggi et al*). Η εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων μελετήθηκε κυρίως στην ανάκτηση συστατικών με αντιοξειδωτική δράση, όπως φαινολικών ενώσεων με πολικό χαρακτήρα. Για την επεξεργασία φυσικών προϊόντων, που περιέχουν συστατικά ιδιαίτερα ευαίσθητα σε θερμικές καταπονήσεις, είναι επιθυμητό η εκχύλιση να πραγματοποιηθεί σε ήπιες και ταυτόχρονα αποδοτικές συνθήκες που θα ελαχιστοποιούν πιθανές αλλοιώσεις (*Priscilla C. Veggi et al*). Για την περαιτέρω βιομηχανική εφαρμογή της εκχύλισης με χρήση μικροκυμάτων πρέπει να βελτιωθούν δύο σημαντικοί περιορισμοί της μεθόδου

που είναι: α) η ανάκτηση μη πολικών συστατικών και β) η τροποποίηση της χημικής δομής των εκχυλιζόμενων συστατικών που πιθανά μεταβάλλει τη βιοδραστικότητά τους και άρα περιορίζει και την εφαρμογή τους. Κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι πλήρεις εκχυλίσσεις μπορούν να ολοκληρωθούν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, ίσως και λεπτά. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση της ποσότητας του διαλύτη αλλά και την κατανάλωσης ενέργειας και απλοποιεί τη διαδικασία και το χειρισμό. Ακόμη, πετυχαίνει υψηλότερη καθαρότητα τελικού προϊόντος και εξαλείφει την μετέπειτα επεξεργασία των λυμάτων. Πολλές κατηγορίες φυσικών προϊόντων, όπως τα αιθέρια έλαια, βιοδραστικές ενώσεις από βότανα, GTPs και καφεΐνη καθώς και περιβαλλοντικοί ρύποι έχουν επαρκώς εκχυλιστεί. (*Priscilla C. Veggi et al*) Πρόσφατα, η εκχύλιση με μικροκύματα έχει εφαρμοστεί για την εκχύλιση φυσικών συστατικών από φυτά, για την εξαγωγή λιπαρών και θρεπτικών συστατικών, φαινολών, αντιοξειδωτικών, για προ-επεξεργασία πριν από χρωματογραφική ανάλυση και σαν μέθοδος εκχύλισης αιθέρων ελαίων. (*Priscilla C. Veggi et al*)

Πρώτη ύλη	Ανακτώμενο συστατικό	Συνθήκες πειράματος	Απόδοση	Πηγή
Αποξηραμένη φλούδα ντομάτας	Πηκτίνη	900W, 3.34 min, 88.7 °C	25.42 %	[<i>Caputi, Lorenzo & Aprea, Eugenio 2011</i>]
Στερεό υπόλειμμα ελαιουργίας	Έλαιο	287W, 16 min, λόγος δείγματος: διαλύτη (εξάνιο)= 10:1	6.85 g/100 g ξ.β.	[<i>Julie Chonget et al 2009</i>]
Τομάτες που έχουν υποστεί λυσοφιλίωση	Κουμαρικό οξύ (cis p-coumaric acid)	200W, 3.15 min, 144.64 °C, 45:1 δείγμα προς διαλύτη (100% νερό)	24.8 ± 0.9 mg/g	[<i>Julie Chonget et al 2009</i>]

Πίνακας 4.2.2: Παραδείγματα εκχύλισης συστατικών με χρήση μικροκυμάτων

Ωστόσο μελέτες για τη εξαγωγή της ελαιοευρωπαϊνης από απόβλητα ελαιουργείων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μικροκυμάτων σε συνδυασμό μείγματα νερού ή αιθανόλης και διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης, έδειξαν να αυξάνετε η συγκέντρωση της δραστικής με την υψηλότερη να παρουσιάζεται σε θερμοκρασία 86 °C σε χρόνο 3min. Εκχύλισης με μικροκύματα που εκτελέστηκαν με νερό ως διαλύτη, ήταν αποτελεσματικός στη διάσπαση των αποβλήτων των ελαιουργείων προωθώντας την απελευθέρωση των ενώσεων. Κάτω από αυτή τη συνθήκη, η απόδοση σε ολικές

φαινόλες αυξήθηκε κατά 82% σε σύγκριση με εκείνης της απλής εκχύλισης. Τέλος εφαρμόζοντας την εκχύλιση με μικροκύματα σε απόβλητα ελαιουργείων με μείγμα αιθανόλης και νερού σε αναλογία 80:20, μπορεί να ληφθεί ένα ποσοστό του 2,3% ελαιοευρωπαϊνης στο εκχύλισμα. (*Japón-Luján et al. (2006)*)

4.2.3.3 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό

Οι ουσίες στην υπερκρίσιμη κατάσταση έχουν ενδιάμεσες ιδιότητες μεταξύ των ιδιοτήτων ενός αερίου και ενός υγρού. Με συντελεστή διάχυσης, χαμηλό ιξώδες και απουσία επιφανειακής τάσης, που αναφέρεται στα χαρακτηριστικά ενός αερίου, τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν μεγαλύτερη ικανότητα διάχυσης από τα υγρά, επιτρέποντας έτσι τη γρήγορη και αποτελεσματική μεταφορά της μάζας και την ευκολία της διείσδυσης σε στερεά. Η πυκνότητα αυτών των υγρών είναι κοντά σε αυτή ενός κοινού υγρού, παρέχοντας καλές ιδιότητες διαλυτή (*Taylor, 1996; Luque De Castro, 2004*). Η τεχνική της εξαγωγής του υπερκρίσιμου υγρού χρησιμοποιείται συνήθως για θερμικά ευαίσθητες βιοδραστικές ουσίες, καθώς μία από τα πλεονεκτήματά τους έναντι των συμβατικών μεθόδων είναι η χρήση χαμηλής θερμοκρασίας. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση και τα χαμηλά επίπεδα αποικοδόμησης των χημικών ενώσεων. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διαλύτης για εκχύλιση με υπερκρίσιμα υγρά είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οποίο είναι αδρανές, μη εύφλεκτο και δεν βλάπτει το περιβάλλον. Βέβαια για την εφαρμογή της χρειάζεται ακριβός εξοπλισμός λόγω της υψηλής πίεσης που εφαρμόζεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται το κόστος του τελικού προϊόντος. (*Taylor, 1996; Luque De Castro, 2004*)

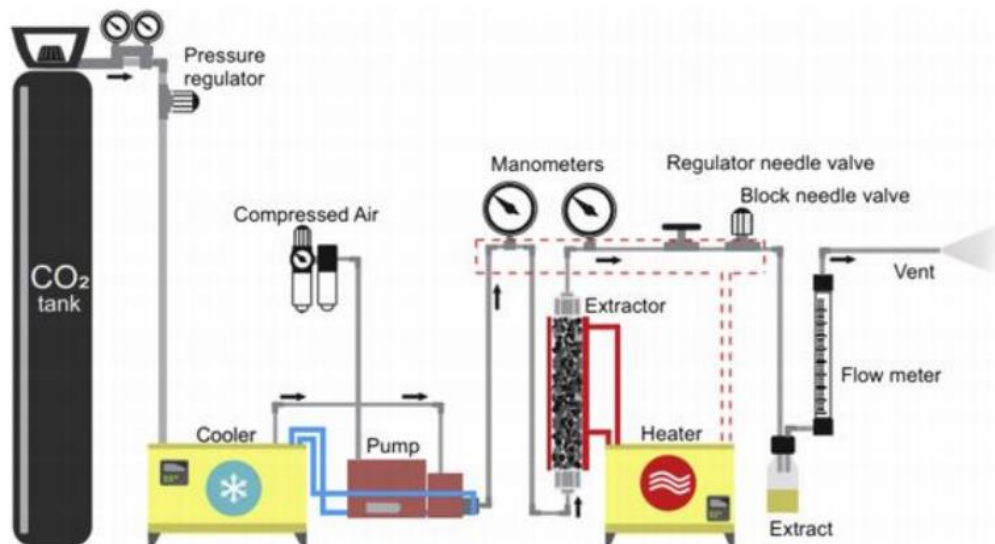
Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά είναι η θερμοκρασία και η πίεση. Τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας αλλά και της πίεσης σε ορισμένα εύρη συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης του προς ανάκτηση συστατικού. Σε αντίθετη περίπτωση, η απόδοση μειώνεται. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, ιδανικότερο έχει θεωρηθεί το εύρος από 35 έως 60 °C το οποίο είναι κοντά στην κρίσιμη περιοχή του CO₂ και ταυτόχρονα οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές ώστε να μην συμβάλλουν στην θερμική αποικοδόμηση των θερμοευαίσθητων συστατικών ή στην εκκίνηση ανεπιθύμητων αντιδράσεων (*Irene Esparza et al 2020*). Ομοίως, τιμές πίεσης οι οποίες ξεπερνούν το εύρος 200- 450 bar συμβάλλουν στη μείωση της απόδοσης της ανάκτησης των συστατικών ενδιαφέροντος (*Irene Esparza et al 2020*). Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι η χρήση άλλου διαλύτη (συνδιαλύτης) καθώς και η ταχύτητα ροής του διαλύτη. Με διαφορετικούς συνδυασμούς των παραπάνω μπορούν να ανακτηθούν διαφορετικά στοιχεία κάθε φορά. Γενικά,

συστήματα εκχύλισης με υπερκρίσιμο ρευστά βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε εργαστηριακή αλλά και βιομηχανική κλίμακα. Η μονάδα εκχύλισης (Εικόνα 3.5) περιλαμβάνει μια αντλία CO₂, μια αντλία για εισαγωγή συνδιαλύτη, το δοχείο της εκχύλισης (εκχυλιστήρας) και το δοχείο συλλογής. Στο δοχείο συλλογής, το συστατικό που έχει ανακτηθεί είναι συνήθως έτοιμο προς χρήση καθώς το διοξείδιο του άνθρακα έχει διαχωριστεί από το μίγμα και επανακυκλοφορεί για επόμενη εκχύλιση. Αυτή η διαδικασία συμβάλλει στην μείωση της κατανάλωσης ενέργειας αλλά και του κόστους βελτιώνοντας την οικονομία της μεθόδου (*Irene Esparza et al 2020*). Στην περίπτωση χρήσης αιθανόλης ως συνδιαλύτη, το τελικό μείγμα που παραλαμβάνεται υποβάλλεται σε εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου για την απομάκρυνση της αιθανόλης (*Irene Esparza et al 2020*). Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος αγοράς αλλά και συντήρησης του εξοπλισμού. Στον **Πίνακα 4.3** αναφέρονται ορισμένα παραδείγματα εκχύλισης διάφορων βιοδραστικών συστατικών με υπερκρίσιμο CO₂.

Απόβλητο	Διαλύτης	T (°C)	P (bar)	Συστατικό που ανακτήθηκε	Παροχή διαλύτη (mL/min)	Πηγή
Απόβλητα ελαιουργείων	CO ₂	70	200	Σκουαλένιο, μόνο- και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	1.33	(<i>Irene Esparza et al 2020</i>)
Βιομηχανικά παραπροϊόντα τομάτας	CO ₂ / 5% αιθανόλη	80	300	Λυκοπένιο 88%, β-καροτενιο 80%	13.20	(<i>Irene Esparza et al 2020</i>)

Πίνακας 4.2.3: Παραδείγματα εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών με υπερκρίσιμο CO₂

Τέλος, στην ανάπτυξη μιας πράσινης εκχυλιστικής διαδικασίας με υπερκρίσιμο υγρό που πραγματοποιήθηκε από τους *Xynos et al. (2012)* για την παραλαβή εκχυλισμάτων εμπλουτισμένα με ελαιοευρωπαΐνη από απόβλητα ελαιουργείων, απέκτησαν το 30% αυτής της ένωσης σε ξηρό εκχύλισμα, χρησιμοποιώντας 20% αιθανόλη ως συνεργιστικό διαλύτη και υπερκρίσιμο CO₂ στα 300 bar. Αυτό το 30% ισοδυναμούσε με την ανάκτηση του 5,1% της αρχικής περιεκτικότητας σε ελαιοευρωπαΐνη στα απόβλητα.



Σχήμα 4.β: Διάταξη εκχύλισης υπερκρίσιμου υγρού

4.3 Μέθοδοι καθαρισμού εκχυλίσματος

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 & Diamadopoulos, 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. Ωστόσο η τεχνική που συνήθως εφαρμόζεται για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος με ελαιοευρωπαϊνή είναι η υγρή χρωματογραφία. Ο διαχωρισμός των συστατικών σε μίγματα με βάση την διαφορετική κατανομή των συστατικών ανάμεσα σε δύο φάσεις, μία κινητή και μία στατική συμβαίνει λόγω:

- a) Σε διαφορές φυσικών ιδιοτήτων των διαχωριζομένων συστατικών (σημείο ζέσεως, πολικότητα, ηλεκτρικό φορτίο, μέγεθος μορίων, κλπ.), οι οποίες διαφοροποιούν την φυσικοχημική συγγένεια κάθε συστατικού προς τις δύο φάσεις.
- b) Στη κινητή φάση που διέρχεται μέσω της στατικής με αποτέλεσμα να μετατοπίζει τις διαφορετικές ουσίες με διαφορετικές ταχύτητες.

- c) Στα συστατικά που διαλύονται περισσότερο στην κινητή φάση διαπερνούν τη χρωματογραφική στήλη και εξέρχονται γρηγορότερα από εκείνα που παραμένουν προσροφημένα περισσότερο χρόνο στη στατική φάση.

Στο τέλος του καθαρισμού, τα λαμβανόμενα κλάσματα συλλέγονται σύμφωνα με το χρωματογραφικό τους προφίλ. Σύμφωνα με τους [Zun-Qiu et al. \(2015\)](#), η χρωματογραφία στήλης σε silica-gel χρησιμοποιώντας μίγμα μεθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα (1:13, v/v) ως μέσο έκλουσης, διαχώρισαν την καθαρή ελαιοευρωπαϊνή από φύλλα ελιάς. Σε αυτή τη μελέτη, το 13,52% της ελαιοευρωπαϊνής ελήφθη με καθαρότητα 96,54%, και απόδοση καθαρισμού 78,49%. Μια άλλη περίπτωση από τους [Dang, Nie & Liang \(2010\)](#), καθάρισαν ακατέργαστα εκχυλίσματα αποβλήτων από ελαιοευρωπαϊνή με χρωματογραφία στήλης, χρησιμοποιώντας ως το στατική φάση sephadex LH-20 και ως η κινητή φάση 50% αιθανόλη. Η καθαρότητα της ελαιοευρωπαϊνής που ελήφθη ήταν 82,9%. Επίσης, σημαντικό ρόλο στο διαχωρισμό και στην απόδοση του παραλαμβανόμενου συστατικού, είναι και το είδος της στατικής φάσης. Για παράδειγμα οι [Li et al. \(2011\)](#) παρέλαβαν επιλεκτικά τα φλαβονοειδή από την ελαιοευρωπαϊνή από εκχύλισμα φύλλων ελιάς με ρητίνη LSA-21, με αποτέλεσμα να αξιολογηθεί η απόδοση και ικανότητα διαχωρισμού οκτώ μακροπορωδών ρητινών (D101, DM130, HPD450, LSA -21, LSA-40, 07C, LSD001 και HPD600). Σύμφωνα με αυτή την μελέτη, η ρητίνη LSA-21 είχε καλύτερες ιδιότητες προσρόφησης, και η περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή και ελαιοευρωπαϊνή στα τελικά καθαρισμένα προϊόντα είχαν αυξηθεί σε 87,9% και 85,6% αποδόσεις ανάκτησης, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι [Li C. et al. \(2011\)](#) απομόνωσαν καθαρή ελαιοευρωπαϊνή με χρωματογραφία στήλης, χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση ένα διάλυμα που αποτελείται από CH₂Cl₂: μεθανόλη σε αναλογία (98: 2) και Si 60 Merck (15-40 mm) ως στατική φάση. Το αποτέλεσμα έδειξε πως η καθαρή ελαιοευρωπαϊνή απαλλαγμένη από μορφές αγλυκόνης είχε καθαρότητα 95%.

Η διαδικασία προσρόφησης στις μακροπορώδεις ρητίνες είναι αναστρέψιμη λόγω της διαφοράς στην πολικότητα, στο μέγεθος των πόρων και στην ειδική επιφάνεια των ρητινών. Σε πρακτικές εφαρμογές, η ρητίνη απαιτείται για να προσροφήσει μεγάλες ποσότητες των συστατικών-στόχων και να εκρόφηση το υψηλότερο ποσοστό που απαιτείται ώστε εξασφαλιστεί η μέγιστη ανάκτηση των συγκεκριμένων συστατικών. Για παράδειγμα οι [Li et al. \(2019\)](#) συγκρίνοντας την ικανότητα 11 μακροπορωδών ρητινών κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η μέγιστη προσρόφηση και εκρόφηση της ελαιοευρωπαϊνής επιτεύχθηκε με την ρητίνη HPD-100B, και την θεώρησαν ως την ιδανική ρητίνη για το διαχωρισμό του συστατικού-στόχου. Η ανάκτηση της ελαιοευρωπαϊνής ήταν 89,8%. Παράλληλα, οι [Khemakhem et al. \(2017\)](#) μελέτησαν ο

συνδυασμός διαφορετικών τεχνολογιών όπως micro, ultra και νανοδιήθηση για διαχωρισμό και συμπύκνωση της ελαιοευρωπαϊνης. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός των ενώσεων από τη μεμβράνη αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική προσέγγιση με συμβατικές διαδικασίες από τη χρωματογραφία στήλης, που δείχνει ότι αυτές οι τεχνολογίες προσφέρουν ικανό διαχωρισμό, με δυνατότητες επέκτασης μεγάλης κλίμακας και χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας. Ωστόσο η λαμβανόμενη περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπαϊνή ήταν 50 φορές μεγαλύτερη, φτάνοντας σε συγκέντρωση ως 265,23 mg /100g εκχυλίσματος ελαιοευρωπαϊνης.

Κεφάλαιο 5. Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης

5.1 Οφέλη και δυνατότητες

Για την εισαγωγή βιοδραστικών εκχυλισμάτων σε βιομηχανική κλίμακα, οι βιομηχανίες, όπως φαρμάκων, τροφίμων και κοσμετολογίας, αναζητούν πράσινες και αποτελεσματικές μεθόδους εκχύλισης απαλλαγμένες από τη χρήση τοξικών διαλυτών. Υπάρχει μεγάλη πρόοδος στην ανάπτυξη τέτοιων τεχνικών όπου σε πολλές χρησιμοποιούνται βιοδιασπώμενοι και μη τοξικοί διαλύτες όπως το νερό, η αιθανόλη και η μεθανόλη [Xynos et al. \(2012\)](#) Οι κλασικές τεχνικές εκχύλισης βασίζονται στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη και στη χρήση θερμότητας ή/και ανάδευσης για να αυξηθεί η διαλυτότητα των επιθυμητών συστατικών και να βελτιωθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Για παράδειγμα, εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες συμβατικές μεθόδους. Η ιδανική μέθοδος εκχύλισης με τη μέγιστη απόδοση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος των προς εκχύλιση συστατικών, ο χρόνος, το κόστος. Υπάρχουν πολλές μελέτες και έρευνες που μελετούν τα πλεονεκτήματα των διαφόρων μεθόδων εκχύλισης [\(Lama-Muñoz A et al 2019\)](#). Υπάρχουν έρευνες ακόμη και κριτικές σχετικά με την πρόοδο των διαφόρων πράσινων τεχνικών εκχύλισης. Κατά την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων φυτικής προέλευσης, η μέθοδος εκχύλισης με μικροκύματα θεωρείται περισσότερο αποδοτική σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, την εκχύλιση με τη τεχνική Soxhlet και την εκχύλιση με χρήση υπερήχων [Xynos et al. \(2012\)](#). Για το λόγο αυτό, πολλές βιομηχανικές διεργασίες έχουν αντικατασταθεί από αυτήν την μέθοδο. Τέτοιες τεχνικές είναι:

- 1) η απόσταξη υποβοηθούμενη με μικροκύματα για την απομόνωση αιθέριων ελαίων από βότανα και μπαχαρικά,
- (2) υποβοηθούμενη εκχύλιση με μικροκύματα σε ατμοσφαιρική πίεση, ένας συνδυασμός θέρμανσης με μικροκύματα και απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση που χρειάζεται λιγότερη ενέργεια και καθόλου διαλύτη και απλά συνδυάζει τα μικροκύματα με την βαρύτητα και την ατμοσφαιρική πίεση,
- 3) εκχύλιση κενού με μικροκύματα σε πιέσεις μεταξύ 100 και 200 mbar για την εξάτμιση αζεοτροπικών μιγμάτων νερού-ελαίου από βιολογικά συστήματα,
- 4) συνδυαστική εκχύλιση Soxhlet με μικροκύματα, ένας συνδυασμός εκχύλισης με μικροκύματα και της τεχνικής Soxhlet,
- 5) εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς τη χρήση διαλύτη, βασιζόμενη στο συνδυασμό της θέρμανσης από τα μικροκύματα και της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η βελτιστοποίηση των παραπάνω τεχνικών επιστημονικά, θα μπορούσε να τις καταστήσει αποτελεσματικές τεχνολογίες εκχύλισης με παράλληλη διασφάλιση της ποιότητας των τελικών προϊόντων. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η εκχύλιση με μικροκύματα χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την εκχύλιση των φυσικών προϊόντων ως μία εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές τεχνικές εκχύλισης για διάφορους λόγους όπως ο μειωμένος χρόνος εκχύλισης, η μειωμένη κατανάλωση διαλυτών και η περιορισμένη ρύπανση του περιβάλλοντος (Lama-Muñoz A et al 2019). Από την άλλη πλευρά κάποια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η ανάγκη για επιπλέον διήθηση ή φυγοκέντρηση για το διαχωρισμό του στερεού υπολείμματος μετά την εκχύλιση, η μειωμένη αποτελεσματικότητα στην περίπτωση που οι επιθυμητές ενώσεις για εκχύλιση ή ο διαλύτης είναι μη πολικά ή πτητικά και ότι η χρήση υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να υποβαθμίσει θερμοευαίσθητα βιοδραστικά συστατικά. Συμπερασματικά, η εκχύλιση με μικροκύματα αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνική για την εκχύλιση φυτικών προϊόντων λόγω της εμφάνισης διαφόρων φυσικών και χημικών φαινομένων σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους (Lama-Muñoz A et al 2019). Αυτή η μέθοδος εξαρτάται άμεσα από τα χαρακτηριστικά του υλικού και το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς η εσωτερική διάχυση μπορεί να αποτελέσει φραγμό κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Επίσης, οι θερμοκρασίες εκχύλισης και εξάτμισης επηρεάζουν την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Είναι μια γενική και καθιερωμένη τεχνική, η οποία ξεπερνά σε απόδοση άλλες συμβατικές τεχνικές διάχυσης. Κάποια μειονεκτήματά της είναι ότι δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση θερμικά ασταθών ενώσεων και συστατικών (Lama-Muñoz A et al 2019). Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας δεν υπάρχει η ανάγκη διήθησης, καθώς η συνεχής εξάτμιση και συμπύκνωση του διαλύτη φέρνει καθαρό διαλύτη σε επαφή με το υλικό. Επιπλέον, η εκχύλιση με υπερήχους στη βιομηχανία, και ιδιαίτερα των τροφίμων, έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας και ανάπτυξης (Lama-Muñoz A et al 2019). Η ανάδειξη της ως πράσινη τεχνολογία έχει προσελκύσει την προσοχή για το ρόλο της στη περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες διεργασίες των χημικών βιομηχανιών και της βιομηχανίας τροφίμων. Είναι μια ταχεία τεχνική, καταναλώνει μικρές ποσότητες ενέργειας, και επιτρέπει τη μείωση της κατανάλωσης διαλύτη, με αποτέλεσμα ένα πιο καθαρό προϊόν και υψηλότερες αποδόσεις (Lama-Muñoz A et al 2019). Η χρήση των υπερήχων έχει επίσης δοκιμαστεί για την εκχύλιση συστατικών από διάφορα γεωργικά προϊόντα χρησιμοποιώντας διάφορους συνδυασμούς έντασης και συχνότητας υπερήχων. (Lama-Muñoz A et al 2019). Τέλος εκχύλιση μόνο με υπερήχους, εκχύλιση μόνο με μικροκύματα, ή ένας συνδυασμός των δύο τεχνικών μπορούν να δώσουν εξαιρετικές αποδόσεις εκχύλισης στον όρο της

απόδοσης και του χρόνου, με μια δεκαπλάσια μείωση του χρόνου που απαιτείται με τις συμβατικές μεθόδους, και την αύξηση των αποδόσεων([Lama-Muñoz A et al 2019](#))

Κεφάλαιο 6: Ανάλυση Κόστους- Οφέλους

6.1 Εισαγωγή

Η ανάλυση αγοράς αποτελεί ένα εργαλείο οικονομικής εκτίμησης που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση αναμενόμενων οφελών από διάφορες προτεινόμενες επενδύσεις χρησιμοποιώντας σχετικά μεγέθη κόστους ώστε οι ενδιαφερόμενοι αποδέκτες να μπορούν να προσδιορίσουν την εναλλακτική λύση με το μέγιστο καθαρό όφελος. Όσο περισσότερο υπερβαίνουν τα οφέλη το κόστος τόσο περισσότερο αναμένεται να ωφεληθούν οι τελικοί χρήστες από τη δραστηριότητα του έργου ή από τη σχετική απόφαση πολιτική (*Kyriakopoulou, Konstantina, 2016*).

Η εκπόνηση μιας μελέτης αγοράς είναι σύνθετη και πολύπλοκη εργασία που θα πρέπει να εκπονείται από εξειδικευμένο προσωπικό ή να πραγματοποιηθεί από εξωτερικούς συμβούλους καθώς περιλαμβάνει σύνθετους υπολογισμούς και προηγμένες μεθόδους χρηματοοικονομικής ανάλυσης που απαιτούν σχετικό υπόβαθρο γνώσεων και εξοικείωση με τεχνικές εκτίμησης επενδύσεων. Ωστόσο τα σημαντικότερα μέρη της ανάλυσης κόστους-οφέλους είναι τα εξής.

- Καθαρισμός της διάρκειας ζωής της επένδυσης(περίοδος ανάλυσης)
- Προσδιορισμός όλων των σχετικών μεγεθών κόστους και των οφελών μιας δεδομένης επένδυσης/πρότασης/επιλογής
- Εκτίμηση όλων των σχετικών μεγεθών κόστους και των οφελών μιας επένδυσης
- Κατάρτιση των ταμειακών ροών για την περίοδο ανάλυσης
- Αναγωγή των ταμειακών ροών σε παρούσες αξίες
- Υπολογισμός της καθαρής παρούσας αξίας(Net Present Value- NPV)
- Αξιολόγηση των εναλλακτικών επιλογών και εκλογή της ροτινώμενης επιλογής.

Η τελική αξιολόγηση της οικονομικής βιωσιμότητας του έργου μπορεί να στηριχθεί σε μια μελέτη κόστους-ωφέλειας, καθώς αυτή μπορεί να δίξει κατά πόσο οι ταμειακές ροές που το έργο θα προκαλέσει, είναι αρκετές για να καλύψουν τις δαπάνες που ο έργο απαιτεί μέχρι την υλοποίησή του. Επομένως τα απαραίτητα βήματα για την πραγματοποίηση της μελέτης είναι:

- Καθορισμός των στόχων
- Ταυτοποίηση του έργου
- Ανάλυση εφικτότητας του έργου και εναλλακτικών
- Χρηματοοικονομική ανάλυση
- Ανάλυση ευαισθησίας και ρίσκου

6.1.1 Κύριως σκοπός της μελέτης

Ο σκοπός της μελέτης είναι να δίξει κατά πόσο σκόπημη είναι η αξιοποίηση των υποπροϊόντων των ελαιουργίων, ώστε να παραχθούν συγκεκριμένες βιοδραστικές ενώσεις που προορίζονται για έναν σκόπο ή τελική χρήση στην αγορά (βλέπε εφαρμογές τις ελαιοευρωπαϊνης). Με λίγα λόγια ο βασικός στόχος είναι ο προσδιορισμός οικονομικών και περιβαλλοντικών συμβιασμών στοχεύοντας σε win-win καταστάσεις για την μονάδα εκχίλισης και το κοινωνικό σύνολο που προκύπτουν από τα οικονομικά οφέλη. Τέλος, η ανάλυση του κόστους και όφελους που θα ακολουθήσει είναι σύμφωνα από βιβλιογραφικές πηγές που είναι βασισμένες σε ισολογισμούς παραγωγικών μονάδων για βιοδραστικές ενώσεις. *(Kyriakopoulou, Konstantina, 2016)*

6.2 Συλλογή οικονομικών στοιχείων

Έχοντας σαν πρότυπο παράδειγμα μια μικρή μονάδα παραγωγής βιοδραστικών ενώσεων η οποία επεξεργάζεται 200 με 300kg υλικών την ώρα, η οποία βρίσκεται σε μια κοντινή απόσταση από τις μονάδες των ελαιοτριβείων. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί πως η πρώτη ύλη για την μονάδα είναι τα απόβλητα των ελαιοτριβείων. Επιπλέον στην περίπτωση αυτή το κόστος μεταφοράς είναι σχετικά μικρό κάνοντας την μονάδα ανταγωνιστική. Ωστόσο υπολογίζοντας το μέγεθος της μονάδας, την περίοδο λειτουργίας της και των συνολικό όκο επεξεργασίας των υλικών, προκύπτει ο **πίνακας 6.1** με τα εξείς τιμές:

Πληροφορίες	Τιμή
Ροή υλικών (kg/h)	250
Βάρδιες μονάδας	2 * 8 ωρες
Συνολικός χρόνος λειτουργίας (ώρες/χρόνο)	4000
Συνολική ροή υλικών(τόνους/χρόνο)	1000

Πίνακας 6.1: Βασικές πληροφορίες μονάδας επεξεργασίας παραπροϊόντων βιομηχανίας τροφίμων

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα χρειάζεται να έχουμε υπόψιν τα πάγια έξοδα και το κόστος της αρχικής επένδυσης τα οποία περιλαμβάνουν:

- Την ενοικίαση του χώρου μαζί με τα υπάρχοντα κτίρια
- Τη διαμόρφωση των κτιρίων και του περιβάλλοντος χώρου
- Την αγορά και την εγκατάσταση της παραγωγής και του βοηθητικού εξοπλισμού
- Το αρχικό κεφάλαιο κίνησης για την κάλυψη των αρχικών εξόδων

- Την συντήρηση και την ασφάλιση του εξοπλισμού

Ξεκινώντας από το κόστος αγοράς του εξοπλισμού της μονάδας, πραγματοποιώντας ταυτόχρονα και την καταγραφή του αριθμού των μηχανημάτων που χρειάζονται για την επεξεργασία της βιομάζας των υποπροϊόντων των ελαιοτριβείων. Στο **πίνακα 6.2** συνοψίζονται οι τιμές κόστους του απαιτούμενου εξοπλισμού σύμφωνα με την βιβλιογραφία ή από κατασκευαστές.

Πίνακας 6.2: Βασικό κόστος εξοπλισμού *.(Kyriakopoulou, Konstantina, 2016)*

Εξοπλισμός	Αριθμός	Κόστος(€)
Δεξαμενές φύλαξης υλικών	3	15.000
Φυγοκέντρωση	1	30.000
Ομοφρονοποιητής	1	10.000
Φίλτρο	1	5.000
Εκχυλιστήρας συνεχούς ροής μικροκυμάτων ή υπερήχων	1	37.000
Ξηραντήρας κενού	1	18.000
Χρωματογραφικό σύστημα ελέγχου ποιότητας(UV-Vis Spectrometer)	1	3.000
Ξηραντήρας με αέρα	1	14.500
Αντλίες	1	8.000
Συσκευασίες	1	2.000
Σύστημα ανάκτισης διαλύτη	2	5.000
Συνολικό κόστος εξοπλισμού		147.500

Λαμβάνοντας υπόψη μια περίοδο απόσβεσης για τις μηχανές και τον εξοπλισμό 10 χρόνων και για τα κτίρια 20 χρόνων, με επιτόκιο 8%, υπολογίζονται τα πάγια κόστη και μαζί με αυτά και τα απαιτούμενα μεταβλητά κόστη για να λειτουργήσει η μονάδα. Στον **πίνακα 6.3** συνοψίζονται το κόστος επένδυσης και το ετήσιο κόστος. Να σημειώσουμε

σε αυτό το σημείο ότι μέσα στα κοινά έξοδα συμπεριλαμβάνονται και οι αμοιβές του ανειδίκευτου και ειδικευμένου προσωπικού. (Kyriakopoulou, Konstantina, 2016)

Πίνακας 6.3: Κόστος επένδυσης και ετήσιο κόστος Kyriakopoulou, Konstantina, 2016

A. Πάγια κόστη	Συντελεστές επί κόστους εξοπλισμού	Κόστος επένδυσεις (€)	Ετήσιο κόστος (€)
Αγορά εξοπλισμού		147.500	21.982
Εγκατάσταση	18%	26.550	2.704
Συντήρηση/Έλεγχος οργάνων μέτρησεις	10%	14.750	801
Σωληνώσεις και λοιπές εγκαταστάσεις	15%	22.125	3.297
Διαμόρφωση κτιρίων και περιβάλλοντος χώρου	8%	11.800	1.202
Ηλεκτρικά συστήματα	5%	7.375	1.099
Εγκαταστάσεις εξυπηρέτησης	20%	29.500	3.005
B. Μεταβλητά κόστη			
Αμοιβή ανειδίκευτου προσωπικού	~7.5%	11.000	22.000
Αμοιβή ειδικευμένου προσωπικού	~15%	22.000	22.000
Διαकाστικά έξοδα	3%	4.425	659
Αμοιβή κατασκευαστών	8%	11.800	1.759
Ενδεχόμενα έξοδα	25%	36.875	5.495
Συνολικό κόστος επένδυσης		345.700	86.003

Ως εκ τούτου, υπολογίζοντας το ετήσιο κόστος των πάγιων εξόδων και λαμβάνοντας τις ακόλουθες παραδοχές είναι δυνατόν να υπολογιστή το ετήσιο κόστος παραγωγής. (Kyriakopoulou, Konstantina, 2016)

Κατόπιν, οι παραδοχές στην προκειμένη περίπτωση μονάδας εκχύλισης υποπροϊόντων ελιάς είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι εξής:

- η αρχική ικανότητα της μονάδας παραγωγής έχει οριστεί σε 250kg/ώρα υλών
- το κόστος των πρώτων υλών για την συγκεκριμένη μονάδα είναι:

Υλικό	Τιμή ανά kg (€)
Ελαιοπυρήνας	0,0305
Φύλλα ελιάς	0,0305

- η επιλογή των γραμμών παραγωγής με βάση την απόδοσή τους σε φαινολικές ενώσεις

Υλικό	Γραμμή εκχύλισης	Μέγιστη απόδοση ανά kg πρώτης ύλης (g)	Φαινολικό περιεχόμενο (kg GAE/kg ξηρού εκχυλίσματος)
Ελαιοπυρήνας	Υπερήχους	0,3076	0,100
Φύλλα ελιάς	Υπερήχους	0,3595	0,135

- η μονάδα εκχύλισης θεωρείται ότι θα λειτουργεί 250 ημέρες ο χρόνο για 16 ώρες την ημέρα
- οι ενεργειακές απαιτήσεις και απαιτήσεις σε διαλύτες σύμφωνα με την βιβλιογραφία ανά kg φαινολικών ενώσεων που ανακτάται από κάθε υλικό δίνονται παρακάτω:

Υλικό	Γραμμή εκχύλισης	Ενεργειακές απαιτήσεις ανά kg φαινολικών (kwh)	Διαλύτης 1 (νερό)	Διαλύτης 2(οργανικός)
Ελαιοπυρήνας	Υπέρηχοι	341,94	0	567,6
Φύλλα ελιάς	Υπέρηχοι	165,65	110,39	110,39

Λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της βιομηχανικής kwh για το 2020 ανέρχεται στα 0,11164€ τους διαλύτες όπως το νερό, η αιθανόλη και η μεθανόλη που χρησιμοποιούνται παρουσιάζουν τιμές 0,000058€, 2,1 και 1,6€ το λίτρο αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, οι αποδόσεις της μονάδας τον χρόνο σε φαινολικές ενώσεις ανάλογα με το υλικό που επεξεργάζεται και τις πράσινες γραμμές εκχύλισης που επιλέχθηκαν υπολογίζονται ως εξείς:

Υλικό	Γραμμή εκχύλισης	Ετήσια απόδοση ξηρού εκχυλίσματος (kg/έτος)	Ετήσια απόδοση φαινολικών ενώσεων (kg/έτος)
Ελαιοπυρήνας	Υπερήχους	307,600	17.831,88
Φύλλα ελιάς	Υπερήχους	359,500	45.796,18

Ως εκ τούτου, συνδυάζοντας τα παραπάνω προκύπτει το ετήσιο συνολικό κόστος παραγωγής σε μια μονάδα επεξεργασίας υποπροϊόντων ελιάς με συνολική ροή υλικών 1000τόνους / χρόνο. [\(Kyriakopoulou, Konstantina, 2016\)](#)

Πίνακας 6.4 Κόστος παραγωγής

Κατηγορία	Κόστος ελαιοπυρήνα (€)	Κόστος φύλλων ελιάς(€)
Ετήσιο πάγιο κόστος	86.003	86.003
Κόστος πρώτης ύλης	30.500	30.500
Κόστος απασχόλησης	44.000	44.000
<i>Βοηθητικές ροές</i>		
Διαλύτης 1 (νερό)	0	293

Διαλύτης 2(οργανικός - ανακύκλωση 70%)	4.864.926	3.184.926
Ηλεκτρική ενέργεια	612.124	761.585
Συντήρηση	13.828	13.828
Άλλα κόστη	6.914	6.914
R&D	17.285	17.285
Συνολικό κόστος παραγωγής	5.668.914	4.145.334

Ανάγοντας το κόστος αυτό σε 1 kg φαινολικών ενώσεων που ανακτάται από την επεξεργασία των υποπροϊόντων των ελαιοτριβείων και τις ελιάς γενικότερα, το κόστος παραγωγής που προκύπτει είναι το εξής:

Υλικό	Γραμμή εκχύλισης	Κόστος ανά kg φαινολικών ενώσεων (€)	Τιμές αγοράς(€/kg)
Ελαιοπυρήνας	Υπέρηχοι	317,90	100,00
Φύλλα ελιάς	Υπέρηχοι	90,51	155,60

Σε αυτό το σημείο είναι δυνατόν να αναφέρουμε ότι αυτά τα προϊόντα δεν υπάρχουν στην αγορά και για το λόγο αυτό έγινε εκτίμηση της τιμής τους βάση προϊόντων αντίστοιχης δραστηριότητας που υπάρχουν στην Ευρωπαϊκή αγορά.

Κλείνοντας την ενότητα, πρέπει να τονίσουμε την εποχικότητα αυτών των υλικών καθώς και την ποικιλομορφία των συγκεντώσεων σε βιοδραστικά συστατικά, διότι διαφέρουν ανάλογα με το τόπο της καλλιέργειας, το κλίμα της περιοχής και της καλλιεργητικές πρακτικές που εφαρμόζονται ανά χρονικά διαστήματα. Ως εκ τούτου για να μπορέσει ένα εργοστάσιο να επεξεργάζεται και να εμπορεύεται βιοδραστικά εκχυλίσματα, καλό θα ήταν η παραγωγή να είναι σε ακμή όλο το χρόνο λειτουργίας του. *(Kyriakopoulou, Konstantina, 2016)*

Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα

Η βιομηχανία τροφίμων και ιδιαίτερα ο τομέας της ελαιοπαραγωγής, δημιουργεί υψηλές ποσότητες αποβλήτων κατά το στάδιο της μεταποίησης. Τα ελαιοτριβεία παράγουν το μεγαλύτερο όγκο αποβλήτων σε όλο τον κλάδο της βιομηχανίας τροφίμων. Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται σημαντικά προβλήματα στον τρόπο απόρριψής τους. Αυτά τα απόβλητα συνήθως έχουν υψηλές τιμές BOD και COD. Η διαχείριση των αποβλήτων αυτών θα πρέπει να γίνεται με γνώμονα το περιβάλλον καθώς η ανεξέλεγκτη απόρριψη τους υποβαθμίζει αισθητικά το περιβάλλον, ή αλλιώς διαταράσσει το οικοσύστημα μιας περιοχής. Βέβαια το κόστος της διαχείρισης επιβαρύνει μια μικρή μονάδα παραγωγής σε ένα κλάδο όπου τα περιθώρια κέρδους είναι χαμηλά. Είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν μέθοδοι που θα προσφέρουν στον παραγωγό μια νέα πηγή εσόδων, ενώ παράλληλα εξασφαλίζουν την ελαχιστοποίηση των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον.

Η αξιοποίηση των αποβλήτων που παράγονται είναι δύσκολη εξαιτίας του γεγονότος ότι τα υλικά αυτά είναι ευπαθή, αφού υπόκεινται σε μια σειρά χημικών, βιοχημικών και μικροβιολογικών μεταβολών που υποβαθμίζουν την ποιότητα των εν δυνάμει προϊόντων προστιθέμενες αξίας που μπορούν να παραχθούν. Θα πρέπει λοιπόν η αξιοποίησή τους να πραγματοποιείται άμεσα, κάτι που είναι επιτεύξιμο μονάχα στην περίπτωση μεγάλων εγκαταστάσεων με συνεχή παραγωγή. Επίσης, η βελτιστοποίηση των παραγόντων για κάθε διαδικασία και ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη είναι τομέας που θα πρέπει να ερευνηθεί περαιτέρω.

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων παραμένει ένα μεγάλο περιβαλλοντικό ζήτημα, κυρίως λόγω του πλούσιου περιεχομένου τους σε πολυφαινόλες οι οποίες παρουσιάζουν πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων τοξικότητας στους υδρόβιους μικροοργανισμούς. Από την άλλη πλευρά δρουν ως ισχυρές αντιοξειδωτικές ουσίες με ευεργετικές ιδιότητες στον ανθρώπινο οργανισμό. Ένα γενικό παράδειγμα αποτελεί εκείνο της ελαιοευρωπαϊίνης, που υπάρχει στα απόβλητα των ελαιοτριβείων, και οι μελέτες δείχνουν ότι αυτή η φαινολική ένωση έχει σημαντικές αντιφλεγμονώδεις, αντιμικροβιακές και αντιικές ιδιότητες. Η ικανότητά της να δρα ως βιοδραστική ένωση έχει επίσης τράβηξει την προσοχή των ερευνητών, στην αναζήτηση όλο και περισσότερο φυσικών προϊόντων προκαλώντας την βιομηχανία φαρμάκων, τροφίμων και καλλυντικών να εξετάσει το ενδεχόμενο αντικατάστασης συνθετικών αντιοξειδωτικών με αυτά που εξάγονται από φυσικές πηγές.

Η εκχύλιση φαινολικών ενώσεων όπως η ελαιοευρωπαϊνή επηρεάζεται από πολλές πειραματικές παραμέτρους ανάλογα με αυτές τις τεχνικές, όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και ο τύπος του διαλύτη. Τέλος, μελέτες που έχουν διεξαχθεί με στόχο τη λήψη αυτής της ένωσης, επιδιώκουν τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας καθώς και την αναζήτηση για πράσινες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν μη τοξικούς διαλύτες και παρουσιάζουν χαμηλό κόστος.

Παρακολουθώντας λοιπόν τις μέχρι σήμερα εξελίξεις πάνω στο συγκεκριμένο πρόβλημα μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η συνεργασία των εκπαιδευτικών ιδρυμάτων με την βιομηχανία είναι πλέον απαίτηση για την εξέλιξη και βελτιστοποίηση των μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων.
- Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να τεθεί ως έναρξη μιας εξαιρετικά κερδοφόρας επένδυσης στην χώρα μας.
- Η Ευρωπαϊκή Ένωση πρέπει να συνεχίσει τα προγράμματα χρηματοδότησης για την διαχείριση των αποβλήτων και για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών
- Αντιοξειδωτικά όπως η ελαιοευρωπαϊνή και η υδροξυτυροσόλη επειδή βρίσκονται σε ελάχιστες ποσότητες και η απομόνωσή τους καθίσταται ανοικονομική με τα σημερινά δεδομένα, πιθανότατα στο μέλλον να μπορούν να απομονωθούν ευκολότερα και πιο οικονομικά μέσω της βελτιστοποίησης των μεθόδων παραλαβής.

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1

1. Alexandratos, N.; Bruinsma, J. World Agriculture towards 2030/2050: The 2012 Revision; ESA Working Paper;
2. FAO. The Future of Food and Agriculture—Trends and Challenges; FAO: Rome, Italy, 2017.
3. Consejería de Agricultura y Pesca, J.D.A. Evaluación de la Producción y Usos de los Subproductos de las Agroindustrias del Olivar en Andalucía; Junta de Andalucía: Sevilla, Spain, 2015.
4. Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48 (10), 1532-1552).
5. Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48 (10), 1532-1552.
6. Ramona Abbattista 1 , Giovanni Ventura 1 , Cosima Damiana Calvano 2,3,* , Tommaso R. I. Cataldi 1,2 and Ilario Losito 1,2,* Bioactive Compounds in Waste By-Products from Olive Oil Production: Applications and Structural Characterization by Mass Spectrometry Techniques, 2021
7. European Commission. Closing the loop—An EU action plan for the Circular Economy. In *COM/2015/0614 Final*; European Commission, Ed.; Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Brussels, Belgium, 2015.
8. Meyer, R. Bioeconomy Strategies: Contexts, Visions, Guiding Implementation Principles and Resulting Debates. *Sustainability* 2017, 9, 1031
9. Galanakis, C.M.; Kotsiou, K. Chapter 10—Recovery of bioactive compounds from olive mill waste. In *Olive Mill Waste*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2017; pp. 205–229.
10. Fernández-Bolaños, J.; Rodríguez, G.; Rodríguez, R.; Guillén, R.; Jiménez, A. Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste. *Grasas Aceites* 2006, 57, 95–106.
11. Galanakis, C.M.; Tsatalas, P.; Galanakis, I.M. Implementation of phenols recovered from olive mill wastewater as UV booster in cosmetics. *Ind. Crops Prod.* 2018, 111, 30–37.
12. FAOSTAT (2017). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QD/visualize> (τελευταία προσπέλαση: 07 Ιουνίου 2017)
13. PROSODOL (2011-2017). Olive Oil Production in the Mediterranean <http://www.prosodol.gr/?q=node/203> (τελευταία προσπέλαση: 07 Ιουνίου 2017).

14. PROSODOL (2013). Final Report - Covering the project activities from 1/1/2009 to 31/12/2012 http://www.prosodol.gr/sites/prosodol.gr/files/Final%20Report%20PROSODOL_web%20.pdf (τελευταία προσπέλαση: 07 Ιουνίου 2017)
15. Υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης: www.minagric.gr

Κεφάλαιο 2

1. Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Characterization of olive processing waste. *Waste Management Series*, 23-64.
2. Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48 (10), 1532-1552).
3. Foteinopoulos Ioannis, Darakas Efthymios: OLIVE MILL WASTE MANAGEMENT-THE CASE OF MESSEZIA AREA (2018) 27: 15-28
4. Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández Bolanos, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99(13), 5261-5269.
5. Sierra J., Marti E., Montseratt G., Cruanas & Garau M.A (2001). Characterization and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of the Total Environment* 279:207-214
6. ΥΠΑΑΤ (2017). Στατιστικά Δεδομένα – Χρονολογικές Σειρές. Εξέλιξη καλλιέργειας ελαιοποιήσιμης ελιάς. http://www.minagric.gr/greek/agro_pol/ladi.htm (τελευταία προσπέλαση: 29 Μαΐου 2017).
7. Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9), 1475-1485.
8. Paraskevas, P.A. (2013). Olive mill wastewater management in Greece: Perspectives in the light of the new Greek legislation. In: *Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology Athens, Greece* (pp. 5-7).
9. Duarte, J. C., Pires, S., Paixão, S. M., & Sàágua, M. C. (2011). New approaches to olive mill wastes bioremediation. *Olive Oil and Health*, 289-308.
10. Georgacakis, D., & Dalis, D. (1993). Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. *Bioresource technology*, 46(3), 221-226.

11. Rozzi, A., & Malpei, F. (1996). Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 135-144.
12. Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environment international*, 31(2), 289-295
13. Araújo, M., Pimentel, F.B., Alves, R.C., & Oliveira, M. B. P. (2015). Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), 200-211
14. Hamdi, M., 1992. Toxicity and Biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 37 (2), 155 – 163.
15. Obied, H. K., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., & Robards, K. (2007). Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. *Food and Chemical Toxicology*, 45(7), 1238-1248
16. Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marcialis, M.A., & Cristinzio, G. (1995). Antibacterial polyphenols from olive oil mill waste waters. *Journal of Applied Microbiology*, 79(4), 393-398
17. Alu'datt, M.H., Alli, I., Ereifej, K., Alhamad, M., Al-Tawaha, A.R., & Rababah, T. (2010). Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. *Food Chemistry*, 123(1), 117-122.
18. Amro, B., Aburjai, T., & Al-Khalil, S. (2002). Antioxidative and radical scavenging effects of olive cake extract. *Fitoterapia*, 73(6), 456-461.

Κεφάλαιο 3

1. Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Characterization of olive processing waste. *Waste Management Series*, 23-64.
2. Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48 (10), 1532-1552).
3. Markin D et al. Mycoses. In vitro antimicrobial activity of olive leaves. 2003, EMA/HMPC/430506/2009 on Herbal Medicinal Products (HMPC) Committee Assessment report on *Olea europaea L., folium*. 22 November 2011
4. Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & FernándezBolanos, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99(13), 5261-5269.

5. Sierra J., Marti E., Montseratt G., Cruanas & Garau M.A (2001). Characterization and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of the Total Environment* 279:207-214
6. ΥΠΑΑΤ (2017). Στατιστικά Δεδομένα – Χρονολογικές Σειρές. Εξέλιξη καλλιέργειας ελαιοποιήσιμης ελιάς. http://www.minagric.gr/greek/agro_pol/ladi.htm (τελευταία προσπέλαση: 29 Μαΐου 2017).
7. Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9), 1475-1485.
8. Paraskevas, P.A. (2013). Olive mill wastewater management in Greece: Perspectives in the light of the new Greek legislation. In: *Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology Athens, Greece* (pp. 5-7).
9. Duarte, J. C., Pires, S., Paixão, S. M., & Sàágua, M. C. (2011). New approaches to olive mill wastes bioremediation. *Olive Oil and Health*, 289-308.
10. Georgacakis, D., & Dalis, D. (1993). Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. *Bioresource technology*, 46(3), 221-226.
11. Rozzi, A., & Malpei, F. (1996). Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), 135-144.
12. Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environment international*, 31(2), 289-295
13. Araújo, M., Pimentel, F.B., Alves, R.C., & Oliveira, M. B. P. (2015). Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), 200-211
14. Hamdi, M., 1992. Toxicity and Biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 37 (2), 155 – 163.
15. Obied, H. K., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., & Robards, K. (2007). Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. *Food and Chemical Toxicology*, 45(7), 1238-1248
16. Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marcialis, M.A., & Cristinzio, G. (1995). Antibacterial polyphenols from olive oil mill waste waters. *Journal of Applied Microbiology*, 79(4), 393-398

17. Alu'datt, M.H., Alli, I., Ereifej, K., Alhamad, M., Al-Tawaha, A.R., & Rababah, T. (2010). Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. *Food Chemistry*, 123(1), 117-122.
18. Amro, B., Aburjai, T., & Al-Khalil, S. (2002). Antioxidative and radical scavenging effects of olive cake extract. *Fitoterapia*, 73(6), 456-461.
19. Deborah Murowaniecki Otero^{1*} , Fernanda Moreira Oliveira² , Alexandre Lorini² , Bruna da Fonseca Antunes³ , Raquel Moreira Oliveira³ , Rui Carlos Zambiasi. *Oleuropein: Methods for extraction, purifying and applying*. 2021

Κεφάλαιο 4

1. Luque de Castro, M. D., Garcia-Ayuso, L.E., 1998. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. *Anal. Chim. Acta*, 369, 1–10
2. Mc Cabe W.L., Smith J.C. and Harriot P. (2001). Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής, μετ. Σ. Πολυματίδου, Εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σελ. 887-930
3. Μπάμπουλη Αρίανα, Διπλωματική εργασία με τίτλο: Επίδραση μεθόδων εκχύλισης στην αντιοξειδωτική δράση εκχυλισμάτων φύλλων Μαστίχας από τη Χίο, Αθήνα 2014
4. T.J. Mason, L. Paniwnyk, J.P. Lorimer. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) \$253-\$260
5. Yateem H, Afaneh I & Al-Rimawi F (2014) Optimum conditions for oleuropein extraction from olive leaves. *International Journal of Applied Science and Technology*, 4:153-157.
6. Cho WY, Kim DH, Lee HJ, Yeon SJ & Lee CH (2020) Journal of Food Quality Evaluation of Effect of Extraction Solvent on Selected Properties of Olive Leaf Extract. *Journal of Food Quality*, 2020: 3013649.
7. Melecchi MIS, Caramão EB, Nascimento Filho I, Abad FC, Zini PP & Martinez MM (2002) Chemical Composition of Hibiscus tiliaceus L. flowers: A Study of Extraction Methods. *Journal of separation Science*, 25:86-90.
8. Coppa C, Rosim E, Oliveira F, Rodrigues C & Gonçalves B (2017) Extraction of oleuropein from olive leaves using a hydroalcoholic solvent. *Brazilian Journal of Food Technology*, 20:89-93.
9. A.R. Celma, F. Cuadros. Energy and exergy analyses of OMW solar drying process. *Renewable Energy* 34 (2009) 660–666

10. Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Manuel Dominguez, J., Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M. J., Carlos Parajo, J., 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem* 72(2), 145-171.
11. Ekechukwu, O.V., 1987 Experimental studies of integral-type natural-circulation solar-energy tropical crop dryers. Ph.D. thesis. Cranfield Institute of Technology, UK
12. Ames, B. N., (1983). Dietary carcinogens and anticarcinogens. Oxygen radicals and degenerative diseases. *Science* 221(4617), 1256-1263.
13. Perussello, C.A., Zhang, Z., Marzocchella, A. and Tiwari, B.K., 2017, Valorization of Apple Pomace by Extraction of Valuable Compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16:5, Pages 776-796
14. Dhyani, P., Bahukhandi, A., Rawat, S. et al., 2018, Diversity of bioactive compounds and antioxidant activity in Delicious group of apple in Western Himalaya, *Journal of Food Science and Technology*, 55, Pages 2587–2599
15. Toma M, Vinatoru M, Paniwnyk L & Mason J (2001) Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8:137-142.
16. Chung H, Ji X, Canning C, Sun S & Zhou K (2010) Comparison of different strategies for soybean antioxidant extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58:4508-4512.
17. Lama-Muñoz A, Contreras MDM, Espínola F, Moya M, Romero I & Castro E (2019) Optimization of Oleuropein and Luteolin7-O-Glucoside Extraction from Olive Leaves by Ultrasound-Assisted Technology. *Energies*, 12:2486.
18. Caputi, Lorenzo & Aprea, Eugenio, 2011, Use of Terpenoids as Natural Flavouring Compounds in Food Industry, *Recent patents on food, nutrition & agriculture*. 3. 9-16
19. Julie Chong, Anne Poutaraud, Philippe Hugueney, 2009, Metabolism and roles of stilbenes in plants, *Plant Science*, Volume 177, Issue 3, Pages 143-155
20. Japón-Luján R, Luque-Rodríguez M & De Castro L (2006) Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropeína and related biophenols from olive leaves. *Journal of Chromatographic A*, 1108:76-82
21. Taylor T (1996) *Supercritical fluid extraction*. New York, John Wiley & Sons Inc. 182p
22. Luque De Castro D (2004) *Supercritical fluid technology for drug product development*. New York, Marcel Dekker. 632p

23. Irene Esparza, Nerea Jiménez-Moreno, Fernando Bimbela, Carmen Ancín-Azpilicueta, Luis M. Gandía, 2020, Fruit and vegetable waste management: Conventional and emerging approaches, *Journal of Environmental Management* 265 110510
24. Zun Qiu W, Gui Zhou Y, Qing Ping Z, You Jun J, Kai Yu T, Hua Ping C & Qian Ming H (2015) Purification, dynamic changes and antioxidant activities of oleuropein in olive (*Olea europaea* L.) leaves. *Journal of Food Biochemistry*, 39:566-574.
25. Xynos N, Papaefstathiou G, Gikas E, Argyropoulou A, Aligiannis N & Skaltsounis L (2014) Design optimization study of the extraction of olive leaves performed with pressurized liquid extraction using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, 122:323-330.
26. Dang J, Nie X & Liang L (2010) Purification of oleuropein by sephadex LH-20 column. *Journal of Chinese medicinal material*, 33:119-121.
27. Li C, Zheng Y, Wang X, Feng S & Di D (2011) Simultaneous separation and purification of flavonoids and oleuropein from *Olea europaea* L. (olive) leaves using macroporous resin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91:2826-34
28. Khemakhem I, Gargouri D, Dhouib A, Ayadi A & Bouaziz M (2017) Oleuropein rich extract from olive leaves by combining microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 172:310-317.
29. Barbara Łata, Aleksandra Trampczynska, Justyna Paczesna, 2009, Cultivar variation in apple peel and whole fruit phenolic composition, *Scientia Horticulturae*, Volume 121, Issue 2
30. Pinelo M., Sineiro, J. and Núñez, M. J., (2006). Mass transfer during continuous solidliquid extraction of antioxidants from grape byproducts. *J. Food Eng.* 77(1), 57-63

Κεφάλαιο 5

1. Lama-Muñoz A, Contreras MDM, Espínola F, Moya M, Romero I & Castro E (2019) Optimization of Oleuropein and Luteolin7-O-Glucoside Extraction from Olive Leaves by UltrasoundAssisted Technology. *Energies*, 12:2486.
2. Melecchi MIS, Caramão EB, Nascimento Filho I, Abad FC, Zini PP & Martinez MM (2002) Chemical Composition of *Hibiscus tiliaceus* L. flowers: A Study of Extraction Methods. *Journal of separation Science*, 25:86-90.

3. Coppa C, Rosim E, Oliveira F, Rodrigues C & Gonçalves B (2017) Extraction of oleuropein from olive leaves using a hydroalcoholic solvent. *Brazilian Journal of Food Technology*, 20:89-93.
4. A.R. Celma, F. Cuadros. Energy and exergy analyses of OMW solar drying process. *Renewable Energy* 34 (2009) 660–666
5. Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Manuel Dominguez, J., Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M. J., Carlos Parajo, J., 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem* 72(2), 145-171.
6. Ekechukwu, O.V., 1987 Experimental studies of integral-type natural-circulation solar-energy tropical crop dryers. Ph.D. thesis. Cranfield Institute of Technology, UK
7. Ames, B. N., (1983). Dietary carcinogens and anticarcinogens. Oxygen radicals and degenerative diseases. *Science* 221(4617), 1256-1263.
8. Perussello, C.A., Zhang, Z., Marzocchella, A. and Tiwari, B.K., 2017, Valorization of Apple Pomace by Extraction of Valuable Compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16:5, Pages 776-796
9. Dhyan, P., Bahukhandi, A., Rawat, S. et al., 2018, Diversity of bioactive compounds and antioxidant activity in Delicious group of apple in Western Himalaya, *Journal of Food Science and Technology*, 55, Pages 2587–2599
10. Toma M, Vinatoru M, Paniwnyk L & Mason J (2001) Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8:137-142.
11. Chung H, Ji X, Canning C, Sun S & Zhou K (2010) Comparison of different strategies for soybean antioxidant extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58:4508-4512.
12. Lama-Muñoz A, Contreras MDM, Espínola F, Moya M, Romero I & Castro E (2019) Optimization of Oleuropein and Luteolin 7-O-Glucoside Extraction from Olive Leaves by Ultrasound Assisted Technology. *Energies*, 12:2486

Κεφάλαιο 6

1. Kyriakopoulou, Konstantina: *Design of green extraction processes for the recovery of bioactive extracts from plants and byproducts of the agro-food industry: evaluation of their environmental impact through Life Cycle Assessment*. 2016