ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑΣ
Π.Μ.Σ. ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»







ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ»



Σιαμανδούρα Παρασκευή
(Α.Μ. 24203)

Τριμελής Επιτροπή:
Κυριακού Αδαμαντίνη
Λαζαρίδη Κάτια
Αμπελιώτης Κων/νος

Αθήνα
Μάιος 2007

Στην οικογένειά μου

Στον σύζυγό μου

και τα δίδυμα που περιμένω..!

ΤΟ ΣΥΝΑΞΑΡΙ ΤΗΣ ΑΓΙΑΣ ΕΛΙΑΣ

Γλαυκό, ασημένιο φύλλωμα, σιωπή λειτουργική
στον ιερό που βούλιαξε στο σύθαμπο Ελαιώνα
πετάει μια κίχλα, ακούγεται τρεμόσβυστη φωνή
δέηση στο τέμπλο σου Ελιά, Αγία παρθένα, εικόνα.
...
Στον Κολωνό τ' αηδόνια σου κι η Σοφοκλεία Θυμέλη
Ελιά, σεβάσμια, ιερή με τον στυφό καρπό
ο Ναζωραίος στον ίσκιο σου, κ' οι ρεμβασμοί του Αγγέλοι
π' ανάβουν τα καντήλια σου με τον Εσπερινό.

Χρυσοκαντήλια οι κλώνοι σου στον σταλαγμό του Ήλιου
σβώλοι χρυσοί ωριμάζουνε το λάδι και το φως
Αγία παρθένα, εικόνισμα, γραφή του Ευαγγελίου
στο σκήνωμα σου η άβυσσο συγκλίνει κι ο Ουρανός...

Κριναίος Παύλος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών και αποδείχθηκε μια μεγάλη πρόκληση στο σύνολό της. Το σίγουρο είναι ότι δεν θα τα είχα καταφέρει χωρίς την πολύτιμη βοήθεια κάποιων ανθρώπων.

Πρώτα από όλα οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα της εργασίας μου, λέκτορα Κυριακού Αδαμαντίνη, μικροβιολόγο - βακτηριολόγο με έμφαση στις Βιοτεχνολογικές Εφαρμογές για το πολύ ενδιαφέρον θέμα που μου πρότεινε, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της πάνω σε ειδικά θέματα που προέκυπταν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης, ιδιαίτερα κατά το χρόνο διεξαγωγής του πειραματικού μέρους.

Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, επίκουρο καθηγήτρια Λαζαρίδη Κωσταντίας-Αικατερίνης, της οποίας το γνωστικό αντικείμενο αποτελεί η Διαχείριση και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και τον επίκουρο καθηγητή Αμπελιώτη Κωνσταντίνο, με γνωστικό αντικείμενο τη Διαχείριση Περιβάλλοντος και τα Υπολογιστικά Συστήματα Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας, για την προθυμία τους να απαντήσουν στις τυχόν απορίες μου και να βοηθήσουν, στον βαθμό που μπορούσαν.

Ακόμη, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους ανθρώπους που εργάζονται στους χώρους του μικροβιολογικού εργαστηρίου, για την μεγάλη βοήθειά τους, την εξυπηρέτησή τους και την υπομονή τους κατά την εργασία μου στους ανωτέρω χώρους. Ειδικά οφείλω να αναφέρω την πολύτιμη βοήθεια της Κώτσου Μαρίας στον σχεδιασμό του πειραματικού μέρους, σε όλα τα στάδια της πειραματικής μελέτης και στην στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ευχαριστώ ειδικά και την Μήτσου Εύη, διοικητικό στέλεχος του μικροβιολογικού και την Λιανέα Γιώτα, παρασκευάστρια, γιατί ποτέ δεν μου αρνήθηκαν την πολύτιμη βοήθειά τους και το χαμόγελό τους κατά την διάρκεια της εργασίας μου.

Πολλές ευχαριστίες οφείλω και στο προσωπικό του εργαστηρίου Χημείας και Βιοχημείας, για την πολύτιμη βοήθεία τους πάνω σε σχετικά θέματα και προβλήματα που προέκυψαν και για την παραχώρηση του σχετικού εργαστηριακού χώρου για την εκπόνηση μέρους των πειραμάτων μου.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την μεταπτυχιακό απόφοιτο Δέρβα Βικτωρία, για τη πολύτιμη βοήθεια και συνεργασία της σε μέρος του πειράματός μου, αλλά και για την φιλική ατμόσφαιρα και ευχάριστη παρέα της, τις δεδομένες ώρες των εργαστηριακών πειραμάτων.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, στους φίλους μου και στον σύζυγό μου για την υπομονή και κατανόηση που έδειξαν όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα, καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή τους, ηθική και

υλική, που δείχνουν στην παρελθούσα και μελλοντική πορεία μου, ως άνθρωπος και ως επιστήμων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ελαιόκαρπος χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες, ιδιαίτερα από τους λαούς της Μεσογείου, ως τροφή και η επεξεργασία του είναι ένας από τους σημαντικότερους αγροτοβιομηχανικούς τομείς στις παραμεσόγειες χώρες. Γνωρίζει μεγάλη εξάπλωση ως βασικό στοιχείο της διατροφής του ανθρώπου, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, καθώς η βιολογική αξία του είναι αυξημένη σε σύγκριση με άλλα είδη διατροφής, λόγω των περιεχομένων πολυφαινολικών ενώσεων.

Όμως για την κατανάλωση του ελαιοκάρπου είναι απαραίτητη η επεξεργασία, καθώς κατά τη συλλογή του περιέχει μεγάλο ποσοστό της ουσίας ελευρωπαΐνη που είναι πικρή, άρα ακατάλληλη για ανθρώπινη κατανάλωση. Η εκπίκρανση μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Οι συνηθέστεροι είναι η εκπίκρανση με άλμη, χονδρό αλάτι και με την χρήση αλκάλεως.

Η Ισπανική μέθοδος επεξεργασίας των ελιών συνίσταται στην αρχική εκπικρανσή τους με την χρήση διαλύματος αλκάλεως και εν συνεχεία τοποθέτησή τους σε άλμη για την πραγματοποίηση οξυγαλακτικής ζύμωσης, για την επίτευξη των επιθυμητών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και την δυνατότητα συντήρησής τους για κάποιο χρονικό διάστημα, χωρίς περαιτέρω παρέμβαση.

Όμως, η δεδομένη επεξεργασία δημιουργεί πλήθος υγρών αποβλήτων που συνιστούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς παρουσιάζουν πολύ υψηλό οργανικό φορτίο και υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων, οι οποίες είναι ιδιαίτερα τοξικές και δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες. Η συνήθης πρακτική που εφαρμόζεται στην Ελλάδα είναι η απευθείας απόρριψη τους σε υδάτινους αποδέκτες, χωρίς καμιά επεξεργασία.

Για την παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ελιών και υγρών αποβλήτων από τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ροβιών Ευβοίας. Αρχικά μελετήθηκε η πορεία, μικροβιολογικά και φυσικοχημικά, της οξυγαλακτικής ζύμωσης σε δείγματα που εκπικράνθηκαν με διάλυμα NaOH και διάλυμα KOH και σε δείγματα που τοποθετήθηκαν απευθείας σε άλμη. Στην συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα βιολογικής και χημικής αποικοδόμησης των παραγόμενων υγρών αποβλήτων από την διαδικασία χημικής εκπίκρανσης των ελιών, έτσι ώστε να καταστούν ένα περιβαλλοντικά αποδεκτό προϊόν. Για την βιολογική αποικοδόμηση χρησιμοποιήθηκε ειδικό στέλεχος του μύκητα *Aspergillus niger* από τη συλλογή του Εργαστηρίου Μικροβιολογίας, για τη μείωση του υψηλού οργανικού φορτίου, καθώς και των φαινολικών ενώσεων των αποβλήτων αυτών. Ακολούθησε χημική αποικοδόμηση με την μέθοδο Fenton ($H_2O_2 + Fe^{++}$) και καθίζηση του υπολειπόμενου οργανικού φορτίου με διάλυμα CaO.

Η μελέτη της ζύμωσης δειγμάτων ελιών χωρίς χημική εκπίκρανση ή με την χρήση διαλύματος KOH συνίσταται στην μείωση των παραγόμενων αποβλήτων εκπίκρανσης ή στην παραγωγή αποβλήτων ευκολότερα διαθέσιμων στο περιβάλλον, καθώς τα άλατα καλίου είναι χρήσιμα σαν εδαφοβελτιωτικό, εν αντιθέσει με τα άλατα νατρίου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης καταλήγουμε αρχικά ότι η απευθείας τοποθέτηση των ελιών σε άλμη οδηγεί σε αποδεκτό εμπορικά προϊόν, άρα η εκπίκρανση με χημικά διαλύματα δεν είναι αναγκαία, αν επιθυμούμε ένα «φιλικότερο περιβαλλοντικά» προϊόν. Επιπλέον φαίνεται ότι η ζύμωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η αρχική προσθήκη οξέων για την ταπείνωση του pH δεν φαίνεται να βοηθάει ιδιαίτερα την ζύμωση αλλά παραδόξως ούτε ιδιαίτερα και η προσθήκη αρχικού εμβολίου γαλακτικών βακτηρίων. Αν η ζύμωση ξεκινήσει από τις περιεχόμενες ζύμες φαίνεται ότι είναι δύσκολη η μετέπειτα εγκατάσταση και η ανάπτυξη των οξυγαλακτικών βακτηρίων, καθώς πιθανόν δρουν ανταγωνιστικά.

Από τα αποτελέσματα της αποικοδόμησης των υγρών αποβλήτων βλέπουμε ότι η βιολογική επεξεργασία μπορεί να μην επαρκής για την μείωση του περιεχομένου οργανικού φορτίου, ιδιαίτερα αν τα απόβλητα είναι παλαιά ή έχουν μείνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και την επίδραση του φωτός για κάποιο χρονικό διάστημα, καθώς αυτό δημιουργεί ενώσεις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες. Επιπλέον φαίνεται μια «προτίμηση» του μύκητα στα απόβλητα με NaOH, προσφέροντας μικρότερες αποδόσεις στα απόβλητα με KOH. Κατά τη βιολογική επεξεργασία η μείωση του περιεχομένου οργανικού φορτίου ήταν περίπου 35%, ενώ των περιεχομένων ολικών φαινολών σχεδόν μηδενικές. Η διαδικασία Fenton και η καθίζηση με διάλυμα CaO οδήγησαν σε επιπλέον μείωση του οργανικού φορτίου κατά 60% και των περιεχόμενων φαινολών κατά 78% περίπου, με σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των αραιώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Όμως τελικά τα παραγόμενα προϊόντα δεν πληρούσαν το νομικά θεσμοθετημένο όριο (COD=1000mgO_2/l) για να μπορούν να διατεθούν ασφαλώς στο περιβάλλον ή σε ένα βιολογικό καθαρισμό, γεγονός το οποίο χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

ABSTRACT

Table olives are a traditional Mediterranean product with very important economical role in the agro-industrial sector and one of the most valuable components of the human diet. They are well-known sources of phenolic compounds with important biological properties.

Man cannot eat raw table olives, as they contain a bitter phenolic substance: oleuropein. Debittering can occur with many ways using brine, salt or NaOH solution. One of the most commonly used is the Spanish method. The olives remain for a few hours in a NaOH solution and then they are placed in brine. The final product is desirable for consumption and sufficient for self-preservation.

However, table olive processing wastewater, constitutes a major environmental problem, due to its high organic and polyphenol content, the latter being toxic to water and soil ecosystems. The usual practice in Greece is to directly dispose this type of wastewater into aquatic systems, without any pretreatment.

In this study, olives and olive processing wastewater samples were obtained from Rovies' Agricultural Cooperation, in South Evia, Greece. First, the evolution of the microbiological and physiochemical characteristics of (a) olives debittered with NaOH solution and (b) KOH solution and of (c) olives set in brine without chemical debittering, during the lactic fermentation was studied. Then, we study the biological and chemical degradation of table olives wastewaters. A selected strain of the fungus *Aspergillus niger* was used for the biological treatment of this type of wastewater. This was followed by chemical degradation using the Fenton reagent (H_2O_2 + Fe^{++}), following by coagulation with CaO solution.

The olives samples debittered with KOH or without chemical debittering were examined in order to investigate the possibility to minimize wastewater production and toxicity during green olives processing Potassium salts are considered to be soil improvers, in contrast to sodium salts.

Fermentation results show that olives without chemical debittering are a commercially acceptable product. Also, the lactic fermentation of olives can be affected by many factors. Results showed that initial acid addition in brine and inoculation with *Lactobacillus* spp. did not imrove the fermentation. In addition, yeasts seem to compete with lactobacilli during the fermentation.

After biological treatment with *A. niger*, the organic content (COD) of the debittering wastewater was reduced by 35%, which was not considered satisfactory for this type of

wastewater. Moreover, the efficiency of the phenolic compounds removal was practically null. Also, *A. niger* seemed to degrade better the NaOH‘s wastewater than the KOH‘s one and the type of wastewater affected the degradation process. If wastewater is old, or it has been stored in room temperature and sunlight, phenolic compounds become very recalcitrant to biological degradation. Fenton reagent and coagulation with CaO solution reduced the organic content (COD) by 60% and phenolic compounds by 78%, after biological degradation. The treated wastewater was not environmentally acceptable as the COD value was higher than 1000mgO_2/l, which is the Greek legal limit for acceptance in municipal and industrial sewage treatment plants.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ελιά καλλιεργείται εδώ και αιώνες στις παραμεσόγειες χώρες και επεξεργασία της αποτελεί βασική οικονομική δραστηριότητα για τις χώρες αυτές, λόγω της σπουδαιότητας του παραγόμενου ελαιολάδου και των βρώσιμων ελιών. Και τα δύο προϊόντα της ελιάς χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην ανθρώπινη διατροφή, λόγω της ευκολίας χρήσης τους και της υψηλής βιολογικής αξίας που έχουν. Ιδιαίτερη σημασία τα τελευταία χρόνια δίνεται στα περιεχόμενα πολυφαινολικά συστατικά των ελιών και του ελαιολάδου, με αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσής τους, όχι μόνο στις χώρες της Μεσογείου, που ήδη αποτελούν μέρος της διατροφής τους, αλλά και στον υπόλοιπο κόσμο.

Όμως η επεξεργασία των ελιών για την παραγωγή του ελαιολάδου και των διαφόρων τύπων βρώσιμων ελιών, δημιουργεί, όπως κάθε βιομηχανική παραγωγή προϊόντων, πλήθος αποβλήτων, που συνήθως δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα είτε με τον όγκο τους, είτε με τον τύπο τους. Ειδικά, σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στην παραγωγή του ελαιολάδου και των βρώσιμων ελιών αποτελούν τα υγρά απόβλητα που περιέχουν πλήθος συστατικών, ιδιαίτερα φαινολικών, που αποικοδομούνται δύσκολα.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παραγωγής βρώσιμων ελιών, ανάλογα με την ποικιλία των ελιών και τον τόπο παραγωγής. Όλες οι μέθοδοι δεν παράγουν την ίδια ποσότητα αποβλήτων, αλλά είναι σημαντική η γνώση σχετικά με πιθανές μεθόδους επεξεργασίας των, καθώς κάθε τι που περνάει σε βιομηχανική βάση δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης.

Στην Ελλάδα η Ισπανική μέθοδος επεξεργασίας πράσινων ελιών αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες βιομηχανικά μεθόδους παραγωγής βρώσιμων ελιών. Αποτελείται από ένα αρχικό στάδιο εκπίκρανσης των ελιών με αλκαλικό διάλυμα καυστικού νατρίου και εν συνεχεία η ελιές ξεπλένονται, τοποθετούνται σε διαλύματα άλμης για την περαιτέρω ζύμωσής τους με οξυγαλακτικά βακτήρια και συσκευάζονται. Η ζύμωση δημιουργεί ένα τελικό προϊόν με συγκεκριμένα οργανοληπτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα συντήρησης του χωρίς επιπλέον επεξεργασία.

Όμως, η Ισπανική μέθοδος παραγωγής πράσινων ελιών δημιουργεί έναν όγκο υγρών αποβλήτων που παράγονται από το στάδιο εκπίκρανσης και από τις χρησιμοποιούμενες άλμες. Το στάδιο εκπίκρανσης δημιουργεί υγρά απόβλητα με πολύ υψηλό pH, υψηλό οργανικό φορτίο και μεγάλη περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά. Από την άλλη μεριά, οι απορριπτόμενες άλμες περιέχουν μεγάλο ποσοστό αλάτων, άρα και υψηλό οργανικό φορτίο, όμως συχνά δεν αποτελούν ιδιαίτερο πρόβλημα αφού είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή τους.

Τα υγρά απόβλητα από τις συγκεκριμένες βιομηχανικές μονάδες αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου τους, δεν μπορούν να γίνουν αποδεκτά σε αποχετευτικό δίκτυο ή βιολογικό καθαρισμό. Κατά συνέπεια, η συνηθέστερη πρακτική που ακολουθείται στην Ελλάδα είναι η απόρριψή τους στο γύρω περιβάλλον ως έχουν. Αυτό δημιουργεί πλήθος περιβαλλοντικών και αισθητικών προβλημάτων ρυπαίνοντας τους υδάτινους πόρους, υπέργειους και υπόγειους.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μείωση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων των ελιών, όμως δεν χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία, είτε γιατί έχουν μεγάλο κόστος, είτε γιατί βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο. Και μην ξεχνάμε άλλωστε την συνήθη πρακτική στον ελλαδικό χώρο της «εύκολης λύσης» και την δυσκολία αλλαγής νοοτροπίας και βιομηχανικής πρακτικής. Όμως, τα τελευταία χρόνια, λόγω της ολοένα αυξανόμενης περιβαλλοντικής ανησυχίας των κατοίκων των γύρω από βιομηχανικές μονάδες περιοχών και της αυστηρότερης νομοθεσίας που επιβάλλεται, είτε κρατική, είτε κοινοτική, γίνεται επιτακτική η εγκατάσταση μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων στις βιομηχανίες και βιοτεχνίες.

Σαφώς, όλες οι μέθοδοι μείωσης του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων πρέπει να έχουν ως βάση την αρχική ελαχιστοποίηση της ποσότητας των παραγόμενων υγρών. Δηλαδή, όταν εφαρμόζονται πρακτικές επαναχρησιμοποίησης ή μείωσης της παραγόμενων υγρών αποβλήτων, το τελικό αποτέλεσμα είναι καλύτερο και περιβαλλοντικά φιλικότερο. Επομένως, αν στην παραγωγή των βρώσιμων ελιών πετύχουμε να παράγουμε λιγότερη ποσότητα υγρών αποβλήτων, τότε και πιο εύκολα γινόμαστε σύμφωνοι με τα νομοθετικά πλαίσια και πιο γρήγορα μειώνονται οι τυχόν αντιδράσεις των πολιτών. «Η αρχή των πάντων πρέπει να είναι η πρόληψη και όχι η καταστολή».

Σκοπός της εργασίας μου ήταν η ολοκληρωμένη μελέτη της επεξεργασίας των βρώσιμων ελιών Ισπανικού τύπου, με στόχο τη μείωση των παραγόμενων υγρών αποβλήτων εκπίκρανσης και ή της επεξεργασία τους, ώστε να καταστούν περιβαλλοντικά φιλικότερα.

Αρχικά, μελετήθηκε η πορεία της οξυγαλακτικής ζύμωσης σε δείγματα με χημική εκπίκρανση και σε δείγματα με απευθείας τοποθέτησή τους σε διαλύματα άλμης με διάφορα χαρακτηριστικά, έχοντας ως στόχο την μελέτη της δυνατότητας παραγωγής παρόμοιων οργανοληπτικά προϊόντων, χωρίς το στάδιο χημικής εκπίκρανσης, το οποίο παράγει σημαντικό όγκο υγρών, δύσκολα αποικοδομήσιμων αποβλήτων. Επιπλέον έγινε μελέτη δειγμάτων που εκπικρίστικαν με καυστικό κάλιο αντί νάτριο, καθώς τα άλατα καλίου από τα συγκεκριμένα υγρά απόβλητα αποτελούν εδαφοβελτιωτικό, εν αντιθέσει με τα άλατα νατρίου που προκαλούν προβλήματα αλατοποιήσης του εδάφους.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα αποικοδόμησης των παραγόμενων αποβλήτων από το στάδιο εκπίκρανσης με καυστικό νάτριο και κάλιο, με βιολογικό και χημικό τρόπο, έτσι ώστε να γίνουν σύννομα των ορίων που θέτει η κρατική και κοινοτική νομοθεσία. Η βιολογική αποικοδόμηση συνίσταται στην χρησιμοποίηση στελέχους μύκητα, το οποίο έχει την δυνατότητα να μειώνει το περιεχόμενο οργανικό φορτίο των αποβλήτων και τα περιεχόμενα φαινολικά συστατικά. Μετά ακολούθησαν δύο στάδια χημικής αποικοδόμησης. Το πρώτο περιελάμβανε μείωση των περιεχόμενων φαινολών, άρα και οργανικού φορτίου, με την μέθοδο Fenton και το δεύτερο την τελική καθίζηση των υπολειπόμενων συστατικών με διάλυμα CaO. Η μέθοδος Fenton στηρίζεται στην χημική οξείδωση των ενώσεων με ενεργό οξυγόνο (H_2O_2), παρουσία καταλύτη, συνήθως ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{++}).

Αρχικά, υπάρχει μια βιβλιογραφική αναφορά σχετικά με τον καρπό της ελιάς. Αναφέρονται δηλαδή, στοιχεία για την βιολογική αξία του καρπού, οικονομικά στοιχεία για την παραγωγή και κατανάλωση στην Ελλάδα και τον υπόλοιπο κόσμο και αναλύεται η Ισπανική μέθοδος παραγωγής πράσινων ελιών. Επιπλέον γίνεται αναφορά στις μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των βρώσιμων ελιών, στα πλεονεκτήματά τους και τα μειονεκτήματά τους.

Ακολουθεί το πειραματικό μέρος, όπου αναφέρονται οι πρακτικές που ακολουθήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων και τα σχετικά αποτελέσματα. Τέλος εξάγονται κάποια πρώτα συμπεράσματα για το στάδιο της οξυγαλακτικής ζύμωσης και για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ 2

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 4

ABSTRACT 6

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 8

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 11

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ 16

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ 17

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1. ΠΕΡΙ ΕΛΙΑΣ 24

1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ 24

1.2. ΣΗΜΕΡΙΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ 25

1.3. ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΟΔΕΝΔΡΟΥ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ 26

1.4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ 28

1.5. ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ 29

1.5.1. Ελληνικές ποικιλίες ελιάς 30

1.5.2. Ξένες ποικιλίες ελιάς 31

1.6. ΤΥΠΟΙ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΩΝ ΕΛΙΩΝ 32

2. Η ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΣΤΗ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ 38

2.1. ΓΕΝΙΚΑ 38

2.2. ΑΛΛΑΓΕΣ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 38

2.3. ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΒΡΩΣΙΜΗΣ ΕΛΙΑΣ 40

2.3.1.Θρεπτική σύνθεση των πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου 40

2.3.2. Θρεπτική αξία των άμεσα συντηρημένων ελιών σε άλμη 41

2.3.3. Θρεπτική σύνθεση των ώριμων ελιών (ελιές μαυρισμένες με οξείδωση σε αλκαλικό περιβάλλον) 42

2.4. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ 43
2.4.1. Συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων στις επιτραπέζιες ελιές 43
2.4.2. Συγκέντρωση αμινοξέων στις πρωτεΐνες των επιτραπέζιων ελιών 46
2.4.3. Συγκέντρωση λιπαρών στις επιτραπέζιες ελιές 47
2.4.4. Συγκέντρωση υδατανθράκων στις επιτραπέζιες ελιές 47
2.4.5. Συγκέντρωση φυτικών ινών στις επιτραπέζιες ελιές 48
2.4.6. Περιεκτικότητα βιταμινών στις επιτραπέζιες ελιές 48
2.4.7. Περιεκτικότητα πολυφαινολών στις επιτραπέζιες ελιές 49

3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ 52
3.1. ΓΕΝΙΚΑ 52
3.2. ΙΣΠΑΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΕΛΙΩΝ ΜΕ ΖΥΜΩΣΗ 54
3.2.1. Συγκομιδή των ελιών 55
3.2.2. Εκπίκρανση με καυστικά αλκάλια 55
3.2.3. Έκπλυση των καρπών 56
3.2.4. Οξυγαλακτική ζύμωση 57
3.2.5. Αποθήκευση των ζυμούμενων ελιών 62
3.2.6. Διαλογή – Ταξινόμηση – Εκπυρήνωση και γέμισμα των ελιών 62
3.2.7. Τελική συσκευασία 63

4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΤΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΗΝ Ε.Ε. 65
4.1. ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ 65
4.2. ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΑΓΟΡΑ 71
4.3. ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ 74
4.3.1. Εθνικό καθεστώς 74
4.3.2. Κοινοτικό καθεστώς 75

5. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ 76
5.1. ΕΙΔΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ 76
5.2. ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΤΟΠΙΚΟ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ 80

5.3. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΠΕΡΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ 81
5.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΕΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΜΩΝ 85
5.5. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΜΥΚΗΤΑ *Aspergillus niger* 91

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ 95
6.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 95
6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ 98
6.2.1. Δειγματοληψία και διαχείριση δειγμάτων 98
6.2.2. Μικροβιολογικές αναλύσεις 98
6.2.3. Φυσικοχημικές αναλύσεις 101
Α. Μέθοδος μέτρησης συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων (pH) 101
Β. Προσδιορισμός ελεύθερης οξύτητας (FA) 101
Γ. Προσδιορισμός δεσμευμένης οξύτητας (CA) 102
Δ. Μέθοδος υπολογισμού των υδατοδιαλυτών σακχάρων 102
Ε. Μέθοδος υπολογισμού των υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών 103
6.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΥΓΡΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΕΛΙΩΝ (ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ) 104
6.3.1. Δειγματοληψία και διαχείριση δειγμάτων 104
6.3.2. Αερόβια αποικοδόμηση αποβλήτων με *Aspergillus niger.* 106
6.3.2.1. Παρασκευή εμβολίου 107
6.3.2.2. Φυσικοχημικές αναλύσεις 109
Α. Μέθοδος υπολογισμού του Ρυθμού Κατανάλωσης Διαλυμένου Οξυγόνου (Oxygen Consumption Rate) 109

Β. Μέθοδος μέτρησης συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων (pH) 110
Γ. Μέθοδος μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας 110
Δ. Μέθοδος υπολογισμού των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (T.S.S. ή Total Suspended Solids) 110
Ε. Μέθοδος υπολογισμού των Ολικών Πτητικών Στερεών (T.V.S.S. ή Total Volatile Suspended Solids) 111
Στ. Μέθοδος υπολογισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) 111
Ζ. Μέθοδος υπολογισμού των υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών 113
6.3.3. Χημική αποικοδόμηση των υγρών έκπλυσης των ελιών ισπανικού τύπου με την μέθοδο Fenton και καθίζηση με διάλυμα CaO. 114
6.4. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 117

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ 118
Α. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ 118
Α.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ 118
Α.1.1.Καταμέτρηση του pH 118
Α.1.2. Προσδιορισμός ελεύθερης (FA) και δεσμευμένης οξύτητας (CA) 121
Α.1.3. Προσδιορισμός ολικών περιεχομένων υδατοδιαλυτών σακχάρων 125
Α.1.4. Προσδιορισμός ολικών περιεχομένων υδατοδιαλυτών φαινολών 128
Α.2. Μικροβιολογικές Παράμετροι 131
Α.2.1. Καταμέτρηση ολικής μεσόφιλης χλωρίδας 131
Α.2.2. Καταμέτρηση ζυμών 134
Α.2.3. Καταμέτρηση εντεροβακτήριων (*Entrerobacteriacae*) 136
Α.2.4. Καταμέτρηση οξυγαλακτικών βακτηρίων (*Lactobacillus* spp.) 138

Β. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ 140
Β.1. ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΣΤΕΛΕΧΟΣ *Aspergillus niger* 140
Β.1.1.Συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων (pH) 141
Β.1.2. Ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (OCR) 143
Β.1.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα 145

Β.1.4. Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (SS) 146
Β.1.5. Ολικά Πτητικά Στερεά (VSS) 148
Β.1.6. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) 149
Β.1.7. Υδατοδιαλυτά Φαινολικά Συστατικά 153
Β.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΜΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ FENTON ΚΑΙ ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ CaO 156
Β.2.1.Καταμέτρηση του pH 156
Β.2.2. Εναπομείναντα ιόντα Fe^{++} 158
Β.2.3. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) 159
Β.2.4. Υδατοδιαλυτά Φαινολικά Συστατικά 162
Β.2.5. Σχηματιζόμενο ίζημα στην καθίζηση με διάλυμα CaO 165

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 167

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 170

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Σύνθεση (%w/w) των σημαντικότερων συστατικών της σάρκας του νωπού ελαιοκάρπου (πηγή: TDC Olive, 2005(a)). 28

Πίνακας 2.1. Σύνθεση των τριών κυριοτέρων ισπανικών ποικιλιών που επεξεργάζονται με την Ισπανική μέθοδο (σε 100g νωπού βάρους) 41

(πηγή: TDC Olive, 2005(a)).

Πίνακας 2.2. Σύνθεση της ποικιλίας Hojiblanca κατά την επεξεργασία απευθείας σε άλμη (σε 100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive, 2005(a)). 42

Πίνακας 2.3. Θρεπτική σύνθεση της ποικιλίας Hojiblanca που υποβάλλεται σε επεξεργασία για την παραγωγή τεχνητά μαύρων ελιών (σε 100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive, 2005(a)). 43

Πίνακας 2.4. Περιεχόμενο ανόργανων στοιχείων στις επιτραπέζιες ελιές Hojiblanca (mg/100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive, 2005(a)). 45

Πίνακας 2.5. Περιεκτικότητα αμινοξέων στην ποικιλία Hojiblanca (mg/100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive, 2005(a)). 46

Πίνακας 4.1. Καλλιεργούμενες εκτάσεις με ελαιόδενδρα στην Ελλάδα (πηγή ΕΣΥΕ). 65

Πίνακας 4.2. Μέσος όρος μηνιαίων αγορών των νοικοκυριών κατά μέγεθος (σε €) (πηγή ΕΣΥΕ – Έρευνα οικογενειακών Προϋπολογισμών 1998/99). 66

Πίνακας 4.3. Μέσος όρος μηνιαίων αγορών των νοικοκυριών κατά περιοχές (σε €) (πηγή ΕΣΥΕ – Έρευνα οικογενειακών Προϋπολογισμών 1998/99). 67

Πίνακας 4.4. Εγχώρια παραγωγή και κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών (1989/90-2001/02) (σε 1000 τόνους) (πηγή ΙΟΟC). 68

Πίνακας 4.5. Εισαγωγές και εξαγωγές ελιών στην Ελλάδα (σε 1000 τόνους) (πηγή FAO). 70

Πίνακας 5.1: Κύρια χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων από τις επιτραπέζιες ελιές (πηγή: TDC Olive, 2005(b),(c)). 79

Πίνακας 5.2: Κατανάλωση νερού ανά τόνο ελιών διαφορετικών επεξεργασιών και συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελιάς. Πηγή: Kopsidas (1992). 80

Πίνακας 5.3: Τεχνολογίες για την επεξεργασία, διάθεση και εκμετάλλευση των διαλυμάτων της άλμης και του NaOH (πηγή: TDC Olive, 2005(b)). 86

Πίνακας 6.1. Δείγματα ελιών που εξετάστηκαν 97

Πίνακας 6.2. Δείγματα υγρών έκπλυσης που εξετάστηκαν 97

Πίνακας 6.3. Δείγματα NaOH. 116

Πίνακας 6.4. Δείγματα KOH. 116

Πίνακας 7.1. Αρχικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μας. 141

Πίνακας 7.2. Χρόνος εμφάνισης ιόντων Fe^{++}, ανά δείγμα. 159

Πίνακας 8.1. Τελικές μειώσεις σε COD και ολικές φαινόλες των αποβλήτων καυστικού νατρίου και καλίου, κατά την αερόβια και χημική αποικοδόμηση τους. 169

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.1. Παραγωγή και κατανάλωση βρώσιμων ελιών στην Ελλάδα περιόδου 1989/90-2005/06 (σε 1000 τόνους), (πηγή: IOOC). 69

Διάγραμμα 4.2. Παραγωγή βρώσιμων ελιών στην Ελλάδα 2001-2004 (Τόνους) (πηγή: ΕΣΥΕ). 69

Διάγραμμα 4.3. Εισαγωγές και εξαγωγές επιτραπέζιων ελιών στον ελλαδικό χώρο (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC). 70

Διάγραμμα 4.4. Παγκόσμια εξέλιξη της παραγωγής, κατανάλωσης, εισαγωγών και εξαγωγών επιτραπέζιων ελιών (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC). 72

Διάγραμμα 4.5. Παραγωγή επιτραπέζιων ελιών στις κυριότερες χώρες 73

(πηγή: IOOC).

Διάγραμμα 4.6. Παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών 73

(πηγή: IOOC).

Διάγραμμα 4.7. Εξέλιξη της παραγωγής, κατανάλωσης, εισαγωγών και εξαγωγών επιτραπέζιων ελιών στην Ευρώπη (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC). 74

Διάγραμμα 7.1. Μεταβολή του pH - άλμης των ελιών που η εκπικρανσή τους έγινε με καυστικό κάλιο (Κμεσ) και καυστικό νάτριο (Σμεσ), κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους. 118

Διάγραμμα 7.2. Μεταβολή του pH - άλμης των ελιών που έχουν επεξεργαστεί οικολογικά, κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους. 119

Διάγραμμα 7.3. Μεταβολή του pH στο χυμό των ελιών που η εκπικρανσή τους έγινε με καυστικό κάλιο (ΚΟΛ) και καυστικό νάτριο (ΣΟΛ), κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους. 120

Διάγραμμα 7.4. Μεταβολή του pH στο χυμό των ελιών που έχουν επεξεργαστεί οικολογικά, κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους. 120

Διάγραμμα 7.5. Μεταβολή της ελεύθερης οξύτητας (FA) των δειγμάτων άλμης των ελιών. 121

Διάγραμμα 7.6. Μεταβολή της ελεύθερης οξύτητας (FA) των δειγμάτων χυμού των ελιών. 121

Διάγραμμα 7.7. Μεταβολή της δεσμευμένης οξύτητας (CA) των δειγμάτων άλμης των ελιών. 124

Διάγραμμα 7.8. Μεταβολή της δεσμευμένης οξύτητας (CA) των δειγμάτων χυμού των ελιών. 124

Διάγραμμα 7.9. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στην άλμη των ελιών. 125

Διάγραμμα 7.10. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στον χυμό των ελιών. 126

Διάγραμμα 7.11. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στην άλμη των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06. 127

Διάγραμμα 7.12. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στον χυμό των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06. 128

Διάγραμμα 7.13. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στην άλμη των ελιών. 129

Διάγραμμα 7.14. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στον χυμό των ελιών. 130

Διάγραμμα 7.15. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στην άλμη των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06. 130

Διάγραμμα 7.16. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στον χυμό των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06. 131

Διάγραμμα 7.17. Πορεία της Ολικής Μεσόφιλης Χλωρίδας στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120). 133

Διάγραμμα 7.18. Πορεία της Ολικής Μεσόφιλης Χλωρίδας στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.). 133

Διάγραμμα 7.19. Πορεία των Ζυμών στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120). 135

Διάγραμμα 7.20. Πορεία των Ζυμών στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.). 136

Διάγραμμα 7.21. Πορεία των Εντεροβακτηρίων στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120). 137

Διάγραμμα 7.22. Πορεία των Εντεροβακτηρίων στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.). 138

Διάγραμμα 7.23. Πορεία των Λακτοβακίλλων στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120). 139

Διάγραμμα 7.24. Πορεία των Λακτοβακίλλων στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.). 139

Διάγραμμα 7.25. Πορεία του pH στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 142

Διάγραμμα 7.26. Πορεία του pH στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 143

Διάγραμμα 7.27. Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (OCR) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 144

Διάγραμμα 7.28. Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (OCR) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 144

Διάγραμμα 7.29. Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 146

Διάγραμμα 7.30. Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 146

Διάγραμμα 7.31. Ολικά αιωρούμενα στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 147

Διάγραμμα 7.32. Ολικά αιωρούμενα στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 147

Διάγραμμα 7.33. Ολικά πτητικά στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 148

Διάγραμμα 7.34. Ολικά πτητικά στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 149

Διάγραμμα 7.35. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 150

Διάγραμμα 7.36. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 150

Διάγραμμα 7.37. Μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 151

Διάγραμμα 7.38. Μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 151

Διάγραμμα 7.39. Περιεχόμενα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 153

Διάγραμμα 7.40. Περιεχόμενα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 154

Διάγραμμα 7.41. Μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών (Phenols Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH. 155

Διάγραμμα 7.42. Μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών (Phenols Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH. 155

Διαγράμματα 7.43. Μεταβολή του pH με την διεργασία Fenton στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH, με χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων H_2O_2. 157

Διαγράμματα 7.44. Μεταβολή του pH με την διεργασία Fenton στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH, με χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων H_2O_2.. 158

Διάγραμμα 7.45. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ1, Σ2. 160

Διάγραμμα 7.46. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ3, Σ4. 161

Διάγραμμα 7.47. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ5, Σ6. 161

Διάγραμμα 7.48. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ1, Κ2. 161

Διάγραμμα 7.49. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ3, Κ4. 162

Διάγραμμα 7.50. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ5, Κ6. 162

Διάγραμμα 7.51. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ1, Σ2. 163

Διάγραμμα 7.52. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ3, Σ4. 164

Διάγραμμα 7.53. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ5, Σ6. 164

Διάγραμμα 7.54. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ1, Κ2. 164

Διάγραμμα 7.55. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ3, Κ4. 165

Διάγραμμα 7.56. Μεταβολή της μείωσης φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ5, Κ6. 165

Διάγραμμα 7.57. Ποσοστό σχηματιζόμενου ιζήματος μετά την προσθήκη διαλύματος CaO στις αραιώσεις Σ1-Σ6. 166

Διάγραμμα 7.58. Ποσοστό σχηματιζόμενου ιζήματος μετά την προσθήκη διαλύματος CaO στις αραιώσεις Κ1-Κ6. 166

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1. ΠΕΡΙ ΕΛΙΑΣ

1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η ελιά καλλιεργείται από τους αρχαίους χρόνους για τα πολύτιμα προϊόντα της, το ελαιόλαδο και τις βρώσιμες ελιές, που αποτελούν βασικά είδη της διατροφής του ανθρώπου.

Η καλλιέργεια της ελιάς είναι συγκεντρωμένη κυρίως στις παραμεσόγειες χώρες. Όμως εικάζεται ότι η καλλιέργεια της ξεκίνησε στο αρχαίο Ιράν και τη Μεσοποταμία 5000 χρόνια πριν. Από εκεί διαδόθηκε στη Συρία και την Παλαιστίνη και αργότερα και στις δύο πλευρές της Μεσογείου. Σύμφωνα με άλλες θεωρίες η καταγωγή της ελιάς τοποθετείται στην Αφρική και συγκεκριμένα την Αίγυπτο.

Το ελαιόδενδρο καλλιεργήθηκε στην αρχαία Αίγυπτο και το ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε σε θρησκευτικές τελετές. Οι Φοίνικες, που έκαναν εμπόριο με διάφορες πόλεις γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου, διέδωσαν την καλλιέργειά του και στην τότε Δύση. Έτσι, το ελαιόδενδρο έφτασε και στην Ελλάδα, όπου το ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε αρχικά, κυρίως, ως θεραπευτική ουσία και ως μέσο φωτισμού, ενώ υποστηρίζεται ότι οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν πρώτοι το ελαιόλαδο ως τροφή, χωρίς όμως συγκεκριμένες αναφορές. Το ελαιόλαδο και οι επιτραπέζιες ελιές εκτιμήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν από όλους τους αρχαίους πολιτισμούς γύρω από τη Μεσόγειο. Αργότερα, όταν ανακαλύφθηκε ο Νέος Κόσμος (Αμερική), οι αποικιοκράτες εισήγαγαν την άμπελο και την ελιά και στα νέα εδάφη. Εντούτοις, η καλλιέργεια των ελαιόδενδρων περιορίστηκε μόνο στη Χιλή, την Αργεντινή και την Καλιφόρνια, πιθανόν λόγω κλιματολογικών συνθηκών. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα άρχισε η καλλιέργεια στην Νότιο Αφρική και την Αυστραλία. Πρόσφατα άρχισε η καλλιέργεια ελαιόδενδρων και σε μερικές ανατολικές χώρες (Κίνα, Ιαπωνία), στις οποίες η καλλιέργεια ήταν άγνωστη μέχρι πριν μερικά χρόνια (Μπαλατσούρας , 1995, TDC Olive (a), IOOC).

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένες αναφορές για τη χρήση της ελιάς στην αρχαιότητα, ούτε για τον τρόπο κατανάλωσής της, παρά μόνο ευρήματα πυρήνων ελιάς σε προϊστορικές ανασκαφές. Είναι φανερό όμως ότι κάποια στιγμή ο άνθρωπος άρχισε να καταναλώνει τον καρπό της ελιάς. Πιθανόν οι πρώτες ελιές καταναλώθηκαν κατευθείαν από το δένδρο, όντας πλήρως ώριμες. Όμως, η συστηματική κατανάλωση της πρέπει να ξεκίνησε πολύ αργότερα. Ο καρπός της ελιάς είναι η μόνη δρυπή του φυτικού βασιλείου που είναι πικρή εκ φύσεως, λόγω παρουσίας της ουσίας ελευρωπαΐνη στους ιστούς της. Έτσι έπρεπε να αναπτυχθεί πρώτα μια υποτυπώδης τεχνολογία εκπίκρανσης. Αυτό επετεύχθη με την χρήση του αλατιού που έβρισκε ο

άνθρωπος σε αλυκές κοντά στην θάλασσα. Το αλάτι δρα ως αφυδατικός παράγοντας εκχυλίζοντας από τον καρπό της ελιάς αρκετά φυτικά υγρά που περιέχουν ελευρωπαΐνη. Αρκετά αργότερα ανακαλύφθηκε ο τρόπος εκπίκρανσης της ελιάς με την χρήση άλμης ή νερού, ενώ η εκπίκρανση με χρήση αλκάλεως είναι αρκετά μεταγενέστερης, όταν η παραγωγή βρώσιμων ελιών βιομηχανοποιήθηκε (Μπαλατσούρας, 1995)

1.2. ΣΗΜΕΡΙΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Τα δύο προϊόντα που λαμβάνονται από τον ελαιόκαρπο είναι το ελαιόλαδο και οι επιτραπέζιες ελιές. Το μεγαλύτερο μέρος των καρπών επεξεργάζεται για παραγωγή ελαιόλαδου. Στην Ισπανία το 80% της παραγωγής χρησιμοποιείται από τα ελαιοτριβεία, ενώ μόνο το 20% υποβάλλεται σε επεξεργασία για επιτραπέζιες ελιές.

Εντούτοις, υπάρχουν χώρες όπου η κατάσταση είναι αντίθετη, όπως στην Αργεντινή, όπου το μεγαλύτερο μέρος επεξεργάζεται για παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, ενώ το ελαιόλαδο είναι σχεδόν άγνωστο στην κουζίνα.

Η παραγωγή του ελαιολάδου και των επιτραπέζιων ελιών καθώς και ο αντίκτυπός τους στις οικονομίες ορισμένων χωρών είναι τόσο σημαντική, ώστε υπάρχει ένας διεθνής οργανισμός, το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (που συνδέεται με τα Ηνωμένα Έθνη), το οποίο είναι υπεύθυνο για τους εμπορικούς κανονισμούς, την προώθηση, τη βελτίωση στην έρευνα και τις αναλυτικές διαδικασίες, κλπ, τόσο του ελαιολάδου όσο και των επιτραπέζιων ελιών. Το ελαιόλαδο είναι ο χυμός του καρπού της ελιάς. Το εμπόριο του ελαιολάδου ήταν πολύ σημαντικό για τους Φοίνικες και τους Ρωμαίους, όπως έχουν επιβεβαιώσει τα πολυάριθμα αρχαιολογικά ευρήματα και τα βυθισμένα πλοία που βρέθηκαν γύρω από τη μεσόγειο. Χρησιμοποιήθηκε ως καλλυντικό, για φωτισμό, ως φάρμακο, αλλά η χρήση του ως τρόφιμο έχει υπερνικήσει οποιαδήποτε άλλη χρήση και σήμερα θεωρείται μία λιπαρή ουσία με πολύ καλό προφίλ από θρεπτική άποψη. Η κατανάλωσή του κερδίζει γρήγορα έδαφος ακόμη και στις μη παραγωγές χώρες του ελαιολάδου.

Στην Ελλάδα, η καλλιέργεια των ελιών, η παραγωγή ελαιολάδου και η παραγωγή βρώσιμων ελιών, θεωρούνται μερικοί από τους σημαντικότερους τομείς της εθνικής οικονομίας. Συγκεκριμένα, η Ελλάδα καταλαμβάνει την δεύτερη θέση στη διεθνή παραγωγή βρώσιμων ελιών μετά την Ισπανία. Ακολουθούν η Ιταλία, Αργεντινή, Τουρκία, Πορτογαλία, Μαρόκο, Λιβύη κ.α. Οι επιτραπέζιες ελληνικές ελιές θεωρούνται, τόσο από άποψη γεύσης, όσο και

ποιότητας από τις καλύτερες σε παγκόσμιο επίπεδο. Το μεγαλύτερο μέρος της εγχώριας παραγωγής κατευθύνεται σε αγορές του εξωτερικού.

Για λόγους διασφάλισης της αναγνώρισης των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που έχουν ορισμένα προϊόντα, όπως οι επιτραπέζιες ελιές κάποιων περιοχών, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει επιβάλει προστατευόμενες κατηγορίες προϊόντων με χρησιμοποιούμενη ένδειξη ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης). Επίσημα έχουν αναγνωριστεί και κατοχυρωθεί επιτραπέζιες ελιές 10 περιοχών της Ελλάδας με την ένδειξη αυτή (Τζουραμάνη Ε.)

- Ελιά Καλαμάτας
- Κονσερβολιά Αμφίσσης
- Κονσερβολιά Άρτας
- Κονσερβολιά Αταλάντης
- Κονσερβολιά Ροβιών
- Κονσερβολιά Στυλίδας
- Θρούμπα Θάσου
- Θρούμπα Χίου
- Θρούμπα Αμπαδιάς Ρεθύμνης Κρήτης
- Κονσερβολιά Πηλίου Βόλου

Ιδιαίτερη ανάπτυξη στο εξωτερικό αλλά και τη χώρα μας, τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζουν και οι βιολογικές ελιές, προϊόντα δηλαδή που παράγονται από ελαιόδενδρα βιολογικής καλλιέργειας, χωρίς χημικά λιπάσματα, εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα

Γενικότερα, η Ευρώπη παραμένει η κύρια περιοχή παραγωγής ελιάς στον κόσμο με περίπου 70 % της παγκόσμιας παραγωγής ελαιοκάρπου. Φυσικά υπάρχουν και δυναμικά αναπτυσσόμενες περιοχές παραγωγής ελιάς όπως είναι η Αυστραλία, με εκατομμύρια φυτεύσεις ελιάς ανά έτος και η Καλιφόρνια. Τέλος υπάρχουν χώρες της Μεσογείου εκτός Ε.Ε. με σημαντική παραγωγή ελαιοκάρπου αλλά μειωμένη παραγωγικότητα λόγω ελλιπών καλλιεργητικών τεχνικών.

1.3. ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΟΔΕΝΔΡΟΥ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ

Το ελαιόδενδρο ανήκει στην οικογένεια *Oleaceae* που περιλαμβάνει είδη των τροπικών και εύκρατων περιοχών και όπως το γιασεμί (*Jasminum multiflorum*), το φούλι (*Jasmimum sambac*), η πασχαλιά (*Syringa vulgaris*) και το λιγούστρο ή αγριομυρτιά (*Ligustrum vulgare*). Συγκεκριμένα το ελαιόδενδρο ανήκει στο είδος *Olea europaea var. europaea.* (Σαρλής, 1999).

Έχουν αναγνωριστεί τρία υποείδη: *Olea europeae var. sativa, Olea europeae var. olivaster* και *Olea europeae var. oleaster.* Το πρώτο υποείδος συμπεριλαμβάνει το σύνολο των καλλιεργούμενων ελιών, το δεύτερο υποείδος συμπεριλαμβάνει τις άγριες ελιές που αυτοφύονται στην περιοχή της Μεσογείου ενώ το τρίτο υποείδος είναι τα δένδρα που προέρχονται από τα σπέρματα των ποικιλιών της ήρεμης ελιάς, που όμως έχουν κάποια χαρακτηριστικά των άγριων ελιών (Μπαλατσούρας, 1995).

Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη με μήκος μεγαλύτερο από την κεντρική διάμετρο του. Ο λόγος διάμετρος/μήκος εξαρτάται από την κάθε ποικιλία. Οι καρποί αρχικά είναι πράσινοι, αλλά καθώς προχωρά η ωρίμανση το χρώμα της επιφάνειας γίνεται ροζ, πορφυρό ή μαύρο. Το μέσο βάρος ποικίλλει από 1,5 έως 12g, το μέσο μήκος μεταξύ 1 και 3εκ. και η εγκάρσια διάμετρος από 1 έως 2εκ.

Ανατομικά ο καρπός της ελιάς δεν διαφέρει από τις υπόλοιπες δρύπες. Περιλαμβάνει το επικάρπιο ή επιδερμίδα, το μεσοκάρπιο ή σάρκα και το ενδοκάρπιο ή κουκούτσι ή πυρήνας. Το τελευταίο αποτελείται από ξυλώδες περίβλημα το οποίο εγκλείει ένα και σπανίως δυο αμύγδαλα.

Το επικάρπιο και το μεσοκάρπιο συγκροτούνται από παρεγχυματικά κύτταρα χωρίς ινώδεις ιστούς δηλαδή κολέγχυμα και σκληρέγχυμα. Τα παρεγχυματικά αυτά κύτταρα είναι μεγάλων διαστάσεων (διάμετρος 300 – 1000μm) και περιβάλλονται από δύσκαμπτο κυτταρικό τοίχωμα με κύρια συστατικά τη κυτταρίνη, τη λιγνίνη και τις ημικυτταρίνες, στο οποίο οφείλει και το καθορισμένο σχήμα του. Επίσης υπάρχουν ευμεγέθη χυμοτόπια γεμάτα με κυτταρικό χυμό στον οποίο είναι διαλυμένες όλες οι πολικές ουσίες (σάκχαρα, οξέα, τανίνες κ.α.), και έλαιο με μορφή διακριτών σταγονιδίων. Οι πολικές ουσίες ευθύνονται για την οσμωτική πίεση που μπορεί να φτάσει και τις 9atm ορισμένες φορές και η οποία ασκείται προς τα έξω για να εξουδετερωθεί η αρνητική πίεση του δύσκαμπτου κυτταρικού τοιχώματος. Έτσι τα κύτταρα και κατ' επέκταση ο καρπός βρίσκονται σε μια ισορροπία. Μεταξύ του χυμοτοπίου και του κυτταρικού τοιχώματος υπάρχει και το πρωτόπλασμα ένα περίπλοκο υδατικό εναιώρημα με πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα και άλλα ανόργανα και οργανικά συστατικά. Επιπλέον υπάρχει και ημιδιαπερατή κυτταροπλασματική μεμβράνη. Στη σάρκα της ελιάς τα μεσοκυττάρια διαστήματα είναι ευδιάκριτα.

Η επιδερμίδα των ελιών αποτελείται και αυτή από παρεγχυματικά κύτταρα που διακόπτονται από φακίδια. Αυτό βοηθάει στην αναπνοή και διαπνοή του καρπού, αλλά και στην επιμόλυνση του από κονίδια μυκήτων και άλλους μικροοργανισμούς. (Μπαλατσούρας, 1995).

1.4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ

Η χημική σύσταση των καρπών της ελιάς δεν μπορεί να δοθεί με ακρίβεια διότι ποικίλλει σημαντικά από ποικιλία σε ποικιλία, αλλά ακόμα και για την ίδια ποικιλία διαφέρει ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης και το βαθμό ωριμότητας.

Η μέση σύνθεση της σάρκας των φρέσκων ελαιοκάρπων παρουσιάζεται στον πίνακα 1.1. Γενικά, οι καρποί των φρούτων έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες. Αντίθετα, ο καρπός της ελιάς χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, η οποία αυξάνεται καθώς προχωρά η ωρίμανση. Συνεπώς οι ώριμοι καρποί περιέχουν πάντα περισσότερα λιπαρά από τους άωρους (πράσινους). Η σύνθεση των λιπαρών μεταβάλλεται επίσης με την ωρίμανση. Το ποσοστό του παλμιτικού, λινελαϊκού και λινολενικού οξέος μειώνεται με την πάροδο της ωρίμανσης, ενώ τα επίπεδα του στεατικού και κυρίως του ελαϊκού οξέος αυξάνονται κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου.

Πίνακας 1.1. Σύνθεση (%w/w) των σημαντικότερων συστατικών της σάρκας του νωπού ελαιοκάρπου (πηγή: TDC Olive (a))

	Υγρασία	**Λίπη**	**Σάκχαρα**	**Πρωτεΐνες**	**Φυτικές Ίνες**	**Τέφρα**
Εύρος	65-75	12-30	3-6	1-2	2-5	1-1,5

Η συγκέντρωση των σακχάρων στις ελιές είναι επίσης χαμηλότερη συγκριτικά με τα περισσότερα φρούτα και μειώνεται καθώς προχωρά η ωρίμανση. Η μείωση των σακχάρων είναι πολύ σημαντική για τη διαδικασία ζύμωσης για όλες τις επεξεργασίες των επιτραπέζιων ελιών, γιατί αποτελεί την κύρια πηγή άνθρακα για τη μικροβιακή ανάπτυξη. Στην πραγματικότητα, η μικροβιακή ανάπτυξη σε πράσινες ελιές που έχουν δεχθεί χειρισμό με καυστικό νάτριο είναι δύσκολη λόγω έλλειψης ικανοποιητικών ζυμώσιμων συστατικών. Εντούτοις, αυτή η περίπτωση δεν έχει σημαντική επίδραση στις φυσικές μαύρες ελιές. Στον ελαιόκαρπο βρίσκεται παρούσα επίσης η μανιτόλη αλλά χρησιμοποιείται πολύ δύσκολα από τους μικροοργανισμούς.

Οι νωπές ελιές έχουν επίσης μια χαρακτηριστική συγκέντρωση σε διαιτητικές ίνες, κυρίως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Οι ουσίες αυτές κυμαίνονται από 0,3 ως 0,6%. Η περιεκτικότητα των νωπών καρπών σε ιχνοστοιχεία είναι σχετικά χαμηλή με το κάλιο να είναι

το αφθονότερο στοιχείο στην τέφρα του καρπού. Επιπλέον, ο ελαιόκαρπος περιέχει σημαντικό ποσοστό φαινολικών ενώσεων που κυμαίνονται από 3 ως 6% επί ξηράς ουσίας.

Το αρχικό πράσινο χρώμα του καρπού οφείλεται στην παρουσία χλωροφύλλης και το ρόδινο έως πορφυρό χρώμα των ώριμων ελιών στο σχηματισμό των ανθοκυανών. Οι πράσινοι καρποί είναι επίσης πλούσιοι σε καροτινοειδή τα οποία προσδίνουν κιτρινωπό χρώμα στην επιδερμίδα. Τέλος, οι νωπές ελιές περιέχουν σημαντικά ποσά οργανικών οξέων (μηλικό, οξαλικό, κιτρικό, κλπ).

Σε αντίθεση με άλλους καρπούς, οι ελιές δεν μπορούν να καταναλωθούν χωρίς προηγούμενη επεξεργασία λόγω της παρουσίας μιας πικρής ουσίας, της ελευρωπαΐνης. Η συγκέντρωση αυτής της ένωσης μειώνεται με το χρόνο ωρίμανσης. Στην πραγματικότητα οι πλήρως ώριμες ελιές ορισμένων ποικιλιών παρουσιάζουν χαμηλή συγκέντρωση ελευρωπαΐνης και μπορούν να καταναλωθούν άμεσα. Για αυτόν τον λόγο, οι ιστορικοί υποθέτουν ότι οι ώριμοι καρποί αυτών των ποικιλιών ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποιήθηκαν ως τρόφιμα, όπως ήταν, αλατισμένοι ή με αρωματικά φυτά. Εντούτοις, η σύγχρονη επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς έχει ως σκοπό να μειώσει αυτήν την φυσική πικρή γεύση όσο το δυνατόν περισσότερο.

1.5. ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ

Ο αριθμός των καλλιεργούμενων ποικιλιών ελιάς σε όλο τον κόσμο ξεπερνά τις εξακόσιες, λίγες όμως είναι κατάλληλές για επεξεργασία και παραγωγή επιτραπέζιων τύπων ελιών.

Η καταλληλότητα μιας ποικιλίας για την παραγωγή επιτραπέζιων ελιών εξαρτάται από την παραγωγή καρπών με συγκεκριμένα επιθυμητά (τεχνολογικά) χαρακτηριστικά. Από αυτά ιδιαίτερη σημασία έχουν τα εξής:

- Η σχέση βάρους της σάρκας προς τον πυρήνα του καρπού.
- Η μεγάλη περιεκτικότητα του καρπού σε σάκχαρα.
- Η δυνατότητα να επεξεργάζεται εύκολα όπως π.χ. να αποκτά ομοιόμορφο χρωματισμό και να ξεπικρίζει εύκολα.
- Το ομοιόμορφο και κατάλληλο μέγεθος των καρπών.
- Ο κατάλληλος χρωματισμός του καρπού.
- Η λεπτή επιδερμίδα του καρπού.

1.5.1. Ελληνικές ποικιλίες ελιάς

Κονσερβολιά (*Olea europaea var. rotunda*)

Η ποικιλία 'Κονσερβολιά' καλλιεργείται σε πολλές περιοχές της Ελλάδας κυρίως όμως στις περιοχές της Στυλίδας, του Βόλου, της Άμφισσας, του Αγρινίου, της Άρτας κλπ. Γιαυτό και συχνά αναφέρεται με διάφορες ονομασίες (Αμφίσσης, Άρτας, Χονδρολιά κ.α.). Αποτελεί την κυριότερη ποικιλία για την παρασκευή των μαύρων φυσικά ώριμων ελιών και λιγότερο των πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου. Οι καρποί της έχουν άριστα τεχνολογικά χαρακτηριστικά όπως λεπτή και ελαστική επιδερμίδα, χαμηλή περιεκτικότητα σε λάδι (15 -20%) και μεγάλη αναλογία σάρκας προς πυρήνα 8:1, αλλά έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ζυμώσιμα σάκχαρα (2,5 – 3% οι άγουρες και 2% οι ώριμες ελιές).

Η ποικιλία αυτή παράγει καρπούς μεγάλους (βάρος καρπού 6 -9g.) με σχήμα στρογγυλό έως ωοειδές. Μοιάζει με την ισπανική ποικιλία Manzanillo. Χαρακτηρίζεται όψιμη ποικιλία και η συγκομιδή της γίνεται από τα μέσα Νοεμβρίου μέχρι το τέλος Δεκεμβρίου.

Καλαμών (*Olea europaea var. ceraticarpa*)

Αποτελεί τη δεύτερη κατά σειρά παραγωγής και οικονομικού ενδιαφέροντος ελληνική ποικιλία και καλλιεργείται στη Λακωνία, Μεσσηνία και Αγρίνιο. Είναι όψιμη ποικιλία και παράγει καρπούς με άριστα τεχνολογικά χαρακτηριστικά. Οι καρποί της είναι μεσαίου μεγέθους, μικρού βάρους, με χαρακτηριστικό ωοειδές σχήμα και αιχμηρή απόληξη στο ένα άκρο. Η αναλογία σάρκας προς πυρήνα είναι μεγάλη 8,5:1 και η υφή του καρπού συνεκτική και στερεά. Το χρώμα του ώριμου καρπού τείνει προς το ιώδες, ο δε πυρήνας βγαίνει εύκολα μετά την επεξεργασία. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε λάδι και ζυμώσιμα σάκχαρα είναι χαμηλή και κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα με την Κονσερβολιά.

Καρυδολιά (Olea europaea var. maxima)

Η ποικιλία αυτή καλλιεργείται κυρίως στις περιοχές της Χαλκιδικής, Λαμίας και Εύβοιας. Παράγει ελιές μεγάλου μεγέθους σε σχέση σάρκας προς πυρήνα (5 – 6:1) και περιεκτικότητα σε λάδι γύρω στα 20%. Μοιάζει πολύ με την Κονσερβολιά.

Θρουμπολιά (*Olea europaea var. media oblonga*)

Η Θρουμπολιά καλλιεργείται σε Κρήτη, Θάσο, Κυκλάδες κλπ. Παράγει ελιές μέσου μεγέθους, με σχέση σάρκας προς πυρήνα 4 – 7:1 και περιεκτικότητα σε λάδι γύρω στο 20 –

28%. Είναι η μοναδική ποικιλία που εκπικρίζει φυσικώς στο δένδρο πριν την συγκομιδή της. Στην αγορά φέρονται με την εμπορική ονομασία ‘θρούμπες ελιές’.

Μεγαρίτικη (*Olea europaea var. argentata*)

Είναι ποικιλία περιορισμένης σημασίας και καλλιεργείται κυρίως στην Αττική. Οι καρποί είναι λίγο κυρτοί προς την μια πλευρά και ζυγίζουν περίπου 4 -5g. Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των ‘πράσινων τσακιστών ελιών’ και των μαύρων ελιών ‘Ελληνικού τύπου’.

Αμυγδαλολιά (*Olea europaea var. amygdaliformis*)

Είναι μεγαλόκαρπη ποικιλία με αναλογία σάρκας προς πυρήνα 5,5 – 6,5:1 και περιεκτικότητα σε λάδι 18 – 20%. Δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον.

Κοθρέικη (*Olea europaea var. minor rotunda*)

Είναι μικρόκαρπη ποικιλία και χρησιμοποιείται για παραγωγή βρώσιμων ελιών τοπικού ενδιαφέροντος.

1.5.2. Ξένες ποικιλίες ελιάς

Οι κυριότερες ξένες ποικιλίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βρώσιμων ελιών είναι οι παρακάτω.

Manzanillo

Είναι Ισπανικής προέλευσης και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με την μεγάλη παραγωγικότητα της και την άριστη ποιότητα των καρπών της. Παράγει μικρού μεγέθους καρπούς, σχήματος κερασιού, που θεωρούνται κατάλληλες για την Παρασκευή των πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου. Η συγκεκριμένη ποικιλία μπορεί να χρησιμοποιηθεί άνετα και σε περιοχές της Ελλάδας.

Mission

Μικρόκαρπη ποικιλία που δίνει καλής ποιότητας βρώσιμες ελιές. Ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές με αιχμηρή απόληξη, είναι πλούσιος σε λάδι με συνεκτική σάρκα και μικρή αναλογία σάρκας προς πυρήνα. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στο κρύο και καλλιεργείται κυρίως

στην Καλιφόρνια (ΗΠΑ), όπου και κατέχει την πρώτη θέση από άποψη καλλιεργούμενης έκτασης και παραγωγής.

Sevillano ή Queen

Ποικιλία με ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον που καλλιεργείται πολύ στην Ισπανία. Οι καρποί της είναι ιδιαίτερα μεγάλου μεγέθους με διάμετρο πολλές φορές μεγαλύτερη από 2,5εκ. έχουν μια καλή αναλογία σάρκας προς πυρήνα, παρουσιάζουν όμως δυσκολίες στην επεξεργασία τους και τελικά το παραγόμενο προϊόν είναι μάλλον κατώτερης ποιότητας σε σχέση με τις δύο προηγούμενες ποικιλίες. Στην Καλιφόρνια έχει χρησιμοποιηθεί για εμβολιασμό των ποικιλιών Manzanillo και Mission.

Ascolano

Ποικιλία Ιταλικής προέλευσης με μεγάλου μεγέθους καρπούς και μεγάλη αναλογία σάρκας προς πυρήνα (8,5:1). Οι επεξεργασμένες ελιές είναι άριστης ποιότητας με συνεκτική υφή και ευχάριστο άρωμα. Δεν είναι κατάλληλη για επεξεργασία με την Ισπανική μέθοδο.

1.6. ΤΥΠΟΙ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΩΝ ΕΛΙΩΝ

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι παραδοσιακό τρόφιμο σε όλες τις αγροτικές περιοχές γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου. Όπως σχολιάζεται παραπάνω, ο ελαιόκαρπος δεν μπορεί να καταναλωθεί άμεσα λόγω της πικρής γεύσης του. Για να καταστούν οι ελιές εδώδιμες, είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί το σύνολο ή μέρος της πικράδας. Αυτή η διαδικασία γίνεται συνήθως σε οικιακή κλίμακα με επαναλαμβανόμενες εμβαπτίσεις των καρπών σε νερό. Κατά τη διάρκεια αυτού του παραδοσιακού τρόπου, χρησιμοποιούνται διάφορα αρωματικά χόρτα όπως μάραθος, θυμάρι, κλπ τα οποία συμβάλλουν με τα χαρακτηριστικά αρώματά τους στη γεύση του τελικού προϊόντος. Εντούτοις, η επεξεργασία επιτραπέζιων ελιών σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιεί και άλλα συστήματα για την εκπίκρανση του προϊόντος στις πολυάριθμες εμπορικές συσκευασίες που βρίσκονται στην αγορά. Σήμερα, η παραγωγή επιτραπέζιων ελιών γίνεται σε μεγάλη κλίμακα παγκοσμίως και αποτελεί σημαντικό τομέα της οικονομίας των ελαιοπαραγωγών χωρών. Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOOC) έχει περιγράψει τις διαφορετικές τεχνολογικές διαδικασίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία της βρώσιμης ελιάς και έχει καθορίσει τη συσκευασία και τις ποιοτικές κατηγορίες των τελικών

προϊόντων Ομοίως, πολλές παραγωγές χώρες έχουν αναπτύξει και εσωτερικά πρότυπα. Αυτά καθορίζουν τις διαφορετικές εμπορικές συσκευασίες και καθιερώνουν τις κατάλληλες ποιοτικές κατηγορίες με παρόμοιο τρόπο με εκείνον που καθιερώνεται από το IOOC. Με βάση το σύστημα που χρησιμοποιείται για την εκπίκρανση του καρπού, μπορούν να διακριθούν δύο κατηγορίες επεξεργασίας: **ελιές μεταχειρισμένες με καυστικό νάτριο**, στις οποίες η εκπίκρανση γίνεται με εμβάπτιση του καρπού σε αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου, και **τις άμεσα συντηρημένες σε άλμη ή φυσικές ελιές**, στις οποίες οι καρποί εμβαπτίζονται απευθείας σε διάλυμα άλμης. Εφαρμόζοντας την πρώτη διαδικασία, η εκπίκρανση είναι πλήρης ενώ με το δεύτερο σύστημα, υπάρχει πάντα μια μικρή συγκέντρωση ελευρωπαΐνης στις ελιές που τους προσδίδει ελαφρά πικρίζουσα γεύση. Οι επιτραπέζιες ελιές μπορούν επίσης να ταξινομηθούν ανάλογα με το χρώμα τους κατά την συγκομιδή ή το χρώμα που έχουν μετά από την επεξεργασία. Χρησιμοποιώντας αυτό το σύστημα ταξινόμησης, οι καρποί έχουν χρώμα πράσινο, μαύρο, ή ρόδινο (ξανθές ελιές). Οι μαύρες ελιές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις φυσικώς ώριμες ελιές (φυσικά μαύρες ελιές) και τις ελιές που μαυρίζουν με οξείδωση σε αλκαλικό περιβάλλον (τεχνητά μαύρες ελιές).

Συνεπώς, επιτραπέζιες ελιές είναι το προϊόν που λαμβάνεται από τους υγιείς ώριμους ή αρκετά ώριμους καρπούς του ελαιόδενδρου, το οποίο έχει υποστεί κατάλληλες επεξεργασίες προς εξασφάλιση της ποιότητας και της καλής συντήρησης του και, προσφερόμενο με ή χωρίς υγρό πληρώσεως, προορίζεται είτε για άμεση κατανάλωση, είτε για ανασυσκευασία.

Βάσει του άρθρου 3 του Π.Δ. 221 (ΦΕΚ 63/30-3-79 Τεύχος Α') οι επιτραπέζιες ελιές, ανάλογα την ποικιλία, το βαθμό ωριμότητας των καρπών εκ των οποίων προέρχονται καθώς και το είδος των επεξεργασιών που εφαρμόζονται κατατάσσονται στις κάτωθι ποιοτικές κατηγορίες.

1)<u>Εμπορικοί τύποι πράσινων επιτραπέζιων ελιών</u>

Προέρχονται από καρπούς που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια του κύκλου ωρίμανσης πριν την μεταβολή του χρώματος προς το ερυθρό κατά την στιγμή κατά την οποία έχουν αποκτήσει το κανονικό τους μέγεθος. Οι ελιές αυτές είναι συνεκτικές, υγιείς, ανθίστανται σε ελαφρά πίεση μεταξύ των δακτύλων και είναι απαλλαγμένες κηλίδων με εξαίρεση των σημείων τα οποία οφείλονται σε στίγματα φυσικής χρώσεως, υπό την επιφύλαξη ανοχών που καθορίζονται πιο κάτω. Ο χρωματισμός των καρπών μπορεί να ποικίλει από του τύπου του πράσινου μέχρι του κίτρινου αχυρένιου.

Α)Πράσινες ελιές <<confites>> σε άλμη

Οι ελιές αυτές εκπικρίζονται με την βοήθεια αλκαλικής διάλυσης και στη συνέχεια τοποθετούνται εντός άλμης μέσα στην οποία υφίστανται φυσική γαλακτική ζύμωση ολική ή μερική. Το τελικό προϊόν συσκευάζεται σε άλμη και συντηρείται με φυσική γαλακτική ζύμωση, με παστερίωση, με προσθήκη συντηρητικών ουσιών, με ψύξη, με αδρανές αέριο χωρίς άλμη ή υπό κενό χωρίς άλμη.

Β)Φυσικές πράσινες ελιές σε άλμη

Οι ελιές αυτές επεξεργάζονται απ' ευθείας μέσα σε άλμη όπου υφίστανται φυσική εκπίκρανση και ζύμωση. Διατηρούν πιο έκδηλη τη γεύση του καρπού από τις πράσινες ελιές <<confites>> σε .άλμη και το τελικό προϊόν συντηρείται σε άλμη.

2)Εμπορικοί τύποι ξανθών επιτραπέζιων ελιών

Προέρχονται από καρπούς που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια του κύκλου ωριμάνσεως που συμπίπτει με την μεταβολή του χρώματος προς το αχυροπράσινο, αχυρορόδινο, ρόδινο-κρασάτο μέχρι του ερυθρού, πριν της πλήρους ωρίμανσής τους.

Α) Ξανθές ελιές <<confites>> σε άλμη

Προέρχονται από καρπούς που επεξεργάζονται με αλκαλική διάλυμα και συντηρούνται με φυσική ζύμωση σε άλμη, με θερμική επεξεργασία ή σε άλμη με θερμική επεξεργασία.

Β)Φυσικές ξανθιές ελιές σε άλμη

Επεξεργάζονται απ' ευθείας σε άλμη όπου υφίστανται εκπίκρανση και φυσική ζύμωση. Το τελικό προϊόν συντηρείται: σε άλμη, με ψύξη, με αδρανές αέριο χωρίς άλμη και υπό κενό χωρίς άλμη.

Γ)Ελιές μαυρισμένες με οξείδωση σε άλμη

Οι ελιές αυτές εκπικρίζονται με την βοήθεια αλκαλικής διάλυσης και αποκτούν το μαύρο χρώμα με οξείδωση. Οι ελιές αυτές πρέπει να συσκευάζονται μέσα σε άλμη σε ερμητικά κλεισμένα δοχεία και να συντηρούνται με θερμική αποστείρωση.

3)Εμπορικοί τύποι μαύρων επιτραπέζιων ελιών

Προέρχονται από καρπούς που συγκομίστηκαν κατά την στιγμή της πλήρους ωρίμανσης ή λίγο προ αυτής. Ο χρωματισμός τους μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την ζώνη παραγωγής και την εποχή συγκομιδής από του μαυροερυθρωπού μέχρι του βαθέους καστανού με ενδιάμεσες αποχρώσεις μαύρου, ιώδους, εντόνου ιώδους και μαύρου ελαιώδους.

Α)Μαύρες επιτραπέζιες ελιές σε άλμη

Οι ελιές αυτές είναι συνεκτικές, γυαλιστερές με στιλπνή επιδερμίδα. Μπορούν να παρουσιαστούν, εξ αιτίας του τρόπου της παρασκευής των, στην επιφάνεια ελαφρές κοιλότητες(τσακίσματα).Αυτές διαχωρίζονται σε:

-Μαύρες ελιές <<confites>>

Εκπικρίζονται με την βοήθεια αλκαλικής διάλυσης και στη συνέχεια τοποθετούνται σε άλμη όπου υφίστανται φυσική ζύμωση. Το τελικό προϊόν συντηρείται: με άλμη, με αποστείρωση ή παστερίωση ή με προσθήκη συντηρητικών.

-Φυσικές μαύρες ελιές

Επεξεργάζονται απ' ευθείας μέσα σε άλμη όπου υφίστανται φυσική εκπίκρανση και ζύμωση. Διατηρούν πιο έκδηλη την γεύση του καρπού από τις μαύρες ελιές <<confites>> και μπορεί να είναι ελαφρώς πικρές. Το τελικό προϊόν συντηρείται: με άλμη, με αποστείρωση ή παστερίωση ή με προσθήκη συντηρητικών.

Β)Μαύρες ελιές αφυδατωμένες ή ξηράλατος

Οι ελιές αυτές παρουσιάζονται συρρικνωμένες ή πτυχωμένες, είναι συνεκτικές ενώ η επιδερμίδα παραμένει ανέπαφη. Αυτές διαχωρίζονται σε:

-Μαύρες ελιές συρρικνωμένες

Προέρχονται από καρπούς που συγκομίστηκαν λίγο πριν την πλήρη ωρίμανση, οι οποίες μετά από ελαφρά επεξεργασία με αλκαλική διάλυση συντηρούνται με επίπαση αλατιού μέσα σε ξύλινα βαρέλια που περιστρέφονται καθημερινά μέχρι της χρησιμοποιήσεως των. Το τελικό προϊόν συντηρείται: με αδρανές αέριο και υπό κενό.

-Φυσικές μαύρες ελιές φυσικώς συρρικνωμένες

Προέρχονται από καρπούς που συγκομίσθηκαν μετά την πλήρη ωρίμανσή τους και συρρικνώθηκαν επί του δέντρου και κατόπιν επεξεργάζονται κατ’ ευθείαν με άλμη.

-Μαύρες ελιές ξηράλατες

οι ελιές αυτές παρουσιάζονται συρρικνωμένες ή πτυχωμένες, ενώ η επιδερμίδα τους παραμένει ανέπαφη.

-Μαύρες ελιές <<confites>>ξηράλατος

Οι ελιές αυτές εκπικρίζονται με την βοήθεια ελαφριάς αλκαλικής διάλυσης και επεξεργάζονται με επάλληλες στρώσεις ελιών και ξηρού άλατος ή με επίπαση με ξηρό αλάτι όπου υφίστανται

αφυδάτωση. Προσφέρονται στον καταναλωτή χωρίς άλμη. Το τελικό προϊόν συντηρείται: μέσα σε ξηρό αλάτι, με αδρανές αέριο και υπό κενό.

-Φυσικές μαύρες ελιές φυσικώς συρρικνωμένες, ξηράλατος

Προέρχονται από καρπούς που συγκομίσθηκαν μετά την πλήρη ωρίμανσή τους, συρρικνωμένοι επί του δένδρου και κατόπιν συντηρούνται με επάλληλες στρώσεις ελαίων και ξηρού άλατος ή με επίπαση με ξηρό αλάτι.

-Φυσικές μαύρες ελιές διάτρητες, ξηράλατος

Προέρχονται από καρπούς οι οποίοι συγκομίσθηκαν σε πλήρη ωρίμανση κα οι οποίοι μετά την διάτρηση της επιδερμίδας τους, συντηρούνται σε επάλληλες στρώσεις ελαίων και ξηρού άλατος ή με επίπαση με ξηρό αλάτι.

-Φυσικές μαύρες ελιές ξηράλατος

Επεξεργάζονται απ' ευθείας σε επάλληλες στρώσεις ελιών και ξηρού άλατος ή με επίπαση με ξηρό αλάτι. Διατηρούν μια κάποια πικράδα και πιο έκδηλη την γεύση του καρπού από ότι οι ελιές ξηράλατος <<confites>>. Προσφέρονται στον καταναλωτή χωρίς άλμη. Το τελικό προϊόν συντηρείται: μέσα σε ξηρό αλάτι, με αδρανές αέριο και υπό κενό.

-Μαύρες ελιές αφυδατωμένες

Οι καρποί κατά την επεξεργασία ζεματίζονται και αφυδατώνονται μερικώς με ξηρό αλάτι και την βοήθεια θερμού ρεύματος αέρα. Το τελικό προϊόν συντηρείται: με αδρανές αέριο και υπό κενό.

4)Τσακιστές ελιές

Προέρχονται από ολόκληρους καρπούς νωπούς ή επεξεργασμένους προηγουμένως με άλμη, οι οποίοι έχουν υποστεί προετοιμασία που επιτρέπει την ρήξη της σάρκας τους χωρίς να συνθλίψει τον πυρήνα ο οποίος παραμένει άθικτος και ακέραιος εντός του καρπού. Μπορούν να υφίστανται επεξεργασία με ελαφριά αλκαλική διάλυση και διατηρούνται μέσα σε άλμη πιθανώς εμπλουτισμένη με αρωματικά φυτά, με ή χωρίς την προσθήκη ξυδιού. Υπάρχουν οι ακόλουθοι τύποι τσακιστών ελιών: τσακιστές φυσικές πράσινες ελιές σε άλμη, πράσινες ελιές <<confites>> τσακιστές σε άλμη και τσακιστές ξανθιές ελιές σε άλμη.

5)Χαρακτές ελιές

Φυσικές ελιές πράσινες, ξανθές ή μαύρες, χαρακτές κατά μήκος του μεγάλου άξονα με χαραγές που διαπερνούν την επιδερμίδα και μέρος της σάρκας διατηρούμενες σε άλμη που περιέχει ή όχι ξύδι. Ελαιόλαδο και αρωματικές ουσίες μπορούν ενδεχομένως να προστίθενται στην άλμη.

Επιπλέον, οι εμπορεύσιμες ελιές μπορούν να παρουσιάζουν και διάφορες μορφές όπως: ολόκληρες εκπυρηνωμένες, ολόκληρες γεμιστές, ήμισυ, τεταρτημόρια, τροχίσκοι (ροδέλες), τεμαχισμένες ή πάστα ελιάς.

2. Η ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΣΤΗ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η επιτραπέζια ελιά χρησιμοποιούταν από τους αρχαίους χρόνους ως βασικό συστατικό της ανθρώπινης διατροφής. Οι μεσογειακοί λαοί είχαν ανακαλύψει από πολύ νωρίς ότι η ελιά, εκτός από την παραγωγή του αναντικατάστατου ελαιόλαδου, μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και ως κύριο διατροφικό προϊόν μετά βέβαια από την κατάλληλη επεξεργασία. Γιαυτό και καταναλωνόταν συχνά ως απαραίτητο συμπλήρωμα των γευμάτων. Ακόμα, σε δύσκολες περιόδους για την επιβίωση του ανθρώπου, η κατανάλωση ελιών έχει αποδειχθεί σωτήρια καθώς, εκτός από την δυνατότητα μεγάλης διατηρησιμότητας της, περιέχει και πλήθος θρεπτικών συστατικών, ικανών να συντηρήσουν τον ανθρώπινο οργανισμό για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Κύρια συστατικά της σάρκας του καρπού είναι το νερό και το λάδι. Γενικά για το ίδιο στάδιο ωριμότητας, τα δύο αυτά συστατικά παρουσιάζουν αντίστροφη σχέση. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερο είναι το περιεχόμενο λάδι τόσο μικρότερη είναι η περιεχόμενη ποσότητα νερού. Αυτές οι λιπαρές ουσίες όταν εξάγονται αποτελούν το παρθένο ελαιόλαδο. Συνεπώς, όλα τα θρεπτικά χαρακτηριστικά που αναφέρονται για το ελαιόλαδο ισχύουν επίσης και για τις επιτραπέζιες ελιές. Επιπλέον, αναμένεται ότι το συνολικό ποσό του ασαπωνοποίητου κλάσματος στις επιτραπέζιες ελιές θα είναι υψηλότερο από ότι στο ελαιόλαδο και η ποιότητά του θα είναι ακόμα καλύτερη, δεδομένου ότι όλα τα συστατικά είναι προστατευμένα στο εσωτερικό των κυττάρων. Γενικά, η περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες στις επιτραπέζιες ελιές είναι περίπου 20%.

Σε σχετική μελέτη για τις ελληνικές ποικιλίες έχει βρεθεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ολικών λιπαρών βρίσκεται στην σάρκα των καρπών με μέγιστη τιμή στον τύπο Θρούμπες και μικρότερη τιμή στις Αμφίσσης (Boskou *et al.,* 2006).

2.2. ΑΛΛΑΓΕΣ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Στην περίπτωση των επιτραπέζιων ελιών, η επεξεργασία με καυστικό νάτριο που εφαρμόζεται στις πράσινες και τεχνητά μαύρες ελιές (ώριμες ελιές), καθιστούν την επιδερμίδα

περισσότερο διαπερατή, αλλάζουν τη δομή των κυττάρων, υδρολύουν την ελευρωπαΐνη καθώς επίσης και ποσοστό άλλων συστατικών από τους καρπούς, όπως σάκχαρα και μμέταλλα. Παράλληλα, η υφή υποβαθμίζεται με αποτέλεσμα οι καρποί να γίνονται περισσότερο μαλακοί. Η ζύμωση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης των καρπών στην άλμη, οδηγεί στη χρήση των σακχάρων από τους μικροοργανισμούς με ταυτόχρονη παραγωγή οξέων, κυρίως γαλακτικό οξύ. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, το χρώμα του καρπού αλλάζει από πράσινο σε κίτρινο (ελιές Ισπανικού τύπου) ή μαύρο (ελιές μαυρισμένες με οξείδωση).

Στην περίπτωση των φυσικών ώριμων ελιών, δεν υπάρχει καμία ουσιαστική αλλαγή όσο αφορά στις κυτταρικές δομές των καρπών. Επομένως η μείωση της υφής τους είναι σχεδόν αμελητέα. Οι σημαντικότεροι μετασχηματισμοί κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας αυτών των ελιών σχετίζονται κυρίως με την υδρόλυση των υδατοδιαλυτών συστατικών του μεσοκαρπίου στο περιβάλλον της άλμης. Το χρώμα του καρπού αλλάζει από πορφυρό/ιώδες σε μαύρο. Οι διαφορετικοί τόνοι, από ιώδες σε μαύρο, εξαρτώνται από τις ανθοκυάνες και το pH. Το χρώμα είναι ιώδες σε χαμηλό pH και μεταβάλλεται από πορφυρό έως μαύρο καθώς αυξάνεται η τιμή του pH στο μέσο (άλμη). Συγκεκριμένα, οι ανθοκυανίνες που συνήθως ανιχνεύονται στις φρέσκιες ελιές, μετά ένα μήνα αποθήκευσης δεν βρίσκονται ούτε στην άλμη, ούτε στις ελιές. Σύμφωνα με μελέτες, το χρώμα του τελικού προϊόντος εξαρτάται και από τη ζύμωση, αν είναι αερόβια ή αναερόβια. Μάλλον οφείλεται σε διαφορετικό πολυμερισμό των ανθοκυανών (Romero *et al.* 2004 (b)).

Οι δραστικότερες αλλαγές γίνονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ώριμων ελιών (τεχνητά μαυρισμένων). Αυτές οι ελιές υφίστανται μερική υδρόλυση των υδατοδιαλυτών συστατικών κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης πριν την επεξεργασία και αργότερα κατά τη διάρκεια της εκπίκρισης/οξείδωσης, οι διαδοχικές επεξεργασίες με καυστικό νάτριο προκαλούν πλήρη υδρόλυση της ελευρωπαΐνης, ενώ παράλληλα η οξείδωση με ρεύμα αέρα μεταβάλλει το χρώμα των πολυφαινολών σε ομοιόμορφο βαθύ μαύρο (κορακί), χαρακτηριστικό χρώμα αυτού του τύπου. Το χρώμα σταθεροποιείται με εμβάπτιση σε διάλυμα γλυκονικού ή γαλακτικού σιδήρου. Λόγω της επεξεργασίας με καυστικό νάτριο και των διαδοχικών πλύσεων που υφίστανται οι ελιές, οι συγκεντρώσεις των σακχάρων, μετάλλων, οργανικών οξέων, κλπ. μειώνονται πολύ περισσότερο από ότι με οποιαδήποτε άλλη διαδικασία παραγωγής, με αποτέλεσμα η διατροφική αξία αυτού του τύπου ελιάς να είναι η μικρότερη συγκριτικά με τους άλλους εμπορικούς τύπους.

Σε σχετική μελέτη οι Montano *et al.* (2003), μελετώντας τα τυπικά φυσικοχημικά και χημικά χαρακτηριστικά από 160 επωνυμίες ελιών της ισπανικής αγοράς από τις ποικιλίες Manzanillo, Hojiblanca και Gordal, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μεγάλη σημασία, στα

φυσικοχημικά και χημικά χαρακτηριστικά εκτός από την εποχή, έχει και ο παραγωγός. Συγκεκριμένα το χημικό προφίλ μπορεί να μοιάζει μεταξύ των ποικιλιών, των ετών παραγωγής και των παραγωγών, αλλά διαφέρουν σημαντικά οι μέσες τιμές σημαντικών συστατικών μεταξύ ποικιλιών και παραγωγών. Δηλαδή, τα περιεχόμενα, γαλακτικό και μυρμηκικό οξύ και αιθανόλη στη ποικιλία Manzanillo, είναι μικρότερα σε σχέση με τις άλλες δύο ποικιλίες. Επιπλέον, η ποικιλία Hojiblanca περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα οξικού οξέος και μεθανόλης από τις ποικιλίες Gordal και Manzanillo.

2.3. ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΒΡΩΣΙΜΗΣ ΕΛΙΑΣ

2.3.1.Θρεπτική σύνθεση των πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου

Η σύνθεση του τελικού προϊόντος των πράσινων ελιών των ποικιλιών Gordal, Manzanilla, και Hojiblanca, που επεξεργάζονται με την Ισπανική μέθοδο παρουσιάζεται στον πίνακα 2.1.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στους νωπούς καρπούς. Οι ελιές επιλέγονται όταν είναι πράσινες και η περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες είναι ακόμα χαμηλή, ιδιαίτερα στην ποικιλία Gordal. Παρόμοιες διαφορές παρατηρούνται επίσης στο ενεργειακό περιεχόμενο, δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος της προέρχεται από το λίπος. Η ποικιλία Hojiblanca έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ίνες και την χαμηλότερη αναλογία υγρασίας. Αυτά τα ποσοστά συσχετίζονται με την εγγενή ποιότητα των τελικών προϊόντων από τις διάφορες ποικιλίες. Συνήθως, η Manzanillo είναι πιο κατάλληλη για την επεξεργασία πράσινου ελαιοκάρπου. Εντούτοις, η Hojiblanca προτιμάται για την επεξεργασία ως ώριμης ελιάς ή φυσικώς ώριμης ελιάς. Το περιεχόμενο άλλων θρεπτικών συστατικών όπως τη βιταμίνη C, A, θειαμίνη, κλπ. παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον αν και είναι σε σχετικά χαμηλή αναλογία (TDC Olive (a)).

Πίνακας 2.1. **Σύνθεση των τριών κυριοτέρων ισπανικών ποικιλιών που επεξεργάζονται με την Ισπανική μέθοδο (σε 100g νωπού βάρους) (TDC Olive (a))**

Θρεπτική ουσία	Gordal	Manzanilla	Hojiblanca
Υγρασία (g)	80	70	64
Ενέργεια (Kcl)	102	210	207
Λίπος (g)	9	21	20
Πρωτεΐνες (g)	1	1	1
Φυτικές Ίνες (g)	1,5	1,5	2,0
Μέταλλα (g)	5	4,5	4,5
Καροτένια (mg)	0,02	0,15	0,19
Βιταμίνη C (mg)	3	1,5	2
Θειαμίνη (mg)	0,5	0,5	0,5

2.3.2. Θρεπτική αξία των άμεσα συντηρημένων ελιών σε άλμη

Οι δύο κύριες ομάδες που μπορούν να διακριθούν σε αυτή την κατηγορία είναι οι πράσινες και οι φυσικά μαύρες ελιές σε άλμη. Η σύνθεση αυτών των δύο τύπων εμφανίζεται στον πίνακα 2.2. Οι τιμές αφορούν την ποικιλία Hojiblanca η οποία είναι η δημοφιλέστερη ισπανική ποικιλία για αυτή την επεξεργασία. Οι φυσικές μαύρες ελιές έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες από τις πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου λόγω του προχωρημένου σταδίου ωρίμανσής τους. Παράλληλα, η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι χαμηλότερη. Το περιεχόμενο φυτικών ινών είναι ιδιαίτερα υψηλό στις φυσικά μαύρες ελιές. Επιπλέον άλλα δευτερεύοντα συστατικά (όπως η θειαμίνη) βρίσκεται σε υψηλότερη ποσότητα απ' ότι στις πράσινες ελιές ενώ άλλες συστατικά όπως βιταμίνες (C και A) βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (TDC Olive (a)).

Πίνακας 2.2. Σύνθεση της ποικιλίας Hojiblanca κατά την επεξεργασία απευθείας σε άλμη (σε 100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive (a)).

Θρεπτική ουσία	Πράσινες σε άλμη	Φυσικά μαύρες σε άλμη
Υγρασία (g)	64	60
Ενέργεια (Kcl)	243	250
Συνολικό Λίπος (g)	23	24
Πρωτεΐνες (g)	1,5	1
Φυτικές Ίνες (g)	2	7
Μέταλλα (g)	3	2
Καροτένια (mg)	0,04	-
Βιταμίνη C (mg)	2,5	-
Θειαμίνη (mg)	3,5	15

2.3.3. Θρεπτική σύνθεση των ώριμων ελιών (ελιές μαυρισμένες με οξείδωση σε αλκαλικό περιβάλλον)

Όπως ήδη αναφέρθηκε η επεξεργασία ώριμων ελιών περιλαμβάνει πολλές εμβαπτίσεις σε καυστικό νάτριο και διαδοχικές πλύσεις για την απομάκρυνση της περίσσειας του αλκάλεως, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται σταδιακά οι υδατοδιαλυτές ουσίες του καρπού.

Εντούτοις, το περιεχόμενο των λιπαρών ουσιών επηρεάζεται ελάχιστα από αυτή την επεξεργασία και παραμένει πρακτικά αμετάβλητο. Σήμερα υπάρχει τάση συγκομιδής του ελαιοκάρπου στον ίδιο βαθμό ωρίμανσης με τις πράσινες ελιές ώστε η περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες να είναι παρόμοια με αυτή των πράσινων ελιών. Από τον εμπορικό αυτό τύπο απουσιάζουν η βιταμίνη C και τα καροτένια λόγω των ισχυρών συνθηκών που απαιτούνται για την επεξεργασία τους. Το περιεχόμενο σε μέταλλα μειώνεται επίσης λόγω της σταδιακής οξείδωσης κατά την επεξεργασία και της μειωμένης συγκέντρωσης άλατος στο τελικό προϊόν (TDC Olive (a)).

Πίνακας 2.3. Θρεπτική σύνθεση της ποικιλίας Hojiblanca που υποβάλλεται σε επεξεργασία για την παραγωγή τεχνητά μαύρων ελιών (σε 100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive (a)).

Θρεπτική ουσία	Συγκέντρωση
Υγρασία (g)	71
Ενέργεια (Kcl)	207
Συνολικό Λίπος (g)	20
Πρωτεΐνες (g)	1
Φυτικές Ίνες (g)	2,2
Μέταλλα (g)	2
Καροτένια (mg)	-
Βιταμίνη C (mg)	-
Θειαμίνη (mg)	0,1

2.4. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

2.4.1. Συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων στις επιτραπέζιες ελιές

Η συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων στις επιτραπέζιες ελιές είναι διαφορετική και συσχετίζεται άμεσα με το είδος της επεξεργασίας. Γενικά το αλάτι χρησιμοποιείται πάντα στις επιτραπέζιες ελιές και επομένως το νάτριο είναι το αφθονότερο στοιχείο σε αυτά τα προϊόντα. Εντούτοις, αυτό αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό μειονέκτημα δεδομένου ότι το νάτριο είναι το κύριο κατιόν στο ενδοκυτταρικό υγρό και συνεπώς η καθημερινή εισαγωγή νατρίου είναι μάλλον υψηλή (2 g/ημέρα). Επιπλέον, οι υψηλές εισαγωγές νατρίου συστήνονται στην περίπτωση έντονης σωματικής άσκησης και εφίδρωσης. Ο έλεγχος πρόληψης άλατος συστήνεται μόνο για ασθενείς με υπέρταση. Αφ' ετέρου, η επεξεργασία επιτραπέζιων ελιών δεν σημαίνει απαραιτήτως τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων νατρίου δεδομένου ότι υπάρχουν τεχνολογίες που επιτρέπουν την παραγωγή ειδικών προϊόντων επιτραπέζιων ελιών με μειωμένη, χαμηλή ή ακόμα και χωρίς αλάτι περιεκτικότητα.

Όμως εκτός από το νάτριο οι επιτραπέζιες ελιές περιέχουν και σημαντικό ποσοστό άλλων ανόργανων στοιχείων. Το κάλιο, που βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στην πρώτη ύλη,

παραμένει στο τελικό προϊόν σε σημαντικά επίπεδα, με μια ιδιαίτερα σημαντική συγκέντρωση στις πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου και στις άμεσα συντηρημένες ελιές σε άλμη. Σύμφωνα με τις διαθέσιμες πληροφορίες, η συγκέντρωση του καλίου μικραίνει καθώς προχωρά η ωρίμανση του καρπού. Στην περίπτωση των ώριμων ελιών (ελιές μαυρισμένες με οξείδωση), η χαμηλή συγκέντρωση καλίου οφείλεται στους χειρισμούς του καρπού κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Το ασβέστιο βρίσκεται επίσης σε χαρακτηριστική αναλογία. Το ασβέστιο ενσωματώνεται συχνά στις άλμες κατά τη διάρκεια της περιόδου αποθήκευσης των φυσικώς ώριμων ελιών. Διατηρείται έντονα στη σάρκα και παραμένει σε μεγάλο ποσοστό στα τελικά προϊόντα των ώριμων ελιών. Οι φυσικά μαύρες ελιές έχουν λιγότερο συνεκτική σάρκα και χαμηλότερη ιοντική διατήρηση ασβεστίου, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση ασβεστίου στις άμεσα συντηρημένες ελιές σε άλμη να είναι χαμηλότερη.

Το μαγνήσιο συμπεριλαμβάνεται στη χημική δομή της χλωροφύλλης και επομένως το επίπεδό του στις πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου είναι χαρακτηριστικό, καθώς επίσης και στις άμεσα συντηρημένες πράσινες ελιές σε άλμη ή ώριμες ελιές (που επιλέγονται επίσης όταν είναι πράσινες). Η χαμηλότερη συγκέντρωση σε μαγνήσιο εμφανίζεται στις φυσικά μαύρες ελιές στις οποίες οι πράσινες χρωστικές ουσίες έχουν αντικατασταθεί από τις ρόδινες/πορφυρές ενώσεις της ανθοκυάνης.

Η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι υψηλότερη στις ώριμες ελιές (μαυρισμένες με οξείδωση) δεδομένου ότι ο γλυκονικός ή γαλακτικός σίδηρος χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση του χρώματος στο τέλος της επεξεργασίας. Στα υπόλοιπα εμπορικά προϊόντα η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι παρόμοια με αυτήν της πρώτης ύλης που είναι το χαμηλότερο συστατικό στις φυσικά μαύρες ελιές. Συνεπώς, αυτό το στοιχείο δεν χάνεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Ο φωσφόρος βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες τόσο στις πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου όσο και στις άμεσα συντηρημένες πράσινες ελιές σε άλμη.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται σε σχέση με το χαλκό και το ψευδάργυρο. Τα επίπεδα μαγγανίου είναι σχετικά χαμηλά σε όλους τους τύπους. Όλα τα τελευταία στοιχεία βρίσκονται στη χαμηλότερη αναλογία τους στις φυσικά μαύρες ελιές στην άλμη.

Γενικά γίνεται καταφανές ότι τα περισσότερα μέταλλα, εκτός από το φωσφόρο και το κάλιο, βρίσκονται στις επιτραπέζιες ελιές σε υψηλότερες αναλογίες απ' ότι σε πολλά άλλα λαχανικά. Συγκεκριμένα, το ασβέστιο και το μαγνήσιο στους περισσότερους εμπορικούς τύπους επιτραπέζιων ελιών είναι παρόμοια και τρεις φορές υψηλότερα σε σχέση με εκείνα που

περιέχονται στο γάλα. Η κατανάλωση μαγνησίου είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ασβεστίου στα οστά, για την αποφυγή σχηματισμού χολόλιθων, επιδρά υπέρ της δραστηριότητας ορισμένων αδένων, ενζύμων και για τον σχηματισμό λευκών αιμοσφαιρίων. Ο σίδηρος ιδιαίτερα στις ώριμες ελιές (μαυρισμένες με οξείδωση) και ο χαλκός, που έχει χαρακτηριστική επίδραση στην απορρόφηση του σιδήρου από τον οργανισμό, βρίσκεται σε αναλογίες ευνοϊκότερες απ' ότι σε οποιαδήποτε άλλο λαχανικό. Η περιεκτικότητα της τέφρας των επιτραπέζιων ελιών σε ψευδάργυρο είναι περίπου η ίδια με εκείνη των κρεμμυδιών, όπου σε αυτά ο ψευδάργυρος βρίσκεται στο υψηλότερο επίπεδο και είναι παραδοσιακά η κύρια πηγή αυτού του κατιόντος στη διατροφή. Όσον αφορά την αναλογία μεταξύ των στοιχείων, ο λόγος ασβέστιο/φωσφόρο που επηρεάζει την απορρόφηση του πρώτου και συνεπώς τον σχηματισμό ασβεστίου στα οστά, είναι πολύ ευνοϊκός στην περίπτωση των επιτραπέζιων ελιών. Ο λόγος ασβέστιο/μαγνήσιο είναι παρόμοιος με αυτό άλλων λαχανικών και ο λόγος κάλιο/μαγνήσιο είναι ελαφρώς μικρότερος. Και οι δυο λόγοι συσχετίζονται με τη σωστή λειτουργία του νευρικού και μυϊκού συστήματος (TDC Olive (a)).

Πίνακας 2.4. Περιεχόμενο ανοργάνων στοιχείων στις επιτραπέζιες ελιές Hojiblanca (mg/100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive (a)).

Στοιχείο	Πράσινες Ισπανικού Τύπου	Πράσινες (άμεσα συντηρημένες σε άλμη)	Φυσικά Μάυρες
Νάτριο	1313	863	374
Κάλιο	97	136	30
Ασβέστιο	86	56	28
Μαγνήσιο	37	25	8
Θείο	30	25	6
Φώσφορος	18	20	2,5
Σίδηρος	0,86	0,86	0,30
Χαλκός	0,42	0,64	0,06
Ψευδάργυρος	0,41	0,38	0,25
Μαγγάνιο	0,12	0,10	0,02

2.4.2. Συγκέντρωση αμινοξέων στις πρωτεΐνες των επιτραπέζιων ελιών

Η παρουσία πρωτεϊνών είναι σχετικά χαμηλή σε όλους τους εμπορικούς τύπους βρώσιμης ελιάς (περίπου 1-2%). Εντούτοις, η ποιότητά τους έχει πολύ ενδιαφέρον από θρεπτική άποψη. Μια έμμεση επιβεβαίωση αυτής της ποιότητας συνάγεται από το γεγονός ότι, ελλείψει ανασταλτικών ενώσεων, όλα τα είδη επιτραπέζιων ελιών μπορούν να υποστηρίξουν τη γαλακτική ζύμωση όταν είναι διαθέσιμες ικανοποιητικές συγκεντρώσεις ζυμώσιμων συστατικών. Η περιεκτικότητα σε αμινοξέα στην ποικιλία Hojiblanca παρουσιάζεται στον πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5. Περιεκτικότητα αμινοξέων στην ποικιλία Hojiblanca (mg/100g νωπού βάρους) (πηγή: TDC Olive (a)).

Αμινοξύ	Πράσινες ελιές Ισπανικού Τύπου	Πράσινες (άμεσα συντηρημένες σε άλμη)	Φυσικά Μαύρες	Ώριμες Ελιές
Φαινυλαλανίνη	80	102	94	91
Ισολευκίνη	92	123	74	103
Λευκίνη	142	242	88	155
Λυσίνη	5	-	-	-
Μεθιονίνη	43	64	20	27
Θρεονίνη	57	-	84	-
Τρυπτοφάνη	11	11	22	22
Βαλίνη	105	168	176	107
Ασπαρτικό οξύ	134	233	110	136
Γλουταμινικό οξύ	126	152	150	168
Αλανίνη	91	132	58	107
Γλυσίνη	73	119	38	37
Προλίνη	114	162	58	76
Σερίνη	38	146	-	-
Τυροσίνη	30	6	-	-

Η πράσινη ελιά άμεσα συντηρημένη σε άλμη είναι ο εμπορικός τύπος με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αμινοξέα. Οι συγκεντρώσεις ορισμένων αμινοξέων είναι χαμηλότερες στις άμεσα συντηρημένες σε άλμη φυσικές μαύρες ελιές. Αυτό μπορεί να συμβαίνει επειδή η σάρκα των μαύρων ελιών είναι ήδη σε περισσότερο ή λιγότερο προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης. Επιπλέον, μέρος της πρωτεΐνης μπορεί να έχει υποβαθμιστεί και τα αμινοξέα τους να έχουν εκχυλιστεί στην άλμη. Τα σημαντικότερα αμινοξέα είναι η φαινυλαλανίνη, η ισολευκίνη, η λευκίνη, η βαλίνη, και το γλουταμινικό και ασπαρτικό οξύ. Ορισμένα άλλα βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις μόνο σε συγκεκριμένους εμπορικούς τύπους όπως η αλανίνη, η γλυκίνη, η προλίνη ή η σερίνη στις άμεσα συντηρημένες σε άλμη πράσινες ελιές.

2.4.3. Συγκέντρωση λιπαρών στις επιτραπέζιες ελιές

Το επικρατέστερο λιπαρό οξύ στις επιτραπέζιες ελιές είναι το ελαϊκό (περίπου 80%), στη συνέχεια το παλμιτικό (11%), λινελαϊκό (5%), στεατικό (2,5%), λινολενικό (1%), και παλμιτελαϊκό (0,5). Υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις στις μέσες τιμές των ποσοστών λόγω κυρίως του σταδίου ωρίμανσης της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία. Όσον αφορά τη λιπαρή σύνθεση, ότι ισχύει για το ελαιόλαδο ισχύει επίσης και για τις επιτραπέζιες ελιές. Έχει παρατηρηθεί μια αύξηση με το βαθμό ωρίμανσης στο παλμιτικό και στεατικό οξύ στις επιτραπέζιες ελιές. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία άλατος στις επιτραπέζιες ελιές αυξάνει την απορροφητικότητα των τριγλυκεριδίων, του ελαϊκού οξέος και των πολυακόρεστων οξέων, ενώ η παρουσία άλατος έχει μια αρνητική επίπτωση στην απορρόφηση των κορεσμένων λιπαρών οξέων (παλμιτικό και στεατικό).

2.4.4. Συγκέντρωση υδατανθράκων στις επιτραπέζιες ελιές

Η περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες στον ελαιόκαρπο είναι χαμηλότερη από οποιοδήποτε άλλο εδώδιμο καρπό. Επιπλέον, οι επιτραπέζιες ελιές έχουν ακόμα χαμηλότερα ποσά υδατανθράκων, δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ή της αποθήκευσης σε άλμη, η μικροχλωρίδα που αναπτύσσεται καταναλώνει τα σάκχαρα. Επομένως, οι επιτραπέζιες ελιές μπορεί να θεωρηθούν ως προϊόντα σχεδόν χωρίς σάκχαρα. Εκτός από τα ελεύθερα σάκχαρα που μειώνονται, η σάρκα της ελιάς είναι επίσης πλούσια σε πολυάριθμους γλυκοζίτες, οι οποίοι όταν υδρολυθούν μπορούν να παρέχουν μια συμπληρωματική πηγή υδατανθράκων κατά τη ζύμωση των ελιών.

Η περιεκτικότητα σακχάρων επηρεάζεται από την στάδιο ωρίμανσης που συλλέγονται οι ελιές, την ποικιλία των ελιών και την επεξεργασία που υφίστανται. Τα κύρια σάκχαρα που

ανευρίσκονται στις ελιές είναι η γλυκόζη (2052–5420mg/100g ξηρού βάρους), η φρουκτόζη (134-1196mg/100g ξηρού βάρους) και η γαλακτόζη (85-1360mg/100g ξηρού βάρους). Σε ικανοποιητική ποσότητα βρίσκουμε και μαννιτόλη, ενώ η σουκρόζη και η ινοσιτόλη είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι πράσινες ελιές έχουν περισσότερη γαλακτόζη και σουκρόζη από τις κόκκινες και από τις μαύρες, ενώ έχουν λιγότερη φρουκτόζη (αυξάνει με την ωρίμανση). Επιπλέον, η συγκέντρωση μαννιτόλης αυξάνει γραμμικά με την περιεκτικότητα ελαίου του καρπού. Οι ελιές τύπου Θάσου, έχουν την μεγαλύτερη ποσότητα μαννιτόλης και ινοσιτόλης και την μικρότερη μείωση σακχάρων, καθώς επεξεργάζονται ελάχιστα. Οι ελιές Douro και Hojiblanca τύπου Καλιφόρνιας, εν αντιθέσει, υφίστανται μείωση σακχάρων 25 και 29 φορές, αντίστοιχα, των αρχικών τιμών, λόγω της έντονης επεξεργασίας. Μεγαλύτερη πτώση στα τελευταία προϊόντα έχουμε στην γλυκόζη, ενώ στις ελιές Taggiasca ελληνικού τύπου έχουμε μεγαλύτερη μείωση στην περιεχόμενη μαννιτόλη. Τέλος, οι ελιές Cassanese που επεξεργάζονται με την μέθοδο Ferrandina (ξήρανση σε φούρνο), έχουν μικρότερο ποσοστό μείωσης σακχάρων, παρόμοιο των ελιών Θάσου (Marsilio *et. al.,* 2001(b)).

2.4.5. Συγκέντρωση φυτικών ινών στις επιτραπέζιες ελιές

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι γενικά μια εξαιρετική πηγή φυτικών ινών. Από θρεπτική άποψη, οι φυτικές ίνες έχουν μεγάλη σπουδαιότητα λόγω της συμβολής τους στη σωστή πραγματοποίηση όλων των λειτουργιών της πέψης και για την πρόληψη του καρκίνου του παχέως εντέρου. Επιπλέον, η σχέση λιγνίνης/κυτταρίνης είναι πάντα μικρότερη από 0,5 στις επιτραπέζιες ελιές. Επομένως, οι επιτραπέζιες ελιές, ανεξάρτητα από την ποικιλία, αποτελούν καλή πηγή φυτικών ινών, με υψηλά ποσοστά πεπτικότητας.

2.4.6. Περιεκτικότητα βιταμινών στις επιτραπέζιες ελιές

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι πλούσιες σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες. Αυτές οι ουσίες διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στους αντιοξειδωτικούς μηχανισμούς του ανθρώπινου σώματος. Η αφθονότερη είναι η α-τοκοφερόλη, με συγκέντρωση περίπου 35 mg/kg. Η συγκέντρωση αυτή μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη κάποιου υλικού γέμισης στο τελικό προϊόν, όπως συμβαίνει στις πράσινες επιτραπέζιες ελιές που γεμίζονται με φουντούκι, στις οποίες η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης φτάνει μέχρι 50 mg/kg. Παρόμοιες συγκεντρώσεις υπάρχουν επίσης στις άμεσα συντηρημένες ελιές σε άλμη των ποικιλιών Hojiblanca ή Arbequina. Η θρεπτική αξία των επιτραπέζιων ελιών όσον αφορά τις βιταμίνες, δίνεται από τις χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις των καροτινοειδών, κυρίως της β-καροτίνης που αποτελεί

πρόδρομη ουσία της βιταμίνης Α. Οι πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου (2-15 mg/kg σε β-καροτίνη) και οι άμεσα συντηρημένες σε άλμη πράσινες ελιές (1-7 mg/kg) είναι τα εμπορικά προϊόντα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε βιταμίνη Α. Τέλος σε πολλά εμπορικά προϊόντα πράσινων ελιών προστίθεται ως αντιοξειδωτικό ασκορβικό οξύ, το οποίο γίνεται μέρος των τελικών συστατικών και αυξάνει την περιεκτικότητα σε βιταμίνη C του προϊόντος. Η συγκέντρωση αυτής της βιταμίνης μειώνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της ζωής του προϊόντος στο ράφι, αλλά ανάλογα με το χρόνο που παρήλθε από τη συσκευασία, τέτοιες επιτραπέζιες ελιές μπορούν τελικά να αντιπροσωπεύσουν μια ενδιαφέρουσα πηγή βιταμίνης C.

2.4.7. Περιεκτικότητα πολυφαινολών στις επιτραπέζιες ελιές

Η συγκέντρωση πολυφαινολών στις επιτραπέζιες ελιές είναι υψηλή, φθάνοντας μέχρι 6% στην ξηρά ουσία και είναι εμφανώς υψηλότερη από ότι στο ελαιόλαδο. Οι πιο άφθονες πολυφαινόλες στην πρώτη ύλη είναι η ελευρωπαΐνη και η

υδροξυτυροσόλη. Εντούτοις, οι ουσίες αυτές υδρολύονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με καυστικό νάτριο και της ζύμωσης και μετασχηματίζονται σε πιο απλές και σταθερές ουσίες.

Συγκεκριμένα, το *L. plantarum* παράγει το ένζυμο β-γλυκοσιδάση και υδρολύει την ελευρωπαΐνη, κυρίως σε υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη. Το παραγόμενο ένζυμο αναστέλλεται από την συγκέντρωση γλυκόζης, αλλά αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα , καθώς, η γλυκόζη είναι η πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των λακτοβακίλλων (Ciafardini *et al.*, 1994)

Η υδροξυτυροσόλη είναι η φαινολική ένωση με την υψηλότερη συγκέντρωση στο χυμό των επιτραπέζιων ελιών και κυμαίνεται μεταξύ 3400 και 7500 μmol/litre, ανάλογα με το σύστημα επεξεργασίας, την ποικιλία, το εμπορικό προϊόν, κλπ. Μεταξύ των ποικιλιών, η Manzanilla είναι η πλουσιότερη και ακολουθούν οι Hojiblanca και Gordal. Η τυροσόλη είναι η δεύτερη αφθονότερη φαινόλη στις επιτραπέζιες ελιές με αρκετά υψηλή συγκέντρωση (750-1300 μmol/litre). Η εξέλιξή της είναι παράλληλη με αυτή της υδροξυτυροσόλης. Όσο η μέθοδος επεξεργασίας απαιτεί περισσότερες πλύσεις με νερό (π.χ. ελιές μαυρισμένες με οξείδωση) ή διαλύματα (γεμισμένες ελιές) το ποσό των πολυφαινολών μειώνεται. Γενικά, οι επιτραπέζιες ελιές έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις πολυφαινολών, περίπου 1200 mg/kg στις άμεσα συντηρημένες ξανθές ελιές σε άλμη, 500-700 mg/kg στις φυσικά μαύρες ελιές ή 1000 mg/kg στις ελιές Ισπανικού τύπου. Οι γεμιστές πράσινες ελιές έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις λόγω των περισσότερων πλύσεων που εφαρμόζονται κατά την επεξεργασία του προϊόντος (Romero *et al.,* 2004 (a)).

Το περιεχόμενο των φαινολών στις ώριμες ελιές (μαυρισμένες με οξείδωση) είναι το χαμηλότερο. Τα κύρια φαινολικά συστατικά που ανευρίσκονται σε αυτόν τον τύπο ελιάς είναι η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, η ελευρωπαΐνη, η αγλυκόνη και ο ελευρω-11-μεθυλεστέρας. Κατά την διάρκεια αλλαγής χρώματος, μόνο η υδροξυτυροσόλη μειώνεται σημαντικά και τα άλατα για την αλλαγή του χρώματος δρουν ως καταλύτες σε αυτήν την διαδικασία υδρόλυσης (Marsilio V. *et al.* 2001(1)).

Βέβαια, η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες μπορεί αλλάζει και με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, στην αρχή της ζύμωσης φυσικών μαύρων ελιών, τα κύρια φαινολικά συστατικά χυμού ελιάς είναι η υδροξυτυροσόλη-4-β-γλυκοζίτης, η ελευρωπαΐνη, η υδροξυτυροσόλη, η σαλιδροσίδη (γλυκοζίτης της τυροσόλης) και η βερμπασκοσίδη, ενώ μετά από 12 μήνες κύριο φαινολικό συστατικό είναι η υδροξυτυροσόλη. Επιπλέον, αλλαγή στην σύνθεση των πολυφαινολών έχουμε και στη λιπαρή φάση του συγκεκριμένου προϊόντος. Στην αρχή βρίσκουμε διαλδεΰδη του ελονικού οξέος ενωμένη με υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, ελευρωπαϊνική αγλυκόνη και αγλυκον-λιγκστροσίδη, ενώ στο τελικό προϊόν ανιχνεύονται κυρίως υδροξυτυροσόλη, οξική υσροξυτυροσόλη, τυροσόλη και οξική τυροσόλη. Τελικά, η όξινη υδρόλυση των αρχικών γλυκοζιτών στο χυμό ελιάς και των αγλυκόνων στην λιπαρή φάση είναι μάλλον οι κύριες αντιδράσεις κατά την ζύμωση των ελιών (Romero *et al.,* 2004 (b)).

Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν και οι Owen *et al.* (2003). Μελετώντας την σύσταση σε πολυφαινόλες στην άλμη και το περικάρπιο διάφορων ιταλικών τύπων ελιών, κατέληξε ότι το φαινολικό προφίλ είναι παρόμοιο στις άλμες και το περικάρπιο, αλλά διαφέρει σημαντικά η ποσότητα. Επιπλέον οι φυσικές μαύρες ελιές σε άλμη περιείχαν περισσότερα είδη πολυφαινολών (υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, διυδροκαφεϊκό οξύ, διυδρο-p-κουμαρικό οξύ κ.α) και τα φλαβονοειδή: λουτεολίνη και απιγενίνη, ενώ οι πράσινες κυρίως υδροξυτυροσόλη και ίχνη από τα υπόλοιπα. Τελικά, οι μαύρες ελιές, σύμφωνα με τον ερευνητή περιέχουν 40 φορές περισσότερες πολυφαινόλες από το ελαιόλαδο, ενώ οι πράσινες 10 φορές περισσότερες.

Συνήθως, οι αναφορές για πολυφαινόλες στις ελιές είναι στο συνολικό χυμό τους. Όμως αν μελετήσουμε την καθαρή ελαιούχο φάση των ελιών βλέπουμε ότι οι περιεχόμενες πολυφαινόλες διαφέρουν σε σχέση με το ελαιόλαδο, που προέρχεται από μη επεξεργασμένες ελιές. Συγκεκριμένα δεν ανευρίσκεται αγλυκον-λιγκστροσίδη, καθώς υδρολύεται από το NaOH και κατά τη ζύμωση, ενώ υπάρχει κατεχόλη, κάτι που δεν υπάρχει στα ελαιόλαδα (Romero *et al.,* 2004 (b)).

Παρόμοιες μελέτες για την ύπαρξη πολυφαινολών έχουν γίνει και για τις ελληνικές ποικιλίες ελιών. Συγκεκριμένα, οι Boskou *et al*. (2006), μελετώντας διάφορες ποικιλίες ελληνικών ελιών για την ύπαρξη πολυφαινολικών ουσιών, βρήκαν ότι την μέγιστη τιμή

παρουσιάζουν οι Θρούμπες στη σάρκα τους, ενώ μικρότερη τιμή παρουσιάζουν οι Αμφίσσης. Βέβαια αναφέρουν ότι όλες οι ποικιλίες παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα, ακολουθώντας την εξής φθίνουσα σειρά: Τσακιστές > Άμφισσας > Καλαμών > Κρήτης > Θρούμπες. Η σειρά κατάταξης στις Θρούμπες μάλλον εξηγείται από την χαμηλή υγρασία τους και κατ' επέκταση από την χαμηλή περιεκτικότητα τους σε υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη. Πάντως, όλα τα είδη ελιών έχουν παρόμοιο προφίλ πολυφαινολών, που εξαρτάται βέβαια και από την ποικιλία. Συγκεκριμένα στη μελέτη βρέθηκαν 13 διαφορετικές πολυφαινόλες, που η ποσότητα τους και η ποιότητα τους διαφοροποιούν την τελική αντιοξειδωτική ικανότητα του τροφίμου. Οι ερευνητές συστήνουν ότι 5 – 10 ελιές (περίπου 56mg πολυφαινολών) μπορούν να καλύψουν την ημερήσια ανάγκη του ανθρώπου σε πολυφαινόλες.

Συνεπώς, η περιεκτικότητα των πολυφαινολών στις επιτραπέζιες ελιές είναι σημαντική και για τον λόγο αυτό μπορεί να θεωρηθούν σημαντική πηγή αντιοξειδωτικών (Romero *et al.,* 2004 (a)).

3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η επεξεργασία των ελιών για την παρασκευή προϊόντος ευχάριστου να καταναλωθεί από τον άνθρωπο ήταν για πάρα πολλά χρόνια οικιακή απασχόληση . Γι αυτό, ακόμη και σήμερα σε πολλές περιπτώσεις εξακολουθούν να εφαρμόζονται παλιές και τελείως εμπειρικές μέθοδοι επεξεργασίας των ελιών.

Θέλοντας όμως ο σύγχρονος άνθρωπος να αυξήσει τις δυνατότητες παραγωγής των τροφίμων του, ακολούθησε τον δρόμο της βιομηχανοποίησης και τυποποίησης. Έτσι, σιγά σιγά τρόφιμα που η παραγωγή τους στηριζόταν στην οικογενειακή εστία και τις τοπικές δυνατότητες, έγιναν πεδία ανάπτυξης, αρχικά, συντεχνιών και βιοτεχνιών και αργότερα εξειδικευμένων εργοστασιακών μονάδων. Ένα από τα πεδία μιας τέτοιας ανάπτυξης αποτέλεσε και ο κλάδος των ζυμωμένων τροφίμων.

Με τον όρο ζυμώμενα τρόφιμα εννοούμε την κατηγορία εκείνη των τροφίμων που στηρίζουν την επεξεργασία τους στην μικροβιακή ζύμωση που κατευθύνεται, εν μέρει στην σύγχρονη εποχή, από την ενδογενή μικροβιακή χλωρίδα του φυσικού τροφίμου. Η φύση της ζύμωσης καθορίζεται από πολλούς παράγοντες σημαντικότεροι των οποίων είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του τροφίμου. Για παράδειγμα, τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και όξινο pH, όπως είναι τα φρούτα, ευνοούν την ανάπτυξη των ζυμών, οπότε και υπάρχει πιθανότητα αλκοολικής ζύμωσης. Τρόφιμα όπως το γάλα, πού είναι πλούσια σε βιταμίνες, νιτρογενή στοιχεία και υδατάνθρακες, ευνοούν την ανάπτυξη των βακτηρίων του γαλακτικού οξέος και κατά συνέπεια την γαλακτική ζύμωση.

Παρ' ότι η φύση της ζύμωσης έγινε κατανοητή σχετικά πρόσφατα το ανθρώπινο είδος εκμεταλλεύεται τις ζυμώσεις για χιλιάδες χρόνια, τόσο για να συντηρεί τα τρόφιμα, όσο και για να προσθέτει ποικιλία στη διατροφή του. Η ανύψωση του ψωμιού, η παρασκευή αλκοολούχων ποτών, η μετατροπή του γάλακτος σε τυρί και γιαούρτι, η ζύμωση του κρέατος, η ζύμωση των λαχανικών και ελιών και η παρασκευή του soy sauce από τα φασόλια σόγιας και του ξυδιού από τα σταφύλια είναι λειτουργίες που γίνονται εδώ και χιλιετηρίδες.

Στις εύκρατες και θερμές περιοχές του κόσμου, για περισσότερο από δύο χιλιάδες χρόνια, η συντήρηση των τροφίμων πραγματοποιείται σε άλμη με τη χρήση οξυγαλακτικών ζυμώσεων. Από γραπτά δοκίμια μας είναι γνωστό πως οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν άλμη που την δημιουργούσαν αφήνοντας στον ήλιο κεκορεσμένα διαλύματα θαλασσινού άλατος μέχρις

ότου επιτυγχάνετο η καθίζηση των μη επιθυμητών ουσιών (που υπήρχαν στο θαλασσινό νερό). Τέτοια διαλύματα άλατος είχαν συγκέντρωση περίπου 26% και σε αυτή την άλμη συντηρούσαν διάφορα λαχανικά. Αλλά και οι Κινέζοι συντηρούσαν τα λαχανικά με ζύμωση και απέκλειαν την είσοδο του οξυγόνου με ειδικές κατασκευές στα στόμια των δοχείων που ήταν γι αυτό το σκοπό.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι επεξεργασίας βρώσιμων ελιών, άλλες καθαρά οικιακές, άλλες που εξελίχθηκαν σε βιομηχανικές και μερικές που αναπτύχθηκαν μόνο μέσα στις βιομηχανίες. Από αυτές τρεις είναι οι σπουδαιότερες γιατί δίνουν προϊόντα υψηλής ποιότητας και έχουν ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία. Είναι η παρασκευή ώριμων ελιών τύπου Καλιφόρνιας (μαύρων ή πράσινων), η παρασκευή μαύρων φυσικά ώριμων ελιών σε άλμη Ελληνικού τύπου και η παρασκευή πράσινων ελιών με ζύμωση Ισπανικού τύπου.

Με την μέθοδο της Καλιφόρνιας παρασκευάζονται δύο εμπορικοί τύποι ώριμων βρώσιμων ελιών, οι μαύρες και οι πράσινες. Η παρασκευή των μαύρων ελιών ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- Συγκομιδή των ελιών. Χρησιμοποιούνται οι ποικιλίες Manzanillo ή Mission και ο καρπός συλλέγεται όταν εμφανίσει χρώμα ερυθρωπό έως κιτρινωπό.
- Ταξινόμηση των ελιών κατά μέγεθος και κατά χρώμα (μαύρες, ερυθρωπές και πράσινες).
- Διατήρηση των ελιών πριν από την επεξεργασία σε διαλύματα άλμης 5-6% (αργή οξυγαλακτική ζύμωση) ή διατήρηση των ελιών σε διάλυμα μη αλατούχο.
- Κατεργασία των ελιών με διαλύματα αλκαλίων (δημιουργία κατάλληλου χρώματος στις ελιές και απομάκρυνση πικρής γεύσης). Αρχικά χρήση αραιού αλκαλικού διαλύματος 1-2% σε pH 8-9,5 για την δημιουργία του επιθυμητού χρώματος και κατόπιν με χρήση αλκαλικού διαλύματος 0,75-1% γίνεται η εκπίκρανση των ελιών.
- Έκπλυση από τα αλκαλικά διαλύματα με καθαρό νερό.
- Κονσερβοποίηση σε λευκοσιδηρά κυτία συνήθως με επικάλυψη βερνικιού ή γυάλινα δοχεία, με παράλληλη προσθήκη άλμης περίπου 2,5%.
- Απαέρωση των κονσερβοκυτίων.
- Αποστείρωση. Συνήθως αποστειρώνονται για 50-60min στους 115-121^{o}C τα κονσερβοκυτία και για 70min στους 151^{o}C τα γυάλινα δοχεία.

Ελιές τύπου Καλιφόρνιας μπορούν να κονσερβοποιηθούν και μετά από αφαίρεση του πυρήνα τους ή μετά από τεμαχισμό τους σε δακτυλίους. Οι αντίστοιχες πράσινες ελιές παρασκευάζονται με την ίδια διαδικασία, με την μόνη διαφορά ότι συλλέγονται πιο άγουρες (πράσινες) και καταβάλλεται προσπάθεια να μην αλλάξει το χρώμα κατά την χρησιμοποίηση των αλκαλικών διαλυμάτων. Επιπλέον, οι πράσινες μετά την έκπλυση διατηρούνται για 2-3 μέρες σε διαλύματα άλμης χαμηλής πυκνότητας.

Στην Ελλάδα παρασκευάζονται βασικά τέσσερις εμπορικοί τύποι βρώσιμων ελιών:

- Οι φυσικά ώριμες ελιές σε άλμη (μαύρες). Συνήθως από ελιές ποικιλίας 'κονσερβολιά' όπου επεξεργάζονται με διάλυμα άλμης για εκπίκρανση σε αναερόβιες συνθήκες.
- Οι χαρακτές ελιές Καλαμών. Γίνονται από ελιές ποικιλίας 'αετονυχολιά Καλαμών' και εκπικρίζονται σε ελαφρό διάλυμα άλμης ή νερό. Στην συνέχεια τοποθετούνται σε ξύδι και συσκευάζονται με άλμη και ελαιόλαδο.
- Οι πράσινες τσακιστές ελιές. Παρασκευάζονται αποκλειστικά στην Ελλάδα από την ποικιλία 'κονσερβολιά'. Εκπικρίζονται με άλμη ή νερό και προσθέτονται κατά την συσκευασία τους διάφορα βότανα αρωματικά (ρίγανη, μάραθος κ.α.).
- Οι φυσικά ώριμες ελιές σε κονσέρβες. Και αυτές παρασκευάζονται από ελιές ποικιλίας 'κονσερβολιά' και εκπικρίζονται με άλμη ή νερό, όμως συσκευάζονται με διάλυμα ξυδιού περίπου 25% και ελαιόλαδο.

Επιπλέον, παρασκευάζονται πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου, ώριμες ελιές Ελληνικού τύπου (με χρήση ξηρού αλατιού) και ελιές Θρούμπες (φυσική εκπίκρανση στο δένδρο). (Χαραλαμπάκη-Σακελλαριάδη)

3.2. ΙΣΠΑΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΕΛΙΩΝ ΜΕ ΖΥΜΩΣΗ

Η μέθοδος αυτή παρασκευής πράσινων ελιών με ζύμωση, εφαρμόστηκε πρώτα στην Ισπανία, όπου και αποτελεί τη βασική μέθοδο επεξεργασίας και συντήρησης των παραγόμενων στη χώρα αυτή ελιών. Από εκεί διαδόθηκε στις υπόλοιπες χώρες και αποτελεί σήμερα μια βασική τεχνική, βιομηχανικής παρασκευής βρώσιμων ελιών. Στην Ελλάδα πρωτοεμφανίστηκε την δεκαετία του '50, τότε που ιδρύθηκαν πέντε βιομηχανικές μονάδες παρασκευής πράσινων ελιών στις ελαιοπαραγωγικές περιοχές της Άμφισσας, της Στυλίδας, του Βόλου, του Αγρινίου και του Πτελεού (Μπαλατσούρας, 1995).

Ελιές της ποικιλίας Sevillano κύρια και κατά δεύτερο λόγο της Manzanillo, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αυτού του τύπου των ελιών. Η Ισπανική μέθοδος παρασκευής ακολουθεί τα κάτωθι στάδια (Μπαλατσούρας, 1995, Fooks, 2000):

- Συγκομιδή των ελιών
- Μεταφορά στο εργοστάσιο
- Προκαταρκτική διαλογή και ταξινόμηση κατά μέγεθος
- Εκπίκρανση με καυστικά αλκάλια.
- Έκπλυση των ελιών με νερό.

- Οξυγαλακτική ζύμωση των ελιών σε διάλυμα άλμης υπό αναερόβιες συνθήκες
- Οριστική διαλογή και ταξινόμηση
- Εκπυρήνωση και παραγέμισμα με πιπεριά, αντσούγια, αμύγδαλο κ.α.
- Συσκευασία των ελιών

Μετά την συγκομιδή των ελιών συνήθως οι ελιές εκπικρίζονται απευθείας, χωρίς ιδιαίτερες καθυστερήσεις, καθώς η παραμονή των ελιών στον αέρα δημιουργεί υποβάθμιση του τελικού προϊόντος σε σχέση με την υφή και το χρώμα. Μερικές φορές χρησιμοποιούνται άλμες για μικρή χρονικά αποθήκευση, αλλά αυτό αυξάνει την ποσότητα των απορριπτόμενων υγρών αποβλήτων. Οι Nanos *et al.* (2002), θέλοντας να μελετήσουν την δυνατότητα αποθήκευσης των ελιών πριν την ζύμωση, αναφέρουν ότι η 'κονσερβοελιά' μπορεί να αποθηκευτεί, χωρίς ιδιαίτερες βλάβες, πάνω από 37 ημέρες στους 5^{o}C στον αέρα, ή για πάνω από 22 ημέρες στους 7,5 ^{o}C σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα 2 kPa O_2 και 5 kPa CO_2. Αλλιώς μπορούμε να έχουμε τραύμα ψύξης στο προϊόν, κάτι που μειώνει την ποιότητά του σε σχέση με το χρώμα και την υφή.

3.2.1. Συγκομιδή των ελιών

Η συγκομιδή των ελιών, για κατεργασία τους σύμφωνα με την Ισπανική μέθοδο, γίνεται όταν αποκτήσουν το τελικό μέγεθος τους, πριν αρχίσει να μεταβάλλεται το πράσινο χρώμα τους ή η υφή της σάρκας τους. Οι ελιές συλλέγονται με το χέρι, είναι συνεκτικές υγιείς, αντιστέκονται σε ελαφρά μεταξύ των δακτύλων πίεση και είναι απαλλαγμένες κηλίδων. Κατά τη συγκομιδή δεν θα πρέπει να τραυματιστεί ο καρπός ή να υποστεί κακώσεις, επειδή θα εμβαπτιστεί σε διάλυμα καυστικού νατρίου για την εκπίκρανση. Για τον λόγο αυτό, δεν επιτρέπεται και η συγκομιδή με ραβδισμό. Ακολουθεί η μεταφορά στο εργοστάσιο και η κατά μέγεθος ταξινόμηση των ελιών (Μπαλατσούρας, 1995).

3.2.2. Εκπίκρανση με καυστικά αλκάλια

Οι ελιές τοποθετούνται σε αβαθείς δεξαμενές ή σε μεγάλους ξύλινους κάδους και καλύπτονται με αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου ή καλίου, πυκνότητας περίπου 2% σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκέντρωση του διαλύματος καυστικού νατρίου ρυθμίζεται έτσι ώστε η επεξεργασία να διαρκεί 5-7 ώρες για τις περισσότερες ποικιλίες, εκτός από τις Gordal και Ascolano, που απαιτούν πιο αργή επεξεργασία (9-10 ώρες με αραιότερο διάλυμα καυστικού νατρίου). Το άλκαλι αφήνεται να επιδράσει στις ελιές τόσο ώστε να διεισδύσει μέχρι τα 2/3 του συνολικού πάχους της σάρκας. Παραμένει έτσι ένα μικρό κομμάτι του καρπού άθικτο για να

προσδίδει μια ελαφριά πικρή γεύση στο τελικό προϊόν. Η διείσδυση του αλκάλεως ελέγχεται είτε μακροσκοπικά, είτε με εναπόθεση σε τομή του καρπού μιας σταγόνας φαινολοφθαλεΐνης. Αν κατά την επεξεργασία χρησιμοποιηθεί αλκαλικό διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης ή αν η θερμοκρασία της επεξεργασίας είναι υψηλή, τότε υδρολύονται και οι πηκτίνες, δημιουργώντας προβλήματα συνεκτικότητας στον καρπό. Γενικά, η συγκέντρωση NaOH ποικίλλει μεταξύ 1,3 και 2,6% (w/v) και μπορεί να φθάσει μέχρι 3,5% στις ψυχρότερες περιοχές (Μπαλατσούρας, 1995, Ηρειώτου και Σπηλιώτης, 1998).

Η ισορροπία μεταξύ συγκέντρωσης NaOH, διείσδυσης στη σάρκα του καρπού και χρόνου επεξεργασίας, αποτελεί την καλούμενη δύναμη της επεξεργασίας. Χαμηλές συγκεντρώσεις NaOH παράγουν ελιές με αρκετά αποδεκτό χρώμα, ενώ αντίθετα οι υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν ελαττώματα στην υφή και απώλεια ζυμώσιμων συστατικών.

Σε σχετική μελέτη τους οι Chammem *et al.* (2005) αναφέρουν ότι καλύτερη ανάπτυξη των λακτοβακίλλων στην περαιτέρω ζύμωση των ελιών έχουμε όταν χρησιμοποιούμε διάλυμα NaOH 2%. Επιπλέον, το διάλυμα του NaOH βοηθάει στην απελευθέρωση θρεπτικών από τις ελιές, ενώ το υπολειπόμενο NaOH μπορεί να δράσει σαν αντιμικροβιακό, έναντι ανεπιθύμητων μικροοργανισμών.

Επιπλέον οι Borbolla y Alcalá *et al.* (1969) σε μελέτη τους για την ζύμωση των ελιών Manzanilla με τον ισπανικό τρόπο, αναφέρουν ότι όταν χρησιμοποιείται η κατάλληλη συγκέντρωση αλκάλεως έχουμε μια γρήγορη και κανονική οξυγαλακτική ζύμωση των ελιών, ενώ η παστερίωση του αρχικού προϊόντος δεν βοηθάει ιδιαίτερα, παρά μόνο στην περίπτωση χρήσης μη κατάλληλης συγκέντρωσης αλκάλεως. Πάντως, η αρχική παστερίωση των ελιών ισπανικού τύπου πρέπει να αποφεύγεται καθώς, επηρεάζει την υφή του τελικού προϊόντος (μαλάκωμα).

3.2.3. Έκπλυση των καρπών

Η περίσσεια του αλκάλεως που παραμένει στη σάρκα μετά το χειρισμό πρέπει να απομακρυνθεί. Για το λόγο αυτό, οι καρποί υποβάλλονται σε έκπλυση με νερό. Ο αριθμός και η διάρκεια των πλυσιμάτων είναι σημαντικός, γιατί υπερβολικός αριθμός πλυσιμάτων μπορεί να μειώσει τα διαθέσιμα ζυμώσιμα συστατικά, τα οποία θα πρέπει να προστεθούν αργότερα για να ολοκληρωθεί με επιτυχία η ζύμωση. Πλυσίματα μεγάλης διάρκειας μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητη βακτηριακή ανάπτυξη και εκτροπή της ζύμωσης. Σύντομα πλυσίματα οδηγούν σε υψηλή υπολειπόμενη αλκαλικότητα στην άλμη, η οποία μετατρέπεται σε ισχυρό ρυθμιστικό διάλυμα, στο οποίο είναι δύσκολη η μείωση της τιμής pH κατά τη ζύμωση. Ένα γρήγορο

ξέπλυμα αμέσως μετά το χειρισμό με το άλκαλι, ακολουθούμενο από ένα πρώτο πλύσιμο μετά από 2-3 ώρες και ένα δεύτερο, μετά από 10-20 ώρες, είναι ικανοποιητικό. Είναι δυνατόν, το πρώτο πλύσιμο να παραληφθεί και να αντικατασταθεί από μερική εξουδετέρωση του υπολειπόμενου καυστικού νατρίου με ένα οξύ, κυρίως HCl κατάλληλο για τρόφιμα (food grade) (Μπαλατσούρας, 1995, Panagou and Katsaboxakis, 2006). Αυτό συμβάλλει στη μείωση του όγκου και του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων που δημιουργούνται από αυτά τα διαλύματα. Οι καρποί είναι έτσι έτοιμοι για να υποστούν την επερχόμενη οξυγαλακτική ζύμωση.

3.2.4. Οξυγαλακτική ζύμωση

Στη συνέχεια οι ελιές τοποθετούνται σε δεξαμενές ζύμωσης και καλύπτονται με άλμη. Παραδοσιακά, αυτό γινόταν σε ξύλινα βαρέλια, τα οποία αντικαταστάθηκαν αργότερα από μεγάλες δεξαμενές από οπλισμένο σκυρόδεμα (10-20tn), που όμως δημιουργούσαν πολλά προβλήματα στον τρόπο αναεροβίωσης. Τελευταία έχουν αντικατασταθεί από πολυεστερικές δεξαμενές, πολλές φορές θαμμένες στο έδαφος, με μικρό άνοιγμα (ανθρωποθυρίδα), ώστε να επιτυγχάνουμε καλύτερες συνθήκες αναεροβίωσης και σταθερή θερμοκρασία κατά την διάρκεια της ζύμωσης (Μπαλατσούρας, 1995). Τα ζυμώσιμα συστατικά που περιέχονται στη σάρκα του ελαιοκάρπου μετά την εκπίκρανση, μεταφέρονται στην άλμη και τη μετατρέπουν σε θρεπτικό υπόστρωμα κατάλληλο για να πραγματοποιηθεί η ζύμωση. Βέβαια, μετά την επεξεργασία με το άλκαλι μόνο το 35% των ζυμώσιμων σακχάρων έχει παραμένει στην σάρκα των ελιών, επομένως είναι δυνατή η προσθήκη γλυκόζης ή σουκρόζης, για να εξασφαλιστεί η γαλακτική ζύμωση (Ηρειώτου και Σπηλιώτης, 1998, Panagou and Katsaboxakis, 2006).

Ανάλογα με την ποικιλία και την ωριμότητα των καρπών, η αρχική συγκέντρωση άλατος πρέπει να είναι μεταξύ 7- 10% (w/v). Το αλάτι διαπερνά τη σάρκα της ελιάς και η συγκέντρωσή του στην άλμη μειώνεται σταδιακά. Η συγκέντρωση άλατος δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή, ώστε να παρεμποδίζει την αύξηση των λακτοβακίλλων (< 6%), ούτε πολύ χαμηλή ώστε να επιτρέπει την ανάπτυξη σπορογόνων μικροοργανισμών κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της ζύμωσης, όταν το pH παραμένει υψηλό (> 4) (Μπαλατσούρας, 1995). Βέβαια οι απόψεις των ερευνητών ποικίλουν. Οι Chammem *et al.* (2005) στη μελέτη τους αναφέρουν ότι η καλύτερη συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου είναι 9% για να έχουμε υψηλότερη ανάπτυξη λακτοβακίλλων, οι Tassou *et al.* (2002), παρατηρούν ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και άλμη 8% έχουμε μειωμένη αύξηση των λακτοβακίλλων ενώ αναφέρουν καλύτερα αποτελέσματα σε 6% άλμη και θερμοκρασία ζυμώσεως 25^{o}C. Φαίνεται ότι εάν η περιεκτικότητα της άλμης φθάσει το 10%, τότε έχουμε επικράτηση αλατοανθεκτικών ζυμών που δημιουργούν

μια όξινη ζύμωση στο προϊόν (Tsapatsaris and Kotzekidou, 2004, Tassou *et al.*, 2002), αργότερη εκκίνηση της ζύμωσης και μικρή ανάπτυξη λακτοβακίλλων (Chammem *et al.*, 2005). Επομένως, η συγκέντρωση της άλμης αλλά και οι θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την ζύμωση είναι σημαντικοί παράγοντες ελέγχου της διεργασίας, καθώς σε περιοχές με χαμηλές θερμοκρασίες η οξυγαλακτική ζύμωση των ελιών μπορεί να είναι προβληματική. Σε σχετική τους μελέτη οι Durán Quintana *et al.* (1999) αναφέρουν ότι αν η ζύμωση γίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη μέριμνα στην συγκέντρωση της άλμης και το pH, καθώς και να χρησιμοποιηθεί αρχική καλλιέργεια λακτοβακίλλων για να έχουμε ένα καλό τελικό προϊόν.

Τις πρώτες ημέρες το pH μπορεί να είναι υψηλότερο από 7,0, μέχρι οι μικροοργανισμοί να αρχίσουν την οξίνιση της άλμης. Για να εξουδετερωθεί το υπολειπόμενο NaOH από την διαδικασία της εκπίκρανσης και να μειωθεί η χρονική διάρκεια του σταδίου αυτού, η αρχική άλμη μπορεί να οξινιστεί με HCl κατάλληλο για τρόφιμα, ή γαλακτικό οξύ ή να γίνει διόρθωση του pH της άλμης με έγχυση CO_2 στις δεξαμενές ζύμωσης κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας (Μπαλατσούρας, 1995, Panagou and Katsaboxakis, 2006). Γενικά, η οξίνιση της άλμης δεν επηρεάζει την επακόλουθη ζύμωση (Balatsouras *et al.*, 1983).

Η ζύμωση των πράσινων ελιών είναι αυθόρμητη διαδικασία (spontaneous) στις περισσότερες περιπτώσεις. Η προσθήκη καθαρών καλλιεργειών γαλακτικών βακτηρίων δεν συνηθίζεται, συχνά όμως γίνεται προσθήκη ποσότητας άλμης από προηγούμενη ζύμωση. Έτσι γίνεται έμμεση προσθήκη φυσικής μικροχλωρίδας, που υποβοηθάει στη ομαλή και γρήγορη έναρξη κανονικής ζύμωσης και περιορίζει σημαντικά τις πιθανότητες να λάβουν χώρα ανώμαλες ζυμώσεις (Χαραλαμπάκη – Σακελλαριάδη, Panagou and Katsaboxakis, 2006, Vega Leal-Sánchez *et al.*, 2003). Βέβαια πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η χρήση εμβολίου λακτοβακίλλων, ίσως και μια μικρή θέρμανση των ελιών, μπορεί να επιτύχει καλύτερη ζύμωση και καλύτερο τελικό προϊόν, καθώς πολλές φορές η αυθόρμητη ζύμωση δεν ολοκληρώνεται (Balatsouras *et al.*, 1983, Leroy and De Vuyst, 2004) ή αναπτύσσονται παράλληλα και ανεπιθύμητοι μικροοργανισμοί όπως κλοστρίδια και βακτήρια προπιονικού οξέος (Ruiz-Barba *et al.*, 1994).

Το διάλυμα της άλμης μετατρέπεται σταδιακά σε θρεπτικό μέσο για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Τα οσμωτικά φαινόμενα οδηγούν στην εκχύλιση θρεπτικών συστατικών από την ελιά στην άλμη, όπως υδατάνθρακες (κυρίως γλυκόζη, φρουκτόζη, μανιτόλη και σακχαρόζη) και οργανικά οξέα (μηλικό, κιτρικό και οξικό). Υπάρχουν επίσης μικρές ποσότητες φαινολικών ουσιών (ελευρωπαΐνη, υδροξυ-τυροσόλη, τυροσόλη, κ.ά.). Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της άλμης προκαλούν σταδιακά φυσική επιλογή των μικροοργανισμών, καθώς

προχωρά η ζύμωση. Η αύξηση της αυτόχθονης μικροχλωρίδας των λακτοβακίλλων είναι επαρκής για να εξασφαλίσει ικανοποιητικό αριθμό αυτών των βακτηρίων στην άλμη.

Υπάρχει γενική συμφωνία μεταξύ των ερευνητών ότι η ζύμωση περιγράφεται από τρία διακριτά στάδια. Το πρώτο, χαρακτηρίζεται από την αύξηση των μη σπορογόνων αρνητικών κατά Gram βακτηρίων, των οποίων ο πληθυσμός φθάνει στο μέγιστο περίπου 2 ημέρες μετά την τοποθέτηση του καρπού στην άλμη. Από εκείνη τη στιγμή, ο πληθυσμός τους μειώνεται σταδιακά για να εξαφανιστεί τη 12η – 15η ημέρα. Τα βακτήρια αυτά είναι υπεύθυνα για το μεγάλο όγκο αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών της ζύμωσης. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα είδη: *Enterobacter cloacae, Citrobacter freundii, Klebsiella aerogenes, Flavobacterium diffusum, Aerochromobacter superficialis, Escherichia coli* και *Aeromonas* spp (Μπαλατσούρας, 1995, Χαραλαμπάκη – Σακελλαριάδη, Sánchez *et al.*, 2000).

Το δεύτερο στάδιο αρχίζει όταν το pH φθάσει στην τιμή 6,0. Χαρακτηρίζεται από γρήγορη ανάπτυξη των λακτοβακίλλων και των ζυμών, τα οποία καταναλώνουν τα ζυμώσιμα συστατικά και παράγουν γαλακτικό οξύ, με παράλληλη μείωση των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων. Έτσι η οξύτητα σταδιακά αυξάνει και το pH μειώνεται. Ο μεγαλύτερος πληθυσμός των γαλακτικών βακτηρίων παρατηρείται μεταξύ της 7ης - 10ης ημέρας, ενώ παρουσιάζεται σταδιακή μείωση στις 60-300 ημέρες της ζύμωσης. Στην Ισπανία, το κυριότερο είδος λακτοβακίλλων στο στάδιο αυτό είναι κυρίως ο *Lactobacillus plantarum*. Παρατηρείται επίσης αύξηση και άλλων ειδών γαλακτικών βακτηρίων με ζυμωτική ικανότητα όπως στελέχη του γένους *Pediococcus* και *Leuconostoc mesenteroides* που όμως αργότερα θα εξαφανιστούν. Γενικά επιθυμούμε γρήγορη πτώση του pH, καθώς αυτό εξασφαλίζει τον περιορισμό αλκαλόφιλων βακτηρίων και κολίμορφων (Μπαλατσούρας, 1995, Chammem *et al.*, 2005, Panagou and Katsaboxakis, 2006, Leroy and De Vuyst, 2004).

Το τρίτο στάδιο της ζύμωσης διαρκεί μέχρι την εξάντληση των ζυμώσιμων συστατικών. Η επικρατούσα χλωρίδα αποτελείται από λακτοβάκιλλους *Lactobacillus plantarum*, οι οποίοι παράγουν γαλακτικό οξύ από τη γλυκόζη και ολοκληρώνουν τη ζύμωση. Το συγκεκριμένο είδος λακτοβακίλλων χρειάζεται πλήθος παραγόντων, όπως βιταμίνες και αμινοξέα, για την ανάπτυξή τους. Βέβαια, σε μελέτη των Randazzo et al. (2004), σε πράσινες ζυμωμένες ελιές από την Σικελία, εκτός από το συγκεκριμένο είδος μικροοργανισμών, αναφέρονται και οι *Lact. casei, Lact. brevis* και *Enterococcus faecium*. Μάλιστα το 50% των ανευρισκομένων στελεχών ανήκαν στο είδος *Lact. casei*.

Σε όλη τη διάρκεια αυτής της περιόδου, μαζί με τα γαλακτικά βακτήρια συνυπάρχουν και οι ζύμες, η παρουσία των οποίων συμβάλλει στη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος. Ανάπτυξη ζυμών έχουμε κυρίως όμως, μετά την

σταδιακή μείωση των ειδών λακτοβακίλλων (Balatsouras *et al.*, 1983). Τα κυριότερα είδη είναι: *Hansenula anomala, Candida krusei* και S*accharomyces chevalieri*. Η ανάπτυξη οξειδωτικών ζυμών στην επιφάνεια της άλμης είναι ανεπιθύμητη, επειδή καταναλώνουν το γαλακτικό οξύ που δημιουργείται κατά τη ζύμωση, αυξάνουν την τιμή του pH και μπορούν να υποβαθμίσουν το τελικό προϊόν (Μπαλατσούρας, 1995).

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, σχεδόν όλοι οι υδατάνθρακες διασπώνται και σχηματίζεται κυρίως D και L-γαλακτικό οξύ, κιτρικό, ταρταρικό, μηλικό, οξικό και ηλεκτρικό οξύ (σε μικρότερες ποσότητες), καθώς επίσης και αιθανόλη. Αυτό συμβάλλει κυρίως στην σταδιακή μείωση του pH, κατά την διάρκεια της ζύμωσης (Nychas *et al.*, 2002, Panagou and Katsaboxakis, 2006).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η διαδικασία της ζύμωσης μπορεί να μεταβληθεί από την παρουσία ανεπιθύμητων μικροοργανισμών. Στην περίπτωση αυτή έχουμε εκτροπή της ζύμωσης, η οποία μεταβάλει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος και υποβαθμίζει την ποιότητά του. Τελικά, η τιτλοδοτούμενη οξύτητα του προϊόντος πρέπει να είναι 0,4 – 0,6% και η τελική τιμή του pH περίπου 3,6 (κάτω του 4) για την εξασφάλιση του τελικού προϊόντος (Ηρειώτου και Σπηλιώτης, 1998). Το pH και η ογκομετρούμενη οξύτητα, είναι οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται περισσότερο για τον έλεγχο της ζύμωσης. Η ογκομετρούμενη οξύτητα βελτιώνεται με ελαφρά θέρμανση της άλμης, όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή ή με την προσθήκη σακχάρων (γλυκόζης), εάν η μικροβιακή χλωρίδα έχει σταθεροποιηθεί και υπάρχει έλλειψη θρεπτικών ουσιών για την ολοκλήρωση της ζύμωσης (Χαραλαμπάκη – Σακελλαριάδη, Panagou and Katsaboxakis, 2006). Επιπλέον η χρήση εμβολίου λακτοβακίλλου και ο έλεγχος των αρχικών συνθηκών της άλμης που χρησιμοποιείται μπορεί να οδηγήσει στις τελικές επιθυμητές τιμές pH και ογκομετρούμενης οξύτητας (Vega Leal-Sánchez *et al.*, 2003). Επιπλέον, η συγκέντρωση άλατος και η υπολειπόμενη αλκαλικότητα, είναι απαραίτητες για την τελική συντήρηση του προϊόντος. Η ρύθμιση της αλατότητας επιτυγχάνεται με την προσθήκη NaCl (στερεό ή σε κορεσμένο διάλυμα) και ανακύκλωση της άλμης για τη δημιουργία ομοιογενούς διαλύματος. Η υπολειπόμενη αλκαλικότητα ρυθμίζεται με την αντικατάσταση ενός προκαθορισμένου όγκου της άλμης με φρέσκο διάλυμα NaCl και γαλακτικού οξέος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για το σκοπό αυτό HCl κατάλληλο για τρόφιμα (food-grade) (Balatsouras *et al.*, 1983).

Οι Sánchez *et al.* (2000) μελετώντας την οξυγαλακτική ζύμωση στην άλμη και τον χυμό πράσινων ελιών ισπανικού τύπου, αναφέρουν ότι υπάρχει διαφορά στην κινητική αυτών των ζυμώσεων. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός ζύμωσης είναι χαμηλότερος στον χυμό ελιάς από ότι στην αντίστοιχη άλμη, αλλά τα τελικά όξινα προϊόντα είναι ισοδύναμα. Επιπλέον, η ελεύθερη

οξύτητα παραμένει σημαντικά υψηλότερη στην άλμη, η δεσμευμένη οξύτητα σημαντικά μικρότερη, ενώ το τελικό pH εξαρτάται από τον λόγο δεσμευμένη/ελεύθερη οξύτητα. Αν υπάρχει έλλειψη θρεπτικών στην πρώτη ύλη, τότε η πτώση του pH δεν θα είναι ικανοποιητική. Γενικά η κατανάλωση των απλών σακχάρων (γλυκόζη, φρουκτόζη, σουκρόζη) πραγματοποιείται τις πρώτες τέσσερις μέρες της ζύμωσης, ενώ η αποδόμηση της μαννιτόλης, του μηλικού και του κιτρικού οξέος πραγματοποιείται εκ των υστέρων. Τέλος, οι ίδιοι ερευνητές, μελετώντας και τις διαφορές αυθόρμητης και ελεγχόμενης ζύμωσης αναφέρουν ότι στην ελεγχόμενη ζύμωση η τελική συγκέντρωση του γαλακτικού και μυρμηκικού οξέος είναι υψηλότερες, της αιθανόλης και του ηλεκτρικού οξέος μικρότερες, ενώ η παραγωγή βουτανοδιόλης (που σχετίζεται με την ανάπτυξη των ειδών *Enterobacteriaceae*) προσδιορίστηκε μόνο στην αυθόρμητη ζύμωση.

Γενικά τα τελικά προϊόντα της οξυγαλακτικής ζύμωσης είναι αρκετά ασφαλή σε σχέση με παθογόνους μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα, σε σχετικές μελέτες αναφέρεται μείωση των εντεροβακτηρίων μετά από 7 ημέρες και των *Pseudomonas spp*. μετά από 16 ημέρες ζύμωσης των ελιών. Επιπλέον, τα κολίμορφα, εξαφανίζονται μετά την $4^{η}$ εβδομάδα, κυρίως λόγω πτώσης του pH και εγκατάστασης των διαφόρων ειδών λακτοβακίλλων που παράγουν ανταγωνιστικά προϊόντα (Chammem *et al.*, 2005, Nychas *et al.*, 2002, Tassou *et al.*, 2002, Panagou and Katsaboxakis, 2006).

Τελευταία υπάρχει διαρκώς αυξανόμενο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον για την απόρριψη των αλμών με υψηλή αλατότητα και επιπλέον για τη συμβολή του νατρίου στην αύξηση των κινδύνων για καρδιαγγειακά νοσήματα. Συνεπώς, έχει αρχίσει η μελέτη αντικατάστασης του NaCl με άλατα καλίου ή ασβεστίου στις άλμες επεξεργασίας των ελιών και γενικά των τουρσιών, κάτι που πιθανόν να δημιουργεί λιγότερα προβλήματα στην απόρριψή τους στο έδαφος (τα άλατα καλίου και ασβεστίου δρουν ως θρεπτικά στο έδαφος). Οι Tsapatsaris and Kotzekidou (2004), προτείνουν την αντικατάσταση του 50% του NaCl με KCl χωρίς επηρεασμό της οξυγαλακτικής ζυμώσεως των ελιών.

Σημαντική προσοχή στην διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσης πρέπει να δοθεί και στην μεριά των αναστολέων της. Ο Fleming *et al.* (1973), μελετώντας τις ανασταλτικές δυνατότητες της ελευρωπαΐνης στις πράσινες ελιές, ανακάλυψε ότι η ουσία ελευρωπαΐνη (περιεκτικότητα υποστρώματος μεγαλύτερη των 200μg/ml) δεν αναστέλλει την ανάπτυξη των λακτοβακίλλων, όμως έχουμε αναστολή από τα προϊόντα υδρόλυσής της, το ελονικό οξύ και την αγλυκόνη σε συγκεντρώσεις γύρω στα 150μg/ml. Ειδικά η ανασταλτική δράση αυξάνει όταν το υπόστρωμα περιέχει και 5% NaCl. Επιπλέον σημειώνει ότι η ελευρωπαΐνη και τα προϊόντα υδρόλυσής της δεν δρουν ανασταλτικά στα είδη ζυμών, ενώ και μια μικρή παστερίωση των ελιών βοηθάει την εξέλιξη της οξυγαλακτικής ζύμωσης.

3.2.5. Αποθήκευση των ζυμούμενων ελιών

Μετά τη ζύμωση οι ελιές διατηρούνται στη μητρική άλμη μέχρι να πουληθούν. Όταν η θερμοκρασία αυξάνει (την άνοιξη και το καλοκαίρι), τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της άλμης θα πρέπει να ρυθμιστούν, ώστε να αποτραπούν τυχόν αλλοιώσεις. Αυτό περιλαμβάνει τη διόρθωση της υπολειπόμενης αλκαλικότητας, ώστε η τιμή του pH να κυμαίνεται μεταξύ 3,7 - 4,0, ενώ η συγκέντρωση του άλατος θα πρέπει να είναι 8% ή υψηλότερη. Εάν δεν ρυθμιστούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της άλμης, μπορεί να αναπτυχθούν προπιονικά βακτήρια τα οποία καταναλώνουν το γαλακτικό οξύ (4ο στάδιο της ζύμωσης) και οδηγούν σε ανεπιθύμητες αλλοιώσεις. Οι συνηθισμένες αλλοιώσεις, είναι η αεριοπάθηση, η βουτυρική ζύμωση και η ασθένεια της δυσοσμίας ή ζαπατέρα (Μπαλατσούρας, 1995).

3.2.6. Διαλογή – Ταξινόμηση – Εκπυρήνωση και γέμισμα των ελιών

Οι καρποί, μετά τη ζύμωση και την ωρίμανση, μεταφέρονται μαζί με την άλμη τους με αναρροφητικές αντλίες από τις δεξαμενές ζυμώσεως στον χώρο της τελικής συσκευασίας. Εκεί διαχωρίζεται η άλμη, που συχνά σε μικρές μονάδες χρησιμοποιείται για το γέμισμα των τελικών περιεκτών και στην συνέχεια οι ελιές περνούν από ειδικές τράπεζες διαλογής, όπου το ειδικευμένο προσωπικό ξεχωρίζει όσες είναι ελαττωματικές. Επιπλέον, διαχωρίζονται βάση μεγέθους και όσες ελιές δεν έχουν το κατάλληλο χρώμα διαχωρίζονται με τη βοήθεια μηχανών που φέρουν ειδικά φωτοκύτταρα (Εικ. 3.1 -3.2), ενώ συχνά αφαιρείται και ο ποδίσκος της ελιάς με ειδικό μηχάνημα.

Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη προκειμένου να παραχθεί προϊόν με ομοιογενές μέγεθος καρπών, καθώς επίσης και να αποφευχθεί η θραύση του πυρήνα κατά τη διαδικασία της εκπυρήνωσης. Οι πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου είναι συνήθως εκπυρηνωμένες και γεμιστές με πάστα κόκκινης πιπεριάς. Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται κατάλληλες μηχανές που κάνουν εκπυρήνωση και ταυτόχρονα γέμιση του καρπού (Εικ. 3.3) (Μπαλατσούρας, 1995).



Εικόνα 3.1: Ταξινομητής ελιών με βάση το μέγεθος:



Εικόνα 3.2: Μηχάνημα διαλογής με βάση το χρώμα του



Εικόνα 3.3: Μηχάνημα εκπυρήνωσης και γέμισης καρπού

3.2.7. Τελική συσκευασία

Εάν η ζύμωση είναι πλήρης, οι ελιές μπορούν να συντηρηθούν με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που έχουν αποκτήσει μετά το τέλος της επεξεργασίας, δηλ. pH< 3,5 και NaCl > 5,0%. Αποφεύγεται όμως στα σύγχρονα εργοστάσια η χρησιμοποίηση της μητρικής άλμης, καθώς δημιουργεί αντιαισθητικό ίζημα στους περιέκτες. Για το λόγο αυτό, οι καρποί τοποθετούνται σε περιέκτες (γυάλινα ή μεταλλικά δοχεία, πλαστικές σακούλες) που έχουν καινούργια άλμη με τα απαραίτητα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, ώστε οι παραπάνω τιμές pH και άλατος να επιτυγχάνονται σε κατάσταση ισορροπίας (με την χρησιμοποίηση γαλακτικού οξέος) (Μπαλατσούρας, 1995).



Εικόνα 3.4: Γραμμή συσκευασίας



Εικόνα 3.5: Παστεριωτής

Εάν η ζύμωση δεν είναι πλήρης, ή δεν είναι δυνατό να επιτευχθούν τιμές pH μικρότερες από 3,5, οι ελιές θα πρέπει να υποβληθούν σε θερμική επεξεργασία (παστερίωση - 80^{o}C για 5-20min). Σήμερα, η βιομηχανία είναι εξοπλισμένη με κατάλληλες εγκαταστάσεις για να ολοκληρώνεται αυτόματα η συσκευασία και η παστερίωση των ελιών (Εικ. 3.4 – 3.5).

4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΤΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΗΝ Ε.Ε.

4.1. ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ

Ο καρπός της ελιάς αποτελεί παραδοσιακό προϊόν διατροφής των Ελλήνων. Οι παραγόμενες ελιές θεωρούνται από τις καλύτερες παγκοσμίως, ενώ συγκαταλέγονται στα κυριότερα εξαγώγιμα προϊόντα της χώρας μας. Όσον αφορά την εγχώρια κατανάλωση, το ήμισυ αφορά την αυτοκατανάλωση και το υπόλοιπο αφορά κυρίως προϊόντα σε χύμα μορφή (πολύ μεγάλες συσκευασίες).

Οι καλλιεργούμενες εκτάσεις με ελαιόδενδρα στην Ελλάδα, κυμαίνονται γύρω στα 8 εκατ. στρεμ. με περίπου 155 εκατ. ελαιόδενδρα (πίνακας 1). Από αυτές τις εκτάσεις το μεγαλύτερο μέρος χρησιμοποιείται για παραγωγή ελαιολάδου.

Πίνακας 4.1. Καλλιεργούμενες εκτάσεις με ελαιόδενδρα στην Ελλάδα (πηγή: ΕΣΥΕ).

	2000	**2001**	**2002**	**2004**	**2005**
ΕΚΤΑΣΗ: ΣΤΡ.	7.803.565	7.874.997	7.934.487	7.802.000	7.845.000
ΚΑΝΟΝΙΚΟΙ ΔΕΝΔΡΩΝΕΣ (ΔΕΝΔΡΑ)	131.874.593	133.708.942	135.622.281		
ΔΕΝΔΡΑ	152.689.240	154.234.874	155.524.622		
ΠΑΡΑΓΩΓΗ (Τόνους)	2.501.916 (μαζί με το ελαιόλαδο)	302.229	225.320	229.402	

Οι επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στον κλάδο προμηθεύονται τις ελιές από τους διάσπαρτους ελαιοπαραγωγούς, τις επεξεργάζονται και τις τυποποιούν κυρίως σε μεγάλες συσκευασίες (βαρέλια), αλλά και σε βάζα ή δοχεία.

Ως εμπορική περίοδος της επιτραπέζιας ελιάς θεωρείται το χρονικό διάστημα Σεπτέμβριος – Αύγουστος, καθότι η συγκομιδή των καρπών ξεκινά συνήθως κατά τους φθινοπωρινούς μήνες κάθε έτους.

Η ζήτηση των επιτραπέζιων ελιών εξαρτάται κατά πολύ από τις διατροφικές συνήθειες ενός λαού, από την τιμή τους και από την προβολή τους στις εγχώριες και ξένες αγορές. Ο χαρακτηρισμός τους ως υγιεινό προϊόν με απαραίτητα συστατικά για τη σωστή λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού επιδρά θετικά στην κατανάλωση τους, όχι μόνο στην Ελλάδα που η κατανάλωση ελιών αποτελεί μέρος της μεσογειακής διατροφής, αλλά και ανά τον κόσμο. Όσον αφορά την τιμή του προϊόντος, σε συνδυασμό με το διαθέσιμο εισόδημα των καταναλωτών, επηρεάζει άλλοτε αρνητικά και άλλοτε θετικά την ζήτηση των ελιών, και αυτό εξαρτάται από το μέγεθος της παραγωγής και των αποθεμάτων κάθε έτους. Η διαφήμιση σαφώς ενισχύει την ζήτηση ενός καταναλωτικού προϊόντος, όμως στην Ελλάδα η διαφημιστική δαπάνη για τις επιτραπέζιες ελιές είναι μικρή, καθώς η κυρίως διάθεση τους γίνεται χύδην και επιπλέον μεγάλο μέρος της εγχώριας κατανάλωσης αφορά την αυτοκατανάλωση. Αντιθέτως υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για προβολή τους ως εξαγωγικό προϊόν. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες προσπάθειες διαφήμισης σε χώρες του εξωτερικού εκ μέρους της Πανελλήνιας Ένωσης Εξαγωγέων Επιτραπέζιων Ελιών και του Οργανισμού Προώθησης Εξαγωγών, ενώ το 2000 δημιουργήθηκε και ο ιδιωτικός φορέας ΕΛΑΓΚΡΟ, ο οποίος με τη συμμετοχή του δημόσιου φορέα έχει στόχο την προώθηση ελληνικών αγροτικών προϊόντων στο εξωτερικό.

Βάσει στοιχείων της ΕΣΥΕ ο μέσος όρος μηνιαίων αγορών των νοικοκυριών για ελιές ανέρχεται σε 0,75€, με την μεγαλύτερη μηνιαία δαπάνη (0,97€) να πραγματοποιείται από τα νοικοκυριά με 5 μέλη. Επίσης τις μεγαλύτερες μηνιαίες δαπάνες για επιτραπέζιες ελιές εμφάνισαν οι αγροτικές περιοχές (0,99€) και ακολούθησε το πολεοδομικό συγκρότημα Θεσσαλονίκης (0,96€) (Πίνακας 4.1 – 4.2).

Πίνακας 4.2. Μέσος όρος μηνιαίων αγορών των νοικοκυριών κατά μέγεθος (σε €) (πηγή: ΕΣΥΕ – Έρευνα οικογενειακών Προϋπολογισμών 1998/99).

Χαρακτηριστικά Νοικοκυριών	Όλα τα νοικοκυριά	1 μέλος	2 μέλη	3 μέλη	4 μέλη	5 μέλη	6 μέλη και άνω
Σύνολο αγορών και απολαβών σε είδος	1640,63	954,48	1348,77	1865,46	2113,8	2068,87	2165,67
Σύνολο αγορών	1383,24	761,38	1112,87	1594,76	1810,2	1781,52	1849,88
Ελιές	0,75	0,44	0,75	0,80	0,80	0,97	0,15

Πίνακας 4.3. Μέσος όρος μηνιαίων αγορών των νοικοκυριών κατά περιοχές (σε €) (πηγή: ΕΣΥΕ – Έρευνα οικογενειακών Προϋπολογισμών 1998/99).

Χαρακτηριστικά Νοικοκυριών	Όλες οι περιοχές	Αστικές Περιοχές				Ημιαστικές	Αγροτικές
		Σύνολο αστικών	Περιφέρεια Πρωτευούσης	Πολεοδομικό συγκρότημα Θεσσαλονίκης	Λοιπές Αστικές Περιοχές		
Σύνολο αγορών και απολαβών σε είδος	1640,63	1800,21	1966,82	1657,64	1504,21	1435,24	1249,27
Σύνολο αγορών	1383,24	1523,46	1661,46	1380,01	1286,11	1199,73	1041,00
Ελιές	0,75	0,70	0,68	0,96	0,65	0,60	0,99

Όσον αφορά τον τομέα της προσφοράς στις επιτραπέζιες ελιές, στην Ελλάδα ο κλάδος αποτελείται από μεγάλο αριθμό επιχειρήσεων, οι οποίες συνήθως παραλαμβάνουν τον καρπό, τον επεξεργάζονται και είτε προχωρούν σε τυποποίηση, είτε τον διαθέτουν «χύμα» προς κατανάλωση ή σε άλλες επιχειρήσεις για τυποποίηση. Στον κλάδο δραστηριοποιούνται και διάφοροι συνεταιρισμοί ανά την Ελλάδα και ενώσεις αυτών, που συγκεντρώνουν τα προϊόντα από τα μέλη τους, τα οποία εν συνεχεία εμπορεύονται ή τα επεξεργάζονται και/ή τα τυποποιούν. Επιπλέον υπάρχουν και εταιρείες που ασχολούνται αποκλειστικά με το χονδρικό εμπόριο νωπών ελιών (χωρίς να τις επεξεργάζονται ή να τις τυποποιούν).

Το μέγεθος της εγχώριας παραγωγής επιτραπέζιων ελιών παρουσιάζει διακυμάνσεις ανά έτος, καθώς εξαρτάται κατά μεγάλο ποσοστό από τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν στις ελαιοπαραγωγικές περιοχές της χώρας. Η εγχώρια παραγωγή επιτραπέζιων ελιών της περιόδου 1989/90-2005/06, σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας και του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου, παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 4.4.

Όπως φαίνεται από τα στοιχεία, η παραγωγή επιτραπέζιων ελιών κυμάνθηκε μεταξύ 60-120 χιλ.τόνων περίπου σε ετήσια βάση κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης περιόδου. Το χρονικό διάστημα 1990 – 2003, με βάση στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) η αύξηση στην παραγωγή βρώσιμων ελιών άγγιξε το 5%, με ιδιαίτερη αύξηση της παραγωγής την τελευταία πενταετία (διάγραμμα 4.1.).

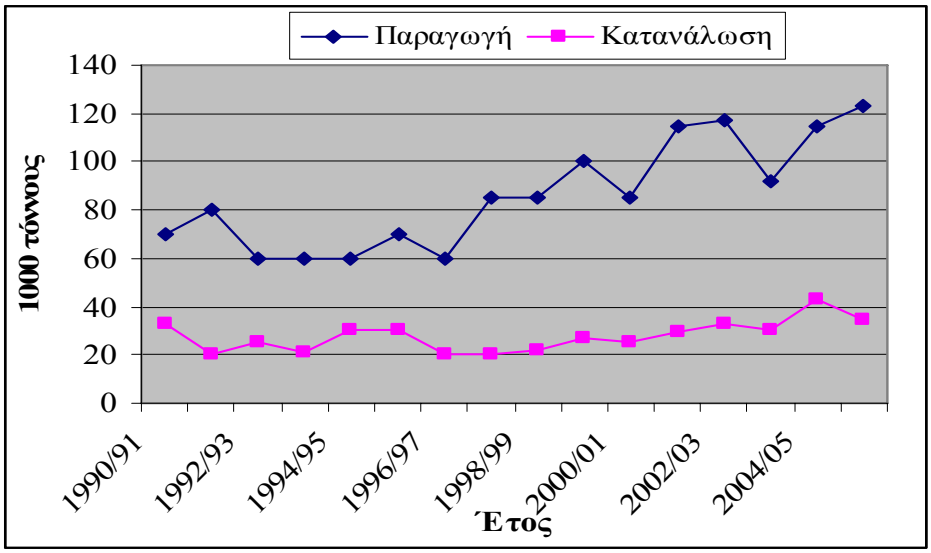
Πίνακας 4.4. Εγχώρια παραγωγή και κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών (1989/90-2001/02) (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC).

Έτος	Παραγωγή	Κατανάλωση
1990/91	70	33
1991/92	80	20
1992/93	60	25
1993/94	60	21
1994/95	60	30
1995/96	70	30
1996/97	60	20
1997/98	85	20
1998/99	85	22
1999/00	100	26,6
2000/01	85	25
2001/02	115	29,5
2002/03	117	33
2003/04	92	30
2004/05	115	43
2005/06	123	35

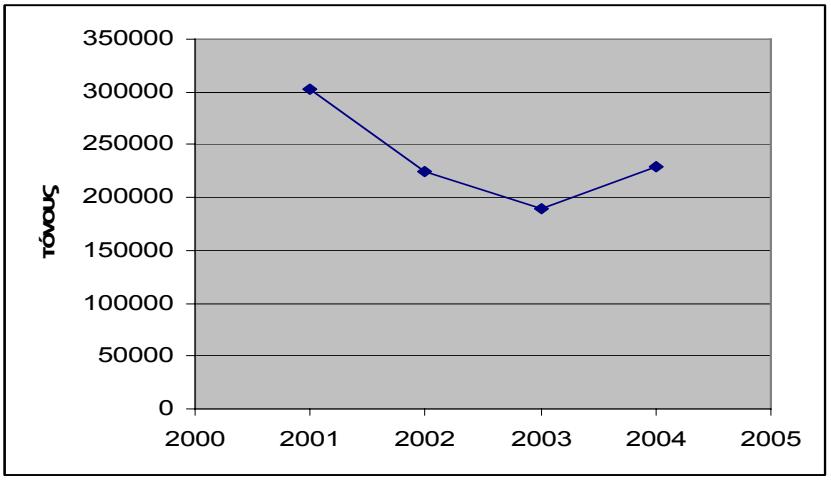
Βάσει όμως της ΕΣΥΕ, η παραγωγή βρώσιμων ελιών την τελευταία πενταετία κυμάνθηκε μεταξύ 200 – 300 χιλιάδες τόνους το χρόνο (διάγραμμα 4.2.), δηλαδή σε διπλάσια επίπεδα από τις τιμές του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (IOOC). Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι οι τιμές του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου πρώτον υπολογίζονται ανά ελαιοκομική περίοδο και δεύτερον περιλαμβάνουν μόνο επίσημα στοιχεία βιομηχανιών, ενώ στην Ελλάδα υπάρχουν και μεγάλες ποσότητες ιδιωτικής ή μικρής βιοτεχνικής παραγωγής ελιών.

Το μεγαλύτερο μέρος της εγχώριας παραγωγής βρώσιμων ελιών καλύπτεται από τις μαύρες ελιές. Συγκεκριμένα, οι μαύρες ελιές καταλαμβάνουν γύρω στο 60% της αγοράς, ακολουθούν οι πράσινες ελιές σε ποσοστό 25 -30% και οι ελιές διαφόρων τύπων με ποσοστό συμμετοχής 5 – 15%.

Οι εισαγωγές που πραγματοποιούνται ετησίως σε επιτραπέζιες ελιές είναι περιορισμένες, καθώς η εγχώρια παραγωγή στα εν λόγω προϊόντα υπερκαλύπτει τη ζήτηση. Συνήθως εισαγωγές πραγματοποιούνται σε τυποποιημένες ελιές με ειδικά χαρακτηριστικά (π.χ. γεμιστές).



Διάγραμμα 4.1. Παραγωγή και κατανάλωση βρώσιμων ελιών στην Ελλάδα περιόδου 1989/90-2005/06 (σε 1000 τόνους), (πηγή: ΙΟΟC).



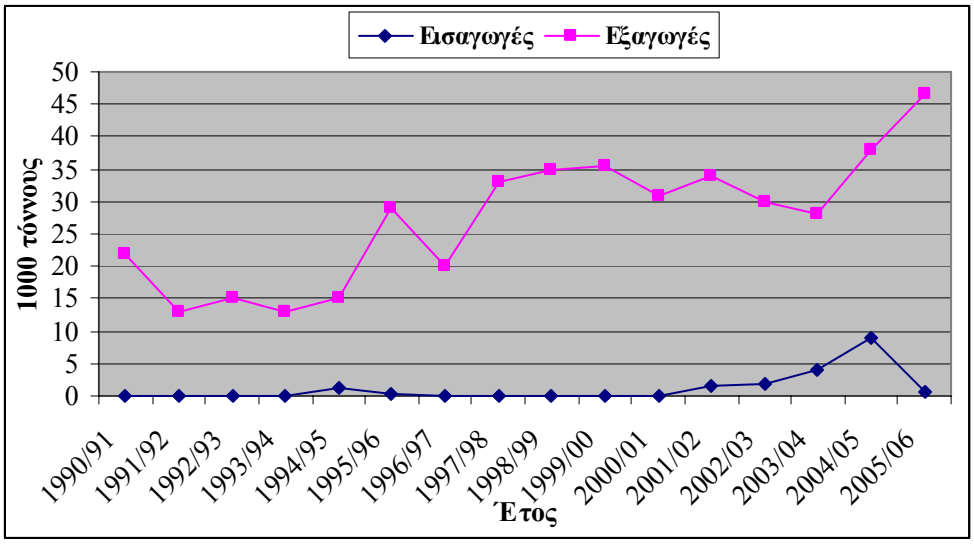
Διάγραμμα 4.2. Παραγωγή βρώσιμων ελιών στην Ελλάδα 2001-2004 (Τόνους) (πηγή: ΕΣΥΕ).

Εν αντιθέσει, οι εξαγωγές επιτραπέζιων ελιών αποτελούν ένα δυνατό χαρτί της ελληνικής οικονομίας. Βάσει στοιχείων της ΕΣΥΕ και του FAO, κατά την διάρκεια της περιόδου 1990 – 2002, οι εξαγωγές ελιών για διάφορες χρήσεις κυμάνθηκαν σε ετήσια βάση μεταξύ 50 - 87 χιλ. τόνων (πίνακας 4.5.).

Πίνακας 4.5. Εισαγωγές και εξαγωγές ελιών στην Ελλάδα (σε 1000 τόνους) (πηγή: FAO).

	1979/81	**1989/91**	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**
Εισαγωγές	0,0	1,0	1,3	0,6	1,0	1,1
Εξαγωγές	61,4	69,0	80,5	86,9	71,4	76,5

Ειδικά οι εξαγωγές έτοιμων επιτραπέζιων ελιών από την Ελλάδα προς άλλες χώρες, παρουσιάζουν μια σταδιακή αύξηση την τελευταία πενταετία (διάγραμμα 4.3.)



Διάγραμμα 4.3. Εισαγωγές και εξαγωγές επιτραπέζιων ελιών στον ελλαδικό χώρο (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC).

Όσον αφορά την εγχώρια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών, την τελευταία δεκαετία παρουσιάζεται μια πτώση. Το 1990/91 η κατανάλωση ήταν περίπου 33 χιλ. τόνους, το 2000/1 η κατανάλωση έπεσε στους 25 χιλ.τόνους, ενώ το 2004/05 είχαμε πάλι αύξηση στην κατανάλωση ελιών (43 χιλ.τόνους), διακυμάνσεις που μπορούν να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες (διάγραμμα 4.1.). Οι μαύρες ελιές καταλαμβάνουν και στον τομέα της εγχώριας κατανάλωσης το μεγαλύτερο ποσοστό (65-70%), ακολουθούν οι πράσινες ελιές με μερίδιο 15-20% και οι ελιές

διαφόρων τύπων με ποσοστό συμμετοχής μεταξύ του 10-20%. Το μεγαλύτερο ποσοστό στον τομέα της κατανάλωσης αφορά την αυτοκατανάλωση, ενώ το υπόλοιπο αφορά κατά κύριο λόγο ελιές σε χύμα μορφή και σε μικρότερο ποσοστό ελιές τυποποιημένες σε βάζα.

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα του κλάδου είναι το υψηλό κόστος από την παραγωγή στην τυποποίηση του προϊόντος, που μειώνει αρκετά την ανταγωνιστικότητα των ελληνικών προϊόντων στην διεθνή αγορά, ιδίως σε σύγκριση με χώρες όπως η Τουρκία και το Μαρόκο που έχουν φθηνό εργατικό δυναμικό. Το πρόβλημα εντείνεται σε περιόδους διεθνών κρίσεων, όπου η τιμή αποτελεί ίσως τον κυριότερο παράγοντα επιλογής. Επιπλέον, συνήθως η ζήτηση καλύπτεται από τα υψηλά ποσοστά αποθεμάτων, κάτι που αυξάνει αυτόματα και το κόστος του παραγόμενου προϊόντος, εκτός των προβλημάτων αποθήκευσης και διακίνησης που ίσως εμφανίζονται.

Επίσης σημαντικό πρόβλημα του κλάδου για την Ελλάδα αποτελεί και η ελλιπής τεχνική και οικονομική υποστήριξη του κλάδου από κρατικούς φορείς και η ανάπτυξη σχετικής έρευνας, όπως συμβαίνει σε άλλες ελαιοπαραγωγικές χώρες π.χ. Ισπανία.

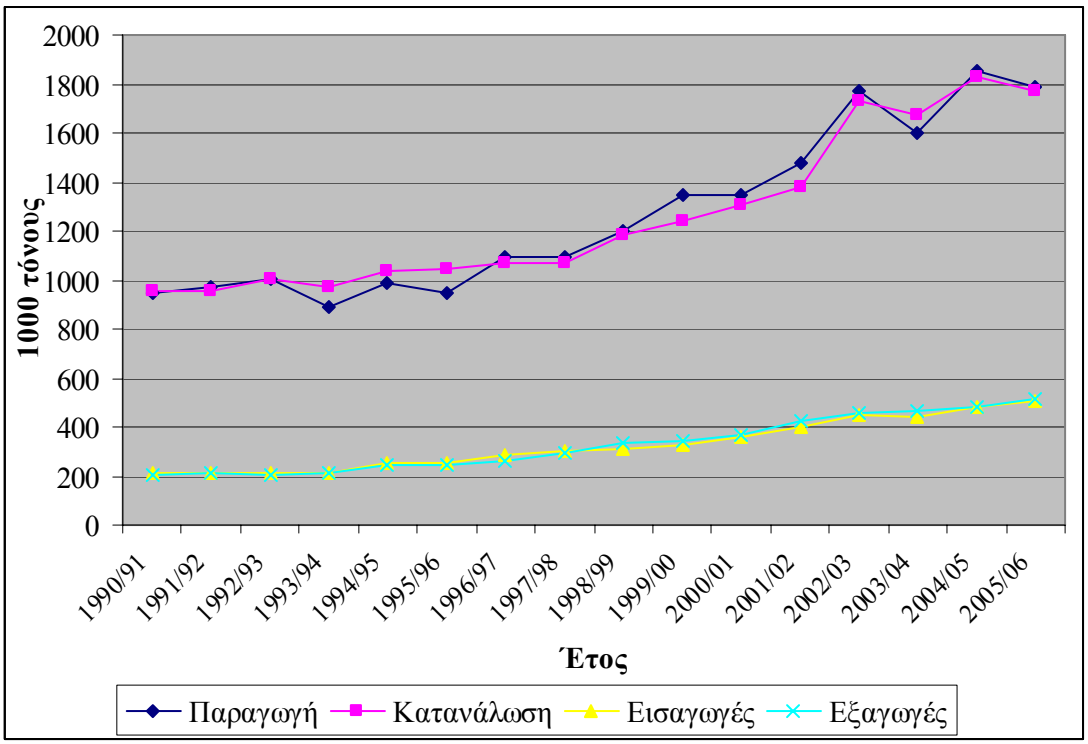
Οι εξαγωγές ελληνικών επιτραπέζιων ελιών γίνονται κυρίως σε χύμα μορφή, κάτι που αποτελεί ένα ακόμα πρόβλημα του κλάδου, καθώς αυτές τυποποιούνται σε άλλες χώρες και έτσι χάνουν την υπόσταση τους ως ελληνικό προϊόν. Εξαίρεση αποτελούν οι ελιές τύπου Καλαμών που είναι παγκοσμίως γνωστές ως ελληνικές.

Τέλος, ένα ακόμα πρόβλημα στην αγορά των επιτραπέζιων ελιών στην Ελλάδα αποτελεί ο κατακερματισμός σε πολλές επιχειρήσεις, με αποτέλεσμα ακόμα και οι «μεγάλες» επιχειρήσεις του κλάδου να κατέχουν μικρό σχετικά μερίδιο αγοράς (πηγή ICAP).

4.2. ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΑΓΟΡΑ

Η εξέλιξη της παγκόσμιας παραγωγής και αγοράς των επιτραπέζιων ελιών κατά την περίοδο 1990/91 – 2005/06, σύμφωνα με τα στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.4.

Από τα στοιχεία φαίνεται ότι η παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιων ελιών παρουσίασε διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, σημειώνοντας μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 4,7% περίπου. Ειδικότερα, από 950000 τόνους το 1990/91 εκτιμάται στους 1785000 τόνους το 2005/06.

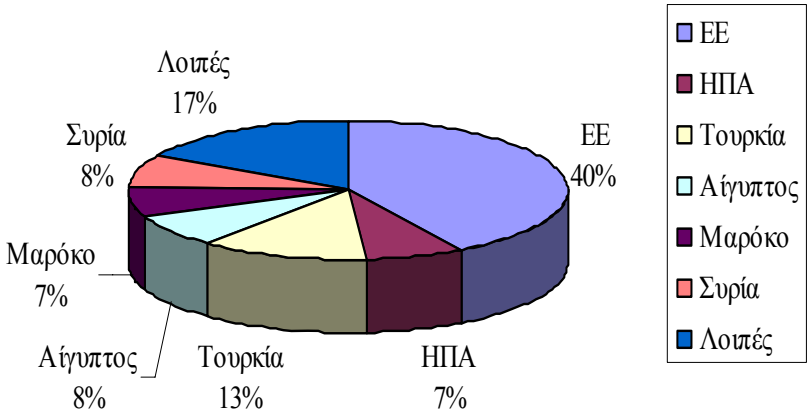


Διάγραμμα 4.4. Παγκόσμια εξέλιξη της παραγωγής, κατανάλωσης, εισαγωγών και εξαγωγών επιτραπέζιων ελιών (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC).

Επίσης και η παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών παρουσίασε διακυμάνσεις το διάστημα 1990/91 -1995/96, ενώ μετά ακολούθησε ανοδική πορεία με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 5%.

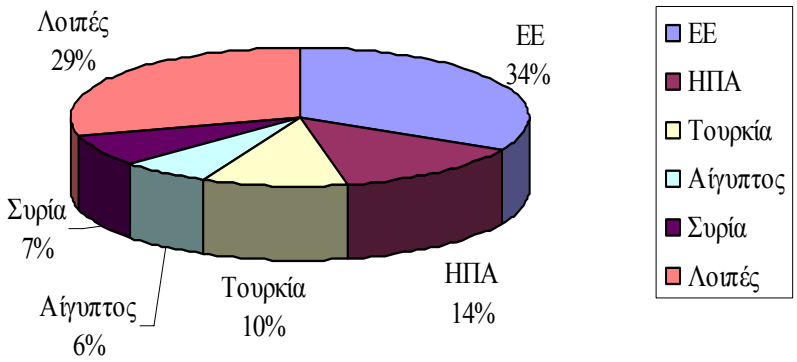
Από το διάγράμμα 4.5 φαίνεται ότι οι ευρωπαϊκές χώρες παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες βρώσιμων ελιών, καλύπτοντας το 40% περίπου της συνολικής παραγωγής την περίοδο 1990/91 – 2005/06. Σημαντικές ποσότητες παράγουν επίσης οι Η.Π.Α, η Τουρκία, η Συρία, το Μαρόκο και η Αίγυπτος. Οι χώρες της Ε.Ε. απορροφούν επίσης και το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας κατανάλωσης των επιτραπέζιων ελιών, ενώ σημαντική κατανάλωση παρατηρείται και στις Η.Π.Α. και τη Τουρκία (διάγραμμα 4.6.)

Οι πράσινες ελιές καλύπτουν το 45-50% του συνόλου της παγκόσμιας παραγωγής επιτραπέζιων ελιών και ακολουθούν οι μαύρες με ποσοστό συμμετοχής περίπου 30-40%. Από την μεριά της κατανάλωσης οι πράσινες ελιές κατέχουν ποσοστό 45-50%, ενώ οι μαύρες ελιές μόνο το 30%.



Διάγραμμα 4.5. Παραγωγή επιτραπέζιων ελιών στις κυριότερες χώρες

(πηγή: IOOC)



Διάγραμμα 4.6. Παγκόσμια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών

(πηγή: IOOC)

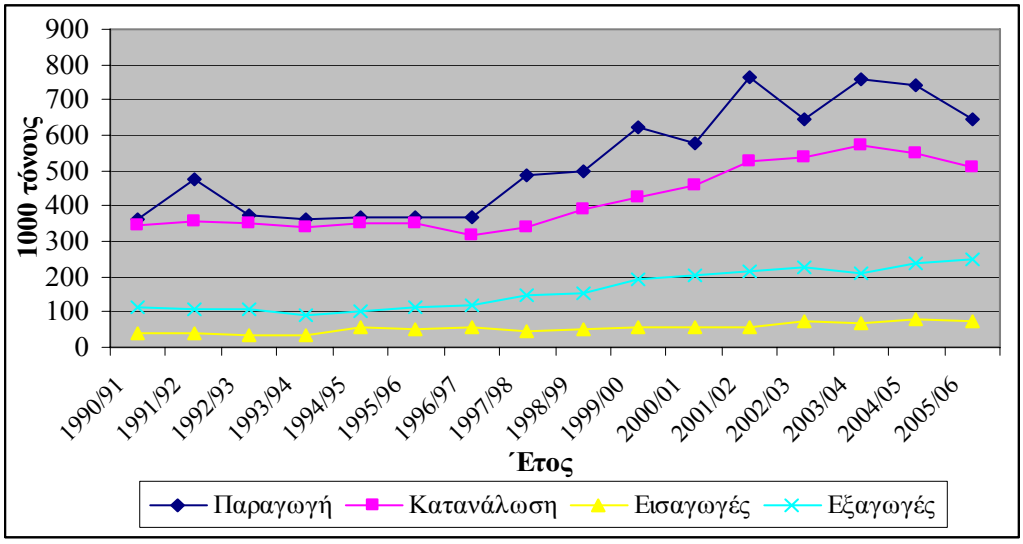
Οι χώρες της Ε.Ε. καλύπτουν το σημαντικότερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής και κατανάλωσης επιτραπέζιων ελιών. Η εξέλιξη της παραγωγής φαίνεται στον διάγραμμα 4.7.

Σύμφωνα με τα στοιχεία η παραγωγή επιτραπέζιων ελιών το 2005/06 στις χώρες της Ε.Ε. εκτιμάται περίπου 648,1 χιλ.τόνους, έναντι 363,5 χιλ.τόνους το 1990/91, σημειώνοντας έτσι μέσο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 5,3%.

Η Ελλάδα τα τελευταία χρόνια καταλαμβάνει την δεύτερη θέση στην παραγωγή ελιών, μετά την Ισπανία και ακολουθεί η Ιταλία στην τρίτη θέση, σύμφωνα με στοιχεία του FAO. Ομοίως και στις εξαγωγές έτοιμων επιτραπέζιων ελιών, η Ελλάδα είναι δεύτερη σταθερά ανάμεσα στις Ευρωπαϊκές χώρες μετά την Ισπανία.

Όσον αφορά την κατανάλωση ελιών στην Ε.Ε., οι κυριότερες χώρες παραγωγής επιτραπέζιων ελιών, αποτελούν συγχρόνως και τις κυριότερες χώρες κατανάλωσης του

προϊόντος, γεγονός που οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό ιδιοκατανάλωσης. Ειδικότερα, η συνολική κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών κυμάνθηκε μεταξύ 320 χιλ.τόνων και 570 χιλ.τόνων κατά την περίοδο 1990/91 – 2005/06, με την Ιταλία και την Ισπανία να καλύπτούν από κοινού το 66 -70% περίπου της κοινοτικής κατανάλωσης. Συγκεκριμένα, στην Ισπανία καταναλώνονται κυρίως πράσινες ελιές, ενώ στην Ελλάδα και την Ιταλία μαύρες επιτραπέζιες ελιές διαφόρων τύπων.



Διάγραμμα 4.7. Εξέλιξη της παραγωγής, κατανάλωσης, εισαγωγών και εξαγωγών επιτραπέζιων ελιών στην Ευρώπη (σε 1000 τόνους) (πηγή: IOOC).

4.3. ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η επιτραπέζια ελιά δεν υπάγεται σε κοινή οργάνωση αγοράς όπως το ελαιόλαδο, αλλά έχουν θεσπιστεί ορισμένα Κοινοτικά μέτρα για τη βελτίωση κυρίως της ποιότητας και της συσκευασίας.

4.3.1. Εθνικό καθεστώς

Το εθνικό καθεστώς οργάνωσης της αγοράς στον τομέα των επιτραπέζιων ελιών πριν την ένταξη της χώρας στην Ε.Ε., είχε τους ακόλουθους στόχους: να στηρίζει το εισόδημα τόσο των παραγωγών όσο και των μεταποιητών και να προσφέρεται προϊόν υψηλής ποιότητας σε λογικές τιμές κατανάλωσης. Τα εθνικά μέτρα αποφασίζονταν κάθε χρόνο από την Επιτροπή τιμών και εισοδημάτων πριν να αρχίσει η νέα εμπορική περίοδος, ενώ το είδος και η ένταση των μέτρων

αυτών προσαρμοζόταν κάθε χρόνο ανάλογα με το ύψος της αναμενόμενης παραγωγής, τα υπάρχοντα αποθέματα και τις διεθνείς συγκυρίες.

4.3.2. Κοινοτικό καθεστώς

Μετά την ένταξη στην Ε.Ε. της χώρας μας, το 1981, για να εναρμονισθεί το Εθνικό με το Κοινοτικό καθεστώς υπήρξε ένα μεταβατικό στάδιο. Μέχρι το 1987 διατηρήθηκε το Εθνικό καθεστώς και παράλληλα τροποποιήθηκε ο πρώτος κανονισμός ελαιολάδου (136/66) για να συμπεριληφθούν και οι επιτραπέζιες ελιές, κυρίως όσον αφορούσαν την επιβολή δασμών κατά την εισαγωγή από τρίτες χώρες, κάτι το οποίο όμως δεν εφαρμόστηκε.

Στις αρχές του 1987 άρχισαν να παρουσιάζονται προβλήματα στην αγορά της επιτραπέζιας ελιάς όταν μειώθηκαν τα ποσοστά εξαγωγικών ενισχύσεων κατά 55% για τις χώρες της Ε.Ε. και κατά 40% για τις τρίτες χώρες, με προοπτική την οριστική κατάργησή τους μέχρι το 1992. Η Ε.Ε. προσπαθώντας να αμβλύνει την κατάσταση, θέσπισε δύο νέους κανονισμούς (1333/92ΕΟΚ, 3601/92ΕΟΚ), οι οποίοι ποτέ δεν εφαρμόστηκαν. Στην τροποποίησή της Κοινής Οργάνωσης Ελαιολάδου τον Ιούλιο του 1998 τελικά δόθηκε η δυνατότητα σε όποιες χώρες το επιθυμούσαν να ζητήσουν την ενίσχυση της επιτραπέζιας ελιάς, με την προϋπόθεση ότι τα αναγκαία ποσά αφαιρούνται από τα διαθέσιμα για την ενίσχυση του ελαιολάδου (Τζουραμάνη *et al.*).

Τελικά, σήμερα εφαρμόζεται καθεστώς ενίσχυσης στην παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, που ρυθμίζεται από αποφάσεις της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (π.χ. η υπ'αριθμόν 649/2001.Ε.Κ.) (ICAP, 2003).

5. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

5.1. ΕΙΔΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η δημιουργία περιβαλλοντικών προβλημάτων δεν αποτελεί θέμα μόνο των σύγχρονων κοινωνιών του ανθρώπου, καθώς τα περιβαλλοντικά προβλήματα ουσιαστικά ξεκίνησαν πριν από 8000 χρόνια, τότε που ο άνθρωπος κατανόησε την δυνατότητά του να παράγει την τροφή του είτε με την καλλιέργεια φυτών, είτε με την εξημέρωση και εκτροφή ζώων. Όμως τις τελευταίες δεκαετίες γινόμαστε μάρτυρες των ολοένα και αυξανόμενων συνεπειών αυτών των προβλημάτων. Η ρύπανση του περιβάλλοντος σχετίζεται άμεσα με τον ανθρώπινο πληθυσμό, αλλά και με την αλόγιστη ανάπτυξη της βιομηχανίας και την χωρίς σύνεση χρήση των φυσικών πόρων. Ο βαθμός ρύπανσης εξαρτάται επίσης από το επίπεδο διαβίωσης. Για να συντηρηθεί αυτό το επίπεδο, ο σύγχρονος άνθρωπος οργανώθηκε έτσι ώστε να συλλέγει τις ευρέως κατανεμημένες πηγές αγαθών, να επεξεργάζεται, να τα μετατρέπει σε μορφή και να τα διανέμει σαν χρήσιμα αγαθά στον καταναλωτή. Κάνοντας όμως αυτό, εισάγονται και παράγονται επιμολύνσεις σχεδόν σε όλες τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Βέβαια, μια επιμόλυνση μπορεί να θεωρείται ρύπος μόνο όταν μπορεί να επηρεάσει αρνητικά κάποια από τις αξίες του ανθρώπου και όταν υπάρχει σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση για να το κάνει. Οι ρύποι είναι είτε ανεπιθύμητα υποπροϊόντα των δραστηριοτήτων μας ή ουσίες που έχουν καταναλωθεί για εξυπηρέτηση καθορισμένων σκοπών. Πολλοί ρύποι μπορούν να μεταφερθούν πολύ μακριά με τον αέρα, το νερό ή τα εμπορικά είδη, απειλώντας την υγεία, μακροβιότητα, τα προς τα ζην, τη δημιουργία, την καθαριότητα και την ευτυχία των πολιτών, οι οποίοι ευθέως δεν στηρίζουν την παραγωγή τους, αλλά δεν μπορούν να ξεφύγουν από την επίδραση τους.

Η βιομηχανία των τροφίμων καθημερινά βρίσκεται αντιμέτωπη με το πρόβλημα της διαθέσεως των παραγόμενων αποβλήτων και λοιπών άχρηστων υλικών. Τα υλικά αυτά είναι οργανικά κυρίως, συνεισφέροντας έτσι σε υψηλά ρυπαντικά φορτία. Επομένως κρίνεται αναγκαίος ο κατάλληλος χειρισμός τους, ώστε αυτά να μπορούν να διατεθούν με την μικρότερη ζημιά στο περιβάλλον. Ακόμη, η ανάκτηση θρεπτικών για ανθρώπινη διατροφή ή για διατροφή των ζώων είναι ιδιαιτέρως επιθυμητή, γιατί συνεισφέρει στην κατά το δυνατόν άριστη χρήση των πρώτων υλών και την εξασφάλιση ενός επιπλέον εσόδου (Λάζος, 1997).

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η παραγωγή ελαιοκάρπου παρουσιάζει τις τελευταίες δεκαετίες μια σταθερή αύξηση, ιδιαίτερα στις παραμεσόγειες χώρες (Ελλάδα, Ισπανία, Ιταλία κ.α.), όπου και αποτελεί κύριο γεωργικό και εξαγωγικό προϊόν. Αυτό οφείλεται

στην αύξηση της κατανάλωσης επιτραπέζιων ελιών και ελαιολάδου σε όλο τον κόσμο στα πλαίσια μιας γενικότερης υγιεινής διατροφής. Επομένως η βιομηχανία της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιολάδου είναι πρωταρχικής σημασίας για την οικονομία αυτών των χωρών, αλλά και για την οικονομία της Ε.Ε. Αποτελεί κύριο τομέα εργασίας στην βιομηχανία τροφίμων της Ε.Ε. και προσφέρει εργασία σε 800.000 άτομα περίπου εντός των συνόρων της (TDC Olive, 2005(b), (c)).

Όμως η αύξηση της παραγωγής αναπόφευκτα συμβαδίζει με την αύξηση του όγκου των αποβλήτων και των υποπροϊόντων, προκαλώντας και σημαντική υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Οι ποσότητες και η σύνθεση των αποβλήτων ποικίλλουν αρκετά και επηρεάζονται από τους ακόλουθους παράγοντες (Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 1992):

- Το είδος της επεξεργασίας
- Την ποικιλία των καρπών
- Το μέγεθος της καλλιεργούμενης έκτασης
- Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων
- Το χρόνο συγκομιδής και το στάδιο ωριμότητας
- Το κλίμα και τις καιρικές συνθήκες

Βέβαια, ο όγκος και το είδος των αποβλήτων και των υποπροϊόντων εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής, ο οποίος είναι διαφορετικός στην περίπτωση της επιτραπέζιας ελιάς (8% των καλλιεργούμενων ελαιόδενδρων) και του ελαιολάδου (92% των καλλιεργούμενων ελαιόδενδρων).

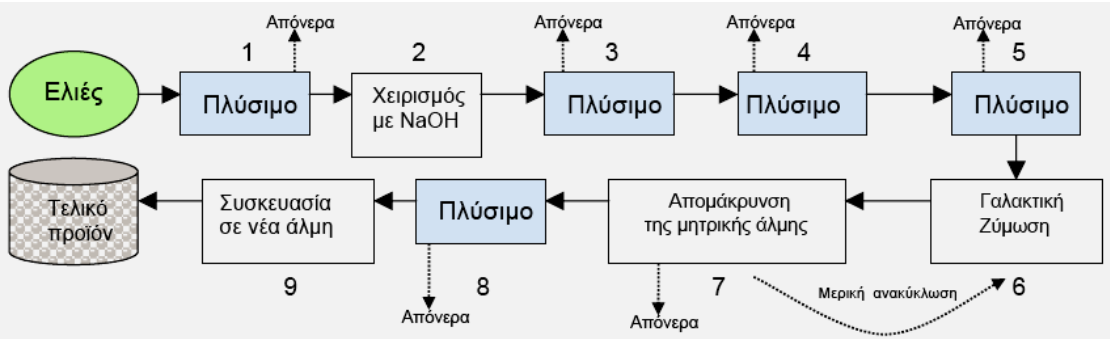
Στις περιοχές επεξεργασίας της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιολάδου, τα απόβλητα που προέρχονται από την βιομηχανία αντιπροσωπεύουν σχεδόν τα 3/4 της συνολικής παραγωγής αποβλήτων. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες νερού που είναι απαραίτητες στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του καρπού, καθώς επίσης και για την πλύση του εξοπλισμού της μονάδας, ο οποίος πλένεται μέχρι 3 φορές ημερησίως.

Τα απόβλητα περιέχουν στερεά και υγρά συστατικά. Η αναλογία μεταξύ ελαίου, ύδατος και στερεών συστατικών εξαρτάται κυρίως από την πρώτη ύλη, την τεχνολογία επεξεργασίας και τον τύπο του τελικού προϊόντος. Το στάδιο ωριμότητας επηρεάζει τη σύνθεση του προϊόντος και των αποβλήτων. Ένας καρπός με μέσο βάρος 8,4 g, περιέχει 7 g νερό, 0,57 g έλαιο, 0,47 g υδατάνθρακες, 0,2 g φυτικές ίνες, 0,08 g πρωτεΐνες, 0,083 g ανόργανα άλατα και 0,03 g βιταμίνες. Η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται με την ωρίμανση (από πράσινη σε μαύρη ελιά) μέχρι 2 g ενώ αυξάνεται η περιεκτικότητα του ελαίου. Το νερό του αλεσμένου ελαιοκάρπου περιέχει ανόργανα συστατικά, όπως άζωτο, σίδηρο, κάλιο και επίσης οργανικά συστατικά όπως

σάκχαρα, οργανικά οξέα, πηκτίνη και πολυφαινόλες. Όλα αυτά τα συστατικά αυξάνουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων και οι απλές εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού δεν είναι σε θέση να απομακρύνουν τα ρυπογόνα αυτά συστατικά από τα υγρά απόβλητα.

Τα υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες επιτραπέζιων ελιών, αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στις νότιες μεσογειακές χώρες, όπως η Πορτογαλία, η Ισπανία και η Ελλάδα. Τα εν λόγω απόβλητα, χαρακτηρίζονται από εποχιακές αιχμές. Αν και η διάρκεια εργασιών, για τη συλλογή και την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών περιορίζεται σε 2 έως 3 μήνες (από Νοέμβριο μέχρι Φεβρουάριο), εντούτοις τα παραγόμενα υγρά απόβλητα, παρουσιάζουν πολύ υψηλό οργανικό φορτίο (COD, BOD_5 και TC) και υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων, οι οποίες είναι γνωστό ότι προκαλούν τοξικά προβλήματα σε ζώντες οργανισμούς. Επιπλέον, τα στάδια προεργασίας και επεξεργασίας για την παρασκευή των επιτραπέζιων ελιών, χρησιμοποιούν και καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού για το πλύσιμο των ελαιοκάρπων, την εκπίκρανση, την πλύση και τη ζύμωση. Τιμές COD 80-200 g/L και BOD_5 50-100 g/L δεν είναι σπάνιες σε υγρά απόβλητα από την επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε μια μέση μονάδα βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων οι τιμές COD και BOD_5 κυμαίνονται μεταξύ 400 και 800 mg/L (TDC Olive, 2005(b), (c)).

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς, κοινό σημείο των οποίων είναι το τελικό στάδιο της διαδικασίας που περιλαμβάνει τη ζύμωση. Η συνηθέστερη μέθοδος για την παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, είναι η Ισπανική μέθοδος, η οποία παρουσιάζεται διαγραμματικά στο σχήμα 6.1.



Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας πράσινου ελαιοκάρπου με την Ισπανική μέθοδο

Από τα συνολικά εννέα στάδια της επεξεργασίας του καρπού, τα πέντε αφορούν πλύσιμο και τη δημιουργία υγρών αποβλήτων. Είναι απαραίτητα τρία πλυσίματα μετά την επεξεργασία με το καυστικό νάτριο (6-10 ώρες), έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του αλκάλεως από τη σάρκα του καρπού. Το καυστικό νάτριο υδρολύει την ελευρωπαΐνη, σε υδροξυτυροσόλη και

γλυκοζίτη του ελονικού οξέως. Το καυστικό νάτριο ξεπικρίζει τις ελιές και η ζύμωση διασφαλίζει τη διάχυση της υδροξυτυροσόλης και του ελονικού οξέως από τη σάρκα του καρπού, στο υγρό μέσο της ζύμωσης (άλμη). Η ζύμωση είναι ανάλογη με εκείνη άλλων λαχανικών (π.χ. αγγούρι) και οφείλεται σε γαλακτικά βακτήρια (*Lactobacillus plantarum και Lactobacillus pentosus*). Η συνολική διάρκεια ζύμωσης κυμαίνεται από 100 έως 200 ημέρες.

Η τυπική σύσταση των υγρών αποβλήτων των μεταποιητικών μονάδων επιτραπέζιας ελιάς, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Εντούτοις, η σύνθεση των χαρακτηριστικών μπορεί να παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, τη μέθοδο συγκομιδής, κλπ. Για την επεξεργασία 1 kg επιτραπέζιων ελιών απαιτούνται περίπου 1,2 λίτρα νερού. Η ετήσια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς στην Ε.Ε. αντιστοιχεί σε ποσό μεγαλύτερο των 750.000 τόνων υγρών αποβλήτων, που πρέπει να επεξεργαστούν πριν διατεθούν σε κάποιον αποδέκτη.

Πίνακας 5.1: Κύρια χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων από τις επιτραπέζιες ελιές (Πηγή:TDC Olive, 2005(b),(c)).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	**ΝΑΟΗ & ΝΕΡΟ ΠΛΥΣΗΣ**	**ΆΛΜΗ**
pH	9 – 13	4
NaOH (g/l)	1,1 – 1,5	-
NaCL (g/l)	-	6 – 10
Ελεύθερη οξύτητα (g γαλακτικού οξέος/l)	-	6 – 15
Πολυφαινόλες (g tannic acid/l)	4,1 – 6,3	5 – 7
COD (g O_2/l)	23 – 28	10 - 20
BOD (g O_2/l)	15 – 25	9 – 15
Διαλυτά οργανικά στερεά (g/l)	30 – 40	10 - 20

5.2. ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΤΟΠΙΚΟ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ

Ετησίως, τα απόβλητα της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου ανέρχονται σε 30 εκατομμύρια m^3, εκ των οποίων το 60% είναι υγρά και το 40% στερεά απόβλητα. Η Ισπανία το 2002 παρήγαγε 4.303.700 τόνους ελαιοκάρπου, ο συνολικός όγκος αποβλήτων ανήλθε σε 3,5 εκατομμύρια τόνους (~80% της παραγωγής), από τους οποίους 2,1 εκατομμύρια τόνοι ήταν υγρά απόβλητα και 1,4 εκατομμύρια στερεά απόβλητα. Αναλογικά, μόνο ένας στους 10 ελαιοκάρπους καταναλώνεται ως επιτραπέζια ελιά, ενώ το μεγαλύτερο μέρος επεξεργάζεται για παραγωγή ελαιολάδου (TDC Olive, 2005(b)).

Ο Kopsidas (1992), έχει παρουσιάσει μια λεπτομερή περιγραφή, του περιεχομένου των διαφορετικών υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις πράσινες όσο και από τις μαύρες ελιές. Μεταξύ αυτών των τύπων ελιών, η προετοιμασία της πράσινης ποικιλίας μπορεί να παράγει μέχρι και 7,5 m^3 υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελιάς. Από τα στοιχεία του πίνακα 5.2. αντιλαμβανόμαστε ότι η παραγωγή πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου απαιτεί μεγαλύτερες ποσότητες νερού και παράγει περισσότερα υγρά απόβλητα σε σχέση με τις φυσικά ώριμες ελιές σε άλμη (μαύρες).

Πίνακας 5.2: Κατανάλωση νερού ανά τόνο ελιών διαφορετικών επεξεργασιών και συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελιάς (Πηγή: Kopsidas, 1992).

ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΝΕΡΟΥ (M^3) ΑΝΑ ΤΟΝΟ ΕΛΙΩΝ	
	Πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου	**Φυσικά ώριμες ελιές σε άλμη (μαύρες)**
Αρχικό πλύσιμο ελιών	0,4 - 0,8	0,4 - 0,8
Ξεπίκρισμα ελιών	0,4 - 0,8	-
Ξέπλυμα ελιών μετά το ξεπίκρισμα	2,6 - 4,8	-
Ζύμωση ελιών	0,4 - 0,8	0,4 - 0,8
Συσκευασία	0,3 - 0,6	0,3 - 0,6
Γενική χρήση νερού	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3
Συνολική κατανάλωση νερού / tn ελιών	4,2 - 8,1	1,2 - 2,5
Συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων / tn ελιών	3,9 - 7,5	0,9 - 1,9

5.3. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΠΕΡΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα απόβλητα της επεξεργασίας των ελιών, είτε από την παραγωγή ελαιολάδου, είτε από την παραγωγή βρώσιμων ελιών αποτελούν επομένως, ένα ζωτικό πρόβλημα, όχι μόνο για τις καθεαυτού βιομηχανικές ή βιοτεχνικές μονάδες και το γύρο περιβάλλον τους, αλλά κατ' επέκταση και για την κοινωνία, αφού μπορούν να επηρεάσουν αξίες της, όπως το πόσιμο νερό και το υγιές χώμα. Βέβαια, τα απόβλητα της επεξεργασίας των ελιών δεν προσομοιάζουν σε επικινδυνότητα με τα ρύπους της χημικής βιομηχανίας (που περιέχουν βαρέα μέταλλα ή ξενοβιοτικές ενώσεις) ή με τα μολυσματικά νοσοκομειακά απορρίμματα, όμως και αυτά χρήζουν κανόνων απόρριψης τους στο περιβάλλον.

Έτσι, η πολιτεία, βλέποντας σχετικά νωρίς το πρόβλημα, θέσπισε κανόνες και διατάξεις για την απόρριψη των αποβλήτων από τον κλάδο των τροφίμων. Οι κανόνες αυτοί στην αρχή αφορούσαν γενικές αρχές απόρριψης, όμως με τα χρόνια και την αύξηση των προβλημάτων εξειδικεύτηκαν. Σήμερα μπορεί κανείς να βρει αρκετούς κανόνες και διατάξεις για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον, τοπικούς, εθνικούς και ευρωπαϊκούς, αλλά όχι ακόμα εστιασμένους στην παραγωγή ελιών και ελαιολάδου. Οι μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και επιτραπέζιας ελιάς πρέπει να συμμορφωθούν με όλη την ευρωπαϊκή ισχύουσα νομοθεσία για τις βιομηχανίες τροφίμων, καθώς επίσης και όπου υπάρχει με την ειδικότερη νομοθεσία που αφορά τον τομέα.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει εκδώσει ακόμα ειδικό κανονισμό ή οδηγία για την επεξεργασία και απόρριψη των υγρών αποβλήτων των ελιών στο περιβάλλον, όμως οι μονάδες που παράγουν τέτοιους ρύπους υποχρεούνται να συμμορφώνονται με τους γενικότερους κανόνες απόρριψης υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον. Τέτοιους κανόνες βρίσκουμε σε γενικότερες οδηγίες και κανονισμούς για την προστασία του περιβάλλοντος της Ε.Ε. όπως είναι:

- Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996 σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, ευρύτερα γνωστή ως IPPC-Οδηγία, η οποία καθορίζει μέτρα για να αποτραπεί, να μειωθεί και να εξαλειφθεί η ρύπανση στην πηγή και να εξασφαλιστεί λογική διαχείριση των φυσικών πόρων. Ο γενικός στόχος αυτής της οδηγίας είναι να επέλθει η υπευθυνότητα μέσω της αρχής "Ο Ρυπαίνων Πληρώνει ".
- Οδηγία 75/439/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 16ης Ιουνίου 1975 περί διαθέσεως των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων. Τροποποιήθηκε από τις οδηγίες 87/101/ΕΟΚ και 91/692/ΕΟΚ, οι οποίες παρέχουν μέτρα που θα εξασφαλίσουν ότι τα ελαιώδη

απόβλητα συλλέγονται και απομακρύνονται χωρίς οποιαδήποτε πρόκληση ζημίας στο άτομο και στο περιβάλλον.

- Οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1975 περί των στερεών αποβλήτων αποτελεί το νομικό πλαίσιο της κοινοτικής πολιτικής για τη διαχείριση των αποβλήτων ώστε να περιοριστεί η παραγωγή τους. Μετά την ισχύ της το 1977 τροποποιήθηκε από την Οδηγία Πλαισίου Αποβλήτων 91/156/ΕΟΚ προκειμένου να ενσωματωθούν οι οδηγίες που καθορίστηκαν στην κοινοτική στρατηγική για τη διαχείριση των αποβλήτων το 1989 και καθορίζει το νομοθετικό πλαίσιο για τα απόβλητα σε κοινοτικό επίπεδο.
- Οδηγία 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας, τροποποιημένος από την οδηγία του Συμβουλίου 90/656/ΕΟΚ και την οδηγία του Συμβουλίου 91/692/ΕΟΚ, ισχύει για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα, τα χωρικά ύδατα, τα εσωτερικά παράκτια ύδατα και τα υπόγεια νερά.
- Οδηγία 80/68/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 17ης Δεκεμβρίου 1979 περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες. Περαιτέρω τροποποιημένη από τις οδηγίες 90/565/ΕΟΚ και 91/692/ΕΟΚ. Σκοπός αυτών των οδηγιών είναι να αποτρέψουν την απόθεση ορισμένων τοξικών, επίμονων και βιοσυσσωρεύσιμων ουσιών στα υπόγεια νερά.
- Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου της 26ης Απριλίου 1999 περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων. Παρά την υγειονομική ταφή, η πρόληψη, η ανακύκλωση και η ανάκτηση των αποβλήτων πρέπει να ενθαρρύνεται όπως και η χρήση των ανακυκλωμένων υλικών και της ενέργειας ώστε να προστατευθούν οι φυσικοί πόροι και να προληφθεί η σπάταλη χρήση του εδάφους. Περαιτέρω προσοχή πρέπει να δοθεί στα ζητήματα της αποτέφρωσης των δημοτικών και μη-επικίνδυνων αποβλήτων, της λιπασματοποίησης, της βιομεθανοποίησης και της διαδικασίας της λάσπης.
- Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Τροποποιημένος με την απόφαση υπ' αριθμ. 2455/2001/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 20ης Νοεμβρίου 2001 [Επίσημη Εφημερίδα L 331, 15.12.2001].
- Οδηγία 2000/76/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 4ης Δεκεμβρίου 2000 για την αποτέφρωση των αποβλήτων. Το πέμπτο πρόγραμμα δράσης για το περιβάλλον «Προς την αειφορία», θέτει ως αντικειμενικό στόχο τη μείωση των συγκεντρώσεων ορισμένων ρύπων όπως τα οξείδια αζώτου (NOx), το διοξείδιο του

θείου (SO_2), τα βαρέα μέταλλα και οι διοξίνες. Από την άποψη της ποιότητας της ατμόσφαιρας, ο στόχος είναι ότι όλοι οι άνθρωποι πρέπει να προστατευθούν αποτελεσματικά από τους αναγνωρισμένους κινδύνους υγείας από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Το Πρόγραμμα θέτει ένα στόχο 90% μείωσης των εκπομπών των διοξινών από το 2005 και τουλάχιστον μια μείωση 70% από όλες τις εκπομπές καδμίου, υδραργύρου και μολύβδου από το 1995.

Εκτός των ανωτέρω, η Ε.Ε. έχει εκδώσει και σειρά ενημερωτικών φυλλαδίων που αφορά τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (Best Available Techniques) που υπάρχουν αυτή τη στιγμή για την πρόληψη, την μείωση και την επεξεργασία των ρύπων, αέριων, υγρών και στερεών που προέρχονται από τον βιομηχανικό τομέα.

Οι μονάδες που βρίσκονται στην Ελλάδα εκτός από τις κοινοτικές οδηγίες και κανονισμούς θα πρέπει να συμμορφώνονται και με το εθνικό δίκαιο που υπάρχει. Ήδη από αρκετών δεκαετιών η Ελλάδα είχε εκδώσει νόμους και Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις που αφορούσαν την διάθεση λυμάτων και αποβλήτων. Με το πέρασμα του χρόνου έχει γίνει τροποποίηση ή αντικατάσταση αυτών των αποφάσεων σύμφωνα με τις σύγχρονες επιταγές της επιστήμης και για συμμόρφωση με την Ε.Ε., μερικές εκ των οποίων είναι:

- ΚΥΑ Ε1β.221/65 (ΦΕΚ 138/Β/24-2-65): Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων
- Ν. 1739/87 (ΦΕΚ 201/Α /20-11-87): Διαχείριση των υδατικών πόρων και άλλες διατάξεις
- ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126Β/03-03-88): Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα.
- ΚΥΑ 55648/2210/91 (ΦΕΚ 323Β/13-05-91): Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα.
- ΚΥΑ 80568/4225/91 (ΦΕΚ 641Β/07-08-91): Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για τη χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων.
- ΚΥΑ 26857/553/88 (ΦΕΚ 196/Β/6-4-88): Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία των υπόγειων νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών.
- ΚΥΑ 90461/2193/94 (ΦΕΚ 843/Β/11-11-94): Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ. αριθ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ "Μέτρα και περιορισμοί για την

προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα (Β' 323)"

- ΚΥΑ 19396/1546/97 (ΦΕΚ 604/Β/18-7-97): Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων που αντικαταστάθηκε από την ΚΥΑ ΗΠ 13588/725/2006 (ΦΕΚ 383/Β/28-3-06)

Εκτός από τους νόμους και τις ΚΥΑ, ο ενδιαφερόμενος που επιθυμεί την εγκατάσταση της επιχείρησης του σε μια συγκεκριμένη περιοχή θα πρέπει να συμμορφωθεί και σε κάποιες Διανομαρχιακές Αποφάσεις που αφορούν την απόρριψη υγρών αποβλήτων σε υδάτινους όγκους που ανήκουν στην περιφέρειά τους όπως:

- 330/81: Διανομαρχιακή Απόφαση, νομαρχών Αχαΐας, Αιτωλίας & Ακαρνανίας, Βοιωτίας, Δυτικής Αττικής, Κορινθίας και Φωκίδος "Περί Διάθεσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων στους κόλπους Κορινθιακό και Πατραϊκό"
- 6550/81: Κοινή Απόφαση Νομαρχών Σερρών και Δράμας Αριθ. 6550/81 "Περί χρήσεως των νερών του ποταμού Αγγίτη και των χειμάρρων, τάφρων και διωρύγων που καταλήγουν σ' αυτόν και ειδικών όρων διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων σ' αυτούς".
- 17823/81: Διανομαρχιακή Απόφαση, νομαρχών Ανατολικής Αττικής, Δυτικής Αττικής, Πειραιώς και Κορινθίας "Περί διαθέσεως υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων στο Σαρωνικό Κόλπο"
- 3610/84 (ΦΕΚ 912/Β/31-12-84): Απόφαση Νομάρχη Πέλλας "Όροι διάθεσης λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες και καθορισμός των ανωτάτων επιτρεπτών ορίων"
- 41633/84 (ΦΕΚ 291/Β/10-5-84): Απόφαση Νομάρχη Ημαθίας "Περί των ορίων διάθεσης λυμάτων και υγρών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες και καθορισμού των ανωτάτων επιτρεπτών ορίων ρυπαντών"
- 552/84 (ΦΕΚ 115/Β/2-3-84): Κοινή Απόφαση Νομαρχών Γρεβενών, Ημαθίας, Θεσσαλονίκης, Καστοριάς, Κοζάνης και Πιερίας Αριθ. Οικ. 552/84 "Καθορισμός ανωτέρας τάξης χρήσης των νερών του ποταμού Αλιάκμονα"
- 5340/85: Κοινή Απόφαση Νομαρχών Ημαθίας, Θεσσαλονίκης και Πέλλας Αριθ. Οικ. 5340/85 "Ειδικοί όροι διάθεσης λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων και καθορισμός της ανώτερης τάξης χρήσης των νερών του ποταμού Λουδία"
- ΤΥ/3019/2-9-87: Απόφαση Νομάρχη Κιλκίς "Περί καθορισμού χρήσης νερών αποδεκτών και ανωτάτων ορίων ρυπαντών"
- ΥΓ/119/91: Διανομαρχιακή Απόφαση, νομαρχών Πρεβέζης, Άρτης και Ιωαννίνων "Περί χαρακτηρισμού των νερών του Λούρου ποταμού και των παραποτάμων αυτού"

- 2277/2004: Διανομαρχιακής Απόφασης των Νομαρχών Δράμας, Καβάλας, Ξάνθης με αρ. Πρ. ΔΠΠ 2277/2.6.2004 με θέμα "Καθορισμός χρήσεων του ποταμού Νέστου των παραποτάμων του και των ταμιευτήρων τους και ορισμός ποιοτικών χαρακτηριστικών υδάτων του και των προς διάθεση σ' αυτόν επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων"
- ΦΕΚ 1733 (23-11-2004): Διορθώσεις επί της Διανομαρχιακής Απόφασης των Νομαρχών Δράμας, Καβάλας, Ξάνθης με αρ. Πρ. ΔΠΠ 2277/2.6.2004 με θέμα "Καθορισμός χρήσεων του ποταμού Νέστου των παραποτάμων του κλπ."
- ΔΥΠ/Β3/Φ75/οικ. 36726: Διανομαρχιακή απόφαση των νομαρχών Πέλλας και Φλώρινας "Ειδικοί όροι διάθεσης λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων και καθορισμός της ανωτέρας τάξης χρήσης των νερών της λίμνης Βεγορίτιδας"

5.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΕΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΜΩΝ

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιολάδου χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο, που καθιστά δύσκολη την επεξεργασία τους. Οι φαινολικές και οργανικές ουσίες είναι υπεύθυνες για τις υψηλές τιμές BOD_5 και COD και θεωρούνται οι πιο προβληματικές κατά την επεξεργασία. Λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου θα υπέθετε κανείς ότι είναι πλήρως βίο-διασπώμενα, όμως μερικά συστατικά όπως οι πολυφαινόλες και τα λιπίδια αποσυντίθενται με βραδύτερο ρυθμό από άλλους τύπους αποβλήτων, π.χ. από την επεξεργασία ζάχαρης. Επιπλέον το υψηλό αλκαλικό pH που παρουσιάζουν εμποδίζει την ζύμωση τους από μύκητες και βακτήρια, εκτός αν είναι ισχυρώς αλκαλόφιλα.

Η ρυπαντική ικανότητα των υγρών αποβλήτων από την επεξεργασία της ελιάς είναι εκατό φορές μεγαλύτερη από τα αστικά απόβλητα. Μόνο το νερό από το πλύσιμο του ελαιοκάρπου μετά την παράδοση του στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση, επειδή έχει χαμηλό οργανικό φορτίο (TDC Olive, 2005(b)).

Στις μεσογειακές χώρες, τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας επιτραπέζιων ελιών, απορρίπτονται συνήθως μη επεξεργασμένα σε ποτάμια, μικρά ρέματα ή απευθείας στη θάλασσα. Στις καλύτερες περιπτώσεις, μεταφέρονται σε λίμνες εξάτμισης, όπου γρήγορα εμφανίζονται αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες οδηγούν σε οχλήσεις, όπως άσχημες οσμές και ανάπτυξη εντόμων, ενώ παράλληλα ελλοχεύει ο κίνδυνος της μόλυνσης των επιφανειακών ή/και υπόγειων υδάτων (Beltran-Heredia *et al.*, 2000 (a), (b), Benitez *et al.*, 2001 (a),(b), Rivas et al., 2000, Aggelis *et al.,* 2001).

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

Πίνακας 5.3: Τεχνολογίες για την επεξεργασία, διάθεση και εκμετάλλευση των διαλυμάτων της άλμης και του NaOH (Πηγή:TDC Olive, 2005(b)).

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

Η αποδοτική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτεί γρήγορη και πλήρη βιοδιάσπαση των ρύπων με οικονομική λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας. Η μεγάλη ποικιλομορφία των συστατικών απαιτεί διαφορετικές τεχνολογίες και μεθόδους για την εξάλειψη ή την ελαχιστοποίηση των δυσμενών επιδράσεων στο περιβάλλον. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στοχεύουν πρωταρχικώς στην μείωση του οργανικού περιεχομένου και του

όγκου των αποβλήτων. Στην πράξη συνδυάζονται μεταξύ τους για να έχουν καλύτερα αποτελέσματα.

Παρόλο που τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων έχουν μελετηθεί εκτενώς και έχουν προταθεί πολλές εφαρμόσιμες μέθοδοι επεξεργασίας (Benitez et al., 1997, Borja *et al.*, 1995, Aggelis *et al.,* 2001) εντούτοις η επεξεργασία αποβλήτων επιτραπέζιας ελιάς, αποτελεί σχετικά σύγχρονο ερευνητικό ζήτημα (Beltran-Heredia *et al.,* 2000 (a),(b), Aggelis *et al.,* 2001) με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες μελέτες και οι μεθοδολογίες που εφαρμόζονται να είναι ακόμα σε περιορισμένη κλίμακα. Οι περισσότερες μεθοδολογίες μάλιστα από αυτές, στηρίζονται στις γενικές αρχές της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι βιολογικές (αερόβια και αναερόβια επεξεργασία), οι φυσικοχημικές (οξείδωση) και οι μηχανικές (διήθηση, υπέρδιηθηση, αντίστροφη όσμωση, φυγοκέντριση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα) είναι από τις κυριότερες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και χρησιμοποιούνται ευρύτερα για την επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων. Βέβαια, σημαντικά πλεονεκτήματα στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορούμε να επιτύχουμε αν γίνεται πρότερος διαχωρισμός των ρευμάτων τους σε μια βιομηχανική μονάδα, καθώς βοηθάει στην καλύτερη αξιολόγηση και την πιθανή (ύστερα από απλή επεξεργασία) επαναχρησιμοποίηση τους (Romero Barranco *et al.*, 2001)

Διάφορες μεθοδολογίες έχουν προταθεί για τη διαχείριση των αποβλήτων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς, παρόλο που δεν είναι όλες εφαρμόσιμες στις πράσινες ελιές, καθώς το στάδιο της εκπίκρισης, οδηγεί στην παραγωγή υγρών αποβλήτων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (αλκαλικό pH και υψηλότερο φαινολικό φορτίο).

Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει και έχουν μελετήσει τις αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές κατεργασίες για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελιών, μόνες τους ή σε συνδυασμό με κάποια χημική ή φυσική διεργασία για την επίτευξη καλύτερων τελικών αποτελεσμάτων. Η αναερόβια χώνευση συχνά παρουσιάζει προβλήματα, καθώς οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι ευαίσθητοι σε κάποιες περιεχόμενες οργανικές ενώσεις (Beltran-Heredia *et al.,* 2000 (a),(b), Benitez *et al.*, 2001(a)), αν και μπορεί να περιορίσει το περιεχόμενο COD από 50% έως 93% και τις περιεχόμενες πολυφαινόλες περίπου 12% (Borja *et al.*, 1993, Aggelis *et al.,* 2001). Επιπλέον αν η αερόβια διαδικασία συνδυαστεί με προεργασία αναερόβιας χώνευσης, τότε η απόδοση αυξάνει (μείωση COD κατά 83,5% και πολυφαινολών 28%), χωρίς να απαιτείται διόρθωση του pH για την δράση των αερόβιων μικροοργανισμών (Aggelis *et al.,* 2001).

Το 2001, οι de Castro και Brenes, θέλοντας να αξιοποιήσουν τα υγρά έκπλυσης από την επεξεργασία των πράσινων ελιών, μελέτησαν την τυχαία ζύμωση τους υπό αναερόβιες συνθήκες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όντως τα υγρά έκπλυσης μπορούν

να ζυμωθούν αν αφεθούν και η ζύμωση μπορεί να ελεγχθεί από την ρύθμιση του αρχικού pH. Γαλακτικά βακτήρια αναπτύσσονται όταν το pH ≥ 4 και παράγεται σημαντική ποσότητα γαλακτικού οξέος. Αν το pH είναι κοντά στην τιμή 3 τότε αναπτύσσονται κυρίως ζύμες. Μετά από ένα χρόνο αποθήκευσης τα υγρά έκπλυσης περιέχουν ακόμα σημαντική ποσότητα φαινολικών συστατικών με μεγάλη περιεκτικότητα στην υδροξυτυροσόλη, ένα σημαντικό αντιοξειδωτικό για ενδεχόμενη ανθρώπινη χρήση. Την χρήση των απόνερων των ελιών ως πηγή αντιοξειδωτικών και πρόσθετων για τα τρόφιμα (υδροξυτυροσόλης και γαλακτικού οξέος) μελέτησαν και οι Brenes *et al.* (2004), με την διαφορά ότι χρησιμοποίησαν συγκεκριμένα στελέχη μικροοργανισμών για την αερόβια διάσπαση (*Enterococcus casseliflavus, Lactobacillus pentosus*) και εν συνεχεία συμπύκνωσαν το τελικό προϊόν με εξάτμιση.

Η επεξεργασία με όζον μπορεί να είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία για τα υγρά απόβλητα των ελιών γιατί το όζον είναι ισχυρό οξειδωτικό για πολλά οργανικά συστατικά, εύκολα διαθέσιμο, διαλυτό στο νερό και χωρίς παραπροϊόντα. Επομένως πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τη χρήση του αυτή. Συγκεκριμένα οι Beltran-Heredia *et al.* (2000)(a), σε εργαστηριακά πειράματα με υγρά απόβλητα από εργοστάσιο της ΝΔ Ισπανίας επεξεργασίας μαύρων ελιών σύγκριναν την αερόβια επεξεργασία τους με εγκλιματισμένο εμβόλιο από βιολογικό καθαρισμό και την αερόβια διαδικασία με προεργασία των αποβλήτων με όζον. Τα αποτελέσματά τους καταδεικνύουν ότι όταν προηγείται κατεργασία των υγρών αποβλήτων με όζον έχουμε καλύτερα αποτελέσματα με την αερόβια χώνευση, καθώς το όζον αποικοδομεί μέρος των περιεχόμενων φαινολών, άρα μειώνει την τοξικότητα και έτσι ενθαρρύνεται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών της αερόβιας διεργασίας. Στην απλή αερόβια επεξεργασία η μείωση του COD είναι περίπου 75% και των περιεχόμενων φαινολών 50%, ενώ στο συνδυασμό με όζον οι αντίστοιχες μειώσεις είναι 82% και 76% περίπου. Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν και οι Rivas *et al.*, (2000) μετά από ανάμειξη των απόνερων ελιών με αστικά λύματα και χρήση όζοντος ως στάδιο προεργασίας (μείωση COD κατά 80% συνολικά).

Οι Beltran-Heredia *et al.* (2000) σε δεύτερη εργασία τους μελετούν την επίδραση ενός σταδίου με χρήση όζοντος μετά την αερόβια ζύμωση των υγρών αποβλήτων. Και εδώ αναφέρουν υψηλότερες αποδόσεις (περίπου 95-98%) στην μείωση του συνολικού COD, των αρωματικών ενώσεων και των περιεχόμενων φαινολών κατά τον συνδυασμό των μεθόδων, καθώς το στάδιο του όζοντος απομακρύνει τα οργανικά συστατικά που δεν αποκοδομήθηκαν από τους μικροοργανισμούς και επιπλέον τις περιεχόμενες φαινολικές και αρωματικές ενώσεις.

Μεταξύ των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί για την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων από υγρά απόβλητα βρίσκουμε και συστήματα που βασίζονται στη δημιουργία πολύ ενεργών και οξειδωτικών ελεύθερων ριζών, ειδικά ριζών υδροξυλίου. Η παραγωγή αυτών των

ριζών επιτυγχάνεται από τον συνδυασμό όζοντος με H_2O_2 ή με UV ακτινοβολία, UV ακτινοβολίας με H_2O_2 και με συνδυασμό H_2O_2 με ιόντα σιδήρου (Fe^{++}, Fe^{+++}), το οποίο καλείται διεργασία Fenton. Αν έχουμε τη χρήση UV ακτινοβολίας τότε μιλάμε για διεργασία photo-Fenton (Benitez *et al.*, 2001, Rivas *et al.*, 2003, Beltrán *et al.*, 2001). Σε σχετικές μελέτες αποδεικνύεται ότι και αυτές οι χημικές διεργασίες επιτυγχάνουν σημαντική μείωση του οργανικού περιεχομένου στα υγρά έκπλυσης ή και στις άλμες συντήρησης των ελιών. Συγκεκριμένα, ενώ η απλή φωτοχημική οξείδωση με UV ακτινοβολία μειώνει το περιεχόμενο COD σε ποσοστό 35%, η δράση των $H^{\cdot}$ από τη χρήση UV ακτινοβολίας σε συνδυασμό με H_2O_2 ή την διεργασία Fenton (Fe^{++} και H_2O_2) ή την photo-Fenton (Fe^{++}, H_2O_2 και UV ακτινοβολία) αυξάνουν την απόδοση στο 41-76%. Παράλληλα, οι αρωματικές ενώσεις μειώνονται 20-52%, ανάλογα την διεργασία. Μετά από τις χημικές διεργασίες μπορεί να ακολουθήσει αναερόβια ή αερόβια χώνευση, με καλύτερα τελικά αποτελέσματα (Benitez *et al.*, 2001(a)).

Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν οι ίδιοι ερευνητές και δυο χρόνια αργότερα όταν πειραματίζονται με την εξυγίανση των υπολειπόμενων αλμών από τις μαύρες ελιές. Συγκεκριμένα, όταν γίνεται χημική οξείδωση με όζον έχουμε μείωση 14-23% και 73% του COD και των αρωματικών ενώσεων αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιείται παράλληλα και UV ακτινοβολία οι αντίστοιχες μειώσεις είναι 39% και 86%, ενώ μόνο η χρήση UV ακτινοβολίας επιτυγχάνει μείωση 9% στο COD και 27% στις περιεχόμενες αρωματικές ενώσεις. Αν χρησιμοποιηθούν UV ακτινοβολία και H_2O_2 τότε οι μειώσεις είναι αντίστοιχα 13% και 38%, ενώ η διεργασία Fenton επιτυγχάνει μείωση στο περιεχόμενο COD περίπου 24%. Τελικά ο συνδυασμός όζοντος, UV ακτινοβολίας και H_2O_2 πραγματοποιεί τις υψηλότερες μειώσεις (65% COD και 92% αρωματικών ενώσεων). Και εδώ μπορεί να ακολουθήσει αερόβια ζύμωση των οξειδωμένων υγρών. Στην απλή αερόβια ζύμωση αναφέρουν μείωση του COD περίπου 66%, ενώ αν έχει προηγηθεί μερική οξείδωση με όζον η απόδοση αγγίζει το 71%. Βέβαια παρόμοια αποτελέσματα μπορούμε να επιτύχουμε και αν προηγηθεί η αερόβια διαδικασία της απλής ή σύνθετης οξείδωσης με όζον (Benitez *et al.*, 2001(b)).

Οι Rivas *et al.* (2003) μελέτησαν διεξοδικότερα την αντίδραση Fenton και αναφέρουν ότι η συγκεκριμένη επεξεργασία μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην μείωση του περιεχομένου COD και των φαινολικών συστατικών στις άλμες που προέρχονται από την ζύμωση των βρώσιμων ελιών, αλλά πρέπει να προσεχθούν ιδιαίτερα οι συνθήκες (pH, θερμοκρασία, συγκέντρωση H_2O_2 και ιόντων Fe) κάτω από τις οποίες γίνεται.

Μελέτη συνδυασμένων βιολογικών και χημικών μεθόδων έχει γίνει και από τους Kotsou *et al.* (2004). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αερόβια επεξεργασία απόνερων από ελιές Ισπανικού τύπου με τη χρήση στελέχους του μικροοργανισμού *Aspergillus niger* και εν συνεχεία έγινε

περαιτέρω εξυγίανσή τους με τη χρήση της διαδικασίας Fenton και τελική καθίζηση με διάλυμα CaO. Μετά από 2 μέρες αερόβιας επεξεργασίας η μείωση του περιεχόμενου άγγιξε το 70%, ενώ οι ολικές και οι απλές φαινόλες μειώθηκαν κατά 41% και 85%, αντίστοιχα. Στην διαδικασία Fenton ο σωστός υπολογισμός της ποσότητας H_2O_2, βάσει του περιεχόμενου COD, μπορεί να βοηθήσει στη βελτιστοποίηση της μεθόδου. Έτσι μπορούμε να έχουμε μείωση του εναπομείναντος COD κατά 34-72% και των ολικών φαινολών κατά 64-91%. Η τελική καταβύθιση με την χρήση διαλύματος CaO οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του COD κατά 29-60% και των ολικών φαινολικών συστατικών κατά 67-76%, ενώ αν η καταβύθιση γίνει χωρίς να έχει προηγηθεί αντίδραση Fenton, τότε η μείωση του COD είναι μόνο 29% και των ολικών φαινολών 73%. Επομένως, η χρήση αντίδρασης Fenton και καταβύθισης μετά από μια αερόβια διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε υγρά απόβλητα ικανά να διοχετευτούν σε εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού και επιπλέον έχουμε μείωση του κόστους στα χημικά, καθώς ένα μέρος των περιεχομένων ρυπαντών έχει βιοαποδομηθεί από τους μικροοργανισμούς.

Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουμε και αν μετά από μια αερόβια διαδικασία εφαρμόσουμε μέθοδο ηλεκτρόλυσης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σε σχετική μελέτη μετά από ζύμωση παρουσία στελέχους *Aspergillus niger* αν ηλεκτρολύσουμε τις εναπομείναντες χημικές ενώσεις, χρησιμοποιώντας ένα κύτταρο ηλεκτρόλυσης 500ml και 2,5% H_2O_2, μπορούμε επιτύχουμε απομάκρυνση του COD και των φαινολικών συστατικών κατά 96% συνολικά. Αν όμως μειώσουμε την ποσότητα του H_2O_2 τότε έχουμε και μείωση της απόδοσης (Kyriacou *et al.*, 2005).

Επιπλέον έχουν γίνει πειράματα για την επαναχρησιμοποίηση των αλμών που παράγονται κατά την διαδικασία παραγωγής των βρώσιμων ελιών, στη συσκευασία ή στη συντήρηση των ελιών ή για έναρξη νέας ζύμωσης. Όμως, δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν εύκολα ως έχουν, καθώς περιέχουν συστατικά που εμποδίζουν την ομαλή εξέλιξη της επιθυμητής οξυγαλακτικής ζύμωσης ή δημιουργούν προβλήματα αντιαισθητικών καθιζήσεων στους γυάλινους περιέκτες. Γιαυτό μελετήθηκε η εξυγίανσή τους κυρίως με υπερδιήθηση και με χρήση ενεργού άνθρακα με σημαντικά αποτελέσματα, κυρίως για τη χρήση τους ως άλμη γεμίσματος των τελικών περιεκτών (Garrido *et al*., 1992, Romero Barranco *et al.*, 2001)

5.5. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΜΥΚΗΤΑ *Aspergillus niger*

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι βιολογικές διεργασίες απορρύπανσης των υγρών αποβλήτων των επιτραπέζιων ελιών γίνονται με τη χρήση προσαρμοσμένης βιολογικής ιλύος που προέρχεται από βιολογικούς καθαρισμούς αστικών λυμάτων (Beltran-Heredia *et al*., 2000 (a), (b)), Benitez *et al*., 1997, Benitez *et al*., 2001 (a),(b), Benitez *et al.,* 2003, Rivas *et al.*, 2000, Rivas *et al*., 2003, Brenes *et al.,* 2000). Όμως, αυτό οδηγεί συχνά σε μειωμένη απόδοση λόγω της ειδικής φύσης των συγκεκριμένων υγρών αποβλήτων (μεγάλη περιεκτικότητα πολυφαινολικών ενώσεων).

Οι φαινολικές ενώσεις είναι τοξικές στις διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας και η παρουσία τους περιορίζει την ικανότητα βιοαποσύνθεσης πολλών υγρών αποβλήτων φυσικής προέλευσης, όπως τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς (Beltran-Heredia *et al*., 2000 (a),(b)) τα απόβλητα ελαιοτριβείων (Assas *et al*., 2002) και τις μελάσσες.

Σημαντικά βήματα σε αυτό το τομέα έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια, καθώς μελετάται η χρήση ειδών μυκήτων, κυρίως ως αερόβια προεργασία για την απομάκρυνση φαινολών, στη διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (Assas *et al.,* 2002, Aggelis *et al*., 2001, Garcia Garcia *et al*., 2000, Vassilev *et al.*, 1997, Hamdi *et al.,* 1991). Σε σχετικά πρόσφατες μελέτες βρίσκουμε την αερόβια επεξεργασία με την χρήση συγκεκριμένων ειδών μυκήτων να χρησιμοποιείται και για τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής επιτραπέζιων ελιών (Kyriacou et al., 2005, Kotsou et al., 2004)

Ένας τρόπος προσέγγισης, που εφαρμόζεται συχνά σε τέτοιες μελέτες, είναι η βιολογική επεξεργασία με μικροβιακά στελέχη του μύκητα *Aspergillus* spp., συνήθως ως το στάδιο προ-επεξεργασίας που ακολουθείται από αναερόβια αποδόμηση ή από κάποια φυσικοχημική περαιτέρω απορρύπανση (Borja *et al*., 1995, Kyriacou *et al.*, 2005, Kotsou *et al.*, 2004, Hamdi *et al.,* 1991). Έχει αποδειχθεί ότι διάφορα είδη του γένους *Aspergillus*, έχουν την ικανότητα να αποδομούν φαινόλες και να αποχρωματίζουν πλήθος υγρών αποβλήτων, πιθανώς λόγω της ιδιότητάς τους να εκκρίνουν μια ποικιλία ενζύμων (Borja *et al.,* 1995, Hamdi *et al*., 1991).

Οι βιολογικές διεργασίες των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων συγκεκριμένης σύνθεσης, όπως τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας επιτραπέζιων ελιών, απαιτούν παρατεταμένη περίοδο εγκλιματισμού για τη βιομάζα, ακόμη κι αν προηγείται στάδιο προ-επεξεργασίας (Beltran-Heredia, 2000 (a),(b), Rivas *et al.,* 2000). Ένα σημαντικό πλεονέκτημα για τη χρήση ενός επιλεγμένου είδους, όπως ο *A. niger* για τη βιολογική επεξεργασία, είναι η άμεση έναρξη της διαδικασίας, η οποία μπορεί να είναι πολύ σημαντική στην περίπτωση της εποχιακής παραγωγής

μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων, όμως απαιτείται οξίνιση των απόνερων. Τα υγρά απόβλητα των επιτραπέζιων ελιών μπορεί να έχουν υψηλό pH (έως και 13,2) και το συγκεκριμένο είδος μύκητα αναπτύσσεται μόνο σε όξινα περιβάλλοντα. Έτσι, η οξίνιση του δείγματος μπορεί να ανεβάσει το κόστος της μεθόδου (Kyriacou *et al.*, 2005, Kotsou *et al*., 2004).

Μελέτες για αερόβια αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελιών έχουν γίνει και με την χρήση βακτηρίων (*Enterococcus casseliflavus, Lactobacillus pentosus*), κυρίως για να εξασφαλιστεί η παραγωγή χρήσιμων παραπροϊόντων (υδροξυτυροσόλη και γαλακτικό οξύ), με σημαντικά αποτελέσματα (Brenes *et al.*, 2004).

Το γένος *Aspergillus* περιλαμβάνει περίπου 200 είδη. Ο φυσικός βιότοπός του είναι στο σανό και το οργανικό λίπασμα. Τα είδη *Aspergillus* είναι ομάδα μυκηλιακών μυκήτων, που βρίσκονται παντού και συνήθως απομονώνονται από το χώμα, τα μπάζα, και σε εσωτερικούς χώρους. Ο *A. niger* αυξάνεται γρήγορα σε ποικίλα τεχνητά υποστρώματα, παράγοντας αποικίες που αποτελούνται από συμπαγή άσπρη ή κίτρινη βάση, καλυμμένη από πυκνό στρώμα σκούρων καφέ έως μαύρων κονιδίων. Πολλά είδη *Aspergillus* είναι ξηρόφιλοι, θερμο-ανθεκτικοί και παρουσιάζουν αξιοπρόσεκτη ανοχή στον πάγο. Μαζί με τα *Penicillium*, είναι τα κυρίαρχα γένη που βρίσκονται στα αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα. Διάφορα είδη είναι σε θέση να παράγουν δευτερεύοντες μεταβολίτες που είναι επιβλαβείς στους ανθρώπους. Το *A. flavus* και το *A. parasiticus* είναι ιδιαίτερα ξεχωριστά για την παραγωγή των αφλατοξινών, οι οποίες θεωρείται ότι παρουσιάζουν καρκινογόνο δράση. Μερικά είδη, συμπεριλαμβανομένου του *A. fumigatus,* του *A. flavus*, του *A. niger*, του *A. nidulans* και του *A. terreus*, έχουν προσδιοριστεί ως σημαντικά παθογόνα, και μάλιστα στα άτομα με ήδη αποδυναμωμένο ανοσοποιητικό σύστημα, προκαλούν ασθένειες, τις λεγόμενες ασπεργιλλώσεις. Εκτός από την ανάπτυξή τους σε πηγές άνθρακα όπως γλυκόζη, φρουκτόζη, μαλτόζη και άμυλο, πολλά είδη *Aspergillus* παρουσιάζουν ολιγοτροφία, δηλαδή είναι σε θέση να αναπτυχθούν σε περιβάλλοντα με μειωμένα θρεπτικά, ή σε περιβάλλοντα στα οποία υπάρχει πλήρης έλλειψη βασικών θρεπτικών ουσιών. Ο *Aspergillus niger* είναι τέτοιο παράδειγμα: μπορεί να βρεθεί σε υγρούς τοίχους, και αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό της μούχλας. Αυξάνεται επίσης σε περιβάλλοντα που στερούνται πηγή άνθρακα, χρησιμοποιώντας αντ' αυτού άλατα και πηγές αζώτου, όπως αμμωνία και νιτρικό άλας, τόσο για την αύξηση, όσο και για την πρωτεϊνική παραγωγή.

Η βιομηχανική ζύμωση καλλιεργειών *Aspergillus,* παράγει πολυάριθμες ουσίες και σημαντικά εμπορικά ένζυμα και μεταβολίτες, όπως οργανικά οξέα (κιτρικό οξύ, μηλικό οξύ, τρυγικό οξύ), ένζυμα (α-αμυλάση, γλυκοαμυλάση, λακτάση, γλυκανάση, λιπάση, ουδέτερες πρωτεάσες και ξυλανάσες), μαννιτόλη και ημικυτταρίνη. Η ζύμωση του *A.niger* και *A.oryzae,*

θεωρείται ως “ασφαλής” (Generally Regarded As Safe - GRAS) από το FDA (Food and Drug Administration).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα της παρούσης μελέτης προέρχονται από την μονάδα παραγωγής επιτραπέζιων ελιών του «Αγροτικού Συνεταιρισμού Ροβιών», που εδρεύει στην περιοχή των Ροβιών Ευβοίας.

Η πρώτη ύλη – ελιές συλλέχθηκαν κατά την ελαιοκομική περίοδο του Σεπτεμβρίου 2005 από την ευρύτερη περιοχή των Ροβιών Ευβοίας και εν συνεχεία μεταφέρθηκαν στη μονάδα παραγωγής για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Η κατεργασία της πρώτης ύλης έγινε σύμφωνα με την ισπανική μέθοδο, δηλαδή εκπίκρανση με άλκαλι (διάλυμα 1,52% NaOH), ξέπλυμα με νερό και τοποθέτηση σε άλμη (7-8% NaCl) για την περαιτέρω γαλακτική ζύμωση. Η χρονική διάρκεια της όλης κατεργασίας, έως ότου το προϊόν είναι έτοιμο προς κατανάλωση, είναι περίπου 4 μήνες (Οκτώβριος – Ιανουάριος). Στην συνέχεια το τελικό προϊόν συσκευάζεται σε γυάλινους περιέκτες με φρέσκια άλμη και διατίθεται στο δίκτυο αγοράς.

Η παρούσα μελέτη αφορούσε την παρακολούθηση της κατεργασίας των ελιών, καθ'όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας τους και εν συνεχεία την αξιοποίηση των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν από την συγκεκριμένη διεργασία. Επομένως, η σειρά των πειραμάτων χωρίστηκε σε τρεις βασικές περιόδους:

- Οκτώβριος 2005 – Φεβρουάριος 2006: Παρακολούθηση της γαλακτικής ζύμωσης ελιών που έχουν προέλθει από διαφορετικές διαδικασίες προεργασίας με μέτρηση μέρους των φυσικοχημικών και βιολογικών παραμέτρων.
- Φεβρουάριος 2006 – Ιούνιος 2006: Μέτρηση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών και υδατοδιαλυτών σακχάρων, στα δείγματα που συλλέγησαν κατά τη διαδικασία της ζύμωσης.
- Ιούνιος 2006 – Οκτώβριος 2006: Κατεργασία υγρών έκπλυσης ισπανικής μεθόδου (απόβλητα) με βιολογική και χημική μέθοδο.

Κατά την πρώτη και δεύτερη περίοδο τα δείγματα ήταν περισσότερα (δέκα), διότι μελετήθηκε αναλυτικά η επίδραση του σταδίου προ-επεξεργασίας στην έκβαση της ζυμώσεως. Υπήρχαν δείγματα όπου η επίκρανση έγινε με διάλυμα καυστικού νατρίου, δείγματα όπου η εκπίκρανση έγινε με διάλυμα καυστικού καλίου και άλλα όπου ακολουθήθηκε η οικολογική μέθοδος (κατευθείαν εμβάπτιση στην άλμη). Κατά την τρίτη περίοδο υγρά έκπλυσης (απόβλητα)

υπήρχαν μόνο από τις δύο κατεργασίες εκπίκρανσης με τριπλή επανάληψη, οπότε και αποφασίστηκε η μελέτη των δύο αυτών κατεργασιών.

Συγκεκριμένα κατά την πρώτη και δεύτερη περίοδο έχουμε τα εξής δείγματα (Πίνακας 6.1):

- Δείγματα Σ1, Σ2, Σ3: Συμβατικές ελιές που εκπικράνθηκαν με διάλυμα NaOH και εν συνεχεία τοποθετήθηκαν σε άλμη για την περαιτέρω γαλακτική ζύμωση στις 28/10/2005
- Δείγματα Κ1, Κ2, Κ3: Συμβατικές ελιές που εκπικράνθηκαν με διάλυμα ΚΟΗ και εν συνεχεία τοποθετήθηκαν σε άλμη για την περαιτέρω γαλακτική ζύμωση στις 28/10/2005.
- Δείγμα 56: Ελιές που στις 8/10/2005 τοποθετήθηκαν σε οξινισμένη άλμη, που περιείχε 0,3% γαλακτικό οξύ και 0,2% κιτρικό οξύ, χωρίς αρχική καλλιέργεια του *Lactobacillus* spp.
- Δείγμα 60: Ελιές που στις 4/10/2005 τοποθετήθηκαν σε οξινισμένη άλμη, που περιείχε 0,3% γαλακτικό οξύ και 0,2% κιτρικό οξύ και αρχική καλλιέργεια *Lactobacillus* spp.
- Δείγμα 9282: Ελιές που στις 10/10/2005 τοποθετήθηκαν σε σκέτη άλμη (νερό και αλάτι) και αρχική καλλιέργεια *Lactobacillus* spp.
- Δείγμα 19120: Ελιές που στις 11/10/2005 τοποθετήθηκαν σε σκέτη άλμη (νερό και αλάτι), χωρίς αρχική καλλιέργεια *Lactobacillus* spp.

Τα δείγματα Σ1,Σ2,Σ3 αντιπροσωπεύουν τη βιομηχανικά χρησιμοποιούμενη ισπανική μέθοδο, ενώ τα Κ1,Κ2,Κ3 ακολουθούν την ισπανική μέθοδο, με μόνη αλλαγή την εκπίκρανση τους με ΚΟΗ, ένα άλκαλι που θεωρείται ότι δημιουργεί λιγότερα περιβαλλοντικά προβλήματα κατά την απόρριψη των υγρών έκπλυσης του, σε σχέση με το NaOH.

Εν αντιθέσει, τα υπόλοιπα δείγματα αφορούν τις λεγόμενες οικολογικές μεθόδους παραγωγής πράσινων ελιών, όπου η εκπίκρανση γίνεται κατά την διάρκεια της γαλακτικής ζύμωσης, χωρίς την χρήση αλκάλεως.

Κατά την τρίτη περίοδο έχουμε τα εξής δείγματα (Πίνακας 6.2):

- Δείγμα Σ: υγρά έκπλυσης που προέρχονται από την εκπίκρανση των ελιών με NaOH.
- Δείγμα Κ: υγρά έκπλυσης που προέρχονται από την εκπίκρανση των ελιών με ΚΟΗ.

Τα προαναφερόμενα υγρά έκπλυσης αφορούν την ανάμειξη του αρχικού διαλύματος εκπίκρανσης με το προερχόμενο νερό από τα δύο ξεπλύματα που ακολουθούν, όπως συμβαίνει στην ισπανική μέθοδο παραγωγής ελιών.

Πίνακας 6.1. Δείγματα ελιών που εξετάστηκαν

Κωδικός δείγματος	Ημερομηνία έναρξης	Μέσο εκπίκρανσης	Άλμη	Αρχική καλλιέργεια
Σ1, Σ2, Σ3	28/10/2005	NaOH	Νερό, Αλάτι	-
Κ1,Κ2,Κ3	28/10/2005	ΚΟΗ	Νερό, Αλάτι	-
56	8/10/2005	Άλμη	Νερό, Αλάτι, 0,3% γαλακτικό οξύ 0,2% κιτρικό οξύ	
60	4/10/2005	Άλμη	Νερό, Αλάτι, 0,3% γαλακτικό οξύ 0,2% κιτρικό οξύ	*Lactobacillus* spp.
9282	10/10/2005	Άλμη	Νερό, Αλάτι	*Lactobacillus* spp.
19120	11/10/2005	Άλμη	Νερό, Αλάτι	

Πίνακας 6.2. Δείγματα υγρών έκπλυσης που εξετάστηκαν

κωδικός δείγματος	**Μέσο εκπίκρανσης ελιών**
Σ	**NaOH**
Κ	**ΚΟΗ**

Επιπλέον, έγινε προσδιορισμός σακχάρων και φαινολικών συστατικών σε δείγματα προηγούμενης καλλιεργητικής περιόδου (2004-05), που είχαν συντηρηθεί στην κατάψυξη (-20^{o}C) με τους εξής κωδικούς:

- Δείγμα 277: εκπίκρανση με NaOH και τοποθέτηση σε άλμη συγκέντρωσης 6,5% με χρησιμοποιούμενο άλας NaCl.
- Δείγμα 234: εκπίκρανση με ΚΟΗ και τοποθέτηση σε άλμη συγκέντρωσης 6,5% με χρησιμοποιούμενο άλας NaCl.

- Δείγμα 216: εκπίκρανση με KOH και τοποθέτηση σε άλμη συγκέντρωσης 7% με χρησιμοποιούμενο άλας KCl.

6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ

6.2.1. Δειγματοληψία και διαχείριση δειγμάτων

Η δειγματοληψία πραγματοποιούταν, μετά από συνεννόηση μαζί μας, από το προσωπικό του συνεργαζόμενου συνεταιρισμού, με αυθημερόν αποστολή των δειγμάτων και παραλαβή τους. Στην συνέχεια ακολουθούσαν, οι μικροβιολογικές αναλύσεις των δειγμάτων στην περιεχόμενη άλμη, και παράλληλη ετοιμασία των δειγμάτων για τις φυσικοχημικές αναλύσεις.

Συγκεκριμένα, σε μέρος των ελιών του δείγματος γινόταν εκπυρήνωση με την βοήθεια ειδικού εργαλείου και τεμαχισμός τους σε οικιακό ηλεκτρικό πολυκόφτη. Εν συνεχεία, τοποθετούνταν ο πολτός των ελιών σε τούλι και γινόταν η συλλογή, με χειρωνακτική πίεση, του χυμού των ελιών. Ακολουθούσε φυγοκέντριση του παραγόμενου χυμού σε 12000g για 30 min. Η φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Beckman Avanti 30 Centrifuge. Μετά τη φυγοκέντριση γινόταν συλλογή του υποκείμενου υγρού (υδατική φάση). Μέρος της υδατικής φάσης φυλασσόταν στην κατάψυξη για τις αναλύσεις της δεύτερης περιόδου, ενώ το υπόλοιπο χρησίμευε για τις πρώτες αναλύσεις. Παρόμοια, γινόταν φυγοκέντριση και σε ποσότητα άλμης (11600g, 15min), συλλογή υποκείμενου υγρού (υδατική φάση) και φύλαξη μέρους του στην κατάψυξη (Sánchez *et al.*, 2000)

6.2.2. Μικροβιολογικές αναλύσεις

Στα δείγματα που εξετάστηκαν κατά τη γαλακτική ζύμωση έγινε καταμέτρηση των εξής ομάδων μικροοργανισμών:

- Ολική μεσόφιλη χλωρίδα
- Βακτήρια του γένους *Enterobacteriaceae*
- Βακτήρια του γένους *Lactobacillus*
- Ζύμες

Α. Τα θρεπτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως εκλεκτικά για την ανάπτυξη και καταμέτρηση των προαναφερόμενων μικροοργανισμών είναι τα εξής:

Plate Count Agar (LAB M): Αποτελεί θρεπτικό υλικό που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και υπολογισμό της ολικής μεσόφιλης χλωρίδας. Παρασκευάζεται με απευθείας ανάμειξη της

αντίστοιχης προτεινόμενης ποσότητας της παρασκευάστριας εταιρείας στον αντίστοιχο όγκο απιονισμένου νερού (23,5g σκόνης / 1l απιονισμένου νερού). Εν συνεχεία αποστειρώνεται στους 121^{o}C για 15min.

Mac Conkey Agar (LAB M): Θρεπτικό εκλεκτικό υλικό για την καταμέτρηση των βακτηρίων του γένους *Enterobacteriaceae.* Παρασκευάζεται με ανάμειξη της προτεινόμενης ποσότητας στον αντίστοιχο όγκο απιονισμένου νερού (51,5g σκόνης / 1l απιονισμένου νερού), διαλύεται καλά και αποστειρώνεται στους 121^{o}C για 15min. Περιέχει χολικά άλατα, λακτόζη, Crystal violet και Neutral red που αποτελεί δείκτη αλλαγής του pH (αποδόμηση λακτόζης και παραγωγή οξέων από τα εντεροβακτήρια).

MRS Agar (LAB M): Χρησιμοποιείται για την απομόνωση και καταμέτρηση των περιεχομένων λακτοβακίλλων. Ομοίως παρασκευάζεται με ανάμειξη της προτεινόμενης ποσότητας στον αντίστοιχο όγκο απιονισμένου νερού (70g σκόνης / 1l απιονισμένου νερού) και αποστειρώνεται μετά από ανάδευση στους 121^{o}C για 15min.

OGYE Agar: Χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ζυμών και περιέχει ως πηγή άνθρακα την γλυκόζη. Παρασκευάζεται με την ανάμειξη 5g Yeast Extract (DIFCO), 10g Glucose (Panreac) και 15g Agar (LAB M) σε 1l απιονισμένου νερού. Μετά την αποστείρωση του στους 121^{o}C για 15min και αφού φτάσει σε θερμοκρασία περίπου 45^{o}C, προστίθεται 100mg οξυτετρακυκλίνης ανά 1l υποστρώματος, για να αποφευχθεί η παράλληλη ανάπτυξη βακτηρίων. Σαν πηγή αντιβιοτικού χρησιμοποιήθηκε η εμπορική μορφή του χαπιού Hostacyclin που περιέχει 500mg αντιβιοτικού/χάπι. Συνεπώς, αφού διαλυόταν επαρκώς ένα χάπι σε 10 ml αποστειρωμένου απιονισμένου νερού, μεταφερόταν η ανάλογη ποσότητα διαλύματος στο ήδη αποστειρωμένο υπόστρωμα (1ml περιέχει 50mg αντιβιοτικού).

Ως αρχικό διάλυμα παραλαβής και αραίωσης των μικροοργανισμών από το δείγμα, χρησιμοποιήθηκε το ισοτονικό διάλυμα Ringer's ¼. Παρασκευάζεται με διάλυση ενός δισκίου σε 500ml απιονισμένου νερού και αποστειρώνεται στους 121^{o}C για 15min.

Οι απαιτούμενες αναερόβιες συνθήκες για την ανάπτυξη των λακτοβακίλλων επιτεύχθηκαν σε ειδικό θάλαμο αναερόβιων συνθηκών (Bactron anaerobic chamber, model 1,5) με ατμόσφαιρα σύστασης: N_2 balance, H_2 6,0% και CO_2 5,2%. Η ανάπτυξη των υπολοίπων μικροοργανισμών έγινε σε κλιβάνους σταθερής θερμοκρασίας Memmert.

Για την ανάπτυξη και καταμέτρηση των προαναφερόμενων ομάδων μικροοργανισμών, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της επίστρωσης σε τρυβλία, μετά από διαδοχικές αραιώσεις στο αρχικό δείγμα. Οι δεκαδικές αραιώσεις γίνονταν σε διάλυμα Ringer's, ενώ για την πρώτη αραίωση μεταφερόταν 1ml δείγματος ομογενοποιημένης άλμης σε 9ml αποστειρωμένου

διαλύματος Ringer's σε φιαλίδιο McCartney, με καλή ανάδευση. Ομοίως οι ακόλουθες αραιώσεις πραγματοποιόντουσαν σε φιαλίδια McCartney που περιείχαν 9ml αποστειρωμένου διαλύματος Ringer's. Στη συνέχεια 0,1ml από την αραίωση επιστρώνεται με την βοήθεια ειδικά διαμορφωμένης γυάλινης ράβδου στα τρυβλία με το κατάλληλο θρεπτικό υλικό για την κάθε ομάδα μικροοργανισμών. Η επίστρωση και καταμέτρηση έγινε σε τριπλή επανάληψη. Ακολουθεί επώαση των εμβολιασμένων τρυβλίων στις κατάλληλες συνθήκες:

- Plate Count Agar: στους 30^{o}C για 48 ώρες
- Mac Conkey Agar: στους 37^{o}C για 48 ώρες
- MRS Agar: στους 37^{o}C για 48 ώρες σε αναερόβιες συνθήκες
- OGYE Agar: στους 30^{o}C για 48 ώρες

Β. Μετά από την επώαση γίνεται η καταμέτρηση των αποικιών που έχουν αναπτυχθεί σε τρυβλία που περιέχουν 30 - 300 αποικίες και υπολογίζεται το cfu/ml δείγματος (βιώσιμες παραγωγικές μονάδες/ml).

Ολική μεσόφιλη χλωρίδα: Καταμετρούνται οι αποικίες όλων των τύπων που έχουν αναπτυχθεί στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Enterobactiriaceae: Καταμετρούνται μόνο οι κόκκινες και ροζ αποικίες και αυτές που έχουν κίτρινο δακτύλιο εξωτερικά (δείκτης αποδόμησης της λακτόζης). Επιβεβαίωση γίνεται μικροσκοπικά μετά από χρώση Gram. Τα εντεροβακτήρια είναι Gram αρνητικοί βάκιλλοι.

Lactobacillus* spp.*: Η καταμέτρηση των περιεχομένων οξυγαλακτικών βακτηρίων γίνεται στα τρυβλία του MRS Agar, με ταυτόχρονη περιγραφή του εμφάνισης των αποικιών. Για επιβεβαίωση γίνεται χρώση Gram και μικροσκοπική παρατήρηση (οι λακτοβάκιλλοι είναι Gram θετικοί βάκιλλοι) όπως επίσης και δοκιμή για την παρουσία του ενζύμου καταλάση (οι λακτοβάκιλλοι είναι αρνητικοί).

Ζύμες: Η καταμέτρηση των ζυμών γίνεται στο Ogye Agar. Οι αποικίες περιγράφονται σύμφωνα με το σχήμα τους, μετά από παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, ενώ ο διαχωρισμός σε σχέση με τα βακτήρια γίνεται με νωπό παρασκεύασμα στο μικροσκόπιο (οι ζύμες είναι ευκαρυωτικά κύτταρα, άρα πολύ μεγαλύτερα των προκαρυωτικών βακτηρίων)

Χρώση Gram: Αποτελεί μια τεχνική κατηγοριοποίησης των βακτηρίων σύμφωνα με την δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος. Μέρος της παρατηρούμενης αποικίας, αφού προσηλωθεί σε αντικειμενοφόρο πλάκα, βάφεται με κρυσταλλικό ιώδες και εν συνεχεία ξεπλένεται με αλκοόλη. Τα Gram θετικά βακτήρια δεν αποχρωματίζονται (μωβ), ενώ τα αρνητικά χάνουν το μωβ χρώμα

της χρωστικής και εν συνεχεία βάφονται κόκκινα με την χρήση δεύτερης χρωστικής, της σαφρανίνης.

Δοκιμή καταλάσης: Η καταλάση αποτελεί ένα ένζυμο που παράγεται από ορισμένες ομάδες αερόβιων μικροοργανισμών (π.χ. ζύμες) και χρησιμεύει στην διάσπαση του τοξικού υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο.

$2\ H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$ (αέριο)

Μέρος της εξεταζόμενης αποικίας τοποθετείται πάνω σε αντικειμενοφόρο πλάκα με βακτηριολογικό κρίκο και ρίχνονται 2-3 σταγόνες υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αν παρατηρηθεί αφρισμός (παραγωγή αερίου, δηλαδή οξυγόνου), τότε η δοκιμή είναι θετική.

6.2.3. Φυσικοχημικές αναλύσεις

Οι φυσικοχημικές αναλύσεις περιελάμβαναν μέτρηση pH, προσδιορισμό ελεύθερης και δεσμευμένης οξύτητας, προσδιορισμό υδατοδιαλυτών σακχάρων και υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών.

Α. Μέθοδος μέτρησης συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων (pH)

Η μέτρηση του pH έγινε με την χρήση ψηφιακού πεχάμετρου, τύπου WTW Series inolab, pH 720 στα δείγματα της φυγοκεντρημένης άλμης και στον φυγοκεντρημένο χυμό των ελιών.

Β. Προσδιορισμός ελεύθερης οξύτητας (FA)

Η ελεύθερη οξύτητα προσδιορίζεται τιτλοδοτώντας ένα δείγμα με διάλυμα NaOH μέχρι pH=8,3 και εκφράζεται ως % w/v γαλακτικό οξύ. Συγκεκριμένα, στο παρόν πείραμα σε συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος φυγοκεντρημένης άλμης ή φυγοκεντρημένου χυμού ελιών έγινε τιτλοδότηση με διάλυμα 0,2N NaOH και σημειώθηκε ο απαιτούμενος όγκος διαλύματος, μέχρι να φθάσει το pH=8,3. Έπειτα έγινε αναγωγή του όγκου σε % w/v γαλακτικό οξύ και αυτό αποτελεί την ελεύθερη οξύτητα του δείγματος μας (Sánchez *et al*. 2000)

Γ. Προσδιορισμός δεσμευμένης οξύτητας (CA)

Ομοίως σε συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος φυγοκεντρημένης άλμης ή φυγοκεντρημένου χυμού ελιών έγινε τιτλοδότηση με διάλυμα 2N HCL και σημειώθηκε ο απαιτούμενος όγκος διαλύματος, ώστε να φθάσει το pH=2,6. Έπειτα έγινε αναγωγή του όγκου σε ισοδύναμα NaOH/1000ml και αυτή είναι η δεσμευμένη οξύτητα του δείγματος μας (Sánchez *et al*. 2000).

Δ. Μέθοδος υπολογισμού των υδατοδιαλυτών σακχάρων

Οι ολιγοσακχαρίτες και οι αφομοιώσιμοι πολυσακχαρίτες υδρολύονται ενζυμικώς ή σε όξινο περιβάλλον. Η ταχύτητα της όξινης υδρόλυσης επηρεάζεται από τα ιδιαίτερα δομικά χαρακτηριστικά τους και το είδος των προϊόντων της υδρόλυσης εξαρτάται από τις συνθήκες. Σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον (πυκνό H_2SO_4) και συνθήκες θέρμανσης η υδρόλυση είναι πλήρης, και τα προϊόντα που προκύπτουν, δηλαδή οι μονοσακχαρίτες, μετατρέπονται με ενδομοριακή συμπύκνωση σε φουρανικά παράγωγα (π.χ. οξυμεθυλοφουρφουράλη). Τα τελευταία αντιδρούν με φαινολικές ενώσεις προς έγχρωμα προϊόντα. Αυτή η ιδιότητα των μονοσακχαριτών επιτρέπει τον προσδιορισμό όλων των αφομοιώσιμων υδατανθράκων με χρωματομετρικές μεθόδους. Επειδή η μέθοδος είναι χρωματομετρική, μεγάλη σημασία πρέπει να δίνεται στην ετοιμασία των δειγμάτων, καθώς μπορεί να υπάρχουν και παρεμποδίζοντα συστατικά, κυρίως χρωστικές και άλλα έγχρωμα συστατικά, πρωτεΐνες και ελεύθερα αμινοξέα, οργανικά οξέα και συστατικά με αναγωγικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, ο χυμός και η άλμη από τις ελιές απαιτεί απολίπανση, κάτι που επετεύχθη με φυγοκέντρηση (Galanos *et a.,*. 1965).

Αντιδραστήρια και όργανα:

- Πυκνό H_2SO_4 (Merck)
- Διάλυμα φαινόλης 5% (Merck)
- Πρότυπο διάλυμα γλυκόζης (Panreac)
- Φωτόμετρο Shimadzu UV mini 1240 UV-VIS Spectrophotometer

Διαδικασία:

Από την φυγοκεντρημένη άλμη και φυγοκεντρημένο χυμό των ελιών, έγιναν οι απαραίτητες αραιώσεις, έτσι ώστε η απορρόφηση του οργάνου να βρίσκεται μέσα στα προτεινόμενα όρια. Στην συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικά σε δοκιμαστικούς σωλήνες 1 ml αραιωμένου δείγματος, 1 ml διαλύματος φαινόλης και 2,5 ml πυκνού H_2SO_4. Η προσθήκη του δείγματος και του διαλύματος φαινόλης γίνεται με αυτόματη πιπέτα, ενώ η προσθήκη του πυκνού H_2SO_4 απαιτεί γυάλινο σιφώνιο και να μην ακουμπάει στα τοιχώματα του σωλήνα, για

επαναληψιμότητα και ορθότητα των μετρήσεων. Ύστερα από παραμονή 15min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αφού τα δείγματα αναμειχθούν καλά με vortex στην αρχή και το τέλος των 15min, φωτομετρούνται στα 490nm. Παράλληλα φωτομετρούνται και διαλύματα με την ίδια σύσταση, μόνο που αντί για διάλυμα φαινόλης έχει προστεθεί 1 ml απιονισμένο νερό, ώστε να γίνει αφαίρεση τυχόν έγχρωμων συστατικών που περιέχονται στην άλμη και το χυμό των ελιών. Από την αφαίρεση αυτών των δύο τιμών προκύπτει η πραγματική τιμή της οπτικής πυκνότητας των δειγμάτων και κατά συνέπεια η πραγματική συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών υδατανθράκων. Ως τυφλό δείγμα (μάρτυρας) χρησιμοποιείται διάλυμα με 1 ml απιονισμένου νερού, 1 ml διαλύματος φαινόλης και 2,5 ml πυκνού H_2SO_4. Για κάθε δείγμα έγινε τριπλή επανάληψη.

Επιπλέον, δημιουργήθηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς με δείγματα που περιείχαν από 20 έως 150 μg/ml γλυκόζης, βάση της οποίας υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των σακχάρων.

Ε. Μέθοδος υπολογισμού των υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών

Η μέθοδος για την εκτίμηση των υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών βασίστηκε στην μέθοδο χρησιμοποίησης του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteau. Μέσω αυτού του αντιδραστηρίου οι παρούσες φαινόλες ενός δείγματος οξειδώνονται προς τις αντίστοιχες κινόνες και τα προαναφερθέντα οξέα ανάγονται μερικώς από την κατάσταση σθένους +6, σε ένα μείγμα ενώσεων με σθένη +6 και +5. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή έγχρωμου συμπλόκου χρώματος μπλε που μπορεί να φωτομετρηθεί στα 725 nm.(Box, 1983)

Αντιδραστήρια και όργανα:

- Πρότυπο διάλυμα Folin-Ciocalteau (Merck)
- Πρότυπο διάλυμα καφεϊκού οξέος 0,1mg/ml
- Διάλυμα Na_2CO_3 (Merck) 35% w/v
- Φωτόμετρο Shimadzu UV mini 1240 UV-VIS Spectrophotometer

Διαδικασία:

Από την φυγοκεντρημένη άλμη και φυγοκεντρημένο χυμό των ελιών, έγιναν οι απαραίτητες αραιώσεις, έτσι ώστε η απορρόφηση του οργάνου να βρίσκεται μέσα στα προτεινόμενα όρια. Στην συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικά σε δοκιμαστικούς σωλήνες 3,5 ml αραιωμένου δείγματος, 0,1ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteau, τα οποία αναδεύονται και παραμένουν για 3min σε θερμοκρασία δωματίου. Εν συνεχεία προστίθεται 0,4 ml διαλύματος Na_2CO_3 35% w/v. Το όλο μείγμα αναδεύτηκε έντονα και παρέμεινε σε ηρεμία για 1 ώρα για την

ολοκλήρωση της αντίδρασης. Ακολουθεί φωτομέτρηση στα 725nm. Για κάθε δείγμα έγινε τριπλή επανάληψη.

Για τη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης, εξατμίστηκαν οι απαραίτητες ποσότητες από το πρότυπο διάλυμα του καφεϊκού οξέος, έτσι ώστε να επιτύχουμε διάφορες τελικές συγκεντρώσεις (1,5 – 60 μg/3,5ml), μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου. Κατόπιν, προστέθηκαν τα ανάλογα αντιδραστήρια παρομοίως όπως στα δείγματα. Έτσι, κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη αναφοράς, βάση της οποίας προσδιορίστηκε η συγκέντρωση σε υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά στα δείγματα. Ως μάρτυρας χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα με 3,5 ml απιονισμένου νερού, 0,1ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocateau και 0,4 ml διαλύματος Na_2CO_3 35% w/v, παρασκευασμένο παρομοίως με τα δείγματα.

6.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΥΓΡΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΕΛΙΩΝ (ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ)

Η επεξεργασία των υγρών έκπλυσης των βρώσιμων ελιών βασίζεται σε αντίστοιχες μελέτες αερόβιας βιολογικής διεργασίας και χημικής αποικοδόμησης αποβλήτων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς. Σκοπός της ήταν κατά πρώτον, να μελετηθεί η κινητική του μύκητα *Aspergillus niger* στέλεχος Β., που ανήκει στη συλλογή του Εργαστηρίου Μικροβιολογίας, δηλαδή ο βαθμός αποικοδόμησης των οργανικών και φαινολικών ενώσεων του αποβλήτου από το μύκητα και δεύτερον, η αποτελεσματικότητα της χημικής διεργασίας Fenton και της καθίζησης με διάλυμα CaO στην εξυγίανση των συγκεκριμένων αποβλήτων. (Kyriacou *et al.,* 2005, Rivas *et al.,* 2003)

6.3.1. Δειγματοληψία και διαχείριση δειγμάτων

Τα δείγματα των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διάρκεια των πειραμάτων, προέρχονται από τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ροβιών, στην Εύβοια. Ως δείγματα χρησιμοποιήθηκαν τα απόνερα έκπλυσης μετά την εκπίκρανση των ελιών της πρώτης και δεύτερης πειραματικής περιόδου με σόδα (NaOH) και καυστικό κάλιο (KOH). Τα απόνερα έκπλυσης καταψύχθηκαν στις αρχές Οκτωβρίου, έτσι ώστε τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά να διατηρηθούν αναλλοίωτα. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από τις δύο δεξαμενές έκπλυσης των επεξεργασμένων με σόδα και εκπικρισμένων ελιών του Συνεταιρισμού και τοποθετήθηκαν σε 20λιτρα δοχεία αφού προσημειώθηκαν ως ΣΑ, ΣΒ και ΚΑ, ΚΒ αντίστοιχα.

Η έναρξη του πειραματικού μέρους, ξεκίνησε στις 30/07/06. Αρχικά, αποψύχθηκαν τα 20λιτρα δοχεία ΣΑ, ΣΒ και ΚΑ, ΚΒ. Μετά την απόψυξη, αναδεύτηκαν έντονα και για αρκετή

ώρα, ώστε να εξασφαλισθεί η ομοιογένειά τους. Κατόπιν, αναμείχθηκαν τα δείγματα των αντίστοιχων δεξαμενών ΣΑ, ΣΒ και ΚΑ, ΚΒ, ώστε να προκύψουν δυο συνολικά ομοιογενή δείγματα αποβλήτων Σ και Κ που θα αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες στις αντίστοιχες δυάδες δεξαμενών και κατ' επέκταση θα εξασφαλίζουν μεγαλύτερη αντικειμενικότητα στις μετρήσεις. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν 5 αραιώσεις για το απόβλητο Σ και το απόβλητο Κ και καταψύχθηκαν έως την χρησιμοποίηση τους. Συνεπώς προέκυψαν 6 δείγματα αποβλήτων, εκ των οποίων τα 5 είχαν αραιωθεί με νερό. Ο τελικός όγκος όλων των δειγμάτων ήταν 1600ml για το Σ και 1700ml για το Κ, από τα οποία χρησιμοποιήθηκαν τα 1400ml για την επίτευξη τριπλής επανάληψης.

Συγκεκριμένα, τα δείγματα των αποβλήτων και οι αντίστοιχες αραιώσεις είναι τα εξής:

- **Σ1:** 1600 ml αποβλήτου Σ (800 ml Σ_A + 800 ml Σ_B)
- **Σ2:** 1430 ml αποβλήτου Σ (715 ml Σ_A + 715 ml Σ_B) + 170 ml H_2O
- **Σ3:** 1260 ml αποβλήτου Σ (630 ml Σ_A + 630 ml Σ_B) + 340 ml H_2O
- **Σ4:** 1090 ml αποβλήτου Σ (545 ml Σ_A + 545 ml Σ_B) + 510 ml H_2O
- **Σ5:** 920 ml αποβλήτου Σ (460 ml Σ_A + 460 ml Σ_B) + 680 ml H_2O
- **Σ6:** 800 ml αποβλήτου Σ (400 ml Σ_A + 400 ml Σ_B) + 800 ml H_2O

- **Κ1:** 1700 ml αποβλήτου Κ(850 ml K_A + 850 ml K_B)
- **Κ2:** 1560 ml αποβλήτου Κ (780 ml K_A + 780 ml K_B) + 140 ml H_2O
- **Κ3:** 1430 ml αποβλήτου Κ (715 ml K_A + 715 ml K_B) + 270 ml H_2O
- **Κ4:** 1230 ml αποβλήτου Κ (615 ml K_A + 615 ml K_B) + 470 ml H_2O
- **Κ5:** 1040 ml αποβλήτου Κ (520 ml K_A + 520 ml K_B) + 660 ml H_2O
- **Κ6:** 850 ml αποβλήτου Κ (425 ml K_A + 425 ml K_B) + 850 ml H_2O

Έγινε η αραίωση του αποβλήτου, με δεδομένο το γεγονός ότι τα αρχικά απόβλητα Σ και Κ (άρα το Σ1 και Κ2) έχουν συγκεκριμένη ποσότητα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Ο σκοπός ήταν στην τελευταία αραίωση να επιτευχθεί χημική απαίτηση σε οξυγόνο, ίση με τη μισή των αρχικών αποβλήτων.

Στην συνέχεια ακολουθήθηκε αρχικά η μεθοδολογία για την αερόβια αποικοδόμηση με τον μύκητα *Aspergillus niger* για τα 6 δείγματα της σόδας (Σ1- Σ6), κατόπιν έγινε η χημική αποικοδόμηση με διεργασία Fenton και ακολούθως η καθίζηση με διάλυμα CaO. Ενδιάμεσα τα δείγματα όπου υπήρχε χρονικό κενό καταψύχονταν στους -20^oC για την διατήρηση των φυσικοχημικών συστατικών τους, ενώ μετά την αερόβια διεργασία και πριν την κατάψυξη τα

δείγματα διηθήθηκαν για την κατακράτηση των υπαρχόντων μυκηλίων. Ομοίως συνέβη και με τα δείγματα του καυστικού καλίου (KOH).

6.3.2. Αερόβια αποικοδόμηση αποβλήτων με *Aspergillus niger*.

Για την κάθε αραίωση αποβλήτου, αρχικά μετρήθηκαν το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παράλληλα, συλλέχθηκε ποσότητα από το δείγμα της αραίωσης (περίπου 30 ml) σε φιαλίδια MacCartney, αφενός για τον υπολογισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και των φαινολών, και αφετέρου για να πραγματοποιηθούν διηθήσεις για τον υπολογισμό των αιωρούμενων στερεών και πτητικών στερεών. Στη συνέχεια, έγινε διόρθωση του pH του δείγματος αραίωσης σε τιμές 4,5 - 4,7 με πυκνό H_2SO_4 και μετρήθηκε εκ νέου η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο δείγμα. Ομοίως, συλλέχθηκε ποσότητα από το δείγμα της αραίωσης με το διορθωμένο pH (περίπου 30 ml) σε φιαλίδιο MacCartney, για τον υπολογισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, των φαινολών, αιωρούμενων και πτητικών στερεών. Για λόγους ευκολίας, θα αναφέρεται στο εξής ως "αρχικό" το κάθε δείγμα αραίωσης πριν τη διόρθωση του pH, και ως "διορθωμένο" το δείγμα αραίωσης με pH στις επιθυμητές τιμές 4,5 - 4,7.

Στη συνέχεια, η κάθε αραίωση "διορθωμένου" αποβλήτου (συνολικού όγκου 1600 ml), μοιράστηκε σε τρεις κωνικές 2λιτρες φιάλες σε ποσοστό πλήρωσης ίσο με το 20% του όγκου τους, δηλαδή 400ml σε κάθε μια, ώστε να πραγματοποιηθούν οι τριπλές επαναλήψεις για την κάθε αραίωση. Ακολουθούσε ο εμβολιασμός του "διορθωμένου" αποβλήτου με το στέλεχος του *Aspergillus niger*, σε αναλογία 1ml εμβολίου ανά 100 ml δείγματος και οι εμβολιασμένες κωνικές φιάλες τοποθετούνταν σε ανακινούμενο επωαστικό θάλαμο (Gallenkamp), με ταχύτητα 180 στροφές/min και στους 25 ^{o}C, για περίοδο έξι ή επτά ημερών. Συνολικά, οι μετρήσεις που έγιναν για το κάθε δείγμα ήταν οκτώ ή εννιά. Οι τέσσερις πρώτες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 12ωρη βάση, ενώ οι υπόλοιπες σε 24ωρη βάση.

Οι μετρήσεις που λαμβάνονταν για την κάθε κωνική φιάλη και για όλη την περίοδο των έξι ημερών, ήταν: ρυθμός κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, αιωρούμενα και πτητικά στερεά. Για την υλοποίηση των μετρήσεων μεταφερόταν δείγμα από την κάθε κωνική φιάλη σε φιαλίδιο MacCartney και όσο περίσσευε από τις αναλύσεις επιστρεφόταν στην αντίστοιχη κωνική φιάλη, έτσι ώστε να μην υπάρχει διαταραχή του μικροπεριβάλλοντος της. Επιπλέον, καταψύχονταν αντίστοιχα δείγματα που προέρχονταν από την διήθηση για τα αιωρούμενα και πτητικά στερεά, έτσι ώστε στο τέλος της αερόβιας αποικοδόμησης της κάθε αραίωσης να λάβουν χώρα οι μετρήσεις για τον υπολογισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και των φαινολών.

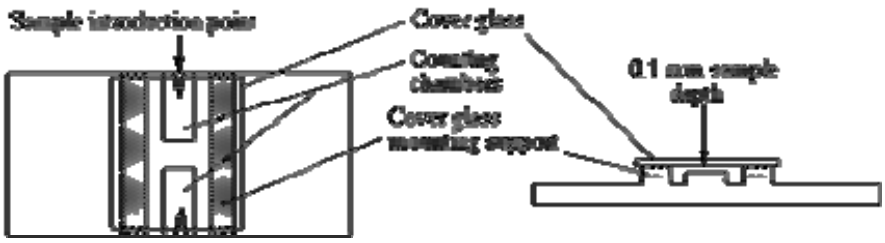
6.3.2.1. Παρασκευή εμβολίου

Το εμβόλιο που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις δοκιμές, αποτελείται από αιώρημα σπορίων (κονιδίων) του μύκητα *Aspergillus niger* στέλεχος Β σε διάλυμα Ringer's ¼ . Πριν από τον εμβολιασμό για την κάθε αραίωση, γινόταν η παρασκευή του εμβολίου, με τη διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω.

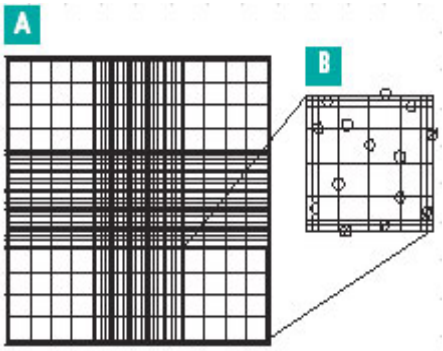
Καταρχάς, γινόταν παρασκευή νέας καλλιέργειας του μύκητα με ανακαλλιέργεια του σχεδόν κάθε 7 ημέρες σε θρεπτικό υπόστρωμα PDA (Potato Dextrose Agar) και κατόπιν επωαζόταν σε επωαστικό θάλαμο σε θερμοκρασία 30 ^{o}C, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε πιο νεαρής ηλικίας καλλιέργεια. Στη συνέχεια, συλλέγουμε τα σπόρια του μύκητα για τη δημιουργία του εμβολίου. Ρίχνουμε 5 ml αποστειρωμένου διαλύματος Ringer's ¼ στο τρυβλίο και με τον μικροβιακό κρίκο, ξύνουμε ελαφρά τα σπόρια του μύκητα ώστε να δημιουργηθεί αιώρημα, προσέχοντας να μην γδέρνεται το θρεπτικό υπόστρωμα. Τέλος, συλλέγουμε το αιώρημα από το τρυβλίο με σιφώνιο, πάντα κάτω από ασηπτικές συνθήκες. Κατόπιν, ακολουθεί η μέτρηση του πλήθους των σπορίων του μύκητα στο αιώρημα, με την βοήθεια αιμοκυτόμετρου (hemacytometer) (Εικόνα 6.1.). Το αιμοκυτόμετρο, ονομάστηκε έτσι, καθώς αρχικά σχεδιάστηκε για την καταμέτρηση των κυττάρων του αίματος. Η γραφική απεικόνιση του αιμοκυτόμετρου ως κάτοψη και ως πλαϊνή όψη φαίνεται στην Εικόνα 6.2., αριστερά και αντίστοιχα δεξιά.



Εικόνα 6.1.: Φωτογραφία αιμοκυτόμετρου



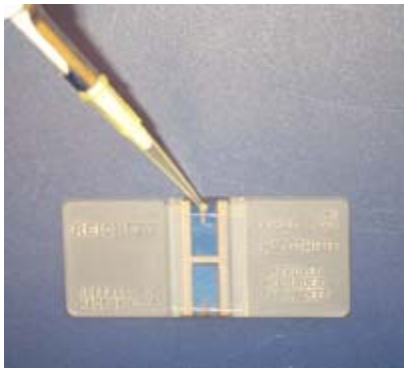
Εικόνα 6.2.: Κάτοψη αιμοκυτόμετρου (αριστερά). Πλαϊνή όψη αιμοκυτόμετρου (δεξιά)



Εικόνα 6.3.: Γραφική απεικόνιση του καννάβου του αιμοκυτόμετρου. Στο (α) απεικονίζεται ένα από τα 25 τετράγωνα, ενώ στο (β) ένα από τα εσωτερικά μικρότερα.

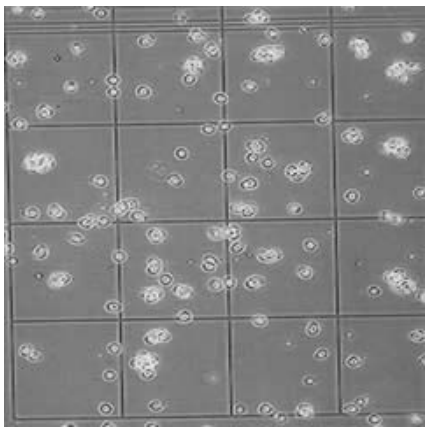
Το αιμοκυτόμετρο είναι ένα γυάλινο πλακίδιο με εγκοπές σε μορφή «Η» και με χαραγές βάθους 0,1 mm σε σχήμα καννάβου, που σχηματίζουν 25 τετράγωνα γνωστού εμβαδού (Εικόνα 6.3.α). Το κάθε τετράγωνο, αποτελείται εσωτερικά από 16 μικρότερα, γνωστού όγκου 0,0025mm3 το καθένα (Εικόνα 6.3.β). Συνεπώς, η επιφάνεια του πλακιδίου είναι 0,0025×16×25 = 1 mm^2 συνολικά.

Το δείγμα, δηλαδή το αιώρημα των κονιδίων, τοποθετείται προσεκτικά στην επιφάνεια του πλακιδίου το οποίο καλύπτεται από μια γυάλινη καλυπτρίδα (Εικόνα 6.4.).



Εικόνα 6.4.: Τοποθέτηση δείγματος εμβολίου στο αιμοκυτόμετρο

Το υπερκείμενο πάχος του υγρού δείγματος είναι 0,1mm, όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω (Εικόνα 6.2., δεξιά). Στη συνέχεια, η διάταξη παρατηρείται σε μικροσκόπιο (Εικόνες 6.5.) και γίνεται καταμέτρηση του αριθμού των σπορίων σε διαφορετικά τετράγωνα, από τα οποία λαμβάνουμε τον μέσο όρο. Το δείγμα καταλαμβάνει γνωστό όγκο από τον οποίο γίνεται ο υπολογισμός του συνολικού αριθμού των σπορίων ανά ml. Θέλουμε να υπάρχουν περίπου 10^7 σπόρια/ml στο εμβόλιο.



Εικόνα 6.5.: Απεικόνιση σπορίων στον κάνναβο του αιμακυτόμετρου στο μικροσκόπιο

Για παράδειγμα, αν μετρήθηκαν 49 σπόρια ανά τετράγωνο κατά μέσο όρο, σε 25 τετράγωνα της πλάκας συνολικού εμβαδού 1 mm2, στα οποία το υπερκείμενο πάχος του υγρού δείγματος είναι 0,1 mm, τότε μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των σπορίων ως εξής: (49 σπόρια/τετράγωνο)×25 τετράγωνα / (1 mm^2 × 0,1 mm) = 1,2250×104 σπόρια/ mm^3 ή 1,22×10^7 σπόρια/ml.

6.3.2.2. Φυσικοχημικές αναλύσεις

Οι φυσικοχημικές αναλύσεις της αερόβιας διεργασίας των υγρών έκπλυσης των ελιών περιελάμβαναν όπως αναφέρθηκε ήδη: υπολογισμό ρυθμού κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων, ολικά αιωρούμενα στερεά, ολικά πτητικά στερεά, υπολογισμό χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και φαινολικών συστατικών.

Α. Μέθοδος υπολογισμού του Ρυθμού Κατανάλωσης Διαλυμένου Οξυγόνου (Oxygen Consumption Rate)

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου έγινε με την ηλεκτροχημική μέθοδο. Η ηλεκτροχημική μέθοδος, βασίζεται στη μέτρηση του ρυθμού διάχυσης του μοριακού οξυγόνου μέσω μεμβράνης. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με φορητό ψηφιακό οξυγονόμετρο (YSI model 52CE Dissolved Oxygen Meter), μετά από βαθμονόμηση. Η τιμή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου διαβάζεται στο όργανο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: το δείγμα σε φιαλίδιο MacCartney που περιείχε μικρή μαγνητική ράβδο, τοποθετήθηκε σε ηλεκτρικό αναδευτήρα (τύπου Monotherm Variomag-Electronicrührer) στις 450 στροφές, ώστε να εξασφαλίζεται η ομοιογένειά του. Οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, καταγράφονταν ανά 30 sec και για διάρκεια

10 min. Οι τιμές καταγράφηκαν σε πίνακα Excel, και η παραγόμενη καμπύλη αποτελεί το ρυθμό κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου σε mg/l ανά λεπτό. Οι τιμές αυτές μετατράπηκαν σε mg/l ανά ώρα (Greenberg et al. 1992).

Β. Μέθοδος μέτρησης συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων (pH)

Το pH προσδιορίστηκε αντίστοιχα με την παράγραφο 1.2.3.Α, με απ' ευθείας βύθιση του ηλεκτρόδιου στο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου, με τη βοήθεια του ψηφιακού πεχάμετρου, τύπου WTW Series inolab, pH 720.

Γ. Μέθοδος μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα προσδιορίστηκε στα ίδια δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του pH, με τη βοήθεια ψηφιακού αγωγιμόμετρου τύπου WTW, LF330/SET.

Δ. Μέθοδος υπολογισμού των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (T.S.S. ή Total Suspended Solids)

Τα αιωρούμενα στερεά είναι όλα τα σωματίδια που κατακρατούνται σε τυπικό φίλτρο από ίνες ύαλου, και τα οποία παραμένουν μετά από την ξήρανση του φίλτρου στους 105^{o}C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: φίλτρο τύπου Macherey-Nagel διαμέτρου πόρου 55 mm (MN-GF3 ∅ 55mm), τοποθετημένο σε δισκάκι από αλουμινόχαρτο, ξηράνθηκε για περίπου 1 ώρα και ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό Gibertini E42, ακριβείας 0,1 mg. Κατόπιν, διηθήθηκε δείγμα όγκου 8 ml, που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως για τον προσδιορισμό του διαλυμένου οξυγόνου. Μετά τη διήθηση μεταφέρθηκε και πάλι στο αλουμινόχαρτο, και ξηράνθηκε εκ νέου για περίπου 24 ώρες. Στη συνέχεια, αφέθηκε να κρυώσει σε ξηραντήριο και ζυγίστηκε. Τα αιωρούμενα στερεά υπολογίζονται από τη σχέση:

Αιωρούμενα στερεά (g/L) = (A – B) * 1000/C

όπου: A = βάρος φίλτρου, αλουμινόχαρτου και υπολειμμάτων σε g

B = βάρος φίλτρου και αλουμινόχαρτου σε g

C = όγκος δείγματος διήθησης σε ml

Στον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών των αρχικών δειγμάτων των αποβλήτων (πριν τη διόρθωση του pH) και των αντίστοιχων "διορθωμένων" δειγμάτων (μετά τη διόρθωση του pH), πραγματοποιήθηκαν διηθήσεις τριπλής επανάληψης με 10 ml δείγματος την κάθε φορά. (Greenberg et al. 1992).

Ε. Μέθοδος υπολογισμού των Ολικών Πτητικών Στερεών (T.V.S.S. ή Total Volatile Suspended Solids)

Τα πτητικά στερεά προσδιορίζονται με καύση του ολικού στερεού υπολείμματος των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των αιωρούμενων στερεών, σε αποτεφρωτικό κλίβανο - πυριαντήριο τύπου Nabertherm model L5/P, στους 550^{o}C. Τα πτητικά στερεά υπολογίζονται από την απώλεια βάρους μετά την πύρωση.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: μετά τον μέτρηση του τελικού βάρους στον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών, τοποθετήθηκε το φίλτρο με το αλουμινόχαρτο στο πυριαντήριο, τύπου Nabertherm model L5/P, στους 550^{o}C. Στη συνέχεια, αφέθηκε να κρυώσει σε ξηραντήριο και ζυγίστηκε. Τα πτητικά στερεά υπολογίζονται από τη σχέση (Greenberg et al. 1992):

Πτητικά στερεά (mg/L) =(A – B) * 1000/C

όπου: A = βάρος φίλτρου, αλουμινόχαρτου και υπολειμμάτων σε mg, που μετρήθηκε μετά τον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών

B = βάρος φίλτρου, αλουμινόχαρτου και υπολειμμάτων σε mg μετά την πύρωση

C = όγκος δείγματος διήθησης σε ml

Στ. Μέθοδος υπολογισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνου είναι η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση, σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε κάποιο δείγμα. Η μέθοδος απαιτεί οξείδωση του δείγματος με ισχυρό οξειδωτικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) παρουσία καταλύτη (Ag_2SO_4) σε όξινο περιβάλλον (πυκνό θειικό οξύ, H_2SO_4) και υψηλή θερμοκρασία, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Η αντίδραση που πραγματοποιείται φαίνεται παρακάτω:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Μετά από χώνευση του δείγματος για 2 ώρες στους 150°C, γίνεται προσδιορισμός της περίσσειας των διχρωμικών ιόντων με ογκομέτρηση διαλύματος εναμμώνιου θειικού σιδήρου (FAS - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Η διαφορά ανάμεσα στην αρχική και τελική συγκέντρωση του διχρωμικού αντικατοπτρίζει το οξειδούμενο οργανικό τμήμα του δείγματος, δηλαδή το COD σε mg/l, που υπολογίζεται ως η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου. Η βασική αντίδραση που συντελείται είναι (Greenberg et al. 1992, Horan 1989):

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$$

Αντιδραστήρια:

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν τα εξής (Horan 1989):

- Διάλυμα πέψης ($K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, $HgSO_4$, H_2O)
- Διάλυμα καταλύτη (Ag_2SO_4, H_2SO_4)
- Διάλυμα φερροΐνης (δείκτης)
- Διάλυμα FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)
- Διάλυμα όξινου φθαλικού καλίου (KHP standard - Potassium Hydrogen Phthalate)

Διαδικασία της μεθόδου:

Σε σωλήνες βρασμού (γυάλινοι σωλήνες με βιδωτό πώμα) προστίθενται διαδοχικά 1,50 ± 0,01 ml του διαλύματος πέψης ($K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, $HgSO_4$, H_2O) και 2,50 ± 0,02 ml του δείγματος με ακόλουθη καλή ανάδευση. Προσεκτικά και κατά μήκος του τοιχώματος του σωλήνα, προστίθενται 3,50 ± 0,05 ml του διαλύματος καταλύτη (Ag_2SO_4, H_2SO_4). Οι σωλήνες κλείνονται ερμητικά με το πώμα και αναδεύονται προσεκτικά χωρίς να αναστραφούν, με κυκλικές κινήσεις, για να γίνει πλήρης ανάμιξη και να αποφευχθεί τοπική υπερθέρμανση του σωλήνα και πιθανή θραύση του. Στο στάδιο αυτό αναπτύσσεται ραγδαία υψηλή θερμοκρασία και υπερθέρμανση του περιεχομένου. Για το λόγο αυτό, επιβάλλεται η χρήση γαντιών, ενώ οι σωλήνες πρέπει να κρατώνται από το πώμα. Στη συνέχεια, οι σωλήνες τοποθετούνται σε θερμαντική συσκευή Hach COD Reactor στους 150°C.

Μετά από 2 ώρες χώνευσης, αφήνονται να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Το περιεχόμενο κάθε σωλήνα μεταφέρεται σε μία κωνική φιάλη των 100 ml. Ο σωλήνας ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τα ξεπλύματα μεταφέρονται στην κωνική φιάλη, χρησιμοποιώντας

ικανοποιητική ποσότητα, ώστε να παραχθεί τελικός όγκος 25 ml. Προστίθεται μία σταγόνα δείκτη φερροΐνης με καλή ανάδευση.

Τέλος, ακολουθεί η ογκομέτρηση του εναπομείναντος διχρωμικού με διάλυμα FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Ως τελικό σημείο της ογκομέτρησης λαμβάνεται η απότομη αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από κυανό σε ερυθρό. Έστω T ml ο απαιτούμενος όγκος FAS για την τιτλοδότηση του δείγματος.

Επιπρόσθετα, το ποσό του διχρωμικού καλίου που υπάρχει στο διάλυμα πέψης, υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο μετά από την πέψη τυφλού δείγματος. Το τυφλό δείγμα περιέχει τις ίδιες ποσότητες και αναλογίες αντιδραστηρίων, όπως και στο δείγμα, με τη διαφορά ότι περιέχει 2,5 ml απιονισμένο νερό. Έστω B ml ο απαιτούμενος όγκος FAS για την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος.

Παράλληλα, το ποσό του διχρωμικού του αρχικού μείγματος πέψης καθορίζεται χωρίς την πραγματοποίηση πέψης, ώστε να διορθωθούν πιθανές απώλειες λόγω ξένων σωμάτων στα χημικά και το νερό κατά τη σύνθεση των διαλυμάτων.

Προστίθενται διαδοχικά 1,50 ± 0,01 ml του διαλύματος πέψης σε μια κωνική φιάλη των 100 ml και 15 ml απιονισμένο νερό και 3,50 ± 0,01 ml του διαλύματος καταλύτη, αναδεύοντας διαρκώς και αφήνεται να κρυώσει. Στη συνέχεια, προστίθεται μία σταγόνα δείκτη φερροΐνης και γίνεται ογκομέτρηση με διάλυμα FAS μέχρι το ανοιχτό κυανό χρώμα να αλλάξει σε ερυθρό. Έστω, S ml, ο απαιτούμενος όγκος για την τιτλοδότηση.

Το COD υπολογίζεται από τη σχέση:

$$COD = [(B-T)/S]* 1000 \text{ mg } O_2/l$$

Τέλος, ως θετικός μάρτυρας χρησιμοποιήθηκε διάλυμα όξινου φθαλικού καλίου (KHP standard) με COD=500 mg O_2/l. (Horan 1989)

Z. Μέθοδος υπολογισμού των υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών

Ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφηκε στην παράγραφο 6.2.3.Ε. για την μέτρηση των υδατοδιαλυτών φαινολικών συστατικών στα δείγματα του χυμού ελιών και των αλμών.

6.3.3. Χημική αποικοδόμηση των υγρών έκπλυσης των ελιών ισπανικού τύπου με την μέθοδο Fenton και καθίζηση με διάλυμα CaO.

Η χημική αποικοδόμηση των υγρών έκπλυσης των ελιών ισπανικού τύπου βασίστηκε στην μέθοδο της καταλυτικής οξείδωσής τους με υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 (μέθοδος Fenton) (Bishop 1968, Walling 1975).

Πολλά μέταλλα έχουν την ικανότητα να βελτιώνουν την οξειδωτική ικανότητα του υπεροξείδιου του υδρογόνου H_2O_2, αλλά το περισσότερο χρησιμοποιούμενο είναι ο σίδηρος, που προκαλεί γενικά την υψηλότερη παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^{\cdot}$

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + OOH^{\cdot} + H^{+}$

Η αποτελεσματικότητα αυτού του συστήματος αναγνωρίστηκε αρχικά από τον H.J.H. Fenton το 1894, αλλά εξελίχθηκε πολύ αργότερα, περίπου τη δεκαετία 1930, όπου και διερευνήθηκαν οι αντίστοιχοι μηχανισμοί του. Σήμερα η μέθοδος Fenton χρησιμοποιείται για την επεξεργασία πλήθους βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ένα μεγάλο εύρος τοξικών οργανικών ενώσεων (φαινόλες, φορμαλδεΰδη, BTEX κ.α.). Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υγρά απόβλητα, λάσπες και στερεά και προκαλεί:

- Καταστροφή των οργανικών ρυπαντών
- Μείωση τοξικότητας
- Βελτίωση βιοαποικοδόμησης
- Μείωση BOD/COD
- Μείωση οσμών και χρώματος

Αντιδραστήρια:

- Διάλυμα H_2O_2 30% (Panreac)
- Αντιδραστήριο $FeSO_4$* $7H_2O$
- Διάλυμα CaO 10%
- Χρωματομετρικές ταινίες προσδιορισμού ιόντων Fe
- Διάλυμα NaOH 6N.

Μεθοδολογία:

Αρχικά, τοποθετούνταν, σε κωνική φιάλη ενός λίτρου, 400ml από το διηθημένο δείγμα που είχε προέλθει από την αερόβια διεργασία με τον μύκητα *Aspergillus niger*. Στην συνέχεια, προστίθεται γνωστή ποσότητα αντιδραστηρίου $FeSO_4$* $7H_2O$, έτσι ώστε στο δείγμα μας να υπάρχει γνωστή συγκέντρωση ιόντων Fe. Μετά την πλήρη διάλυση του κόκκων, προστίθεται αργά γνωστός όγκος διαλύματος H_2O_2 30%, οπότε και αρχίζει η καταμέτρηση του χρόνου. Η

διεργασία Fenton διήρκησε 120min για το κάθε δείγμα και ακολούθησε η καταβύθιση των εναπομείναντων οργανικών ρυπαντών με διάλυμα CaO 10%.

Η δειγματοληψία κατά την διάρκεια του Fenton έγινε στο αρχικό δείγμα, σε 5min, σε 30 min, σε 60 min και σε 120 min. Σε κάθε χρονική δειγματοληπτική στιγμή γινόταν μέτρηση του pH, προσδιορισμός ιόντων Fe που δεν χρησιμοποιούνται ως καταλύτης (με τις χρωματομετρικές ταινίες) και κατάψυξη δείγματος 5ml για προσδιορισμό των φαινολικών συστατικών και του COD. Στο δείγμα των 5ml πριν καταψυχθεί γινόταν ανύψωση του pH άνω των 10 μονάδων, έτσι ώστε να αντιδράσει η περίσσεια του H_2O_2 που υπήρχε και θα επηρέαζε τον προσδιορισμό του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD).

Στο διάλυμα που προέκυπτε από την διεργασία Fenton προστίθεντο διάλυμα CaO 10% έως το pH=12 και σημειωνόταν ο αντίστοιχος όγκος του διαλύματος CaO που καταναλώθηκε. Το τελικό δείγμα τοποθετούνταν σε κώνο καθίζησης και καταγραφόταν ο συνολικός όγκος του δείγματος και ο όγκος των κατακρυσμένων υλικών στα χρονικά διαστήματα των 0min, 30min, 60min και 120min. Στο τέλος των 120min δείγμα από το υπερκείμενο υγρό καταψυχόταν για τον προσδιορισμό του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και των περιεχομένων φαινολικών συστατικών.

Στον πειραματικό σχεδιασμό πραγματοποιήθηκε η διεργασία σε κάθε αραίωση με δύο διαφορετικούς συνδυασμούς συγκεντρώσεων αντιδραστηρίων, για να είναι δυνατή η μεταξύ τους σύγκριση. Τα δείγματα που προέκυψαν φαίνονται στους πίνακες 6.3. και 6.4.:

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων έγιναν όπως ανωτέρω.

Πίνακας 6.3. Δείγματα NaOH

Αραίωση	Κωδικός	Συγκέντρωση H_2O_2 30% (g/100ml αποβλήτου)	Συγκέντρωση Fe^{++}
Σ1	0,4%	0,4	500ppm
	0,8%	0,8	1000 ppm
Σ2	0,4%	0,4	500ppm
	0,8%	0,8	1000 ppm
Σ3	0,4%	0,4	500ppm
	0,6%	0,6	750 ppm
Σ4	0,4%	0,4	500ppm
	0,6%	0,6	750 ppm
Σ5	0,4%	0,4	500ppm
	0,2%	0,2	250ppm
Σ6	0,4%	0,4	500ppm
	0,2%	0,2	250ppm

Πίνακας 6.4. Δείγματα KOH

Αραίωση	Κωδικός	Συγκέντρωση H_2O_2 30% (g/100ml αποβλήτου)	Συγκέντρωση Fe^{++}
K1	0,4%	0,4	500ppm
	0,8%	0,8	1000 ppm
K2	0,4%	0,4	500ppm
	0,8%	0,8	1000 ppm
K3	0,4%	0,4	500ppm
	0,6%	0,6	750 ppm
K4	0,4%	0,4	500ppm
	0,6%	0,6	750 ppm
K5	0,4%	0,4	500ppm
	0,2%	0,2	250ppm
K6	0,4%	0,4	500ppm
	0,2%	0,2	250ppm

6.4. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με το πρόγραμμα Sigmastat v. 2.03. Η κανονικότητα των κατανομών ελέγχθηκε με Normality Test και η συσχέτιση των δειγμάτων έγινε με Pearson Correlation Test αν αποτελούσαν κανονική κατανομή ή με Spearman Correlation, αν η κατανομή δεν ήταν κανονική.

Επιπλέον για την σύγκριση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η One way repeated measures analysis of variance (ANOVA). Όπου η κατανομή δεν ήταν κανονική χρησιμοποιήθηκε One way repeated measures analysis of variance on ranks (ANOVA). Για περαιτέρω σύγκριση ζευγαριών χρησιμοποιήθηκε το Tukey test.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

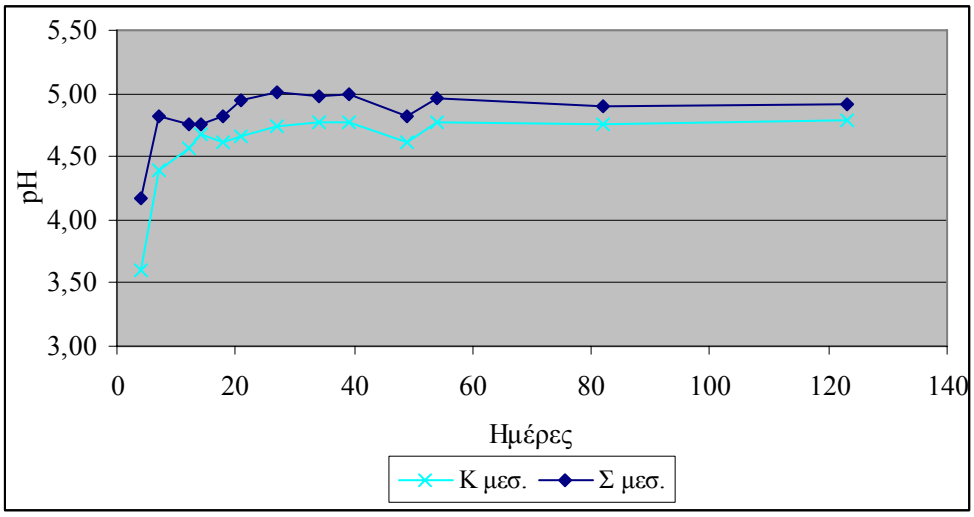
Α. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΙΩΝ

Α.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Α.1.1.Καταμέτρηση του pH

Η καταμέτρηση του pH στα δείγματά μας αφορούσε όπως ειπώθηκε ξεχωριστά στην άλμη και στον παραγόμενο χυμό τους.

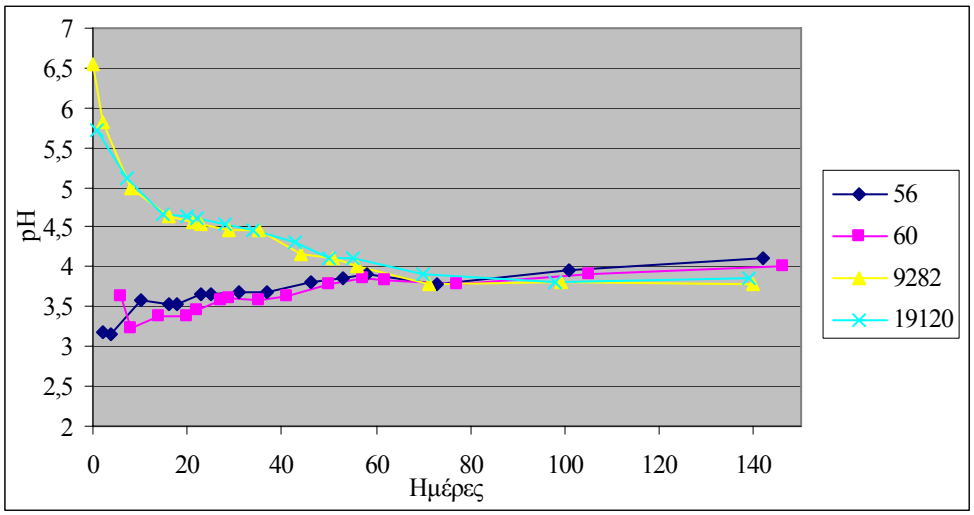
Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις παρουσιάζεται η πορεία του pH κατά την διάρκεια της ζύμωσης των ελιών. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 7.1. φαίνεται η πορεία του pH άλμης στα δείγματα που η εκπίκρανση τους έχει γίνει αντίστοιχα με καυστικό κάλιο (Κ) και καυστικό νάτριο (Σ), ενώ στο διάγραμμα 7.2. η πορεία του pH των δειγμάτων άλμης που έχουν επεξεργαστεί οικολογικά.



Διάγραμμα 7.1.: Μεταβολή του pH - άλμης των ελιών που η εκπικρανσή τους έγινε με καυστικό κάλιο (Κμεσ) και καυστικό νάτριο (Σμεσ), κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους.

Όπως φαίνεται, κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσης, το pH της άλμης των δειγμάτων που η εκπικρανσή τους έγινε με καυστικό κάλιο (Κμεσ) και καυστικό νάτριο (Σμεσ),

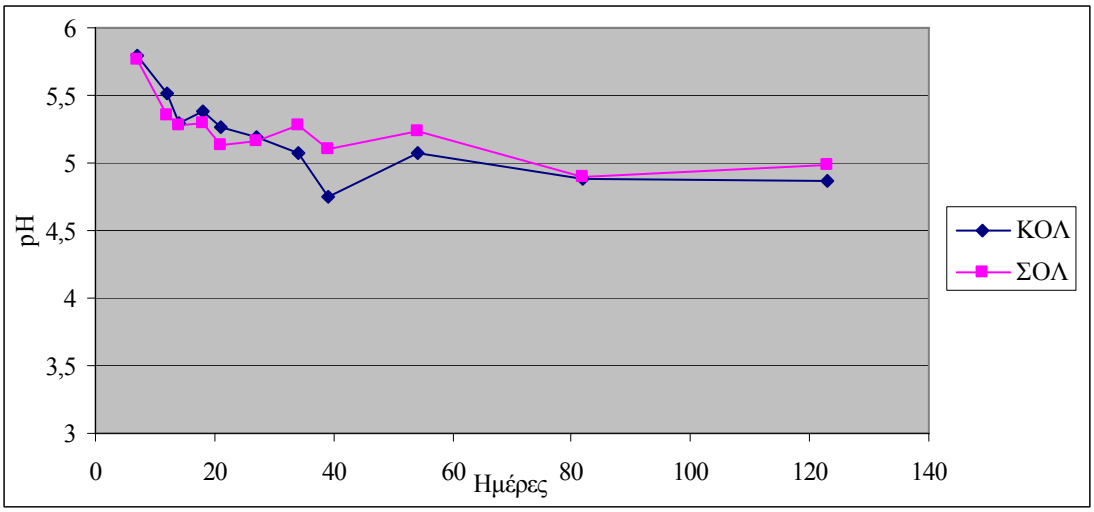
δεν ισορροπεί στην τιμή 4, ενώ το pH της άλμης μερικών οικολογικών δειγμάτων ακολουθεί την επιθυμητή πορεία. Δηλαδή, όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία (Ηρειώτου και Σπηλιώτης, 1998, Μπαλατσούρας, 1995, Chammem *et al.*, 2005, Sánchez *et al.*, 2000, Vega Leal-Sánchez *et al.*, 2003, Balatsouras *et al.*, 1983, Panagou and Katsaboxakis, 2006, Tassou *et al.*, 2002) για να έχουμε επιτυχημένη ζύμωση πρέπει το pH αρχικά να πέφτει απότομα και μετά από 2 περίπου μήνες να ισορροπεί κοντά στην τιμή 4, κάτι το οποίο φαίνεται να ισχύει μόνο για τα οικολογικά δείγματα 9282 και 19120. Τα δείγματα 56, 60 και Κμεσ, Σμεσ ξεκινούν από χαμηλότερο pH λόγω οξίνισης της άλμης τους, ενώ τα δείγματα 9282 και 19120 δεν έχουν υποστεί οξινισμό της άλμης. Ο εμβολιασμός της άλμης δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την πορεία του pH (δείγματα 60 και 9282), ενώ η βιβλιογραφία συχνά αναφέρει ότι με τον εμβολιασμό επιτυγχάνουμε γρηγορότερη πτώση του pH (Vega Leal-Sánchez *et al.*, 2003). Επιπλέον η εκπίκρανση με ΚΟΗ δεν φαίνεται να επηρεάζει την πορεία του pH. Στην οξυγαλακτική ζύμωση των δειγμάτων Κμεσ και Σμεσ δεν παρατηρούμε απότομη μείωση λόγω της ζύμωσης, ενώ η ισορρόπηση σε τιμές pH 4,5 – 5 καταδεικνύει απόκλιση από την επιθυμητή πορεία της ζύμωσης.



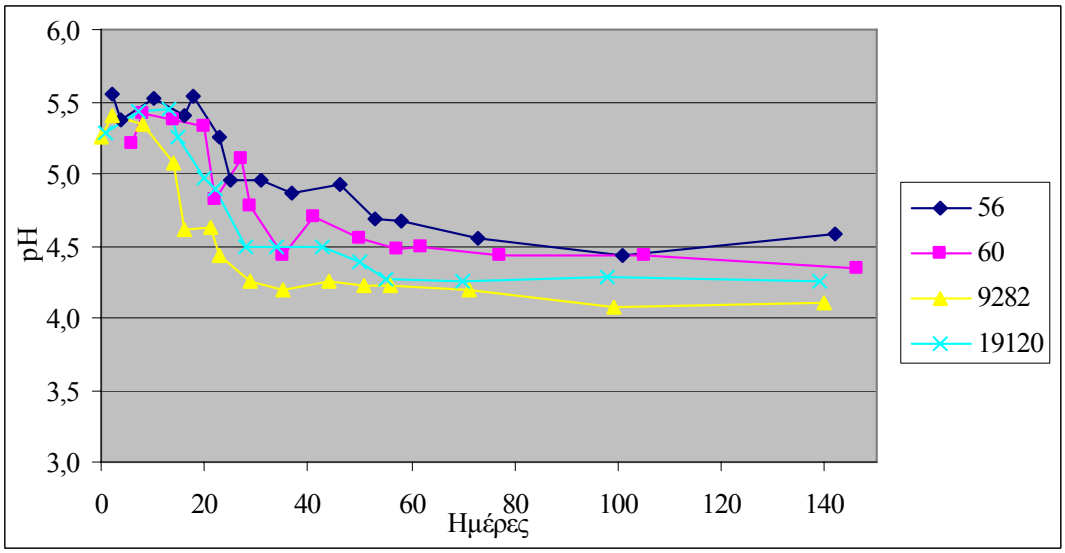
Διάγραμμα 7.2.: Μεταβολή του pH - άλμης των ελιών που έχουν επεξεργαστεί οικολογικά, κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους.

Εν συνεχεία μελετώντας την πορεία του pH στο χυμό των ελιών (διαγράμματα 7.3. και 7.4.) παρατηρούμε ότι η σάρκα των ελιών κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσης τείνει να αποκτήσει την τιμή του pH της άλμης, κάτι που είναι φυσιολογικό, καθώς υπάρχει συνεχής ανταλλαγή ουσιών, έως την επίτευξη συστήματος ισορροπίας. Η πτώση του pH στο χυμό των ελιών γίνεται με βραδύτερο ρυθμό από ότι στις αντίστοιχες άλμες, ενώ τελικά ισορροπεί για τα δείγματα Κολ. και Σολ. κοντά στην τιμή 5 (αντίστοιχο της άλμης) και για τα υπόλοιπα δείγματα

κοντά στο 4,5. Το δείγμα 9282 (εμβολιασμένο με λακτοβάκιλλους, χωρίς οξίνιση άλμης) τελικά ισορροπεί κοντά στην τιμή 4. Τα πειραματικά δεδομένα συμφωνούν με αντίστοιχα παλαιότερα βιβλιογραφικά (Sánchez *et al.*, 2000).



Διάγραμμα 7.3.: Μεταβολή του pH στο χυμό των ελιών που η εκπικρανσή τους έγινε με καυστικό κάλιο (ΚΟΛ) και καυστικό νάτριο (ΣΟΛ), κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους.

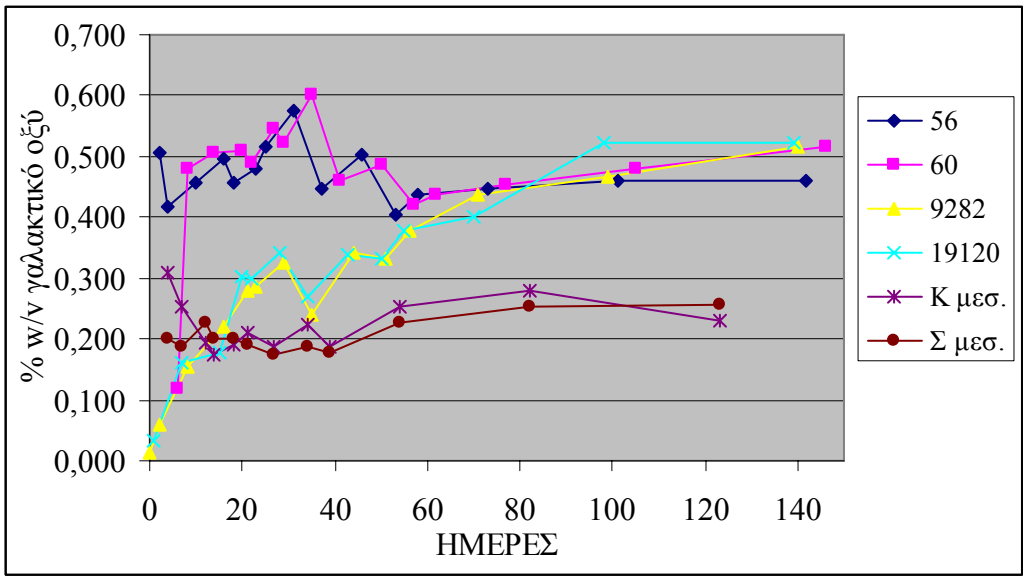


Διάγραμμα 7.4.: Μεταβολή του pH στο χυμό των ελιών που έχουν επεξεργαστεί οικολογικά, κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσής τους.

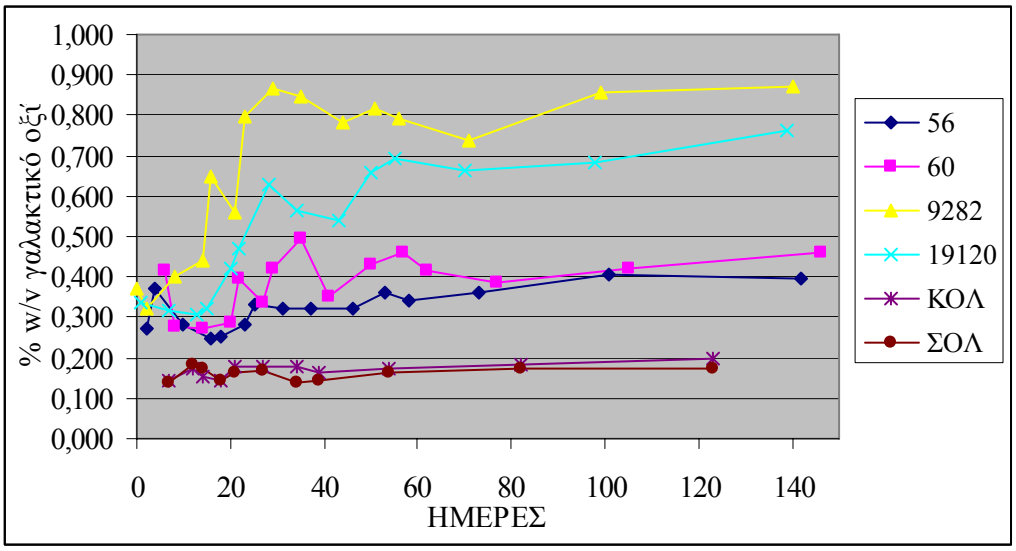
Α.1.2. Προσδιορισμός ελεύθερης (FA) και δεσμευμένης οξύτητας (CA)

Ο προσδιορισμός των ανωτέρω χαρακτηριστικών έγινε ομοίως σε χυμό και άλμη των ελιών. Η ελεύθερη οξύτητα εκφράζεται σε % w/v γαλακτικό οξύ, ενώ η δεσμευμένη οξύτητα σε ισοδύναμα NaOH/1000ml.

Στα διαγράμματα 7.5. και 7.6. παρατηρούμε την πορεία της ελεύθερης (FA) και στις άλμες και τον χυμό των ελιών, ενώ στα διαγράμματα 7.7. και 7.8. αντίστοιχα, την πορεία της δεσμευμένης οξύτητας (CA).



Διάγραμμα 7.5. Μεταβολή της ελεύθερης οξύτητας (FA) των δειγμάτων άλμης των ελιών.



Διάγραμμα 7.6. Μεταβολή της ελεύθερης οξύτητας (FA) των δειγμάτων χυμού των ελιών.

Παρατηρώντας τα ανωτέρω διαγράμματα και από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων μπορούμε να χωρίσουμε τα δείγματά μας σε τρεις ομάδες, στις οποίες τα δείγματα μεταξύ τους δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά (P>0,05): 1η) τα δείγματα 56 και 60, 2η) τα δείγματα 9282 και 19120 και 3η) τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με KOH και NaOH. Τα δείγματα της 1ης ομάδας έχουν ως κοινό την αρχική οξίνιση της άλμης με γαλακτικό και κιτρικό οξύ, ενώ τα δείγματα της 2ης ομάδας δεν έχουν οξινιστεί αρχικά. Τα δείγματα που οξινίστηκαν ξεκινούν με αρκετά υψηλή ελεύθερη οξύτητα, εκτός από την αρχική τιμή του δείγματος 60 που μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα, και μετά από μικρές διακυμάνσεις ισορροπούν στην αρχική τιμή. Αυτό δεν συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, αλλά ακολουθεί την πορεία του αντίστοιχου pH που ξεκινά ήδη από χαμηλό pH και παρουσιάζει μια ελαφριά αύξηση.

Αντιθέτως, τα δείγματα 9282 κα 19120 που δεν οξινίστηκαν αρχικά ακολουθούν την αναμενόμενη πορεία αύξησης, σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Βέβαια παρουσιάζουν κάποια διαφορά. Η βιβλιογραφία (Chammem *et al.*, 2005, Vega Leal-Sánchez *et al.*, 2003, Panagou and Katsaboxakis, 2006) αναφέρει αρχικά μικρό ρυθμό αύξησης της οξύτητας τις πρώτες ημέρες, ενώ τα δικά μας παρουσιάζουν υψηλό ρυθμό αύξησης τον πρώτο μήνα της ζύμωσης, που μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Ακολουθεί δηλαδή την αντίστροφη πορεία του pH. Η παρουσία αρχικού εμβολίου στο δείγμα 9282 δεν φαίνεται να επηρεάζει αισθητά την πορεία της οξύτητας και συμφωνεί με την τους ερευνητές Vega Leal-Sánchez *et al.* (2003), ενώ οι ερευνητές Sánchez *et al.* (2000) αναφέρουν ότι η παραγωγή οξέος είναι γρηγορότερη στην ελεγχόμενη ζύμωση. Ομοίως οι ερευνητές Panagou and Katsaboxakis (2006) καταλήγουν ότι η επαναχρησιμοποίηση παλαιότερης άλμης και η αρχική οξίνιση με HCl οδηγούν σε υψηλότερες τιμές τελικής οξύτητας.

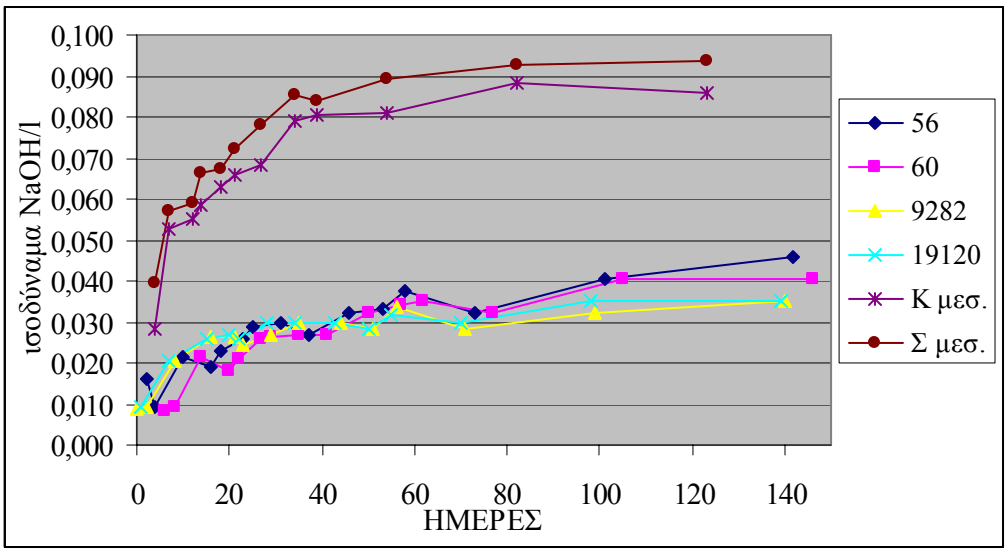
Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με KOH και NaOH δεν παρουσιάζουν μια αξιοσημείωτη πορεία. Ξεκινούν από μια μέτρια τιμή και με μικρές διακυμάνσεις το δείγμα Κολ. παρουσιάζει μια μικρή πτώση, ενώ το δείγμα Σολ. μια ανεπαίσθητη αύξηση. Και αυτές οι πορείες είναι αντίστοιχες του pH. Τα συγκεκριμένα δείγματα παρουσιάζουν τελικά αρκετή χαμηλή τιμή, κάτι που δείχνει ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική παραγωγή οξέων, άρα η ζύμωση δεν ήταν πετυχημένη. Η βιβλιογραφία αναφέρει υψηλότερες τελικές τιμές για την ελεύθερη οξύτητα (0,40-0,94 % w/v γαλακτικό οξύ) (Chammem *et al.*, 2005, Tassou *et al.*, 2002, Panagou and Katsaboxakis, 2006, Vega Leal-Sánchez *et al.*, 2003).

Και στο διάγραμμα 7.6. μπορούμε να χωρίσουμε τα δείγματα μας στις προαναφερόμενες τρεις ομάδες. Τα δείγματα 9282 και 19120 παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά (P=0,002), αλλά μπορούν να λογιστούν σαν ομάδα. Ξεκινούν από μια μέση τιμή ελεύθερης

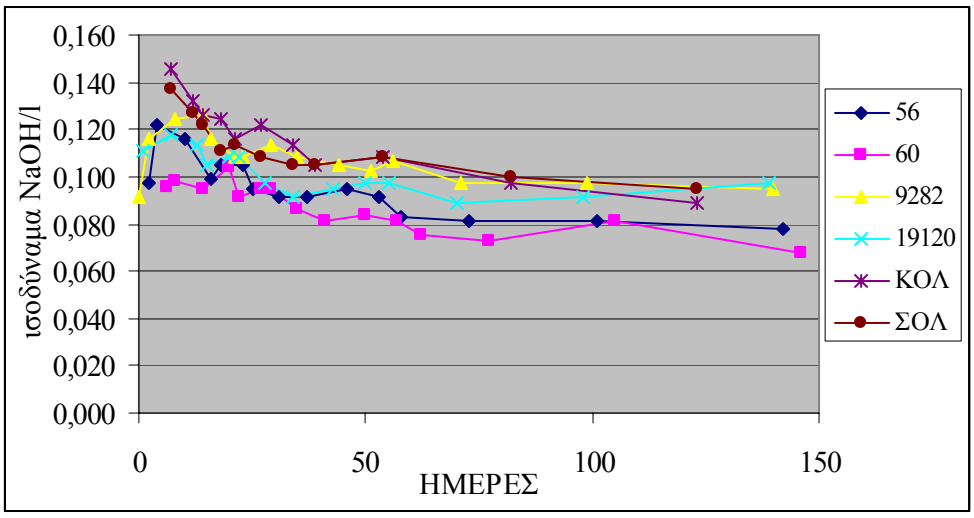
οξύτητας, αρχικά αυξάνουν γρήγορα και τελικά ισορροπούν σε σχετικά υψηλές τιμές (0,869 και 0,761 % w/v γαλακτικό οξύ αντίστοιχα). Τα δείγματα 56 και 60, χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (P>0,05), ξεκινούν από μέτρια τιμή και παρουσιάζουν μια ισορροπία, ενώ τα δείγματα χυμού Κολ. και Σολ., επίσης χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (P>0,05), παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές με τα αντίστοιχα δείγματα άλμης και αρκετά χαμηλές τελικές τιμές. Τα ελάχιστα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με τον χυμό των ελιών αναφέρουν αντίστροφη πορεία της FA χυμού σε σχέση με την άλμη, μέχρι πιθανής εξισορρόπησης τους, σε στάδιο μετά το προγραμματισμένο χρόνο ζύμωσης, όπως επίσης και ότι η παραγωγή οξέος είναι γρηγορότερη στην άλμη από ότι στον χυμό των ελιών (Sánchez et al., 2000). Τα πειραματικά μας δεδομένα δεν συμφωνούν με την βιβλιογραφία και αυτό ίσως να χρειάζεται περαιτέρω έλεγχο. Από ότι φαίνεται οξέα από την άλμη περνούν στο εσωτερικό των ελιών αυξάνοντας την τιμή της ελεύθερης ογκομετρούμενης οξύτητας.

Τελικά η ελεύθερη οξύτητα της άλμης των οικολογικών δειγμάτων έφθασε σε τιμές άνω του 0,4% που θεωρείται ασφαλές όριο για την περαιτέρω συντήρηση των ελιών. Οι τελικές τιμές των συμβατικών δειγμάτων είναι μικρότερες του 0,4%, επομένως η ζύμωση είναι πιθανόν μη ολοκληρωμένη (Ηρειώτου και Σπηλιώτης, 1998). Το ίδιο παρατηρείται και στις τιμές της ελεύθερης οξύτητας στον χυμό των ελιών.

Όσον αφορά την δεσμευμένη οξύτητα και εδώ υπάρχει σχετικά περιορισμένη βιβλιογραφία. Από το διάγραμμα 7.7 και τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων τα δείγματα 56, 60, 9282 και 19120 δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (P>0,05), ενώ τα δείγματα άλμης Κολ. και Σολ. παρουσιάζουν διαφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα και όχι μεταξύ τους. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μια αυξητική τάση. Τα οικολογικά δείγματα αυξάνουν σταθερά την δεσμευμένη τους οξύτητα σε όλη τη διάρκεια της ζύμωσης, ενώ τα συμβατικά δείγματα παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση τις πρώτες 50 ημέρες και μετά ισορροπούν. Τα δείγματα άλμης των ελιών που έχουν εκπικριστεί με χημικό τρόπο παρουσιάζουν αρκετά αυξημένη δεσμευμένη οξύτητα σε σχέση με τα δείγματα που επικρίζονται κατά την διάρκεια της οξυγαλακτικής ζύμωσης, πιθανόν λόγω αυξημένης παραγωγής οξέων. Βέβαια οι ανευρισκόμενες τιμές είναι χαμηλότερες από αντίστοιχες της βιβλιογραφίας. Οι Vega Leal-Sánchez *et al.* (2003) και οι Sánchez *et al.* (2000) σε δείγματα ελιών Ισπανικού τύπου αναφέρουν τιμές για την δεσμευμένη οξύτητα 0,100-0,120 ισοδύναμα NaOH/1000ml, χωρίς επιρροή από εμβολιασμό ή διαφορετικές αρχικές συνθήκες, ενώ η ανώτερη τιμή στα δείγματα μας είναι 0,094 ισοδύναμα NaOH/1000ml, στην τελευταία δειγματοληψία των ελιών control (Σολ.).



Διάγραμμα 7.7. Μεταβολή της δεσμευμένης οξύτητας (CA) των δειγμάτων άλμης των ελιών.

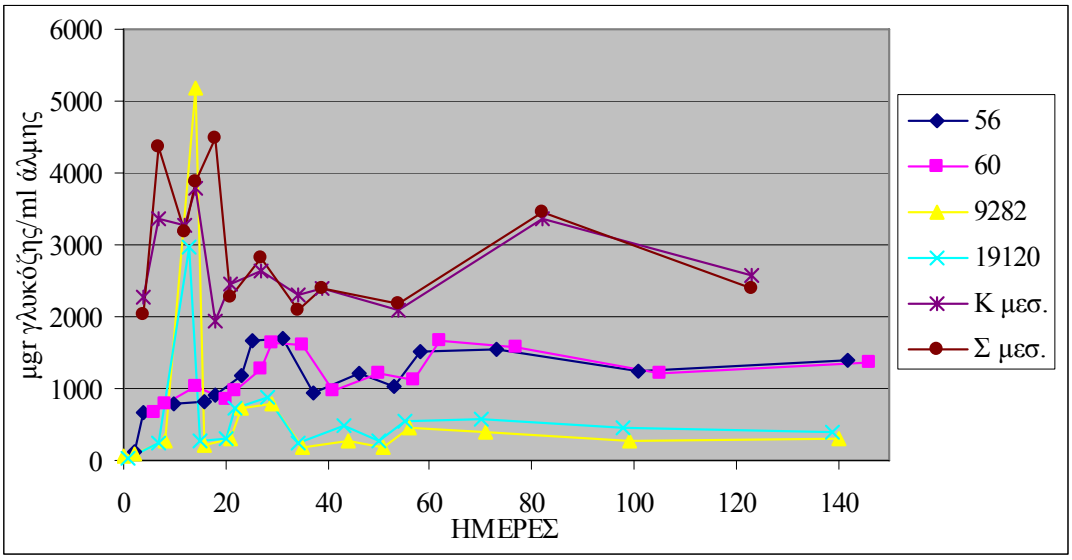


Διάγραμμα 7.8. Μεταβολή της δεσμευμένης οξύτητας (CA) των δειγμάτων χυμού των ελιών.

Η δεσμευμένη οξύτητα στο χυμό των ελιών παρουσιάζει μια σταδιακή πτώση, επομένως οξέα από το εσωτερικό των ελιών πιθανόν να αποικοδομούνται ή να εξέρχονται στην άλμη. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων του διαγράμματος 7.8. έδειξε μεταξύ των δειγμάτων μικρές στατιστικές διαφορές στην μεταξύ τους σύγκριση, χωρίς όμως να υπάρχει σαφής διαχωρισμός ομάδων. Οι τιμές είναι σχετικά κοντινές της βιβλιογραφίας (Sánchez *et al.*, 2000).

Α.1.3. Προσδιορισμός ολικών περιεχομένων υδατοδιαλυτών σακχάρων

Ο προσδιορισμός των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων έγινε στο χυμό και την άλμη των δειγμάτων ελιών, καθώς επίσης και σε δείγματα χυμού και άλμης προηγούμενης παραγωγικής περιόδου (2004/2005). Η ολική περιεκτικότητα των σακχάρων εκφράστηκε σε μg γλυκόζης/ml άλμης ή χυμού.

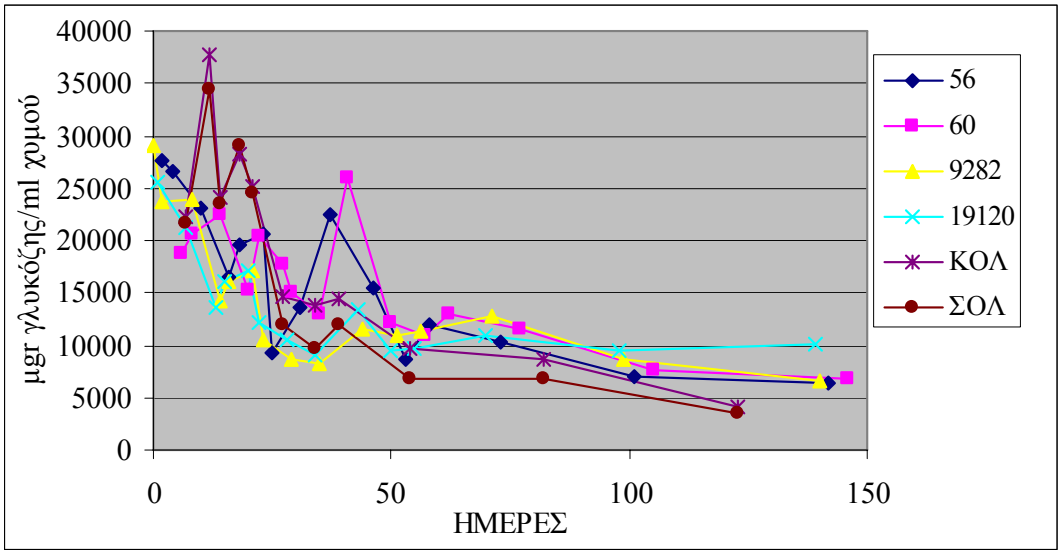


Διάγραμμα 7.9. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στην άλμη των ελιών.

Από την στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων και το διάγραμμα 7.9. μπορούμε να πούμε ότι και τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας των σακχάρων στην άλμη των ελιών καταδεικνύουν τρεις ομάδες δειγμάτων. Τα συμβατικά δείγματα Κμεσ. και Σμεσ. με μεταξύ τους μη στατιστική σημαντική διαφορά ($P>0,05$) και τις ομάδες δειγμάτων 56, 60 και 9282, 19120 με μη σημαντική στατιστική διαφορά ($P>0,05$). Ενώ στα αντίστοιχα δείγματα του χυμού των ελιών δεν σημειώνεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων 56, 60, 9282, 19120 με τα συμβατικά δείγματα Κολ., Σολ. ($P>0,05$).

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρουν ότι κατά την ζύμωση των ελιών παρατηρούμε μια σταδιακή μείωση των περιεχομένων σακχάρων, καθώς αυτά αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς και συγκεκριμένα τα οξυγαλακτικά βακτήρια και μετατρέπονται σε CO_2 στα αρχικά και κατόπιν σε γαλακτικό ή κάποιο άλλο οξύ (Sánchez *et al.*, 2000). Όντως και τα πειραματικά δεδομένα μας υποδεικνύουν κάτι τέτοιο. Κυρίως αυτό συμβαίνει στον χυμό των ελιών (Διαγρ. 7. 10.). Τα ζυμώσιμα σάκχαρα εξέρχονται από την ελιά στην άλμη (Διαγρ. 7.9.) και αποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς. Οπότε έχουμε σταδιακή μείωση των

σακχάρων σε όλα τα δείγματα του χυμού των ελιών και αρχική αύξηση τους στην άλμη, ενώ μετά την 20η ημέρα παρατηρούμε μια σταδιακή ισορρόπηση στις άλμες. Πιθανόν η εξερχόμενη ποσότητα σακχάρων να ισορροπεί με την καταναλισκόμενη από τα γαλακτικά βακτήρια. Αυτή η αύξηση και μετέπειτα μείωση βρίσκεται σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία (Sánchez *et al.*, 2000)



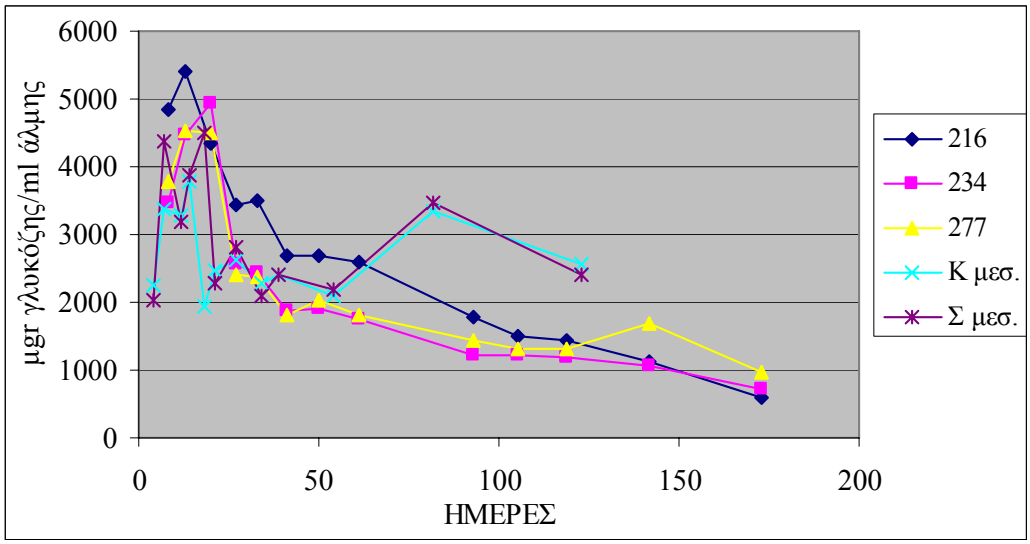
Διάγραμμα 7.10. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στον χυμό των ελιών.

Οι Balatsouras et al. (1983) αναφέρουν σε σχετική τους μελέτη ότι 0,803-1,323 g σακχάρων ανά 100g σάρκας ελιών που έχουν στα δείγματα τους δεν επαρκούν για ικανοποιητική ζύμωση των ελιών. Επομένως και εμείς δεν έχουμε αρκετά υψηλές αρχικές τιμές ζυμώσιμων σακχάρων στα δείγματά μας (19000-29000 μg γλυκόζης/ml χυμού), μετά το στάδιο της εκπίκρανσης. Πιθανόν τα σάκχαρα να αποτελούν περιοριστικό παράγοντα στην εξέλιξη της ζύμωσης.

Στα συμβατικά δείγματα χυμού περιμέναμε ακόμα χαμηλότερες αρχικές τιμές σακχάρων, καθώς μέρος αυτών πρέπει να είχε εκχυλιστεί κατά το στάδιο της εκπίκρανσης και του πλυσίματος. Αντιθέτως παρατηρούμε μια απότομη αύξηση την 12η ημέρα της ζύμωσης, που βέβαια μετά ακολουθείται από μια απότομη μείωση. Πιθανόν να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

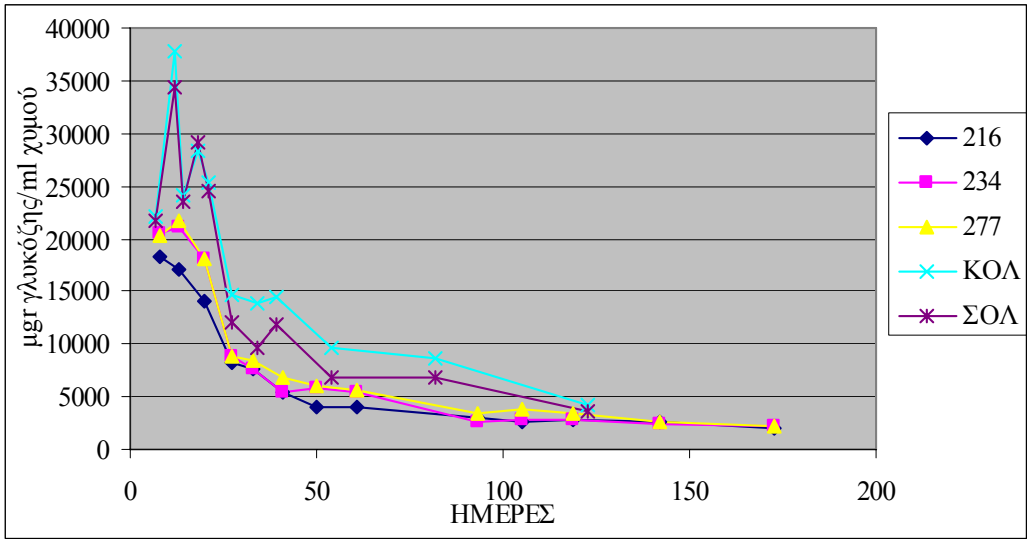
Οι τελικές τιμές των περιεχομένων σακχάρων και στον χυμό αλλά και στην άλμη έπρεπε να σχεδόν μηδενικές, λόγω της αποικοδόμησης τους. Αυτό επιτυγχάνεται μερικώς στα οικολογικά δείγματα άλμης, ενώ τα συμβατικά δείγματα άλμης περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα

σακχάρων, πιθανόν λόγω μη σωστής ολοκληρωμένης ζύμωσης. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τις τελικές τιμές των ζυμώσιμων σακχάρων ποικίλουν από μηδενικές έως 0,300-0,400g γλυκόζης /100ml, ανάλογα τον χρόνο προσδιορισμού τους (Durán Quintana *et al.*, 1999, Ruiz-Barba *et al.*, 1994).



Διάγραμμα 7.11. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στην άλμη των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο καλλιεργητικών περιόδων (2004-05 και 2005-06), το δείγμα 277 είναι το αντίστοιχο του Σμεσ. και το δείγμα 234 είναι το αντίστοιχο του Κμεσ. Από το διάγραμμα 7.11. φαίνεται ότι τα δείγματα άλμης της προηγούμενης καλλιεργητικής περιόδου είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα αρχικών σακχάρων και τελικά η μείωση ήταν έντονη καταλήγοντας σε πολύ χαμηλές τιμές. Επομένως η ζύμωση των ελιών του 2004-05 ήταν πιο ολοκληρωμένη και πιθανόν με καλύτερες προοπτικές συντήρησης, ενώ τα δείγματα Κμεσ. και Σμεσ. φαίνεται να χρειάζονταν παράταση του χρόνου ζυμώσεως τους.



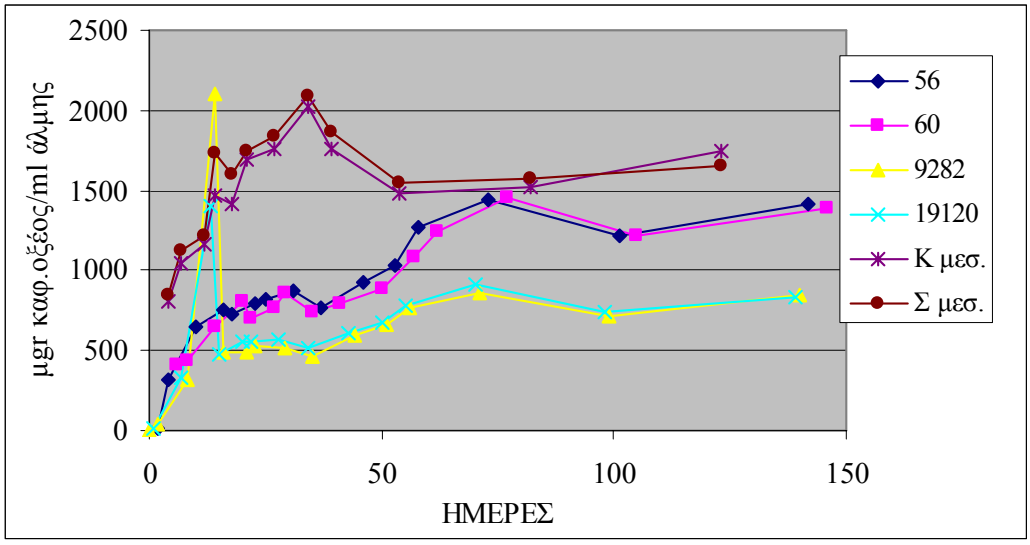
Διάγραμμα 7.12. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων στον χυμό των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06.

Μελετώντας το διάγραμμα 7.12. παρατηρούμε ότι οι ελιές του 2004-05 είχαν ελαφρώς μικρότερη περιεκτικότητα σακχάρων στο χυμό τους σε σχέση με τα δείγματα Κολ. και Σολ., αντίθετα από ότι συνέβη στην άλμη. Επιπλέον όλα τα δείγματα ακολουθούν παρόμοια πορεία μείωσης καταλήγοντας σε αρκετά χαμηλές τιμές, αφού τα σάκχαρα του χυμού εξέρχονται στην αντίστοιχη άλμη.

Α.1.4. Προσδιορισμός ολικών περιεχομένων υδατοδιαλυτών φαινολών

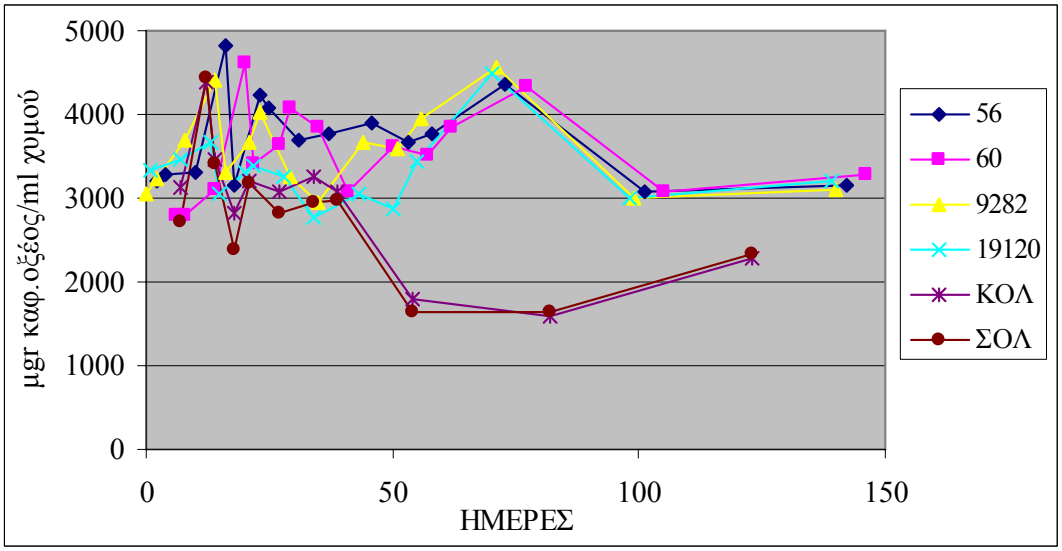
Ο προσδιορισμός των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών έγινε ομοίως στο χυμό και την άλμη των δειγμάτων ελιών, καθώς επίσης και σε δείγματα χυμού και άλμης προηγούμενης παραγωγικής περιόδου (2004/2005). Η ολική περιεκτικότητα των φαινολών εκφράστηκε σε mg καφεϊκού οξέος/ml άλμης ή χυμού.

Από τον προσδιορισμό των περιεχομένων ολικών φαινολών (διάγρ.7.13.) και την στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων μπορούμε να πούμε ότι και τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας των φαινολών στην άλμη των ελιών, ομοίως με τα ανωτέρω, κατηγοριοποιούν τα δείγματα σε τρεις ομάδες. Τα συμβατικά δείγματα Κμεσ. και Σμεσ. με μεταξύ τους μη στατιστική σημαντική διαφορά (P>0,05) και τις ομάδες δειγμάτων 56, 60 και 9282, 19120 με μη σημαντική στατιστική διαφορά (P>0,05). Ενώ στα αντίστοιχα δείγματα του χυμού των ελιών σημειώνεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων 56, 60, 9282, 19120 με τα συμβατικά δείγματα Κολ., Σολ. (P=0,010-0,044).



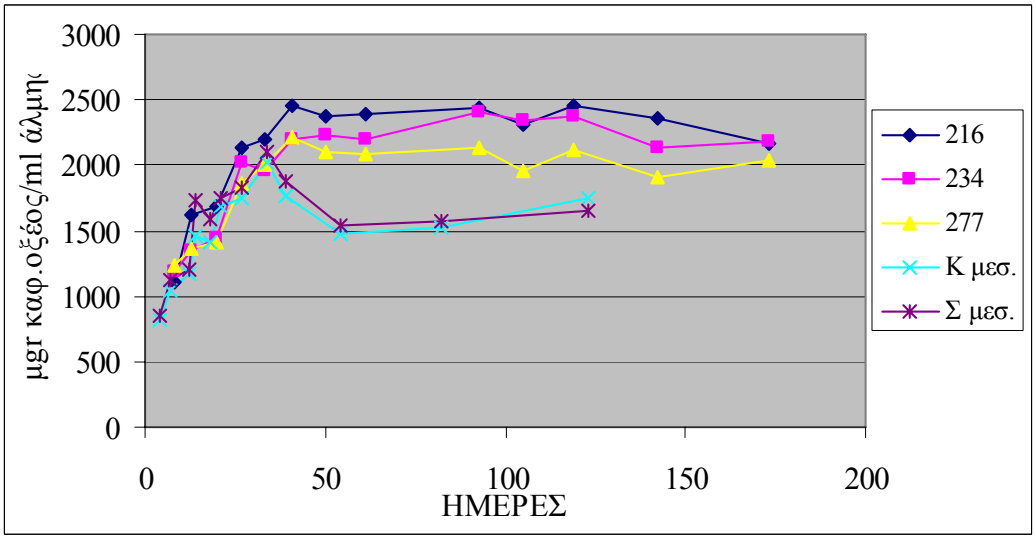
Διάγραμμα 7.13. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στην άλμη των ελιών.

Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα των υδατοδιαλυτών φαινολών στα δείγματα άλμης παρουσιάζει μια σταδιακή αυξητική τάση. Τα δείγματα 9282 και 19120 παρουσιάζουν μια αιχμή την 13-14^{η} ημέρα αντίστοιχη της αιχμής που παρουσιάζεται στην περιεκτικότητα των σακχάρων στην άλμη. Δεν φαίνεται να υπάρχει σαφής δικαιολόγηση για αυτήν την απότομη αύξηση και μείωση. Η αυξητική τάση των ολικών φαινολών στην άλμη των ελιών συνοδεύεται αντίστοιχα από σχετική μείωση στον χυμό των ελιών (διάγρ. 7.14.), καθώς φαινολικά συστατικά εξέρχονται από την ελιά στην άλμη. Εκεί η ελευρωπαΐνη υδρολύεται κυρίως από τα γαλακτικά βακτήρια σε διάφορα μεταβολικά προϊόντα (υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη κ.α.), οπότε και εμείς παρατηρούμε μια σταδιακή αύξηση στην περιεκτικότητα των ολικών φαινολών. Ενώ, οι Romero *et al.* (2004 b), σε σχετική μελέτη τους σε φυσικές μαύρες ελιές παρατηρούν μια αρχική αύξηση στην περιεκτικότητα σε ελευρωπαΐνη και γλυκοζίτη της υδροξυτυροσόλης, που μετά όμως ακολουθεί μείωση (όξινη υδρόλυση) καθώς αυξάνεται παράλληλα η υδροξυτυροσόλη. Οι ίδιοι ερευνητές, καθώς και οι Marsilio *et al.* (2001 a), παρατηρούν ότι στον χυμό των ελιών η ελευρωπαΐνη και ο γλυκοζίτης της υδροξυτυροσόλης μειώνονται σταθερά, αφού εξέρχονται στον χυμό ή αποικοδομούνται. Στα δείγματά μας αντίστοιχα δεν παρατηρείται σχετική μείωση, εκτός από τα συμβατικά δείγματα, χωρίς προφανή εξήγηση. Πιθανόν αυτή η σχετική διακύμανση, χωρίς όμως ουσιώδη μείωση να οφείλεται στο ότι οι μετρήσεις αφορούν την περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες και όχι σε μεμονωμένες ουσίες.



Διάγραμμα 7.14. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στον χυμό των ελιών.

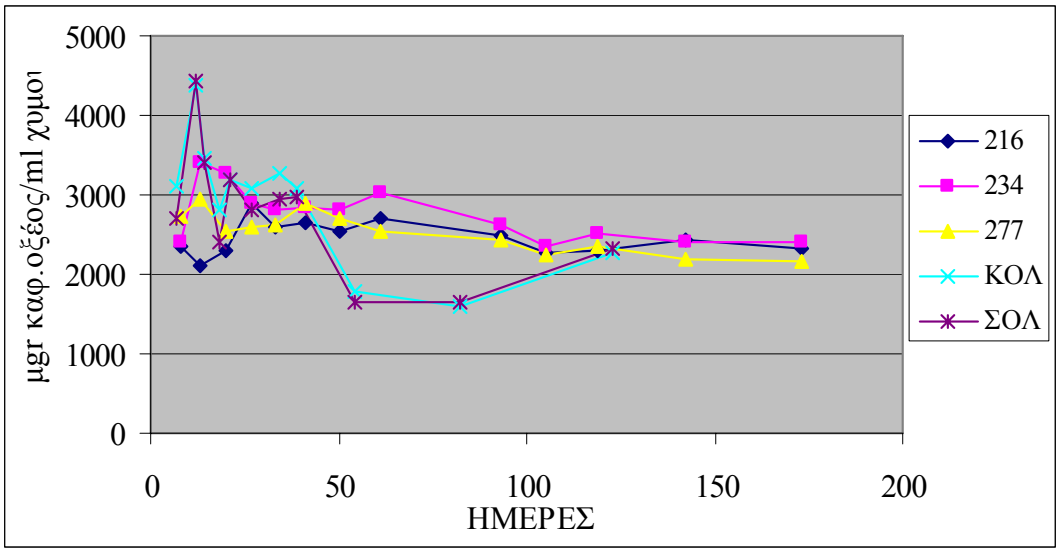
Οι τελικές τιμές των ολικών πολυφαινολών είναι παρόμοιες μεταξύ των ερευνητών. Οι Boskou *et al*. (2006) σε έτοιμες ελιές της ελληνικής αγοράς αναφέρουν ότι προσδιορίζουν ολικές φαινόλες 82-171 mgr καφ.οξύ/100g σάρκας, και οι Romero *et al.* (2004 a) σε ελιές Ισπανικού τύπου προσδιορίζουν 100mg /100g ελιών. Οι δικές μας τιμές δεν είναι εύκολο να συγκριθούν καθώς ο προσδιορισμός έγινε στον χυμό των ελιών και όχι στο συνολικό βάρος των ελιών του δείγματος. Πάντως η τελική τιμή των ολικών φαινολών στον χυμό των οικολογικών δειγμάτων είναι περίπου 3000 μg καφ. οξέος/ml χυμού και στα συμβατικά περίπου 2000 μg καφ. οξέος/ml χυμού. Επομένως η μη εκπίκρανση με καυστικό κάλιο ή νάτριο οδηγεί σε προϊόν με υψηλότερη συγκέντρωση πολυφαινολών, άρα και πιθανή υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα.



Διάγραμμα 7.15. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στην άλμη των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06.

Συγκρίνοντας τις δύο διαφορετικές καλλιεργητικές περιόδους παρατηρούμε ότι οι άλμες της χρονιάς 2004-05 ακολουθούν ομοίως αυξητική τάση στην περιεκτικότητα των ολικών φαινολών, αλλά τελικά καταλήγουν σε υψηλότερες τιμές. Ενώ, οι ολικές φαινόλες στον χυμό των αντίστοιχων δειγμάτων παρουσιάζουν παρόμοια γραμμική συμπεριφορά με τα δείγματα του 2005-06 και παρόμοιες τελικές τιμές. Επομένως η χρονιά συγκομιδής και ζύμωσης πιθανόν να επηρεάζει την περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες, κυρίως της άλμης.

Επιπλέον, γίνεται προφανές ότι ο προσδιορισμός των ολικών φαινολών είναι καθαρά ενδεικτικός και πιθανόν χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση συγκεκριμένων φαινολικών προϊόντων, αν θέλουμε να έχουμε πλήρη εικόνα της πορείας τους κατά την διάρκεια της ζύμωσης.



Διάγραμμα 7.16. Μεταβολή των ολικών υδατοδιαλυτών φαινολών στον χυμό των ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2004-05 και συμβατικών ελιών καλλιεργητικής περιόδου 2005-06.

Α.2. Μικροβιολογικές Παράμετροι

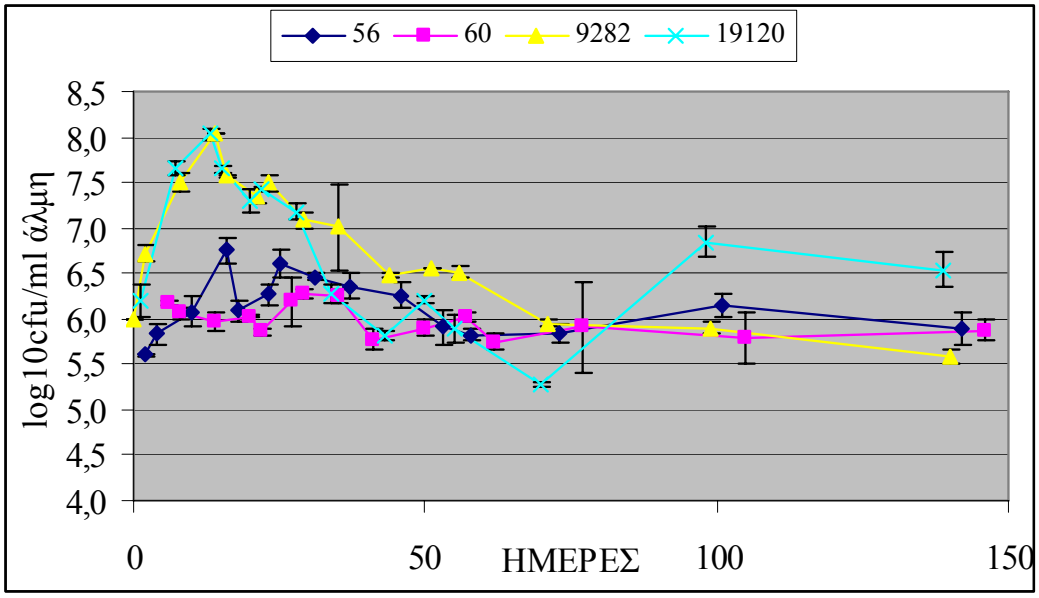
Α.2.1. Καταμέτρηση ολικής μεσόφιλης χλωρίδας

Στο διάγραμμα 7.17 μπορούμε να παρακολουθήσουμε την πορεία της ολικής μεσόφιλης χλωρίδας στα δείγματα χωρίς χημική εκπίκρανση, ενώ στο διάγραμμα 7.18 φαίνεται η πορεία των αντίστοιχων μικροοργανισμών στα συμβατικά δείγματα που εκπικρίζονται με την χρήση χημικού διαλύματος (KOH και NaOH). Πρέπει να σημειωθεί ιδιαίτερα ότι την 33^{η} ημέρα της ζύμωσης έγινε προσθήκη άλμης από άλλη δεξαμενή στα συμβατικά δείγματα Κμεσ. και Σμεσ., για να εμπλουτιστούν με οξυγαλακτικά βακτήρια.

Όλα τα δείγματα έχουν ως αρχική τιμή περίπου 10^5-10^6cfu/ml άλμης. Στην συνέχεια υπάρχει μια διακύμανση, ανάλογα το δείγμα, όμως τελικά ισορροπούν περίπου $10^{5,5}$-$10^{6,5}$cfu/ml άλμης. Τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα, καθώς και τα βιβλιογραφικά αναφερόμενα υποδεικνύουν μια αρχική τιμή 10^5-10^6cfu/ml σε άλμη μαύρων ελιών (Nychas *et al.*, 2002) ή 10^7cfu/ml σε άλμη ελιών Ισπανικού τύπου (Chammem *et al.*, 2005) που παρουσιάζει μια αρχική διακύμανση με μέγιστη τιμή την $20^η$ ημέρα και μετά σταθεροποιείται περίπου στην αρχική τιμή.

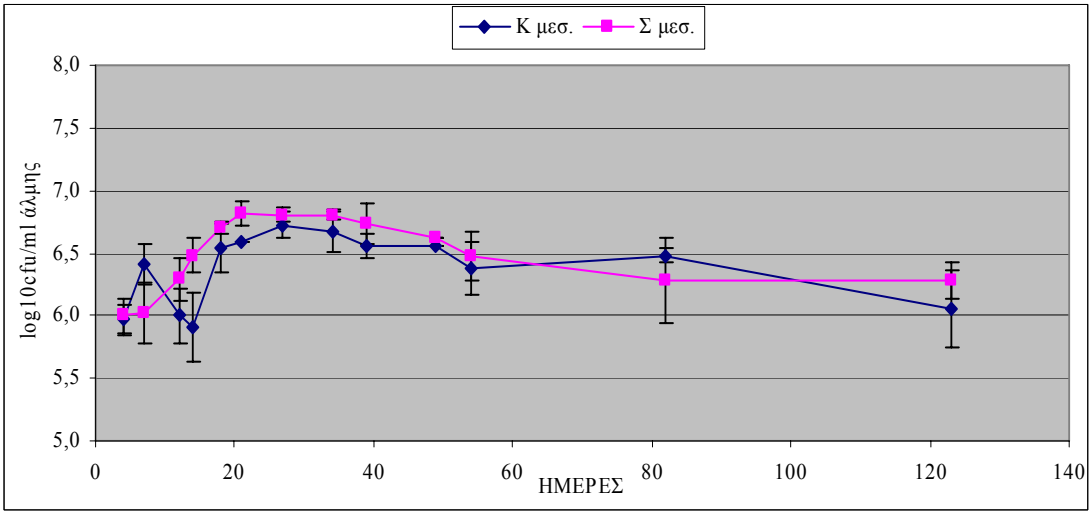
Παρατηρώντας πιο προσεκτικά τα αποτελέσματα και με την βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης, μπορούμε να ξεχωρίσουμε πάλι τις τρεις ομάδες των δειγμάτων μας: $1^η$ τα δείγματα 56 και 60 ($P>0,05$), $2^η$ τα δείγματα 9282, 19120 ($P>0,05$) και $3^η$ τα δείγματα Κμεσ. και Σμεσ. ($P>0,05$).

Το δείγμα 56 (οξινισμένη άλμη) έχει αρχική τιμή $4,0x10^5$cfu/ml, παρουσιάζει την μέγιστη τιμή του την $16^η$ ημέρα ($5,9x10^6$cfu/ml) και μετά από μια μικρή πτώση καταλήγει περίπου σε 10^6cfu/ml. Αντίστοιχα το δείγμα 60 (οξινισμένη άλμη και αρχικό εμβόλιο) χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις έχει περίπου καθ'όλη τη διάρκεια της ζύμωσης 10^6cfu ολικής μεσόφιλης χλωρίδας /ml. Τα δείγματα 9282 (αρχικό εμβόλιο) και 19120 (απλή άλμη) έχουν περίπου αρχική τιμή ολικής μεσόφιλης χλωρίδας 10^6cfu/ml, αυξάνουν περίπου 2 λογαριθμικούς κύκλους τις πρώτες 15 ημέρες φθάνοντας τους 10^8cfu/ml και μετά ακολουθεί μια σταδιακή πτώση. Τελικά το δείγμα 9282 καταλήγει ομαλά στους $3,9x10^5$cfu/ml, ενώ το δείγμα 19120 μετά από μια ξαφνική αύξηση πάλι την $100^η$ ημέρα καταλήγει στους $3,7x10^6$cfu/ml, χωρίς όμως στατιστικά σημαντική διαφορά από το δείγμα 9282 ($P>0,05$). Τα συμβατικά δείγματα έχουν αρχικά περίπου 10^6cfu/ml ολικής μεσόφιλης χλωρίδας, αυξάνουν μέχρι την $21^η$-$27^η$ ημέρα περίπου ένα λογαριθμικό κύκλο και στην συνέχεια μειώνονται σταδιακά πάλι στην αρχική τιμή.



Διάγραμμα 7.17. Πορεία της Ολικής Μεσόφιλης Χλωρίδας στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120).

Συγκρίνοντας στατιστικά τα αποτελέσματα βρίσκουμε επίσης ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων 9282, 19120 και Κμεσ., Σμεσ. (P>0,05), και των δειγμάτων 56, 60 και Κμεσ., Σμεσ. (P>0,05), ενώ υπάρχει μεταξύ των δειγμάτων 9282, 19120 και 56, 60 (P<0,001- P=0,013).

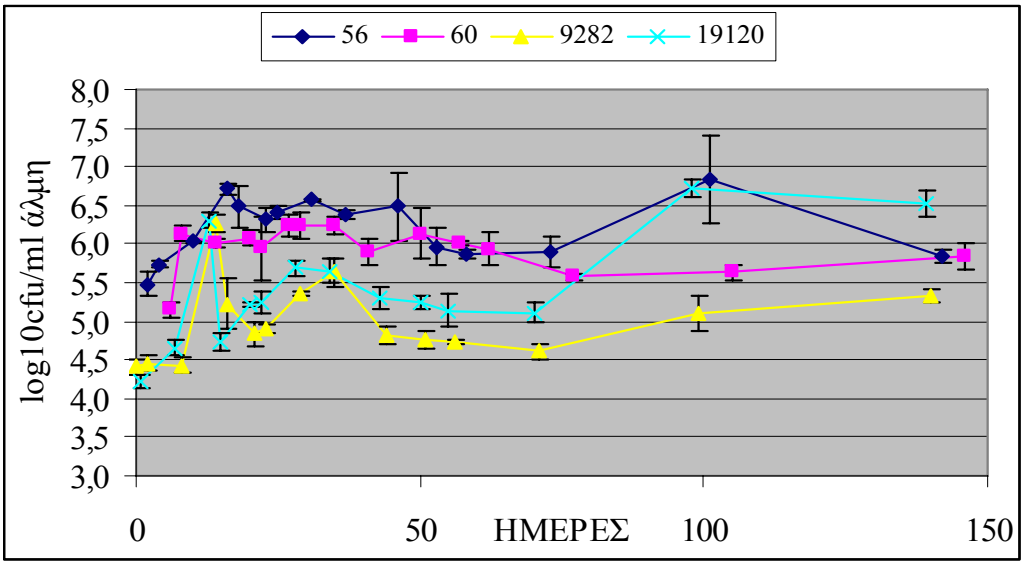


Διάγραμμα 7.18. Πορεία της Ολικής Μεσόφιλης Χλωρίδας στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.).

Η πορεία της ολικής μεσόφιλης χλωρίδας υποδεικνύει την μικροβιακή κατάσταση των δειγμάτων μας, ενώ εξαρτάται από την πορεία των επιμέρους ομάδων μικροοργανισμών που την αποτελούν. Στις ελιές που τοποθετούνται σε άλμη για να επιτευχθεί μια ομαλή ζύμωση απαιτείται ένας ικανοποιητικός αριθμός μικροοργανισμών και σε είδος και σε πληθυσμό, κάτι που υπάρχει, τουλάχιστον αριθμητικά στα δείγματά μας. Επομένως, η εκπίκρανση με NaOH δεν μειώνει δραματικά τον πληθυσμό της ολικής μεσόφιλης χλωρίδας των ελιών που προορίζονται για οξυγαλακτική ζύμωση. Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η πορεία της ολικής μεσόφιλης χλωρίδας μπορεί να επηρεαστεί από τις αρχικές συνθήκες. Δηλαδή ο εμβολιασμός της άλμης με γαλακτικά βακτήρια βοηθάει, ενώ η αρχική οξίνιση όχι ιδιαίτερα.

Α.2.2. Καταμέτρηση ζυμών

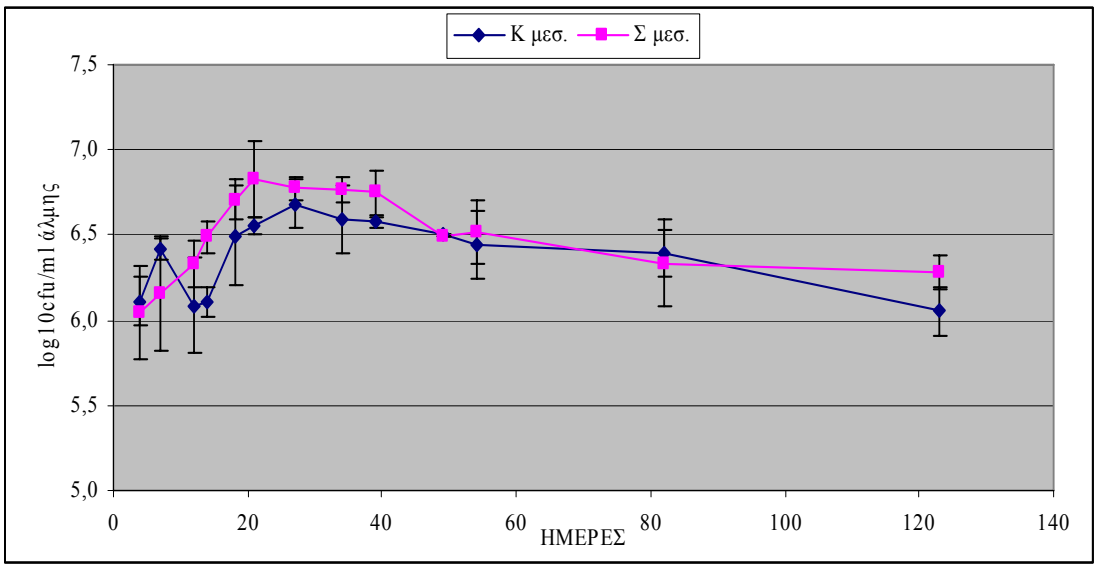
Τα βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρουν ότι οι ζύμες αναπτύσσονται παράλληλα με τα γαλακτικά βακτήρια στην οξυγαλακτική ζύμωση των ελιών Ισπανικού τύπου (Chammem *et al.*, 2005), ακολουθούν μια συνεχή αυξητική τάση με σχετική ισορρόπηση μετά από κάποιες μέρες, ενώ συνήθως ο πληθυσμός τους βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα από τα γαλακτικά βακτήρια (Chammem *et al.,* 2005, Ruiz-Barba *et al.*, 1994, Panagou and Katsaboxakis, 2006). Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει σχετική ομοφωνία μεταξύ των ερευνητών στο αν επηρεάζεται ο πληθυσμός των περιεχομένων ζυμών από τις αρχικές συνθήκες τις ζύμωσης. Συγκεκριμένα οι Sánchez *et al.* (2000) και οι Vega Leal-Sánchez *et al.* (2003) σε ελιές Ισπανικού τύπου, αναφέρουν ότι οι ζύμες όταν χρησιμοποιείται εμβόλιο εμφανίζονται νωρίτερα και σε μεγαλύτερους αριθμούς από ότι στην αυθόρμητη ζύμωση, ενώ οι Ruiz-Barba *et al.* (1994) αναφέρουν υψηλότερους αριθμούς στην αυθόρμητη ζύμωση. Οι Panagou and Katsaboxakis (2006) αναφέρουν μη επηρεασμό από τις αρχικές επεξεργασίες. Βέβαια τέτοιες διαφορές βρίσκουμε και σε έρευνες με άλλους τύπους ελιών, όπως οι μαύρες ελιές σε άλμη όπου οι Nychas *et al.* (2002) αναφέρουν σταθερή αύξηση, ενώ οι Tassou *et al.* (2002) μηδενισμό τους μετά από κάποιες μέρες.



Διάγραμμα 7.19. Πορεία των Ζυμών στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120).

Παρατηρώντας τα αντίστοιχα διαγράμματα βλέπουμε ότι η πορεία των ζυμών ακολουθεί μια αναμενόμενη αυξητική τάση. Το δείγμα 56 ξεκινάει από περίπου $3,1*10^5$cfu/ml και παρουσιάζει την μέγιστη τιμή μετά από 100 ημέρες ζύμωσης περίπου, ενώ καταλήγει περίπου στον αρχικό πληθυσμό. Το δείγμα 60, χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά με το δείγμα 56 (P>0,05), ξεκινάει έχει παρόμοιο αρχικό πληθυσμό με το 56 και καταλήγει ομοίως, όμως παρουσιάζει τον μέγιστο αριθμό πληθυσμού την $30^η$ ημέρα. Τα δείγματα 9282 και 19120, με μη στατιστική σημαντική διαφορά (P>0,05), ξεκινούν από χαμηλότερους πληθυσμούς ($3x10^4$cfu/ml), αυξάνουν απότομα την 13-$14^η$ ημέρα και ξαναμειώνονται περίπου ένα λογαριθμικό κύκλο και μέχρι την $70^η$ ημέρα ακολουθούν παρόμοια πορεία. Μετά το 9282 ισορροπεί μέχρι το τέλος περίπου στους 10^5cfu/ml, ενώ το 19120 παρουσιάζει ένα μέγιστο την $100^η$ ημέρα ($5,4x10^6$cfu/ml) και μετά μειώνεται ελαφρώς στους $3,5x10^6$cfu/ml.

Τα συμβατικά δείγματα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά με το δείγμα 56 (P>0,05), ενώ έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά με τα υπόλοιπα οικολογικά δείγματα (P<0,001 - P=0,013). Δηλαδή ξεκινώντας από μια αρχική τιμή 10^6cfu/ml, παρουσιάζουν ένα μέγιστο περίπου στις 20 ημέρες και μετά με σταδιακή πτώση καταλήγουν πάλι στην αρχική τιμή.

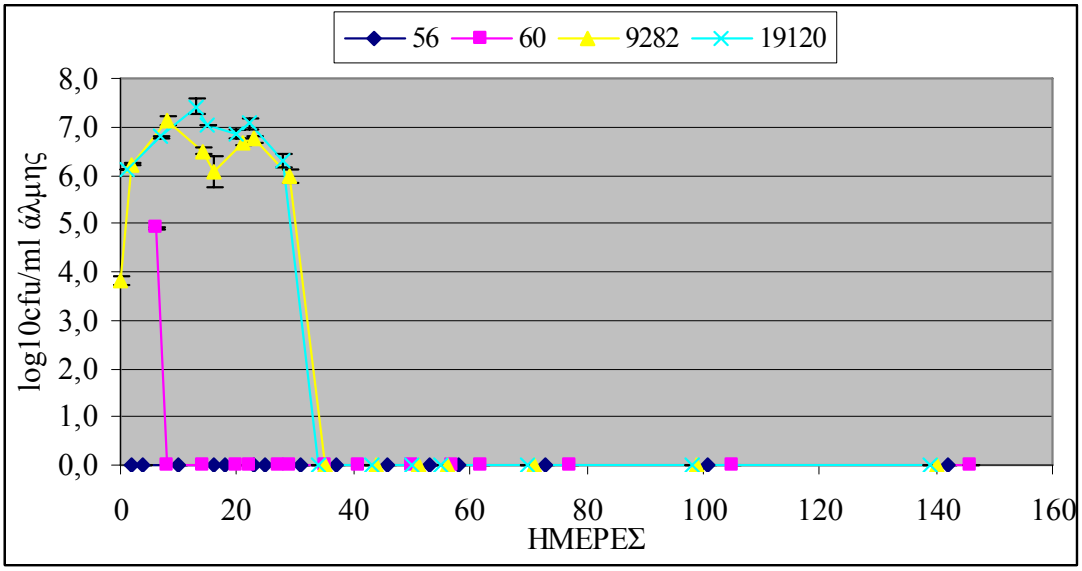


Διάγραμμα 7.20. Πορεία των Ζυμών στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.).

Η πορεία των ζυμών σχεδόν σε όλα τα δείγματα είναι η αναμενόμενη, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ενώ και οι τελικές τιμές είναι παρόμοιες με αυτές άλλων ερευνητών (Chammem *et al.*, 2005, Panagou and Katsaboxakis, 2006). Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι οι αρχικές συνθήκες όταν δεν χρησιμοποιείται χημικό ξεπίκρισμα, παίζουν κάποιο ρόλο στην πορεία των ζυμών κατά την ζύμωση. Συγκεκριμένα η οξίνιση της άλμης επιτρέπει υψηλότερους αριθμούς ζυμών, ενώ η χρήση εμβολίου καθυστερεί την μεγιστοποίηση του πληθυσμού. Όσον αφορά την μέθοδο εκπίκρανσης, δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την πορεία του πληθυσμού των ζυμών.

Α.2.3. Καταμέτρηση εντεροβακτήριων (*Entrerobacteriacae*)

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 7.21 και 7.22 βλέπουμε ότι τα εντεροβακτήρια εξαφανίζονται μετά από κάποιες ημέρες ζύμωσης. Συγκεκριμένα στα δείγματα 9282 και 19120, χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους ($P>0,05$), ξεκινώντας από έναν αρχικό πληθυσμό 10^4cfu/ml, παρουσιάζεται μια μέγιστη τιμή την $8^η$ και $13^η$ ημέρα και εν συνεχεία ακολουθεί μια δραματική πτώση τους μέχρι τον μηδενισμό την $35^η$ ημέρα περίπου της ζύμωσης. Εν αντιθέσει, τα δείγματα 56 και 60, με στατιστικά σημαντική διαφορά από τα δείγματα 9282 και 19120 ($P<0,001$), δεν περιέχουν καθόλου εντεροβακτήρια, εκτός από την αρχική ένδειξη του δείγματος 60. Τα συμβατικά δείγματα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά από τα δείγματα 56 και 60 ($P>0,05$). Παρουσιάζουν ισχνή εμφάνιση την $7^η$ και $12^η$ ημέρα και μετά ο πληθυσμός των εντεροβακτηρίων βρίσκεται σε μηδενικό επίπεδο.

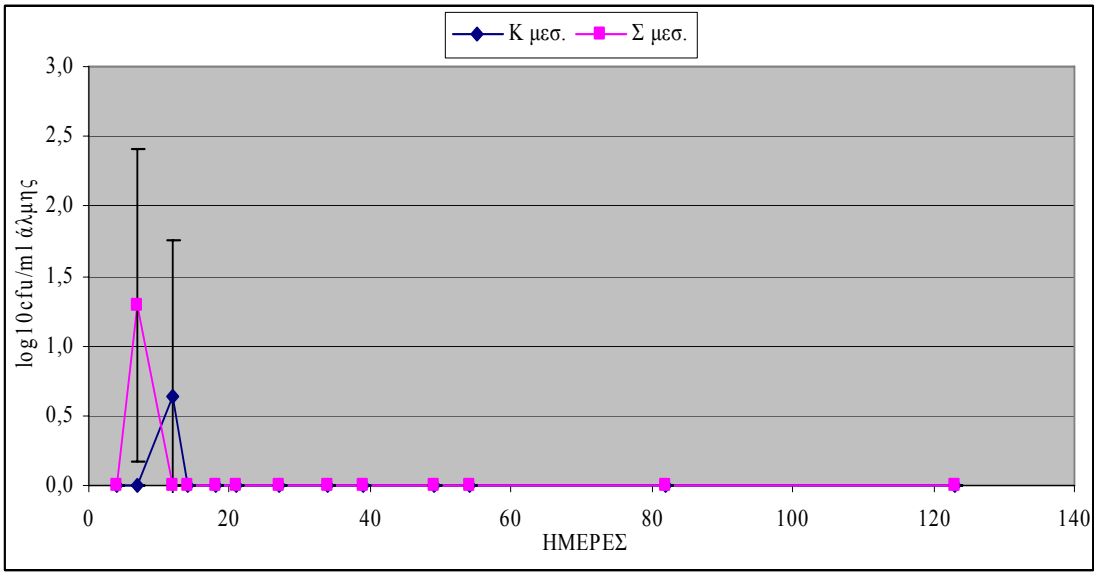


Διάγραμμα 7.21. Πορεία των Εντεροβακτηρίων στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με την πορεία του pH στα δείγματα παρατηρούμε ότι τα δείγματα 56 και 60 (με αρχική οξίνιση) και Κμεσ., Σμεσ. είναι φυσιολογικό να έχουν σχεδόν μηδενικούς πληθυσμούς εντεροβακτηρίων από την αρχή της ζύμωσης, καθώς παρουσιάζουν αντίστοιχα όξινο αρχικό pH. Ενώ τα δείγματα 9282 και 19120 (χωρίς αρχική οξίνιση) παρουσιάζουν μηδενισμό των εντεροβακτηρίων όταν το pH πέσει περίπου στην τιμή 4,5.

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα πολλοί ερευνητές αναφέρουν εξαφάνιση των Gram αρνητικών βακτηρίων και των εντεροβακτηρίων μετά από κάποιες μέρες ζύμωσης, κυρίως λόγω πτώσης του pH (Chammem *et al.*, 2005, Sánchez *et al.*, 2000, Nychas *et al.*, 2002, Tassou *et al.*, 2002, Panagou and Katsaboxakis, 2006, Ruiz-Barba *et al.*, 1994). Επιπλέον οι Sánchez *et al.* (2000), οι Ruiz-Barba *et al.* (1994) και οι Panagou and Katsaboxakis (2006) αναφέρουν ότι ο εμβολιασμός της άλμης με γαλακτικά βακτήρια ή παλαιά άλμη βοηθάει στη γρηγορότερη μείωση του αριθμού των εντεροβακτηρίων, κάτι το οποίο όμως δεν επιβεβαιώνεται στα αντίστοιχα δείγματά μας.

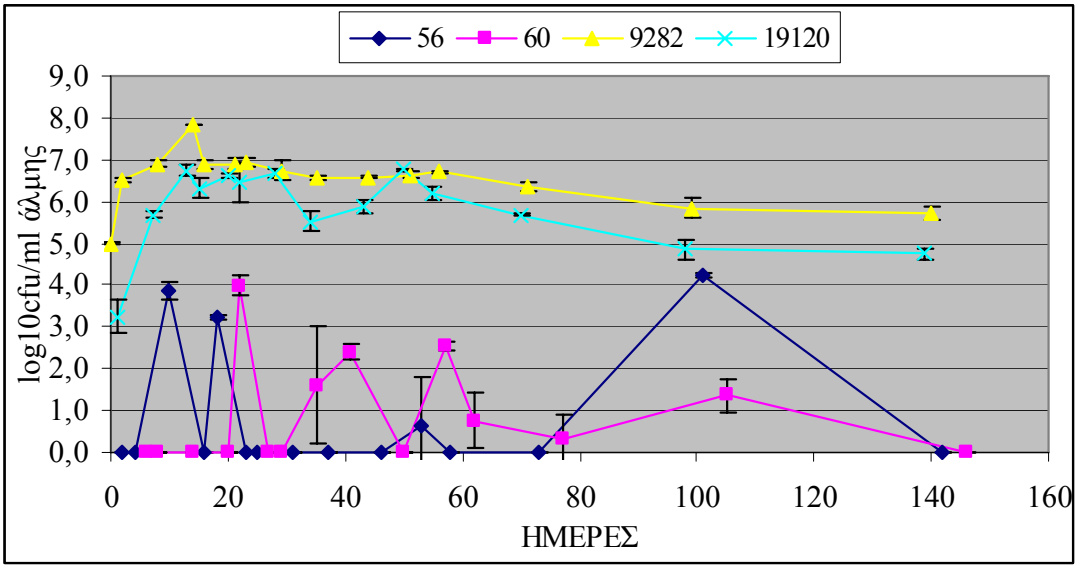
Ο γρήγορος μηδενισμός των υπαρχόντων εντεροβακτηρίων είναι πολύ σημαντικός κατά την διάρκεια της ζύμωσης των τροφίμων, καθώς αποτελεί δείκτη καλής υγιεινής του προϊόντος (αποφυγή παθογόνων μικροοργανισμών στο τελικό προϊόν).



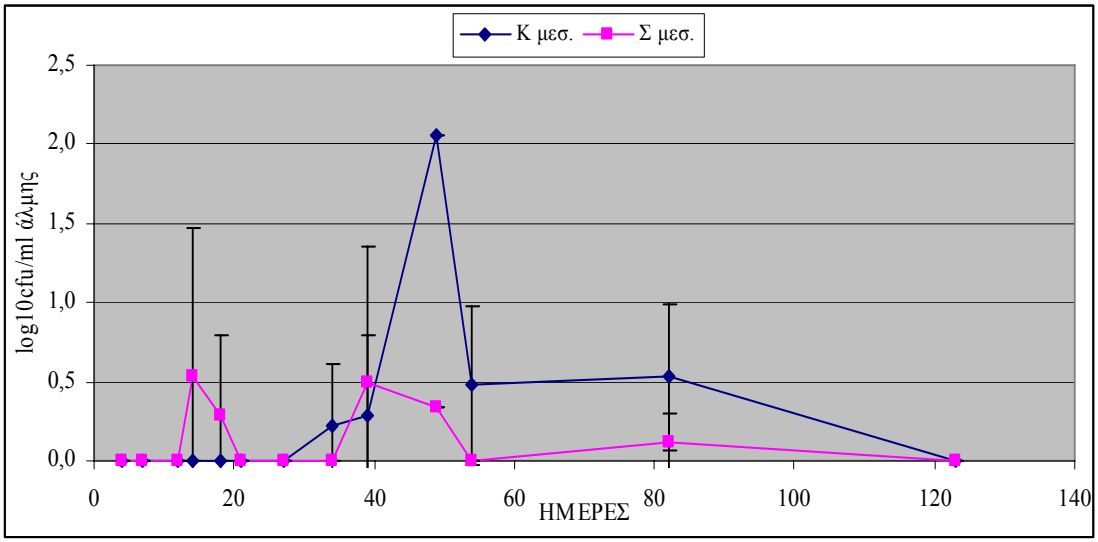
Διάγραμμα 7.22. Πορεία των Εντεροβακτηρίων στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.).

Α.2.4. Καταμέτρηση οξυγαλακτικών βακτηρίων (*Lactobacillus* spp.)

Η πορεία των οξυγαλακτικών βακτηρίων μπορεί να θεωρηθεί το σημαντικότερο κριτήριο καλής οξυγαλακτικής ζύμωσης των ελιών Ισπανικού τύπου. Από τα διαγράμματα 7.23 και 7.24, όπου φαίνεται η πορεία των συγκεκριμένων βακτηρίων στα δείγματά μας γίνεται καταφανές ότι φυσιολογική πορεία είχαμε μόνο στα εμβολιασμένα δείγματα 9282 και 19120. Στα υπόλοιπα δείγματα η εμφάνιση των γαλακτικών βακτηρίων είναι σποραδική, χωρίς ιδιαίτερη εξήγηση. Πιθανόν οφείλεται στην ταυτόχρονη πορεία των ζυμών που επηρεάζουν την πειραματική καταμέτρηση των αποικιών των γαλακτικών βακτηρίων. Επιπλέον και η στατιστική ανάλυση επιβεβαιώνει την μη σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων 9282 και 19120 ($P>0,05$) και την σημαντική διαφορά τους με τα υπόλοιπα δείγματα. ($P<0,001$).



Διάγραμμα 7.23. Πορεία των Λακτοβακίλλων στα οικολογικά δείγματα (56, 60, 9282 και 19120).



Διάγραμμα 7.24. Πορεία των Λακτοβακίλλων στα συμβατικά δείγματα (Κμεσ. και Σμεσ.).

Πάντως όλοι σχεδόν οι προαναφερόμενοι ερευνητές στην περίπτωση των εντεροβακτηρίων, συμφωνούν ότι τα οξυγαλακτικά βακτήρια κινούνται σε πολύ υψηλούς πληθυσμούς (10^7 – 10^8 cfu/ml) και είναι τα κυρίως ανευρισκόμενα βακτήρια στην άλμη ζύμωσης των ελιών, μαζί με τις ζύμες. Τα γαλακτικά βακτήρια αρχικά είναι σε πιο χαμηλά επίπεδα λόγω αλκαλικού pH, ενώ μετά αυξάνουν απότομα, καθώς λόγω του παραγόμενου από τα ίδια γαλακτικού οξέος, μειώνεται το pH σε όξινες περιοχές.

Μείωση των περιεχομένων λακτοβακίλλων αναφέρουν μόνο οι ερευνητές Balatsouras *et al.* (1983), και την αποδίδουν σε έλλειψη ζυμώσιμων σακχάρων στην άλμη. Στην περίπτωσή μας όμως δεν παρουσιάζεται έλλειψη σακχάρων (διάγρ. 7.9.), ιδίως στα συμβατικά δείγματα. Στα τελευταία δείγματα έγινε και εμπλουτισμός της άλμης από άλλη δεξαμενή την 33^{η} ημέρα, μήπως και υπάρξει ανάπτυξη λακτοβακίλλων, όμως ούτε και τότε επετεύχθη κάτι ιδιαίτερο. Πιθανόν ο ήδη υπάρχων πληθυσμός των ζυμών να δρα ανταγωνιστικά στην ανάπτυξη των γαλακτικών βακτηρίων. Αυτή η ανταγωνιστικότητα δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία και πιθανόν να χρειάζεται περαιτέρω μελέτη. Μόνο οι Balatsouras *et al.* (1983) αναφέρουν ότι οι ζύμες στα δείγματα τους αναπτύχθηκαν όταν μειώθηκε ο αριθμός των λακτοβακίλλων.

Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι η ζύμωση στα μη οξινισμένα δείγματα 9282, 19120 (με ή χωρίς εμβόλιο) ήταν επιτυχημένη, στα οξινισμένα δείγματα 56, 60 (με ή χωρίς εμβόλιο) ήταν μέτρια, ενώ στα συμβατικά δείγματα, λόγω κάποιου λάθους χειρισμού δεν είχαμε επιτυχημένη οξυγαλακτική ζύμωση (μάλλον είχαμε ζύμωση μέσω ζυμών). Επομένως η οξίνιση της άλμης δρα μάλλον αρνητικά στην πορεία μιας σωστής οξυγαλακτικής ζύμωσης στις ελιές Ισπανικού τύπου, ενώ ο αρχικός εμβολιασμός δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα.

Β. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΙΩΝ ΙΣΠΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Β.1. ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΣΤΕΛΕΧΟΣ *Aspergillus niger*

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επεξεργασίας των αποβλήτων εκπίκρανσης με NaOH και KOH βρώσιμης ελιάς Ισπανικού τύπου, μετά από εμβολιασμό με το επιλεγμένο στέλεχος *Aspergillus niger* Β. Τα διαγράμματα απεικονίζουν τους μέσους όρους των τριπλών επαναλήψεων για την κάθε μέτρηση, σε συνάρτηση με το χρόνο των μετρήσεων.

Στον πίνακα 7.1. μπορούμε να δούμε τις αρχικές τιμές των παραμέτρων - χαρακτηριστικών που εξετάστηκαν στα δείγματά μας.

Πίνακας 7.1. Αρχικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μας

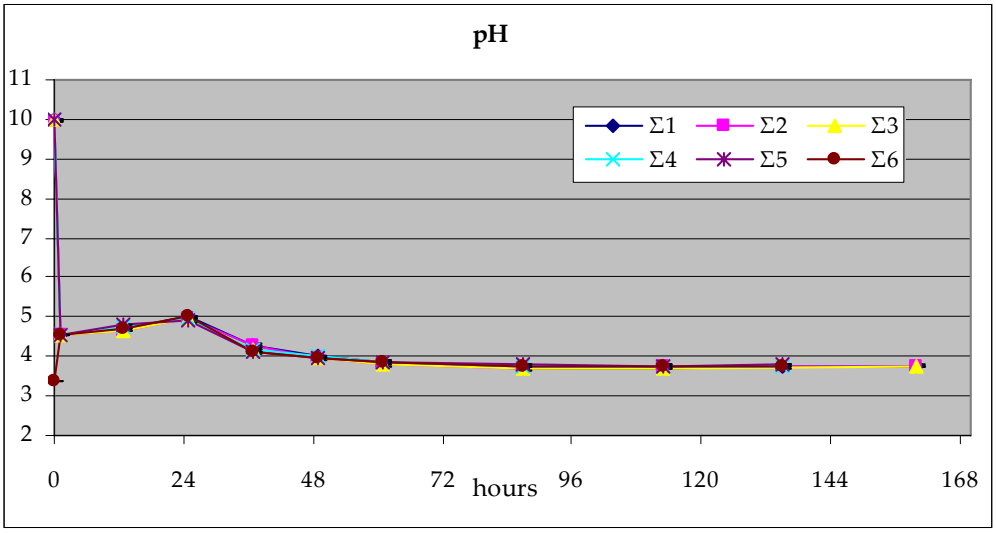
Χαρακτηριστικά	**Σ** **(απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH)**	**Κ** **(απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH)**
pH	10,01	9,42
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (ds/m)	9,76	9,20
COD (mg/l)	14625	12314
Ολικές Φαινόλες (mg/l)	233	373
Ολικά αιωρούμενα στερεά (SS) (g/l)	1,46	1,35
Ολικά πτητικά στερεά (VSS) (g/l)	1,18	1,09

Τα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρουσίαζαν και μεγάλες διακυμάνσεις στα αρχικά χαρακτηριστικά τους παρόλο που έχει διαφοροποιηθεί το μέσον εκπίκρανσης. Επομένως, η αλλαγή του NaOH με KOH στην εκπίκρανση των ελιών Ισπανικού τύπου δεν δείχνει να επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Αυτό που κερδίζουμε είναι η ευκολότερη εναπόθεση των αποβλήτων με KOH στο έδαφος, καθώς το KOH δεν προκαλεί τόσα προβλήματα αλατοποίησης του εδάφους, ενώ αντίθετα το κάλιο είναι πολύτιμο μακροστοιχείο.

Η βιβλιογραφία αναφέρει μεγάλες διακυμάνσεις στα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελιών, καθώς αυτά εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες: τύπο ελιών, τύπο αποβλήτων (υγρά έκπλυσης, άλμες), ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται, τόπο συλλογής κ.α. Ο Kopsidas (1992) σε μελέτη του για τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων ελιών στην Ελλάδα αναφέρει ότι έχουν pH=3,6-13,2, SS=0,03-0,4g/l και COD=0,3-16,2g/l. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και άλλοι ερευνητές (Kotsou *et al.*, 2004, Kyriacou *et al.*, 2005). Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες οι τιμές κυμαίνονται από 120-1580mg/l και εξαρτώνται πολύ από τον τύπο των αποβλήτων (Beltran-Heredia *et al.*, 2000 (b), Aggelis *et al.,* 2001, Benitez *et al.*, 2001(a), 2003, Rivas *et al.*, 2000).

Β.1.1.Συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων (pH)

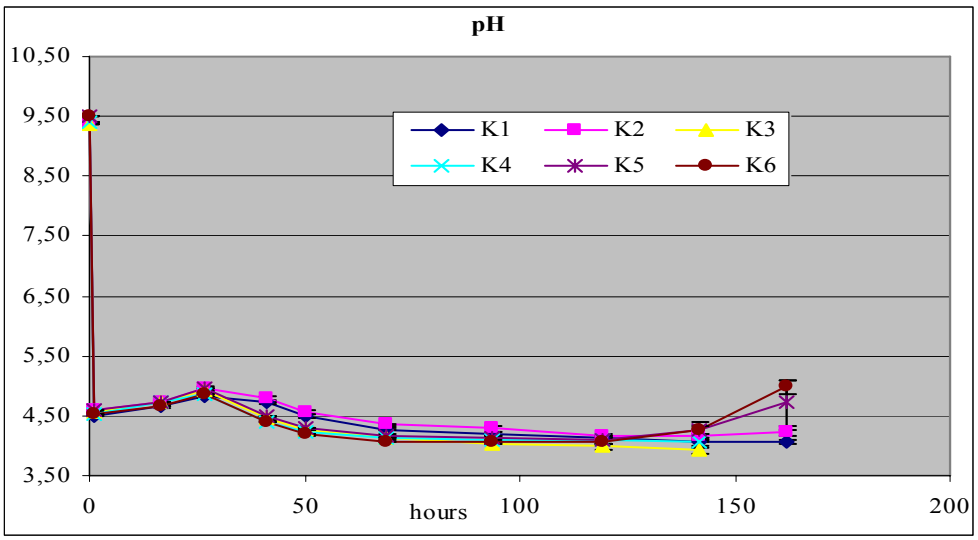
Η διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των δειγμάτων, παρουσιάζεται στα διαγράμματα 7.25. και 7.26. και η πορεία για όλα τα δείγματα είναι ίδια.



Διάγραμμα 7.25. Πορεία του pH στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.

Οι τιμές του pH όλων των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 4,5 στην αρχή έως 3,8 προς το τέλος των μετρήσεων και για τα δύο είδη αποβλήτων, χωρίς να παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές, εκτός από τις πρώτες 37 ώρες. Η $37^{η}$ ώρα είναι το χρονικό σημείο, όπου παρατηρήθηκε ο υψηλότερος ρυθμός κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου για όλα σχεδόν τα δείγματα.

Συγκεκριμένα, μέχρι και το χρονικό σημείο των 13 ωρών, υπήρχε μια μικρή αύξηση της τάξης της μισής μονάδας (από 4,5 έφτανε στο 5,1 περίπου), που ακολουθούνταν από μικρή σταδιακή πτώση (περίπου μια μονάδα). Το δείγμα παραμένει όξινο καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας με pH του οποίου οι τιμές κυμαίνονται από 5,1 έως και 3,70 κάτι που ευνοεί την ανάπτυξη του χρησιμοποιούμενου μικροοργανισμού, καθώς είναι οξεόφιλος και επιπλέον παράγει όξινα υποπροϊόντα. Τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Kotsou *et al.*, 2004, Kyriacou *et al.*, 2005, Brenes *et al.*, 2004).

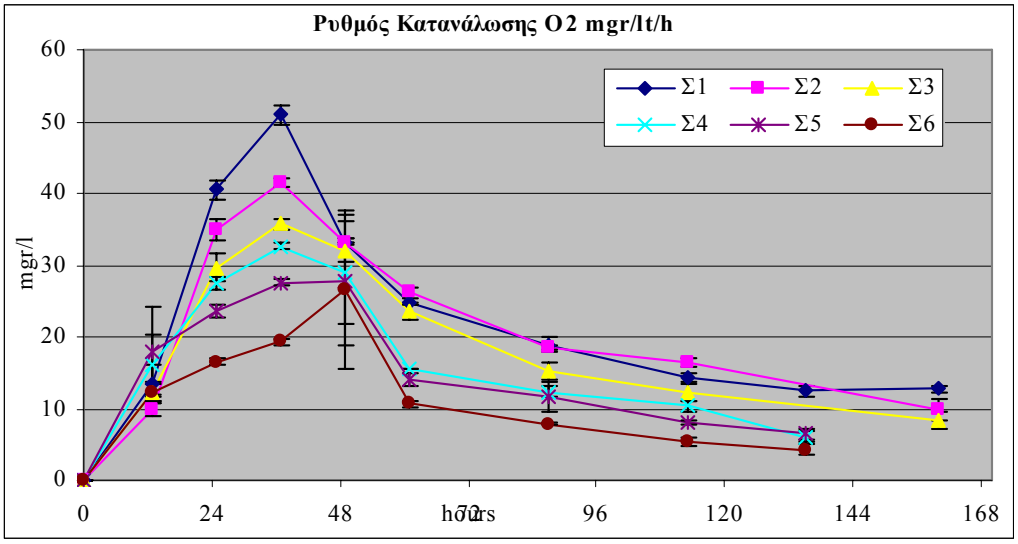


Διάγραμμα 7.26. Πορεία του pH στα απόβλητα εκπίκρανσης με ΚΟΗ.

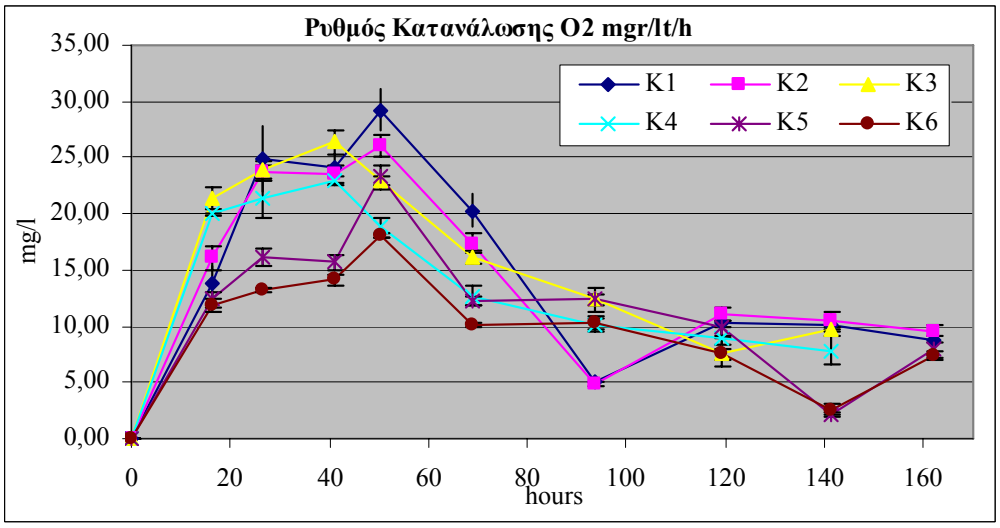
Β.1.2. Ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (OCR)

Η διακύμανση της αναπνευστικής δραστηριότητας, που μετράται ως ρυθμός κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου (mg O_2/l/hour), αποτελεί μέτρο της μικροβιακής δραστηριότητας. Οι μετρήσεις του ρυθμού κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου για όλες τις αραιώσεις των δειγμάτων Σ1 ($COD_{αρχ}$=14625 mg/l) έως και Σ6 ($COD_{αρχ}$=6060 mg/l) παρουσιάζονται στο διάγραμμα 7.27, ενώ στο διάγραμμα 7.28 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των δειγμάτων Κ1 ($COD_{αρχ}$=12314 mg/l) έως και Κ6 ($COD_{αρχ}$=6494 mg/l).

Ο ρυθμός κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου από το δείγμα αποβλήτου, αυξάνεται σταδιακά από τη στιγμή του εμβολιασμού του δείγματος με στελέχη *A. niger*, μέχρι και τις επόμενες 37-49 ώρες στα δείγματα με NaOH (Σ1-Σ6), ενώ στα δείγματα με ΚΟΗ η μέγιστη τιμή παρατηρείται αργότερα (την $51^η$ ώρα) εκτός των δειγμάτων Κ2 και Κ3 που η μέγιστη τιμή παρατηρείται την $41^η$ ώρα της επεξεργασίας. Από εκεί και πέρα ο ρυθμός πέφτει στην αρχή απότομα και μετά σταδιακά μέχρι τον πρακτικό μηδενισμό του. Στα δείγματα Σ1 έως Σ6 και Κ3-Κ4 η πτώση ακολουθεί την αναμενόμενη πορεία, ενώ στα δείγματα Κ1-Κ2-Κ5-Κ6 η ομαλή πορεία διακόπτεται από δυο απότομες πτώσεις στα σημεία $92^η$ ώρα και $142^η$ ώρα αντίστοιχα και αυτό οφείλεται σε διακοπή λειτουργίας του ψυχωμένου αναδευτήρα λόγω διακοπής του ηλεκτρικού ρεύματος. Επομένως η κατεργασία με μύκητα των υγρών αποβλήτων ελιών απαιτεί καθ'όλη τη διάρκεια της ανακίνηση και καλό αερισμό, αλλιώς σε αντίθετη περίπτωση η ανάπτυξη του μικροοργανισμού διακόπτεται.



Διάγραμμα 7.27. Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (OCR) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.



Διάγραμμα 7.28. Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου (OCR) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι στα δείγματα με KOH η αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου μέχρι τη μέγιστη τιμή δεν είναι ομαλή, αλλά παρουσιάζει ένα στάδιο ισορροπίας μεταξύ της $27^{ης}$ και $41^{ης}$ ώρας, χωρίς ιδιαίτερη εξήγηση.

Η αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου σημαίνει ότι ο πληθυσμός του μύκητα αυξάνεται αντίστοιχα, μέχρι που φθάνει στο μέγιστο σημείο του, καθώς παράλληλα αποικοδομεί τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα δείγματα των αποβλήτων. Από το σημείο αυτό και μετά, όπου παρατηρείται πλέον μείωση του ρυθμού κατανάλωσης διαλυμένου οξυγόνου, ο

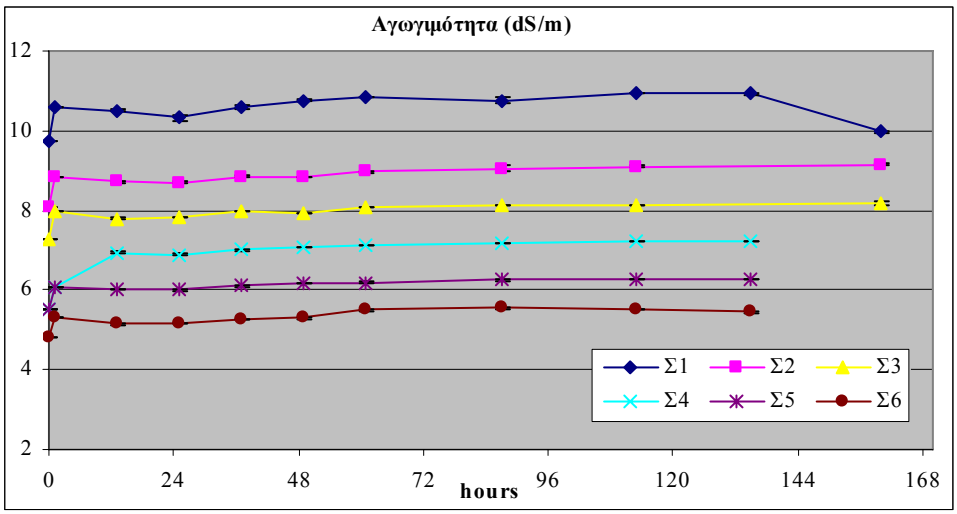
πληθυσμός του μύκητα είναι τόσο αυξημένος, που είτε εμφανίζεται τοξικότητα στα απόβλητα από τα παραπροϊόντα της αποικοδόμησης, είτε οι οργανικές ενώσεις προς αποικοδόμηση, έχουν μειωθεί πάρα πολύ, οπότε σταματάει και η δράση του μύκητα (περίπου μετά από 6-7 ημέρες). Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η επεξεργασία σταματάει πρακτικά μετά από 4 ημέρες περίπου, όμως τα δείγματα μας χρειάστηκαν περισσότερο χρόνο (Kotsou *et al.*, 2004, Kyriacou *et al.*, 2005).

Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες αραιώσεις των δειγμάτων Σ με τα δείγματα Κ βλέπουμε ότι τα δείγματα από το NaOH αναπτύσσουν υψηλότερους ρυθμούς κατανάλωσης οξυγόνου από ότι τα δείγματα με ΚΟΗ. Άρα, ο μύκητας *Aspergillus niger* «προτιμάει» τα απόβλητα με NaOH, όπου και αναπτύσσεται καλύτερα.

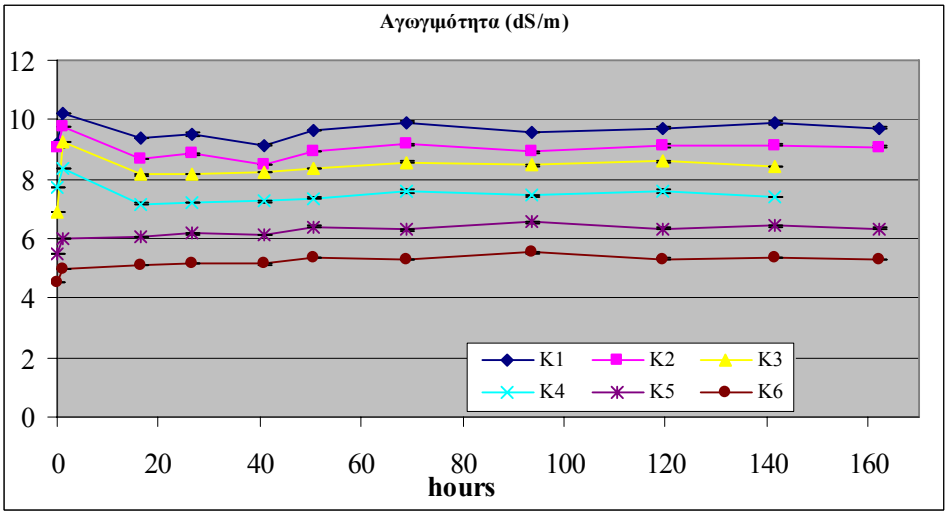
Ακόμα, από τα αποτελέσματά μας κατανοούμε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου εξαρτάται από την αρχική πυκνότητα του δείγματος, κάτι που συμφωνεί και με την αντίστοιχη βιβλιογραφία (Kotsou *et al.*, 2004, Kyriacou *et al.*, 2005). Τα πυκνότερα δείγματα μας Σ1 και Κ1 παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες τιμές OCR σε όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας, εκτός μικρών αποκλίσεων, ενώ τα αραιότερα δείγματα Σ6 και Κ6 αναπτύσσουν μικρότερους ρυθμούς κατανάλωσης οξυγόνου, καθώς ο μύκητας έχει λιγότερα διαθέσιμα οργανικά συστατικά προς αποικοδόμηση. Και από την στατιστική ανάλυση φαίνεται ότι υπάρχει θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μέγιστου ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου από τον μικροοργανισμό και το αρχικό COD του δείγματος (r=0,989-0,922, P=0,0002-0,009)

Β.1.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Οι διακυμάνσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των δειγμάτων με σόδα και καυστικό κάλιο παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.29 και 7.30, αντίστοιχα. Σε γενικές γραμμές, δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερες μεταβολές. Με τη διόρθωση του pH με πυκνό θειικό οξύ στα αρχικά δείγματα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει μια μικρή αύξηση (από 0,5 έως 1,0 μονάδες) για όλα τα δείγματα εκτός το Κ3 που ανεξήγητα παρουσιάζει μια αύξηση περίπου 2,5 μονάδες, και στη συνέχεια διατηρεί μια ελάχιστα ανοδική πορεία, σχεδόν σταθερή.



Διάγραμμα 7.29. Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.

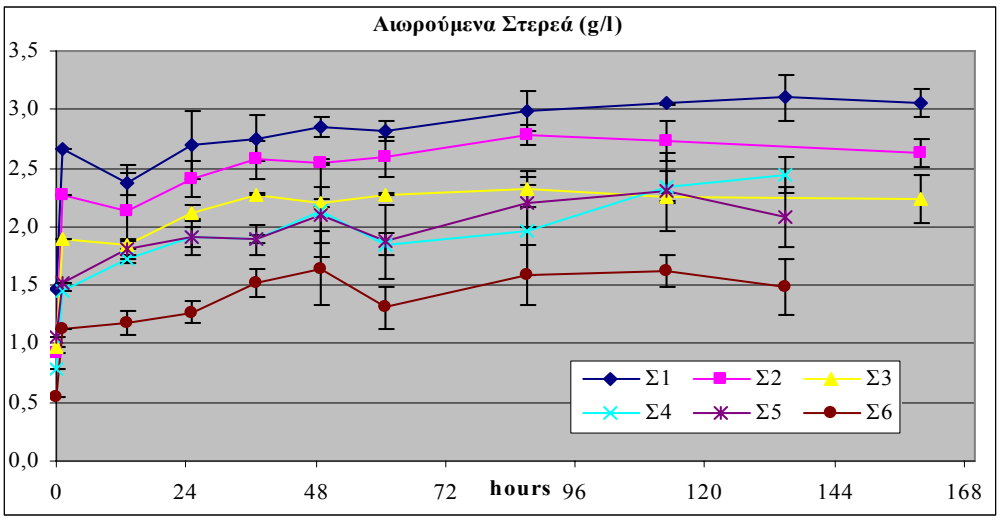


Διάγραμμα 7.30. Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

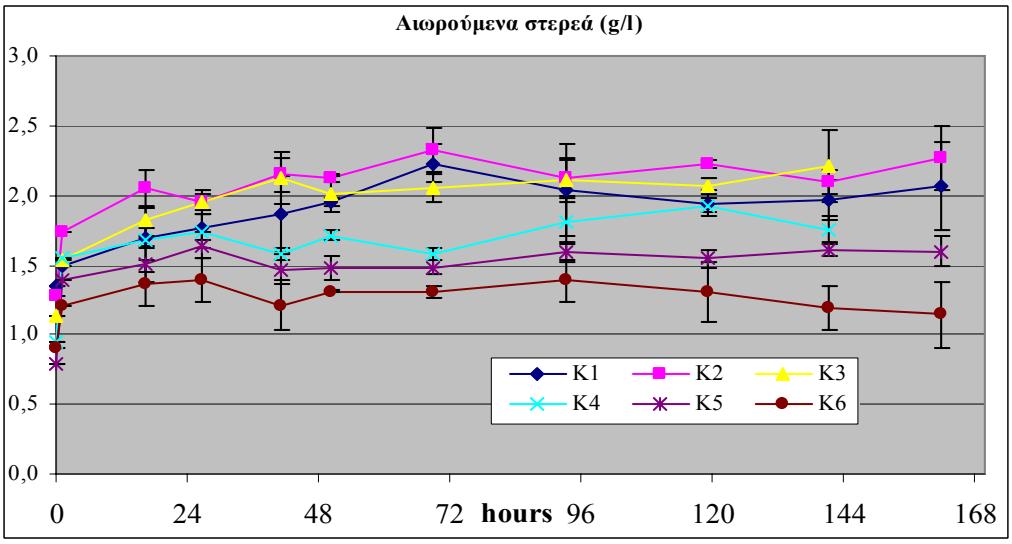
Συγκεκριμένα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα πριν τη διόρθωση του pH στα αρχικά δείγματα παίρνει τιμές από 9,76 dS/m έως 4,82 dS/m για τα δείγματα Σ1-Σ6 αντίστοιχα και τιμές 9,20 dS/m έως 4,55 dS/m για τα δείγματα K1-K6. Αμέσως μετά τη διόρθωση του pH, οι τιμές αυτές μεταβάλλονται σε 10,58 dS/m - 5,33 dS/m και 10,24 dS/m – 4,99 dS/m αντίστοιχα για τα ίδια δείγματα.

Β.1.4. Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)

Τα διαγράμματα 7.31 και 7.32 παρουσιάζουν την πορεία των ολικών αιωρούμενων στερεών στα δείγματα που εξετάστηκαν.



Διάγραμμα 7.31. Ολικά αιωρούμενα στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.



Διάγραμμα 7.32. Ολικά αιωρούμενα στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

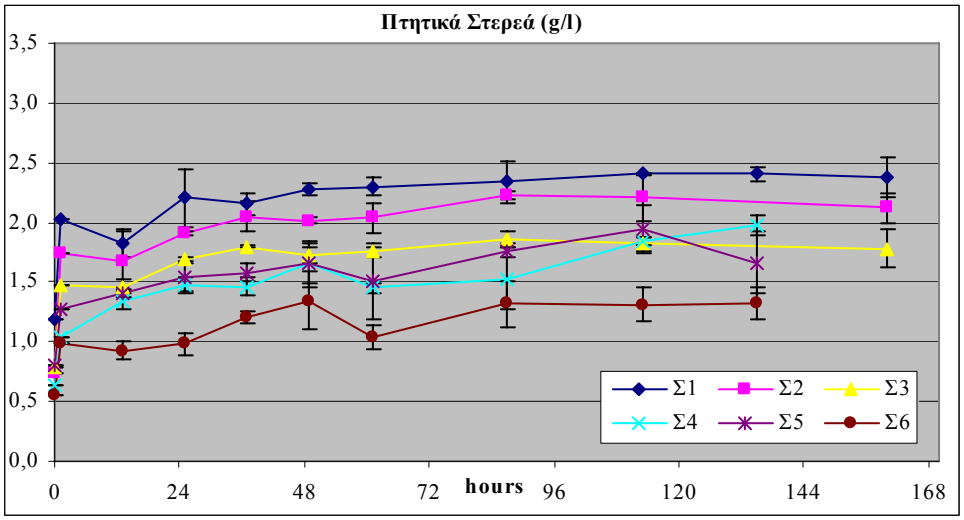
Όπως ήταν αναμενόμενο, τα αιωρούμενα στερεά αυξάνονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους από το μύκητα, καθώς αυξάνεται ο πληθυσμός του. Τα αιωρούμενα στερεά για όλα τα δείγματα, σημειώνουν αύξηση αμέσως μετά τη διόρθωση του pH των αρχικών δειγμάτων και ακολουθούν γενικά αυξητική πορεία καθ' όλη σχεδόν τη διάρκεια των μετρήσεων, εκτός από μικρές διακυμάνσεις που μπορούν να οφείλονται στη δειγματοληψία, εξαρτώμενη και από την αραίωση του δείγματος.

Συγκρίνοντας τις δύο επεξεργασίες (σόδα και καυστικό κάλιο) παρατηρούμε ότι τα δείγματα KOH παρουσιάζουν μικρότερες τιμές αιωρούμενων στερεών μετά την διόρθωση του pH, όπως επίσης και μικρότερη αύξηση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Ειδικά στο

αραιότερο δείγμα (Κ6) η αύξηση είναι ελάχιστη. Τα ευρήματα επιβεβαιώνουν τον μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης του μύκητα στον συγκεκριμένο τύπο αποβλήτων.

Β.1.5. Ολικά Πτητικά Στερεά (TVSS)

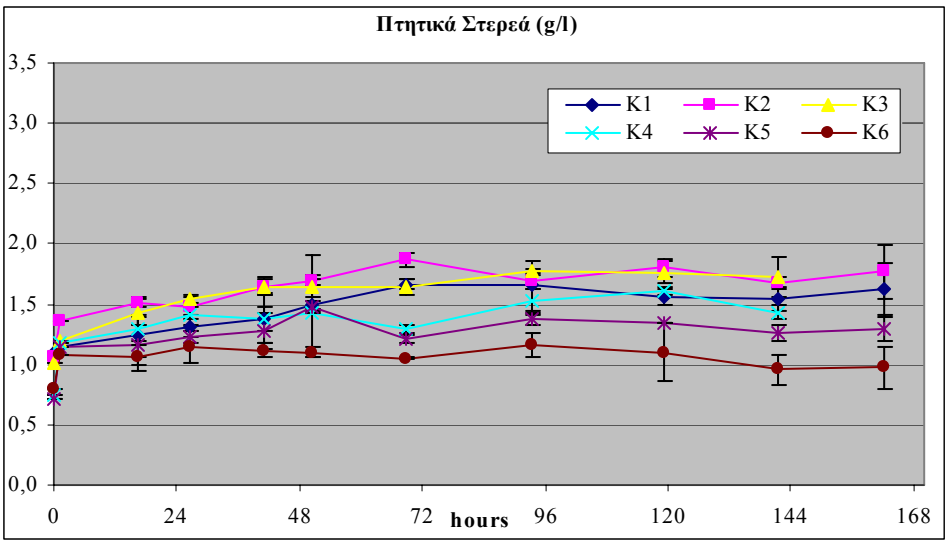
Τα ολικά πτητικά στερεά ανά δείγμα, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.33. και 7.34.



Διάγραμμα 7.33. Ολικά πτητικά στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.

Κατ' αντιστοιχία με τα αιωρούμενα στερεά, τα πτητικά στερεά αυξάνονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους από το μύκητα. Σε γενικές γραμμές, τα πτητικά στερεά για όλα τα δείγματα, ακολουθούν την ίδια πορεία. Όπως και στα αιωρούμενα στερεά, έτσι και τα πτητικά στερεά για όλα τα δείγματα, σημειώνουν αύξηση αμέσως μετά τη διόρθωση του pH των αρχικών δειγμάτων και ακολουθούν αυξητική πορεία καθ' όλη σχεδόν τη διάρκεια των μετρήσεων. Και εδώ τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα των αραιώσεων.

Επιπλέον, και σε αυτήν την παράμετρο οι τιμές στα απόβλητα καυστικού καλίου είναι χαμηλότερες και παρουσιάζουν μικρότερη αύξηση (Σ=0,3-0,9g/l, Κ=0,1-0,5 g/l) επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό ότι ο μύκητας δεν αναπτύσσεται τόσο καλά σε υπόστρωμα με ΚΟΗ.



Διάγραμμα 7.34. Ολικά πτητικά στερεά στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

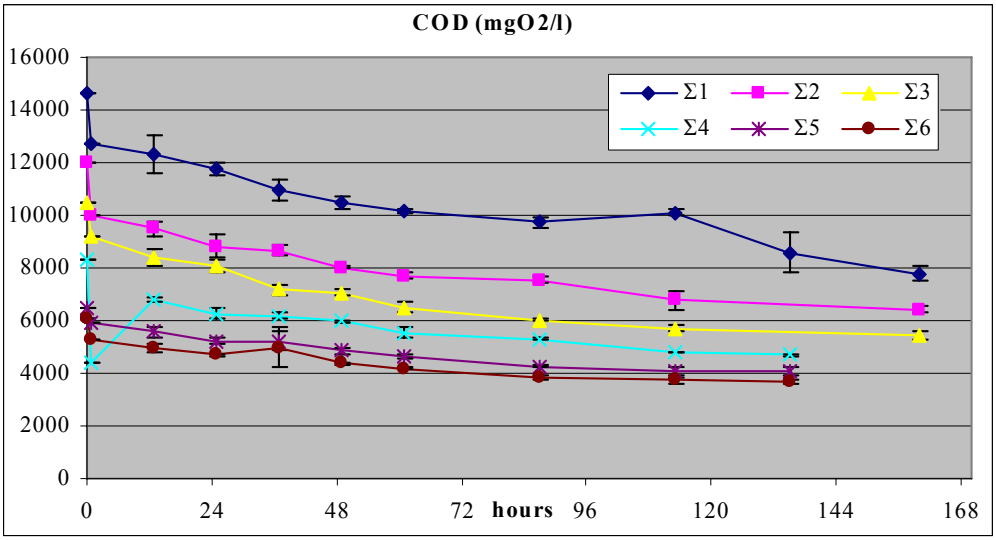
Β.1.6. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο αποτελεί τη σπουδαιότερη παράμετρο για την εκτίμηση της απόδοσης μιας τέτοιας διαδικασίας, καθώς είναι εύκολα μετρήσιμο και αποτελεί σημαντικό στοιχείο ελέγχου, για την παρούσα νομοθεσία απόθεσης των υγρών αποβλήτων ή επεξεργασίας τους σε βιολογικούς καθαρισμούς.

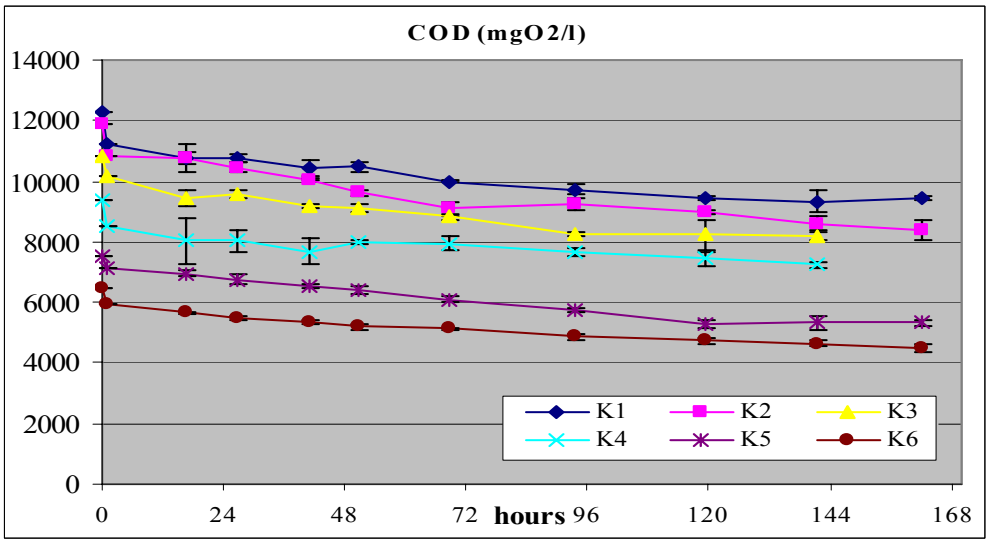
Στα διαγράμματα 7.35 και 7.36 παρακολουθούμε την εξέλιξη του COD στα δείγματα υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν. Σε γενικές γραμμές, το COD (mg O_2/l), ακολουθεί την ίδια ομοιόμορφη πτωτική πορεία για όλα τα δείγματα των μετρήσεων.

Η τιμή του COD των αρχικών δειγμάτων, πριν την οξίνιση των δειγμάτων, κυμαίνεται από 14625 mg O_2/l έως 6060 mg O_2/l για τα δείγματα Σ1-Σ6 και από 12314 mg O_2/l έως 6494 mg O_2/l για τα δείγματα K1-K6. Όπως ήταν αναμενόμενο, το COD είναι υψηλότερο όσο πιο πυκνό είναι το αρχικό δείγμα και μειώνεται με τις αραιώσεις. Αμέσως μετά τη διόρθωση του pH, το COD μειώνεται 1000-1500 μονάδες περίπου και εν συνεχεία ακολουθεί πτωτική τάση μέχρι ο τέλος των μετρήσεων, κάτι το οποίο είναι το προσδοκώμενο για την επίτευξη του σκοπού μας και το αναμενόμενο σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Beltran-Heredia *et al.*, 2000 (a, b), Benitez *et al.*, 2001(a), 2003, Rivas *et al.*, 2003, Kotsou *et al.*, 2004, Kyriacou *et al.*, 2005, Aggelis *et al.*, 2001).

Μόνη εξαίρεση αποτελεί το δείγμα Σ4 που παρουσιάζει αυξημένη μείωση στη διόρθωση του pH και ύστερα αυξάνει, για να αρχίσει την ομαλή πτωτική πορεία του. Αυτό δεν επιδέχεται καμία ιδιαίτερη εξήγηση. Πιθανόν οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα μέτρησης.



Διάγραμμα 7.35. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.

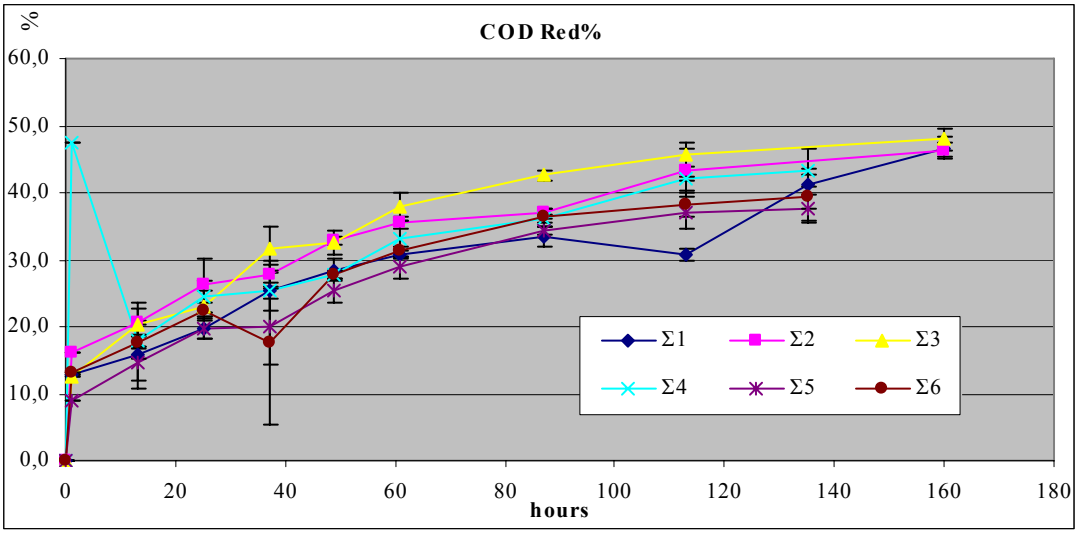


Διάγραμμα 7.36. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

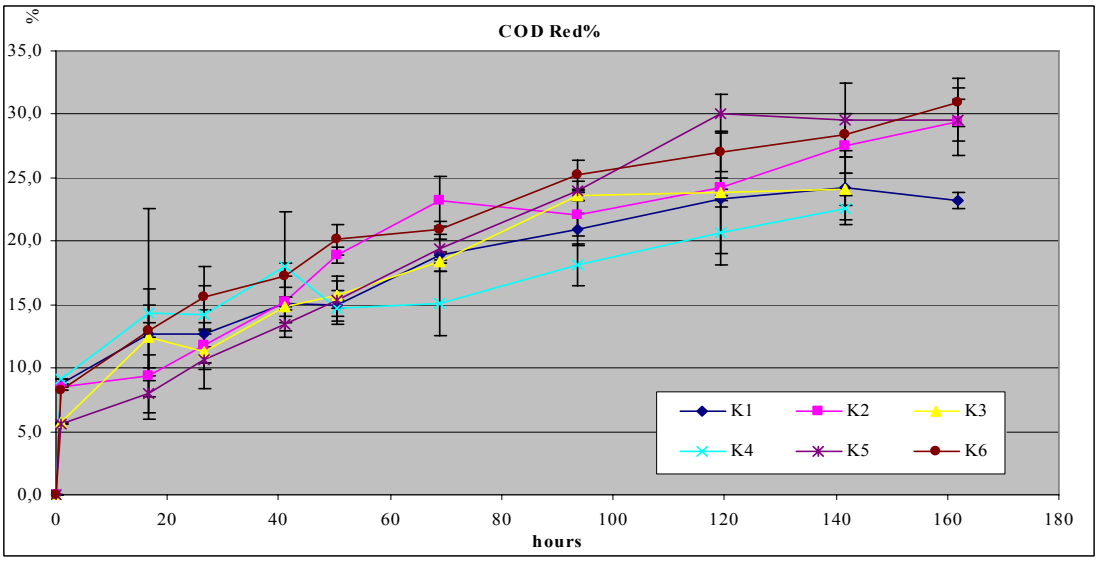
Για να συγκρίνουμε όμως τις διεργασίες απαιτείται να ξέρουμε την μείωση % του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Αυτό υπολογίζεται ως εξής:

$$CODRed\ (\%) = (COD_{αρχ} - COD_{τελ})x100/\ COD_{αρχ}$$

Στα διαγράμματα 7.37 και 7.38 φαίνεται η αντίστοιχη μείωση του COD για τα δείγματά μας.



Διάγραμμα 7.37. Μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.



Διάγραμμα 7.38. Μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

Η μείωση του COD ακολουθεί ανοδική πορεία και αποτελεί την παράμετρο αξιολόγησης της απόδοσης μιας τέτοιας μεθόδου. Παρατηρώντας τα ανωτέρω διαγράμματα βλέπουμε ότι η απόδοση των δειγμάτων του NaOH (Σ1-Σ6) κυμαίνεται από 37,6 έως 47,9% μετά από 6-7

ημέρες επεξεργασίας με τον μύκητα. Τα δείγματα που προέρχονται από την εκπίκρανση με ΚΟΗ παρουσιάζουν σαφώς χαμηλότερες αποδόσεις της τάξης του 22,6 έως 30,9% ανάλογα την αρχική πυκνότητα του δείγματος.

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα οι αποδόσεις δεν είναι οι αναμενόμενες. Οι ερευνητές Benitez *et al.* σε δύο μελέτες τους (2001(a) και 2003) σε αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων μαύρων ελιών, με λάσπη από βιολογικό καθαρισμό, αναφέρουν μείωση οργανικών συστατικών 58-76% και COD περίπου 66% με 7 ημέρες επεξεργασίας. Επιπλέον πολλοί ερευνητές σε δείγματα υγρών αποβλήτων από ελιές Ισπανικού τύπου, με αερόβια επεξεργασία με *A. niger* ή λάσπη βιολογικού καθαρισμού, αναφέρουν ομοίως απόδοση (μείωση COD) από 50 έως 86% με μόλις 3 ημέρες διεργασία (Rivas *et al.*, 2003, Rivas *et al.*, 2000, Kotsou *et al.*, 2004, Kyriacou *et al.*, 2005, Aggelis *et al.,* 2001, Brenes *et al.*, 2000). Μόνο μια μελέτη των Brenes *et al.*, 2004 σε απόβλητα ελιών Ισπανικού τύπου με αρχικό COD=37900 mg O_2/l, όταν ζυμώνονται με είδη λακτοβακίλλων, αναφέρει μικρή μείωση του περιεχομένου COD (20%). Επομένως η επεξεργασία των δειγμάτων του NaOH ήταν σχετικά πιο κοντινά στα χαμηλά όρια των βιβλιογραφικών δεδομένων, ενώ η απόδοση των δειγμάτων από ΚΟΗ είναι εξαιρετικά χαμηλή.

Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις αραιώσεις βλέπουμε ότι στα δείγματα NaOH καλύτερη απόδοση παρουσιάζει η Σ3 (αρχικόCOD=10498mgO_2/l) 47,9% και μικρότερη η Σ5 (αρχικό COD=6509mgO_2/l) 37,6%. Στα δείγματα από ΚΟΗ υψηλότερη απόδοση παρουσιάζει η αραίωση Κ6 (αρχικό COD=6494mgO_2/l) 30,9% και την χαμηλότερη η αραίωση Κ4 (αρχικό COD=9369mgO_2/l) 22,6%.

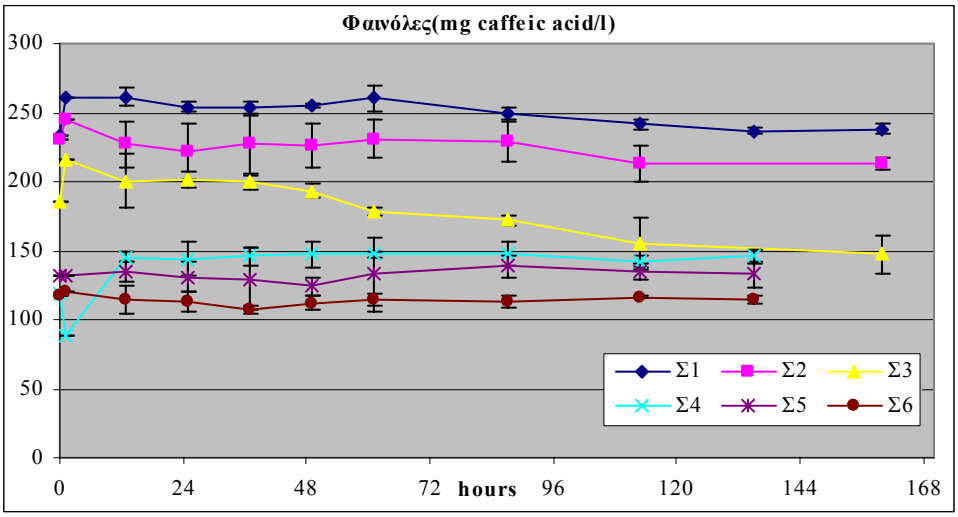
Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η απόδοση τέτοιων συστημάτων συνήθως δεν εξαρτάται από το αρχικό COD, ούτε από την αρχική συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου εμβολίου, αλλά με την παλαιότητα των δειγμάτων (Beltran-Heredia *et al.*, 2000 (a) και Kyriacou *et al.*, 2005),. Όντως αυτό φαίνεται και στα αποτελέσματά μας. Στατιστικά δεν φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση της απόδοσης (CODRed%) με το αρχικό COD, αλλά ούτε και με τα ολικά αιωρούμενα και πτητικά στερεά ($P>0,05$) για καμία από τις δύο επεξεργασίες (NaOH και ΚΟΗ). Βέβαια διαφαίνεται ότι η «καταγωγή» των δειγμάτων μπορεί να επηρεάσει την αερόβια αποικοδόμηση. Τα δείγματα ΚΟΗ παρουσιάζουν σαφώς χαμηλότερες αποδόσεις από τα αντίστοιχα NaOH, αφού και από προηγούμενα αποτελέσματα είδαμε ότι ούτε η ανάπτυξη του μύκητα δεν ήταν η αναμενόμενη.

Συνεπώς, η τελική τιμή του COD των δειγμάτων μας δεν έφτασε στις αποδεκτές οριακές τιμές (<1-1,2g/l) για απόρριψη των βιομηχανικών αποβλήτων σε δίκτυο αποχέτευσης.

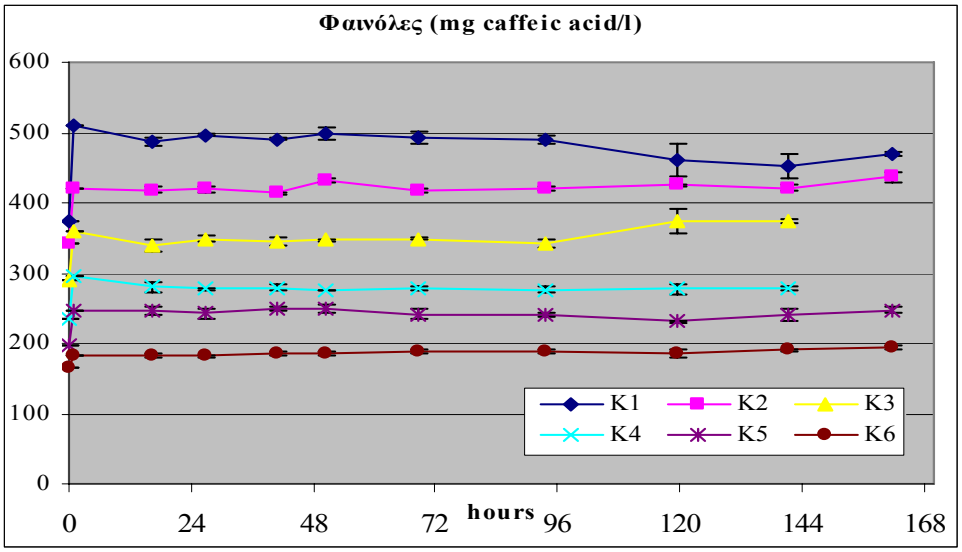
Β.1.7. Υδατοδιαλυτά Φαινολικά Συστατικά

Η οξείδωση των φαινολικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των αποβλήτων, παρουσιάζεται στα διαγράμματα 7.39 και 7.40 Γενικά, δεν υπήρξε ιδιαίτερη μείωση των φαινολών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των αποβλήτων, όπως φαίνεται. Η μείωση των φαινολών σημειώνεται μόνο μεταξύ των αρχικών δειγμάτων και οφείλεται στις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Συγκεκριμένα, οι αρχικές τιμές των φαινολών στα δείγματα πριν τη διόρθωση του pH κυμαίνονται από 233 mg καφεϊκού οξέος/l για το δείγμα Σ1 έως 118 mg καφεϊκού οξέος /l για το δείγμα Σ6 αντίστοιχα, ενώ για τα δείγματα Κ1 – Κ6 οι αρχικές τιμές είναι 373-165 mg καφεϊκού οξέος /l αντίστοιχα. Αμέσως μετά τη διόρθωση του pH παρατηρείται μικρή αύξηση των φαινολικών ενώσεων, που οφείλεται μάλλον στις ενδογενείς αντιδράσεις που γίνονται.



Διάγραμμα 7.39. Περιεχόμενα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.



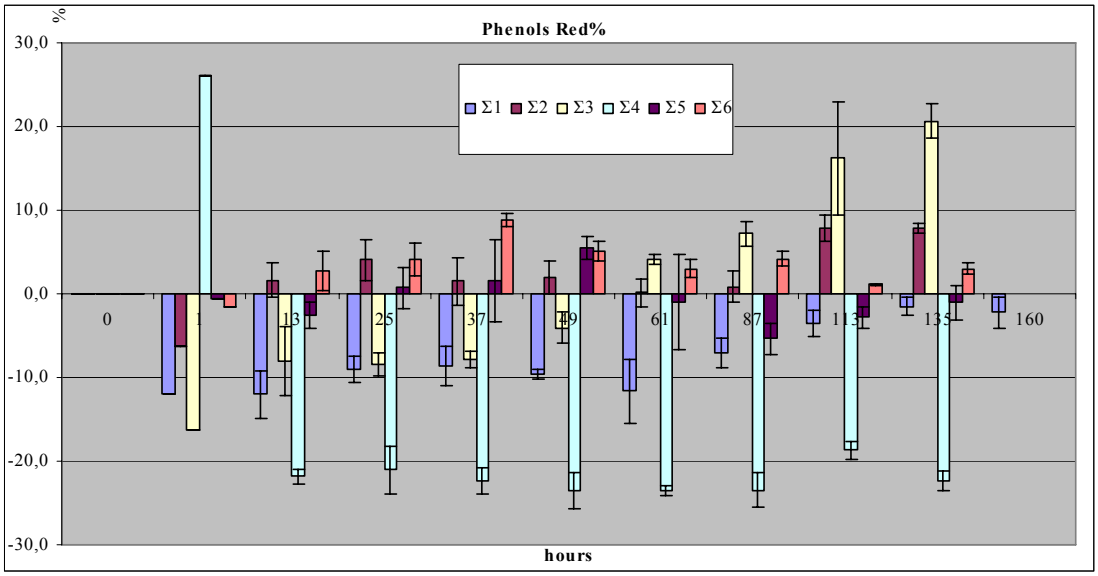
Διάγραμμα 7.40. Περιεχόμενα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά στα απόβλητα εκπίκρανσης με ΚΟΗ.

Η μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών έγινε όμοια με το COD:

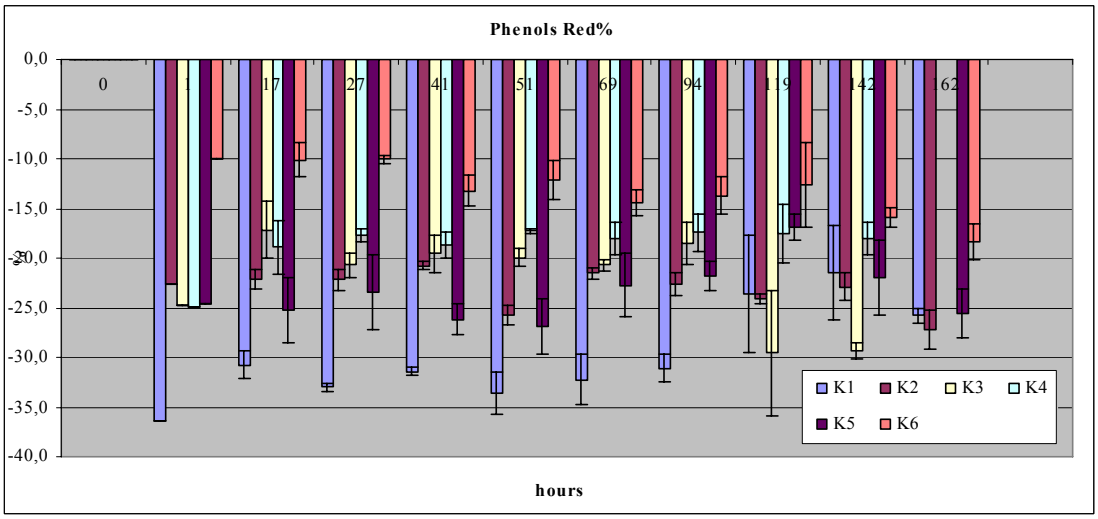
$$\text{PhenolsRed (\%)} = (\text{Phenols}_{\alpha\rho\chi} - \text{Phenols}_{\tau\epsilon\lambda})\text{x}100/\ \text{Phenols}_{\alpha\rho\chi}$$

και φαίνεται στα διαγράμματα 7.41 και 7.42.

Η απόδοση των συστημάτων όσον αφορά της φαινόλες δεν είναι καθόλου αναμενόμενη, καθώς όλοι σχεδόν οι ερευνητές συζητούν για μια μικρή έστω μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών, ενώ τα αποτελέσματά μας δείχνουν ελάχιστη έως καθόλου μείωση. Συγκεκριμένα, αναφέρονται μειώσεις φαινολών 15-50% (Beltran-Heredia *et al.*, 2000 (a, b), Kotsou *et al.*, 2004, Rivas *et al.*, 2000, Aggelis *et al.,* 2001, Brenes *et al.*, 2000). Από τα αποτελέσματα μας η απόδοση για τα δείγματα καυστικού νατρίου είναι λίγο καλύτερη. Μόνο η αραίωση Σ3 παρουσιάζει πτώση στις περιεχόμενες φαινόλες (20,6%) μετά από 6 ημέρες επεξεργασίας, ενώ οι υπόλοιπες έχουν μηδενική μείωση (οι αρνητικές τιμές οφείλονται στην αρχική οξίνιση – μείωση του pH των δειγμάτων). Αντιθέτως στις αραιώσεις του δείγματος του καυστικού καλίου οι αποδόσεις είναι παντού μηδενικές.



Διάγραμμα 7.41. Μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών (Phenols Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH.



Διάγραμμα 7.42. Μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών (Phenols Red%) στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH.

Τα ανωτέρω ευρήματα μπορούν να οφείλονται σε διάφορες αιτίες που δεν έχουν ερευνηθεί ακόμα. Η πιο πιθανή για την συγκεκριμένη περίπτωση είναι η παλαιότητα των δειγμάτων. Τα δείγματα υγρών αποβλήτων συλλέχθηκαν το φθινόπωρο (Οκτώβριο 2005) και καταψύχθηκαν στους -20^{o}C μέχρι την στιγμή της αερόβιας επεξεργασίας τους (Ιούνιο – Σεπτέμβριο 2006). Αυτό συστήνεται ως μέθοδος φύλαξης, αν βέβαια πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις: γρήγορη, συνεχή και σε σταθερή θερμοκρασία κατάψυξης. Στην περίπτωσή μας δεν έγινε απευθείας κατάψυξη των δειγμάτων και κάποια στιγμή (Απρίλιος 2006) χρειάστηκε να

μεταφερθούν σε άλλη κατάψυξη, με αποτέλεσμα να υπάρξει μερική απόψυξη. Αυτά ίσως συντέλεσαν στον σχηματισμό ισχυρών πολυφαινολικών ενώσεων (λόγω θερμοκρασίας) που αποικοδομούνται εξαιρετικά δύσκολα, υπό τέτοιες συνθήκες.

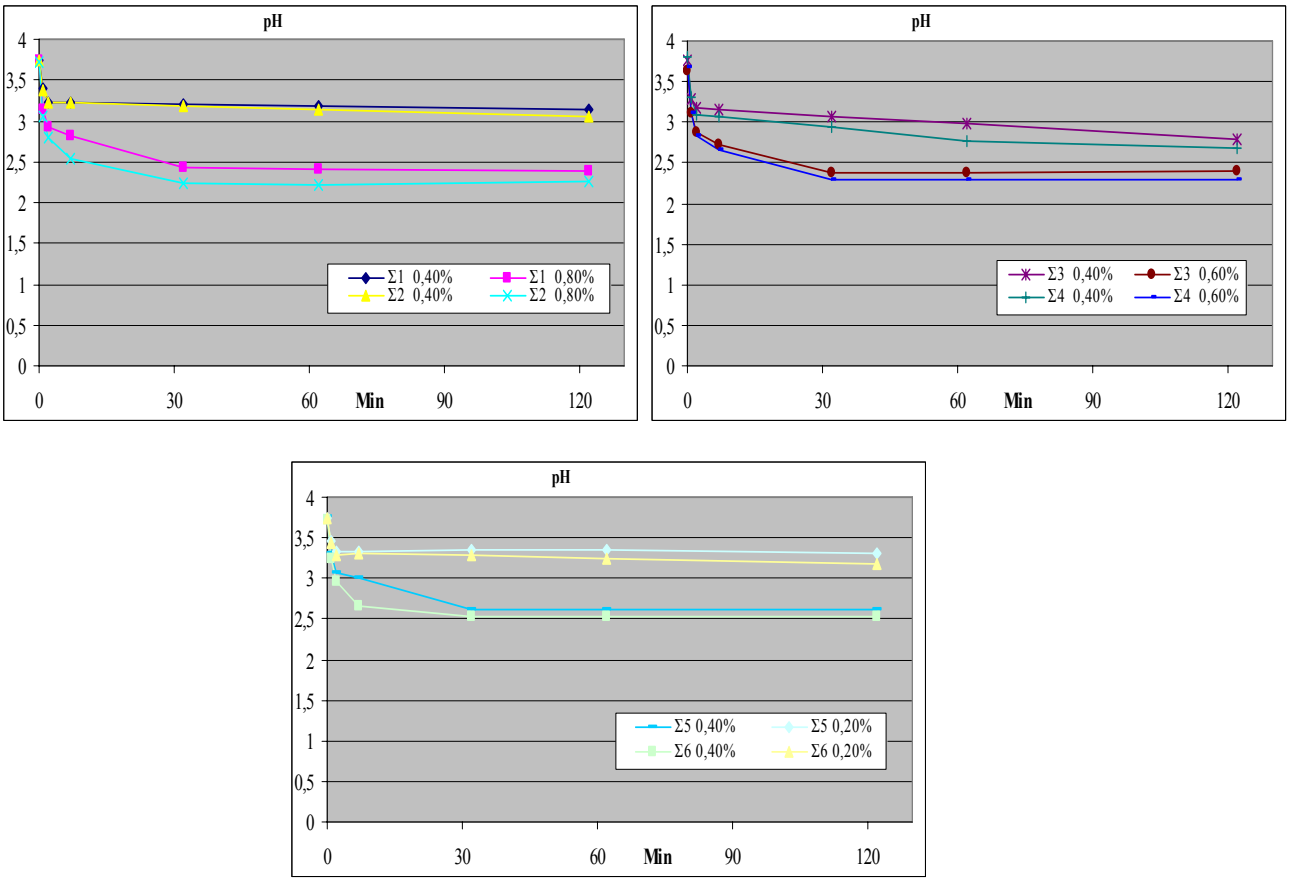
Β.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΜΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ FENTON ΚΑΙ ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ CaO

Η διεργασία Fenton έγινε στις αντίστοιχες αραιώσεις που προέκυψαν από την αερόβια βιολογική αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων ελιών Ισπανικού τύπου που είχαν εκπικρανθεί με NaOH και KOH. Αφορά την χημική αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων με διάλυμα H_2O_2 παρουσία ιόντων Fe^{++}. Έχει ως κύριο σκοπό την αποικοδόμηση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά με τις βιολογικές μεθόδους, για την επίτευξη του επιθυμητού σκοπού, δηλαδή τη μείωση του COD, για να προσεγγίσουν τα όρια που ορίζει η σχετική νομοθεσία.

Β.2.1. Καταμέτρηση του pH

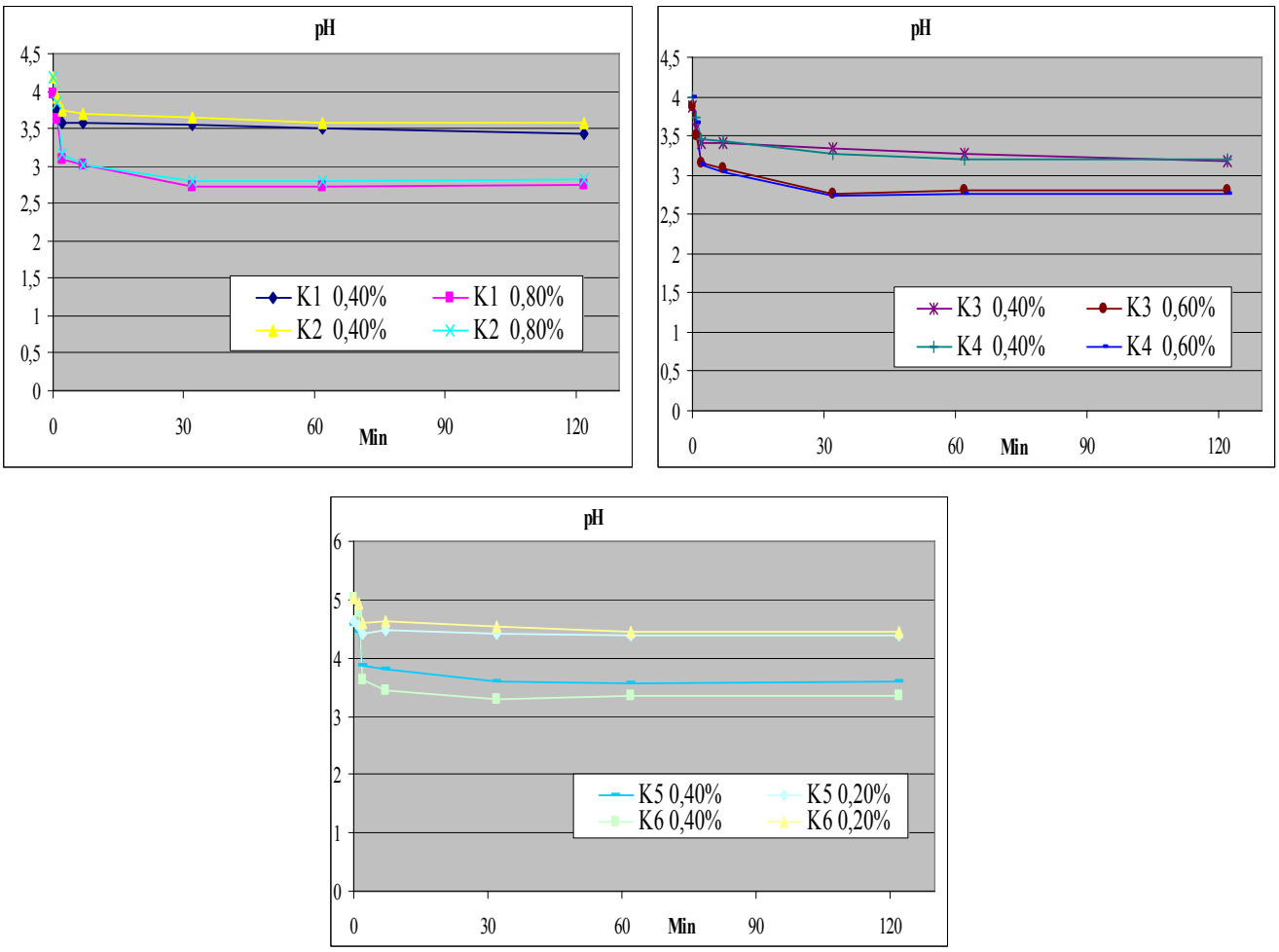
Τα διαγράμματα 7.43 και 7.44 δείχνουν τη μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της διεργασίας Fenton. Παρατηρούμε ότι το αρχικό pH κυμαίνεται από 3,64 έως 3,8 για τα δείγματα Σ1-Σ6 και από 3,88 έως 5,04 για τα δείγματα Κ1-Κ6. Εν συνεχεία έχουμε μια αρχική μείωση περίπου μισή μονάδα προσθέτοντας τα ιόντα Fe στην αρχή και το H_2O_2 μετά. Από εκεί και πέρα η μείωση του pH είναι πολύ αργή.

Σε όλα τα δείγματα το pH μειώνεται περισσότερο όταν χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα H_2O_2, αφού πιθανόν σχηματίζονται περισσότερες ενώσεις με όξινες ιδιότητες από τις αντιδράσεις. Επιπλέον, το τελικό pH των δειγμάτων KOH είναι ελαφρώς αυξημένο σε σχέση με τα αντίστοιχα του NaOH, κάτι που μάλλον οφείλεται και στις αντίστοιχες ελαφρώς αυξημένες αρχικές τιμές. Επομένως, το τελικό pH πιθανόν εξαρτάται από την αρχική αραίωση και την χρησιμοποιούμενη ποσότητα αντιδραστηρίων. Οι τελικές τιμές pH για τα δείγματα NaOH ήταν 2,25-3,31 και των δειγμάτων KOH 2,74-4,45.



Διαγράμματα 7.43. Μεταβολή του pH με την διεργασία Fenton στα απόβλητα εκπίκρανσης με NaOH, με χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων H_2O_2.

Οι ερευνητές Benitez *et al.* (2003), μετά από 8 ώρες επεξεργασίας αναφέρουν ως τελικό pH=2,7-2,8, οι Rivas *et al.* (2003) μετά από 6 ώρες επεξεργασίας ως βέλτιστο pH=2,0-3,5, ενώ οι Kotsou *et al.* (2004) αναφέρουν τελικές τιμές pH=2,0-2,7, εξαρτώμενο από την αρχική συγκέντρωση H_2O_2. Επιπλέον, οι τελευταίοι ερευνητές σημειώνουν ότι η σταθεροποίηση του pH είναι γρηγορότερη σε χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 και εξαρτάται από το αρχικό COD των δειγμάτων, κάτι που ισχύει και στον δικά μας αποτελέσματα, ενώ το τελικό pH δεν φαίνεται να είναι το καλύτερο σε μερικά δείγματα ΚΟΗ (Κ5 0,20% και Κ6 0,20%).



Διαγράμματα 7.44. Μεταβολή του pH με την διεργασία Fenton στα απόβλητα εκπίκρανσης με KOH, με χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων H_2O_2.

Β.2.2. Εναπομείναντα ιόντα Fe^{++}

Κατά τη διεργασία Fenton γινόταν προσδιορισμός των ιόντων Fe^{++}, καθώς αποτελούν στοιχείο ελέγχου της ολοκλήρωσης της διεργασίας (Kotsou *et al.,* 2004). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 7.2.

Από τα αποτελέσματα γίνεται καταφανές ότι όσο μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων χρησιμοποιούμε, τόσο πιο γρήγορη είναι η επανεμφάνιση των ιόντων σιδήρου, άρα και η αντίδραση Fenton ολοκληρώνεται πιο γρήγορα.

Πίνακας 7.2. Χρόνος εμφάνισης ιόντων Fe^{++}, ανά δείγμα

Δείγμα		Χρόνος εμφάνισης ιόντων Fe^{++}/ συγκέντρωση Fe^{++}	Δείγμα		Χρόνος εμφάνισης ιόντων Fe^{++}/ συγκέντρωση Fe^{++}
Σ1	**0,4%**	-	**Κ1**	**0,4%**	120min (3ppm)
	0,8%	5min (3ppm)		**0,8%**	30min (500ppm)
Σ2	**0,4%**	-	**Κ2**	**0,4%**	120min (50ppm)
	0,8%	5min (500ppm)		**0,8%**	5min (3ppm)
Σ3	**0,4%**	120min (100ppm)	**Κ3**	**0,4%**	120min (10ppm)
	0,6%	30min (500ppm)		**0,6%**	30min (250ppm)
Σ4	**0,4%**	60min (3ppm)	**Κ4**	**0,4%**	60min (50ppm)
	0,6%	5min (3ppm)		**0,6%**	30min (500ppm)
Σ5	**0,4%**	30min (25ppm)	**Κ5**	**0,4%**	60min (250ppm)
	0,2%	-		**0,2%**	-
Σ6	**0,4%**	5min (20ppm)	**Κ6**	**0,4%**	30min (500ppm)
	0,2%	-		**0,2%**	120min (10ppm)

Β.2.3. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

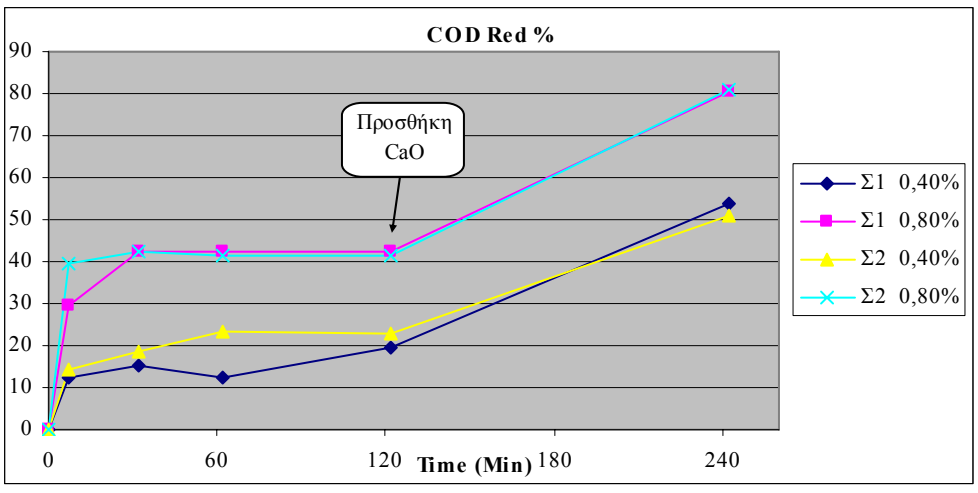
Η απόδοση σε σχέση με το CODred (%) κατά την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO φαίνεται στα διαγράμματα 7.45-7.47 για τα δείγματα του NaOH και στα διαγράμματα 7.48-7.50 για τα δείγματα ΚΟΗ. Μετά από 2 ώρες επεξεργασίας με H_2O_2 παρουσία ιόντων Fe^{++}, έγινε

η αύξηση του pH με διάλυμα CaO 10% και ακολούθησε καθίζηση σε κώνους για 24 ώρες. Οι τιμές COD και φαινολών αφορούν μόνο τις δύο πρώτες ώρες καθίζησης, καθώς μετά σταθεροποιούνται.

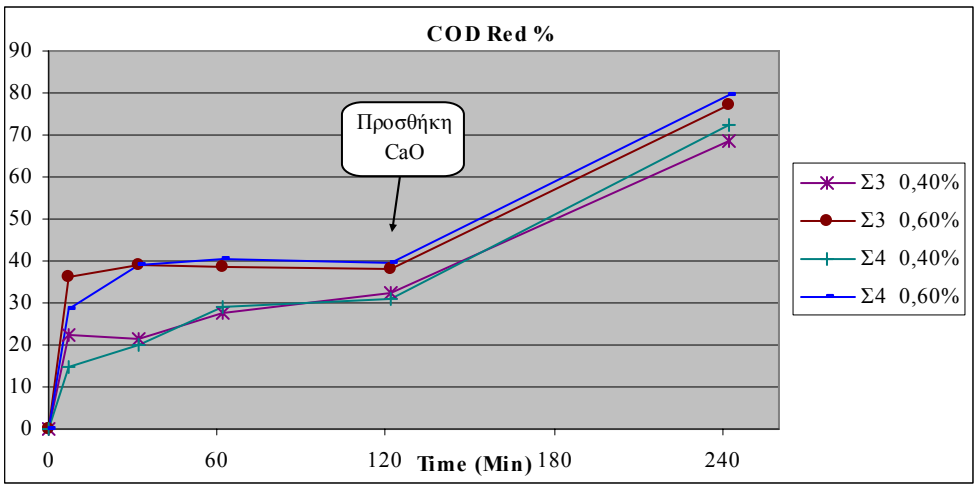
Παρατηρώντας τα αντίστοιχα διαγράμματα μπορούμε να πούμε ότι αρχικά έχουμε μια έντονη μείωση του COD στα δείγματά μας (τα πρώτα 30min) και εν συνεχεία σταθεροποιούνται μέχρι την προσθήκη του CaO. Από εκεί και πέρα η μείωση και συνεπαγόμενη αύξηση της απόδοσης είναι έντονη. Επιπλέον παρατηρούμε ότι οι αποδόσεις είναι αυξημένες στα δείγματα που έχουν χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων. Αυτό είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία (Benitez *et al.*, 2001 (a), 2003, Rivas *et al.*, 2003, Kotsou *et al.*, 2004).

Κατά τη διεργασία Fenton τελικά η μείωση του COD για τα δείγματα NaOH κυμάνθηκε από 13,9% έως 42,6%, ενώ για τα δείγματα KOH ήταν αντίστοιχα 14,4% έως 33,7%, χωρίς γραμμική συσχέτιση με το αρχικό COD ($P>0,05$). Επομένως τα υγρά απόβλητα από μέσο εκπίκρανσης KOH παρουσιάζουν μικρότερες σχετικά αποδόσεις από τα αντίστοιχα του κλασσικού τρόπου με NaOH. Η βιβλιογραφία αναφέρει μείωση του COD από 12% έως 72% (Benitez *et al.*, 2001 (a), 2003, Rivas *et al.*, 2003, Kotsou *et al.*, 2004).

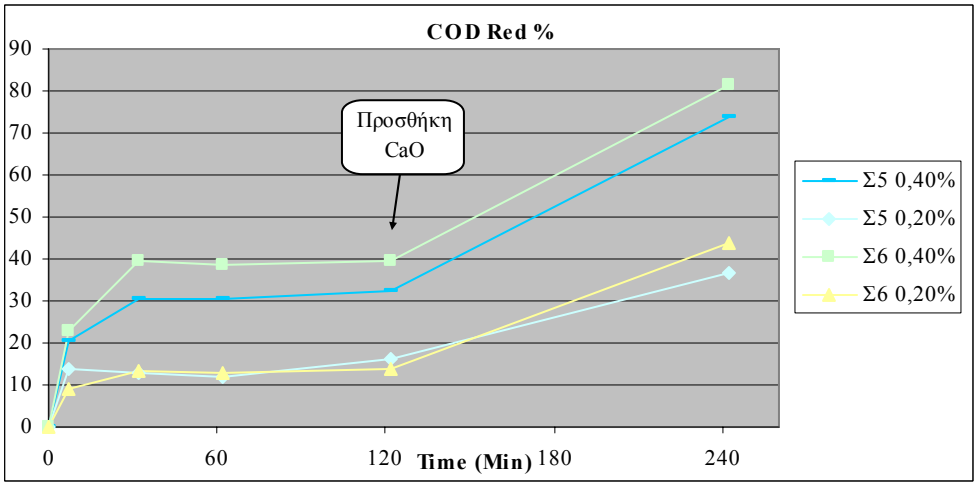
Μετά την προσθήκη του διαλύματος CaO παρατηρούμε μια έντονη επιπλέον μείωση του περιεχομένου COD από 24,4% έως 69% για τα δείγματα Σ1-Σ6 και 27,1% έως 63,1% για τα δείγματα K1-K6. Και εδώ παρατηρούμε μια πολύ μικρή υστέρηση στην απόδοση των δειγμάτων KOH, σχεδόν αμελητέα. Τα αποτελέσματά μας είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία που αναφέρει μείωση του COD κατά 60% περίπου στην καθίζηση (Kotsou *et al.*, 2004).



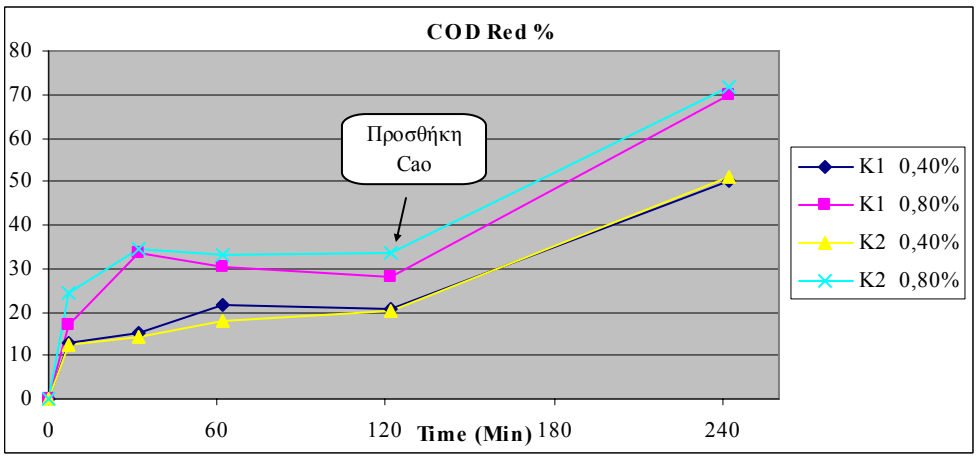
Διάγραμμα 7.45. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ1, Σ2.



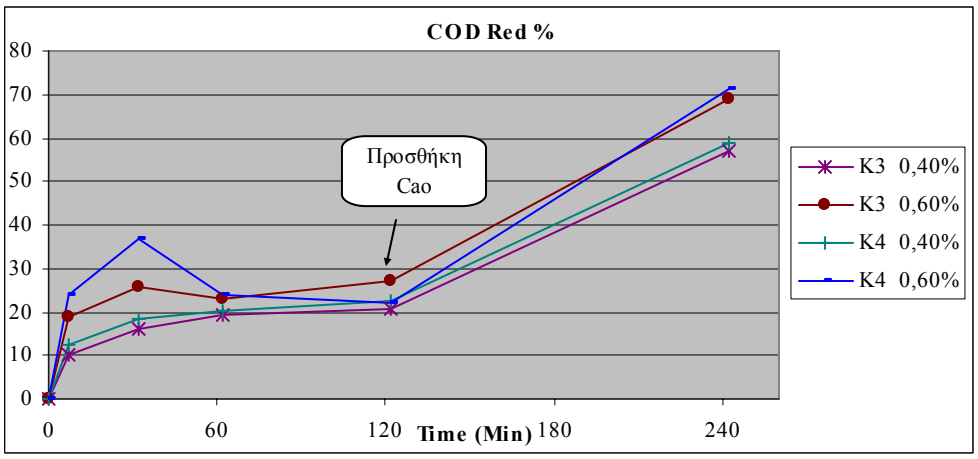
Διάγραμμα 7.46. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ3, Σ4.



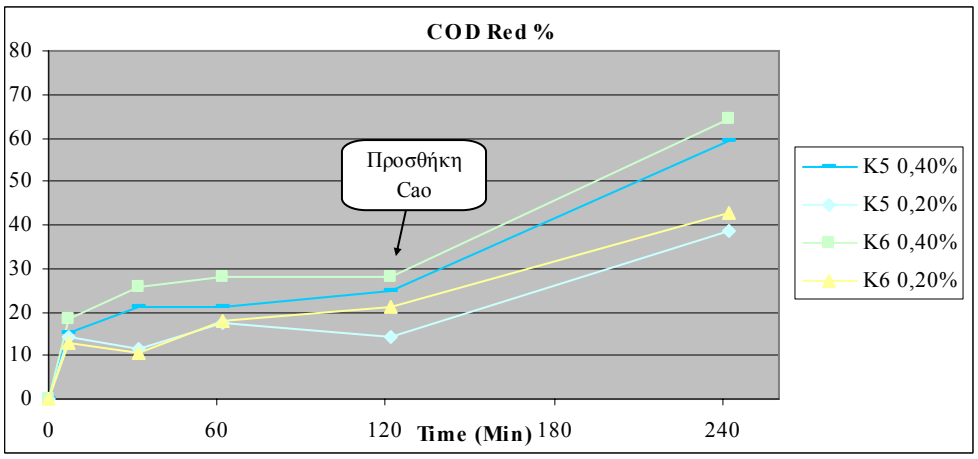
Διάγραμμα 7.47. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ5, Σ6.



Διάγραμμα 7.48. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις K1, K2.



Διάγραμμα 7.49. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις K3, K4.



Διάγραμμα 7.50. Μεταβολή του CODred με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις K5, K6.

Β.2.4. Υδατοδιαλυτά Φαινολικά Συστατικά

Το ποσοστό μείωσης των περιεχομένων φαινολικών συστατικών φαίνεται στα διαγράμματα 7.51-7.53 για τα δείγματα Σ1-Σ6 και στα διαγράμματα 7.54.-7.56. για τα δείγματα K1-K6.

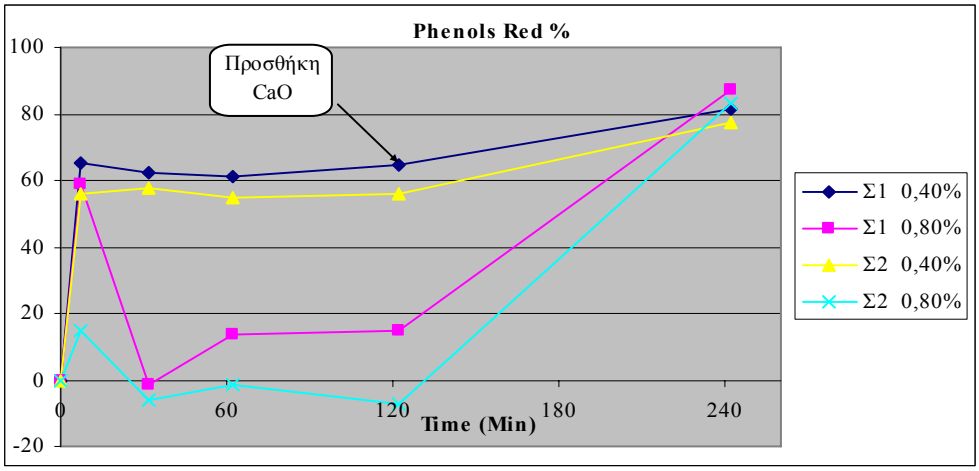
Από την πορεία των γραφημάτων βλέπουμε ότι μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών γίνεται σχεδόν αμέσως, μέσα στα πρώτα 5min από την προσθήκη του H_2O_2, και μετά θεωρούμε ότι σταθεροποιείται. Οι μεταβολές που σημειώνονται μετά τα 5min δεν θεωρούνται πραγματικές, αν έχουμε παράλληλη εμφάνιση ιόντων σιδήρου. Διότι, μετά από σειρά δοκιμών βρέθηκε ότι η παρουσία Fe^{++} στα δείγματά μας επηρεάζει την αντίδραση Folin-Ciocalteau που γίνεται ο προσδιορισμός των ολικών φαινολών, με αποτέλεσμα την ανάγνωση

λάθος αποτελεσμάτων. Οπότε θεωρούμε ως τελική τιμή των φαινολών, την τιμή τους στα 5min. Από τις συγκεκριμένες τιμές έγινε και ο σχετικός υπολογισμός για την μείωση των φαινολών στην καθίζηση με CaO.

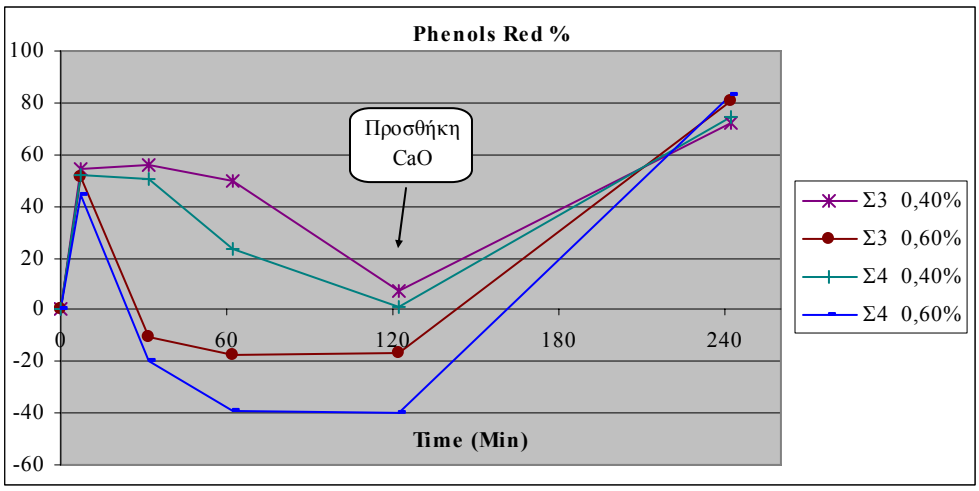
Συγκρίνοντας την μείωση των φαινολών και του COD παρατηρούμε ότι αφού οι φαινόλες αποικοδομούνται σχεδόν αμέσως (κύριος στόχος της διεργασίας Fenton), η μείωση του υπόλοιπου COD (αποικοδόμηση άλλων ουσιών) γίνεται μετά. Αυτό σημειώνεται και στη σχετική βιβλιογραφία (Kotsou *et al.*, 2004).

Οι μειώσεις των φαινολών στα δείγματα Σ1-Σ6, κατά τη διεργασία Fenton, κυμάνθηκαν από 14,9% έως 65,5% και για τα δείγματα Κ1-Κ6 από 56,2% έως 67,8%. Η τιμή 14,9% αφορά το δείγμα Σ2 0,80%, όπου ήδη από τη χρονική στιγμή των 5min εντοπίστηκε και υψηλή συγκέντρωση μη χρησιμοποιούμενων ιόντων σιδήρου. Οπότε θεωρείται λαθεμένη και θεωρούμε ως χαμηλότερη μετρηθείσα απόδοση αυτή του δείγματος Σ4 0,60% που είναι 44,7%. Γενικά η απόδοση στις περιεχόμενες φαινόλες προσέγγισε οριακά τις αναφερόμενες τιμές της βιβλιογραφίας που είναι 64-91% (Kotsou *et al.*, 2004, Rivas *et al.*, 2003).

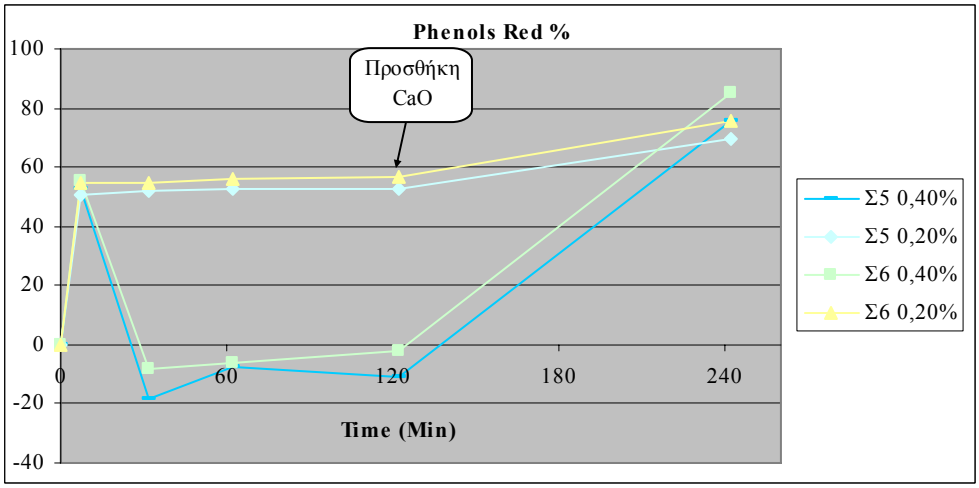
Κατά την καθίζηση οι αποδόσεις στη μείωση των ολικών φαινολών ήταν αντίστοιχα 38-80,4% για τα δείγματα Σ1-Σ6 και 23,9-63,8% για τα δείγματα Κ1-Κ2. Η σχετική βιβλιογραφία αναφέρει μείωση των ολικών φαινολών σε αντίστοιχη πειραματική μεθοδολογία περίπου 67-76% (Kotsou *et al.*, 2004), οπότε τα αποτελέσματά μας είναι κοντινά. Και εδώ τα δείγματα ΚΟΗ υστερούν λίγο στην απόδοση.



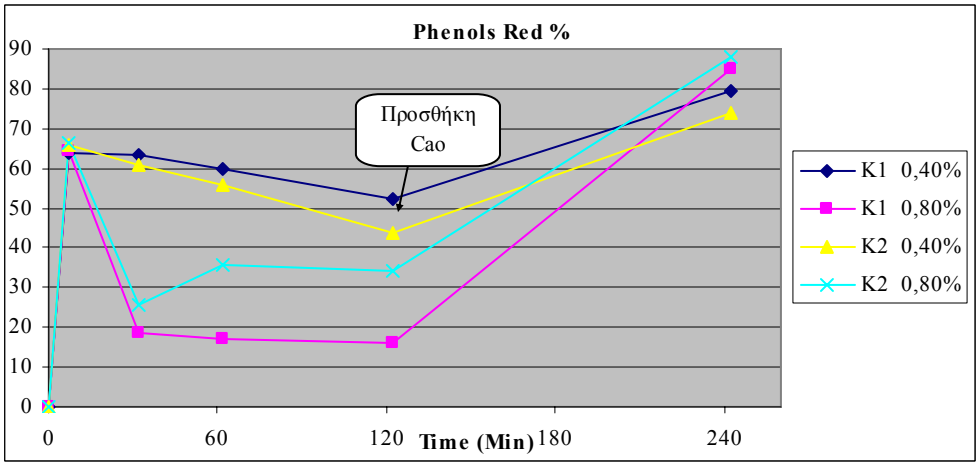
Διάγραμμα 7.51. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ1, Σ2.



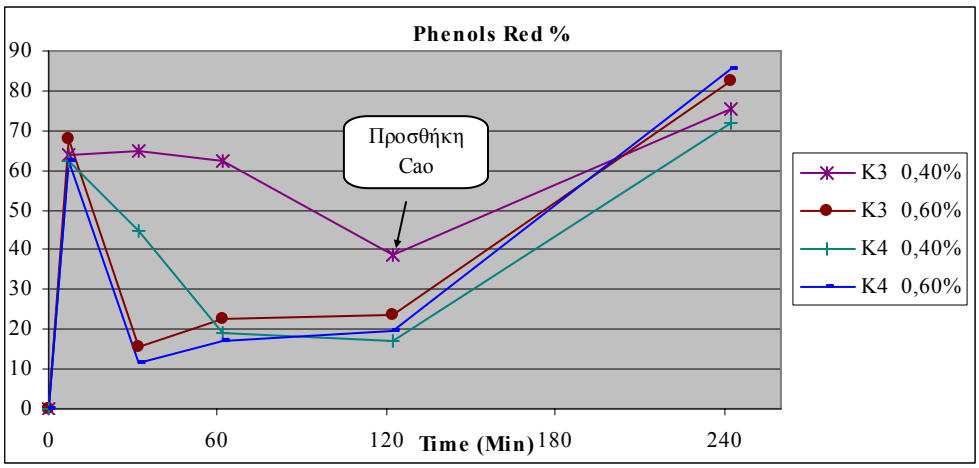
Διάγραμμα 7.52. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ3, Σ4.



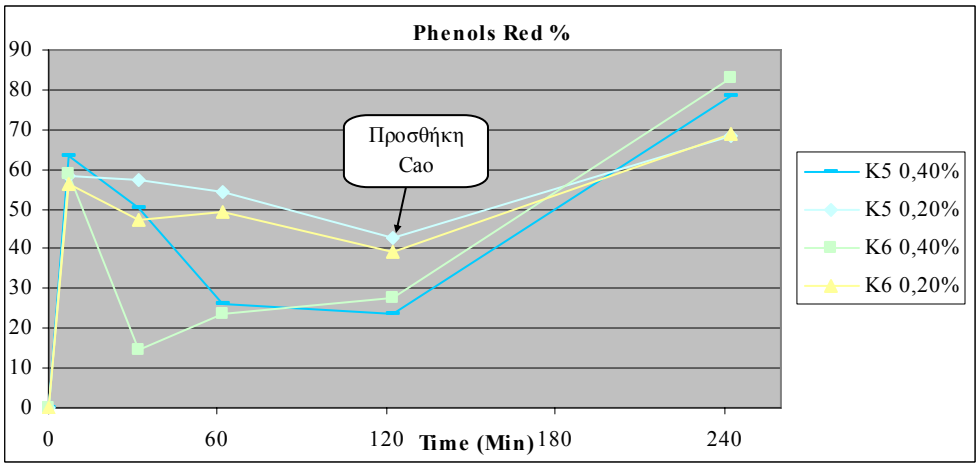
Διάγραμμα 7.53. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Σ5, Σ6.



Διάγραμμα 7.54. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις K1, K2.



Διάγραμμα 7.55. Μεταβολή της μείωσης των φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ3, Κ4.

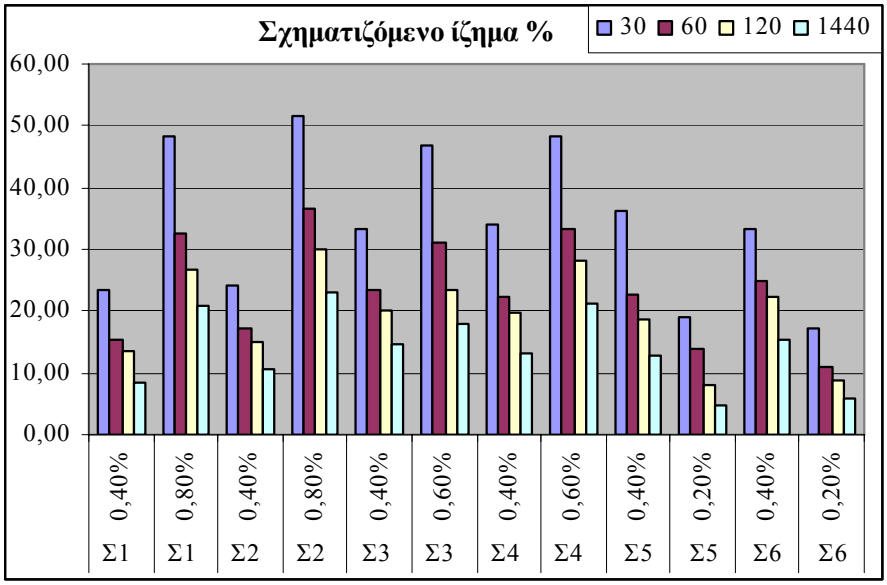


Διάγραμμα 7.56. Μεταβολή της μείωσης φαινολικών συστατικών (PhenRed) με την διεργασία Fenton και την καθίζηση με CaO στις αραιώσεις Κ5, Κ6.

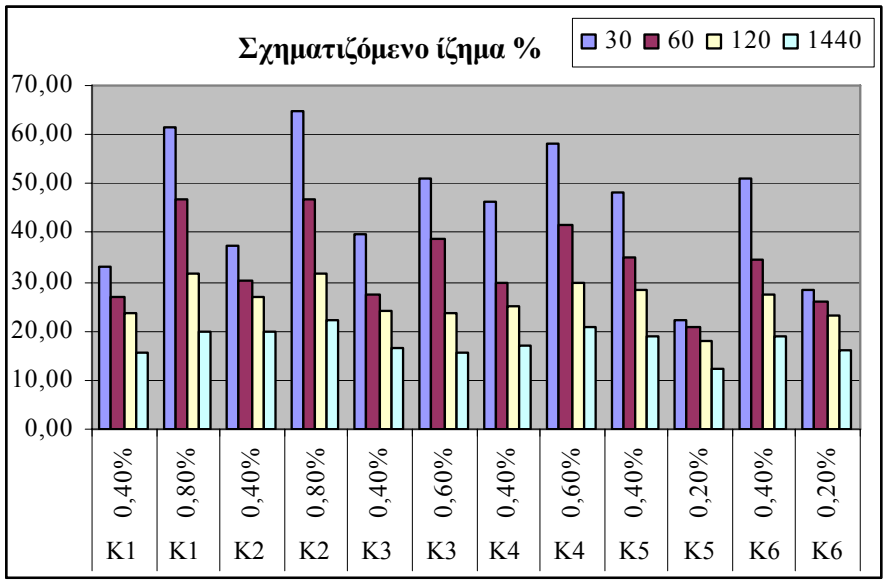
Β.2.5. Σχηματιζόμενο ίζημα στην καθίζηση με διάλυμα CaO

Τα ποσοστά του σχηματιζόμενου ιζήματος φαίνονται στα διαγράμματα 7.57 και 7.58, αντίστοιχα για τα δείγματα Σ1-Σ6 και Κ1-Κ6.

Τα ποσοστά καθίζησης ακολουθούν πτωτική πορεία κατά την διάρκεια του χρόνου, καθώς το ίζημα συμπυκνώνεται λόγω βαρύτητας. Τελικά το σχηματιζόμενο ίζημα κυμάνθηκε από 4,8% έως 23% για τα δείγματα NaOH και 12,5% έως 22,3% για τα δείγματα KOH. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η χρησιμοποίηση μεγαλύτερων αρχικών συγκεντρώσεων αντιδραστηρίων για την διεργασία Fenton δημιουργεί περισσότερο ίζημα με το διάλυμα του CaO, ενώ το ποσοστό της τελικής καθίζησης δεν σχετίζεται με το τελικό COD από τη διεργασία Fenton.



Διάγραμμα 7.57. Ποσοστό σχηματιζόμενου ιζήματος μετά την προσθήκη διαλύματος CaO στις αραιώσεις Σ1-Σ6.



Διάγραμμα 7.58. Ποσοστό σχηματιζόμενου ιζήματος μετά την προσθήκη διαλύματος CaO στις αραιώσεις K1-K6.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Μέσα από τα αποτελέσματα τα δείγματα χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες: 1^{η}) χωρίς εκπίκρανση, οξινισμένα με ή χωρίς εμβόλιο, 2^{η}) χωρίς εκπίκρανση, μη οξινισμένα με ή χωρίς εμβόλιο και 3^{η}) συμβατικά με προεργασία εκπίκρανσης.
- Το τελικό pH των οικολογικών δειγμάτων ήταν μικρότερο του 4 και η παραγόμενη ελεύθερη οξύτητα ξεπέρασε το 0,4%. Επομένως η ζύμωση παρήγαγε ένα τελικό προϊόν ικανό να συντηρηθεί χωρίς περαιτέρω διαδικασία.
- Για τα συμβατικά δείγματα το τελικό pH ήταν περίπου ή και μεγαλύτερο της τιμής 4 και η ελεύθερη οξύτητα μικρότερη του 0,4%, άρα το τελικό προϊόν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία για να συντηρηθεί επαρκώς μέχρι τη στιγμή της κατανάλωσης.
- Στα συμβατικά δείγματα η μη καλή ζύμωση μάλλον οφείλεται στα λίγα αρχικά σάκχαρα που περιείχαν και σε μη κατάλληλους χειρισμούς που πιθανόν έγιναν.
- Τα οικολογικά δείγματα περιείχαν τελικά μεγαλύτερη ποσότητα ολικών φαινολών. Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς οι πολυφαινόλες είναι σημαντικές αντιοξειδωτικές ουσίες για τον άνθρωπο.
- Ο εμβολιασμός της άλμης δεν βοήθησε ιδιαίτερα την εξέλιξη των φυσικοχημικών παραμέτρων, ενώ επηρέασε την εξέλιξη των μικροβιακών πληθυσμών που μετρήθηκαν.
- Καλύτερη ζύμωση από τη μικροβιολογική πλευρά είχαμε στα μη οξινισμένα δείγματα. Στα οξινισμένα δείγματα η ζύμωση ήταν μέτρια, ενώ στα συμβατικά δείγματα η ζύμωση έγινε κυρίως με ζύμες, άρα ήταν μη αποδεκτή.
- Η οξυγαλακτική ζύμωση μπορεί να αναστέλλει την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών (εντεροβακτήρια) και να δημιουργήσει ένα τελικό προϊόν ασφαλές για ανθρώπινη κατανάλωση.
- Η ανάπτυξη των ζυμών μάλλον δρα ανταγωνιστικά στην ανάπτυξη των λακτοβακίλλων, κάτι που δεν αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία.
- Ο εμβολιασμός της άλμης με στέλεχος γαλακτικών βακτηρίων δεν βοήθησε σημαντικά την εξέλιξη της ζύμωσης. Αντιθέτως, ο επηρεασμός ήταν εντονότερος (αρνητικά) όταν υπήρχε οξινισμός της άλμης.
- Στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με στέλεχος *Aspergillus niger*, η συνεχής ανακίνηση των δειγμάτων είναι σημαντική, καθώς οποιαδήποτε καθυστέρηση μπορεί να μειώσει τις τελικές αποδόσεις, λόγω ανάπτυξης αναερόβιων συνθηκών.

- Τα δείγματα των υγρών αποβλήτων χρειάστηκαν περίπου 6-7 ημέρες αερόβια επεξεργασία με τον μύκητα, σημαντικά μεγαλύτερο διάστημα από το αναφερόμενο στη βιβλιογραφία.
- Τα απόβλητα του καυστικού καλίου αποικοδομούνται λιγότερο ικανοποιητικά από τον συγκεκριμένο μύκητα.
- Καλύτερη ανάπτυξη του μύκητα παρατηρείται στα πιο πυκνά δείγματα.
- Η μείωση του COD από τη δραστηριότητα του μύκητα δεν φαίνεται να σχετίζεται με το αρχικό COD, αλλά ούτε και με τα ολικά αιωρούμενα στερεά και πτητικά στερεά.
- Με την αερόβια επεξεργασία δεν επετεύχθη ικανοποιητική μείωση των περιεχομένων φαινολικών συστατικών, ιδίως στα δείγματα του καυστικού καλίου.
- Τα απόβλητα καυστικού καλίου παρουσίασαν χαμηλές αποδόσεις στη μείωση του περιεχομένου COD.
- Η απόδοση της αερόβιας επεξεργασίας επηρεάζεται από την παλαιότητα των δειγμάτων, διότι πιθανόν να σχηματίζονται, λόγω θερμότητας και φωτός, ενώσεις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες.
- Η αερόβια επεξεργασία των δειγμάτων δεν επέφερε ικανοποιητική μείωση του COD, ώστε να είναι σύμφωνα με την νομοθεσία για απόρριψη σε αποχετευτικό δίκτυο ή σε βιομηχανικό βιολογικό καθαρισμό.
- Στη διεργασία Fenton οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξη της, το χρόνο που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί και την απόδοση.
- Στον πίνακα 8.1 φαίνονται οι μειώσεις σε COD και ολικές φαινόλες που επετεύχθησαν σε όλα τα στάδια αποικοδόμησης των αποβλήτων.
- Τελικά ακόμα και μετά τη διεργασία Fenton και την καθίζηση με διάλυμα CaO τα δείγματα των υγρών αποβλήτων περιείχαν ποσότητα COD και ολικών φαινολών που δεν τους επέτρεπαν την απόρριψή τους σε αποχετευτικό δίκτυο. Μόνο ένα δείγμα (Σ6 0,6%) τελικά είχε COD<1000mgO_2/l, που αποτελεί το όριο της νομοθεσίας. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο σχετικά υψηλό COD που είχαν μετά από την αερόβια αποικοδόμηση με τον μύκητα.

Πίνακας 8.1. Τελικές μειώσεις σε COD και ολικές φαινόλες των αποβλήτων καυστικού νατρίου και καλίου, κατά την αερόβια και χημική αποικοδόμηση τους.

	Τύπος αποβλήτων	**COD Red.**	**Phenols Red.**
Αερόβια αποικοδόμηση με *A. niger*	**NaOH**	40%	10%
	KOH	25%	-
Διεργασία Fenton	**NaOH**	30%	55%
	KOH	24%	60%
Καθίζηση με διάλυμα CaO	**NaOH**	45%	60%
	KOH	45%	45%

- Γενικά τα απόβλητα του καυστικού νατρίου έδωσαν καλύτερες αποδόσεις από τα αντίστοιχα του καυστικού καλίου.
- Συνεπώς, η αερόβια αποικοδόμηση με μύκητα των υγρών αποβλήτων των ελιών Ισπανικού τύπου δεν αποτελεί εύκολη υπόθεση, καθώς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που μπορούν να περιορίσουν σημαντικά την τελική απόδοση. Πολλές φορές είναι αναγκαία και περαιτέρω χημική αποικοδόμηση, που και αυτή όμως επειδή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μπορεί να μην έχει πλήρως το επιθυμητό αποτέλεσμα.
- Συνεπώς, η απόρριψη των υγρών αποβλήτων από την επεξεργασία των ελιών δεν είναι εύκολη υπόθεση και πρέπει να αντιμετωπιστεί με ιδιαίτερη σοβαρότητα από τις αντίστοιχες βιομηχανικές μονάδες. Η επεξεργασία τους δεν μπορεί να ακολουθεί στάνταρ κανόνες και πρέπει να γίνονται κατάλληλες δοκιμές για κάθε βιομηχανική μονάδα.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία:

- Αναγνωστοπούλου Α. και Α. Ταλέλλη (1997), Εργαστηριακές ασκήσεις στον ποιοτικό έλεγχο φρούτων λαχανικών, ΤΕΙ Αθήνας, ΣΤΕΤΡΟΔ, Αθήνα.
- Fooks R. (2000), Το Βιβλίο της ελιάς. Εκδ. Ψύχαλου, Αθήνα.
- Ηρειώτου Ε. και Β. Σπηλιώτης (1998), *Σημειώσεις Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ζυμούμενων Τροφίμων*, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΣΤΕΤΡΟΔ ΤΕΙ Αθήνας, Αθήνα.
- ICAP Α.Ε. (2003), *Κλαδική έκθεση για το Ελαιόλαδο – Πυρηνέλαιο και τις Επιτραπέζιες Ελιές*, Μέρος Β' Ελιές, Αθήνα.
- Λάζος Ε.Σ., 1997, *Μόλυνση περιβάλλοντος και αξιοποίηση υποπροϊόντων βιομηχανιών τροφίμων*, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΣΤΕΤΡΟΔ ΤΕΙ Αθήνας, Αθήνα.
- Μέργος Γ. και Κ. Παπαγεωργίου (1997), *Εξελίξεις και προοπτικές του αγροτικού τομέα. Μια κριτική παρουσίαση όλων των παραγωγικών κλάδων*, Εκδ. Σταμούλης, Αθήνα.
- Μπαλατσούρας Γ. Δ. (1995), *Σύγχρονη ελαιοκομία (το ελαιόδενδρο- το ελαιόλαδο- η επιτραπέζια ελιά), Τόμος 1^{ος} , Το ελαιόδενδρο*, Β' Έκδοση, Εκδ. Πελεκάνος, Αθήνα
- Μπαλατσούρας Γ. Δ. (1995) *Η επιτραπέζια ελιά (ποικιλίες- χημική σύσταση- εμπορικοί τύποι- ποιοτικά χαρακτηριστικά- συσκευασία- εμπορία)*, Β' Έκδοση, Αθήνα
- Περιφέρεια Θεσσαλίας, Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης, Διαγνωστική Έκθεση περιφερειακής ομάδας έργου οπωροκηπευτικών για την ελιά, Συντονιστής Περιφερειακής ομάδας έργου: Εταιρεία Ανάπτυξης Πηλίου Α.Ε., Ιούλιος 2003 (www.thessalia.gr/diktio/uploads/material).
- Σαρλής Γ.Π. (1999), Συστηματική Βοτανική, Εφαρμογές κορμόφυτων, Εκδ. Σταμούλης, Αθήνα σελ. 280-282.
- TDC Olive, 2005(a), Εγκυκλοπαίδεια της ελιάς, *Διατροφικά Χαρακτηριστικά του Ελαιολάδου και της Βρώσιμης Ελιάς,* www.tdcolive.net/documents/booklet /Nutritional%20Characteristics_gr.pdf
- TDC Olive, 2005(b), Εγκυκλοπαίδεια της ελιάς, *Διαχείριση αποβλήτων* www.tdcolive.net/documents/booklet/waste%20treatment%20final%20 %5Bgreek%5D.pdf
- TDC Olive, 2005(c), Εγκυκλοπαίδεια της ελιάς, *Χρήση υποπροϊόντων ελιάς και ελαιολάδου* www.tdcolive.net/documents/booklet/by%20product%20final %20%5Bgreek%5D.pdf

- Τζουραμάνη Ε., Μάττας Κ. και Χ. Φωτόπουλος, Επιτραπέζιες Ελιές, *Τα μεσογειακά προϊόντα ως παραδοσιακά ελληνικά προϊόντα και το μέλλον των μηχανισμών στηριξής τους,* Επιμέλεια Αποστολόπουλος Κ.Δ. και Χ.Β. Φωτόπουλος, ΕΘΙΑΓΕ, Ινστιτούτο Γεωργοοικονομικών και Κοινωνιολογικών Ερευνών, κεφάλαιο 5^{ο},σελ. 143-154
- Χαραλαμπάκη – Σακελλαριάδη Ε., Τεχνολογία Φρούτων και Λαχανικών, ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:

- Aggelis G.G., Gavala H.N. and G. Lyberatos (2001), Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater, *Journal of Agriculture Engineering Research*, Vol. 80, No. 3, pp. 283 – 292.
- Assas N., Ayed L., Marouani L. and M. Hamdi (2002), Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*, *Process Biochemistry*, Vol. 38, pp. 361 – 365.
- Balatsouras G., Tsibri A., Dalles T. and G. Doutsias (1983), Effects of fermentation and its control on the sensory characteristics of conservolea variety green olives, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 46, No 1, pp. 68 – 74.
- Beltran -Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R. and J. Garcia (2000)(a), Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage, *Process Biochemistry*, Vol. 35, pp. 1183 – 1190.
- Beltran -Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R. and J. Garcia (2000)(b), Treatment of black-olive wastewater by ozonation and aerobic biological degradation, *Water Research*, Vol. 14, pp. 3515 – 3522.
- Beltrán F., Garcia–Araya J.F., Navarrete V. and O. Gimeno (2001), Treatment of wastewater from table olive industries: Quantum yield of photolytic processes, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 67, pp. 195 – 201.
- Benitez F.J., Beltran -Heredia J., Torregrosa J., Acero J.L. and V. Cercas (1997), Aerobic degradation of olive mill wastewaters, *Applied Microbiology Biotechnology*, Vol. 47, pp. 185 – 188.
- Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T. and J. Garcia (2001)(a), Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures, *Process Biochemistry*, Vol. 37, pp. 257 – 265.

- Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T. and J. Garcia (2001)(b), Ozonation and biodegradation processes in batch reactors treating black table olives washing wastewaters, *Ind. Eng. Chemistry Research*, Vol. 40, pp. 3144 – 3151.
- Benitez F.J., Acero J.L. and A.I. Leal (2003), Purification of storage brines from the preservation of table olives, *Journal of Hazard Materials*, Vol. B96, pp. 155 – 169.
- Borbolla y Alcalá J.M.R., Fernández-Diez M.J., and F. González-Cancho (1969), Influence of pasteurization and lye treatment on the fermentation of Spanish-Style Manzanilla olives, *Applied Microbiology*, vol. 17, No. 5, pp. 734 – 736.
- Borja R., Martin A. and A. Garrido (1993), Anaerobic Digestion of black-olive wastewater, *Bioresource Technology*, Vol. 45, pp. 27 – 32.
- Borja R., Martin A., Alonzo V., Garcia I. and C.J. Banks (1995), Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater, *Water Research*, Vol. 29, No. 2, pp. 489 – 495.
- Boskou G., Salta F.N., Chrysostomou S., Mylona A., Chiou A. and N.K. Andrikopoulos (2006), Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market, *Food Chemistry*, vol. 94, 558-564.
- Box J.D. (1983), Investigation of the Folin-Ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Research*, Vol.17, No 5, pp. 511-525.
- Brenes M., Garcia P., Romero C. and A. Garrido (2000), Treatment of green olive waste waters by an activated-sludge process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 75, pp. 459 – 463.
- Brenes M., Romero C. and A. de Castro (2004), Combined fermentation and evaporation processes for treatment of washwaters from Spanish-style green olive processing, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 79, pp. 253 – 259.
- Chammem N., Kachouri M., Mejri M., Peres C., Boudabous A. and M. Hamdi (2005), Combined effect of alkali pretreatment and sodium chloride addition on the olive fermentation process, *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1311 – 1316.
- Ciafardini G., Marsilio V., Lanza B., and N., Pozzi (1994), Hydrolysis of oleuropein by *Lactobacillus plantarum* strains associated with olive fermentation, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 60, No.11, 4142 – 4147
- De Castro A. and M. Brenes (2001), Fermentation of washing waters of Spanish-style green olive processing, *Process Biochemistry*, Vol. 36, pp. 797 – 802.

- Durán Quintana M.C., Garcia Garcia P. and A. Garrido Fernández (1999), Establishment of conditions for green table olive fermentation at low temperatures, *International Journal of Food Microbiology*, vol. 51, pp. 133 – 143.
- Fleming H.P., Walter W.M. and J.L. Etcells (1973), Antimicrobial properties of oleuropein and products of its hydrolysis from green olives, *Applied Microbiology*, Vol. 26, No 5, pp. 777-782.
- Galanos D.S. and V.M. Kapoulas (1965), Preparation and analysis of lipid extracts from milk and other tissues. *Biochim. Biophys. Acta*, Vol.98, pp. 278-292.
- Garcia Garcia I., Jiménez Pena P.R., Bonilla Venceslada J.L., Martin Martin A., Martin Santos M.A. and E. Ramos Gómez (2000), Removal of phenol compounds from olive oil mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium, Aspergillus niger, Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*, *Process Biochemistry*, Vol. 35, pp. 751 – 758.
- Garrido A., Garcia P. and M. Brenes (1992), The recycling of table olive brine using ultrafiltration and activated carbon adsorption, *Journal of Food Engineering*, Vol. 17, pp. 291 – 305.
- Greenberg A.E., Clesceri L.S. and A.D. Eaton (1992), *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 18th Edition.
- Hamdi M., Bouhamed H. and R. Ellouz (1991), Optimization of the fermentation of olive mill waste-water by *Aspergillus niger*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 36, No. 2, pp. 285 – 288.
- Horan N.J. (1989), *Analytical Chemistry Methods Manual*, Leeds University-Department of Civil Engineering
- Kopsidas G.C. (1992), Wastewater from the preparation of table olives, *Water Research*, Vol. 26, No. 5, pp. 629 – 631.
- Kotsou M., Kyriacou A., Lasaridi K. and G. Pilidis (2004), Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater, *Process Biochemistry*, Vol. 39, pp. 1653 – 1660.
- Kyriacou A., Lasaridi K.E., Kotsou M., Ballis C. and G. Pilidis (2005), Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater, *Process Biochemistry*, Vol. 40, pp. 1401- 1408.
- Lavermicocca P., Valerio F., Lonigro S.L., De Angelis M., Morelli L., Callegari M.L., Rizello C.G. and A. Visconti (2005), Study of adhesion and survival of *Lactobacilli* and *Bifidobacteria* on table olives with the aim of formulating a new probiotic food, *Applied and Environmental Microbiology,* vol. 71, No. 8, pp. 4233 – 4240.

- Leroy F. and L. De Vuyst (2004), Lactic acid bacteria as functional starter cultures for the food fermentation industry, *Trends in Food Science & Technology*, vol.15, pp. 67 – 78.
- Marsilio V., Campestre C. and B. Lanza (2001)(a), Phenolic compounds change during California-style ripe olive processing, *Food Chemistry*, vol.74, 55 – 60.
- Marsilio V., Campestre C., Lanza B. and M. De Angelis (2001)(b), Sugar and polyol compositions of some European olive fruit varieties (*Olea europaea* L.) suitable for table olive purposes, *Food Chemistry*, vol.72, 485 – 490.
- Montano A., Sánchez A.H., Casado F.J., de Castro A. and L. Rejano (2003), Chemical profile of industrially fermented green olives of different varieties, *Food Chemistry*, vol.82, 297 – 302.
- Nanos G.D., Kiritsakis A.K. and E.M. Sfakiotakis (2002), Preprocessing storage conditions for green 'Conservolea' and 'Chondrolia' table olives, *Postharvest Biology and Technology*, vol. 25, pp. 109 – 115.
- Nychas G.-J.E., Panagou E.Z., Parker M.L., Waldron K.W. and C.C. Tassou (2002), Microbial colonization of naturally black olives during fermentation and associated biochemical activities in the cover brine, *Letters in Applied Microbiology*, vol. 34, pp. 173 – 177.
- Owen R.W., Haubner R., Mier W., Giacosa A., Hull W.E., Spiegelhalder B. and H. Bartsch (2003), Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes, *Food and Chemical Toxicology*, vol.41, 703 – 717.
- Panagou E.Z. and C.Z. Katsaboxakis, (2006), Effect of different brining treatments on the fermentation of cv. Conservolea green olives processed by the Spanish-method, *Food Microbiology*, vol.23, pp. 199 – 204.
- Randazzo C.L., Restuccia C., Romano A.D. and C. Caggia (2004), *Lactobacillus casei*, dominant species in naturally fermented Sicilian green olives, *International Journal of Food Microbiology*, vol. 90, pp. 9 – 14.
- Rivas F.J., Beltrán F.J. and O. Gimeno (2000), Joint treatment of wastewater from table olive processing and urban wastewater. Integrated ozonation – Aerobic oxidation. *Chemical Engineering Technology*, Vol. 23, No. 2, pp. 177 – 181.
- Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O. and P. Alvarez (2003), Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, *Journal of Hazardous Materials*, vol. B96, pp. 277-290.

- Romero Barranco C., Brenes Balbuena M., Garcia Garcia P. and A. Garrido Fernández (2001), Management of spent brines or osmotic solutions, *Journal of Food Engineering*, Vol. 49, pp. 237 – 246.
- Romero C., Brenes M., Yousfi K., Garcia P., Garsia A., and A. Garrido (2004)(a), Effect of cultivar and processing method on the contents of polyphenols in table olives, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.52, pp. 479 – 484
- Romero C., Brenes M., Garcia P., Garsia A., and A. Garrido (2004)(b), Polyphenol changes during fermentation of naturally black olives, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.52, pp.1973 – 1979.
- Ruiz-Barba J.L., Cathcart D.P., Warner P.J. and R. Jiménez-Diaz (1994), Use of *Lactobacillus plantarum* LPCO10, a bacteriocin producer, as a starter culture in Spanish-style green olive fermentations, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 60, No.6, pp. 2059 – 2064.
- Sánchez A.H., De Castro A., Rejano L. and A. Montano (2000), Comparative study on chemical changes in olive juice and brine during green olive fermentation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.48, pp.5975 – 5980.
- Tassou C.C., Panagou E.Z. and K.Z. Katsaboxakis (2002), Microbiological and physicochemical changes of naturally black olives fermented at different temperatures and NaCl levels in the brine, *Food Microbiology*, vol. 19, pp. 605 – 615.
- Tsapatsaris S. and P. Kotzekidou (2004), Application of central composite design and response surface methodology to the fermentation of olive juice by *Lactobacillus plantarum* and *Debaryomyces hansenii*, *International Journal of Food Microbiology*, vol. 95, pp.157-168.
- Vassilev N., Fenice M., Federici F. and R. Azcon (1997), Olive mill waste water treatment by immobilized cells of *Aspergillus niger* and its enrichment with soluble phosphate, *Process Biochemistry*, Vol. 32, No. 7, pp. 617 – 620.
- Vega Leal-Sánchez M., Ruiz-Barba J.L., Sánchez A.H., Rejano L., Jiménez-Diaz R. and Garrido A. (2003), Fermentation profile and optimisation of green olive fermentation using *Lactobacillus plantarum* LPCO10 as a starter culture, *Food Microbiology*, vol. 20, pp. 421 – 430.
- Walling, Cheeves (1975), Fenton's Reagent Revisited, Accts of Chem. Research, Vol. 8, pp. 125 – 131.

Ηλεκτρονικές Διευθύνσεις:

- Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου: www.internationaloliveoil.org/economics3.asp (πρόσβαση 10/6/2006)
- Διεθνής Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας: www.fao.com (πρόσβαση 8/6/2006)
- Εθνική Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδος: www.statistics.gr (πρόσβαση 8/6/2006)