



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

ΣΥΝΔΥΑΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Της

Αναστασίας Παναγιωτίδου

Που υποβάλλεται στο καθηγητικό σώμα για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων
απόκτησης Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην «Τεχνολογία και Ποιότητα
Επιτραπέζιας Ελιάς και Ελαιολάδου» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας
Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου

Καλαμάτα
Φεβρουάριος, 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

ΣΥΝΔΥΑΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Της

Αναστασίας Παναγιωτίδου

Που υποβάλλεται στο καθηγητικό σώμα για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων απόκτησης Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην «Τεχνολογία και Ποιότητα Επιτραπέζιας Ελιάς και Ελαιολάδου» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου

Επιβλέπων: Τατούλης Τριαντάφυλλος, Μεταδιδακτορικός Ερευνητής

Καλαμάτα
Φεβρουάριος, 2023



UNIVERSITY OF THE PELOPONNESE
SCHOOL OF AGRICULTURE AND FOOD
DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

MASTER OF SCIENCE (M.Sc.) IN
TECHNOLOGY AND QUALITY OF TABLE OLIVES AND OLIVE OIL

COMBINED MEMBRANE TREATMENT METHODS FOR THE
TREATMENT OF OLIVE WASTES

Master Thesis

By

Anastasia Panagiotidou

Submitted to the faculty for the partial fulfillment of the obligations to obtain a
Postgraduate Diploma in "Technology and Quality of Table Olives and Olive Oil" of the
Department of Food Science and Technology of the University of the Peloponnese

Supervisor: Triantafyllos Tatoulis, Postdoctoral researcher

Kalamata
February, 2023

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (master thesis) με τίτλο «Συνδυαζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας με μεμβράνες για την επεξεργασία αποβλήτων ελιάς» που παρουσιάστηκε από την **Αναστασία Παναγιωτίδου** και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

The signatories declare that we have examined the postgraduate diploma thesis titled “**Combined membrane treatment methods for the treatment of olive wastes**” presented by **Anastasia Panagiotidou** and we affirm that it is accepted.

Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 1^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 1st Commission Member):

Δρ Τατούλης Τριαντάφυλλος

Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 2^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 2nd Commission Member):

Δρ Καπόλος Ιωάννης

Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 3^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 3rd Commission Member):

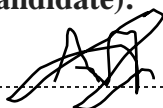
Δρ Βαρζάκας Θεόδωρος

Με την υποβολή αυτής της διατριβής, δηλώνω ότι το σύνολο των εργασιών που περιέχονται σε αυτή είναι το δικό μου, πρωτότυπο έργο, ότι εγώ είμαι ο μοναδικός δημιουργός τους (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά), ότι η αναπαραγωγή και η δημοσίευσή της από το Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου δεν θα παραβιάζει οποιαδήποτε δικαιώματα τρίτων και ότι δεν έχω υποβάλει στο παρελθόν το σύνολο ή μέρος αυτής για την απόκτηση οποιουδήποτε τίτλου.

By submitting this thesis, I declare that the entirety of the work contained therein is my own, original work, that I am the sole author thereof (save to the extent explicitly otherwise stated), that reproduction and publication thereof by the University of the Peloponnese will not infringe any third party rights and that I have not previously in its entirety or in part submitted it for obtaining any qualification.

Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή Υποψηφίου
(Surname and first name of the candidate):

Αναστασία Παναγιωτίδου



Πνευματική ιδιοκτησία © 2023 Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου
Όλα τα δικαιώματα διατηρούνται

Copyright © 2023 University of the Peloponnese
All rights reserved

Copyright © Αναστασία Παναγιωτίδου, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τη συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τη συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Γεωπονίας και Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αφορά μέρος του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών της Σχολής Γεωπονίας και Τροφίμων του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων με τίτλο «Συνδυαζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας με μεμβράνες για την επεξεργασία αποβλήτων ελιάς».

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνησή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Τατούλη Τριαντάφυλλο, που μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα και που με εμπιστεύτηκε από την αρχή μέχρι το τέλος με την επιστημονική καθοδήγηση, τις υποδείξεις, την υπομονή, την υποστήριξη, τη συνεχή βοήθεια και το συνεχές ενδιαφέρον του από την αρχή μέχρι το τέλος.

Τέλος, θα ήθελα κατ' αρχάς να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω σε αυτό το μεταπτυχιακό πρόγραμμα και για τη στήριξη, την ενθάρρυνση και την κατανόηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αναστασία Παναγιωτίδου

Φεβρουάριος 2023

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	viii
ABSTRACT	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	vi
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	viii
1.1 Απόβλητα και επιπτώσεις αυτών στο περιβάλλον	1
1.2 Επεξεργασία αποβλήτων.....	3
1.3 Ιστορία της ελιάς-Βοτανικά χαρακτηριστικά.....	5
1.4 Επιτραπέζια ελιά	7
1.4.1 Παραγωγή και εξαγωγή επιτραπέζιας ελιάς.....	10
1.4.2 Απόβλητα επιτραπέζιας ελιάς.....	12
1.5 Ελαιόλαδο	13
1.5.1 Παραγωγή και εξαγωγή ελαιόλαδου	19
1.5.2 Απόβλητα ελαιοτριβείου	23
1.5.3 Μέθοδοι προεπεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου(OMW)	27
1.5.4 Μέθοδοι κατεργασίας των αποβλήτων ελαιοτριβείου(OMW).....	29
2. ΔΕΙΚΤΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	38
2.1 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand = COD).....	38
2.1.1 Σύγκριση Χημικής και Θεωρητικής απαίτησης οξυγόνου.....	39
2.2 Βιοχημική Ζήτηση Οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand=BOD)	40
2.2.1 Δειγματοληψία και αποθήκευση δειγμάτων.....	41
2.3 Ολικά Στερεά (Total Solids=TS)	41
2.3.1 Επιπτώσεις των υψηλών συγκεντρώσεων στερεών	43
2.3.2 Θέματα δειγματοληψίας και εξοπλισμού	45
2.4 Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids=TSS).....	45

2.5 Οργανική Ύλη - Ολικός Οργανικός Άνθρακας(Total Organic Carbon=TOC)	46
2.5.1 Άζωτο και Φόσφορος.....	47
2.6 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Electrical conductivity=EC)	48
2.7 Χρώμα υγρών αποβλήτων.....	50
2.8 Ολικές Φαινόλες(Total Phenols=TPh).....	51
2.8.1 Προσδιορισμός πολυφαινολών-Μέθοδοι	52
2.9 Λίπη και Έλαια.....	52
3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	54
3.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με μεθόδους μεμβρανών	59
3.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιτραπέζιας ελιάς με μεμβράνες.....	78
4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	81
4.1 Άλλες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελιάς σε σύγκριση με την επεξεργασία με μεμβράνες.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Εκτός ΕΕ εξαγωγές ανά χώρα εξαγωγής και έτος καλλιέργειας. Ποσότητα σε τόνους. Αξία σε εκατομμύρια. Περίοδος 2021/2022(International Olive Council).	11
Πίνακας 2: Εξαγωγές επιτραπέζιας ελιάς Ελλάδας σε παγκόσμιο επίπεδο. Ποσότητα σε τόνους. Περίοδοι ανά μήνα και ανά έτος(International Olive Council).	12
Πίνακας 3: Ποσοστά παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου από χώρες κορυφαίας παραγωγής τις καλλιεργητικές περιόδους 15/16 έως 19/20 (International Olive Council).	20
Πίνακας 4: Εκτός ΕΕ εξαγωγές ελαιολάδου ανά χώρα εξαγωγής και έτος καλλιέργειας. Ποσότητα σε τόνους. Αξία σε εκατομμύρια. Περίοδος 2021/2022 (International Olive Council).	21
Πίνακας 5: Φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά του δείγματος OMW (El-Abbassi et al.,2011).	61
Πίνακας 6: Φυσικοχημική ανάλυση OMW που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με NF σε διαφορετικές τιμές διαμεμβρανικής πίεσης(TMP=Transmembrane Pressure) (Paraskeva et al., 2007).	67
Πίνακας 7: Αναλύσεις ελεύθερων πολυφαινολών χαμηλού μοριακού βάρους (F =τροφοδοσία, P =διήθημα, R =κατακράτηση) (Cassano et al., 2013).	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Υδραυλικές εγκαταστάσεις, αντιβιοτικά, πόσιμο νερό (www.waterandhealth.org).	2
Εικόνα 2: Καρποί της ελιάς (https://www.backyardboss.net)	6
Εικόνα 3: Διεργασίες και μηχανήματα που συνθέτουν μια γραμμή επεξεργασίας ελαιολάδου(Clodoneo and Hbaieb, 2013).	16
Εικόνα 4: Σχήμα 1.Τριφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστής / Σχήμα 2.Διφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστής(www.repository.library.teiwest.gr).....	18
Εικόνα 5: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου, τη καλλιεργητική χρονιά 2019/20(International Olive Oil).	21
Εικόνα 6: Σύγκριση της τεχνολογίας μεμβρανών κατά την διήθηση τους(www.freepurity.com).	56
Εικόνα 7: Παραγωγή καθαρού νερού μετά από επεξεργασία με μεμβράνες (www.google.com)	60

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής του συστήματος παραγωγής ελαιολάδου και την επεξεργασία των λυμάτων τα οποία μεταφέρονται και απορρίπτονται απευθείας στη γεωργική γη(Batueca et al., 2019).	22
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής που περιγράφει τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης(Khanal, 2008).....	32

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

- LAB: Lactic Acid Bacteria= Βακτήρια γαλακτικού οξέος
- TOW ή TOWW: Table Olives Wastewaters= Υγρά απόβλητα επιτραπέζιας ελιάς
- OMW ή OMWW: Olive Mill Wastewaters= Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου
- EVO: Extra Virgin Oil= Έξτρα παρθένο ελαιόλαδο
- OP: Olive Pomace= Ελαιοπθήνας
- EOD: Electro-Osmosis Dewatering= Αφυδάτωση με ηλεκτροόσμωση
- EC: Electrical Conductivity= Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- COD: Chemical Oxygen Demand= Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
- BOD: Biochemical Oxygen Demand= Βιοχημική ζήτηση οξυγόνου
- MF: Microfiltration= Μικροδιήθηση
- UF: Ultrafiltration= Υπερδιήθηση
- NF: Nanofiltration= Νανοδιήθηση
- RO: Reverse Osmosis= Αντίστροφη όσμωση
- MD: Membrane Distillation= Διήθηση μεμβράνης
- MBRs: Membrane Bio-Reactors= Βιοαντιδραστήρες μεμβράνης
- FO: Forward Osmosis= Μπροστινή όσμωση
- TOC: Total Organic Carbon= Ολικός οργανικός άνθρακας
- DOC: Dissolved Organic Carbon= Διαλυμένος οργανικός άνθρακας
- TDS: Total Dissolved Solids= Ολικά διαλυμένα στερεά
- TSS: Total Suspended Solids= Ολικά αιωρούμενα στερεά
- CMC: Critical Micelle Concentration= Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου
- MEUF: Micellar-enhanced Ultrafiltration= Υπερδιήθηση με μικκυλιακή ενίσχυση
- DCMD: Direct Contact Membrane Distillation= Διήθηση με μεμβράνη άμεσης επαφής
- SGMD: Sweeping Gas Membrane Distillation= Διήθηση με μεμβράνη σαρωτικού αερίου

VMP: Vacuum Membrane Distillation= Διήθηση με μεμβράνη κενού

AGMD: Air Gap Membrane Distillation= Διήθηση με μεμβράνη διάκενου αέρα

VOCs: Volatile organic Compounds= Πτητικές οργανικές ενώσεις

MCDI: Membrane Capacitive Deionization= Χωριτικός απιονισμός μεμβράνης

TAA: Total antioxidant activity= Ολική αντιοξειδωτική δράση

JLMBR: Jet Loop Membrane Bioreactor= Βιοαντιδραστήρας μεμβράνης jet loop

MLSS: Mixed Liqueor of Suspended Solids= Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών σε ανάμεικτο υγρό

TOPW: Table Olives Processing Wastewaters= Υγρά απόβλητα επεξεργασίας επιτραπέζιων ελιών

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket= Αντιδραστήρας αναερόβιας κουβέρτας- λάσπης

HRTs: Hydraulic Petention Times= Χρόνοι συγκράτησης υδραθλικού συστήματος

AOPs: Advanced Oxidation Processes= Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης

DOM: Dissolved Organic Matter= Διαλυμένη οργανική ύλη

ThOD: Theoretical Oxygen Demand= Θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο

CSTR: Continuous Stirred-Tank Reactor= Αντιδραστήρας συνεχούς ροής και ανάδευσης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ελιά καλλιεργείται και αναπτύσσεται εδώ και πολύ καιρό-πάνω από 7000 χρόνια. Στην αρχαιότητα, το ελαιόλαδο χρησιμοποιούνταν σε ιερές τελετουργίες από τη γέννηση έως το θάνατο. Το ελαιόλαδο χρησιμοποιείται επίσης εδώ και πολύ καιρό για λόγους υγείας, τόσο στη μαγειρική όσο και στη γενική διατροφή. Σήμερα, τα διατροφικά και υγειονομικά οφέλη των ελιών και του ελαιόλαδου βασίζονται σαφώς σε επιστημονικά στοιχεία. Υπάρχει ένας αυξανόμενος όγκος αποδείξεων ότι η κατανάλωση ελαιόλαδου όχι μόνο βελτιώνει την καρδιοαναπνευστική λειτουργία, αλλά έχει και θεραπευτικά αποτελέσματα για μια ποικιλία ασθενειών. Άλλες ιδιότητες περιλαμβάνουν αντιοξειδωτικές επιδράσεις, μακροφάγα και απόπτωση, καθώς και επιδράσεις σε πολυάριθμες κυτταρικές και παθοφυσιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, κατά καιρούς παρατηρείται δυνητικά επιβλαβής ρύπανση. Κατά συνέπεια, απαιτείται εκτεταμένο επιστημονικό υλικό και συνολική κατανόηση των ελιών και του ελαιόλαδου.

Τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα αποτελούν πλέον ένα σοβαρό παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Περίπου το 80% του συνόλου των λυμάτων επιστρέφει στο οικοσύστημα χωρίς επεξεργασία ή επαναχρησιμοποίηση. Ως αποτέλεσμα, περίπου 1,8 δισεκατομμύρια άνθρωποι εξαρτώνται από νερό μολυσμένο με διάφορους μικροοργανισμούς και παθογόνους μικροοργανισμούς. Ως αποτέλεσμα, η υγεία τους απειλείται από μια σειρά υδατογενών ασθενειών όπως ο τύφος, η χολέρα, η δυσεντερία και η πολιομυελίτιδα. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει την επείγουσα ανάγκη για επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Συγκεκριμένα η παραγωγή ελαιόλαδου παράγει μεγάλη ποσότητα αποβλήτων, γνωστά ως ελαιοπυρήνας και υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. Αυτά πρέπει να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία πριν από την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον, γεγονός που αποτελεί σοβαρή οικονομική και περιβαλλοντική επιβάρυνση. Η ορθή διάθεση αυτών των αποβλήτων μπορεί επομένως να έχει θετικό αντίκτυπο στην οικονομική κατάσταση των παραγωγών ελαιόλαδου και να μειώσει τις αρνητικές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Ωστόσο, ως επί το πλείστον, μόνο μια μικρή ποσότητα υγρών αποβλήτων

επαναχρησιμοποιείται ως λίπασμα, βιομάζα ή πρόσθετα ζωοτροφών, ενώ μια μεγάλη ποσότητα των λυμάτων αυτών παραμένει αχρησιμοποίητη.

Η διήθηση με μεμβράνες είναι μια από τις διεργασίες διαχωρισμού που χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς, όπως η επεξεργασία υγρών αποβλήτων-είναι γνωστή από το 1963, αλλά εξακολουθεί να αναπτύσσεται σε εργαστηριακό επίπεδο για διάφορες εφαρμογές και δεν έχει βρει πλήρη εφαρμογή στη βιομηχανία. Ωστόσο, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις άλλες επεξεργασίες. Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με μεμβράνες περιλαμβάνουν χαμηλή απαίτηση ενέργειας, ήπιες συνθήκες λειτουργίας, πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα διαχωρισμού και εύκολη κλιμάκωση. Ολοκληρωμένες διεργασίες μικροδιήθησης (MF), υπερδιήθησης (UF), νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης όσμωσης (RO), συνήθως σε διαδοχικά στάδια, έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανάκτηση, τον καθαρισμό και τη συγκέντρωση πολυφαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου.

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει μια ολοκληρωμένη επισκόπηση της τεχνολογίας μεμβρανών στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελιάς, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων τύπων μεμβρανών, χαρακτηριστικά διήθησης, μηχανισμούς μεταφοράς και εξελίξεις στον τομέα των μεμβρανών. Ειδικότερα, οι μεμβράνες με ειδικές μορφολογίες, μικρο- και νανοδομές αποτελούν πρόκληση για την τελειοποίηση της διαδικασίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελιάς και ενδεχομένως για μελλοντική εισαγωγή της στην βιομηχανία καθώς αποτελούν είναι ίσως η πιο αποτελεσματική εναλλακτική για την αντιμετώπιση των υγρών αποβλήτων ελιάς.

Λέξεις ή Φράσεις Κλειδιά: Ελιά, Υγρά απόβλητα, Μέθοδοι επεξεργασίας μεμβρανών.

ABSTRACT

The olive tree has been cultivated and grown for a long time - over 7000 years. In ancient times, olive oil was used in sacred rituals from birth to death. Olive oil has also long been used for health purposes, both in cooking and in general nutrition. Today, the nutritional and health benefits of olives and olive oil are clearly based on scientific evidence. There is a growing body of evidence that olive oil consumption not only improves cardiorespiratory function, but also has therapeutic effects for a variety of diseases. Other properties include antioxidant effects, macrophage and apoptosis, and effects on numerous cellular and pathophysiological processes. However, potentially harmful contamination is occasionally observed. Consequently, extensive scientific material and a comprehensive understanding of olives and olive oil is required.

Untreated wastewaters is now a serious global environmental problem. Approximately 80% of all wastewater is returned to the ecosystem without treatment or reuse. As a result, some 1.8 billion people depend on water contaminated with various micro-organisms and pathogens. As a result, their health is threatened by a number of water-borne diseases such as typhoid, cholera, dysentery and polio. This highlights the urgent need for treatment of wastewater.

In particular, olive oil production produces a large quantity of waste known as olive pomace and mill effluent. These have to be properly treated before they can be released into the environment, which is a serious economic and environmental burden. Proper disposal of this waste can therefore have a positive impact on the economic situation of olive oil producers and reduce its negative impact on the environment. However, for the most part, only a small amount of wastewater is reused as fertilizer, biomass or feed additives, while a large amount of this wastewater remains unused.

Membrane filtration is one of the separation processes used in various sectors, such as wastewater treatment; it has been known since 1963, but is still being developed at laboratory level for various applications and has not found full application in industry. However, they do present significant advantages compared to other treatments. The advantages of membrane treatment include low energy demand, mild operating conditions,

very high separation efficiency and easy scaling. Integrated processes of microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO), usually in sequential steps, have been successfully used for the recovery, purification and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters.

This paper presents a comprehensive overview of membrane technology in olive wastewater treatment, covering a wide range of available membrane types, filtration characteristics, transport mechanisms and developments in the field of membranes. In particular, membranes with specific morphologies, micro- and nanostructures represent a challenge for the refinement of the olive wastewater treatment process and possibly for future introduction into the treatment industry as they are probably the most effective alternative for the treatment of olive wastewater.

Keywords: Olive, Wastewaters, Membrane treatment methods

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Απόβλητα και επιπτώσεις αυτών στο περιβάλλον

Δύο από τα βασικά προβλήματα του σύγχρονου πολιτισμού είναι η προστασία του περιβάλλοντος και η αλληλεπίδραση μεταξύ του ανθρώπου και του περιβάλλοντός. Στη προσπάθεια της εξέλιξής του ο άνθρωπος επεμβαίνει στο περιβάλλον και ασκεί επιρροή τόσο στα έμβια όσο και στα άβια αντικείμενα της φύσης. Παράλληλα, η παγκοσμιοποίηση είναι μια πραγματικότητα που αντιμετωπίζει κάθε χώρα, περιοχή και βιομηχανία. Μία από τις πτυχές της παγκοσμιοποίησης είναι το περιβάλλον που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συμπεριφορά των ανθρώπων και κατ' επέκταση των βιομηχανιών προς την αξιοποίηση των φυσικών πόρων. Για την ακρίβεια, οι άνθρωποι για την βελτίωση του βιοτικού επιπέδου τους, αξιοποιούν γρήγορα τον φυσικό πλούτο(Sarmento et al., 2005).

Μεταξύ των διαθέσιμων πόρων της γης, το νερό χρησιμοποιείται σε τεράστιες ποσότητες λόγω της ανεξέλεγκτης κατανάλωσης του. Το νερό είναι ένας από τους σημαντικούς πόρους στους οποίους βασίζεται ο άνθρωπος για την επιβίωση και την ανάπτυξη του. Με την ταχεία ανάπτυξη της παγκόσμιας εκβιομηχάνισης και αστικοποίησης, η ρύπανση των υδάτων από οργανικούς και ανόργανους ρύπους έχει απειλήσει τη βιώσιμη ανάπτυξη καθώς μια τεράστια ποσότητα λυμάτων παράγεται σε όλο τον κόσμο(Kang a et al., 2022).Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση τοξικών χημικών ουσιών στο περιβάλλον. Η συγκέντρωση τοξικών ρύπων στα υδάτινα οικοσυστήματα βρέθηκε να είναι πάνω από τα καθορισμένα όρια του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας και της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος σε πολλές χώρες.

Οι ρύποι συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, των φυτοφαρμάκων, των αντιβιοτικών και των βαφών, προέρχονται κυρίως από τη βαριά βιομηχανία, τη γεωργία, τη χημική βιομηχανία, τα αστικά λύματα, και βιομηχανίες βαφής (Wang and He, 2020). Πηγές νερού που μολύνονται από ρύπους με μεγάλο οργανικό φορτίο μειώνουν το ποσοστό διείσδυσης του φωτός σε αυτό και επηρεάζουν τη φωτοσύνθεση των υδρόβιων οργανισμών, με αποτέλεσμα το θάνατο των οργανισμών και περαιτέρω υποβάθμιση της ποιότητας του νερού(Kang a et al., 2022). Απαιτείται ανάλυση του μηχανισμού

απελευθέρωσης των ρύπων που καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες, της διαδικασίας αποδόμησης και της εφαρμογής της διαδικασίας απομάκρυνσής τους πριν από την απόρριψη τους σε ύδατα(Karri et al., 2021).

Είναι γεγονός ότι η ανάπτυξη της κοινωνίας βασίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στις τεχνολογικές εξελίξεις, όμως αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξάντληση των φυσικών πόρων(Karri et al., 2021). Η ραγδαία τεχνολογική πρόοδος στην πραγματικότητα έχει πολλές φορές αντίθετο αποτέλεσμα όπως τη ρύπανση του εδάφους, του νερού και του αέρα(Denkova, 2011). Έχει επίσης δημιουργήσει μεγάλη ποσότητα στερεών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το χρώμιο και το κάδμιο είναι επιβλαβή για το περιβάλλον(Kang et al., 2022).Περίπου το 80% των συνολικών λυμάτων επιστρέφει στο οικοσύστημα χωρίς καμία επεξεργασία ή επαναχρησιμοποίηση.

Κάθε χρόνο, περίπου 20.000 τόνοι χρωστικών από ανεπαρκή βαφή απορρίπτονται απευθείας στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία(Kang et al., 2021). Αυτό οδηγεί σε μια κατάσταση όπου περίπου 1,8 δισεκατομμύρια άνθρωποι εξαρτώνται από νερό και τρόφιμα που είναι μολυσμένα με διάφορα μικρόβια και παθογόνα(Khan et al., 2019).



Εικόνα 1: Υδραυλικές εγκαταστάσεις, αντιβιοτικά, πόσιμο νερό (www.waterandhealth.org).

Ως αποτέλεσμα, η υγεία των ανθρώπων κινδυνεύει να επηρεαστεί από διάφορες υδατογενείς ασθένειες όπως ο τύφος, η χολέρα, η δυσεντερία, η πολιομυελίτιδα και πολλές άλλες(Ahmed et al., 2022). Επίσης οργανικοί ρύποι στα λύματα όπως τα αντιβιοτικά, οι φαινόλες, τα φυτοφάρμακα και οι υπερφθοριωμένες ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν στον άνθρωπο καρκίνο και μεταλλαξιγένεση και να παράγουν γονίδια αντοχής σε φάρμακα(Kang et al., 2021).

Αέριοι ρύποι προκαλούν χρόνιες αναπνευστικές διαταραχές, ερεθισμούς στο δέρμα, τα μάτια και καρδιακά προβλήματα μαζί με ναυτία και πονοκέφαλο. Επιπλέον, οργανικοί ρύποι που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, δημιουργούνται και κατά τα στάδια παραγωγής χαρτιού, συμπεριλαμβανομένης της πέψης του ξύλου, της λεύκανσης, της πολτοποίησης και της ανακύκλωσης. Η παρουσία οργανικών και ανόργανων ρύπων στα λύματα των βιομηχανιών προκαλεί φυτοτοξικότητα στη βλάστηση των σπόρων(Singh et al., 2022).

Τα αιωρούμενα στερεά που υπάρχουν στα λύματα μπορούν ωστόσο να μολύνουν το φυσικό περιβάλλον μέσω της παρουσίας θρεπτικών συστατικών, όπως ο φώσφορος και να προκαλέσουν ευτροφισμό σε επιφανειακά ύδατα(Ji et al., 2022).Λειτουργούν επίσης ως θεμέλιο για την επιβίωση και τη μεταφορά ιών και βακτηρίων, τα οποία μπορούν να προσκολληθούν σε επιφάνειες σωματιδίων και στη συνέχεια να αποτελέσουν κίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία(Ncube et al., 2017).Οι ιοί συγκεκριμένα συνδέονται συχνά με κολλοειδή στα λύματα που θα μπορούσαν να μεταφερθούν στα υπόγεια ύδατα, από τη χερσαία διάθεση ανθρώπινων και ζωικών λυμάτων και ιλύος, προκαλώντας έτσι μόλυνση και των υπόγειων υδάτων(Walsh et al., 2009).Όλα τα παραπάνω είναι απόδειξη της μεγάλης ανάγκης για επεξεργασία των λυμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο.

1.2 Επεξεργασία αποβλήτων

Τα λύματα περιέχουν ένα μείγμα από οργανικά και ανόργανα συστατικά, διαλυμένα ή σωματίδια που μπορεί να επηρεάσουν τη συσσωμάτωση και εναπόθεση στερεών εναιωρημάτων κατά τη διήθηση σε βάθος. Η επεξεργασία των αποβλήτων συχνά επιτυγχάνεται με αφαίρεση ή προσθήκη χημικών ουσιών που μπορεί να οδηγήσουν σε αλλαγή του pH. Μια αλλαγή του pH μπορεί να αλλάξει τη δομή καθώς και τα χαρακτηριστικά των λυμάτων. Η κατανόηση των συνθηκών για τη βέλτιστη απομάκρυνση

των στερεών εναιωρημάτων που διέρχονται από πορώδη μέσα και της επίδρασης της αλλαγής του pH είναι πρακτικής σημασίας για τη βελτίωση και τελειοποίηση της ποιότητας και καθαρότητας των αποβλήτων(Ncube et al., 2017).

Οι βιομηχανίες υδατοκαλλιέργειας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κατανάλωση νερού και παράγουν επίσης άφθονη ποσότητα λυμάτων. Στα λύματα μπορεί να υπάρχουν βαρέα μέταλλα υψηλής συγκέντρωσης, υλικά που δεν αποσυντίθενται και οργανικοί ρύποι. Αυτοί οι ρύποι έχουν γίνει μια σημαντική πρόκληση για την επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων με βιώσιμο τρόπο. Προτού μπορέσουν να απορριφθούν, αυτοί οι ρύποι πρέπει να αφαιρεθούν χρησιμοποιώντας αποτελεσματικές και περιβαλλοντικά ασφαλείς μεθόδους καθαρισμού(Ahmed et al., 2022).

Πολλοί ρύποι είναι καρκινογόνοι και αποτελούν σοβαρή απειλή για την παγκόσμια βιώσιμη και πράσινη ανάπτυξη. Οι μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων περιλαμβάνουν χημική καθίζηση, προσρόφηση, πήξη-κροκίδωση, ανταλλαγή ιόντων, ηλεκτροχημική μέθοδο και τεχνολογία μεμβρανών(Shrestha et al., 2021).Οι διαδικασίες χημικής καθίζησης περιλαμβάνουν την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων, η οποία ακολουθείται από το διαχωρισμό των κατακρημνισμένων στερεών από το καθαρισμένο νερό. Η καθίζηση των μετάλλων επιτυγχάνεται με την προσθήκη πηκτικών όπως αλουμινίου, ασβέστη, άλατα σιδήρου και άλλα οργανικά πολυμερή(Lakherwal, 2014).

Η προσρόφηση είναι μία πολλά υποσχόμενη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων και τα γεωργικά απόβλητα ως προσροφητικά είναι δημοφιλή σε διάφορες επεξεργασίες λυμάτων(Kang et al., 2022). Η πήξη-κροκίδωση χρησιμοποιεί δύο στάδια πήξης και κροκίδωσης, επιτρέποντας στους ρύπους να καθιζάνουν και μετά να αφαιρεθούν. Αυτή η μέθοδος παράγει μεγάλη ποσότητα τοξικών ιζημάτων, χρησιμοποιεί μεγάλο αριθμό χημικών ουσιών και τα πηκτικά και κροκιδωτικά δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Όλα αυτά οδηγούν σε αυξημένο λειτουργικό κόστος(Saleh et al., 2022).

Η ανταλλαγή ιόντων είναι ο συνδυασμός του προσροφητικού και του αντίθετα φορτισμένου ρύπου. Στην επεξεργασία λυμάτων, η μέθοδος αυτή έχει καλή απόδοση απομάκρυνσης, δεν παράγεται ίζημα, η λειτουργία είναι απλή και το υλικό μπορεί να αναγεννηθεί. Ωστόσο, απαιτούνται χημικά αντιδραστήρια για την ανάκτηση της ρητίνης,

η οποία θα προκαλέσει δευτερογενή ρύπανση και αύξηση του λειτουργικού κόστους (Hao and Guo, 2020). Η ηλεκτροχημική επεξεργασία περιλαμβάνει αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων, δεν χρησιμοποιούνται χημικά στην επεξεργασία των λυμάτων, η λειτουργία είναι γρήγορη και ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι υψηλός, αλλά η λειτουργία απαιτεί υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για τη διατήρηση υψηλού-κόστους ηλεκτροδίων (Ledezma et al., 2021).

Η τεχνολογία μεμβράνης παρότι έχει αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις και υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης διαχωρίζει συγκεκριμένες ουσίες από διαλύματα μέσω ημιπερατής μεμβράνης, είναι πολύ απλή μέθοδος, αποτελεσματική και παράγει τα λιγότερα στερεά απόβλητα (Ledezma et al., 2021).

1.3 Ιστορία της ελιάς-Βοτανικά χαρακτηριστικά

Η ελιά ή ελαιόδεντρο είναι γένος καρποφόρων δέντρων της οικογένειας των Ελαιοειδών (*Oleaceae*), το οποίο συναντάται πολύ συχνά και στην Ελλάδα. Σύμφωνα με την αρχαία ελληνική παράδοση, πατρίδα της ελιάς είναι η Αθήνα και η πρώτη ελιά φυτεύτηκε από την θεά Αθηνά στην Ακρόπολη. Η πρώτη οικιακή καλλιέργεια χρονολογείται από τη μινωική περίοδο (3500-1500 π.Χ) στην Κρήτη. Στις μέρες μας είναι γνωστές περισσότερες από 2000 ποικιλίες ελιάς. Η ελιά είναι δέντρο αειθαλές, έχει φύλλα αντίθετα, λογχοειδή, δερματώδη, σκουροπράσινα στην άνω επιφάνεια και αργυρόχρωμα στην κάτω και έχει γαλουχηθεί και καλλιεργηθεί για πάνω από 7000 χρόνια (Banco et al., 2022). Τα άνθη της είναι λευκά, μονοπέταλα και πολύ μικρά, σχηματίζουν ταξιανθία βότρυς και εμφανίζονται προς το τέλος Μαΐου. Ο κορμός της ελιάς είναι οζώδης και καλύπτεται από τεφρόφαιο φλοιό (Conte et al., 2020). Τα ελαιόδεντρα στην Ελλάδα φύονται κυρίως σε λοφώδη εδάφη όπου τα εδάφη είναι κυρίως από πηλό και ασβεστόλιθο (International Olive Council).



Εικόνα 2: Καρποί της ελιάς (<https://www.backyardboss.net>)

Ο καρπός της ελιάς ωριμάζει στα μέσα προς τέλη του φθινοπώρου, οπότε και ξεκινάει η συγκομιδή, αλλά καθώς προχωρά η ωρίμανση το χρώμα της επιφάνειας εξελίσσεται σε κίτρινο, πορφυρό ή και μαύρο. Τα φυτά της ελιάς (*Olea europaea L.*) μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: 1. Καλλιεργούμενα ελαιόδεντρα (*var. Europaea*) και 2) αγριελιές (*var. Sylvestris*) (Hannachi et al., 2013). Η ελιά χωρίζεται δομικά σε τρία διακριτά ανατομικά μέρη: Επικάρπιο (δέρμα), Μεσοκάρπιο (πολτός ή σάρκα) και ξυλώδες ενδοκάρπιο (κουκούτσι) που περιέχει τον σπόρο και επίσης περιέχει ένα πικρό συστατικό την ελευρωπαΐνη. Και τα τρία μέρη επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Bianchi, 2003).

Η ελευρωπαΐνη είναι μια φαινολική ένωση ανήκοντας αποκλειστικά στην οικογένεια των ελαίων που ταξινομούνται στην ομάδα των σεκοϊριδοειδών. Επιπρόσθετα, οι φαινολικές αλκοόλες όπως η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη προέρχονται από σεκοϊριδοειδείς ενώσεις. Έχουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από την ελευρωπαΐνη καθώς επίσης έχουν και αντιμικροβιακή δράση (Sánchez et al., 2019). Οι φαινόλες σε πολλές πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ένα ευρύ φάσμα βιολογικών και φαρμακολογικών δραστηριοτήτων, πέρα από τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες (Benincasa et al., 2021). Πρόσφατα, νέα έρευνα δείχνει ότι οι φαινόλες που προέρχονται από την ελιά μπορούν να ασκήσουν φαρμακολογικές επιδράσεις στην πρόληψη φλεγμονών και οξειδωτικού στρες (Impellizzeri et al., 2012).

Οι φαινόλες της ελιάς μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν από τη βιομηχανία τροφίμων ως φυσικά πρόσθετα τροφίμων με αντιοξειδωτικές και φαρμακολογικές ιδιότητες και για την παράταση της διάρκειας ζωής των τροφίμων (Cero et al., 2018). Επίσης, κάποιες φαινολικά όξινες ενώσεις σχετίζονται με το χρώμα των φρούτων και τις αισθητηριακές ιδιότητες (Bendini et al., 2007). Ένας κοινός αισθητηριακός όρος που σχετίζεται με τις φαινόλες είναι ο "καπνιστός". Η περιεκτικότητα σε φαινόλη έχει συσχετιστεί με τη γεύση καπνού (Maga and Katz, 2009). Επιπλέον, τα φλαβονοειδή απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες, αποτρέπουν τη στεφανιαία νόσο, και παρουσιάζουν αντικαρκινικές ιδιότητες για τον άνθρωπο (Yao et al., 2004).

1.4 Επιτραπέζια ελιά

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα από τα πιο σημαντικά ζυμωμένα τρόφιμα των μεσογειακών χωρών, με παγκόσμια παραγωγή που ξεπερνά τους 3.000.000 τόνους/έτος (International Olive Oil Council). Διάφορες ποικιλίες ελιάς μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για παραγωγή ελαιόλαδου και ως επιτραπέζιες ελιές. Ο μεγαλύτερος καρπός χρησιμοποιείται για το τελευταίο σκοπό. Έχει αποδειχθεί ότι σε ιδιαίτερα ευνοϊκά έτη, και υπό το βέλτιστο έδαφος, κλίμα και περιβαλλοντικές συνθήκες, που συνήθως ταξινομούνται ποικιλίες κατάλληλες για παραγωγή ελαιόλαδου, η ελιά θα αποδώσει επίσης καρπούς κατάλληλους για παραγωγή επιτραπέζιων ελιών. Σύμφωνα με τη διεθνή ταξινόμηση τέτοιες ελιές ορίζονται «διπλής χρήσης» ποικιλίες (Bianchi, 2003).

Οι ελιές δεν είναι βρώσιμες απευθείας από το δέντρο. Αυτό ισχύει για όλα τα στάδια ωρίμανσης τους. Η σάρκα είναι στυφή και πικρή. Ωστόσο, υπάρχουν μερικές εξαιρέσεις όπως η ιταλική Amele d'Andria και η ελληνική ποικιλία Θασίτικη. Επομένως, η επεξεργασία τους είναι απαραίτητη για να είναι βρώσιμες και νόστιμες (Giorgio Bianchi, 2003). Οι εμπορικοί τύποι ανάλογα με την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών είναι: **a.** Ισπανικού τύπου (Επεξεργασμένες πράσινες ελιές σε άλμη), **b.** Ελληνικού τύπου (Μη επεξεργασμένες φυσικές μαύρες ελιές), **c.** Καλιφορνέζικου τύπου (Μαύρες ελιές σε άλμη) (Bianchi, 2003).

Η κύρια ανησυχία της βιομηχανίας επιτραπέζιας ελιάς είναι η διασφάλιση της μικροβιακής ασφάλειας του τελικού προϊόντος μέσω μιας πλήρους περιγραφής της

δυναμικής των τροφιμογενών παθογόνων κατά τη διαδικασία ζύμωσης της ελιάς. Παρά τη σημαντική ποσότητα πράσινων επιτραπέζιων ελιών ισπανικού τύπου που παστεριώνονται σε γυάλινα βάζα μετά τη ζύμωση, οι επιτραπέζιες ελιές συχνά συσκευάζονται απευθείας σε πλαστικές σακούλες και σταθεροποιούνται αποκλειστικά από τα δικά τους φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ή τη χρήση συντηρητικών. Έτσι, οι μη παστεριωμένες επιτραπέζιες ελιές είναι «έτοιμα προς κατανάλωση» προϊόντα που συνήθως καταναλώνονται άψητα, καθιστώντας τη μόλυνση από παθογόνους παράγοντες πιθανό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία(Izquierdo et al., 2022).

Παρόλο που υπάρχουν διαφορετικοί τύποι επεξεργασίας για την παραγωγή αυτού του τροφίμου που έχει υποστεί ζύμωση, το αλάτισμα και η οξίνιση κατά τη ζύμωση, είναι κοινές πρακτικές. Τα βακτήρια γαλακτικού οξέος (Lactic Acid Bacteria, LAB) και οι ζύμες είναι από τους πιο σημαντικούς μικροοργανισμούς που οδηγούν σωστά τις ζυμώσεις της επιτραπέζιας ελιάς, καθορίζοντας τη γεύση, την ποιότητα και την ασφάλεια του τελικού προϊόντος. Ως εκ τούτου, οι επιτραπέζιες ελιές έχουν μακρά ιστορία μικροβιακής ασφάλειας(Hurtado et al., 2012).

Ωστόσο, η ποικιλία είναι κι αυτή μία από τους κύριους παράγοντες που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη ζύμωση των ελιών, ακόμη πιο σημαντικός από το αλάτι(Medina et al., 2010). Αν και οι φυσικοχημικές συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη τροφιμογενών παθογόνων, έχουν αναφερθεί ορισμένα κρούσματα που σχετίζονται κυρίως με την ανάπτυξη του *Clostridium botulinum* (Pradas and Lopez, 2015).

Η διαδικασία ζύμωσης της ελιάς περιλαμβάνει την κατανάλωση σακχάρων για την παραγωγή ενός ευρέος φάσματος τελικών προϊόντων με συντηρητικά αποτελέσματα και μεταξύ των πιο σημαντικών είναι το γαλακτικό οξύ. Οι συντηρητικές αυτές ενώσεις, μαζί με το χαμηλό pH, την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και βιταμίνες, καθώς και τη μειωμένη δραστηριότητα του νερού (το χλωριούχο άλας που προστίθεται στην άλμη σε εύρος 5-11%), παρέχουν ένα όξινο και αλμυρό περιβάλλον που είναι δυσμενές για την ανάπτυξη ανεπιθύμητων μικροοργανισμών(Pradas and Lopez, 2015).

Αρχικά, κατά τη ζύμωση κυριαρχούν αρνητικά Gram βακτήρια των ειδών *Bacillus* και *Clostridium* και στη συνέχεια σταδιακά εξαφανίζονται (σε 10-14 ημέρες) για να

δώσουν τη θέση τους στα βακτήρια γαλακτικού οξέος(LAB) τα οποία ακολούθως κυριαρχούν(Kanavouras et al., 2005). Τα LAB διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο μετατρέποντας τα σάκχαρα που υπάρχουν στη σάρκα της ελιάς σε γαλακτικό οξύ, γεγονός που οδηγεί σε ταχεία οξίνιση της άλμης(Albert Hurtado et al., 2012). Από αυτά, τα πρώτα που εμφανίζονται είναι τα *Leuconostoc mesenteroides* και *Pediococcus cerevisiae*, ακολουθούμενα από τα LAB και κυρίως τα *Lactobacillus plantarum* και *Lactobacillus brevis*. Το pH στο τελικό προϊόν φτάνει 3.8-4(Kanavouras et al., 2005).

Ωστόσο, εάν η συγκέντρωση του NaCl στην άλμη παραμείνει στο 10% τότε υπερισχύουν οι ζύμες. Συγκεκριμένα οι ζύμες είναι μονοκύτταροι ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί με μεγάλη σημασία στην επεξεργασία πολλών τροφίμων και τα τελευταία χρόνια, οι έρευνες έχουν εστιάσει την προσοχή τους στον προσδιορισμό ευνοϊκών επιδράσεων που αυτοί οι μικροοργανισμοί θα μπορούσαν να παρέχουν στην επεξεργασία επιτραπέζιας ελιάς(Bonatsou et al., 2014). Με λίγα λόγια, μόνο στη περίπτωση που το τελικό προϊόν έχει pH το οποίο κυμαίνεται ανάμεσα στο 4,5 και 4,8 και η αλατότητα είναι μειωμένη τότε συγχρόνως συμβαίνει και ζύμωση από γαλακτικά βακτήρια(Medina et al., 2010).

Έτσι, για τη διευκόλυνση της ανάπτυξης των αυτόχθονων LAB πρέπει να ισχύει: **1.**μείωση του pH άλμης σε λιγότερο από 4,5, **2.**προσθήκη γλυκόζης, **3.**διατήρηση συγκέντρωσης αλατιού μεταξύ 5-6%, κατά τη διάρκεια της αρχικής φάσης και **4.** αύξηση της συγκέντρωσης άλατος στο 7% έως το τέλος της ζύμωσης(Randazzo et al., 2010). Επιπλέον, οι ζυμώσεις επιτραπέζιων ελιών περιέχουν επίσης αντιμικροβιακές ενώσεις που περιορίζουν την ανάπτυξη του LAB και άλλων μικροοργανισμών, κυρίως σε ελιές που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία με αλκάλια(Medina et al., 2010).

Οι μέθοδοι επεξεργασίας είναι πολλές και σχετίζονται με το επιλεγμένο στάδιο ωρίμανσης της πράσινης ή της μαύρης ελιάς. Διαφορετικές ποικιλίες ελιών που υπόκεινται στην ίδια επεξεργασία αντιδρούν διαφορετικά, ανάλογα με την ποικιλία τους και τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά τους. Γι 'αυτό είναι ανεπιθύμητη η επεξεργασία ενός μίγματος διαφορετικών ποικιλιών ελιάς(Bianchi, 2003).

Η επεξεργασία επιτραπέζιας ελιάς πραγματοποιείται σε τρία στάδια: 1. Ξεπικρίσμα: οι ελιές βυθίζονται σε διάλυμα NaOH (1-2% κ.β.) κατά τη διάρκεια 8-12 ωρών, και η φυσική πικράδα της ελιάς απομακρύνεται, επειδή η ελευρωπαΐνη υδρολύεται, 2. Έκπλυση: για την εξάλειψη του περίσσιου αλκαλίου, 3. Ζύμωση: οι ελιές βυθίζονται σε άλμη (4-8% κ.β.) NaCl για αρκετούς μήνες. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η γαλακτική ζύμωση εκτελείται και οι οργανοληπτικές ιδιότητες των ελιών βελτιώνονται (Polonio et al., 2016).

Η ελιά για επιτραπέζια κατανάλωση πρέπει να έχει:

- i. Μικρή περιεκτικότητα σε λάδι περίπου 20 % ή και χαμηλότερη. Οι πολύ ώριμοι καρποί με πολύ λάδι δεν έχουν καλά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και ταγγίζουν εύκολα.
- ii. Η περιεκτικότητα σε σάκχαρα πρέπει να είναι υψηλή γιατί οι καρποί έχουν πιο γρήγορη και επιτυχή ζύμωση. Τα ζυμώσιμα συστατικά κατά την διάρκεια της ζύμωσης μετατρέπονται σε γαλακτικό οξύ που σε συνδυασμό με το αλάτι της άλμης και με την απουσία του αέρα συντηρούν το προϊόν.
- iii. Η επιτραπέζια ελιά πρέπει να έχει μεγάλο καρπό και μικρό πυρήνα. Η ποσότητα σάρκας δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 70% σε βάρος.
- iv. Το χρώμα των ώριμων καρπών ανάλογα με τη χρήση τους : για τις πράσινες ελιές το χρώμα θα είναι ανοιχτό πράσινο ή κίτρινο πράσινο, ανοιχτό βυσσινί ή βυσσινί για ελιές που αλλάζουν χρώμα, σκούρο κόκκινο για μαύρες ελιές.
- v. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη και να κυμαίνεται μεταξύ 5-12:1 όσο υψηλότερη είναι αυτή η αναλογία τόσο μεγαλύτερη είναι η εμπορική αξία του καρπού (Bianchi, 2003).

1.4.1 Παραγωγή και εξαγωγή επιτραπέζιας ελιάς

Στον παγκόσμιο χάρτη της επιτραπέζιας ελιάς ξεχωρίζουν 32 χώρες είτε γιατί παράγουν και εξάγουν, είτε γιατί καταναλώνουν. Κύριες παραγωγικές χώρες της ΕΕ είναι η Ισπανία, η Ελλάδα, η Ιταλία και η Πορτογαλία. Εξετάζοντας τις ποικιλίες, έχουν διαχωριστεί ώστε να χρησιμοποιούνται είτε για παραγωγή ελαιολάδου, είτε για παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, είτε και για διπλή χρήση, ενώ η σχέση τιμών ελαιολάδου-επιτραπέζιας ελιάς επηρεάζει τις αποφάσεις των παραγωγών (International Olive Council).

Όσον αφορά τις πρώτες εκτιμήσεις για το καλλιεργητικό έτος 2020/2021, οι εξαγωγές επιτραπέζιων ελιών από χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης σε τρίτες χώρες έφτασαν τους 320.829 τόνους για εκτιμώμενη αξία 868,1 εκατ. Ευρώ. Τον Οκτώβριο του καλλιεργητικού έτους 2021/2022, η μοναδιαία αξία των εξαγωγών εκτός ΕΕ ήταν 274 € ανά 100 κιλά. Συγκεκριμένα, οι ισπανικές εξαγωγές επιτραπέζιων ελιών έφτασαν τους 306.188 τόνους το καλλιεργητικό έτος 2020/2021 με εκτιμώμενη αξία 732,7 εκατομμύρια ευρώ, κατατάσσοντάς την στην πρώτη θέση, ακολουθούμενη από την Ελλάδα με 191.965 τόνους και 551,4 εκατομμύρια ευρώ, τη Πορτογαλία με 29.996 τόνους και 43,8 εκατομμύρια ευρώ και την Ιταλία με 28.474 τόνους και 94,8 εκατομμύρια ευρώ (International Olive Council).

	2017/2018		2018/2019		2019/2020		2020/2021		2021/2022	
	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
ΙΣΠΑΝΙΑ	175 616	438.1	201 346	464.0	188 917	455.5	179 441	449.2	33 346	85.3
ΕΛΛΑΔΑ	91 614	277.0	74 934	277.8	68 913	265.2	99 349	290.8	17 716	51.3
ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ	13 826	32.1	15 836	35.3	15 425	31.8	14 954	30.6	1 784	4.4
ΙΤΑΛΙΑ	13 208	45.1	14 894	51.2	13 832	48.4	18 480	64.7	2 670	9.3
ΑΛΛΕΣ	8 394	29.6	8 224	29.0	8 278	29.1	8 604	32.7	1 539	5.4
ΣΥΝΟΛΟ	302 658	821.9	315 234	857.3	295 365	830.0	320 829	868.1	57 055	155.8

Πίνακας 1: Εκτός ΕΕ εξαγωγές ανά χώρα εξαγωγής και έτος καλλιέργειας. Ποσότητα σε τόνους. Αξία σε εκατομμύρια. Περίοδος 2021/2022 (International Olive Council).

Γεωγραφικά, οι ελαιώνες κληρονομιάς της Ελλάδας βρίσκονται σχεδόν 80% σε τρεις περιοχές: την Πελοπόννησο (37%), Κρήτη (30%) και Ιόνια Νησιά (12%), όπου οι κύριες περιοχές ελαιοκαλλιέργειας είναι η Μεσσηνία και η Ηλεία, Ηράκλειο και Χανιά και Κέρκυρα. Οι ποικιλίες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα είναι: Κορωνέικη, Καλαμών, Χαλκιδικής, Αθηνολιά, Μανάκι, Μεγαρίτικη, Αμφίσσης και πολλές άλλες. Η γεωγραφική διασπορά των ποικιλιών καθορίστηκε από το φυσικό περιβάλλον το οποίο δημιούργησε τις κατάλληλες συνθήκες, ενώ στη συνέχεια υπήρξαν και οικονομικοί λόγοι οι οποίοι επέδρασαν στις αποφάσεις των ανθρώπων να επεκτείνουν ή να εγκαταλείψουν τη μία ή την άλλη ποικιλία.

Από άποψη εμπορίας και μάρκετινγκ η επιτραπέζια ελιά σε σύγκριση με το ελαιόλαδο μπορεί πιο άμεσα και εύκολα να κριθεί από τον καταναλωτή για τα ποιοτικά και γευστικά της χαρακτηριστικά. Γενικότερα, η Ελλάδα και η Ισπανία είναι οι πιο αντιπροσωπευτικοί εξαγωγείς επιτραπέζιων ελιών από την Ευρωπαϊκή Ένωση σε άλλες χώρες καθώς καλύπτουν περίπου το 42% των παγκόσμιων εξαγωγών επιτραπέζιων ελιών(International Olive Council).

	2017/2018	2018/2019	2019/2020	2020/2021	2021/2022
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	15088.5	15123.6	13422.2	15621.5	18152.7
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	16933.3	15967.2	15047.4	15996.3	17132.0
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	13994.0	15759.2	13833.6	14834.1	0.0
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	12871.6	11569.4	11582.7	15327.7	0.0
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	13176.4	11639.5	12403.9	12201.6	0.0
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	12789.0	12358.9	12795.7	15142.8	0.0
ΜΑΡΤΙΟΣ	18215.6	13821.8	13198.5	17697.8	0.0
ΑΠΡΙΛΙΟΣ	15247.2	12380.0	11942.8	17788.3	0.0
ΜΑΙΟΣ	17418.0	14080.4	10373.4	16637.1	0.0
ΙΟΥΝΙΟΣ	17158.9	11434.7	11853.1	17604.7	0.0
ΙΟΥΛΙΟΣ	16354.9	12718.5	14554.7	21149.5	0.0
ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	11548.3	9144.4	9998.3	11963.2	0.0
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	15066.3	12999.8	12583.9	15997.0	17642.4
ΣΥΝΟΛΟ	180795.6	155997.6	151006.2	191964.6	35284.7

Πίνακας 2: Εξαγωγές επιτραπέζιας ελιάς Ελλάδας σε παγκόσμιο επίπεδο. Ποσότητα σε τόνους. Περίοδοι ανά μήνα και ανά έτος(International Olive Council).

1.4.2 Απόβλητα επιτραπέζιας ελιάς

Τα λύματα από την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς (TOWW=Table Olives Wastewaters) εξακολουθούν να αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα για τα εργοστάσια επεξεργασίας της ελιάς, παρά τις πολλές μελέτες απομάκρυνσης τους που γίνονται (Santos et al., 2021). Συνήθως διατηρούνται σε λίμνες εξάτμισης, προκαλώντας άσχημες οσμές και σε ορισμένες περιπτώσεις ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Heredia et al., 2000).

Πρόσφατα, έχει αποδειχθεί ότι η εφαρμογή των αποβλήτων από την ισπανικού τύπου επεξεργασία πράσινης ελιάς και των όξινων διαλυμάτων αποθήκευσης από την επεξεργασία μαύρης ώριμης ελιάς έχουν μια επίδραση βιολίπανσης σε πολλές διαφορετικές μεσογειακές καλλιέργειες(Santos et al., 2019)

Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση στερεών και υγρών αποβλήτων ελιάς για γεωργικούς σκοπούς έχει αξιολογηθεί τα τελευταία χρόνια(Vagelas et al., 2009). Στην περίπτωση αυτή όμως, το κύριο μειονέκτημα τους για γεωργική εφαρμογή είναι η περιεκτικότητά τους σε νάτριο από το NaCl και το NaOH που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία της ελιάς(Murillo et al., 2000). Επίσης, η επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς παράγει μεγάλους όγκους νερού έκπλυσης που χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες και φαινόλες(Tatoulis et al, 2016). Ωστόσο, η εφαρμογή μη επεξεργασμένων λυμάτων ελαιοτριβείου και στερεών αποβλήτων ελιάς στο έδαφος οδήγησε σε τοξική επίδραση στην ανάπτυξη των φυτών(Santos et al., 2021), επομένως αρκετές χημικές και βιολογικές μέθοδοι έχουν προταθεί για να ξεπεραστεί αυτό το αρνητικό αποτέλεσμα, που αποδίδεται στις περισσότερες περιπτώσεις στην περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ενώσεις(Killi and Kadvir, 2013).

1.5 Ελαιόλαδο

Στην αρχαιότητα χρησιμοποιούνταν το ελαιόλαδο σε ιερές τελετές και τελετουργίες: από τη γέννηση μέχρι το θάνατο. Το ελαιόλαδο έχει επίσης συνδεθεί από καιρό με ιδιότητες που προάγουν την υγεία καθώς και χρησιμοποιείται σε μαγειρικές παρασκευές και στη διατροφή γενικά. Είναι πλέον προφανές ότι τα οφέλη της ελιάς και του ελαιολάδου για την προαγωγή της υγείας και της διατροφής έχουν βάση με επιστημονικά δεδομένα(Preedy and Watson, 2010).

Υπάρχει ένας αυξανόμενος όγκος από στοιχεία που αποδεικνύουν ότι η χρήση του ελαιολάδου όχι μόνο βελτιώνει την καρδιαγγειακή λειτουργία αλλά έχει και θεραπευτικές δυνατότητες. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν αναφέρει ότι η κατανάλωση ελαιολάδου σχετίζεται αντιστρόφως με τον καρκίνο του παγκρέατος και σε πιθανή πρόληψη του καρκίνου του μαστού(Hannachi et al., 2013).

Άλλες ιδιότητες του ελαιολάδου περιλαμβάνουν αντιοξειδωτική δράση, επιδράσεις στα μακροφάγα καθώς και πολυάριθμες κυτταρικές και παθοφυσιολογικές διεργασίες. Έτσι, ένας τεράστιος όγκος επιστημονικού υλικού και μια ολοκληρωμένη κατανόηση των ελιών και ελαιόλαδου είναι απαραίτητα (Preedy and Watson, 2010).

Υπάρχουν πέντε τύποι ελαιολάδου που παράγονται από διαφορετική φάση των καρπών και θερμοκρασίας της ελιάς, και συγκεκριμένα το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (EVOO=Extra Virgin Olive Oil), το παρθένο ελαιόλαδο (VOO=Virgin Olive Oil), το εξευγενισμένο ελαιόλαδο (ROO=Refined Olive Oil), το αγνό ελαιόλαδο (POO=Pure Olive Oil) και το πυρηνέλαιο (OPO=Olive Pomace Oil). Διαφορετικοί τύποι ελαιολάδου έχουν διαφορετική περιεκτικότητα σε σύνθεση (Khalid et al., 2022).

Το ελαιόλαδο αποτελείται από ένα κύριο κλάσμα (σαπωνοποιήσιμο) και ένα μικρότερο κλάσμα (μη σαπωνοποιήσιμο). Το ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από οξειδωτική σταθερότητα που επιτρέπει τη μακρά αποθήκευση στο ράφι, την αισθητική ποιότητα και τις ιδιότητες υγείας που προέρχονται από μια εξέχουσα και καλά ισορροπημένη χημική σύνθεση. Τα πιο σημαντικά φυσικά αντιοξειδωτικά του είναι οι πολυφαινόλες, οι τοκοφερόλες και οι χρωστικές, καθώς αυτές οι ενώσεις καθυστερούν την οξείδωση των λιπαρών οξέων και την παραγωγή δυσάρεστων γεύσεων (Benincasa et al., 2021). Παρά τη μεγάλη ποσότητα παραγόμενων ελαιολάδων και τις επιβεβαιωμένες διατροφικές τους αξίες, δεν υπάρχουν αξιόπιστα στοιχεία για τη χημική σύνθεση του λαδιού από αγριελιά (Hannachi et al., 2013).

Το παρθένο ελαιόλαδο λαμβάνεται από τον καρπό της ελιάς (*Olea europaea L.*) αποκλειστικά με μηχανικές ή άλλες φυσικές διαδικασίες με τις οποίες δεν αλλάζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του λαδιού, όπως η οξύτητα ή η οξειδωτική σταθερότητα (International Olive Council). Επιπλέον, το παρθένο ελαιόλαδο είναι το μόνο που δεν χρειάζεται να εξευγενιστεί πριν από την κατανάλωση. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να διατηρήσει τα χαρακτηριστικά του την ποικιλία, καθώς και τις περιβαλλοντικές και καλλιεργητικές συνθήκες διαχείρισης που είναι μοναδικές για κάθε περιοχή (Banco et al., 2022). Σε αντίθεση, τα σπορέλαια μεταβάλλονται κατά τη διαδικασία του εξευγενισμού, επηρεάζοντας έτσι τις αρχικές αισθητηριακές και θρεπτικές τους ιδιότητες (Mallah et al., 2011).

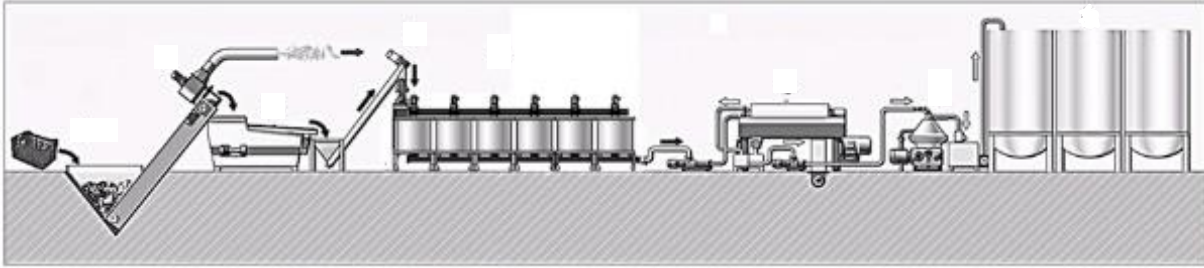
Προκειμένου να ληφθεί ελαιόλαδο, η εξαγωγή του λαδιού πραγματοποιείται μέσω μιας διαδικασίας εκχύλισης χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ελαιοδωρισμού. Τα δευτερογενή προϊόντα ελαιολάδου είναι τα πιο άφθονα αγροτοβιομηχανικά υποπροϊόντα στην περιοχή της Μεσογείου (Neifar et al., 2013). Με τη χρήση του συστήματος εκχύλισης, τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι: υγρό (ελαιόλαδο), στερεά απόβλητα (πυρήνας ελιάς), ημιστερεά απόβλητα (πατέ ελιάς) και θραύσματα από κουκούτσι ελιάς (Benincasa et al., 2021).

Ο πυρήνας της ελιάς, ως υποπροϊόν, χαρακτηρίζεται από ελαιώδη υπολείμματα, λιγνοκυτταρινική μήτρα, φυτικές ίνες, πρωτεΐνες, κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα, τοκοφερόλες και φαινολικές ενώσεις (Benincasa et al., 2021). Ο ακατέργαστος ελαιοπυρήνας περιέχει χαμηλή συγκέντρωση ακατέργαστης πρωτεΐνης, με ένα μεγάλο ποσοστό αυτών των πρωτεϊνών (80-90%) να συνδέεται με το κλάσμα λιγνοκυτταρίνης. Οι ακατέργαστες φυτικές ίνες είναι άφθονες στον ελαιοπυρήνα και τα λιπίδια του περιέχουν υψηλή συγκέντρωση ακόρεστων C16 και C18 λιπαρών οξέων, τα οποία συμβάλλουν στο 96% της συνολικής περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα (Khalid et al., 2022).

Η τυπική μονάδα εκχύλισης ελαιολάδου αποτελείται από μια σειρά διασυνδεδεμένων μηχανημάτων που εκτελούν μια διαδικασία πέντε βασικών βημάτων: πλύσιμο ελιάς, άλεση ή σύνθλιψη, μάλαξη, φυγοκεντρικός διαχωρισμός στερεού-υγρού και φυγοκεντρικός διαχωρισμός υγρού-υγρού (Romaniello et al., 2019). Μετά το πλύσιμο των ελιών, τα δομικά συστατικά (κουκούτσι, σάρκα και δέρμα) των ελιών συνθλίβονται με συνεχείς μηχανικούς θραυστήρες όπως σφυριά και δισκόμυλοι (Leone et al., 2014). Στη συνέχεια, ο πολτός ελιάς μεταφέρεται σε ένα μαλακτήρα στον οποίο το υλικό ζυμώνεται και εγκλιματίζεται θερμικά. Η θέρμανση της πάστας ελιάς επιτυγχάνεται μέσω εναλλαγών ενέργειας με ζεστό νερό που ρέει μέσω ενός εξωτερικού πηνίου (Amirante et al., 2012). Μετά από αυτή τη διαδικασία, ο πολτός ελιάς απορρίπτεται σε έναν οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστή (decanter) (Altieri et al., 2013).

Η σύγχρονη μέθοδος παραγωγής ελαιολάδου χρησιμοποιεί ένα φυγοκεντρικό διαχωριστή για να διαχωρίσει τις τρεις φάσεις: Πυρήνας ελιάς (OP ~ 30% w/w), λύματα ελαιοτριβείου (OMWW ~ 50% w/w) και λάδι (~20% w/w). Παρόλο που ο τριφασικός διαχωριστής ελαιολάδου είναι πιο αποτελεσματικός, παράγει μεγαλύτερες ποσότητες

OMWW(Olive Mill Wastewaters) από τον διφασικό, ο οποίος έχει σχεδιαστεί μόνο για διαχωρισμό ελαιόλαδου και υγρού πυρήνα(Batueca et al., 2019).



Εικόνα 3: Διεργασίες και μηχανήματα που συνθέτουν μια γραμμή επεξεργασίας ελαιολάδου(Clodoveo and Hbaieb, 2013).

Η οργάνωση και ο χρόνος των βημάτων στη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου ποικίλλουν από μέρος σε μέρος, ανάλογα με παράγοντες που κυμαίνονται από τις κυβερνητικές πολιτικές για τη διάθεση των λυμάτων, έως τις δυνατότητες ωριαίων ελαιοτριβείων. Ειδικά στην περίπτωση των μικρών παραγωγών οι οποίοι έχουν την ανάγκη διεξαγωγής σε παρτίδες(Perone et al., 2022).

Οι εκτιμήσεις μεγάλου έναντι μικρού-μεσαίου παραγωγού δίνουν δύο διαφορετικές λύσεις στη διαμόρφωση των ελαιοτριβείων: (i) βιομηχανικά ελαιοτριβεία μικρής/μεσαίας παραγωγικής ικανότητας (500–4000 κιλά ελιές επεξεργασμένες ανά ώρα), με μαλακτères παράλληλα διατεταγμένους για την επεξεργασία ελιών κατά παρτίδες. (ii) βιομηχανικά ελαιοτριβεία μεγάλης δυναμικότητας (πάνω από 4000 κιλά ελιές που επεξεργάζονται ανά ώρα), με συνεχούς επεξεργασίας μαλακτères σε σειρά(Perone et al., 2022). Ωστόσο, στην επεξεργασία κατά παρτίδες, η μάλαξη είναι αναγκαστικά ασυνεχής και αυτό οδηγεί σε μια σειρά προβλημάτων στη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου, ένα από τα οποία είναι η κατανάλωση ενέργειας(Tamborino et al., 2020).

Ο πρώτος στόχος της μάλαξης είναι η συσσώρευση μικρών σταγονιδίων λαδιού, διεσπαρμένων στη πάστα ελιάς, για να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός του λαδιού κατά τη διαδικασία μηχανικής εκχύλισης. Μέχρι στιγμής, ωστόσο, ο έλεγχος του χρόνου, της θερμοκρασίας και της διαθεσιμότητας οξυγόνου κατά την επεξεργασία επηρεάζει έντονα τη φαινολική και πτητική σύνθεση του παρθένου ελαιολάδου(Esposto et al., 2013).

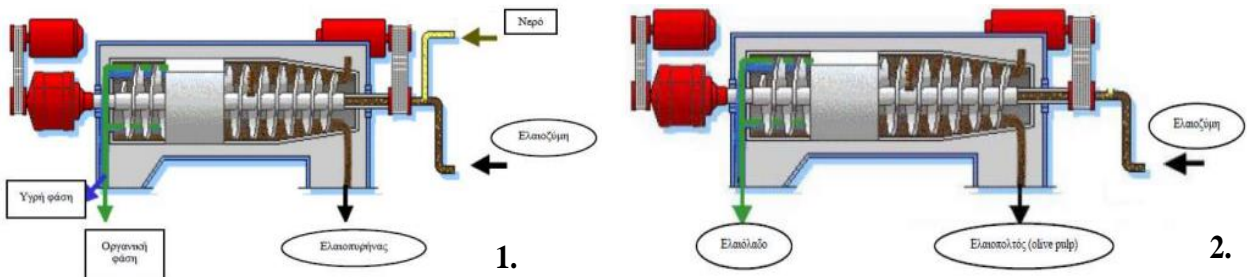
Η διαδικασία μάλαξης περιλαμβάνει μεγάλο εύρος θερμοκρασίας από χαμηλή έως υψηλή θερμοκρασία(Khalid et al., 2022). Η μεταβλητότητα της θερμοκρασίας είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή ελαιολάδου(Román et al., 2019).

Η ανάπτυξη τεχνικών εκχύλισης με αυξημένη μηχανοποίηση έχει διευκολύνει την αύξηση της παραγωγής ελαιολάδου, με ταυτόχρονη μείωση του ανθρώπινου δυναμικού και με περιορισμένο κόστος. Τις τελευταίες δεκαετίες, τα συστήματα φυγοκέντρωσης έχουν γίνει οι πιο διαδεδομένες τεχνικές παραγωγής ελαιολάδου. Σε σύγκριση με την «παραδοσιακή τεχνική πίεσης», η υψηλή παραγωγική ικανότητα των διαχωριστών φυγοκέντρωσης έχει μειώσει σημαντικά τον χρόνο αποθήκευσης των ελιών πριν από την επεξεργασία και συμβάλλει στην αποφυγή ή μείωση του κινδύνου οργανοληπτικής μόλυνσης (Kalogeropoulos et al., 2014).

Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά της πάστας ελιάς, τα οποία αλλάζουν σε σχέση με την περιεκτικότητα σε νερό, την ποικιλία των καρπών, το επίπεδο ωριμότητας και τις εποχιακές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της φυγοκεντρικής εκχύλισης. Εάν η πάστα ελιάς τροφοδοτηθεί σε φυγοκεντρικό διαχωριστή χωρίς αυτόματο έλεγχο, τότε εκτελείται μη βέλτιστη εκχύλιση(Altieri et al.,2013).

Πλέον, δύο διαφορετικά συστήματα φυγοκέντρωσης χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου. Οι μέθοδοι τριφασικής και διφασικής φυγοκέντρωσης, ανάλογα με τα προϊόντα που παράγονται στο τέλος της επεξεργασίας. Το τριφασικό σύστημα είναι μια συνεχής διαδικασία που χρονολογείται από το 1970-1980, η οποία έχει τρεις εξόδους για λάδι, νερό και στερεά απόβλητα. Τα κύρια μειονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων ζεστού νερού (10–30 λίτρα προστιθέμενου νερού ανά 100 κιλά πάστας ελιάς), που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας σε φαινόλες στο λάδι (Salvador et al., 2003) και την παραγωγή σημαντικών όγκων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων που συνιστούν σημαντικό πρόβλημα περιβαλλοντικής ρύπανσης(Mechri et al., 2007).

Ωστόσο, σήμερα οι τριφασικοί φυγοκεντρικοί διαχωριστές έχουν βελτιωθεί ώστε να μπορούν να διαχωρίζουν λάδι χρησιμοποιώντας μόνο μία μικρή ποσότητα ζεστού νερού (0–20 L ανά 100 κιλά ελιές) για να αραιώσει την πάστα ελιάς(Giovacchino et al., 2001).



Εικόνα 4: Σχήμα 1.Τριφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστής / Σχήμα 2.Διφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστής(www.repository.library.teiwest.gr).

Αντίθετα, οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές δύο φάσεων μπορούν να λειτουργήσουν χωρίς προσθήκη νερού. Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο πυρήνας. Τα σημαντικά πλεονεκτήματα αυτού του διαχωριστή είναι η μείωση της ποσότητας των υγρών αποβλήτων και η μεγαλύτερη ανάκτηση φαινολικών ενώσεων (Giovacchino et al., 2001). Εκτός από την περιεκτικότητα σε φαινόλες, η χημεία του ελαιολάδου και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που ταξινομούν την ποιότητα και τη μοναδικότητα του επηρεάζονται από τις τεχνικές εκχύλισης και επεξεργασίας(Angerosa et al., 2000).

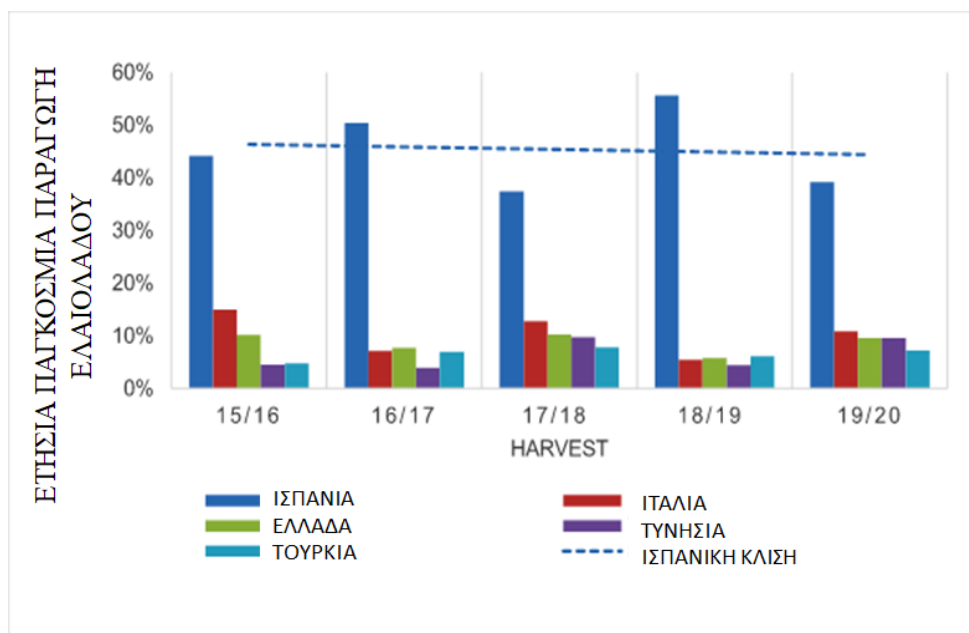
Η καλύτερη ανάκτηση των φαινολών στα συστήματα δύο φάσεων οφείλεται κυρίως στην καλύτερη διαλυτότητά τους στο νερό από ότι στις ελαιώδεις φάσεις, γεγονός που καθιστά την ποσότητα του προστιθέμενου νερού καθοριστικό παράγοντα για τη συγκέντρωση των φαινολών στο τελικό προϊόν (Clodoveo and Hbaieb, 2013). Ωστόσο, παρόλο που οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές δύο φάσεων φαίνεται να είναι πιο κατάλληλοι από ποιοτικής και περιβαλλοντικής άποψης, η χρήση τους δεν είναι τόσο διαδεδομένη, κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία του πυρηνελαίου που προκύπτει, η οποία εμποδίζει την ποσοτική ανάκτηση του πυρηνελαίου από εκχύλιση με διαλύτη(Esposto et al., 2013).

Σήμερα, εισάγονται και αξιολογούνται αναδυόμενες τεχνολογίες που στοχεύουν στην εξάλειψη των υπολειμμάτων λαδιού στον πυρήνα, βελτιώνοντας έτσι την ικανότητα εργασίας των βιομηχανικών εγκαταστάσεων και δημιουργώντας πιο βιώσιμες μηχανολογικές λύσεις. Για το σκοπό αυτό, παλμικά ηλεκτρικά πεδία, επεξεργασία υπερήχων και μικροκυμάτων της πάστας ελιάς κατά την εκχύλιση ελαιολάδου, τροποποίηση του συστήματος θέρμανσης κατά τη μάλαξη, καθώς και ρύθμιση της δραστηριότητας των ενδογενών ενζύμων των καρπών βρίσκονται υπό διερεύνηση (Clodoveo and Hbaieb, 2013).

1.5.1 Παραγωγή και εξαγωγή ελαιόλαδου

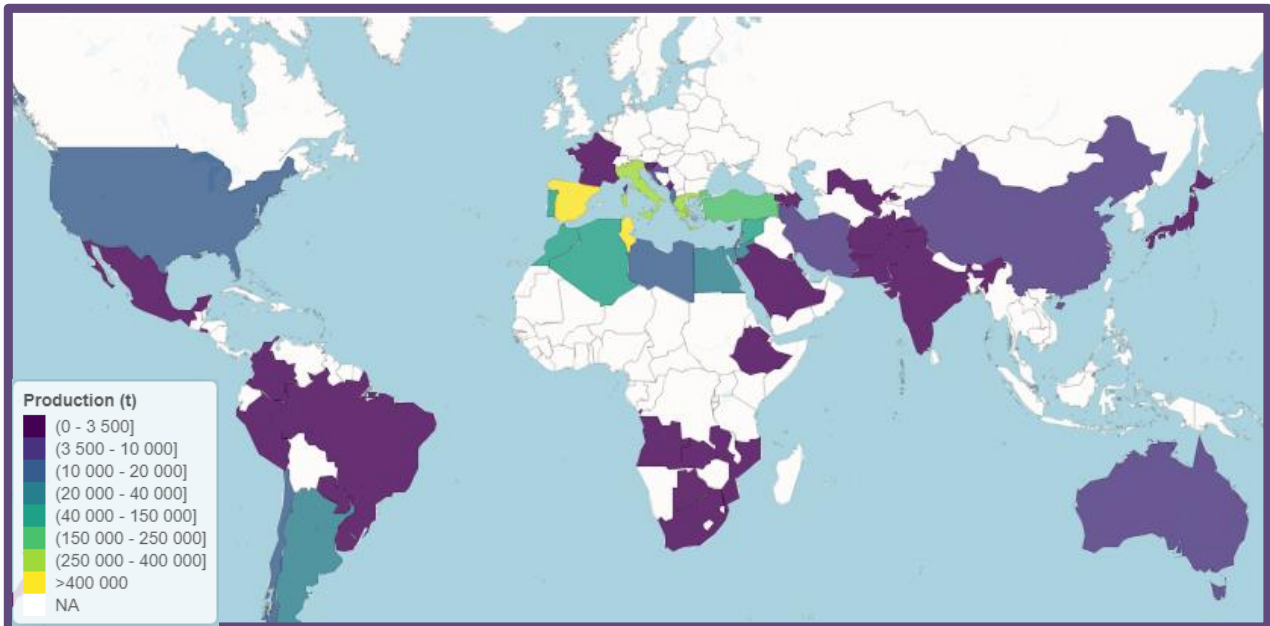
Περισσότερα από 110 εκατομμύρια στρέμματα ελιάς καλλιεργούνται στον κόσμο, κατανεμημένα σε πέντε ηπείρους, δύο ημισφαίρια και 47 χώρες όπου παράγεται σήμερα ελαιόλαδο. Οι ελιές που καλλιεργούνται για την παραγωγή ελαιολάδου συλλέγονται από τον Οκτώβριο έως τον Απρίλιο στο βόρειο ημισφαίριο και από τον Απρίλιο έως τον Ιούλιο στο νότιο ημισφαίριο, αν και το 98% των παγκόσμιων ελιών συλλέγονται στην περιοχή της Μεσογείου. Υπάρχουν περίπου 12.000 ελαιοτριβεία στον κόσμο, περισσότερο από το 80% των οποίων χρησιμοποιούν φυγόκεντρα συστήματα. Επί του παρόντος, το ελαιόλαδο καταναλώνεται σε περισσότερες από 160 χώρες (International Olive Council).

Η Ευρώπη είναι ο πρώτος παραγωγός, εξαγωγέας και καταναλωτής ελαιολάδου παγκοσμίως (κατέχει μερίδιο 66% της παγκόσμιας κατανάλωσης). Στην πραγματικότητα, η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου έφτασε κατά μέσο όρο τους 2,86 εκατομμύρια τόνους την περίοδο μεταξύ 2005/06 και 2017/18 και το 71,1% της παρήχθη στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ). Η Ισπανία είναι ο πρώτος παραγωγός ελαιολάδου παγκοσμίως (που αντιπροσωπεύει περίπου το 45%), με περισσότερο από το 80% της γεωργικής της έκτασης αφιερωμένη σε αυτήν την καλλιέργεια (Lobato et al., 2020).



Πίνακας 3: Ποσοστά παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου από χώρες κορυφαίας παραγωγής τις καλλιεργητικές περιόδους 15/16 έως 19/20(International Olive Council).

Όσον αφορά την παραγωγή, τρεις μεσογειακές χώρες καλύπτουν σχεδόν το σύνολο της παραγωγής ελαιολάδου της ΕΕ, με 2 εκατομμύρια τόνους περίπου (94,23% της παραγωγής ελαιολάδου της ΕΕ την περίοδο 2015/2020): Ισπανία, Ιταλία και Ελλάδα, με 63,14%, 17,34 % και 13,75% της παραγωγής της ΕΕ αντίστοιχα. Με ετήσια παραγωγή περίπου 300.000 τόνους, η Ελλάδα είναι ο τρίτος μεγαλύτερος παραγωγός ελαιολάδου στην ΕΕ, μετά την Ισπανία και την Ιταλία. Το 70% της συνολικής παραγωγής της είναι εξαιρετικής ποιότητας. Παρά την υψηλότερη ετήσια κατά κεφαλήν κατανάλωση στην ΕΕ, το ένα τρίτο (153.125 τόνοι) της ετήσιας παραγωγής προορίζεται για εξαγωγή. Στην πραγματικότητα, η Ελλάδα είναι ο πρώτος εξαγωγέας έξτρα παρθένου ελαιολάδου παγκοσμίως. Το ελληνικό ελαιόλαδο πηγαίνει κυρίως στην Ευρωπαϊκή Ένωση, αλλά οι εξαγωγές αυξάνονται και σε άλλες χώρες όπως ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ιαπωνία και οι Ηνωμένες Πολιτείες(International Olive Oil).



Εικόνα 5: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου, τη καλλιεργητική χρονιά 2019/20(International Olive Oil).

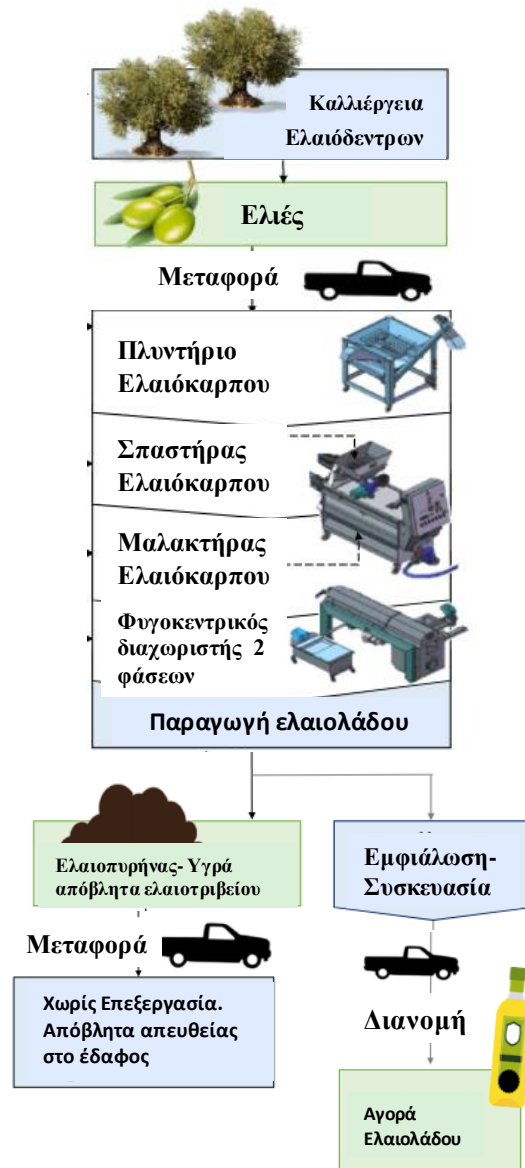
Το καλλιεργητικό έτος 2020/2021, οι εξαγωγές ελαιολάδου εκτός ΕΕ έφθασαν τους 800 χιλιάδες τόνους για εκτιμώμενη αξία 2,856 δισεκατομμυρίων ευρώ. Πιο συγκεκριμένα, το Μπάρι στην Ιταλία, τα Χανιά στην Ελλάδα και η Χαέν στην Ισπανία είναι οι πιο αντιπροσωπευτικές αγορές ελαιολάδου της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Καλύπτουν περισσότερο από το 60% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου(International Olive Council).

	2017/2018		2018/2019		2019/2020		2020/2021		2021/2022	
	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
ΙΣΠΑΝΙΑ	338 408	1 381.0	400 231	1 327.0	475 708	1 358.4	464 627	1 453.2	391 289	1 545.5
ΙΤΑΛΙΑ	198 365	969.3	210 590	953.5	230 931	909.1	222 606	944.5	198 776	969.0
ΠΟΡΤΟ ΓΑΛΙΑ	58 415	280.5	65 005	263.5	80 359	280.7	76 087	284.9	57 864	256.8
ΕΛΛΑΔΑ	20 251	97.7	22 218	95.1	23 164	91.9	24 536	102.4	20 654	101.7
ΆΛΛΕΣ	8 738	49.0	10 843	56.6	10 592	53.3	16 185	71.4	16 124	75.6
ΣΥΝΟΛΟ	624 176	2 777.5	708 887	2 695.7	820 755	2 693.5	804 041	2 856.4	684 707	2 948.6

Πίνακας 4: Εκτός ΕΕ εξαγωγές ελαιολάδου ανά χώρα εξαγωγής και έτος καλλιέργειας. Ποσότητα σε τόνους. Αξία σε εκατομμύρια. Περίοδος 2021/2022(International Olive Council).

Η παραγωγή έξτρα παρθένου ελαιολάδου (EVO) είναι μια σημαντική οικονομική δραστηριότητα για πολλές χώρες, ειδικά στην περιοχή της Μεσογείου, όπως η Ισπανία, η

Ιταλία, η Ελλάδα και η Τυνησία. Παρά όμως την οικονομική σημασία αυτού του γεωργικού προϊόντος, η βιομηχανία ελαιολάδου προκαλεί ποικίλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις όσον αφορά την εξάντληση των πόρων, την υποβάθμιση της γης, τις ατμοσφαιρικές εκπομπές και την παραγωγή αποβλήτων (Salomone and Iorpolo, 2012). Τα δύο κύρια υποπροϊόντα από την παραγωγή ελαιολάδου, ο στερεός-υγρός ελαιοπυρήνας (OP=Olive Pomace) και τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (OMWW), εξακολουθούν να διατίθενται κυρίως στο έδαφος, παρά την ύπαρξη νομοθεσίας που ήδη περιορίζει αυτή την πρακτική (Batueca et al., 2019).



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής του συστήματος παραγωγής ελαιολάδου και την επεξεργασία των λυμάτων τα οποία μεταφέρονται και απορρίπτονται απευθείας στη γεωργική γη (Batueca et al., 2019).

1.5.2 Απόβλητα ελαιοτριβείου

Η βιομηχανία ελαιολάδου, αν και είναι από τους σημαντικότερους κλάδους της λεκάνης της Μεσογείου, προκαλεί τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της απόρριψης ρυπογόνων λυμάτων. Η επεξεργασία των αποβλήτων του ελαιοτριβείου βρίσκεται επομένως στο σταυροδρόμι πολλών ανησυχιών και αποτελεί σημαντική πρόκληση για την αειφόρο ανάπτυξη(Othman et al., 2022).

Ο OP(Olive Pomace=ελαιοπυρήνας) και τα OMWW έχουν χαμηλό pH (5,6), υψηλή οργανική περιεκτικότητα (COD > 250 g/L) και περιλαμβάνουν διάφορες χημικές ουσίες που αποτελούν πρόβλημα για το περιβάλλον. Τα πιο «ανησυχητικά» συστατικά τους αφορούν το φαινολικό περιεχόμενο τους, συμπεριλαμβανομένων και χαμηλών μοριακών περιεχομένων(όπως καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, συριγγικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ και πρωτοκατεχολικό οξύ) και ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους(όπως τανίνες και ανθοκυανίνες)(Nunes et al., 2018).

Η ανεπαρκής διαχείριση αυτών των ροών αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις οι οποίες μπορεί να διαφέρουν σημαντικά σύμφωνα με τις καλλιεργητικές πρακτικές, τη μέθοδο παραγωγής ελαιόλαδου και τη διάθεση των λυμάτων(Ciancabilla et al., 2004).

Από την μία πλευρά, λόγω των υψηλών θρεπτικών συστατικών, ιδιαίτερα του καλίου, η απόρριψη των στερεών αποβλήτων του ελαιοτριβείου έχει θετικό αντίκτυπο στο περιβάλλον. Η υψηλή περιεκτικότητα των φυτών σε θρεπτικά συστατικά τα βοηθά να αναπτυχθούν και να παράγουν πολλά χρήσιμα προϊόντα. Ορισμένα από αυτά τα θρεπτικά συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση των συνθηκών του εδάφους, την παροχή ενέργειας στα φυτά ή τη δημιουργία κομποστ ή άλλων πρώτων υλών. Επιπλέον, το στερεό υπόλειμμα του ελαιοτριβείου μπορεί να αφαιρέσει βαρέα μέταλλα μέσω βιοπροσρόφησης(Khalil et al., 2021).

Από την άλλη πλευρά, τα υγρά απόβλητα του ελαιοτριβείου (OMWW) αποτελούν μεγάλο πρόβλημα. Ορισμένες από τις χημικές δομές και τα χαρακτηριστικά αυτών των υλικών τα καθιστούν ακατάλληλα για άμεση βιομηχανική χρήση(Chatzistathis et al., 2021). Οι μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που παράγονται, σε συνδυασμό με τις υψηλές

συγκεντρώσεις ζήτησης σε φαινόλη και χημικό οξυγόνο, αποτελούν τις κύριες δυσκολίες στην εξεύρεση λύσης για τη διαχείριση αυτών των λυμάτων(Mechri et al., 2007).

Στερεά απόβλητα: Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από ένα μίγμα στερεών συστατικών, όπως τον ελαιοπυρήνα και τα φύλλα των ελαιόδεντρων που συλλέχθηκαν κατά τη συγκομιδή του ελαιοκάρπου. Ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις (πυρηνελουργεία) και μετά από ξήρανση του στους 60°C εξάγεται με διάλυμα εξανίου για την παραγωγή του πυρηνέλαιου. Από τη διαδικασία αυτή παράγονται ετησίως περίπου 170.000 τόνοι λαδιού και 1.600.000 τόνοι πυρηνόξυλου το οποίο χρησιμοποιείται σαν καύσιμο και καλύπτει πλήρως ή μερικώς τις ενεργειακές ανάγκες των ελαιοτριβείων, σε φούρνους, σε ειδικά ημιαυτόματα συστήματα κεντρικής θέρμανσης σπιτιών, θερμοκηπίων, ακόμη σε μονάδες παραγωγής ασβέστη και για κομποστοποίηση ως εδαφοβελτιωτικό(Khalil et al., 2021).

Συνήθως η μεταφορά και η επεξεργασία του ελαιοπυρήνα από τα ελαιοτριβεία είναι ασύμφορη, λόγω μεγάλης απόστασης των ελαιοτριβείων από τα πυρηνελουργεία και λόγω υψηλής υγρασίας του πυρήνα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο ελαιοπυρήνας να μένει ανεκμετάλλευτος και να δημιουργείται καινούργια εστία ρύπανσης. Ένα μικρό μέρος από τα φύλλα των ελαιόδεντρων και τα κλαδιά χρησιμοποιούνταν παλιά μόνο ως ζωοτροφή. Πρόσφατα άρχισε η περαιτέρω αξιοποίηση τους για την παρασκευή χουμικών και εδαφοβελτιωτικών υλικών διότι η περιεκτικότητα των φύλλων σε άζωτο και κάλιο είναι πλούσια(Khalil et al., 2021).

Αέρια απόβλητα: Τα μοναδικά αέρια που παράγονται κατά την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων είναι από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης και τα καυσαέρια καύσης του ελαιοπυρήνα. Το γεγονός ότι τα περισσότερα ελαιοτριβεία εγκαθίστανται εκτός αστικών περιοχών δεν δημιουργεί επιβάρυνση για τις κατοικημένες περιοχές. Έτσι, οι αέριοι ρύποι που εκπέμπονται σε σχέση με τον όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη είναι μικρής συγκέντρωσης και η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τις αέριες εκπομπές των ελαιοτριβείων θεωρούνται αμελητέα(Chatzistathis et al., 2021).

Υγρά απόβλητα: Τα κύρια απόβλητα κατά την παραγωγή ελαιόλαδου είναι υγρά απόβλητα και προέρχονται από το στάδιο της έκθλιψης (εφόσον χρησιμοποιείται ως

μέθοδος εξαγωγής ελαιόλαδου), το στάδιο του τελικού φυγοκεντρικού διαχωρισμού και το στάδιο της πλύσης του ελαιοκάρπου με καθαρό νερό. Υγρά απόβλητα(κατσίγαρος) είναι τα φυτικά υγρά του ελαιοκάρπου, αυξημένα με το νερό κατεργασίας (πλύση ελαιοκάρπου, αραίωση ελαιοζύμης, πρόσθετο νερό διαχωριστήρων και καθαρισμός ελαιοτριβείου). Τα απόβλητα έχουν χαρακτηριστική οσμή και παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλούς δείκτες ρύπανσης [BOD(Biochemical Oxygen Demand), COD(Chemical Oxygen Demand), αιωρούμενα στερεά]. Το 16-20% των αποβλήτων προέρχεται από το στάδιο της πλύσης, το 76-80% από το στάδιο της έκθλιψης και διαχωρισμού και το 4% είναι υγρά απόβλητα από το στάδιο του τελικού διαχωρισμού(Chatzistathis et al., 2021).

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Έντονο σκούρο καφέ έως σχεδόν μαύρο χρώμα
- Έντονο χαρακτηριστικό άρωμα
- Υψηλό οργανικό φορτίο, όπου μέρος αυτού είναι δύσκολα αποικοδομήσιμο με την αναλογία COD/BOD₅ να κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 5
- pH που κυμαίνεται από 3 έως 6 (ελαφρώς όξινο)
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Υψηλό περιεχόμενο σε πολυφαινόλες
- Υψηλό περιεχόμενο σε στερεή ύλη(Niaounakis and Halvadakis, 2006).

Το έντονο σκούρο χρώμα οφείλεται στη παρουσία τανινών που περιέχονται στο φλοιό του ελαιοκάρπου και στα φαινολικά μόρια, που βρίσκονται σε αναλογία απλών φαινολικών ενώσεων και πολυφαινολών οι οποίες αποτελούν σκουρόχρωμες ενώσεις. Το απόβλητο γίνεται πιο σκούρο κατά την αποθήκευσή του στις δεξαμενές εξάτμισης εξαιτίας των αντιδράσεων οξειδωσης και πολυμερισμού των πολυφαινολών που λαμβάνουν χώρα. Για το σκούρο χρώμα οφείλεται ένα πολυμερές μόριο που προκύπτει από διάφορες απλές φαινολικές ενώσεις. Το μόριο αυτό έχει συνδεθεί χημικά με τη λιγνίνη και τα χουμικά οξέα. Ίσως παράγεται κατά την ενζυμική αφυδρογόνωση κατά τον πολυμερισμό φαινολών(Niaounakis and Halvadakis, 2006).

Ο κατσίγαρος ουσιαστικά, πρόκειται για ένα υδατικό φυτικό εκχύλισμα, που περιέχει μία σειρά από ουσίες όπως σάκχαρα, αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα, αλκοόλες, πολυφαινόλες και υπολείμματα ελαίου. Η άμεση επίπτωση του κατσίγαρου στο περιβάλλον είναι η αισθητική υποβάθμιση που προκαλεί και η οποία οφείλεται στην έντονη οσμή του και στο σκούρο χρώμα του. Παράλληλα, εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει, είναι πιθανόν να δημιουργήσει φαινόμενα ευτροφισμού σε περιπτώσεις που καταλήγει σε αποδέκτες με μικρή επανακυκλοφορία νερών (κλειστούς θαλάσσιους κόλπους και λίμνες) (Niaounakis and Halvadakis, 2006).

Από τα συστατικά που περιέχονται στον κατσίγαρο, οι πολυφαινόλες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι από τη μία πλευρά προσδίδουν στα απόβλητα τοξικές ιδιότητες έναντι των φυτών και αποδομούνται με βραδύ σχετικά ρυθμό από εξειδικευμένες ομάδες μικροοργανισμών, ενώ από την άλλη είναι υπεύθυνες για τη συντήρηση της ποιότητας του λαδιού στο χρόνο (χαμηλή οξύτητα) ως φυσικό συντηρητικό. Επειδή η παραγωγή του ελαιολάδου είναι μία φυσική διαδικασία, πρέπει να σημειωθεί ότι ο κατσίγαρος δεν περιέχει άλλες ουσίες που είναι ιδιαίτερα τοξικές, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι συνθετικές οργανικές ενώσεις (Niaounakis and Halvadakis, 2006).

Υπάρχει ένα εύρος παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη σύσταση του κατσίγαρου όπως: **1.** Ποικιλία των ελιών, **2.** Ηλικία ωρίμανσης των καρπών των ελαιόδεντρων, **3.** Κλιματολογικές συνθήκες, **4.** Σύσταση του εδάφους, **5.** Μέθοδος της παραγωγής και τρόπος διαχωρισμού ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη, **6.** Χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, **7.** Χρόνος συγκομιδής και αποθήκευσης πριν την επεξεργασία (Nunes et al., 2018).

Έχουν γίνει πολλές μελέτες για τη διερεύνηση των επιδράσεων των ακατέργαστων λυμάτων στις ιδιότητες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων στις ιδιότητες του εδάφους και των πιθανών τοξικών επιδράσεων στην ανάπτυξη των φυτών μετά από άμεση εφαρμογή οργανικής ύλης στο έδαφος (OMW) ως οργανικό λίπασμα (Ghidaoui et al., 2019).

Αυτά τα απόβλητα είναι πολύ ρυπογόνα και μπορεί να είναι επιβλαβή για το περιβάλλον λόγω του υψηλού pH, των υψηλών επιπέδων οργανικών στοιχείων, των

υψηλών ποσοτήτων BOD, COD, μικρών και μακρών αλυσίδων λιπαρών οξέων και πολυφαινολών και ανόργανων στοιχείων υψηλού και χαμηλού μοριακού βάρους(Foti et al., 2021). Η τοξικότητα της οργανικής ύλης στο έδαφος μπορεί να μειώνεται λόγω της διάσπασης των φαινολικών χημικών ουσιών. Αυτές οι χημικές ουσίες πιστεύεται ότι είναι η κύρια αιτία των αρνητικών επιπτώσεων στη βλάστηση των σπόρων, σε πολλά είδη εδάφους, υδρόβια ασπόνδυλα και βακτήρια(Shabir et al., 2022).

Ένας τρόπος με τον οποίο τα OMW μπορούν να προωθήσουν την ανάπτυξη ωφέλιμων μικροοργανισμών είναι παρέχοντάς τους ένα περιβάλλον που ευνοεί την ανάπτυξή τους. Τα αερόβια βακτήρια, καθώς και οι μύκητες, ειδικότερα, αναπτύσσονται ανάλογα με τους ρυθμούς εξάπλωσης των OMW(Ayoub et al., 2014). Επιπλέον, η αναπνοή του εδάφους και η ενζυμική δραστηριότητα (αφυδρογονάση, γλυκοσιδάση και ουρεάση) φαίνεται να αυξάνονται σε εδάφη που έχουν τροποποιηθεί με OMW(Magdich et al., 2020). Ωστόσο, η συσσώρευση αλατιού από την άρδευση με OMW μπορεί να προκαλέσει αποσάθρωση της δομής του εδάφους, με αποτέλεσμα πτώση της υδραυλικής αγωγιμότητας και παροδική μείωση της διήθησης του εδάφους. Η άρδευση με υγρά απόβλητα αυξάνει τη σταθερότητα των αδρανών προσμιγμάτων, μειώνει τη πυκνότητα και δημιουργεί σημαντικά μεγαλύτερο συνολικό πορώδες, μειώνοντας όμως το μακροπορώδες στο επιφανειακό έδαφος(Zema et al., 2019).

1.5.3 Μέθοδοι προεπεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου(OMW)

Με βάση διαφόρων ερευνών που αφορούν την αποσύνθεση των περιεχομένων οργανικής ύλης στο OMW, χρησιμοποιώντας διαδικασίες προεπεξεργασίας, οι οποίες περιελάμβαναν προσθήκη CaCO₃ υπήρξαν τα εξής συμπεράσματα: 1. Η προσθήκη ασβέστη ή μπετονίτη μετά από τεχνικές όπως η καθίζηση, η φυγοκέντρηση και το φιλτράρισμα μπορεί να ενισχύσει την αποβολή λιπιδίων και πολυφαινολών (99,5 και 43%, αντίστοιχα), 2. Όταν τα λιπίδια γίνονται αδιάλυτα άλατα, τα διαλυτά άλατα ασβεστίου μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση των επιπτώσεών τους. Αυτό διευκολύνει τη διάσπαση των λιπιδίων, γεγονός που τα καθιστά πιο φιλικά προς το περιβάλλον, 3. Η συμπερίληψη του ανθρακικού ασβεστίου βοηθά στην ενίσχυση της εξέλιξης εξαλείφοντας τις πολυφαινόλες, οι οποίες είναι ανταγωνιστικές στη διαδικασία ζύμωσης(Filidei et al., 2003).

Ο οζονισμός μπορεί να αφαιρέσει μεγάλο μέρος του χρώματος από μια ουσία όπως οι φαινόλες, ανάλογα με τη διάρκεια της έκθεσης. Η αποδόμηση μεγαλύτερων οργανικών μορίων σε μικρότερες οργανικές ουσίες μπορεί να αποδοθεί σε μικρές μειώσεις του COD(18-20%) (Radmehr et al., 2022). Η περιεκτικότητα σε φαινολικά απόβλητα μειώνεται αποτελεσματικά μετά τον οζονισμό(Mercado et al., 2018). Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, επομένως μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της διαδικασίας επεξεργασίας των λυμάτων πριν υποβληθούν σε αναερόβια επεξεργασία. Με το φιλτράρισμα των λυμάτων χρησιμοποιώντας φίλτρα άμμου, μπορεί να μειώσει την ποσότητα των επιβλαβών ρύπων έως και 40%. Αφού φιλτράρονται τα λύματα, μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία με ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) που μπορεί να αυξήσει τη μείωση των ρύπων έως και 67%(Khattabi et al., 2021).

Η μείωση κατά 94% του COD που παρατηρήθηκε μετά από επεξεργασία του OMW (καθίζηση βαρύτητας και αναερόβια επεξεργασία) οφειλόταν στα συνδυασμένα αποτελέσματα της διαδικασίας. Πρώτον, το OMW μείωσε την ποσότητα των ρύπων καθιζάνοντας το υλικό. Στη συνέχεια, οι χωριστοί αναερόβιοι αντιδραστήρες κατεργάστηκαν το υπερκείμενο και η ιλύς και τα υγρά απόβλητα από τον χωνευτήρα λάσπης χρησιμοποιήθηκαν ως συντροφοδοσία. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των επιβλαβών ρύπων και τη βελτίωση της ποιότητας των λυμάτων. Ορισμένοι οργανισμοί που είναι αποτελεσματικοί στη βιοδιάσπαση, όπως ο *Aspergillus terreus* και το *Azotobacter chroococcum*, χρησιμοποιήθηκαν επίσης σε αυτή τη διαδικασία(Nhut et al., 2020).

Ο οζονισμός έχει υψηλό κόστος ηλεκτρισμού και κεφαλαίου. Είναι επίσης πιο περίπλοκη από άλλες τεχνικές επεξεργασίας καθώς και ανεπαρκής στη διαχείριση εκροών περισσότερων όγκων. Επιπλέον, το όζον είναι πολύ αντιδραστικό, εξαιρετικά ερεθιστικό και διαβρωτικό στη φύση του, επομένως απαιτεί αντιδιαβρωτικό υλικό για την αντιμετώπισή του. Ενώ η αερόβια χώνευση απαιτεί τεράστιες ποσότητες στερεών αποβλήτων και υψηλό κόστος ενέργειας που απαιτείται για τον αερισμό. Η προσθήκη ασβέστη οδηγεί σε αύξηση του όγκου της λάσπης κατά 50%. Είναι επίσης δύσκολο να μεταφερθούν τέτοιες χημικές ουσίες στην επιθυμητή θέση για θεραπεία. Απαιτείται εκπαιδευμένο προσωπικό γιατί η υπερβολική δόση μειώνει την αποτελεσματικότητα και μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή του pH(Arvanitoyannis et al., 2007).

1.5.4 Μέθοδοι κατεργασίας των αποβλήτων ελαιοτριβείου(OMW)

Πρακτικά, υπάρχουν αρκετοί τρόποι για τη μείωση των επιβλαβών επιπτώσεων των OMW στο περιβάλλον με διάφορες επεξεργασίες. Αυτές οι προσεγγίσεις είναι κυρίως φυσικής, χημικής και βιολογικής φύσης και υιοθετούνται συχνά ως διεπιστημονική προσέγγιση που ενσωματώνει πολλές μεθοδολογίες όπως διήθηση μεμβράνης, εξουδετέρωση με προσθήκη οξέος, προηγμένη χημική οξείδωση (αντίδραση Fenton), προσρόφηση από ενεργό άνθρακα, αερόβια και αναερόβια χώνευση και μαγνητικά νανοσωματίδια(Yoshikawa et al., 2021).

A. ΦΥΣΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ- ΕΞΑΤΜΙΣΗ

Συνήθως χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι για την αφαίρεση μικρών σωματιδίων των OMW πριν χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι επεξεργασίας. Αυτά περιλαμβάνουν αραίωση, διήθηση και φυγοκέντρηση. Η διαδικασία της φυσικής εξάτμισης πραγματοποιείται με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση απαιτεί έναν τεράστιο χώρο λόγω της ανάγκης για υπαίθρια αποθήκευση. Εάν οι λεκάνες δεν είναι σωστά σφραγισμένες, υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Τα OMW είναι πολύ ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να περιέχουν πολλούς φυτοτοξικούς ανθεκτικούς ρύπους, όπως φαινολικά συστατικά με λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας, τανίνες και οργανο-αλογονωμένους ρύπους.(Al-Malah et al., 2000). Όπως έχει παρατηρηθεί, το OMW έχει αιωρούμενα σωματίδια(κυρίως φλούδα, πολτό, σκόνη, κλαδιά και υπολείμματα φύλλων) που προέρχονται από το πλύσιμο του ελαιοκαρπου. Ο συνδυασμός φυσικών μεθόδων με τεχνικές πήξης/κροκίδωσης ή προσρόφησης συνήθως οδηγούν σε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση της οργανικής ύλης(Azzam et al., 2004).

B. ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι μέθοδοι αφαίρεσης νερού περιλαμβάνουν διήθηση, θερμική συμπύκνωση, καύση και πυρόλυση αν και έχουν υψηλό λειτουργικό κόστος. Η θερμική συμπύκνωση συνήθως οδηγεί στην απομάκρυνση περισσότερου OMW από άλλες μεθόδους (70-75%), επειδή διαχωρίζει το νερό στις διαφορετικές φάσεις του (όπως υγρό και ατμό). Η καύση

και η πυρόλυση είναι δύο άλλες μέθοδοι που μπορούν να αφαιρέσουν OMW, αλλά μπορεί να απελευθερώσουν επιβλαβείς ενώσεις στην ατμόσφαιρα.(Carputo et al., 2003).

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί θερμότητα για τη διάσπαση της βιομάζας σε χρησιμοποιήσιμη ενέργεια. Αυτό είναι σημαντικό σε περιοχές όπου υπάρχει μεγάλη διαθέσιμη βιομάζα, όπως στις αγροτικές(Minkova et al., 2000). Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική μέθοδος που χρησιμοποιεί θερμότητα για να μετατρέψει τη βιομάζα σε υγρή, σε άνθρακα και σε μη συμυκνώσιμα αέρια όπως οξικό οξύ, ακετόνη και μεθανόλη. Η πυρόλυση παράγει ένα στερεό προϊόν με πορώδη δομή και επιφάνεια που είναι κατάλληλη για χρήση ενεργού άνθρακα. Τα υγρά πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται στην πυρόλυση μπορούν να παράγουν μια ποικιλία διαφορετικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων χημικών, συγκολλητικών, λιπασμάτων και άλλων(Caroca et al., 2021).

Γ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Είναι παγκοσμίως γνωστές οι τεχνικές βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον, αξιόπιστες και μερικές φορές φθηνότερες από άλλες μεθόδους. Αυτό συμβαίνει διότι τα οργανικά υλικά και τα ανόργανα θρεπτικά συστατικά μπορούν να αφαιρεθούν μέσω της διαδικασίας. Επειδή οι φαινολικές ενώσεις είναι ανασταλτικές για τους μικροοργανισμούς, πρέπει να δοθεί προσοχή στην επιλογή των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται και στην προσαρμοστικότητα τους στην επεξεργασία των OMW(Govarthanan et al., 2022).

Γ.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι μικροοργανισμοί που εμφανίζονται φυσικά στα OMW παίζουν σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία των αποβλήτων. Οι μικροοργανισμοί που τρέφονται με λύματα μπορούν να βρεθούν σε πολλά διαφορετικά σχήματα και μεγέθη. Μερικοί από αυτούς τους μικροοργανισμούς είναι βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα και άλλοι μικροοργανισμοί. Οι βιοαντιδραστήρες χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες αερόβιας επεξεργασίας για να παρέχουν σε αυτούς τους μικροοργανισμούς τις καλύτερες συνθήκες ανάπτυξης, με την προσθήκη διαλυμένου οξυγόνου και οργανικών και αζωτούχων ουσιών(Govarthanan et al., 2022).

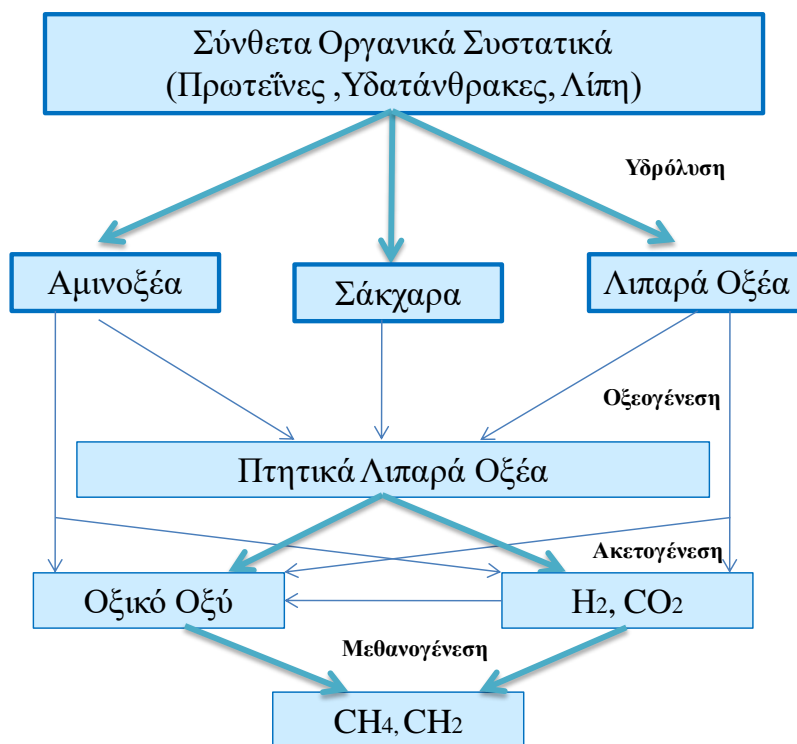
Οι μικροοργανισμοί βοηθούν στη διάσπαση πολύπλοκων οργανικών μορίων σε απλούστερα, τα οποία μπορούν να ανακυκλωθούν με ασφάλεια στο περιβάλλον (Buchanan et al., 2004). Οι αερόβιες βιολογικές επεξεργασίες που περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς όπως: *Geotrichum candidum*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Bacillus pumilus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* και άλλα έχουν στηριχθεί εδώ και πολύ καιρό για την επεξεργασία των ΟΜW (Tsioulpas et al., 2002). Αυτοί οι μικροοργανισμοί μειώνουν δραστικά τη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών καθώς και την έκκριση και τη δράση των ενζύμων καθώς και αυξάνουν τον δείκτη βλάστησης έως και 32% σε σύγκριση με τα μη επεξεργασμένα ΟΜW (Shabir et al., 2022).

Η κομποστοποίηση είναι μια αερόβια διαδικασία αποσύνθεσης που αποικοδομεί την οργανική ύλη σε διάστημα εβδομάδων σε ένα κοκκώδες προϊόν που μοιάζει με χούμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα ή βελτιωτικό του εδάφους. Ένας λόγος που τα ΟΜW παράγουν λίπασμα υψηλής ποιότητας είναι ότι είναι καλά ενυδατωμένα, πράγμα που σημαίνει ότι χρειάζεται λιγότερο χημικό λίπασμα όταν εφαρμόζεται σε καλλιέργειες (Tomati et al., 1996). Ο πυρήνας ελαιοτριβείου αναμειγμένος με ψιλοκομμένο άχυρο σίτου σε ένα εξαναγκασμένο αεριζόμενο στατικό σωρό παρουσίασε ποσοστό ύγρανσης 89%. Η ανάλυση του τελικού προϊόντος έδειξε ότι είχε πολλά μεταλλικά θρεπτικά συστατικά, οργανική ύλη που ήταν σταθερή και καθόλου βαρέα μέταλλα (Madejon et al., 1998).

Η προσρόφηση οργανικής ύλης (ΟΜW) σε στερεό υπόστρωμα (όπως άχυρο, λάσπη λυμάτων ή άλλα γεωργικά απόβλητα) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κομπόστ που είναι σχετικά ώριμο μετά από δύο μήνες. Η ανάμειξη ΟΜW με κοπριά πουλερικών και λυματολάσπη σε διάφορες αναλογίες μπορεί επίσης να οδηγήσει σε κατάλληλα τελικά προϊόντα με καλό βαθμό ωριμότητας κομποστοποίησης. Η φυτοτοξικότητα που υπάρχει στα ΟΜW μπορεί αρχικά να επιβραδύνει τον δείκτη βλάστησης (GI), αλλά τελικά το κομπόστ είχε υψηλό δείκτη βλάστησης (50% ή περισσότερο), υποδεικνύοντας ότι είναι κατάλληλο για προετοιμασία εδάφους (Paredes et al., 2000).

Γ.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η αναερόβια πέψη επιτυγχάνεται με μια συλλογή αναερόβιων μικροοργανισμών, τυπικά βακτηρίων, υπό περιορισμένες ή καθόλου συνθήκες οξυγόνου. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν πιο αργό ρυθμό ανάπτυξης από τους αερόβιους μικροοργανισμούς. Η υδρόλυση(μετατροπή των μη-διαλυτών βιοπολυμερών σε διαλυτές οργανικές ενώσεις), η οξεογένεση(μετατροπή των διαλυτών οργανικών ενώσεων σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), αλκοόλες, αλδεΐδες και αέρια), η οξικοποίηση(μετατροπή των πτητικών λιπαρών οξέων σε οξική οξύ, CO₂ and H₂), και η μεθανογένεση(μετατροπή του οξικού οξέος καθώς και του CO₂ με το H₂ σε αέριο μεθάνιο) είναι οι τέσσερις κύριες φάσεις της διαδικασίας, με την τελευταία να είναι το πιο κρίσιμο αναερόβιο στάδιο(Ammary, 2005).



Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής που περιγράφει τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης(Khanal, 2008).

Στην επεξεργασία των λυμάτων του ελαιοτριβείου, η αναερόβια χώνευση είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση. Η διαδικασία απαιτεί λίγη ενέργεια, παράγει λιγότερη λάσπη και επιτρέπει την ανάκτηση ενέργειας, καθώς στο τελευταίο στάδιο δημιουργείται αέριο μεθάνιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή

ηλεκτρικής ενέργειας. Η τεχνολογία αναερόβιας χώνευσης επεξεργάζεται τα λύματα και δημιουργεί βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημαντική πηγή ενέργειας τοπικά (Ammary, 2005).

Τα λύματα θα πρέπει να έχουν ισορροπημένη αναλογία C/N/P και pH μεταξύ 6,5 και 7,5 για μια αποτελεσματική διαδικασία αναερόβιας βιομετατροπής. Παρά τις μελέτες για την αναερόβια χώνευση του OMW ως υπόστρωμα η ανάμειξή του με εμπλουτισμένες σε θρεπτικά συστατικά ουσίες και συν-υποστρώματα βελτιώνει σημαντικά τη μέθοδο (Valluri and Kawatra, 2021).

Αυτό οφείλεται όχι μόνο στο γεγονός ότι εξισορροπεί τα επίπεδα θρεπτικών συστατικών και αλκαλικότητας, αλλά και στο γεγονός ότι μειώνει την ανασταλτική επίδραση των φαινολικών-χημικών ουσιών και των λιπιδίων που βρίσκονται στα λύματα του ελαιοτριβείου. Κατά την αναερόβια μέθοδο, τα οργανικά απόβλητα μετατρέπονται σε βιοαέριο (από βακτήρια σε αναερόβιες συνθήκες) και κομπόστ. Το παραγόμενο βιοαέριο (CH₄) έχει εμπορική αξία αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία θερμότητας και ενέργειας (Arvanitoyannis et al., 2007).

Τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης περιλαμβάνουν συστήματα χαμηλής απόδοσης, στα οποία εφαρμόζεται μακράς διάρκειας υδραυλική κατακράτηση και συστήματα υψηλής απόδοσης με σχετικά μικρή διάρκεια υδραυλικής κατακράτησης. Τα συστήματα χαμηλής απόδοσης χρησιμοποιούνται κυρίως για ρεύματα αποβλήτων όπως οι πολτοί και τα στερεά απόβλητα, καθώς απαιτούν περισσότερο χρόνο για επαρκή αποσύνθεση. Παραδείγματα συστημάτων χαμηλής απόδοσης είναι τα: τα συστήματα διαλείποντος έργου, συσσώρευσης, εμβολικής ροής και τα συνεχούς ροής και ανάδευσης (CSTR=Continuous Stirred-Tank Reactor). Το σύστημα υψηλής απόδοσης UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) είναι ο πιο δημοφιλής βιοαντιδραστήρας για την επεξεργασία αγροτοβιομηχανικών λυμάτων με υψηλή οργανική περιεκτικότητα (Aparna et al., 2009).

Δ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κάποιες λιγότερο δαπανηρές φυσικοχημικές προσεγγίσεις, όπως η προσρόφηση, η οξειδωση, η ηλεκτροπηξία και η φωτοκαταλυτική οξειδωση, έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των OMW, αλλά δεν μπορούν να μειώσουν πλήρως το ρυπογόνο φορτίο των

OMW. Επειδή το οργανικό φορτίο και οι φαινόλες αποικοδομούνται μετά από συγκεκριμένη διάρκεια επαφής, η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης απαιτεί προσεκτική αντιμετώπιση. Η χρήση τεσσάρων μεθόδων επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της καθίζησης, της φυγοκέντρωσης, της διήθησης και της προσρόφησης ενεργού άνθρακα, έχει αποδειχθεί ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φτάνει έως και 94% και η απομάκρυνση οργανικής ύλης 83% (Kestioğlu et al., 2005).

Ειδικότερα, μετά από προεπεξεργασία με ασβέστη, βρέθηκε αποτελεσματική η τεχνική προσρόφησης τριών σταδίων με χρήση ενεργού άνθρακα. Το COD, οι φαινόλες και η περιεκτικότητα σε ολικά στερεά μειώνονται επιτυχώς. Ωστόσο, μια προσέγγιση αντίρροπης προσρόφησης δύο σταδίων απέδωσε καλύτερα από αυτή του ενός σταδίου και η μέθοδος προσρόφησης τριών σταδίων αποδείχθηκε ότι αποδίδει καλύτερα από τη μέθοδο των δύο σταδίων (Al-Malah et al., 2000).

E. ΒΙΟΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ένα μείγμα μεθόδων, συμπεριλαμβανομένης της προηγμένης οξειδωσης με όζον (O_3), της αερόβιας βιοαποικοδόμησης και της φωτοαποικοδόμησης με ακτινοβολία UV, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του COD από το OMW. Ο συνδυασμός βιολογικών διεργασιών και διεργασιών UV/ O_3 για την επεξεργασία OMW οδηγεί σε μείωση του COD. Η βιοαποικοδόμηση του προεπεξεργασμένου με UV/ O_3 OMW έχει σημαντικά επίπεδα απομάκρυνσης COD (Gujar et al., 2021). Η χρήση πολυηλεκτρολυτών στην άμεση κροκίδωση για την επεξεργασία OMW έχει μειώσεις των στερεών, του COD και BOD. Η ποσότητα της λάσπης που παράγεται είναι περίπου το 20% του αρχικού όγκου. Μελέτες έδειξαν ότι η βιοαποικοδόμηση των λυμάτων αυξήθηκε, καθιστώντας την αερόβια ελκυστική ως μετεπεξεργασία (Stoller and Chianese, 2006).

Το COD μπορεί να αφαιρεθεί από το OMW χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό προσεγγίσεων, συμπεριλαμβανομένης της προηγμένης οξειδωσης με όζον (O_3), της αερόβιας βιοαποικοδόμησης και της φωτοαποικοδόμησης με υπεριώδη ακτινοβολία. Η προοδευτική πήξη και η μέθοδος Fenton βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα της θεραπείας (Alver et al., 2015).

Επίσης, η ηλεκτροπηξία είναι μια τεχνική που έχει αποκτήσει πρόσφατα δημοτικότητα για την επεξεργασία OMW και άλλα βιομηχανικά απόβλητα. Μια ηλεκτροπηκτική κυψέλη μειώνει το πηκτικό, βελτιώνει την αποβολή COD και την αφαίρεση του χρώματος. Ένα άλλο πλεονέκτημα της ηλεκτροπηξίας είναι η παραγωγή λιγότερης λάσπης σε σύγκριση με άλλες παραδοσιακές τεχνολογίες πήξης (Shabir et al., 2022).

ΣΤ. ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι συμβατικές φυσικοχημικές επεξεργασίες δεν είναι αποτελεσματικές για την αφαίρεση της σημαντικής αλατότητας των OMW, που αντικατοπτρίζονται στην υψηλή ηλεκτροαγωγιμότητα (EC). Αυτές οι επεξεργασίες δεν είναι σε θέση να μειώσουν την υψηλή συγκέντρωση διαλυμένων μονοσθενών και δισθενών ιόντων που υπάρχουν σε αυτά τα απόβλητα, τα οποία παρουσιάζουν επικίνδυνα επίπεδα αλατότητας σύμφωνα με τις οδηγίες του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (F.A.O.) για αρδευτικές χρήσεις. Μια πιθανή λύση για την επίτευξη πλήρους εκκένωσης του OMW μπορεί να είναι η σύζευξη της αναερόβιας χώνευσης με ηλεκτροχημική διαδικασία (Gonçalves et al., 2012).

Οι σύγχρονες στρατηγικές επιδιώκουν καθαρότερες μεθόδους ή πρακτικές παραγωγής που αντιμετωπίζουν τις δυνητικά ευεργετικές εφαρμογές των υπολειμμάτων ελιάς και ελαιολάδου. Οι προηγμένες τεχνολογίες διαχωρισμού είναι μια επιλογή υψηλού δυναμικού προκειμένου να επιχειρηθεί η πλήρης απομάκρυνση του OMW. Από αυτή την άποψη, η αφυδάτωση με ηλεκτροόσμωση (EOD) είναι μια σύγχρονη τεχνική εξαγωγής νερού που περιλαμβάνει την εισαγωγή μιας κολλοειδούς ουσίας μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Οι διεργασίες που διέρχεται το OMW επηρεάζουν το pH, την τάση και το ρεύμα του. Αυτή η μέθοδος αλλάζει το pH του νερού από όξινο σε βασικό και μειώνει τις ποσότητες COD και ολικών διαλυμένων στερεών (TDS). Η μέθοδος EOD βελτιώνεται με την αύξηση της τάσης ή του ρεύματος και την προσθήκη στυπτηρίας ή ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, το χλωριούχο νάτριο έχει αναφερθεί ότι είναι ο πιο αποτελεσματικός ηλεκτρολύτης στη διαδικασία αυτή (Shabir et al., 2022).

Επιπρόσθετα, η τεχνολογία μεμβρανών προσφέρει υψηλή απόδοση και μέτριο κόστος επένδυσης και συντήρησης. Οι διεργασίες μεμβράνης χρησιμοποιούνται ολοένα

και περισσότερο τα τελευταία χρόνια για τον καθαρισμό των υδάτων και των υπόγειων υδάτων, σε αντικατάσταση πολλών συμβατικών διαδικασιών διαχωρισμού, καθώς και στην ανάκτηση ρευμάτων λυμάτων από πολύ διαφορετικές πηγές, όπως αυτές που παράγονται από αγροτοβιομηχανικές δραστηριότητες(Macedo et al., 2015).

Η διαθεσιμότητα νέων υλικών μεμβρανών, σχεδίων και διαμορφώσεων μονάδων και τεχνογνωσίας έχει προωθήσει την αξιοπιστία μεταξύ των επενδυτών. Ωστόσο, η ρύπανση είναι ένα επιβλαβές πρόβλημα κοινό σε όλες τις διεργασίες μεμβράνης. Εάν είναι μη αναστρέψιμο, μειώνει δραστικά τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης. Σε κάθε περίπτωση, η ρύπανση μεταβάλλει την επιλεκτικότητα της μεμβράνης και μειώνει την παραγωγικότητά της, καθιστώντας τις διαδικασίες ολοκληρωμένης επεξεργασίας λυμάτων με μεμβράνη οικονομικά ανέφικτες(Bacchin et al., 2006).

Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι απαραίτητο η τεχνολογία των μεμβρανών να λύσει το πρόβλημα σε σχέση με το των πόρων της μεμβράνης, ειδικά στην περίπτωση εφαρμογών υγρών αποβλήτων, προκειμένου να μπορέσει να αντικαταστήσει οπωσδήποτε τις συμβατικές δευτερογενείς επεξεργασίες. Ο φραγμός των πόρων της μεμβράνης μειώνει σταθερά την παραγωγική ικανότητα της μονάδας και επίσης οδηγεί σε συχνές διακοπές λειτουργίας κατά τις διαδικασίες διήθησης. Αφενός, τα λειτουργικά κόστη αυξάνονται και τα κεφαλαιουχικά έξοδα αφετέρου, λόγω της επένδυσης σε αντιδραστήρια καθαρισμού και της αύξησης της πίεσης λειτουργίας καθώς και της υπερβολικής διάστασης της χωρητικότητας της εγκατάστασης μεμβράνης, αντίστοιχα, που απαιτούνται για τη διασφάλιση της στοχευόμενης παραγωγής διηθήματος(Stoller et al., 2013).

Επιπλέον, η μη αναστρέψιμη ρύπανση μειώνει τη διάρκεια ζωής των μεμβρανών, προκαλώντας περαιτέρω το σταθερό κόστος λόγω της ανάγκης πρόωρης αντικατάστασης των μονάδων μεμβράνης. Έτσι, οι σωστά προσαρμοσμένες διαδικασίες προεπεξεργασίας μπορούν να συμβάλουν στην παράταση ζωής των μεμβρανών καθώς και στη μείωση του κόστους λειτουργίας(Stoller et al., 2013).

Ο ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο στόχος της συγκεκριμένης εργασίας, είναι η παρουσίαση μεθόδων σύγχρονης τεχνολογίας διαφορετικών προεπεξεργασιών και διεργασιών ενσωματωμένης μεμβράνης που προτείνονται μέχρι σήμερα για την ανάκτηση και απομάκρυνση των υγρών αποβλήτων που παράγονται σε ελαιοτριβεία τα οποία λειτουργούν είτε με διφασικές είτε με τριφασικές διεργασίες. Οι μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν μικροδιήθηση (MF), υπερδιήθηση (UF), νανοδιήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO), διήθηση με μεμβράνη (MD) καθώς και βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (MBRs). Η ρύπανση είναι ένα πρόβλημα οικονομικής απόδοσης, καθώς η επεξεργασία των αποβλήτων πρέπει να συνεπάγεται χαμηλό-μέτριο κόστος λειτουργίας και αυξημένη απόδοση. Οι κατάλληλες μέθοδοι αναστολής της ρύπανσης θα πρέπει να διασφαλίζουν αυτό το αποτέλεσμα, καθιστώντας έτσι τις διεργασίες μεμβράνης τόσο τεχνικά όσο και οικονομικά εφικτές.

2. ΔΕΙΚΤΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand = COD)

Το COD χρησιμοποιείται συχνά ως μέτρηση των ρύπων στο νερό, τα λύματα και τα υδάτινα, επικίνδυνα προς το περιβάλλον απόβλητα. Μια εφαρμογή της δοκιμής COD είναι η μέτρηση του διαλυτού COD στα απόβλητα, καθώς ο χαρακτηρισμός του συνολικού COD σε αυτά είναι κρίσιμος για την ακριβή μοντελοποίηση του βιομετασχηματισμού στις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων. Μια άλλη εφαρμογή είναι η βιοδιασπασιμότητα των δειγμάτων από τα δείγματα COD. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με τη δημιουργία συσχέτισης μεταξύ COD και BOD. Αυτή η μέθοδος έχει βρεθεί επιτυχής όταν οι αναλογίες και οι τύποι των υλικών σε ένα υγρό απόβλητο παραμένουν σχετικά σταθερά. Για παράδειγμα, το BOD σε δείγματα οικιακών λυμάτων από BOD-δοκιμές 5 ημερών μπορεί να προσεγγιστεί ως $BOD_5 = 0,476 \text{ COD}$ (Hu and Grasso, 2005).

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα των ισοδυνάμων οξυγόνου που καταναλώνεται στη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης από ισχυρό οξειδωτικό (π.χ. διχρωμικό κάλιο). Η δοκιμή COD συνίσταται σε αναρροή ενός δείγματος για 2 ώρες παρουσία γνωστής ποσότητας οξειδωτικού. Η συγκέντρωση της οργανικής ύλης ως προς τα ισοδύναμα οξυγόνου μπορεί να προσδιοριστεί από τη διαφορά της αρχικής και της υπολειπόμενης συγκέντρωσης οξειδωτικού στο δείγμα (Hu and Grasso, 2005).

Η περισσότερη οργανική ύλη μπορεί να οξειδωθεί από ισχυρά οξειδωτικά, αν και τα καρβοξυλικά οξέα ευθείας αλυσίδας μπορεί να μην οξειδωθούν απουσία καταλύτη θεικού αργύρου. Επομένως, προστίθεται θεικός άργυρος κατά τη διάρκεια των δοκιμών COD για να διευκολυνθεί η πλήρης οξείδωση. Ωστόσο, το ιόν χλωρίου, ένα κοινό υδατικό συστατικό, αντιδρά με ιόντα αργύρου για να κατακρημνίσει το χλωριούχο άργυρο, και έτσι εξαλείφει την καταλυτική δραστηριότητα του αργύρου δημιουργώντας αρνητική παρεμβολή. Εναλλακτικά, το χλωρίδιο, το βρωμίδιο ή το ιωδίδιο μπορούν να αντιδράσουν με το διχρωμικό για να παράγουν τη στοιχειακή μορφή του αλογόνου, δίνοντας υπερεκτίμηση του COD. Ως εκ τούτου, προστίθεται θεικός υδράργυρος για να ελαχιστοποιηθεί η παρεμβολή στην αντίδραση (Hu and Grasso, 2005).

Τόσο τα οργανικά όσο και τα ανόργανα συστατικά οξειδώνονται κατά τη διάρκεια των δοκιμών COD. Εάν είναι επιθυμητό μόνο το COD που σχετίζεται με το οργανικό συστατικό, πρέπει να ληφθούν μέτρα για την εξάλειψη των συνεισφορών από την οξείδωση των ανόργανων συστατικών. Για παράδειγμα, η παρεμβολή χλωρίου απομακρύνεται με σύμπλοκο Hg^{2+} του Cl^- . Οι διορθώσεις για παρεμβολή χλωρίου ποικίλλουν καθώς το στοιχειακό χλώριο μπορεί να αντιδράσει με την αμμωνία και τα παράγωγά της στο δείγμα, παρόλο που η αμμωνία και τα παράγωγά της δεν οξειδώνονται. Τα νιτρώδη (NO_2^-) έχουν $COD\ 1,1\text{mg}\ O_2\ \text{mg}^{-1}\ NO_2^- -N$. Για την εξάλειψη της παρεμβολής του, το νιτρώδες άλας μετατρέπεται από σουλφαμικό οξύ με την προσθήκη 10mg σουλφαμικού οξέος για κάθε χιλιοστόγραμμα $NO_2^- -N$ που υπάρχει στο δείγμα. Τέλος, απαιτούνται χωριστοί προσδιορισμοί άλλων μειωμένων ανόργανων ειδών (π.χ. σίδηρος και σουλφίδιο) εάν τα δείγματα περιέχουν σημαντικά επίπεδα αυτών των ιόντων. Μπορεί να θεωρηθεί στοιχειομετρική οξείδωση των γνωστών μειωμένων ανόργανων ειδών και να γίνουν οι αντίστοιχες διορθώσεις (Hu and Grasso, 2005).

Τα δείγματα συνήθως αποθηκεύονται σε γυάλινες φιάλες, αν και είναι ακόμα δυνατό να απορροφηθούν ίχνη οργανικής ύλης στα γυάλινα σκεύη. Ως εκ τούτου, μπορεί να εφαρμοστεί μια τυπική πρακτική προετοιμασίας δείγματος για την αποφυγή ιχνών οργανικής μόλυνσης θερμαίνοντας γυάλινα δοχεία στους 400 °C για τουλάχιστον 1 ώρα. Εάν ένα δείγμα περιέχει σημαντική ποσότητα σωματιδίων, θα πρέπει πρώτα να αναμειχθεί για να ληφθεί ένα αντιπροσωπευτικό κλάσμα. Όλα τα δείγματα πρέπει να αναλυθούν το συντομότερο δυνατό (APHA=American Public Health Association, 1995).

2.1.1 Σύγκριση Χημικής και Θεωρητικής απαίτησης οξυγόνου

Ιδανικά, οι τιμές COD που λαμβάνονται από τις τυπικές μεθόδους παλινδρόμησης θα πρέπει να ισούνται με τη θεωρητική ζήτηση οξυγόνου του διαλύματος (Theoretical Oxygen Demand=ThOD), που είναι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την στοιχειομετρική οξείδωση των ενώσεων σε τελικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των CO_2 , NH_3 και H_2O . Η εξέταση μιας βάσης δεδομένων με 565 οργανικές ενώσεις έδειξε πρόσφατα, ωστόσο, ότι κατά μέσο όρο το 85% της τιμής ThOD λαμβάνεται από δοκιμές COD λόγω της ατελούς οξείδωσης ορισμένων οργανικών ενώσεων από διχρωμικό άλας. Ορισμένοι αλογονωμένοι αρωματικοί και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες έχουν ιδιαίτερα

χαμηλές αναλογίες COD/ThOD. Οι χαμηλές αναλογίες COD/ThOD ισχύουν επίσης για πολλές ενώσεις αλειφατικών αλκανίων(Baker et al.,1999).

Εάν ένα δείγμα νερού ή υγρών αποβλήτων περιέχει μεγάλο κλάσμα τέτοιων πυρίμαχων οργανικών ενώσεων, οι τυπικές δοκιμές COD μπορεί να αποτελούν ακατάλληλο υποκατάστατο για να αντιπροσωπεύσουν τον βαθμό ρύπανσης. Εναλλακτικά, μπορούν να πραγματοποιηθούν αναλύσεις συνολικού οργανικού άνθρακα για τη μέτρηση των συνολικών οργανικών περιεχομένων στα δείγματα(Baker et al.,1999).

2.2 Βιοχημική Ζήτηση Οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand=BOD)

Το BOD είναι ένας κρίσιμος περιβαλλοντικός δείκτης για τον προσδιορισμό των σχετικών απαιτήσεων σε οξυγόνο των λυμάτων, των υγρών αποβλήτων και του μολυσμένου νερού. Αναφέρεται στην ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται από βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς στη βιοχημική αποικοδόμηση και μετασχηματισμό της οργανικής ύλης υπό αερόβιες συνθήκες. Το BOD ερμηνεύεται επίσης ως ένα μέτρο της συγκέντρωσης οργανικού υλικού που μπορεί να χρησιμεύσει ως υπόστρωμα για την υποστήριξη της ανάπτυξης μικροοργανισμών(APHA, 1998).

Η δοκιμή BOD, όπως χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, προορίζεται για τη μέτρηση ενός μέρους της ζήτησης σε ανθρακικό οξυγόνο, δηλαδή του οξυγόνου που καταναλώνεται από ετερότροφους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν την οργανική ουσία των αποβλήτων στο μεταβολισμό τους και όχι τη ζήτηση οξυγόνου που ασκείται από αυτοτροφικά νιτροποιητικά βακτήρια. Δεδομένου ότι η αμμωνία είναι συνήθως παρούσα στα λύματα, πρέπει να χρησιμοποιούνται αναστολείς νιτροποίησης για την καταστολή της άσκησης της ζήτησης αζώτου σε οξυγόνο. Η απαίτηση σε ανθρακικό οξυγόνο ονομάζεται BOD πρώτου σταδίου και η ζήτηση αζωτούχου οξυγόνου ονομάζεται BOD δεύτερου σταδίου(APHA, 1998).

Ορισμένες άλλες μέθοδοι έχουν επίσης αναπτυχθεί για την εκτίμηση του δυναμικού ρύπανσης των υγρών αποβλήτων. Η δοκιμή χημικής ζήτησης οξυγόνου (COD) αναπτύχθηκε επειδή μια δοκιμή BOD₅ απαιτεί 5 ημέρες για ολοκλήρωση και επομένως

δεν είναι κατάλληλη ούτε για αξιολόγηση σε πραγματικό χρόνο της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας λυμάτων ούτε για λειτουργικό έλεγχο των διεργασιών επεξεργασίας. Οι μέθοδοι ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και φασματοφωτομετρικής απορρόφησης υπεριώδους (στα 254 nm) για τον προσδιορισμό της διαλυμένης οργανικής ύλης και των πτητικών αιωρούμενων στερεών σωματιδιακού οργανικού υλικού αναπτύχθηκαν ως εναλλακτικές μέθοδοι για τη μέτρηση της αντοχής των υγρών αποβλήτων με βάση την υπόθεση ότι ο πρωταρχικός σκοπός της βιολογικής επεξεργασίας είναι η μείωση της συγκέντρωσης οργανικού υλικού στα υγρά απόβλητα (Kumar and Kumar, 2005).

2.2.1 Δειγματοληψία και αποθήκευση δειγμάτων

Τα δείγματα για ανάλυση BOD μπορεί να υποβαθμιστούν σημαντικά κατά την αποθήκευση μεταξύ συλλογής και ανάλυσης. Πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα για τη σωστή δειγματοληψία και αποθήκευση:

- Οποιαδήποτε πηγή οργανικής μόλυνσης που θα μπορούσε να συμβάλει σε σημαντικό κλάσμα στο μετρούμενο φορτίο BOD, π.χ. υπολείμματα απορρυπαντικού σε δοχείο δείγματος, ειδικά για δείγματα χαμηλού BOD.
- Οποιαδήποτε απώλεια οργανικού υλικού που θα ήταν ένα σημαντικό κλάσμα του φορτίου BOD: π.χ., η χρήση πλαστικών δοχείων θα μπορούσε να οδηγήσει στη διάχυση σημαντικών ποσοτήτων οργανικού υλικού στα τοιχώματα του δοχείου, θα πρέπει να χρησιμοποιείται ένα γυάλινο δοχείο.
- Συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος. Καθώς οι δοκιμές BOD πραγματοποιούνται συχνά σε υγρά απόβλητα που είναι πιθανό να είναι ανομοιογενή, θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικό.
- Όγκος δείγματος για δείγματα χαμηλού BOD (π.χ. 0–6 mg l⁻¹). Για την τυπική δοκιμή απαιτείται όγκος δείγματος τουλάχιστον 1 λίτρου (APHA, 1998).

2.3 Ολικά Στερεά (Total Solids=TS)

Τα ολικά στερεά είναι διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids=TDS), αιωρούμενα και καθιζάνοντα στερεά στο νερό. Τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) είναι η

ποσότητα οργανικών και ανόργανων υλικών, όπως μέταλλα, ανόργανα άλατα και ιόντα, διαλυμένα σε έναν συγκεκριμένο όγκο νερού. Όταν ένας διαλύτης, όπως το νερό, συναντά διαλυτό υλικό, σωματίδια του υλικού απορροφώνται στο νερό. Τα TDS στο νερό μπορεί να προέρχονται σχεδόν από οπουδήποτε, συμπεριλαμβανομένων ορυκτών από μια πηγή νερού, χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για την αποστείρωση του πόσιμου νερού, από τα συστήματα αποχέτευσης, απορροής από άλατα στο έδαφος και χημικά υλικά ή λιπάσματα, ακόμη και τα υδραυλικά δίκτυα (σωληνώσεις – εξαρτήματα). Ωστόσο, αυτές οι αναφορές δεν εμφανίζουν όλες τις αιτίες για υψηλή τιμή TDS στο νερό(Zhang et al., 2017).

Η μέτρηση της τιμής των TDS του νερού με τη χρήση ενός φορητού αγωγιμόμετρου, είναι ο ευκολότερος τρόπος μέτρησης για τα ολικά διαλυμένα στερεά. Ορισμένα συστήματα φιλτραρίσματος είναι εφοδιασμένα με μετρητή TDS για την περιοδική παρακολούθηση των επιπέδων του. Επίσης, ο προμηθευτής νερού υποχρεούται να ελέγχει και να διατηρεί εκθέσεις σχετικά με την ποιότητα του νερού και να τις παρέχει κατόπιν αιτήματος(Chen et al., 2021).

Τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) μετρούνται ανά μονάδα όγκου νερού με τη μονάδα χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/L), αλλιώς γνωστά ως μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Σύμφωνα με τους κανονισμούς περί δευτερογενούς πόσιμου νερού της EPA, 400 ppm είναι η συνιστώμενη μέγιστη ποσότητα TDS για το πόσιμο νερό. Οτιδήποτε είναι μεγαλύτερο από 1.000 ppm είναι ένα μη ασφαλές επίπεδο TDS. Εάν η τιμή των TDS υπερβαίνει τα 2.000 ppm, τότε μπορεί να μην είναι σε θέση να το χειριστεί ένα απλό σύστημα φιλτραρίσματος(Chen et al., 2021).

Γενικά, ο λειτουργικός ορισμός είναι ότι τα στερεά πρέπει να είναι αρκετά μικρά για να επιβιώσουν της διήθησης μέσα από ένα φίλτρο πόρων μεγέθους δύο μικρομέτρων ή μικρότερων. Τα ολικά διαλυμένα στερεά κανονικά εξετάζονται μόνο για συστήματα γλυκού νερού, επειδή η αλατότητα περιλαμβάνει μερικά από τα ιόντα που αποτελούν τον ορισμό των TDS. Η κύρια εφαρμογή των TDS είναι στη μελέτη της ποιότητας του νερού για ρυάκια, ποταμούς και λίμνες, αν και τα TDS δεν θεωρούνται ότι συσχετίζονται με επιπτώσεις υγείας χρησιμοποιούνται ως μια ένδειξη των αισθητικών χαρακτηριστικών του

καθαρού νερού και ως ένας συγκεντρωτικός δείκτης της παρουσίας μιας σειράς χημικών ρύπων(Moran, 2018).

Οι κύριες πηγές για τα TDS στα ύδατα είναι η γεωργική και η αστική απορροή, ύδατα βουνών πλούσιων σε άργιλο, η απόπλυση των αποβλήτων και ρύπανσης των υδάτων από το έδαφος και το σημείο εκπομπής από βιομηχανικές εγκαταστάσεις ή επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα πιο συνηθισμένα χημικά συστατικά είναι ασβέστιο, φωσφορικά, νιτρικά, νάτριο, κάλιο και χλώριο, που βρίσκονται σε απορροή θρεπτικών συστατικών, γενική απορροή από όμβρια ύδατα και από σημεία με χιόνια όπου ρίχνεται αλάτι για λιώσιμο των πάγων στους δρόμους(Argüelles et al., 2013).

Τα χημικά μπορεί να είναι κατιόντα, ανιόντα, μόρια ή συσσωματώματα της τάξης χιλίων ή λιγότερων μορίων, εφόσον σχηματίζεται ένας διαλυτός μικρόκοκκος. Επίσης, αυτά που επηρεάζουν τα TDS είναι τα παρασιτοκτόνα που προκύπτουν από την επιφανειακή απορροή. Κάποια φυσικά εμφανιζόμενα ολικά διαλυμένα στερεά προκύπτουν από την διάβρωση και τη διάλυση των πετρωμάτων και των εδαφών(Moran,2018).

Τα ολικά διαλυμένα στερεά διαφέρουν από τα ολικά αιωρούμενα στερεά, επειδή τα δεύτερα δεν μπορούν να περάσουν μέσα από έναν ηθμό δύο μικρομέτρων και ακόμα αιωρούνται επ' αόριστο στο διάλυμα. Ο όρος “καθιζάνοντα στερεά” αναφέρεται στα υλικά οποιουδήποτε μεγέθους τα οποία δεν θα παραμείνουν αιωρούμενα ή διαλυμένα σε μια δεξαμενή κατακράτησης όταν δεν υπόκεινται σε κίνηση και αποκλείει και τα TDS και τα TSS. Τα καθιζάνοντα στερεά μπορεί να περικλείουν μεγαλύτερα μικροσωματίδια ή αδιάλυτα μόρια(Moran,2018).

2.3.1 Επιπτώσεις των υψηλών συγκεντρώσεων στερεών

Ένας οργανισμός που τοποθετείται σε νερό με υψηλή συγκέντρωση ολικών στερεών θα συρρικνωθεί κάπως επειδή το νερό στα κύτταρά του θα τείνει να μετακινηθεί προς τα έξω. Αυτό με τη σειρά του θα επηρεάσει την ικανότητα του οργανισμού να διατηρεί τη σωστή κυτταρική πυκνότητα, καθιστώντας δύσκολη τη διατήρηση της θέσης του στη στήλη του νερού. Μπορεί να επιπλέει ή να βυθίζεται σε βάθος στο οποίο δεν είναι προσαρμοσμένο και μπορεί να μην επιβιώσει. Υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών μπορούν να χρησιμεύσουν ως φορείς τοξικών, που προσκολλώνται εύκολα σε

αιωρούμενα σωματίδια. Αυτό είναι ιδιαίτερα ανησυχητικό όταν χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα σε αρδευόμενες καλλιέργειες. Όπου τα στερεά είναι υψηλά, οι συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων μπορεί να αυξηθούν πολύ πέρα από αυτές της αρχικής εφαρμογής, καθώς το νερό άρδευσης ταξιδεύει κάτω από τις τάφρους άρδευσης. Τα υψηλότερα επίπεδα στερεών μπορούν επίσης να φράξουν τις συσκευές άρδευσης και μπορεί να γίνουν τόσο υψηλά που οι ρίζες των φυτών που ποτίζονται θα χάνουν νερό αντί να το κερδίζουν (ΑΡΗΑ, 1992).

Επιπλέον, μια υψηλή συγκέντρωση ολικών στερεών θα κάνει το πόσιμο νερό δυσάρεστο και μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις σε άτομα που δεν έχουν συνηθίσει να πίνουν τέτοιο νερό. Τα επίπεδα ολικών στερεών που είναι πολύ υψηλά ή πολύ χαμηλά μπορούν επίσης να μειώσουν την απόδοση των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, καθώς και τη λειτουργία βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν ακατέργαστο νερό. Τα TS επηρεάζουν επίσης τη διαύγεια του νερού. Τα υψηλότερα στερεά μειώνουν τη διέλευση του φωτός μέσω του νερού, επιβραδύνοντας έτσι τη φωτοσύνθεση από τα υδρόβια φυτά. Το νερό θα θερμανθεί πιο γρήγορα και θα κρατήσει περισσότερη θερμότητα. Αυτό, με τη σειρά του, μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την υδρόβια ζωή που έχει προσαρμοστεί σε καθεστώς χαμηλότερης θερμοκρασίας. Πηγές ολικών στερεών περιλαμβάνουν βιομηχανικές απορρίψεις, υγρά απόβλητα, λιπάσματα, οδική απορροή και διάβρωση του εδάφους. Τα συνολικά στερεά μετρώνται σε χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/L) (ΑΡΗΑ, 1992).

Η περίσσεια TDS σε ένα υδάτινο σώμα είναι τοξική για τα υδρόβια ζώα όπως τα ψάρια, τα αμφίβια και τα μακρο-ασπόνδυλα (Peng et al., 2020). Για παράδειγμα, η στρογγυλότητα του εμβρύου των σολομών μειώθηκε στην κατάσταση υψηλού TDS, με αποτέλεσμα μια πιθανή απειλή για τη γονιμοποίηση (Brix et al., 2010). Οι τρέχουσες μέθοδοι για την απομάκρυνση του TDS από τα λύματα περιλαμβάνουν φυσική προσρόφηση, αντίστροφη όσμωση (RO), διήθηση, καθίζηση, διήθηση μεμβράνης και βιοαποκατάσταση με βάση τα βακτήρια (Pinto et al., 2016).

2.3.2 Θέματα δειγματοληψίας και εξοπλισμού

Τα συνολικά στερεά μετρώνται ζυγίζοντας την ποσότητα των στερεών που υπάρχουν σε έναν γνωστό όγκο δείγματος. Αυτό γίνεται ζυγίζοντας ένα ποτήρι ζέσεως, γεμίζοντας το με γνωστό όγκο, εξατμίζοντας το νερό σε ένα φούρνο και στεγνώνοντας τελείως τα υπολείμματα και στη συνέχεια ζυγίζοντας το ποτήρι αυτό. Η συνολική συγκέντρωση στερεών είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ του βάρους του ποτηριού με τα υπολείμματα και του βάρους του ποτηριού χωρίς αυτό. (ΑΡΗΑ, 1992).

Η τεχνική απαιτεί τα ποτήρια ζέσεως να φυλάσσονται σε ξηραντήρα, ο οποίος είναι ένα σφραγισμένο γυάλινο δοχείο που περιέχει υλικό που απορροφά την υγρασία και διασφαλίζει ότι η ζύγιση δεν επηρεάζεται από τη συμπύκνωση του νερού στο ποτήρι. Ορισμένα αφυγραντικά αλλάζουν χρώμα για να υποδείξουν την περιεκτικότητα σε υγρασία. Η μέτρηση των συνολικών στερεών δεν μπορεί να γίνει στο πεδίο. Τα δείγματα πρέπει να συλλέγονται χρησιμοποιώντας καθαρά γυάλινα ή πλαστικά δοχεία ή σακούλες δειγμάτων και να μεταφέρονται σε εργαστήριο όπου μπορεί να γίνει η δοκιμή (ΑΡΗΑ, 1992).

2.4 Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids=TSS)

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά είναι η σημαντική βιογεωχημική παράμετρος που χρησιμοποιείται συνειδητά για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού και τη διαχείριση των υδάτινων πόρων (Cremon et al., 2020). Ως ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) ορίζονται τα στερεά στο νερό που μπορούν να παγιδευτούν από ένα φίλτρο. Για τη μέτρηση του TSS, το δείγμα νερού διηθείται μέσω ενός προζυγισμένου φίλτρου. Τα αιωρούμενα στερεά περιλαμβάνουν σωματίδια ιλύος και αργίλου, πλαγκτόν, φύκια, λεπτά οργανικά υπολείμματα και άλλα σωματίδια. Αυτά είναι σωματίδια που δεν περνούν από φίλτρο 2 microns. Η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων στερεών επηρεάζει την ισορροπία του νερού στα κύτταρα των υδρόβιων οργανισμών. Ένας οργανισμός που τοποθετείται σε νερό με πολύ χαμηλό επίπεδο στερεών, όπως το απεσταγμένο νερό, θα διογκωθεί επειδή το νερό θα τείνει να μετακινηθεί στα κύτταρά του, τα οποία έχουν υψηλότερη συγκέντρωση στερεών (ΑΡΗΑ, 1992).

Το υπόλειμμα που συγκρατείται στο φίλτρο ξηραίνεται σε φούρνο στους 103–105°C έως ότου το βάρος του φίλτρου δεν αλλάζει πλέον. Η αύξηση του βάρους του φίλτρου αντιπροσωπεύει το TSS. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών μπορεί να επηρεάσει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του νερού του ποταμού, όπως η διαφάνεια του νερού, τα βαρέα μέταλλα και τα θρεπτικά συστατικά, οι υδρόβιοι οργανισμοί και οι αλιευτικοί πόροι από φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες(Sa'ad et al., 2021).

Διάφοροι τύποι ρύπων όπως ο υδράργυρος, ο φώσφορος, διάφορες οργανικές ενώσεις μερικές φορές μεταφέρονται με το νερό του ποταμού και θεωρούνται ως αιωρούμενα υλικά (Chakraborty et al., 2021b). Η υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων αποτελεί μείζον μέλημα για τους περιβαλλοντολόγους. Η πληθυσμιακή έκρηξη και οι συναφείς αναπτυξιακές της δραστηριότητες, η εκβιομηχάνιση, η αποψίλωση των δασών, η αστικοποίηση μπορούν να υποβαθμίσουν συνεχώς τα ύδατα ποσοτικά και ποιοτικά σε κάθε γωνιά του κόσμου (Shrivastava et al., 2013). Η κατανόηση του δυναμικού σχεδίου των ροών ιζημάτων και των αιωρούμενων στερεών στα ύδατα είναι ο βασικός δείκτης για τη μέτρηση του ρυθμού και της έντασης της υποβάθμισης τους(Andermann et al., 2012).

2.5 Οργανική Ύλη - Ολικός Οργανικός Άνθρακας(Total Organic Carbon=TOC)

Γενικά, οι οργανικές ουσίες(organic substances) ξεχωρίζουν από τις ανόργανες(inoorganic) από τον δέκατο έβδομο αιώνα. Οι χημικοί τον δέκατο όγδοο αιώνα, ξεκινώντας από τον Lavoisier, ο οποίος αναγνώρισε τον ρόλο του οξυγόνου στην καύση, μελέτησαν τα προϊόντα καύσης των οργανικών ουσιών. Τότε, θεωρούσαν ότι οι οργανικές ενώσεις αποτελούνταν κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Ο Lavoisier ήταν ο πρώτος που πραγματοποίησε πειράματα για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των οργανικών ουσιών μετρώντας τον όγκο των αερίων που παράγονται από την καύση και την επακόλουθη απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα και μέτρηση της μείωσης του όγκου(Burns and Szabadváry, 2005).

Αρκετά ανόργανα συστατικά είναι κοινά τόσο στα υγρά απόβλητα όσο και στα φυσικά νερά και είναι σημαντικά για τον καθορισμό και τον έλεγχο της ποιότητας του νερού. Το ανόργανο φορτίο στο νερό είναι το αποτέλεσμα των απορρίψεων

επεξεργασμένων και μη επεξεργασμένων λυμάτων, διαφόρων γεωλογικών σχηματισμών και ανόργανων ουσιών που παραμένουν στο νερό μετά την εξάτμιση. Όπως αναφέρθηκε, πολλά από τα ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στα φυσικά νερά βρίσκονται επίσης στα υγρά απόβλητα. Αυτά τα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνουν το pH, τα χλωρίδια, την αλκαλικότητα, το άζωτο, τον φώσφορο, το θείο, τις τοξικές ανόργανες ενώσεις και τα βαρέα μέταλλα(Pala and Girib, 2021).

Όσον αφορά την οργανική αφαίρεση, το NF(Nanofiltration) μπορεί να απορρίψει αποτελεσματικά το ολικό οργανικό φορτίο και το ποσοστό απόρριψής του είναι γενικά μεγαλύτερο από 90%. Το TOC αποτελείται από σωματιδιακή ύλη και διαλυμένη οργανική ύλη (Dissolved Organic Matter=DOM). Τα κύρια κλάσματα του DOM στα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν χουμικές ουσίες, φουλβικές ουσίες και διαλυτά μικροβιακά προϊόντα (Soluble Microbial Products=SMPs) τα οποία έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 1000 Da. Δεδομένου ότι η πλειονότητα των μεμβρανών NF έχουν μεγέθη πόρων μικρότερα από 1000 Da, μπορεί να επιτύχει περισσότερο από το 90% της απόρριψης TOC. Ωστόσο, οι απορρίψεις οργανικών CEC μικρού μοριακού βάρους ποικίλλουν σε σχέση με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της μεμβράνης είναι επίσης σημαντικά για τον προσδιορισμό της απόρριψης CEC επειδή τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας αλλάζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ της μεμβράνης και των CEC(Youcai and Sheng, 2017).

2.5.1 Άζωτο και Φώσφορος

Το άζωτο πρέπει να υπάρχει με τη μορφή οργανικού αζώτου (N), αμμωνίας (NH_3), νιτρικών (NO_2) ή νιτρικών (NO_3). Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει φυσικά συστατικά όπως πεπτίδια, πρωτεΐνες, ουρία, νουκλεϊκά οξέα και πολυάριθμα συνθετικά οργανικά υλικά. Η αμμωνία υπάρχει φυσικά στα υγρά απόβλητα. Παράγεται κυρίως με απαέρωση οργανικών ενώσεων που περιέχουν άζωτο και με υδρόλυση της ουρίας. Τα νιτρώδη, μια ενδιάμεση κατάσταση οξείδωσης του αζώτου, μπορούν να εισέλθουν σε ένα σύστημα νερού μέσω της χρήσης τους ως αναστολέας διάβρωσης σε βιομηχανικές εφαρμογές. Τα νιτρικά άλατα προέρχονται από την οξείδωση της αμμωνίας(Youcai and Sheng, 2017).

Τα δεδομένα αζώτου είναι απαραίτητα για την αξιολόγηση της ικανότητας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες. Εάν το άζωτο δεν υπάρχει σε επαρκείς ποσότητες, μπορεί να χρειαστεί να προστεθεί στα απόβλητα για να καταστούν επεξεργάσιμα. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία επεξεργασίας, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί πόσο άζωτο υπάρχει στα απόβλητα. Αυτό είναι σημαντικό γιατί η απόρριψη αζώτου στα ύδατα μπορεί να διεγείρει την ανάπτυξη των φυκιών και των υδρόβιων φυτών. Αυτά, φυσικά, ασκούν υψηλή ζήτηση οξυγόνου τη νύχτα, η οποία επηρεάζει αρνητικά την υδρόβια ζωή και έχει αρνητικό αντίκτυπο στην ευεργετική χρήση των υδάτινων πόρων (Youcai and Sheng, 2017).

Ο φώσφορος (P) είναι ένα μακροθρεπτικό συστατικό που είναι απαραίτητο σε όλα τα ζωντανά κύτταρα και είναι ένα πανταχού παρόν συστατικό των λυμάτων. Υπάρχει κυρίως με τη μορφή φωσφορικών αλάτων, τα άλατα του φωσφορικού οξέος. Λόγω των επιβλαβών ανθοφοριών φυκιών που εμφανίζονται στα επιφανειακά ύδατα, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τον έλεγχο της ποσότητας των ενώσεων φωσφόρου που εισέρχονται στα επιφανειακά ύδατα στις απορρίψεις οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων και στη φυσική απορροή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα στις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου περίπου το 15% του πληθυσμού συνεισφέρει με λύματα στις λίμνες, με αποτέλεσμα τον ευτροφισμό αυτών των υδάτινων σωμάτων. Ο ευτροφισμός οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στην ποιότητα του νερού. Η μείωση της εισροής φωσφόρου στα ύδατα μπορεί να ελέγξει αυτό το πρόβλημα (Pala and Girib, 2021).

2.6 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Electrical conductivity=EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ένα μέτρο της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να μεταφέρει ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, σχετικά με τη συνολική τους συγκέντρωση, κινητικότητα και σθένος· καθώς και στη θερμοκρασία μέτρησης. Τα διαλύματα των περισσότερων ανόργανων ενώσεων είναι σχετικά καλοί αγωγοί. Αντίστροφα, τα μόρια οργανικών ενώσεων που δεν διασπώνται σε υδατικό διάλυμα εκπέμπουν ένα ρεύμα πολύ λίγο, έως καθόλου (APHA, 1992).

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βασίζονται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τον έλεγχο της διαδικασίας επεξεργασίας που θα είναι η πιο επιτυχημένη για την απομάκρυνση των ρύπων και των ακαθαρσιών. Η βιομηχανία επεξεργασίας αποβλήτων είναι απαραίτητη για τη διατήρηση του περιβάλλοντος και την προστασία της δημόσιας υγείας. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων απομακρύνουν τους ρύπους έτσι ώστε το νερό να μπορεί να επιστρέψει στον κύκλο του νερού. Μόλις το νερό απορριφθεί ξανά στο περιβάλλον, μπορεί να αποθηκευτεί σε υδροφόρους ορίζοντες και να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς, όπως για την παροχή πόσιμου νερού(ΑΡΗΑ, 1992).

Για την επιτυχή απομάκρυνση των ρύπων, μετράται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι απαραίτητη για βιομηχανίες και εφαρμογές για τη βελτίωση της ποιότητας του νερού. Για τη μέτρηση της EC στα υγρά απόβλητα, χρησιμοποιείται ένας αισθητήρας ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αναφέρεται στην ικανότητα του νερού να διεξάγει ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα διάλυμα σε μια ορισμένη απόσταση, συνήθως μετρούμενη σε Siemens (S) ανά απόσταση. Η ισχύς του νερού να μεταφέρει ηλεκτρισμό προέρχεται από τη συγκέντρωση ιόντων μέσα στο νερό, η οποία προέρχεται από διαλυμένα στερεά και ανόργανα υλικά όπως ανθρακικές ενώσεις, χλωρίδια και σουλφίδια. Το επίπεδο αγωγιμότητας εξαρτάται επίσης από τη δυνατότητα του ιόντος να δεσμεύεται με το νερό(Juanarena et al, 2020).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι απαραίτητη για τον έλεγχο στα υγρά απόβλητα, καθώς σας λέει πόσες διαλυμένες ουσίες (συνολικά διαλυμένα στερεά TDS), χημικές ουσίες και μεταλλικά στοιχεία περιέχει το νερό. Όσο περισσότεροι ρύποι στο νερό, τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι ακόμη και πολύ μικρές ποσότητες ρύπων είναι αρκετές για να αλλάξουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα στα λύματα(ΑΡΗΑ, 1992).

Η μέτρηση της EC του νερού είναι ένας πολύ εύκολος και φθηνός τρόπος για να προσδιοριστεί πόσα ιόντα υπάρχουν στο νερό. Η αγωγιμότητα μετρά τη συνολική συγκέντρωση ιόντων στα υγρά, επομένως, η χρήση ενός μετρητή αγωγιμότητας είναι ιδανική για την παρακολούθηση της συσσώρευσης διαλυμένων ιοντικών στερεών στα λύματα. Οι μετρητές αγωγιμότητας λειτουργούν μετρώντας τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος

μεταξύ των ηλεκτρονίων μέσα σε έναν καθετήρα αγωγιμότητας. Ο αισθητήρας διαβάζει το ηλεκτρικό ρεύμα, παρέχοντας μια τιμή αγωγιμότητας (Yu et al, 2019).

2.7 Χρώμα υγρών αποβλήτων

Το χρώμα στο νερό μπορεί να προκύψει από την παρουσία φυσικών μεταλλικών ιόντων (σίδηρος και μαγγάνιο), χούμο και τύρφη, πλαγκτόν, ζιζάνια, βιομηχανικά και υγρά απόβλητα. Το χρώμα αφαιρείται για να γίνει ένα νερό κατάλληλο για γενικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Τα χρωματισμένα υγρά απόβλητα απαιτούν αφαίρεση χρώματος πριν από την απόρριψη σε υδάτινα ρεύματα. Ο όρος «χρώμα» χρησιμοποιείται για να σημαίνει αληθινό χρώμα, δηλαδή το χρώμα του νερού από το οποίο έχει αφαιρεθεί η θολότητα. Ο όρος «φαινομενικό χρώμα» περιλαμβάνει όχι μόνο το χρώμα που οφείλεται σε ουσίες σε διάλυμα, αλλά και αυτό που οφείλεται σε αιωρούμενη ύλη. Το εμφανές χρώμα προσδιορίζεται στο αρχικό δείγμα χωρίς διήθηση ή φυγοκέντρηση. Σε ορισμένα σκουρόχρωμα υγρά απόβλητα, το χρώμα οφείλεται κυρίως σε κολλοειδή ή αιωρούμενα υλικά. Σε τέτοιες περιπτώσεις θα πρέπει να προσδιορίζονται τόσο το αληθινό όσο και το εμφανές χρώμα (Hazen, 1892).

Για τον προσδιορισμό του χρώματος με τις επί του παρόντος αποδεκτές μεθόδους, η θολότητα πρέπει να αφαιρείται πριν από την ανάλυση. Η βέλτιστη μέθοδος για την αφαίρεση της θολότητας χωρίς αφαίρεση χρώματος δεν έχει βρεθεί ακόμα. Το φιλτράρισμα αποδίδει αποτελέσματα που μπορούν να αναπαραχθούν από μέρα σε μέρα και μεταξύ εργαστηρίων. Ωστόσο, ορισμένες διαδικασίες φιλτραρίσματος μπορεί επίσης να αφαιρέσουν κάποιο πραγματικό χρώμα. Η ρύπανση από ορισμένα υγρά απόβλητα μπορεί να παράγει ασυνήθιστα χρώματα που δεν μπορούν να συνδυαστούν (Hazen, 1896).

Η καθαρότητα είναι μια σημαντική λέξη που συχνά θεωρείται δεδομένη στην καθημερινή ζωή, αλλά είναι επιτακτική στις τροφές, στα φάρμακα και στο νερό που καταναλώνονται. Η καθαρότητα των διαυγών υγρών έχει εφαρμογές σε πολλές βιομηχανίες, όπως το πετρέλαιο, τα χημικά, τα πλαστικά, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Η μέτρηση χρώματος με χρήση του χρωματικού δείκτη APHA επιτρέπει σε αυτές τις διάφορες βιομηχανίες να διατηρήσουν την ασφάλεια και τη συνέπεια στα προϊόντα τους (Hazen, 1892).

Αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της καθαρότητας των υγρών αποβλήτων και την ανίχνευση τυχόν ιχνών οργανικών ουσιών ή άλλων ανεπιθύμητων ακαθαρσιών. Αυτή η χρωματική κλίμακα υιοθετήθηκε πολύ γρήγορα και από άλλες βιομηχανίες. Η μέθοδος μέτρησης χρώματος APHA μετρά την κίτρινη απόχρωση στα υγρά σε σύγκριση με ένα διάλυμα αναφοράς κοβαλτίου πλατίνας. Συχνά αναφέρεται ως χρώμα πλατίνας/κοβαλτίου, χρώμα APHA ή χρωματική κλίμακα Hazen, αυτό το σύστημα είναι ένα από τα πιο κοινά πρότυπα για τη χρωματική μέτρηση υγρών (Hazen, 1896).

2.8 Ολικές Φαινόλες (Total Phenols=TPh)

Οι ολικές φαινόλες είναι ενώσεις που φέρουν έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους, τουλάχιστον μία ομάδα υδροξυλίου, και θα μπορούσαν να περιέχουν μια χαρακτηριστική πρόσθετη λειτουργική ομάδα. Μέχρι στιγμής έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 8000 διαφορετικές φυτικές φαινολικές ενώσεις. Αν και δεν υπάρχει ενιαία ταξινόμηση, οι φαινολικές ενώσεις θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σε επτά ομάδες: φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα (Phenolic Acids), απλές και συμπυκνωμένες τανίνες, στυλβένια, κουμαρίνες, λιγνάνες και λιγνίνες. Οι φαινολικές ενώσεις θα μπορούσαν να επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες στα φυτά, οι περισσότερες από τις οποίες σχετίζονται με την προστασία των φυτών. Παράλληλα, συμβάλλουν στη γεύση (οσμή, γεύση και στυφότητα), στην εμφάνιση (χρώμα) και στην οξειδωτική σταθερότητα (Alan et al., 2020).

Οι πολυφαινόλες είναι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις και βρίσκονται σε αφθονία στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (Obied et al., 2005). Μέχρι στιγμής, περισσότερες από σαράντα φαινόλες έχουν εντοπιστεί σε OMWW με την υδροξυτυροσώλη να είναι η κύρια φυσική πολυφαινολική ένωση λόγω της υψηλής βιοαντιοξειδωτικής της ικανότητας (Tsimidou et al., 1992).

Από την άλλη πλευρά, εάν οι πολυφαινόλες μείνουν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία στα OMWW, οξειδώνονται σταδιακά και πολυμερίζονται καθιστώντας τα εξαιρετικά τοξικά και ανθεκτικά (Chatzisyμεon et al., 2009). Ως εκ τούτου, η επεξεργασία του πολυφαινολικού περιεχομένου των OMWW όχι μόνο παρέχει οικονομικά οφέλη, αλλά

επίσης καθιστά τα OMWW λιγότερο τοξικά και ευκολότερα στη θεραπεία, προάγοντας έτσι τη συνολική βιωσιμότητα της διαχείρισης των OMWW (Federici et al., 2009).

2.8.1 Προσδιορισμός πολυφαινολών-Μέθοδοι

Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό των φαινολών είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και η τριχοειδική ηλεκτροφόρηση (Capillary Electrophoresis=CE) σε συνδυασμό με ανίχνευση υπεριώδους (Ultraviolet detection=UV), ηλεκτροχημική ανίχνευση ή ανίχνευση φασματομετρίας μάζας (Mass Spectrometry=MS). Η υγρή χρωματογραφία των φαινολών πραγματοποιείται γενικά με την προσθήκη οξέων ή ρυθμιστικών στην κινητή φάση. Η λειτουργία τους είναι να καταστέλλουν τον ιονισμό και των δύο αναλυτών και των υπολειμματικών σιλανολών του βασικού υλικού στατικής φάσης, που διαφορετικά είτε θα μείωναν την κατακράτηση στην αναλυτική στήλη είτε θα οδηγούσαν σε αλληλεπιδράσεις των αναλυτών και της στατικής φάσης, με αποτέλεσμα χαμηλότερη απόδοση διαχωρισμού (Rodríguez, 2009).

Οι τρέχουσες επίσημες μέθοδοι ανάλυσης για την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων είναι η εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Extraction=LLE) για υγρά δείγματα και η εκχύλιση Soxhlet, για στερεά δείγματα. Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν ακριβούς και επικίνδυνους οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι είναι ανεπιθύμητοι για λόγους υγείας και απόρριψης και απαιτούν μεγάλο χρονικό διάστημα ανά ανάλυση. Για αυτούς τους λόγους, αυτές οι παραδοσιακές μέθοδοι δειγμάτων εκχύλισης έχουν αντικατασταθεί με άλλες μεθοδολογίες, πιο ευαίσθητες, επιλεκτικές, γρήγορες και φιλικές προς το περιβάλλον (US EPA= Environmental Protection Agency, 1984).

2.9 Λίπη και Έλαια

Τα λίπη είναι πολύ πολύπλοκα μείγματα υδρογονανθράκων στα οποία τα σημεία βρασμού των συστατικών μπορεί να ποικίλουν από μερικές έως αρκετές εκατοντάδες βαθμούς. Τα λάδια ποικίλλουν ως προς τη φυσική και χημική τους σύνθεση ανάλογα με τη γεωχημική τους προέλευση, αλλά όλα τα λίπη αποτελούνται από ένα σύνθετο μείγμα ενώσεων που αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες. Η ρύπανση του νερού και άλλων μητρών που προκαλείται από τυχαία διαρροή ή χρόνια απελευθέρωση τους και

διυλισμένων προϊόντων τους στο περιβάλλον εμφανίζεται κάθε χρόνο. Το λάδι που χύνεται στο νερό υφίσταται μια σειρά από βιοτικές και αβιοτικές διεργασίες και προκαλούν αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του λαδιού. Οι διεργασίες αυτές συμβαίνουν με πολύ διαφορετικούς ρυθμούς αλλά ξεκινούν αμέσως μετά την απελευθέρωση του λαδιού στο περιβάλλον. Αυτές οι διαδικασίες περιλαμβάνουν εξάτμιση, διάλυση, διασπορά, φωτοχημική οξείδωση, γαλακτωματοποίηση νερού-ελαίου, μικροβιακή αποικοδόμηση και προσρόφηση σε αιωρούμενα σωματίδια (Smith, 2005).

Οι αλλαγές στη χημική σύνθεση του χυμένου λαδιού μπορούν να επηρεάσουν την τοξικότητα και τις βιολογικές του επιπτώσεις με την πάροδο του χρόνου. Αυτοί οι παράγοντες καθιστούν δύσκολη την επιλογή των καταλληλότερων αναλυτικών μεθόδων για την αξιολόγηση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Για την ανάλυση των υδρογονανθράκων του χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία οργάνων και τεχνικών. Οι ακριβείς και αξιόπιστες αναλυτικές μετρήσεις είναι εξαιρετικά σημαντικές για την πρόβλεψη του μακροπρόθεσμου αντίκτυπού του στο περιβάλλον. Παρά τις προόδους των τελευταίων ετών στην αναλυτική τεχνολογία, η πολυπλοκότητα του λαδιού σημαίνει ότι δεν υπάρχει μία μέθοδος μόνο που να μπορεί να καλύπτει όλο το φάσμα των ελαιοπροϊόντων που μπορεί να είναι ρυπογόνα για το οικοσύστημα (Smith, 2005).

3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Γενικά, μια μεμβράνη είναι ένα φράγμα που διαχωρίζει δύο φάσεις και ελέγχει τη μετάδοση διαφορετικών χημικών συστατικών σε μια συγκεκριμένη προσέγγιση. Στην πραγματικότητα, η μεμβράνη είναι ένα διαχωριστικό φράγμα που ρυθμίζει τον ρυθμό διαρροής των παρακείμενων χημικών συστατικών της. Υπάρχουν γενικά δύο φάσεις σε μια διαδικασία μεμβράνης που χωρίζονται φυσικά μεταξύ τους από την τρίτη φάση (μεμβράνη). Οι φάσεις αποτελούνται από συστατικά που ένα από τα συστατικά του μείγματος μεταφέρεται περισσότερο από τα άλλα. Με άλλα λόγια, η μεμβράνη έχει επιλεκτικότητα σε ένα από τα συστατικά. Ως εκ τούτου, η μετάβαση αυτού του συστατικού από τη μια φάση σε μια άλλη θα πραγματοποιηθεί από τη μεμβράνη. Έτσι, η μία φάση εμπλουτίζεται με αυτό το συστατικό και η άλλη εξαντλείται από αυτό. Αυτή είναι η ικανότητα της μεμβράνης να επιτρέπει τη διέλευση ορισμένων ουσιών μέσω αυτής ενώ εμποδίζει τη διέλευση άλλων με βάση τα μεγέθη ή/και τα μοριακά τους βάρη(Esfahani et al.,2014).

Ο διαχωρισμός μεμβράνης είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιλαμβάνει διαφορετικούς τύπους διαδικασιών διαχωρισμού που είναι χαρακτηριστικά ίδιοι ή παρόμοιοι, δεδομένου ότι όλες χρησιμοποιούν μεμβράνες. Η διαφορά έγκειται στο μέγεθος των πόρων των μεμβρανών και στην κινητήρια δύναμη που εμπλέκεται στη διαδικασία διαχωρισμού. Οι κινητήριες δυνάμεις για τον διαχωρισμό μπορεί να περιλαμβάνουν την εφαρμογή υψηλής πίεσης, τη δημιουργία κλίσης συγκέντρωσης και τη χρήση ηλεκτρικού δυναμικού. Αυτές οι διαδικασίες κατηγοριοποιούνται ως μικροδιήθηση(Microfiltration=MF),υπερδιήθηση(Ultrafiltration=UF),νανοδιήθηση(Nano filtration=NF) και αντίστροφη όσμωση(Reverse Osmosis(RO) (Mixa and Staudt, 2008):

- Μικροδιήθηση: Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης αυτής της τεχνικής κυμαίνεται από 0,1 έως 1,0 μm . Συνήθως χρησιμοποιείται για το φιλτράρισμα αιωρούμενων σωματιδίων ή κολλοειδών διαλυμάτων με μεγάλα σωματίδια και βακτήρια.

- Υπερδιήθηση: Η διάμετρος πόρων αυτού του τύπου μεμβράνης κυμαίνεται από 0,01 έως 0,1 μm και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διήθηση μακρομορίων όπως πολυμερή και πρωτεΐνες από διάλυμα.
- Νανοδιήθηση: Το εύρος μεγέθους πόρων αυτού του τύπου μεμβράνης είναι 1-10 nm. Χρησιμοποιείται για αφαλάτωση υφάλμυρου νερού και απομάκρυνση μικρορύπων ή μεταλλικών ιόντων.
- Αντίστροφη όσμωση: Αναφέρεται σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων στην περιοχή 0,0001–0,0001 μm και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διήθηση διαλυμάτων πολυμερών αλυσίδων, παραγωγή πεντακάθου νερού αφαλάτωση και επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

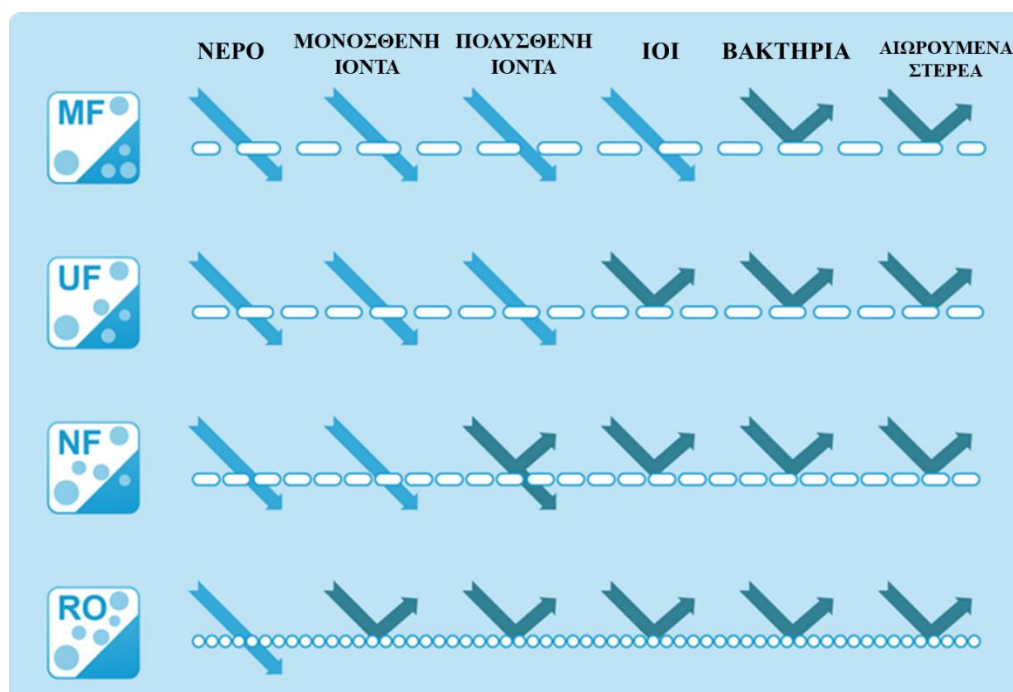
Ένα ιδανικό σύστημα μεμβράνης πρέπει να έχει καλές ροές και να είναι εξαιρετικά επιλεκτικό. Πρέπει να έχει εξαιρετική θερμική, χημική και μηχανική σταθερότητα με χαμηλή τάση σχηματισμού ρύπων. Μερικά πλεονεκτήματα του συστήματος μεμβράνης περιλαμβάνουν τα ακόλουθα (Alexander Mixa and Claudia Staudt, 2008):

1. Έχει συγκριτικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις.
2. Είναι απλό, εύκολο στη χρήση με χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης.
3. Είναι εξαιρετικά επιλεκτικό στο υλικό που πρόκειται να διαχωριστεί.
4. Είναι φιλικό προς το περιβάλλον καθώς το σύστημα λειτουργεί χωρίς την προσθήκη χημικών.

Η τεχνολογία επίσης δεν είναι χωρίς μειονεκτήματα. Μερικά από αυτά τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν (Guo H. et al., 2010):

- Πολλές μεμβράνες που αποτελούνται από πολυμερή υλικά μπορούν να αποσυντεθούν, ή να διογκωθούν ή να γίνουν αδύναμες κάτω από σκληρές συνθήκες, αποδυναμώνοντας έτσι την επιλεκτικότητα και μειώνοντας τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης.
- Ορισμένες από τις μεμβράνες που βασίζονται σε πολυμερές υλικό έχουν περιορισμό θερμοκρασίας καθώς τα περισσότερα από αυτά τα πολυμερή δεν μπορούν να διατηρήσουν τις ιδιότητές τους σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C.

- Εμφανίζεται επίσης ρύπανση της μεμβράνης και αυτό παρεμβαίνει στη διαπερατότητα της μεμβράνης.



Εικόνα 6: Σύγκριση της τεχνολογίας μεμβρανών κατά την διήθηση τους(www.freepurity.com).

Η FO(Forward Osmosis) χρησιμοποιεί την αυθόρμητη μεταφορά νερού με οσμωτική πίεση από το υγρό απόβλητο τροφοδοσίας στο διάλυμα έλξης (Draw Solution=DS) μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης. Η διαδικασία FO θεωρείται ως κατάλληλη προεπεξεργασία για τη διαδικασία RO, μπορεί να μετριάσει τα προβλήματα ρύπανσης και κλιμάκωσης της μεμβράνης στο στάδιο RO και να μειώσει την κατανάλωση ενέργειας. Έχει ισχυρές δυνατότητες στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων χρησιμοποιώντας ένα υβριδικό σύστημα FO-RO(Xie et al., 2014).

Η υπερδιήθηση με μικκυλιακή ενίσχυση (Micellar-enhanced Ultrafiltration=MEUF) είναι μια μέθοδος που βασίζεται σε δραστική ουσία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπων από τα ρεύματα νερού και υγρών αποβλήτων. Η διαδικασία συνίσταται στην προσθήκη δραστικής ουσίας πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (Critical Micelle Concentration=CMC) στο μολυσμένο νερό για να διαλυθεί η ρύπανση σε μικκύλια ή για να συγκρατηθούν ιοντικοί ρύποι μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με ιοντικά μικκύλια. Το μέγεθος των

μικκυλίων θα πρέπει να είναι αρκετό για να διατηρηθεί σε μια μεμβράνη με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από αυτό που απαιτείται για τη συγκράτηση μόνο του ρύπου. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την αύξηση της ροής του διηθήματος. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την MEUF είναι οι τύποι τασιενεργών, οι μεμβράνες, η διαμεμβρανική πίεση, το pH, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς(Choi et al., 2016).

Επιπρόσθετα, οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (Membrane Biological Reactors=MBR) είναι ένας συνδυασμός βιολογικών διεργασιών με διαχωρισμό μεμβράνης, μία από τις νεότερες τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που αναπτύσσεται γρήγορα σε αυτόν τον κλάδο. Οι βιολογικοί αντιδραστήρες (MBRs) που αποτελούνται από έναν βιολογικό αντιδραστήρα (βιοαντιδραστήρα) με αιωρούμενες μεμβράνες βιομάζας και μικροδιήθησης με διάμετρο πόρων 4-9 microns για διαχωρισμό στερεών έχουν πολλές εφαρμογές στην επεξεργασία των λυμάτων. Αυτά τα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με βιοαντιδραστήρες που έχουν αερόβια ή αναερόβια αιωρούμενη βιομάζα. Τα συστήματα μεμβράνης υγρών αποβλήτων μπορούν να αυξήσουν την ποιότητα των υγρών αποβλήτων εξόδου στην ποιότητα των λυμάτων που προκύπτουν από την ενσωμάτωση δευτερογενούς καθίζησης και μικροδιήθησης. Μπορούν να αντικατασταθούν οι μονάδες καθίζησης, διήθησης άμμου και απολύμανσης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στις μεθόδους συμβατικής ενεργοποιημένης ιλύος (Conventional Activated Sludge=CAS) για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών (Asadi et al., 2007).

Επιπλέον, η διήθηση με μεμβράνη (Membrane Distillation=MD) είναι μια θερμικά καθοδηγούμενη διαδικασία διαχωρισμού μεμβράνης για διάφορες εφαρμογές όπως η αφαλάτωση θαλασσινού και υφάλμυρου νερού, η επεξεργασία άλμης, η ανάκτηση πόρων, η επεξεργασία του νερού που παράγεται από ορυχεία και αερίου και η επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Ο όρος MD προέρχεται από την ομοιότητα της διαδικασίας MD με τη συμβατική διήθηση (δηλαδή διήθηση απλής και πολλαπλών αποτελεσμάτων), καθώς και οι δύο τεχνολογίες βασίζονται στην ισορροπία ατμού/υγρού για τον διαχωρισμό και αμφότερες απαιτούν την παροχή θερμότητας στο τροφοδοτικό διάλυμα προκειμένου να επιτυγχάνεται η απαραίτητη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης(Tijing et al., 2015).

Οι διαφορετικές διαμορφώσεις MD είναι: διήθηση με μεμβράνη άμεσης επαφής (Direct Contact Membrane Distillation=DCMD), διήθηση με μεμβράνη σαρωτικού αερίου (Sweeping Gas Membrane Distillation=SGMD), διήθηση με μεμβράνη κενού (Vacuum Membrane Distillation=VMD) και διήθηση με μεμβράνη διάκενου αέρα (Air Gap Membrane Distillation=AGMD). Οι πιθανές εφαρμογές της MD είναι η παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας, η συγκέντρωση ιοντικών, κολλοειδών ή άλλων μη πτητικών υδατικών διαλυμάτων και η απομάκρυνση ιχθών πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile organic Compounds=VOCs) από τα υγρά απόβλητα (Mossad and Zou, 2013).

Τα πλεονεκτήματα της MD περιλαμβάνουν υψηλή απόρριψη μη πτητικών οργανικών ενώσεων, χαμηλότερη πίεση λειτουργίας από το RO, χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας και μικρότερο αποτύπωμα από τις συμβατικές διεργασίες διήθησης. Για αυτούς τους λόγους, το ενδιαφέρον για τις μελέτες MD αυξάνεται σταδιακά. Γενικά, η διαδικασία MD έχει δύο κύριες προκλήσεις: υψηλή ενεργειακή απαίτηση για τη θέρμανση της τροφοδοσίας και ανεπαρκή διαθεσιμότητα μεμβρανών. Ωστόσο, ακόμη και αν λάβουμε υπόψη αυτούς τους περιορισμούς, η MD έχει μεγάλες δυνατότητες (Tijing et al., 2015).

Επίσης, ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive Deionization=CDI), συμπεριλαμβανομένου της CDI μεμβράνης (Membrane Capacitive Deionization=MCDI), είναι μια αναδύομενη τεχνολογία για υγρά απόβλητα και υφάλμυρες αφαλατώσεις. Το CDI είναι ένας διαφορετικός τύπος διεργασιών αφαλάτωσης που αφαιρούν ιόντα σε ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας ισχύ συνεχούς ρεύματος. Τα ηλεκτρόδια φορτίζονται θετικά και αρνητικά όταν η ισχύς συνεχούς ρεύματος εφαρμόζεται στα CDI ηλεκτρόδια. Παρόλο που το CDI έχει ορισμένα πλεονεκτήματα όπως η ενεργειακή απόδοση, η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας και η υψηλή αναλογία απόρριψης, η εμπορευματοποίηση του CDI είναι περιορισμένη λόγω της έλλειψης κατάλληλων υλικών για ηλεκτρόδια. Ορισμένες μελέτες έχουν εξερευνήσει πιθανά υλικά όπως νανοσωματίδιο πυριτίου, ενεργό άνθρακα και αερογέλι άνθρακα για την κατασκευή ηλεκτροδίων (Mossad and Zou, 2013).

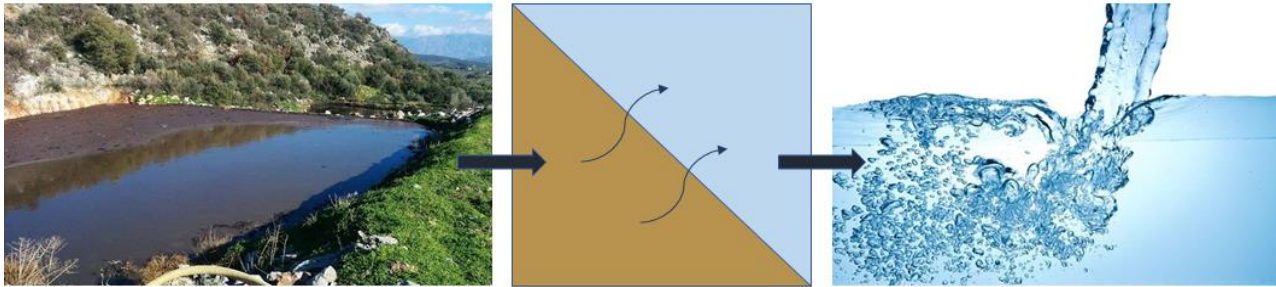
3.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με μεθόδους μεμβρανών

Η διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου παράγει μεγάλες ποσότητες υδάτινων αποβλήτων, συλλογικά γνωστά ως «υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου» (OMW). Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή OMW υπολογίζεται από 10 έως πάνω από 30 εκατομμύρια m³. Αν και η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων είναι ακόμα πολύ μικρότερη από άλλα είδη απορριμμάτων και η παραγωγή τους είναι εποχιακή, η συμβολή των OMW στη ρύπανση του περιβάλλοντος είναι σημαντική. Όσον αφορά την επίδραση της ρύπανσης, 1m³ OMW θεωρείται ότι ισοδυναμεί με 100–200 m³ οικιακών λυμάτων (Tsagaraki et al., 2007). Το παραδοσιακό σύστημα εξόρυξης λαδιού παράγει περίπου 0,5 m³ υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελιών. Το τριφασικό σύστημα παράγει 1,1-1,5 φορές το βάρος των αλεσμένων ελιών (Paraskeva et al., 2007). Η απόρριψη OMW σε δεξαμενές νερού (υπόγεια ύδατα, επιφανειακά υδάτινα, ακτές και θάλασσα) χωρίς προεπεξεργασία οδηγεί σε σοβαρά προβλήματα για ολόκληρο το οικοσύστημα, καθώς τα OMW παρουσιάζουν μεταξύ άλλων χαρακτηριστικών χαμηλό pH και βιοδιασπασιμότητα και εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και οργανικές ενώσεις (Ugurlyu and Kula, 2007).

Τα OMW παρουσιάζουν σημαντική τοξικότητα έναντι ορισμένων φυτών και μικροοργανισμών λόγω των φαινολών τους. Οι φαινολικές ενώσεις από τον καρπό της ελιάς και τα παραπροϊόντα της διαθέτουν υψηλό φάσμα βιολογικών δράσεων, συμπεριλαμβανομένων αντιοξειδωτικών, αντιφλεγμονωδών, αντιβακτηριακών και αντικών λειτουργιών (Scalbert et al., 2005). Έχουν προταθεί διάφορες τεχνολογίες για επεξεργασίες OMW, συμπεριλαμβανομένων φυσικοχημικών ή βιολογικών (αερόβιων ή αναερόβιων) μεθόδων για την απομάκρυνση οργανικής ύλης, φυσική επεξεργασία (π.χ. ηλεκτροπηξία), χημική καθίζηση με χρήση ασβέστη, οξείδωση με ακτινοβολία UV, αερόβια ή αναερόβια βιολογική επεξεργασία, κομποστοποίηση, ηλεκτρόλυση, ζύμωση, φυσική ή αναγκαστική εξάτμιση (El-Abbassi et al., 2013).

Ωστόσο, αυτές οι διεργασίες υποφέρουν από σοβαρές δυσκολίες, όπως υψηλό κόστος, χαμηλό προβλήματα απόδοσης και διάθεσης λάσπης. Εξάλλου, δεν υπάρχει μία μόνο συγκεκριμένη διαδικασία για την αντιμετώπιση των OMW που να είναι αποδεκτή

και να χρησιμοποιείται ευρέως. Ως εκ τούτου, οι αναδυόμενες διεργασίες όπως οι διαχωρισμοί μεμβράνης έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή ως πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες επεξεργασίας. Τα ολοκληρωμένα συστήματα μεμβρανών γίνονται μια πραγματική εναλλακτική λύση για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελιάς. Η μικροδιήθηση (MF) και η υπερδιήθηση (UF) χρησιμοποιούνται συνήθως για σκοπούς πρωτογενούς επεξεργασίας, ενώ η νανοδιήθηση (NF) και η αντίστροφη όσμωση (RO) χρησιμοποιούνται για την τελική επεξεργασία (El-Abbassi et al., 2009).



Εικόνα 7: Παραγωγή καθαρού νερού μετά από επεξεργασία με μεμβράνες (www.google.com).

Αρκετές ολοκληρωμένες μελέτες διαπίστωσαν ότι τα OMW μπορούν να αντιμετωπιστούν αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας UF ως βήμα προεπεξεργασίας πριν από το NF και/ή RO για να ληφθεί ένα δείγμα αποδεκτής ποιότητας για ασφαλή διάθεση στο περιβάλλον και χρήσης του για άρδευση ή ακόμα και για ανακύκλωση. Συγκεκριμένα, μία διαφορετική έρευνα των García-Castello et al. πρότεινε ένα ολοκληρωμένο σύστημα μεμβράνης για την ανάκτηση και τη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στα OMW. Το προτεινόμενο σύστημα ενσωμάτωνε τις μεμβράνες MF και NF. Το διήθημα MF/NF στη συνέχεια υποβλήθηκε σε επεξεργασία οσμωτικής διήθησης (OD) και ένα πιο συμπυκνωμένο διάλυμα, εμπλουτισμένο κυρίως σε υδροξυτυροσόλη, ελήφθη με OD (El-Abbassi et al., 2013). Οι φυσικές ανακτημένες φαινολικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν έπειτα ως πρόσθετα τροφίμων, αντιμικροβιακά, φυτοφάρμακα, καλλυντικά και φαρμακευτικές ενώσεις (Visioli et al., 1999).

Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος του OMW σχετίζεται με το υψηλό οργανικό του φορτίο και ιδιαίτερα με τη φυτοτοξική και αντιβακτηριδιακή δράση του φαινολικού περιεχομένου του. Με βάση την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους El-Abbassi et al., 2011, δείγματα OMW ελήφθησαν από ημι-σύγχρονες μονάδες παραγωγής ελαιόλαδου

με βάση την πρέσα, στην περιοχή του Μαρακές (Μαρόκο). Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για φυσικοχημική ανάλυση.

Παράμετροι	Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση
Υγρασία (%)	90 ± 15
pH	5.3 ± 0.3
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	24 ± 8
Στερεά (g/l)	90 ± 36
Λίπη (g/l)	7 ± 1
Ολικός Οργανικός Άνθρακας (g/l)	25 ± 7
COD (g of O ₂ /l)	156 ± 27
Ολικός φώσφορος (g/l)	0.6 ± 0.2
Ολικές πολυφαινόλες (g of TYE/l)	4.1 ± 0.6
Σάκχαρα (g/l)	4.3 ± 0.3
Πρωτεΐνες (g/l)	1.8 ± 0.4

Πίνακας 5: Φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά του δείγματος OMW(El-Abbassi et al.,2011).

Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας OMW με MEUF για την αφαίρεση και τη συγκέντρωση πολυφαινολών διερευνήθηκε, χρησιμοποιώντας μια ανιονική επιφανειοδραστική ουσία (Sodium Dodecyl Sulfate salt, SDS) και μια υδρόφοβη μεμβράνη (Poly-Vinylidene Fluoride=PVDF). Διερευνήθηκαν τα αποτελέσματα των πειραματικών συνθηκών της διεργασίας στη ροή του διηθήματος. Το ποσοστό απόρριψης πολυφαινολών χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικού κυμαινόταν από 5 έως 28%, ενώ έφτασε στο 74% όταν χρησιμοποιήθηκε SDS υπό βέλτιστο pH (pH 2). Η MEUF παρείχε αποχρωματισμό των OMW περίπου 88% , ο οποίος απαιτήσε λιγότερη ζήτηση χημικού οξυγόνου (COD) για την οξείδωσή του (4,33% του αρχικού COD) (El-Abbassi et al.,2011).

Επιπλέον, η ζήτηση χημικού οξυγόνου (COD) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας χρωματομετρική μέθοδο κλειστής αναρροής και το ποσοστό απόρριψης του COD ήταν περίπου 96%. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαδικασία MEUF μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά στην επεξεργασία OMW και για τη συγκέντρωση και ανάκτηση πολυφαινολών(El-Abbassi et al.,2011).

Άλλη μία μελέτη των Zirehpour et al., 2012, χρησιμοποιεί τεχνολογία μεμβρανών για την επεξεργασία των OMW. Ένα ολοκληρωμένο σύστημα μεμβράνης (UF–NF)

κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW). Το OMW προδιηθήθηκε με μεμβράνες μικροδιήθησης τριών σταδίων (MF) με μέγεθος πόρων 50, 5 και 0,2 μm σε σειρά λειτουργίας. Πειράματα διήθησης πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα, χρησιμοποιώντας δύο και τρεις μεμβράνες UF και NF αντίστοιχα.

Η αποτελεσματικότητα των επεξεργασιών διήθησης προσδιορίστηκε από την αξιολόγηση των συντελεστών απόρριψης με βάση διάφορες παραμέτρους, οι οποίες μετρούν την παγκόσμια περιεκτικότητα σε ρύπους του OMW, δηλαδή τη ζήτηση χημικού οξυγόνου (COD), την απορρόφηση UV στα 254 nm, τις ολικές φαινόλες, το χρώμα καθώς και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η ανάλυση της συμπεριφοράς ρύπανσης των μεμβρανών UF και NF πραγματοποιήθηκε επίσης με αξιολόγηση του λόγου ανάκτησης ροής (Flux Recovery Ratio=FRR) και του βαθμού της συνολικής απώλειας ροής (total flux loss=R_t) κατά τη διάρκεια πειραμάτων με παράγοντα μείωσης όγκου (Volume Reduction Factor=VRF). Στην περίπτωση των μεμβρανών UF, η εμπορική μεμβράνη UF είχε δείξει υψηλότερη ροή διείσδυσης από την ιδιοκατασκευασμένη (οικιακή) μεμβράνη UF, ενώ οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες και η αποτελεσματικότητα απόρριψης της οικιακής μεμβράνης UF ήταν σημαντικά καλύτερη (Zirehpour et al., 2012).

Οι μεμβράνες NF είχαν σημαντικά χαμηλότερη απόρριψη ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά από ρύπανση της μεμβράνης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Για να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση φιλτραρίσματος, πραγματοποιήθηκε μια ειδική διάταξη του συστήματος ολοκληρωμένης μεμβράνης (Integrated Membrane System=IMS) με μεμβράνη UF ακολουθούμενη από μεμβράνες NF δύο σταδίων σε λειτουργία σειράς (Zirehpour et al., 2012).

Στο πρώτο NF στάδιο χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη NF υψηλής ροής (NF-270), ενώ στο δεύτερο στάδιο NF χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη NF υψηλής απόρριψης (NF-90). Τέλος, το NF-270 είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη ροή διείσδυσης από τις άλλες μεμβράνες NF που εξετάστηκαν, ενώ η απόδοση απόρριψης τόσο του NF-90 όσο και του ιδιοκατασκευασμένου NF ήταν καλύτερη από εκείνη του NF-270. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το IMS μειώνει αποτελεσματικά περισσότερο από 98,8% του αρχικού COD

κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας καθώς και 93% των ολικών φαινολών του δείγματος OMW (Zirehpour et al., 2012).

Τα OMW από ελαιοτριβεία που λειτουργούν με το διφασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου περιλαμβάνουν υγρά απόβλητα από το πλύσιμο ελιών και δημιουργίας ελαιολάδου (πλυντήρια ελιών και φυγοκεντρητές αντίστοιχα). Στην μελέτη των Pulido et al., 2012, δείγματα OMW τόσο από τον καθαρισμό των ελιών όσο και από φυγοκεντρικούς διαχωριστές ελαιολάδου. Στη συνέχεια, αυτά αναμίχθηκαν σε αναλογία 1:1 (v/v) για να ρυθμιστεί η τιμή του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία μέσω μιας τριτογενούς διαδικασίας που περιλαμβάνει χημική οξείδωση με βάση το αντιδραστήριο Fenton, ακολουθούμενη από πήξη-κροκίδωση και τελικά διήθηση μέσω κουκουτσιών ελιάς.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω καθαρισμός των προεπεξεργασμένων OMW προκειμένου να επιτευχθεί η καταλληλότητα για την απόρριψή τους σε δημόσιες πλωτές οδούς ή ακόμη και η επαναχρησιμοποίησή τους στη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε ένα τελικό στάδιο αποτελούμενο από RO με σύνθετη μεμβράνη λεπτής μεμβράνης (πολυαμίδιο/πολυσουλφόνη). Η ροή του διηθήματος και η απόρριψη των ρύπων στην επιφάνεια της μεμβράνης, εξετάστηκαν και βρέθηκαν βελτιωμένες. Ομοίως, η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας διερευνήθηκε επίσης. Πραγματοποιήθηκε λειτουργία διαδιήθησης, η οποία είναι μια παραλλαγή της υπερδιήθησης και συνίστατο στη συνεχή ανακύκλωση του ρεύματος συμπυκνώματος πίσω στη δεξαμενή τροφοδοτικού νερού και τη συλλογή του διηθήματος σε δοκιμαστικό σωλήνα 100 mL, έτσι ώστε κάθε 50 mL διήθησης να συλλέγει την ίδια ποσότητα που αντικαταστάθηκε στη δεξαμενή νερού τροφοδοσίας με φρέσκο OMW και ένα κλάσμα (0–30%) του διηθήματος που συλλέχθηκε (Pulido et al., 2012).

Η λειτουργία σε τρόπο διαδιήθησης (ημι-παρτίδας) αντί του τρόπου παρτίδας που υιοθετήθηκε ευρέως, περιλάμβανε χαμηλότερο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης ρύπων κατά τη διάρκεια του χρόνου λειτουργίας, που με τη σειρά του οδήγησε σε μείωση της πόλωσης της συγκέντρωσης και των φαινομένων ρύπανσης πάνω από τη μεμβράνη. Τα πειράματα εκτελέστηκαν κάτω από το κλάσμα ανακυκλοφορίας διηθήματος 20% ή υψηλότερο, εξασφαλίζοντας έτσι υψηλή και σταθερή ροή διήθησης, χωρίς σημαντική

μείωση της ροής πέρα από την πρώτη ώρα λειτουργίας, και έφτασαν σε σταθερή κατάσταση μακροπρόθεσμα. Με βάση αυτές τις συνθήκες, επιτεύχθηκε απόδοση 100% απόρριψης στα αιωρούμενα στερεά, στις ολικές φαινόλες και σιδήρου(Pulido et al., 2012).

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε περίπου 99,39% και 98,2% συνολική απόδοση απόρριψης COD και ηλεκτρικής αγωγιμότητας αντίστοιχα. Ακόμη, 100% αφαίρεση COD επιτεύχθηκε σταθερά με 30% ανακυκλοφορίας του διηθήματος. Τα πρότυπα για την απόρριψη σε δημόσιες πλωτές οδούς (COD: 125 mg/L, pH: 6-9, αγωγιμότητα: 2 mS/cm, ολικά αιωρούμενα στερεά: 25 mg/L) επιτεύχθηκαν επαρκώς (οι μέσες τιμές που επιτεύχθηκαν ήταν COD<5 mg/L , pH: 7,84–7,1, EC: 49,7–122,47 μS/cm και πλήρης απόρριψη αιωρούμενων στερεών) (Pulido et al., 2012).

Είναι γνωστό ότι 40-80 κιλά υγρών αποβλήτων σχηματίζονται από 100 κιλά ελιές χρησιμοποιώντας μονάδα παρτίδας ή συνεχούς εκχύλισης. Σύμφωνα με την έρευνα των Canera et al., 1988 κατασκευάστηκε μια πιλοτική μονάδα για την επεξεργασία των OMW με μια διαδικασία που συνδυάζει τεχνικές UF και RO με προσρόφηση σε πορώδη πολυμερή. Μελετήθηκε το ακόλουθο σχήμα διαδικασίας: αποθήκευση φυτικού νερού - υπερδιήθηση-ανάκτηση συμπυκνώματος υπερδιήθησης - επεξεργασία του διηθήματος υπερδιήθησης με προσροφητικά πολυμερή - ανάκτηση των προσροφημένων πολυφαινολών-αντίστροφη όσμωση εκλούσματος ρητινών - ανάκτηση συμπυκνώματος αντίστροφης όσμωσης. και απόρριψη διαπερασμένου γλυκού νερού.

Η πιλοτική μονάδα υπερδιήθησης κατασκευάστηκε από τέσσερις πολλαπλές μονάδες σε σειρά (μήκους 300 cm) που περιείχαν τρεις σωληνοειδείς μεμβράνες και οι συνθήκες λειτουργίας διατηρήθηκαν σταθερές για ολόκληρη την διαδικασία. Χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες πολυσουλφονών. Η στήλη ρητίνης ήταν κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα. Σε εργαστηριακή κλίμακα δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικοί τύποι ρητινών. Το διήθημα υπερδιέγερσης διηθήθηκε και ο κορεσμός της ρητίνης ελήφθη. Στη συνέχεια η ρητίνη ξεπλύθηκε χρησιμοποιώντας νερό διεργασίας και διάλυμα NaOH 4%(Canera et al., 1988).

Δύο μονάδες αντίστροφης όσμωσης, που λειτουργούσαν σε σειρά, ήταν εξοπλισμένες με μία μονάδα σπειροειδούς περιέλιξης η καθεμία, διαμέτρου 4 ιντσών και

μήκους 100 cm. Μεμβράνες αμιδίου πολυπιπεραζίνης με απόρριψη σε NaCl 97% στη μονάδα 1.RO και 95% σε μονάδα 2.RO χρησιμοποιήθηκαν λειτουργώντας σε πίεση 40, 102 kPa και θερμοκρασία 20°C. Από την άποψη του ελέγχου της ρύπανσης, η ισορροπία μεταξύ των αναλυτικών χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας υπερδιήθησης, του διηθήματος και του κατακρατήματος, δείχνει καλές επιδόσεις των μεμβρανών με μείωση COD περίπου 63%. Το διήθημα υπερδιήθησης στη συνέχεια διηθήθηκε μέσω της περιγραφόμενης στήλης ρητίνης (Canepa et al., 1988).

Η συμπεριφορά της ροής διείσδυσης των δύο σταδίων αντίστροφης όσμωσης έδειξε ότι η μείωση της ροής, λόγω της ρύπανσης των μεμβρανών, μειώνεται σημαντικά μετά από περίπου 30 ώρες εργασίας. Το τελικό προϊόν διείσδυσης παρουσίασε πολύ καλά χαρακτηριστικά και θα μπορούσε εύκολα να ανακυκλωθεί στο ίδιο ελαιοτριβείο ενώ ολόκληρο το συμπύκνωμα που λαμβάνεται από την επεξεργασία υπερδιήθησης και το συμπύκνωμα αντίστροφης όσμωσης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως «πολτός» για παραγωγή λαδιού, παραγωγή φουρφουράλης ή καύση για ανάκτηση ενέργειας. Επίσης, επιτεύχθηκε ανάκτηση πολυφαινόλων, για χρήσεις στη βιομηχανία τροφίμων και τη φαρμακευτική βιομηχανία. Η προτεινόμενη διαδικασία ολοκληρωμένης μεμβράνης, χωρίς προσθήκη χημικών ή θερμικής ενέργειας, επιτρέπει την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και ταυτόχρονα την απόκτηση καθαρού νερού με καλά χαρακτηριστικά τόσο για ανακύκλωση όσο και για γεωργική άρδευση. Με βάση όλες τις παραπάνω συνθήκες σε αυτή τη μελέτη, επιτεύχθηκε απόδοση απόρριψης 100% στα αιωρούμενα στερεά, 93,2% στο COD, 93% στις ολικές φαινόλες και 99% στην απόδοση απόρριψης Fe, Mg, Ca, K, και Na (Canepa et al., 1988).

Χρησιμοποιώντας τα συστήματα υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και/ή αντίστροφης όσμωσης, το OMW μπορεί να υποβληθεί σε αποτελεσματική επεξεργασία για να ληφθεί ένα κλάσμα διεισδύσεως (νερό) με ποιοτικά χαρακτηριστικά που καθιστούν δυνατή την απόρριψη του σε υδάτινα συστήματα σύμφωνα με τους εθνικούς ή κοινοτικούς κανονισμούς ή τη χρήση για άρδευση. Σύμφωνα με τη μελέτη των Paraskeva et al., 2007 και τη χρήση τεχνολογίας μεμβρανών για την επεξεργασία OMW αποδείχθηκε ότι το τελικό απόβλητο που ελήφθη ήταν καθαρό διαφανές με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ενώσεις και διαλυμένα ιοντικά άλατα.

Η μελέτη αυτή περιελάμβανε συνδυασμούς διαφορετικών διεργασιών μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν για την κλασμάτωση του OMW σε υποπροϊόντα που μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω για να επιτευχθεί μείωση των σχετικών δαπανών. Για τη βέλτιστη απόδοση κλασματοποίησης του OMW πραγματοποιήθηκε διακύμανση των παραμέτρων του λειτουργικού συστήματος, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας και της διαμεμβρανικής πίεσης (Paraskeva et al., 2007).

Ακολουθήθηκαν διαφορετικές διαδικασίες προεπεξεργασίας για να μειωθεί η ποσότητα των αιωρούμενων στερεών στα OMW. Η διαδικασία υπερδιήθησης είναι ικανή για τον διαχωρισμό συστατικών υψηλού μοριακού βάρους και αιωρούμενων στερεών σωματιδίων. Το συμπύκνωμα UF βρέθηκε να περιέχει τη μεγαλύτερη μερίδα λιπιδίων, στερεών, κ.λπ. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή της μεμβράνης UF, σωματίδια μεγαλύτερα από 80 μm θα έπρεπε να αφαιρεθούν πριν από την υπερδιήθηση. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε ο διαχωρισμός των στερεών με απλό κόσκινο πολυπροπυλενίου 80 μm. Τα στερεά που διαχωρίστηκαν από τα OMW, περιείχαν λιπίδια και άλλες οργανικές βιοδιασπώμενες ουσίες και ως εκ τούτου θεωρήθηκαν ως συστατικά πλούσια σε θρεπτικά συστατικά των φυτών (Paraskeva et al., 2007).

Η χημική σύνθεση των υγρών αποβλήτων μετά την επεξεργασία έδειξε ότι ήταν κατάλληλο για απόρριψη σε υδάτινους υποδοχείς ή για σκοπούς άρδευσης. Η διαδικασία υπερδιήθησης είχε ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό συστατικών υψηλού μοριακού βάρους συμπεριλαμβανομένων των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων. Οι φαινόλες που υπήρχαν στο OMW αφαιρέθηκαν σε βαθμό μεγαλύτερο του 95% της αρχικής τιμής μετά το βήμα της νανοδιήθησης. Το συμπύκνωμα που ελήφθη σε αυτό το στάδιο ήταν πολύ πλούσιο σε φαινόλες. Ωστόσο, καλύτερη αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας OMW επιτεύχθηκε με την εφαρμογή RO μετά από UF (Paraskeva et al., 2007).

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω επεξεργασία με μεμβράνη NF. Το συμπύκνωμα NF και τα κλάσματα διηθήματος περιέχουν άλλες οργανικές ενώσεις συμπεριλαμβανομένων σακχάρων χαμηλότερου μοριακού βάρους. Η επεξεργασία των ροών διαπερατών UF με μεμβράνες νανοδιήθησης (NF) έδειξε ότι ενδιαφέροντα συστατικά του OMW παρέμειναν σε ρεύματα συμπυκνώματος. Η προσθήκη ενός επιπλέον βήματος RO στην ακολουθία επεξεργασίας, μετά το UF, είναι ισοδύναμη σε απόδοση με

εκείνη που αντιστοιχεί με NF. Σε αυτή την περίπτωση, η οικονομία της διαδικασίας επεξεργασίας OMW βελτιώνεται (Paraskeva et al., 2007).

Οι μεμβράνες νανοδιήθησης (NF) χρησιμοποίησαν όλο το ρεύμα διήθησης που προέρχεται μετά από επεξεργασία UF. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 20°C χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ψύξης και οι μετρούμενες in situ παράμετροι (pH, αγωγιμότητα, θολότητα και αλατότητα) συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Παράμετροι/Πίεση (bar)	Τροφοδοσία	10	10	20	20	30	30
		Conc	Perm	Conc	Perm	Conc	Perm
Ροή (L/h)			100		120		100
pH	5.07	5.22	5.20	5.24	5.20	5.26	5.24
Θολότητα (NTU)	>151	250	25	390	16	999	15
TSS (mg/L)	190	260	25	408	5.6	1123	2.2
TOC (mg/L)	10,990	14,500	620	17,530	460	24,480	320
COD (mg/L)	12,500	16,500	750	19,701	547	55,076	363
Φαινόλες (mg/L)	725	1369	98	1896	17	9962	11
Αμμύρα (%)	0.24	0.36	0.14	0.39	0.08	0.88	0.12
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4.77	7.07	3.25	7.27	1.71	15.9	2.49
Σάκχαρα (mg/L)	867	2512	104	3512	30.7	7148	5.6
K (mg/L)	1296	2890	76	4294	24.4	5320	5
Na (mg/L)	24.5	32	26	41.9	14.6	109.5	6.7
Ca (mg/L)	44.3	120	18	202.1	1.7	403	2.6
Mg (mg)	55	456	12	858.7	0.6	1476	1.5
N (mg/L)	343.4	869	126	1061.7	54	1120.4	74.6
P (mg/L)	233.9	650.7	140.2	838.6	101.3	1744.6	88.2

Πίνακας 6: Φυσικοχημική ανάλυση OMW που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με NF σε διαφορετικές τιμές διαμεμβρανικής πίεσης (TMP=Transmembrane Pressure) (Paraskeva et al., 2007).

Ο ρυθμός ροής στο ρεύμα διήθησης ήταν μεταξύ 100 και 120 L/h, που ήταν ικανοποιητικό για μεμβράνη με ενεργό εμβαδόν 2,5 m². Οι τιμές του pH δεν διέφεραν σημαντικά επειδή τα συστατικά του οξέος παρέμειναν τόσο στο συμπύκνωμα όσο και στα ρεύματα διεύθυνσης. Ωστόσο, μετρήθηκαν σημαντικές αλλαγές σε όλες τις άλλες τιμές παραμέτρων «οργανικής ύλης» (TOC, COD και σάκχαρα) του αζώτου, του φωσφόρου και των αλάτων. Οι μετρήσεις TOC, COD και συγκέντρωσης σακχάρου έδειξαν ότι το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ενώσεων παρέμεινε στα ρεύματα συμπυκνώματος (Paraskeva et al., 2007).

Από την άποψη του καθαρισμού του νερού, αυτό το αποτέλεσμα ήταν επιθυμητό επειδή οι οργανικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το χρώμα (ταννίνες) και την τοξικότητα (φαινόλες) παρέμειναν στα ρεύματα συμπυκνώματος. Τα ρεύματα διήθησης

ήταν άχρωμα, χωρίς άλατα και με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις τοξικών συστατικών (φαινολικά). Οι τιμές θολότητας στα συμπυκνώματα άυξησαν σημαντικά τις τιμές τους όντας συγκρίσιμες με την αντίστοιχη αρχική τιμή του OMW, πριν από την επεξεργασία UF (Paraskeva et al., 2007).

Οι τιμές EC σε όλα τα ρεύματα συμπυκνώματος αυξήθηκαν ενώ στα ρεύματα διήθησης μειώθηκαν δραστικά. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε τιμές αλατότητας, θολότητας, άζώτου και φωσφόρου. Σε όλες τις συνθήκες που δοκιμάστηκαν οι τιμές του συμπυκνώματος αυξήθηκαν και οι αντίστοιχες τιμές διήθησης μειώθηκαν. Τα ρεύματα διηθήματος με εξαίρεση το άζωτο και τον φώσφορο περιείχαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών που υπήρχαν αρχικά στο OMW. Ως εκ τούτου, μπορεί να προταθεί ότι η τελική παραγωγή από την επεξεργασία NF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση. Μεταξύ των τριών διαφορετικών τιμών πίεσης που δοκιμάστηκαν (10,20 30 bar), η πίεση των 20 bar έδωσε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την αγωγιμότητα, την αλατότητα και τη θολότητα του διηθήματος (Paraskeva et al., 2007).

Περαιτέρω και καλύτερος διαχωρισμός των διαφόρων κλασμάτων μπορεί να επιτευχθεί μέσω μεμβρανών RO. Αυτές οι μεμβράνες έχουν μικρότερους πόρους και περιορίζουν τη μεταφορά μεγαλύτερων μορίων. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 35°C. Σε όλες τις περιπτώσεις η αγωγιμότητα, η αλατότητα και η θολότητα των ροών διήθησης μειώθηκαν σημαντικά. Η απόδοση ήταν καλύτερη σε τιμές υψηλής πίεσης (TMP = 40 bar) με απόρριψη COD κατά 98,3% , TOC 99%, 99,8% στις φαινόλες και αλατότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα 100% (Paraskeva et al., 2007).

Γενικά, τα OMW θεωρούνται εξαιρετικά ρυπογόνα υγρά απόβλητα λόγω του υψηλού οργανικού τους φορτίου καθώς και των φυτοτοξικών και αντιβακτηριακών φαινολικών ουσιών που είναι ανθεκτικές στη βιολογική αποδόμηση. Η μελέτη των Cassano et al., 2013, στοχεύει να αξιολογήσει τη δυνατότητα ενός ολοκληρωμένου συστήματος μεμβράνης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMWs) για την παραγωγή ενός καθαρού κλάσματος εμπλουτισμένου σε πολυφαινόλες χαμηλού μοριακού βάρους, ενός συμπυκνωμένου κλάσματος οργανικών ουσιών και ενός ρεύματος νερού που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στο διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου.

Συγκεκριμένα, μια ακολουθία δύο διεργασιών υπερδιήθησης (UF) που ακολουθήθηκαν από ένα τελικό στάδιο νανοδιήθησης (NF) διερευνήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα που λειτουργεί σε επιλεγμένες παραμέτρους διεργασίας. Τα παραγόμενα κλάσματα αναλύθηκαν ως προς τη συνολική τους περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, την ολική αντιοξειδωτική δράση (TAA), τις ελεύθερες πολυφαινόλες χαμηλού μοριακού βάρους και τον συνολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Αξιολογήθηκε επίσης και η απόδοση επιλεγμένων μεμβρανών όσον αφορά την παραγωγικότητα και τον δείκτη ρύπανσης. Προτάθηκε μια ολοκληρωμένη διεργασία μεμβράνης για την επίτευξη υψηλών επιπέδων καθαρισμού των ΟΜW και ενός υδάτινου κλάσματος που μπορεί να εκκενωθεί σε υδάτινα συστήματα ή να επαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου(Cassano et al., 2013).

Επιπλέον, οι συνολικές φαινόλες εκτιμήθηκαν χρωματομετρικά χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αναγωγή του βολφραμικού ή/και του μολυβδαινικού στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu από φαινόλες σε αλκαλικό μέσο με αποτέλεσμα ένα μπλε χρώματος προϊόντος (μέγιστο 756 nm). Οι αναλύσεις υψηλής απόδοσης χωρίς πολυφαινόλες χαμηλού μοριακού βάρους έδειξαν ότι η τυροσόλη είναι η πιο αντιπροσωπευτική ένωση που ανιχνεύεται στο διάλυμα τροφοδοσίας που αντιπροσωπεύει από 45 έως 48% των συνολικών φαινολών(Cassano et al., 2013).

Οι μεμβράνες UF έδειξαν χαμηλότερες απορρίψεις προς αυτές τις ενώσεις σε σύγκριση με τις τιμές που παρατηρήθηκαν για τις ολικές πολυφαινόλες (Πίνακας 7). Αντίθετα, η μεμβράνη NF 90 έδειξε 100% απόρριψη προς πολυφαινόλες χαμηλού μοριακού βάρους. Κατά συνέπεια, αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να αποδοθούν στη φύση αυτής της μεμβράνης η οποία έχει αποδόσεις ίδιες με τις μεμβράνες RO(Cassano et al., 2013).

Τύπος μεμβράνης	Δείγμα	Υδροξυτυροσόλη (mg/L)	Οξικό οξύ (mg/L)	Κατεχόλη (mg/L)	Τυροσόλη (mg/L)	Καφεϊκό οξύ (mg/L)	p-κουμαρικό οξύ (mg/L)	Ολικές φαινόλες (mg/L)	Απόρριψη Ολικών φαινόλων (%)
UF HSF	F	3.8	25.0	7.5	39.0	5.0	1.0	81.3	2.1
	P	3.7	24.0	7.1	38.7	4.9	0.9	79.5	
	R	3.9	24.5	7.2	39.6	5.2	0.9	81.3	
UF ETNA 01PP	F	3.5	27	6	34.2	4	0.8	75.5	17.6
	P	3	20.6	5	30	3	0.6	62.2	
	R	3.8	26	6.2	36	4.4	1	77.4	
NF 90	F	3.2	22	5.5	31	3.2	0.7	65.6	100.0
	P	-	-	-	-	-	-	-	
	R	4	30	7.5	40	3.7	1	86.2	

Πίνακας 7: Αναλύσεις ελεύθερων πολυφαινόλων χαμηλού μοριακού βάρους (F =τροφοδοσία, P =διήθημα, R =κατακράτηση) (Alfredo Cassano et al., 2013).

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της έρευνας τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνθηκαν πλήρως στο πρώτο στάδιο UF ενώ το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ενώσεων αφαιρέθηκε στο επόμενο στάδιο UF. Οι φαινολικές ενώσεις ανακτήθηκαν στο ρεύμα διήθησης και των δύο διεργασιών UF (Alfredo Cassano et al., 2013). Πολλές μελέτες που σχετίζονται με την ασφάλεια και την αποτελεσματικότητα των πολυφαινόλων από τους καρπούς της ελιάς και τα παραπροϊόντα τους έδειξαν ότι μπορούν να θεωρηθούν ασφαλείς και μη τοξικές για την ανθρώπινη υγεία (M.S. Christian et al., 2004).

Βασικά παράχθηκαν τρία διαφορετικά κλάσματα: 1) Ένα συμπυκνωμένο διάλυμα που περιέχει οργανικές ουσίες υψηλού μοριακού βάρους (κατακράτηση και των δύο διεργασιών UF). Αυτό το κλάσμα, χωρίς πολυφαινολικές ενώσεις, θα μπορούσε να υποβληθεί σε αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου. 2) Ένα δεύτερο συμπυκνωμένο διάλυμα (κατακράτηση NF) εμπλουτισμένο σε πολυφαινολικές ενώσεις κατάλληλες για βιομηχανίες καλλυντικών, τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων ως υγρά, κατεψυγμένα, αποξηραμένα ή λυοφιλοποιημένα σκευάσματα. 3) Ένα ρεύμα νερού (διήθημα NF) το οποίο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία εκχύλισης ελαιολάδου ως νερό επεξεργασίας ή στο ενσωματωμένο σύστημα μεμβράνης ως διάλυμα καθαρισμού μεμβράνης ή στο στάδιο διαδιήθησης για αύξηση της απόδοσης πολυφαινόλων στα διηθήματα UF (Alfredo Cassano et al., 2013).

Στην έρευνα που αναφέρθηκε παραπάνω από τους Paraskeva et al., 2007, τα διηθήματα RO που παράχθηκαν στα 40 bar χαρακτηρίστηκαν από περιεκτικότητα TOC

και φαινόλες 117 και 2,4 mg/L, αντίστοιχα. Σε αυτή την έρευνα, το διήθημα NF που παράχθηκε στα 5 bar, απεμπλουτίστηκε από πολυφαινόλες και η τιμή TOC του ήταν 95 mg/L. Αυτά τα αποτελέσματα ελήφθησαν αποφεύγοντας έτσι ένα επιπλέον βήμα RO. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές άλλες έρευνες που αποδεικνύουν ότι μεμβράνες της αντίστροφης όσμωσης είναι απαραίτητες για καλύτερες αποδόσεις σε σύγκριση με τις μεμβράνες της νανοδιήθησης.

Μία από αυτές είναι η μελέτη των M.Antónia Nunes et al., 2019, στην οποία δύο μεμβράνες νανοδιήθησης NF270, NF90 και μία μεμβράνη αντίστροφης όσμωσης BW30 αξιολογήθηκαν ως προς τις ροές διήθησης, την επιρροή ρύπανσης στην απόδοση της διαδικασίας και τη φυσικοχημική σύνθεση του ληφθέντος διηθήματος και των ροών συμπυκνώματος. Το NF270 είναι μια σύνθετη μεμβράνη λεπτής μεμβράνης ημι-αρωματικού πολυαμιδίου με βάση τη πιπεραζίνη, ενώ οι NF90 και BW30 είναι πλήρως αρωματικές σύνθετες μεμβράνες λεπτής μεμβράνης πολυαμιδίου (Tang et al., 2007).

Βιοδραστικές ενώσεις με υγεία και οικονομική προστιθέμενη αξία ανακτήθηκαν και συμπυκνώθηκαν από ελαιοπυρήνα (OP), προερχόμενο από διαφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστή, χρησιμοποιώντας μια ολοκληρωμένη επεξεργασία με τη βοήθεια μεμβράνης. Η μεμβράνη BW30 βρέθηκε να είναι η καταλληλότερη για χρήση αφού ισχύουν τα παρακάτω (Nunes et al., 2019):

1) Ο δείκτης ρύπανσης ήταν χαμηλότερος από 20%, ενώ για τα NF270 και NF90 ήταν περίπου 50 και 60%, αντίστοιχα.

2) Κατά τη διάρκεια της διήθησης, οι μεμβράνες NF270 και NF90 γέμισαν γρήγορα με αποτέλεσμα της μείωσης ροής διεύδυσης. Αντίθετα, για τη μεμβράνη BW30 η ροή του διηθήματος παρέμεινε σχετικά σταθερή καθόλη τη διάρκεια της λειτουργίας, στα 20 bar.

3) Η απόρριψη του BW30 προς τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), τα άλατα, τις φαινολικές και τις ενώσεις φλαβονοειδών ήταν 99, 93, 99, 72, 100 και 100%, αντίστοιχα, που είναι οι υψηλότερες τιμές απόρριψης που ελήφθησαν.

4) Το συμπύκνωμα BW30 παρουσίασε την υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση, συγκεντρώσεις φαινολικών και φλαβονοειδών ενώσεων κατά τουλάχιστον 12, 15 και 4%, αντίστοιχα.

5) Δεν ανιχνεύθηκαν φαινολικές και φλαβονοειδή στο διήθημα από BW30 και η συνολική περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα (TOC) ήταν μικρότερη από 10 mg/L.

Συμπερασματικά, το αντιοξειδωτικό συμπύκνωμα που λαμβάνεται από το BW30 έχει προστιθέμενη αξία για τις βιομηχανίες φαρμακευτικών, καλλυντικών και τροφίμων. Απαιτούνται ακόμη περαιτέρω μελέτες επικύρωσης για τον εντοπισμό των καταλληλότερων καλλιεργειών προς άρδευση λαμβάνοντας υπόψη τα χημικά χαρακτηριστικά του διηθήματος. Επιπλέον, κατά την κλιμάκωση της διαδικασίας, ορισμένες παράμετροι θα πρέπει να επαναξιολογηθούν ως το pH του νερού εξαγωγής και το EC. Συνήθως, ο ακατέργαστος ελαιοπυρήνας μεταποιείται σε πυρηνέλαιο. Ο ελαιοπυρήνας έχει χαμηλή οικονομική αξία και χρησιμοποιείται ουσιαστικά ως βιομάζα για παραγωγή θερμότητας και ενέργειας(Nunes et al., 2019).

Ωστόσο, η αύξηση του ανταγωνισμού, ιδιαίτερα σε ό,τι αφορά τα υποκατάστατα προϊόντα βιομάζας, έχει οδηγήσει σε μείωση της κερδοφορίας του. Επομένως, είναι σημαντικό να βρεθούν εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησης του. Αυτή η μελέτη απέδειξε μια καθαρή και χαμηλού κόστους μέθοδο για την εξαγωγή των βιοδραστικών ενώσεων από ελαιοπυρήνα, χρησιμοποιώντας μόνο νερό και χαμηλές θερμοκρασίες. Διάφοροι παράγοντες λαμβάνονται υπόψη για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού και την εφαρμογή για αρδευτικούς σκοπούς. Έτσι, κύριοι παράγοντες όπως ο τύπος της καλλιέργειας, οι εδαφοκλιματικές συνθήκες και η μέθοδος άρδευσης μπορούν να καθορίσουν τη χρήση του διαποτίσματος BW30 ως νερό άρδευσης(Bortolini et al., 2018). Σε ό,τι αφορά τη στερεά φάση του ελαιοπυρήνα, η οποία ήταν απαλλαγμένη από φυτοτοξικές ενώσεις, αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο γεωργικό υπόστρωμα για την παραγωγή καλλιεργειών(Nunes et al., 2019).

Με βάση την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τον Russo, 2007, ελήφθησαν υγρά απόβλητα από ελαιοτριβείο. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνικές διήθησης με μεμβράνες για την κλασματοποίηση των υγρών αποβλήτων σε τρία κύρια ρεύματα που

αποτελούνταν από εμπλουτισμένες αντιοξειδωτικές πολυφαινόλες με χαμηλό μοριακό βάρος, καθαρό νερό και συμπύκνωμα οργανικών ουσιών χωρίς ή εξαιρετικά μικρή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Τα ρεύματα που διαχωρίστηκαν σε στάδια διήθησης μεμβράνης χαρακτηρίστηκαν αναλυτικά χωρίς φάσεις εκχύλισης με διαλύτη (Russo, 2007).

Τα ακατέργαστα δείγματα υγρών αποβλήτων που λήφθηκαν οξινίστηκαν σε pH 3 για να αποτραπούν οι διαδικασίες οξείδωσης και υδρολύθηκαν με ένζυμα για να ευνοηθεί η διάρρηξη των οργανικών συσσωματωμάτων και η απελευθέρωση πολυφαινολών στο διάλυμα. Μετά από ένα βήμα φυγοκέντρησης στις 4000 rpm περίπου, τα υγρά απόβλητα διηθήθηκαν με τεχνολογίες μεμβράνης MF, UF και RO. Τα συμπυκνώματα MF και UF, χωρίς πολυφαινολικό συστατικό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα ή για την παραγωγή βιοαερίου σε αναερόβιους αντιδραστήρες (Russo, 2007).

Όπως ήταν ανιχνεύσιμο, το UF καθάρισε το πολυφαινολικό συστατικό που περιείχε το διήθημα MF. Η ελευρωπαΐνη είχε τη μεγαλύτερη απόρριψη, που έφτασε το 75%. Ωστόσο πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με RO, το οποίο συγκέντρωσε όλα τα συστατικά του διαποτίσματος UF χωρίς πρόβλημα ρύπανσης. Η μεμβράνη RO πραγματοποίησε απόρριψη 99,9% στις αζωτούχες ουσίες, τα σάκχαρα και τις πολυφαινόλες και μεταξύ 83% και 99% σε ιοντικά συστατικά. Το συμπύκνωμα RO, που περιείχε εμπλουτισμένες και καθαρισμένες πολυφαινόλες χαμηλού μοριακού βάρους, αποτελεί κύριο προϊόν για τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών ή καλλυντικών (Russo, 2007).

Στην ολοκληρωμένη μελέτη των Pulido et al., 2014a, εξετάστηκε ένα στάδιο επεξεργασίας RO για την πλήρη εκκένωση των διαφορετικών υγρών αποβλήτων που εξέρχονται από τα εργοστάσια ελαιοτριβείων (OMW) που λειτουργούν με διαφορετικές διαδικασίες εκχύλισης, δηλαδή τη διφασική και την τριφασική διαδικασία φυγοκέντρησης, αντίστοιχα. Στην έρευνα αυτή, εξετάστηκε η μοντελοποίηση του καθαρισμού των OMW μέσω της θεωρίας οριακής ροής για τον έλεγχο της ρύπανσης και τη διάσταση της εγκατάστασης. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες: i) OMW από τριφασικό ελαιουργείο (OMW3), ii) OMW από ελαιοτριβείο δύο φάσεων

(OMW2) και iii) ένα 1:1 (v/v) μείγμα υγρών αποβλήτων πλύσης ελιών (OWW) και OMW2 (Pulido et al., 2014a).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υψηλότερες τιμές ροής καθώς και πολύ σημαντική μείωση του δείκτη μακροχρόνιας ρύπανσης επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας ως στάδια προεπεξεργασίας την ακόλουθη σειρά διεργασιών: κροκίδωση pH-T, φωτοκατάλυση UV/TiO₂, UF και NF σε σειρά. Αυτό οδήγησε σε χαμηλότερο κόστος ενέργειας και κεφαλαίου, ιδίως μείωση της απαιτούμενης επιφάνειας μεμβράνης. Η ακριβής πρόβλεψη της συμπεριφοράς απόρριψης επιτεύχθηκε με το χρησιμοποιούμενο μοντέλο διαρροής διαλύματος-διάχυσης σε όλες τις περιπτώσεις, με συντελεστές COD. Τα καθαρισμένα ρεύματα εκροής ήταν τελικά συμβατά με τα πρότυπα ποιότητας του νερού άρδευσης (τιμές COD <1000 mgL⁻¹) (Pulido et al., 2014a).

Γενικότερα, τα ελαιοτριβεία παράγουν κατά μέσο όρο ημερήσια ποσότητα 1 m³ υγρών αποβλήτων που προέρχονται από το πλύσιμο των ελιών (olives washing wastewaters, OWW) μαζί με περισσότερα από 10 m³ υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη διαδικασία φυγοκέντρωσης που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιολάδου (olive mill wastewaters, OMW) (Pulido et al., 2014b). Το οργανικό φορτίο στα υγρά απόβλητα από την φυγοκέντρωση (OMW) είναι πολύ υψηλότερο από αυτό με απόβλητα από το πλύσιμο των ελιών (OWW), και το ίδιο συμβαίνει και για τη συγκέντρωσή τους σε φαινολικές ουσίες (Hodaifa et al., 2008).

Αυτό εξηγείται με το γεγονός ότι οι οργανικοί ρύποι, και ιδιαίτερα οι φαινολικές ενώσεις, μεταφέρονται από την ελαιώδη φάση στο νερό (υδρόφιλη φάση) κατά την διαδικασία φυγοκέντρωσης, ενώ κατά τη διαδικασία πλύσης των ελαιόκαρπων το επίπεδο οργανικής ρύπανσης που επιτυγχάνεται στο νερό (OWW) είναι πολύ χαμηλότερο και τα φαινολικά στοιχεία είναι αμελητέα και μετρούνται μόνο σε περίπτωση ρήξης του καρπού κατά τη διαδικασία πλύσης. Το οργανικό φορτίο στο OWW είναι κανονικά κάτω από τα όρια για απόρριψη σε επιφανειακά κατάλληλα εδάφη (COD < 1000mg O₂L⁻¹). Ωστόσο, οι τιμές συγκέντρωσης μπορεί να υπερβαίνουν τα καθιερωμένα πρότυπα, ανάλογα κυρίως με τον ρυθμό ροής του νερού που χρησιμοποιείται στα πλυντήρια ελαιοκάρπου κατά τη διαδικασία καθαρισμού καρπών (Hodaifa et al., 2008).

Σύμφωνα με την έρευνα των Pulido et al., 2014b, δείγματα από OMW και μίγμα 1:1 (v/v) OMW και OWW (OWMW) ελήφθησαν και επεξεργάστηκαν με μεμβράνη UF. Αρχικά, και οι δύο ακατέργαστες πρώτες ύλες υποβλήθηκαν σε πλέγμα (το μέγεθος κοπής ήταν ίσο έως 300μm) ώστε να αφαιρεθούν τα χονδροειδή σωματίδια. Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές διαδικασίες προεπεξεργασίας και στα δύο ακατέργαστα δείγματα σε πιλοτική κλίμακα. Η πρώτη διαδικασία προεπεξεργασίας συνίστατο σε κροκίδωση pH-T, η οποία συνεπαγόταν την προσαρμογή του pH των υγρών αποβλήτων OMW σε όξινη τιμή pH 2,5 με την προσθήκη 70% (w/w) HNO₃ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε αναδευόμενο αντιδραστήρα 20 L .

Η δεύτερη διαδικασία προεπεξεργασίας περιελάμβανε φωτοκατάλυση με εργαστηριακό καταλύτη βασισμένο σε TiO₂ ενεργοποιημένο υπό ακτινοβολία UV, που πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης εφοδιασμένο με λάμπα UV από πάνω (45W, 365nm) και εναέριο αναδευτήρα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά ροής της μεμβράνης UF και με τις δύο διαφορετικές προεπεξεργασμένες πρώτες ύλες γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από το ότι τα προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα OMW που τροφοδοτούν τη μεμβράνη UF έχουν μεγαλύτερο ποσοστό ρύπανσης από το προεπεξεργασμένο μίγμα OWMW. Το μίγμα παρουσιάζει όχι μόνο χαμηλότερη συγκέντρωση οργανικών ρύπων (COD) αλλά και μικρό αριθμό σωματιδίων στην περιοχή του μέσου μεγέθους πόρων της μεμβράνης. Από αυτά τα σωματίδια, είναι ιδιαίτερης σημασίας η χαμηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων, οι οποίες έχουν μοριακά βάρη στην περιοχή 0,5–20 kDa (Pulido et al., 2014b).

Τέλος, τα αποτελέσματα της φυσικοχημικής σύνθεσης των ρευμάτων (OMW και OWMW) στην έξοδο κάθε σταδίου επεξεργασίας έδειξαν ότι οι τιμές COD στο ρεύμα διήθησης UF ήταν ίση με 5,7 g L⁻¹ για τα OMW ενώ και 0,7 gL⁻¹ για το μίγμα OWMW, αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι η επεξεργασία του μίγματος 1:1 (v/v) των υγρών αποβλήτων από το πλύσιμο ελαιόκαρπων (OWW) και από τη διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου (OMW) επιτρέπει την επίτευξη των τυπικών ορίων για την επαναχρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων υγρών αποβλήτων για σκοπούς άρδευσης(Pulido et al., 2014b).

Τα ΟΜΩ είναι εξαιρετικά πολύπλοκα με πολλά προβλήματα για το περιβάλλον υγρά απόβλητα που τα καθιστά πολύ δύσκολα για επεξεργασία με έναν μόνο τύπο διεργασίας. Μια αποτελεσματική προεπεξεργασία των ΟΜΩ είναι πάντα απαραίτητη λόγω της υψηλής οργανικής περιεκτικότητας τους. Οι αντιδραστήρες Jet Loop (Jet Loop Reactors=JLRs=αερόβιο σύστημα υψηλής ταχύτητας και μονάδα διαχωρισμού μεμβράνης-μικροδιήθηση) έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους κλασικούς αντιδραστήρες. Ειδικά, οι υψηλές δυνατότητες μεταφοράς οξυγόνου των JLR τα καθιστούν πολύ βολικά για χρήση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη(Farizoglu et al.,2007).

Το JLMBR (Jet Loop Membrane Bioreactor) είναι ένα συμπαγές σύστημα βιολογικής επεξεργασίας που απαιτεί πολύ μικρότερους όγκους δεξαμενών από το συμβατικό σύστημα ενεργοποιημένης ιλύος. Ο διαχωρισμός στερεού-υγρού γίνεται με μεμβράνη. Τα πλεονεκτήματα της διήθησης με μεμβράνες στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι ευρέως γνωστά. Όταν μια μονάδα φιλτραρίσματος μεμβράνης συνδέεται στο JLR, το κατασκευασμένο νέο σύστημα (JLMBR) έχει πολλά πλεονεκτήματα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή ζήτηση οξυγόνου(Farizoglu et al.,2007).

Στη μελέτη των Degermenci et al.,2016, η αερόβια βιοαποδομησιμότητα των ΟΜΩ διερευνήθηκε στον βιοαντιδραστήρα μεμβράνης jet-loop μετά την προεπεξεργασία. Το JLMBR, το οποίο κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα και ενσωματωμένη μονάδα κεραμικής μεμβράνης, είχε συνολικό όγκο 20 L συμπεριλαμβανομένων των αντιδραστήρων, των σωλήνων και του όγκου των αντλιών που είναι διαθέσιμος για νερό. Ελεγχόμενες παράμετροι για το σύστημα JLMBR είναι η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, η θερμοκρασία, ο ρυθμός ροής κυκλοφορίας και η διαμεμβρανική πίεση. Η απόδοση του συστήματος αξιολογήθηκε για τον αντιδραστήρα jet loop που ήταν συνδεδεμένος με μονάδα κεραμικής μεμβράνης υπό συνθήκες αυξανόμενης οργανικής φόρτισης. Η διαμόρφωση προεπεξεργασίας που αποτελούνταν από φυσική καθίζηση, φίλτρο φυσιγγίου και κεραμική μεμβράνη έδειξε την καλύτερη απόδοση όσον αφορά τις παραμέτρους που διερευνήθηκαν.

Για τη βιολογική επεξεργασία, δείγματα ενεργοποιημένης ιλύος που λήφθηκαν από δεξαμενή καθίζησης της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε ως

εμβόλιο. Εισήχθησαν μικροβιακές καλλιέργειες στο JLR και λειτούργησε περίπου 30 ημέρες έως ότου ο μικροοργανισμός εγκλιματιστεί στις εσωτερικές συνθήκες του αντιδραστήρα. Οι συγκεντρώσεις MLSS έως και 21.360 mg/L θα μπορούσαν να επιτευχθούν με τη χρήση της μονάδας κεραμικής μεμβράνης. MLSS(Mixed Liquor of Suspended Solids) είναι η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών σε ανάμεικτο υγρό. Το ανάμεικτο υγρό είναι ένα μείγμα ακατέργαστου ή καθιζάνοντος υγρών αποβλήτων και ενεργοποιημένης ιλύος που περιέχεται σε μια λεκάνη αερισμού κατά τη διαδικασία ενεργού ιλύος. Η λάσπη δεν είχε σπαταληθεί κατά τη διάρκεια της περιόδου εγκλιματισμού των 30 ημερών. Εφαρμόστηκαν 0,78kg COD/m³ ημέρα σταθερών ογκομετρικών φορτίσεων για την περίοδο εγκλιματισμού. Οι συγκεντρώσεις COD των εκροών παρουσίασαν σταθερή μείωση μετά από 25 ημέρες. Η πτώση συνεχίστηκε μέχρι την 30ή ημέρα(Degermenci et al.,2016).

Έτσι, διαβεβαιώθηκε ότι η βιομάζα ήταν έτοιμη για την πραγματική επεξεργασία. Η υψηλή απαίτηση σε οξυγόνο των συγκεντρωμένων μικροοργανισμών στο σύστημα είχε καλυφθεί από την εξαιρετικά υψηλή ικανότητα μεταφοράς μάζας οξυγόνου του JLR (100 φορές μεγαλύτερη από τους συμβατικούς αεριστές). Το ποσοστό απομάκρυνσης COD ήταν 92% και ο μέσος ρυθμός αφαίρεσης ολικού αζώτου υπολογίστηκε ως 91,2%. Τα ποσοστά ολικής απομάκρυνσης της φαινόλης που ελήφθησαν παρατηρήθηκαν σε 92,4%. Η πειραματική διάταξη πέτυχε υψηλό ρυθμό αερόβιας επεξεργασίας OMW (Nejdet Degermenci et al.,2016) και κατά συνέπεια το JLMBR αποτέλεσε μια κατάλληλη εναλλακτική λύση έναντι των κλασικών αερόβιων και αναερόβιων συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων για την επεξεργασία OMW(Farizoglu et al.,2007).

Μία επιπλέον έρευνα πραγματοποιήθηκε για τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας αντιδραστήρα jet-loop με σύστημα μεμβράνης υπερδιήθησης (JMBR) και των διεργασιών ολοκληρωμένης διήθησης μεμβράνης (UF/NF) που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία OMW. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αποτελεσματικότητα της βιολογικής επεξεργασίας ήταν υψηλή, ίση με 99% για TSS, 90% για το COD και 80% στην απομάκρυνση ολικών φαινολικών ενώσεων (TPh). Η συνδυασμένη διαδικασία UF/NF είχε ως αποτέλεσμα πολύ υψηλή αγωγιμότητα και

αφαίρεση COD, έως και 90% και 95%, αντίστοιχα, ενώ οι TPh συγκεντρώθηκαν στο ρεύμα συμπυκνώματος NF (συγκέντρωση 93%) (Tofa et al., 2017).

Πολύ σημαντικό αποτέλεσε το γεγονός ότι το συμπύκνωμα NF, ήταν πολύτιμο και πλούσιο σε πολυφαινόλες και μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω σε διάφορες βιομηχανίες (π.χ. τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα κ.λπ.). Οι παραπάνω διεργασίες επεξεργασίας βρέθηκαν επίσης ότι μπορούν να μειώσουν την αρχική φυτοτοξικότητα OMW σε πειράματα θερμοκηπίου. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια οικονομική αξιολόγηση των δοκιμασμένων τεχνολογιών σε μια προσπάθεια ώστε να μετρηθεί η δυνατότητα εφαρμογής και βιωσιμότητας αυτών των συστημάτων σε πραγματική κλίμακα, καταλήγοντας ότι το κόστος δεν μπορεί να θεωρηθεί ως «κριτήριο αποκοπής», καθώς η πιο οικονομική επιλογή δεν είναι πάντα η βέλτιστη (Tofa et al., 2017).

3.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιτραπέζιας ελιάς με μεμβράνες

Εκτός από τις μεμβράνες τεχνολογίας NF για παραγωγή συμπυκνωμάτων πλούσια σε πολυφαινόλες, η διεργασία απόσταξης με μεμβράνη άμεσης επαφής (DCMD) προτείνεται από τους Kia et al., 2014, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιτραπέζιας ελιάς (Table Olives Wastewaters=TOW) για παραγωγή νερού υψηλής ποιότητας και πλούσια σε φαινολικές ενώσεις. Ο κύριος στόχος της μελέτης τους ήταν να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας DCMD για τη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων από τα TOW που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ως πιθανή πηγή για ισχυρά φυσικά αντιοξειδωτικά.

Η απόδοση τριών εμπορικών μεμβρανών, κατασκευασμένων από πολυτετραφθοροαιθυλένιο που υποστηρίζονταν από δίχτυ πολυπροπυλενίου (TF200, TF450 και TF1000), δοκιμάστηκαν. Οι ροές διήθησης και η συγκέντρωση πολυφαινολών τόσο στο διήθημα όσο και στο υλικό κατακράτησης παρακολούθηθηκαν υπό διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας DCMD. Βρέθηκε ότι οι τρεις μεμβράνες εμφανίζουν εξαιρετικό συντελεστή διαχωρισμού (μεγαλύτερο από 99,5%) ακόμη και μετά από 4 ώρες λειτουργίας. Οι συντελεστές υψηλών συγκεντρώσεων λήφθηκαν με τη μεμβράνη TF450 στους 70 °C, ενώ η μεμβράνη TF200 με το χαμηλότερο μέγεθος πόρων βρέθηκε ότι είναι πιο ανθεκτική στο φαινόμενο ρύπανσης σε σύγκριση με τις άλλες μεμβράνες. Υψηλή

ποιότητα του διηθήματος ελήφθη με συγκέντρωση φαινολών μικρότερη από 16 mg TYE/L. Επιπλέον, οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διηθήματος ήταν χαμηλότερες από 193 mS/cm για τις μεμβράνες TF450 και TF200 και χαμηλότερες από 355 ms/cm για τη μεμβράνη TF1000. Κατά συνέπεια, το DCMD αποδείχθηκε μια αποτελεσματική διαδικασία για την επεξεργασία του TOW για παραγωγή νερού υψηλής ποιότητας και ένα συμπύκνωμα πλούσιο σε πολυφαινόλες (Kia et al., 2014).

Τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς (Table Olives Processing Wastewatres=TOPW) έχουν υψηλή συγκέντρωση αλατιού και ολική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες προκαλώντας πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Για τη μείωσή τους, πραγματοποιήθηκε έρευνα και πειράματα των Ivars et al., 2015, στα οποία εφαρμόστηκε υπερδιήθηση (UF) για την αντιμετώπιση των TOPW. Ωστόσο, το NaCl, το οποίο είναι κυρίως υπεύθυνο για την αλατότητα στα TOPW, και οι φαινόλες είναι μικρά μόρια που δεν μπορούν να διαχωριστούν με συμβατικές μεμβράνες UF. Προκαλούν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης της μεμβράνης, τα οποία μπορούν να ξεπεραστούν χρησιμοποιώντας τεχνικές τροποποίησης μεμβράνης.

Η φωτοτροποποίηση είναι μια αποτελεσματική τεχνική για τη λήψη ενός ρεύματος πλούσιου σε πολυφαινόλες λόγω των αλλαγών στις ιδιότητες της επιφάνειας της μεμβράνης. Έτσι, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση με υπεριώδη ακτινοβολία παρουσία δύο υδρόφιλων ενώσεων (πολυαιθυλενογλυκόλη και οξείδιο του αργιλίου) για να επιτευχθούν μεμβράνες με υψηλές μειώσεις οργανικής ύλης αλλά να διατηρηθούν οι πολυφαινόλες όσο το δυνατόν περισσότερο. Επίσης, η απόδοση της μεμβράνης μελετήθηκε με υπολογισμό των αναλογιών απόρριψης χρώματος, χημικής ζήτησης οξυγόνου ολικών φαινολικών συγκεντρώσεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η UF ως προεπεξεργασία είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μείωση του χρώματος και του οργανικού φορτίου από τα TOPW (Ivars et al., 2015).

Επομένως, θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να εφαρμοστεί το UF ως καθαρή τεχνολογία σε προεπεξεργασίες TOPW λόγω των αποδόσεων του. Η τροποποίηση της επιφάνειας UV των μεμβρανών UF παρουσία δύο υδρόφιλων ενώσεων διαφορετικής φύσης (PEG και Al₂O₃) είναι μια πολύ γνωστή τεχνική για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας στη ρύπανση της μεμβράνης και επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για τη λήψη επιλεκτικών

μεμβρανών για την ανάκτηση σημαντικών υποπροϊόντων ως πολυφαινόλες από τα προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Η επιτυχία της διαδικασίας τροποποίησης αναλύθηκε με φασματοσκοπία και μετρήσεις γωνίας επαφής νερού. Οι φωτοτροποποιημένες μεμβράνες εμφάνισαν επιθυμητές τιμές απόρριψης (84% αποχρωματισμού και 66% αφαίρεση COD), διατηρώντας τις ολικές συγκεντρώσεις φαινολικών κατά 95%. Ως εκ τούτου, η UF που χρησιμοποιεί τροποποιημένες μεμβράνες είναι μια κατάλληλη και βιώσιμη τεχνική για την επεξεργασία των TOPW (Ivars et al., 2015).

Επιπρόσθετα, σε ένα ακόμα πείραμα χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία UF ως προεπεξεργασία, καθώς και μεμβράνες MF. Στην έρευνα των Conidi et al., 2014, διερευνήθηκε ένα ολοκληρωμένο σύστημα μεμβράνης για την επεξεργασία αλλά και αξιοποίηση των OMW μέσω της επιλεκτικής ανάκτησης πολύτιμων βιοφαινολών. Οι διεργασίες μεμβράνης UF και MF χρησιμοποιήθηκαν ως στάδια προεπεξεργασίας για την παραγωγή ενός ρεύματος διηθήματος πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις, και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε ένα στάδιο βιομετατροπής χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα βιοκαταλυτικής μεμβράνης (MBMR).

Η προεπεξεργασία των ακατέργαστων OMW από μια επιλεγμένη μεμβράνη MF οδήγησε σε ολική απομάκρυνση (100%) των αιωρούμενων στερεών και περιόρισε τα φαινόμενα ρύπανσης της UF που ακολούθησε ως επόμενη διεργασία. Οι φαινόλες χαμηλού μοριακού βάρους ανακτήθηκαν επιτυχώς στο διήθημα UF λόγω της χαμηλής απόρριψης της προς αυτές τις ενώσεις. Τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι οι λειτουργίες μεμβράνης σε διαδοχικό σχεδιασμό, σε αντίθεση με τη χημική προσέγγιση, μπορούν είναι σημαντικές στρατηγικές αξιοποίησης των OMW για την ανάκτηση και την παραγωγή συμπυκνωμάτων υψηλής προστιθέμενης αξίας (Conidi et al., 2014).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υπάρχουν περίπου 25.000 ελαιοτριβεία παγκοσμίως. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία της ελιάς είναι ένα από τα ισχυρότερα βιομηχανικά λύματα, με τιμές χημικής ζήτησης οξυγόνου (COD) έως 220 g L^{-1} και αντίστοιχες τιμές βιοχημικής ζήτησης οξυγόνου (BOD) έως και 100 g L^{-1} . Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τη διαδικασία άλεσης ανέρχονται σε $0,5\text{--}1,5 \text{ m}^3$ ανά 1000 kg ελιών ανάλογα με τη διαδικασία. Η ασυνεχής διαδικασία παράγει λιγότερα αλλά πιο συγκεντρωμένα υγρά απόβλητα ($0,5\text{--}1 \text{ m}^3$ ανά 1000 kg) από τη διαδικασία φυγοκέντρωσης ($1\text{--}1,5 \text{ m}^3$ ανά 1000 kg) (Rouvalis et al., 2004).

Τα χαρακτηριστικά των λυμάτων του ελαιοτριβείου ποικίλλουν, ανάλογα με πολλούς παράγοντες όπως η μέθοδος εκχύλισης, ο τύπος και η ωριμότητα της ελιάς, η περιοχή προέλευσης, οι κλιματικές συνθήκες και οι σχετικές μέθοδοι καλλιέργειας/επεξεργασίας. Εκτός από το ισχυρό οργανικό του περιεχόμενο (BOD_5 $35\text{--}110 \text{ g L}^{-1}$, COD $45\text{--}170 \text{ g L}^{-1}$, αιωρούμενα στερεά (SS) $1\text{--}9 \text{ g L}^{-1}$), τα OMW περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ενώσεις από λιγνίνες και τανίνες που τους δίνουν ένα χαρακτηριστικό σκούρο χρώμα ($52.270\text{--}180.000 \text{ mg L}^{-1}$ μονάδες Pt-Co), αλλά, το πιο σημαντικό, περιέχει φαινολικές ενώσεις και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας που είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς και τα φυτά. Οι φαινολικές ενώσεις μπορεί να είναι είτε απλές φαινόλες και φλαβονοειδή, είτε πολυφαινόλες που προκύπτουν από τον πολυμερισμό των απλών φαινολών (Rouvalis et al., 2004).

Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα OMW ποικίλλει σημαντικά από $0,5$ έως 24 g L^{-1} . Το υψηλό οργανικό φορτίο και η σχετική τοξικότητα καθιστούν επιτακτική την επεξεργασία των OMW. Προβλήματα προκύπτουν επίσης από το γεγονός ότι η παραγωγή ελαιόλαδου είναι εποχιακή και επομένως η διαδικασία επεξεργασίας θα πρέπει να είναι αρκετά ευέλικτη ώστε να λειτουργεί σε μη συνεχή τρόπο, διαφορετικά θα απαιτείται αποθήκευση των υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, τα ελαιοτριβεία κατά κύριο λόγο είναι μικρές επιχειρήσεις, οικογενειακές, διάσπαρτες στις περιοχές ελαιοπαραγωγής, καθιστώντας τις μεμονωμένες επιλογές επιτόπιας επεξεργασίας μη προσιτές. Αυτή τη στιγμή δεν υπάρχει ευρωπαϊκή νομοθεσία που να ρυθμίζει τις απορρίψεις ελαιοτριβείων και τα πρότυπα επαφίνονται στις μεμονωμένες χώρες. Οι πρακτικές που εφαρμόζονται

συνήθως σήμερα περιλαμβάνουν τη διάθεση τους στη γη, την απόρριψη σε κοντινούς ποταμούς, λίμνες ή θάλασσες και αποθήκευση/εξάτμιση σε λιμνοθάλασσες. Περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η μόλυνση του εδάφους, η ρύπανση του υδατικού συστήματος, η υπόγεια διαρροή και η οσμή συναντώνται συχνά(Israilides et al., 2005).

Η εφαρμογή μη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων σε εδάφη και καλλιέργειες ως λίπασμα είναι μια κοινή πρακτική που λύνει εν μέρει το πρόβλημα της διάθεσης των λυμάτων. Καθώς τα OMW είναι πλούσια σε οργανική ουσία και θρεπτικά συστατικά, τα άνυδρα εδάφη θα μπορούσαν να επωφεληθούν από την εφαρμογή OMW, ειδικά καθώς οι χώρες παραγωγής ελαιόλαδου βρίσκονται σε άνυδρες ή ημίξηρες περιοχές. Η εφαρμογή της λάσπης ή των υγρών αποβλήτων σε καλλιέργειες δημητριακών και ελαιόδεντρων έχει δείξει αντιφατικά αποτελέσματα(Rinaldi et al., 2003).

Τόσο τα εδάφη όσο και τα φυτά θα μπορούσαν να ωφεληθούν από την εφαρμογή OMW, αλλά, λόγω της εγγενούς φυτοτοξικότητας, η βλάστηση των σπόρων θα μπορούσε να ανασταλεί και η ανάπτυξη των φυτών θα μπορούσε να επιβραδυνθεί. Μια ισορροπημένη μέθοδος διάθεσης μπορεί να βρεθεί στην ελεγχόμενη εφαρμογή εδάφους σωστά χαρακτηρισμένων λυμάτων σε εγκεκριμένους ρυθμούς και κατάλληλα στάδια ανάπτυξης της μονάδας. Το πιο σημαντικό, η προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα των λυμάτων και να αφαιρέσει μέρος της τοξικότητάς τους. Έχουν διερευνηθεί αρκετές επιλογές επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών, χημικών και βιολογικών τεχνολογιών καθώς και συνδυασμών τους(Saviozzi et al., 2001).

4.1 Άλλες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελιάς σε σύγκριση με την επεξεργασία με μεμβράνες

Απλές φυσικές διεργασίες όπως αραίωση, εξάτμιση, καθίζηση, διήθηση και φυγοκέντρωση έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία OMW. Καμία από αυτές τις διαδικασίες από μόνη της δεν είναι ικανή να μειώσει το οργανικό φορτίο και την τοξικότητα των OMW σε αποδεκτά όρια. Η αραίωση χρησιμοποιείται πολύ συχνά πριν από τη βιολογική επεξεργασία για τη μείωση της τοξικότητας στους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Η εξάτμιση και η καθίζηση

μπορούν να συγκεντρώσουν OMW σε ποσοστό 70-75%, αυτό οφείλεται κυρίως στον διαχωρισμό/αφυδάτωση φάσεων και όχι τόσο στην επακόλουθη αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Το υπόλοιπο συμπύκνωμα, σε περίπτωση καθίζησης, χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Ομοίως, στις διεργασίες εξάτμισης η υπόλοιπη «πάστα αποβλήτων» και το απόσταγμα χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον, υπάρχουν σημαντικά προβλήματα οσμής σε ανοιχτές περιοχές καθίζησης/εξάτμισης(Paredes et al., 1998).

Η εφαρμογή της ηλιακής απόσταξης στο OMW έδειξε ότι ήταν εφικτές αφαιρέσεις COD έως και 80% στο απόσταγμα, ενώ η περιεκτικότητα του συμπυκνώματος σε νερό ήταν 15% για χρόνο συγκράτησης 9 ημερών. Μη αναστρέψιμες μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας όπως η καύση, η συν-καύση και η πυρόλυση έχουν επίσης δοκιμαστεί ως μέσο ανάκτησης ενέργειας για την μονάδα εξαγωγής ελαιόλαδου. Η καύση και η πυρόλυση έχουν τα πλεονεκτήματα της μείωσης του όγκου των απορριμμάτων και της παροχής της δυνατότητας ανάκτησης ενέργειας, αλλά απαιτούν ακριβές εγκαταστάσεις και συνεπάγονται πιθανή εκπομπή τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Απαιτείται επίσης κάποιος βαθμός προ-συγκέντρωσης των OMW καθώς και ανάμειξη με άλλα απόβλητα. Η φυγοκέντρωση και η απλή διήθηση αυξάνουν το pH και την αγωγιμότητα των εκροών και απομακρύνουν την οργανική ύλη μέσω διαχωρισμού φάσεων και αποκλεισμού αντίστοιχα(Potoglou et al., 2004).

Συνήθως ένας συνδυασμός φυσικών διεργασιών σε συνδυασμό με τεχνολογίες πήξης/κροκίδωσης ή προσρόφησης οδηγεί σε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Η εφαρμογή καθίζησης ακολουθούμενη από φυγοκέντρωση και στη συνέχεια διήθηση έδειξε ότι, μετά τη φυγοκέντρωση, το COD μειώθηκε κατά 21% και το BOD 15%(Al-Malah et al., 2000). Η προσρόφηση του OMW με την επεξεργασία ενεργοποιημένης ιλύος μείωσε το COD κατά επιπλέον 71% και την περιεκτικότητα σε φαινόλες μέχρι και 81%. Η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς η οργανική ύλη και οι φαινόλες αρχίζουν να εκροφούνται μετά από ορισμένο χρόνο επαφής. Ο συνδυασμός τεσσάρων σταδίων επεξεργασίας, δηλαδή καθίζηση, φυγοκέντρωση, διήθηση και προσρόφηση ενεργού άνθρακα, πέτυχε αφαίρεση οργανικής ύλης 83%(Azzam et al., 2004).

Μια μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας με ασβέστη σε διάφορα OMW μετά από μια κλασική διαδικασία πήξης/κροκίδωσης/καθίζησης/διήθησης, χρησιμοποιώντας μια σειρά δόσεων ασβέστη από 10 έως 40 g L⁻¹, αποκάλυψε ότι η δοσολογία ασβέστη που αντιστοιχεί σε ένα pH με τιμή 12, έδωσε τη βέλτιστη απόδοση, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση της φαινόλης κατά 62–73% ανάλογα με τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση του ελαιόλαδου. Παρατηρήθηκε επίσης 40% αφαίρεση COD (Aktas et al., 2001).

Επιπρόσθετα, η χρήση άμεσης κροκίδωσης με πολυηλεκτρολύτες για την επεξεργασία των OMW έδειξε ότι δύο πολυηλεκτρολύτες, ένας ανιονικός και ένας κατιονικός, απέτυχαν να αποδώσουν διαχωρισμό, ενώ για άλλους τρεις απαιτήθηκε ελάχιστη δόση 2,3–3 g L⁻¹. Σχεδόν πλήρης μείωση των στερεών παρατηρήθηκε σε μεταγενέστερη ανάλυση, ωστόσο οι μειώσεις COD και BOD ήταν το πολύ 55% και 23% αντίστοιχα. Η ιλύς που παρήχθη ήταν περίπου το 20% του αρχικού όγκου και σε ορισμένα δείγματα η βιοαποδομησιμότητα των εκροών αυξήθηκε (Sarika et al., 2005).

Η προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC) μετά από πήξη/κροκίδωση/καθίζηση έδειξε περίπου 30% μείωση COD και απαίτηση 50 kg άνθρακα m⁻³ εκροών (Kestioğlu et al., 2005). Η ηλεκτροπηξία είναι μια μέθοδος που έχει προσελκύσει την προσοχή πρόσφατα για την επεξεργασία του ελαιοτριβείου και άλλων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Σε ένα κύτταρο ηλεκτροπηξίας το πηκτικό παράγεται στο διάλυμα από ένα ηλεκτρόδιο, δηλαδή από αλουμίνιο ή σίδηρο. Αντίστοιχα υδροξείδια μετάλλων σχηματίζονται in-situ και απομακρύνουν τους ρύπους. Σε ένα τέτοιο σύστημα μια άνοδος αλουμινίου πέτυχε μείωση COD 52% σε 30 λεπτά. ο χρόνος αντίδρασης και μια άνοδος σιδήρου πέτυχαν 42% μείωση COD ταυτόχρονα σε βέλτιστο pH 6 (Inan et al., 2003).

Στην αναερόβια χώνευση το υψηλό οργανικό φορτίο των OMW και η παρουσία ανασταλτικών ενώσεων απαιτούν μια περίοδο εγκλιματισμού για τους μικροοργανισμούς με κλιμακωτούς ρυθμούς οργανικής φόρτωσης ή ακόμη και ανθεκτικές μικροβιακές καλλιέργειες που συλλέγονται από επιλεκτικές βιομηχανικές λάσπες. Ένας αριθμός αναερόβιων τύπων αντιδραστήρων έχει διερευνηθεί. Συνήθως απαιτούνται αραίωση, προσθήκη θρεπτικών συστατικών και προσαρμογή αλκαλικότητας (Sabbah et al., 2005).

Σε πρόσφατες μελέτες εργαστηριακής κλίμακας με αντιδραστήρες αναερόβιας κουβέρτας λάσπης (UASB) ανοδικής ροής, επιτεύχθηκαν μειώσεις COD κατά 70–80% για ένα αρχικό εύρος COD 22,6 –97 g L⁻¹. Οι οργανικοί ρυθμοί φόρτωσης κυμαίνονταν σημαντικά από 0,83 έως 21,9 kg COD m⁻³ ημέρα⁻¹, με μέσο όρο 5 kg COD m⁻³ ημέρα⁻¹. Οι χρόνοι συγκράτησης υδραυλικού συστήματος (HRTs) ήταν από 2 έως 5 ημέρες. Απαιτήθηκε αραίωση της αρχικής εκροής, ιδιαίτερα στην αρχική περίοδο λειτουργίας, και ήταν απαραίτητη η προσθήκη θρεπτικών συστατικών και η προσαρμογή της αλκαλικότητας. Με αύξηση της HRT έως και 25 ημέρες, η μείωση της COD έφτασε μέχρι 87,9%(Raposo et al., 2004).

Τα αποτελέσματα της απλής αναερόβιας επεξεργασίας δεν είναι πάντα ικανοποιητικά και κάποια μορφή προεπεξεργασίας, εκτός από την απλή αραίωση και τη ρύθμιση της αλκαλικότητας, είναι απαραίτητη. Οι δυσκολίες στην επεξεργασία σχετίζονται με την παρουσία σκληρού COD και ουσιών που αναστέλλουν την αναερόβια διαδικασία όπως τα λιπίδια και οι πολυφαινόλες. Οι πολυφαινόλες φαίνεται να είναι οι πιο βιοανθεκτικές ενώσεις στα OMW, ενώ τα μακράς αλυσίδας ακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν την ισχυρότερη ανασταλτική δράση. απόρριψης, επομένως είναι απαραίτητα τα βήματα και προεπεξεργασίας και μετα-επεξεργασίας(Ubay and Ozturk, 1997).

Η αερόβια επεξεργασία είναι μια άλλη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για τα OMW απαιτείται περίοδος εγκλιματισμού για τους μικροοργανισμούς. Μελέτες για την επεξεργασία ενεργού ιλύος αναφέρουν ποσοστά αφαίρεσης COD μέχρι 85% και HRTs στην περιοχή 25 ημερών. Άλλες μελέτες εξέτασαν την αερόβια αποδόμηση του OMW σε έναν πλήρως μικό αντιδραστήρα ενεργοποιημένης ιλύος μετά από προσαρμογή μικροοργανισμών. Παρατηρήθηκαν αφαιρέσεις μειώσεις μεταξύ 81 και 84% για αρχικό COD 22 g L⁻¹(Benitez et al.,1997, Benitez et al., 1999). Ποσοστά απομάκρυνσης BOD της τάξης του 45–77% για χρόνους κατακράτησης 2,5–4,5 ημερών έχουν επίσης αναφερθεί αλλού(Velioglou GS et al., 1992). Ένα σύστημα υγροτόπων που κατασκευάστηκε σε πιλοτική κλίμακα οριζόντιας ροής υποεπιφανείας διερευνήθηκε για την επεξεργασία του OMW και βρέθηκε ότι αραίωση 1:10 ένα φυσικοχημικά προεπεξεργασμένο OMW μπόρεσε να επιτύχει μείωση COD 74,1% κατά μέσο όρο και μείωση φαινόλης 83,4%(Del-Bubba et al., 2004).

Όσον αφορά την διαδικασία της οξειδωσης, το όζον είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας που προσβάλλει επιλεκτικά ενώσεις που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και διπλούς δεσμούς. Μικρές μειώσεις COD κατά 18–20% που παρατηρήθηκαν μετά από 2 ώρες οζονισμού OMW με αρχικό COD 10 g L^{-1} μπορούν να αποδοθούν στη διάσπαση μεγαλύτερων οργανικών ουσιών σε μικρότερες. Από την άλλη πλευρά, μείωση κατά 76% της οσμής και υψηλή απομάκρυνση της φαινόλης για τον ίδιο χρόνο οζονισμού επαληθεύουν την επιλεκτικότητα του όζοντος (Benitez et al., 1999).

Ανάλογα με το χρόνο επαφής και τη δόση του όζοντος, ο οζονισμός σχεδόν πλήρη αφαίρεση των φαινολών και του χρώματος όταν εφαρμόζεται σε λίμνες εξάτμισης των OMW. Όμως η αφαίρεση του COD κυμάνθηκε μόνο από 4 έως 60% (Karageorgos et al., 2006). Για ποικίλες συγκεντρώσεις όζοντος εισόδου μεταξύ 10 και 45 mg L^{-1} και για χρόνους οζονισμού έως και 2,5 ώρες, παρατηρήθηκαν αφαιρέσεις COD έως και 70% καθώς και μείωση των φαινολών μέχρι 50% (Rivas et al., 2000).

Μια διαδικασία οξειδωσης που συνδυάζει χημική οξειδωση και πήξη μέσω προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου και θειικού σιδήρου (οξειδωση Fenton) είναι μια άλλη πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Παράμετροι όπως η συγκέντρωση Fe^{+3} ή Fe^{+2} , η συγκέντρωση υπεροξειδίου, το pH και ο χρόνος αντίδρασης είναι υψίστης σημασίας σε αυτή τη διαδικασία. Οι αντιδράσεις Fenton μπορούν να επεξεργαστούν ανθεκτικά οργανικά και να αφαιρέσουν έως και 65% του COD όταν η συγκέντρωση Fe είναι $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ και ο χρόνος αντίδρασης είναι μεγαλύτερος από 4 ώρες (Rivas et al., 2001). Υψηλή απομάκρυνση των φαινολών και μειώσεις COD στο εύρος 40–60% βρέθηκαν επίσης σε μελέτες με χρόνο αντίδρασης 2 ωρών σε δόση $2\text{--}3 \text{ g L}^{-1}$ θειικού σιδήρου και 3 mL υπεροξειδίου (60% w/w) (Vlyssides AG et al., 2004). Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις Fe^{+2} και υπεροξειδίου (0,03 και $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ αντίστοιχα), οι αφαιρέσεις COD ήταν 40% μετά από 2 ώρες επεξεργασίας και παρέμειναν αμετάβλητες στη συνέχεια (Ahmadi et al., 2005). Η οξειδωση Fenton σε συνδυασμό με μια αερόβια μετεπεξεργασία, μπορεί να οδηγήσει σε συνολική μείωση της COD μέχρι 70% (Beltran-Heredia et al., 2001).

Η ηλεκτροχημική οξειδωση με μια άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της επίδρασης της ηλεκτροχημικής οξειδωσης στα OMW. Διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία ήταν σε θέση να αφαιρέσει σχεδόν εξ ολοκλήρου την περιεκτικότητα σε

φαινόλες και την εμφάνιση του χρώματος, αλλά δεν πέτυχε υψηλό βαθμό ανοργανοποίησης, καθώς οι αφαιρέσεις COD ήταν το πολύ 40%. Ωστόσο, η αύξηση της τάσης και της αλατότητας βελτίωσαν την απόδοση του στοιχείου(Gotsi et al., 2005). Η τοξικότητα αυξήθηκε με την οξείδωση σύμφωνα με τη δοκιμή *Daphnia magna* (ένα μικρό πλαγκτονικό καρκινοειδές που ανήκει στην υποκατηγορία Phylloporoda). Για βέλτιστη αλατότητα 3% (w/v) NaCl, η ηλεκτροχημική οξείδωση με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir οδήγησε σε μείωση COD κατά 70,8% μετά από 8 ώρες ηλεκτρόλυσης. Η θολότητα, το χρώμα και η οσμή εξαλείφθηκαν αλλά η τοξικότητα παρέμεινε αμετάβλητη(Giannes et al., 2003).

Τα ολοκληρωμένα συστήματα που χρησιμοποιούν μεμβράνες σε σειρά ή σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές διεργασίες μπορούν να επιτύχουν πολύ υψηλό βαθμό επεξεργασίας. Διάφορες έρευνες συνδύασαν υπερδιήθηση και αντίστροφη όσμωση σε ένα πιλοτικό πρόγραμμα εγκατάστασης και παρατηρήθηκε μείωση COD κατά 99%. Το πρόγραμμα επεξεργασίας περιελάμβανε επίσης ανάκτηση φαινολών και πιθανή χρήση του συμπυκνώματος αντίστροφης όσμωσης για ανάκτηση ενέργειας(Canera et al., 1988).

Επιπλέον οι Drouiche et al.,2004, έχουν εξετάσει την ικανότητα αφαίρεσης της υπερδιήθησης σε συνδυασμό με UV/H₂O₂. Μόνο η υπερδιήθηση χρησιμοποιώντας σωληνοειδές δομοστοιχείο πολυσουλφόνης με αποκοπή 20.000 Da MW μείωσε το COD κατά 94% όταν λειτουργούσε σε πίεση 0,15 MPa και στη συνέχεια η περαιτέρω επεξεργασία με UV/H₂O₂ για 35 λεπτά μείωσε το COD στα 52 mg L⁻¹ και αφαίρεσε κατά 100% το χρώμα. Ένα βήμα φυγοκέντρησης πριν από την υπερδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειωθεί η ρύπανση της μεμβράνης και να οδηγήσει σε μειώσεις COD πάνω από 95%(Turano et al., 2002).

Σε διάφορες έρευνες έχουν αναφερθεί διαφορετικές επεξεργασίες για τη μείωση της ρύπανσης που προκαλείται τα TOPW. Ωστόσο, ορισμένες από αυτές τις μεθόδους παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση ενώ άλλες δεν είναι και τόσο οικονομικές(Madan et al., 2015). Ομοίως, μεγάλα φορτία οργανικής ύλης και αλάτων στα υγρά απόβλητα και η εποχιακή μεταβλητότητα στα χαρακτηριστικά και τον όγκο παραγωγής τους είναι θέματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή και το σχεδιασμό των μεθόδων επεξεργασίας(Mert et al., 2010).

Με αυτόν τον τρόπο, οι συμβατικές αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές διεργασίες συνήθως απαιτούν μεγάλους χρόνους υδραυλικής κατακράτησης (Hydraulic Retention Time=HRT) για να επιτευχθεί σημαντική αφαίρεση της βιολογικής ζήτησης οξυγόνου (BOD_5) και πολλές φορές επηρεάζονται από τις ανασταλτικές/τοξικές επιδράσεις των πολυφαινολικών ενώσεων και την αλατότητα (Benítez et al., 2003).

Επιπλέον, ο εγκλιματισμός της καλλιέργειας στα TOPW δεν είναι εύκολη υπόθεση και η επιτυχία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά εμβολιασμού και τις πραγματικές ιδιότητες των υγρών αποβλήτων. Έτσι, συχνά απαιτείται αραίωση των TOPW πριν από τη βιοαποικοδόμηση (A. Serrano et al., 2017). Πρόσφατα, αποδείχθηκε ότι οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (MBR) επιτρέπουν την επίτευξη έως και 90% χημικής ζήτησης οξυγόνου και ολικών αφαιρέσεων οργανικού άνθρακα, αλλά και στην επέκταση της HRT (S.I.Patsios et al., 2016). Οι μέθοδοι πήξης - κροκίδωσης και ηλεκτροπηξίας μπορεί επίσης να παρέχουν από μία μέτρια απομάκρυνση COD (45-80%), αν και τυπικά απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις πηκτικών ουσιών με αποτέλεσμα εκροές υψηλής αλατότητας (Benekos et al., 2019).

Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs), που βασίζονται στη δημιουργία ειδών υψηλής οξειδωτικής ισχύος, όπως η ρίζα υδροξυλίου (HO^*), έχουν επίσης αναφερθεί ως εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας για τα TOPW. Μεταξύ των AOP, μπορούν να επισημανθούν οι διαδικασίες φωτοκατάλυσης Fenton, photo-Fenton και TiO_2 (Llorente et al., 2018). Το αντιδραστήριο Fenton έχει εφαρμοστεί αποτελεσματικά για να επιτευχθεί κάποια απομάκρυνση COD (25-35%), αν και η αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης της διαδικασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το αρχικό οργανικό φορτίο και τη δόση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που εφαρμόζεται (Kotsou et al., 2004). Η διαδικασία Photo-Fenton έχει συνδυαστεί επιτυχώς με ένα στάδιο προεπεξεργασίας πήξης-κροκίδωσης στην ολοκληρωμένη διαδικασία (Papaphilippou et al., 2013).

Η ηλιακή επεξεργασία φωτοκαταλυτικής οξειδωσης TiO_2 των TOPW θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει μια πολύ οικονομική και βιώσιμη μέθοδο καθώς βάση κάποιων μελετών αναδεικνύονται πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα (Ayed et al., 2017).

Για παράδειγμα, οι Chatzisyμεon et al. έφτασαν το 50% και το 80% των αφαιρέσεων COD και πολυφαινολών, αντίστοιχα, μετά από ακτινοβόληση αραιωμένων TOPW με UV-A ακτίνες. Όπως έχει αποδειχθεί παραπάνω από πολλές έρευνες για την επεξεργασία των OMW, η διήθηση με μεμβράνη είναι πιθανό να είναι η πιο αποτελεσματική διαδικασία για αυτόν τον σκοπό. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων και την αποκοπή μοριακού βάρους της μεμβράνης, η μέθοδος ταξινομείται ως μικροδιήθηση (MF), υπερδιήθηση (UF), νανοδιήθηση (NF) ή αντίστροφη όσμωση (RO). Ορισμένες μελέτες παρουσιάζουν αποτελέσματα με πλήρη αφαίρεση του COD χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνολογίες μεμβρανών (Stoller et al., 2016). Επίσης, ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει τη χρήση τροποποιημένων μεμβρανών UF για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση φαινολικών ενώσεων από τα TOPW, μειώνοντας το επίπεδο COD περισσότερο από 60% στο διήθημα, όπως αναλύθηκε και παραπάνω από τους (Ivars et al., 2015).

Η βιομηχανία της επιτραπέζιας ελιάς παράγει παγκοσμίως μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων των οποίων η διαχείριση αποτελεί πρόκληση λόγω του περιβαλλοντικού κινδύνου της. Στην έρευνα των Juan et al., 2021, χαρακτηρίστηκαν δείγματα TOPW από βιομηχανικό χώρο και εφαρμόστηκαν διαφορετικές ατομικές και ολοκληρωμένες μέθοδοι επεξεργασίας και συγκρίθηκε η αποτελεσματικότητά τους. Η αερόβια επεξεργασία ενεργοποιημένης ιλύος και η ηλιακή φωτοκατάλυση TiO_2 δεν μπόρεσαν να επεξεργαστούν αποτελεσματικά το ακατέργαστο TOPW κυρίως λόγω της αργής απομάκρυνσης της οργανικής ύλης και της υπερβολικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) των υγρών αποβλήτων που προέκυψαν (περίπου $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση αλατιού στο TOPWM είχε ως αποτέλεσμα την απότομη μείωση του ρυθμού βιοαποικοδόμησης.

Η επεξεργασία με μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης (RO) και νανοδιήθησης (NF) των TOPW, ωστόσο, έδειξαν καλά αποτελέσματα όσον αφορά την αφαίρεση του COD κατά 93%, των συνολικών φαινολών 100% και της EC 98%. Μελετήθηκαν τα αποτελέσματα πολλών προεπεξεργασιών TOPW (δηλαδή μικροδιήθηση, κροκίδωση πήξης, βιοαποικοδόμηση και ηλιακή φωτοκατάλυση) στην απόδοση των μεμβρανών NF και RO. Η προεπεξεργασία MF αύξησε την ανάκτηση ροής διηθήματος στο NF και επέτρεψε στη μεμβράνη να επαναχρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά. Η NF ακολουθούμενη

από αερόβια επεξεργασία ή ηλιακή φωτοκατάλυση TiO_2 μείωσε το επίπεδο ρύπανσης του TOPW και κάλυψε τα όρια απόρριψης στο δημοτικό σύστημα αποχέτευσης. Τα συμπυκνώματα από τη διήθηση μεμβράνης TOPW (UF, NF και RO) ήταν πολύ πλούσια σε πολυφαινολικές ενώσεις, των οποίων η πιθανή μελλοντική ανάκτηση είναι ελκυστική λόγω της αξίας τους ως παραπροϊόντα (Juan et al., 2021).

Καταλήγοντας, οι προαναφερθέντες αποδόσεις είναι υψηλότερες από αυτές που επιτυγχάνονται κατά την επεξεργασία των OMW με άλλες μεθόδους επεξεργασίας. Έτσι, συνήχθη το συμπέρασμα ότι οι διεργασίες μεμβράνης είναι ίσως η πιο αποτελεσματική εναλλακτική για την αντιμετώπιση των υγρών αποβλήτων ελιάς.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adriana P. Banco, Carlos M. Puertas , Eduardo R. Trentacoste, Norberto F. Gariglio, Viviana P. Jofré. Promising olive varieties for extra virgin oil production in Mendoza, Argentina. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*: Volume 22, Issue 1, January 2023, Pages 62-70

Ahmad Fauzi Ismail, Kailash Chandra Khulbe, Takeshi Matsuura. Chapter 8 - RO Membrane Fouling. *Reverse Osmosis*: 2019, Pages 189-220

Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B, Mofarrah E and Mehranian M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *J Hazard Mater*: 123:187–195 (2005)

Aktas ES, Imre S and Ersoy L. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Res*: 35:2336–2340 (2001)

Altieri Giuseppe, Giovanni Carlo Di Renzo, Francesco Genovese. Horizontal centrifuge with screw conveyor (decanter): Optimization of oil/water levels and differential speed during olive oil extraction. *Journal of Food Engineering* 119 (2013) 561–572

Andermann, C., Longuevergne, L., Bonnet, S. et al. Impact of transient groundwater storage on the discharge of Himalayan rivers. *Nature Geosci* 5, 127–132 (2012). doi.org/10.1038/ngeo1356

Angerosa F, R Mostallino, C Basti, R Vito and A Serraiocco. Virgin olive oil differentiation in relation to extraction methodologies. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80:2190±2195 (2000)

Antonio C. Caputo, Federica Scacchia, Pacifico M. Pelagagge. Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 197–214

APHA (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th Edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF), Washington DC.

Arvanitoyannis Ioannis S., Aikaterini Kassaveti & Stelios Stefanatos (2007) Olive Oil Waste Treatment: A Comparative and Critical Presentation of Methods, Advantages & Disadvantages. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*: 47:3, 187-229, DOI: 10.1080/10408390600695300

Ayed L., N. Asses, N. Chammem, N. Ben Othman, M. Hamdi. Advanced oxidation process and biological treatments for table olive processing wastewaters: constraints and a novel approach to integrated recycling process: a review. *Biodegradation* 28 (2017) 125–138. doi.org/10.1007/s10532-017-9782-0

Azzam MOJ, Al-Malah KI and Abu-Lail NI. Dynamic post treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon. *J Environ Sci Health A* 39:269–280 (2004)

Bashaar Y. Ammary. Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination*: 177 (2005) 15-165

Batuecasa Esperanza, Tonia Tommasia, Federico Battistab, Viviana Negroc, Giulia Sonettid, Paolo Viottie, Debora Finoa, Giuseppe Mancin. Life Cycle Assessment of waste disposal from olive oil production: Anaerobic digestion and conventional disposal on soil. *Journal of Environmental Management*: Volume 237, 1 May 2019, Pages 94-102

Beligh Mechri, Adel Echbili, Manel Issaoui, Mohamed Braham, Salem Ben Elhadj, Mohamed Hammami. Short-term effects in soil microbial community following agronomic application of olive mill wastewaters in a field of olive trees. *Applied soil ecology*: 36 (2007) 216–223

Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Garcia J, Dominguez JR and Tierno JC. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol*: 44:103–108 (2001)

Beltran-Heredia Jesus, Joaquin Torregrosa, Joaquin R. Dominguez, Juan Garcia. Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage. *Process Biochemistry* 35 (2000) 1183–1190

Bendini Alessandra, Lorenzo Cerretani, Alegria Carrasco-Pancorbo, Ana Maria GómezCaravaca, Antonio Segura-Carretero, Alberto Fernández-Gutiérrez and Giovanni Lercker. Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade. *Molecules*: 2007, 12, 1679-1719

Benekos A.K., C. Zampeta, R. Argyriou, C.N. Economou, I.-E. Triantaphyllidou, T.I. Tatoulis, A.G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas. Treatment of table olive processing wastewaters using electrocoagulation in laboratory and pilot-scale reactors. *Process Saf. Environ. Prot*: 131 (2019) 38–47. doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.036

Benincasa Cinzia, Ilaria Santoro, Monica Nardi, Alfredo Cassano and Giovanni Sindona. Eco-Friendly Extraction and Characterisation of Nutraceuticals from Olive Leaves. *Molecules* 2019, 24, 3481; doi:10.3390/molecules24193481

Benincasa Cinzia, Massimiliano Pellegrino, Lucia Veltri, Salvatore Claps, Carmelo Fallara and Enzo Perri. Dried Destoned Virgin Olive Pomace: A Promising New By-Product from Pomace Extraction Process. *Molecules* 2021, 26, 4337. <https://doi.org/10.3390/molecules26144337>

Benítez F.J., J.L. Acero, A.I. Leal, Purification of storage brines from the preservation of table olives, *J. Hazard. Mater.* 96 (2003) 155–169. doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00183-8

Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Torregrosa J and Acero JL,.Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J Chem.Technol Biotechnol*: 74:639–646 (1999)

Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Torregrosa J and Acero JL. Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Eng*: 17:169–175 (1997)

Berta de los Santos, Manuel Brenes, Pedro García , Ana Aguadoa, Eduardo Medina, Concepción Romero. Effect of table olive wastewaters on growth and yield of cucumber, pepper, tomato and strawberry. *Scientia Horticulturae*: Volume 256, 15 October 2019, 108644

Bianchi Giorgio. Lipids and phenols in table olives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105 (2003) 229–242

Bilal Asif Muhammad and Zhenghua Zhang. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects. *Chemical Engineering Journal*: Volume 418, 15 August 2021, 129481

Canepa P, Marignetti N, Rognini U and Calgari S, Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes. *Water Res*: 22:1491–1494 (1988)

Caroca E., A. Serrano, R. Borja, A. Jiménez, A. Carvajal, A.F.M. Braga, G. Rodriguez-Gutierrez, F.G. Feroso. Influence of phenols and furans released during thermal pretreatment of olive mill solid waste on its anaerobic digestion. *Waste Management*: Volume 120, 1 February 2021, Pages 202-208

Cassano Alfredo, Carmela Conidi, Lidietta Giorno, Enrico Drioli. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *Journal of Hazardous Materials*, Volumes 248–249, 15 March 2013, Pages 185-193

Celine I. L. Justino, Ruth Pereira, Ana C. Freitas, Teresa A. P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk, Armando C. Duarte. Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* (2012) 21:615–629 DOI 10.1007/s10646-011-0806-y

Chatzisyneon E., E. Stypas, S. Bousios, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos. Photocatalytic treatment of black table olive processing wastewater. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1090–1097. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.014

Chatzisyneon E., E. Stypas, S. Bousios, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos. Photocatalytic treatment of black table olive processing wastewater. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1090–1097. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.014

Cinzia L. Randazzo, Rajkumar Rajendram and Cinzia Caggia. Lactic Acid Bacteria in Table Olive Fermentation. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention. Bacterial and Fungal and Other Microbial Aspects*

Clodoveo Maria Lisa & Rim Hachicha Hbaieb. Beyond the traditional virgin olive oil extraction systems: Searching innovative and sustainable plant engineering solutions. *Food Research International: Volume 54, Issue 2, December 2013, Pages 1926-1933*

Conidi C., R. Mazzei, A. Cassano, L. Giorno. Integrated membrane system for the production of phytotherapics from olive mill wastewaters. *Journal of Membrane Science*, Volume 454, 15 March 2014, Pages 322-329

Degermenci Nejdet, Ibrahim Cengiz, Ergun Yildiz, Alper Nuhoglu. Performance investigation of a jet loop membrane bioreactor for the treatment of an actual olive mill wastewater. *Journal of Environmental Management*, Volume 184, Part 2, 15 December 2016, Pages 441-447

Del Bubba M, Checchini L, Pifferi C, Zanieri L and Lepri L. Olive mill wastewater treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow (SSF-h) constructed wetland. *Ann Chim*: 94:875–887 (2004)

Denkova Jovanka. Enviromental education in Macedonian literature for children and juvenils as a way of humanization of children's personality. *Procedia Social and Behavioral Sciences* 15 (2011) 3158–3162

Dhaouadi H. & B. Marrot. Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process stability and fouling aspects. *Environmental Technology* 31:7, 2010, 761-770. DOI:10.1080/09593331003636621

Dilek Killi and Yasemin Kavdır. Effects of olive solid waste and olive solid waste compost application on soil properties and growth of *Solanum lycopersicum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*: Volume 82, August 2013, Pages 157-165

Dilek Killi, Ruediger Anlauf, Yasemin Kavdir, Matthew Haworth. Assessing the impact of agro-industrial olive wastes in soil water retention: Implications for remediation of degraded soils and water availability for plant growth. *International Biodeterioration & Biodegradation*: Volume 94, October 2014, Pages 48-56

El-Abbassi Abdelilah, Hajar Kiai, Abdellatif Hafidi. Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food Chemistry*, Volume 132, Issue 1, 1 May 2012, Pages 406-412

El-Abbassi Abdelilah, Mohamed Khayet, Abdellatif Hafidi. Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water Research*: Volume 45, Issue 15, 1 October 2011, Pages 4522-4530

Eroglua Ela, Inci Eroglu, Ufuk Gundu, Meral Yucel. Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production. *Biomass and bioenergy* 33 (2009) 701–705

Fernandez-Lobato L., Y. Lopez-Sanchez, G. Blejman, F. Jurado, J. Moyano-Fuentes, D. Vera. Life cycle assessment of the Spanish virgin olive oil production: A case study for Andalusian region. *Journal of Cleaner Production* 290 (2021) 125677

Ferrer-Polonio E., Mendoza Roca JA., Iborra Clar A., Alonso Molina JL., Pastor Alcañiz L. Biological treatment performance of hypersaline wastewaters with high phenols concentration from table olive packaging industry using sequencing batch reactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*: 43:44-52(2016). doi:10.1016/j.jiec.2016.07.046

García-Ivars J., M.-I.I. Iborra-Clar, M.I.M.-I. Alcaina-Miranda, J.-A.A. MendozaRoca, L. Pastor-Alcaniz. Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds. *J. Hazard. Mater*: 290 (2015) 51–59. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.062

Garcia-Ivars Jorge, Maria-Isabel Iborra-Clar, Maria-Isabel Alcaina-Mirandaa, José-Antonio Mendoza-Rocaa, Laura Pastor-Alcaniz. Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds. *Journal of Hazardous Materials*: Volume 290, 15 June 2015, Pages 51-59

Giannes A, Diamadopoulos E and Ninolakis M. Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. Proc 3rd Int Conf on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, pp. 147–152 (2003)

Giessler Mathias and Jens Tranckner. A combined model to assess technical and economic consequences of changing conditions and management options for wastewater utilities. Journal of Environmental Management: Volume 207, 1 February 2018, Pages 51-59

Gillian E. Walshe, Liping Pang, Markus Flury, Murray E. Close, Mark Flintoft. Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the co-transport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media. Water research: 44 (2010) 1255–1269

Giovacchino Luciano, Nello Costantini, Arnaldo Serraiocco, Giulio Surrichio, Carla Bast. Natural antioxidants and volatile compounds of virgin olive oils obtained by two or three-phases centrifugal decanters. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 103 (2001) 279–285

Gotsi M, Kalogerakis N, Psillakis E, Samaras P and Mantzavinos D. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. Water Res: 39:4177–4187 (2005)

Govarathanan Muthusamy, Sivasubramanian Manikandan, Ramasamy Subbaiya, Radhakrishnan Yedhu Krishnan, Subramanian Srinivasan, Natchimuthu Karmegam, Woong Kim. Emerging trends and nanotechnology advances for sustainable biogas production from lignocellulosic waste biomass: A critical review. Fuel: Volume 312, 15 March 2022, 122928

Gudlur Aparna, Avradip Chatterjee, Ramesh V. Sonti, and Rajan Sankaranarayanan. A Cell Wall–Degrading Esterase of *Xanthomonas oryzae* Requires a Unique Substrate Recognition Module for Pathogenesis on Rice. The Plant Cell: Vol. 21: 1860–1873, June 2009

Hannachi Hédia, Nizar Nasri, Walid Elfalleh, Nizar Tlili, Ali Ferchichi & Monji Msallem. Fatty Acids, Sterols, Polyphenols, and Chlorophylls of Olive Oils Obtained from Tunisian Wild Olive Trees (*Olea europaea* L. Var. *Sylvestris*). International Journal of Food Properties: 16:6, (2013), 1271-1283, DOI:10.1080/10942912.2011.584201

Hassan El-Mallah M., Safinaz M. El-Shami, Minar Mahmoud M. Hassanien and Adel G. Abdel-Razek. Effect of chemical refining steps on the minor and major components of cottonseed oil. Agriculture And Biology Journal Of North America: 2011, 2(2): 341-349

Hazen A. (1892) A new color-standard for natural waters. Am. Chem. J., 14 (1892), pp. 300-310

Hurtado Albert, Cristina Reguant, Albert Bordons, Nicolas Rozès. Lactic acid bacteria from fermented table olives. *Food Microbiology*, Volume 31, Issue 1, August 2012, Pages 1-8

Huynh Nhut Hao, Van Le Thi Thanh, Luu Tran Le. Removal of H₂S in biogas using biotrickling filter: Recent development. *Process Safety and Environmental Protection*: Volume 144, December 2020, Pages 297-309

Impellizzeri Daniela, Emanuela Esposito, Emanuela Mazzon, Irene Paterniti, Rosanna Di Paola, Placido Bramanti, Valeria Maria Morittu, Antonio Procopio, Enzo Perri, Domenico Britti, Salvatore Cuzzocrea. The effects of a polyphenol present in olive oil, oleuropein - aglycone, in an experimental model of spinal cord injury in mice. *Biochemical Pharmacology*: Volume 83, Issue 10, 15 May 2012, Pages 1413-1426

Inan H, Dimoglo A, Simsek H and Karpuzku M, Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation. *Separ Purif Technol*: 36:23–31 (2003)

Israilides C, Galiatsatou P, Iconomou D, Arapoglou D, Vartzakas Th, Panagou S. Presentation of an EU program on the integrated approach to sustainable olive oil and table olives production (INASOOP). *Proc 3rd Eur Bioremediation Conf*, Chania, p. 164 (2005)

John W. Shanahan and Michael J. Semmens. Alkalinity and pH effects on nitrification in a membrane aerated bioreactor: An experimental and model analysis. *Water Research*: Volume 74, 1 May 2015, Pages 10-22

Juan C. Aldana, Juan L. Acero, Pedro M. Alvarez. Membrane filtration, activated sludge and solar photocatalytic technologies for the effective treatment of table olive processing wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*: Volume 9, Issue 4, August 2021, 105743

Kadir Kestioglu, Taner Yonara, Nuri Azbar. Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*: 40 (2005) 2409–2416

Kalogeropoulos Nick, Andriana C. Kaliora, Anna Artemiou, Ioannis Giogios. Composition, volatile profiles and functional properties of virgin olive oils produced by two-phase vs three-phase centrifugal decanters. *LWT - Food Science and Technology*: Volume 58, Issue 1, September 2014, Pages 272-279

Kamal Al-Malah, Mohammed O.J. Azzam, Nehal I. Abu-Lail. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology* 20 (2000) 225–234

Kanavouras A., M. Gazouli, L. Tzouvelekis Leonidas and C. Petrakis. Evaluation of black table olives in different brines. *Grasas y Aceites*: Vol. 56. Fasc. 2 (2005), 106-115

Karageorgos P, Coz A, Charalabaki M, Xekoukoulotakis N, Kalogerakis N and Mantzavinos D. Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *J Chem Technol Biotechnol*, in press.

Kestioglou K, Yonar T and Azbar N. Feasibility of physicochemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochem*: 40:2409–2416 (2005)

Khaled Obaideen, Nabila Shehata, Enas Taha Sayed, Mohammad Ali Abdelkareem, Mohamed S. Mahmoud, A.G. Olabi. The Role of Wastewater Treatment in Achieving Sustainable Development Goals (SDGs) and sustainability guideline. *Energy Nexus* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100112>

Khalid Mohd Hazreen-Nita, Zulhisyam Abdul Kari, Khairiyah Mat, Nor Dini Rusli, Suniza Anis Mohamad Sukri, Hasnita Che Harun, Seong Wei Lee, Mohammad Mijanur Rahman, N.H. Norazmi-Lokman, Mansor Nur-Nazifah, Mohd Firdaus-Nawi, Mahmoud A.O. Dawood. Olive oil by-products in aquafeeds: Opportunities and challenges *Aquaculture Reports*: Volume 22, February 2022, 100998

Khalil Jehan, Hasan Habib, Michael Alabboud, Safwan Mohammed. Olive mill wastewater effects on durum wheat crop attributes and soil microbial activities: A pilot study in Syria. *Energ. Ecol. Environ.* (2021) 6(5):469–477 <https://doi.org/10.1007/s40974-021-00209-2>

Kiai H., M.C. García-Payo, A. Hafidi, M. Khayet. Application of membrane distillation technology in the treatment of table olive wastewaters for phenolic compounds concentration and high quality water production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*: Volume 86, December 2014, Pages 153-161

Kindle Edition by Victor R. Preedy and Ronald Ross Watson. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention* 1st Edition. Academic Press; 1st edition (March 23, 2010)

Kiril B. Mert, T. Yonar, M. Yalili Kiliç, K. Kestioglu, Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *J. Hazard. Mater*: 174 (2010) 122–128. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.025

Kotsou M., A. Kyriacou, K. Lasaridi, G. Pilidis. Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater. *Process Biochem.* 39 (2004) 1653–1660. [doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00308-X](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00308-X)

Kumar Singh Ajay, Adarsh Kumar, Ram Chandra. Environmental pollutants of paper industry wastewater and their toxic effects on human health and ecosystem. *Bioresource Technology Reports*: Volume 20, December 2022, 101250

Lakherwal Dimple. Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*. ISSN 2249-3131: Volume 4, Number 1 (2014), pp. 41-48

Lanza B. & M.G. Di Serio & L. Di Giovacchino. Microbiological and Chemical Modifications of Soil Cultivated with Grapevine Following Agronomic Application of Olive Mill Wastewater. *Water Air Soil Pollut* (2020) 231: 86. doi.org/10.1007/s11270-020-4462-9

Li Li, Wenxin Shi and Shuili Yu. Research on Forward Osmosis Membrane Technology Still Needs Improvement in Water Recovery and Wastewater Treatment. *Water*: Volume 107, 2020, 12, doi:10.3390/w12010107

Madani M., M. Aliabadi, B. Nasernejad, R. Kermanj Abdulrahman, M. Yalili Kilic, K. Kestioglu. Treatment of olive mill wastewater using physico-chemical and Fenton processes. *Desalin. Water Treat*: 53 (2015) 2031–2040. doi.org/10.1080/19443994.2013.860882

Medina Eduardo, Chiara Gori, Maurizio Servili, Antonio de Castro, Concepcion Romero & Manuel Brenes. Main variables affecting the lactic acid fermentation of table olives. *International Journal of Food Science and Technology* 2010, 45, 1291–1296

Medina Eduardo, Manuel Brenesb, Ana Aguadoa, Pedro Garcíab. Concepción Romero Chemical composition of table olive wastewater and its relationship with the bio-fortifying capacity of tomato (*Solanum lycopersicum L.*) plants Berta de los Santosa. *Agricultural Water Management*: Volume 227, 20 January 2020, 105833

Medina-Pradas Eduardo and Francisco Noé Arroyo-López. Presence of toxic microbial metabolites in table olives. Biohazards in table olives. *Food Microbiology*, a section of the journal *Frontiers in Microbiology*: Volume 6, 2015. doi.org/10.3389/fmicb.2015.00873

Mohammed O. J. Azzam, K amal I. Al-Malah and Nehal I. Abu-Lail. Dynamic Post-treatment Response of Olive Mill Effluent Wastewater Using Activated Carbon. *Journal Of Environmental Science And Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* Vol. A39, No. 1, pp. 269–280, 2004

Murillo J.M, R.Lopez, J.E.Fernandez, F.Cabrera. Olive tree response to irrigation with wastewater from the table olive industry. *Irrig. Sci.* (2000) 19 175-180

Neifar Mohamed, Atef Jaouani, Amani Ayari, Olfa Abid, Hichem Ben Salem, Abdellatif Boudabous, Taha Najar, Raoudha Ellouze Ghorbe. Improving the nutritive value of Olive Cake by solid state cultivation of the medicinal mushroom *Fomes fomentarius*. *Chemosphere*: Volume 91, Issue 1, March 2013, Pages 110-114

Niaounakis M., C.P. Halvadakis. Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. 2nd Edition - February 1, 2006

Nunes M. Antónia, Sylwin Pawlowski, Anabela S.G. Costa, Rita C. Alves, M. Beatriz P.P. Oliveira, Svetlozar Velizarov. Valorization of olive pomace by a green integrated approach applying sustainable extraction and membrane-assisted concentration. *Science of The Total Environment*: Volume 652, 20 February 2019, Pages 40-47

Ochando-Pulido J.M, G. Hodaifab, A. Martinez-Ferez. Threshold flux measurement of an ultrafiltration membrane module in the treatment of two-phase olive mill wastewater. *Chemical engineering research and design* 9 2 (2 0 1 4) 769–777

Ochando-Pulido J.M., S. Rodriguez-Vives, A. Martinez-Ferez. The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes. *Desalination*: Volume 286, 1 February 2012, Pages 145-154

Ochando-Pulidoa J.M., M. Stoller, L. Di Palma, A. Martinez-Ferez. Threshold performance of a spiral-wound reverse osmosis membrane in the treatment of olive mill effluents from two-phase and three-phase extraction processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*: Volume 83, September 2014, Pages 64-70

Othman Fares Ben, Abdelhamid Fadhel, Moncef Balghouthi. Sustainable olive-oil mill wastewater treatment by distillation using a parabolic trough solar collector. *Journal of Water Process Engineering*: Volume 48, August 2022, 102947

Paola Conte, Costantino Fadda, Alessandra Del Caro, Pietro Paolo Urgeghe and Antonio Piga. Table Olives: An Overview on Effects of Processing on Nutritional and Sensory Quality. *Foods* 2020, 9, 514; doi:10.3390/foods9040514

Paola Foti, Flora V. Romeo, Nunziatina Russo, Alessandra Pino, Amanda Vaccalluzzo, Cinzia Caggia and Cinzia L. Randazzo. Olive Mill Wastewater as Renewable Raw Materials to Generate High Added-Value Ingredients for Agro-Food Industries. *Appl. Sci.* 2021, 11, 7511. doi.org/10.3390/app11167511

Papaphilippou P.C., C. Yiannapas, M. Politi, V.M. Daskalaki, C. Michael, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinou. Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 82–88. doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.047

Paraskevaa C.A., V.G. Papadakisa, E. Tsarouchia, D.G. Kanellopouloua, P.G. Koutsoukos. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*: 213 (2007) 218–229

Paredes C, Cegarra J, Roig A, Sanchez-Monedero MA and Bernal MP. Characterisation of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technol* 67:111–115 (1998)

Peng Hao and Jing Guo. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. *Environmental Chemistry Letters* volume 18, pages2055–2068 (2020)

Perez-Mercado Luis Fernando, Cecilia Lalander, Christina Berger and Sahar S. Dalahmeh. Potential of Biochar Filters for Onsite Wastewater Treatment: Effects of Biochar Type, Physical Properties and Operating Conditions. *Water*: 2018, 10, 1835; doi:10.3390/w10121835

Perone Claudio, Roberto Romaniello, Alessandro Leone, Antonio Berardi, Antonia Tamborrino. Towards energy efficient scheduling in the olive oil extraction industry: Comparative assessment of energy consumption in two management models. *Energy Conversion and Management*: Volume 16, December 2022, 100287

Philani Ncube, Marc Pidou, Tom Stephenson, Bruce Jefferson, Peter Jarvis. Consequences of pH change on wastewater depth filtration using a multimedia filter. *Water Research*: Volume 128, 1 January 2018, Pages 111-119

Pietro Canepa, Nazzareno Marignetti, Umberto Rognoni And Seba Calgar. Olive mills wastewater treatment by Combined membrane processes, *Wat. Res.* Vol. 22, No. 12, pp, 1491-1494, 198

Potoglou D, Kouzeli-Katsiri A and Haralambopoulos D. Solar distillation of olive mill wastewater. *Renew Energ*: 29:569–579 (2004)

R. Kumar & A. Kumar. *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition) 2005, Pages 315-324

Rahmani Asmaeil, Mohammad Gholami Parashkoochi, Davood Mohammad Zamani. Department of Biosystem Engineering, Takestan Branch, Islamic Azad University, Takestan, Iran. Sustainability of environmental impacts and life cycle energy and economic analysis for different methods of grape and olive production. *Energy Reports*: Volume 8, November 2022, Pages 2778-2792

Rakesh Shrestha, Sagar Ban, Sijan Devkota, Sudip Sharma, Rajendra Joshi, Arjun Prasad Tiwari, Hak Yong Kim, Mahesh Kumar Joshi. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*: Volume 9, Issue 4, August 2021, 105688

Raposo F, Borja R, Sanchez E, Martin MA and Martin A. Performance and kinetic evaluation of the anaerobic digestion of two phase olive mill effluents in reactors with suspended and immobilized biomass. *Water Res*: 38:2017–2026 (2004)

Rinaldi M, Rana G and Introna M. Olive-mill wastewater spreading in southern Italy: effects on a durum wheat crop. *Field Crops Res* 84:319–326 (2003)

Rincon-Llorente B., D. De la Lama-Calvente, M.J. Fernandez-Rodríguez, R. BorjaPadilla. Table olive wastewater: problem, treatments and future strategy. a review. *Front. Microbiol*: 9 (2018) 1641. doi.org/10.3389/fmicb.2018.01641

Rivas JF, Beltran FJ, Gimeno O and Acedo B. Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills. *Chem Eng Technol*: 24:415–421 (2001)

Rivas JF, Beltran FJ, Gimeno O and Frades J. Treatment of olive oil mills wastewater by Fenton's reagent. *J Agric Food Chem*: 49:1873–1880 (2001)

Roberto Romaniello, Antonia Tamborrinob, Alessandro Leonea. Use of Ultrasound and Pulsed Electric Fields Technologies Applied to the Olive Oil Extraction Process. *Chemical Engineering Transactions* Vol. 75, 2019, Doi: 10.3303/Cet1975003

Rosario Sánchez, Lourdes García-Vico, Carlos Sanz and Ana G. Pérez. An Aromatic Aldehyde Synthase Controls the Synthesis of Hydroxytyrosol Derivatives Present in Virgin Olive Oil. *Antioxidants*: 2019, 8, 352; doi:10.3390/antiox8090352

Rouvalis A, Iliopoulou-Georgoudaki J and Lyberatos G. Application of two microbiotests for acute toxicity evaluation of olive mill wastewaters. *Fresenius Environ Bull*: 13:458–464 (2004)

Roya Radmehr, Mohammad Rafiee, Ahmadreza Yazdanbakhsh. Comparing the performance of UV/Acetylacetone and UV/O₃ processes for treatment of olive mill wastewater. *Environmental Health Engineering and Management Journal* 2022, 9(2), 115-123

Rui Ji, Tian-Ji Liu, Le-Le Kang, Yi-Tong Wang, Jun-Guo Li, Fu-Ping Wang, Qing Yu, Xiao-Man Wang, Huan Liu, Hua-Wei Guo, Wen-Long Xu, Ya-Nan Zeng, Zhen Fang. A review of metallurgical slag for efficient wastewater treatment: Pretreatment, performance

and mechanism. *Journal of Cleaner Production*, Volume 380, Part 2, 20 December 2022, 135076

Russo Claudio. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *Journal of Membrane Science* 288 (2007) 239–246

S. Bonatsou, A. Benítez, F. Rodríguez-Gomez, E.Z. Panagou, F.N. Arroyo-Lopez. Selection of yeasts with multifunctional features for application as starters in natural black table olive processing. *Food Microbiology: Volume 46*, April 2015, Pages 66-73

S.I. Patsios, E.H. Papaioannou, A.J. Karabelas. Long-term performance of a membrane bioreactor treating table olive processing wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 2253–2262. doi.org/10.1002/jctb.4811

Sabbah I, Yazbak A, Haj J, Saliba A and Basheer S. Biomass selection for optimal anaerobic treatment of olive mill wastewater. *Environ Technol*: 26:47–54 (2005)

Safaa Khattabi Rifi, Anas Aguelmous, Loubna El Fels, Mohamed Hafidi, Salah Souab. Effectiveness assessment of olive mill wastewater treatment by combined process: Natural flotation and anaerobic-aerobic biodegradation. *Water and Environment Journal*. 2021;00:1–12

Salam Ayoub, Khalid Al-Absi, Saleh Al-Shdiefat, Doaa Al-Majali, Danial Hijzean. Effect of olive mill wastewater land-spreading on soil properties, olive tree performance and oil quality. *Scientia Horticulturae: Volume 175*, 15 August 2014, Pages 160-166

Salvador M.D., F. Aranda, S. Gomez-Alonso, G. Fregapane. Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. *Food Chemistry*: 80 (2003) 359–366

Salwa Magdich, Béchir Ben Rouina, Emna Amma. Olive Mill Wastewater Agronomic Valorization by its Spreading in Olive Grove. *Waste and Biomass Valorization*. doi.org/10.1007/s12649-018-0471-y

Sarika R, Kalogerakis N and Mantzavinos D. Treatment of olive mill effluents. Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with polyelectrolytes. *Environ Int*: 31:297–304 (2005)

Sarmiento Manuela, Diamantino Durao, Manuela Duarte. Study of environmental sustainability: The case of Portuguese polluting industries. *Energy* 30 (2005) 1247–1257

Saviozzi A, Levi-Minzi R, Cardelli R, Biasci A and Riffaldi R. Suitability of moist olive pomace as soil amendment. *Water Air Soil Pollut* 128:13–22 (2001)

Sdiri Ghidaoui Jawaher, Lobna Bargougui, Mohamed Chaieb and Ali Mekki. Study of the phytotoxic potential of olive mill wastewaters on a leguminous plant ‘*Vicia faba* L. *Water Science & Technology*: 80, 7, 2019

Selene Filidei, Grazia Masciandaro And Brunello Ceccanti. Anaerobic Digestion Of Olive Oil Mill Effluents: Evaluation Of Wastewater Organic Load And Phytotoxicity Reduction. *Water, Air, and Soil Pollution* 145: 79–94, 2003.

Serrano A., C. Contreras, G. Ruiz-Filippi, R. Borja, F.G. Feroso. Sequential adaptation of *Nannochloropsis gaditana* to table olive processing water, *J. Environ.Sci. Heal. Part A* 52 (2017) 986–991. doi.org/10.1080/10934529.2017.1324711

Shams Forruque Ahmed, Fatema Mehejabin, Adiba Momtahn, Nuzaba Tasannum, Nishat Tasnim Faria, M. Mofijur, Anh Tuan Hoang, Dai-Viet N.Vo, T.M.I. Mahlia. Strategies to improve membrane performance in wastewater treatment. *Chemosphere: Volume 306*, November 2022, 135527

Shams Forruque Ahmed, M. Mofijur, Bushra Ahmed, Tabassum Mehnaz, Fatema Mehejabin, Daina Maliat, Anh Tuan Hoang, G.M. Shafiullah. Nanomaterials as a sustainable choice for treating wastewater. *Environmental Research: Volume 214*, Part 1, November 2022, 113807

Shams Tabrez Khan and Abdul Malik. Engineered nanomaterials for water decontamination and purification: From lab to products. *Journal of Hazardous Materials: Volume 363*, 5 February 2019, Pages 295-308

Shrivastava, S.R., Shrivastava, P.S. & Ramasamy, J. Role of self-care in management of diabetes mellitus. *J Diabetes Metab Disord* 12, 14 (2013). doi.org/10.1186/2251-6581-12-14

Sonia Esposto, Gianluca Veneziani, Agnese Taticchi, Roberto Selvaggini, Stefania Urbani, Ilona Di Maio, Beatrice Sordini, Antonio Minnocci, Luca Sebastiani and Maurizio Servili. Flash Thermal Conditioning of Olive Pastes during the Olive Oil Mechanical Extraction Process: Impact on the Structural Modifications of Pastes and Oil Quality. *J. Agric. Food Chem.* 2013, 61, 4953–4960, doi.org/10.1021/jf40003v

Spain María J. Ramos-Romána, Gonzalo Jiménez-Morenoa, R. Scott Andersonc, Antonio García-Alixa, Jon Camueraa, Jose M. Mesa-Fernández, Saúl Manzano. Climate controlled historic olive tree occurrences and olive oil production in southern. *Global and Planetary Change: Volume 182*, November 2019, 102996

Sriram Valluri and S.K. Kawatra. Use of frothers to improve the absorption efficiency of dilute sodium carbonate slurry for post combustion CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*: Volume 212, February 2021, 106620

Stoller M., G. Azizova, A. Mammadova, G. Vilardi, L. Di Palma, A. Chianese. Treatment of olive oil processing wastewater by ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis and biofiltration. *Chem. Eng. Trans.* 47 (2016) 409–414. doi.org/10.3303/CET1647069

Sumera Shabir, Noshin Ilyas, Maimona Saeed, Fatima Bibi, R.Z. Sayyed, Waleed Hassan Almalk. Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. *Environmental Research*: Volume 216, Part 3, 1 January 2023, 114399

Sumera Shabir, Noshin Ilyas, Zia-ur-Rehman Mashwani, Muhammad Sheeraz Ahmad, Mysoon M. Al-Ansari, Latifah Al-Humaid, M.S. Reddy. Designing of pretreatment filter technique for reduction of phenolic constituents from olive-mill wastewater and testing its impact on wheat germination. *Chemosphere*, Volume 299, July 2022, 134438

Supriya Ghosh, Soumik Saha, Biswajit Bera. Dynamics of total suspended solid concentrations in the lower Raidak river (Himalayan foreland Basin), India. *Advances in Space Research*: Volume 71, Issue 6, 15 March 2023, Pages 2846-2861

Tamborrino Antonia, Maurizio Servili, Alessandro Leone, Roberto Romaniello, Claudio Perone and Gianluca Veneziani. Partial De-Stoning of Olive Paste to Increase Olive Oil Quality, Yield, and Sustainability of the Olive Oil Extraction Process. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2020, 2000129

Tausif Ahmad, Chandan Guria, Ajay Mandal. A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. *Journal of Water Process Engineering*: Volume 36, August 2020, 101289

Tawfik A. Saleh, Mujahid Mustaqeem, Mazen Khaled. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*: Volume 17, May 2022, 100617

Tawfik Abdo Saleh and Vinod Kumar Gupta. Chapter 1 -An Overview of Membrane Science and Technology. *Nanomaterial and Polymer Membranes Synthesis, Characterization and Applications*: 2016, Pages 1-23

Theocharis Chatzistathis, Victor Kavvadias, Thomas Sotiropoulos and Ioannis E. Papadakis. Organic Fertilization and Tree Orchards. *Agriculture*: 2021, 11, 692. doi.org/10.3390/agriculture11080692

Thomas S. Buchanan, David G. Lloyd, Kurt Manal and Thor F. Besier. Neuromusculoskeletal Modeling: Estimation of Muscle Forces and Joint Moments and Movements From Measurements of Neural Command. *Journal Of Applied Biomechanics*: 2004, 20, 367-395

Thorburn D Burns & F Szabadvary. *HISTORY OF ANALYTICAL SCIENCE*, 2005

Triantafyllos Tatoulis & Alexandros Stefanakis & Zacharias Frontistis & Christos S. Akratos & Athanasia G. Tekerlekopoulou & Dionissios Mantzavinos & Dimitrios V. Vayena. Treatment of table olive washing water using trickling filters, constructed wetlands and electrooxidation. *Environ Sci Pollut Res*. DOI 10.1007/s11356-016-7058-6

Tsioulpas A., D. Dimou, D. Iconomou, G. Aggelis. Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus spp.* in respect to their phenol oxidase (laccase) activity. *Bioresource Technology*: 84 (2002) 251–257

Ttota L. Ioannou, I. Michael-Kordatou, S.C.C. Fattas, A. Eusebio, B. Ribeiro, M. Rusan, A.R.B.R.B. Amer, S. Zuraiqi, M. Waismand, C. Linder, Z. Wiesman, J. Gilron, D. Fatta-Kassinos. Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Res*: 114 (2017) 1–13. doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.020

Turano E, Curcio S, De Paola MG, Calabro V and Iorio G. An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J Membr Sci*: 209:519–531 (2002)

Ubay G and Ozturk I. Anaerobic treatment of olive mill effluents. *Water Sci Technol*: 26:287–294 (1997)

V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology* 62 2000 45–52

Vagelas I., H. Kalorizou, A. Papachatzis & M. Botu. Bioactivity of Olive Oil Mill Wastewater Against Plant Pathogens and Post-Harvest Diseases. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*: 23:2, 1217-1219, (2009). DOI: 10.1080/13102818.2009.10817641

Velioglou GS, Curi K and Camlilar SR. Activated sludge treatability of olive oil-bearing wastewater. *Water Res*: 26:1415–1420 (1992)

Vitali Dubravka Cepo, Kristina Radi, Sanja Jurmanovi, Mario Jug, Marija Grdi Rajkovi, Sandra Pedisi, Tihomir Moslavac and Petra Albahari. Valorization of Olive Pomace-Based Nutraceuticals as Antioxidants in Chemical, Food, and Biological Models. *Molecules*: 2018, 23, 2070, doi:10.3390/molecules23082070

Vlyssides AG, Loukakis HN, Karlis PK, Barampouti EMP and Mai ST. Olive mill wastewater detoxification by applying pH related Fenton's oxidation process. *Fresenius Environ Bull*: 13:501–504 (2004)

William W. Anku, Messai A. Mamo and Penny P. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Govender*: 2017, DOI: 10.5772/66927

Yao L. H., Y. M. Jiang, J. Shi, F. A. Tomas-Barber An, N. Datta, R. Singanusong and S. S. Chen. Flavonoids in Food and Their Health Benefits. *Plant Foods for Human Nutrition*: 59, 113–122, 2004

Yasunori Yoshikawa, Katsuya Teshima, Ryusuke Futamura, Hideki Tanaka, Taku Iiyama, Katsumi Kaneko. Structural adsorption mechanism of chloroform in narrow micropores of pitch-based activated carbon fibres. *Carbon*: Volume 171, January 2021, Pages 681-688

Z Hu & D Grasso. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition) 2005*, Pages 325-330

Zamora-Ledezma Camilo, Daniela Negrete-Bolagay, Freddy Figueroa, Ezequiel Zamora-Ledezma, Ming Ni, Frank Alexis, Victor H. Guerrero. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*: Volume 22, May 2021, 101504

Zemaa Demetrio Antonio, Manuel Esteban Lucas-Borjab, Serafina Andiloro, Vincenzo Tamburino, Santo Marcello Zimbone. Short-term effects of olive mill wastewater application on the hydrological and physico-chemical properties of a loamy soil. *Agricultural Water Management*: Volume 221, 20 July 2019, Pages 312-321

Zeng, Yi-Tong Wang, Jun-Guo Li, Fu-Ping Wang, Ya-Jun Wang, Qing Yu, Xiao-Man Wang, Rui Ji, Di Gao, Zhen Fang. Removal of pollutants from wastewater using coffee waste as adsorbent: A review Le-Le Kang, Ya-Nan. *Journal of Water Process Engineering*: Volume 49, October 2022, 103178

Zirehpour Alireza, Mohsen Jahanshahi, Ahmad Rahimpour. Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification. *Separation and Purification Technology*: Volume 96, 21 August 2012, Pages 124-131

Zixuan Wang and Zhen He. Frontier review on metal removal in bioelectrochemical systems: mechanisms, performance, and perspectives. *Journal of Hazardous Materials Letters*: Volume 1, November 2020, 100002