

VALORIZACIJA OTPADNIH VODA PRERADE MASLINA

dr. sc. Stanka Zrnčević,
red. prof. u miru
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, Zagreb
szrnce@fkit.hr

Kompleksnost sastava te dokazana toksičnost otpadnih voda prerade maslina (eng. Olive Oil Mill Wastewater - OOMW) predstavlja veliku opasnost za sve sastavnice okoliša. Zbrinjavanje takvih voda vrlo je specifično i složeno te redovito zahtijeva kombinaciju različitih postupaka obrade, što ima za posljedicu značajan financijski trošak. Međutim, uporabom odgovarajuće tehnologije otpadnu vodu iz prerade maslina moguće je konvertirati u proizvode visoke dodane vrijednosti, te je na taj način učiniti manje toksičnom i lakše obradivom.

Rad sumarizira nova saznanja o valorizaciji OOMW-a s više od 95 referenci koje mogu poslužiti kao osnova za daljnja istraživanja u tom području te moguću komercijalnu primjenu. Prikazana su dva glavna pristupa valorizaciji otpadne vode i to: izdvajanje biološki aktivnih spojeva iz OOMW-a te procesi biokonverzije tvari prisutnih u otpadnoj vodi u visokovrijedne spojeve. Recikliranje „otpadnih“ tvari iz procesa prerade maslina u skladu je s globalnom tendencijom očuvanja okoliša i pretvaranja otpada u korisne proizvode koji mogu naći svoju primjenu u poljoprivredi, kemijskoj, tekstilnoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.

Ključne riječi: OOMW, toksični učinci, valorizacija, izdvajanje, biokonverzija

1. UVOD

Maslina (*Olea europaea* subsp. *europaea*) je jedna od najzastupljenijih i najstarijih uzgajanih kultura na Mediteranu, a ujedno je i najvažnija uljarica tog područja (Belaj et al., 2011.). Prema posljednjim proizvodnim podacima objavljenim od strane Međunarodnog vijeća za maslinovo ulje (IOC - International Olive Council) svjetska proizvodnja maslinovog ulja u sezoni 2015./2016. iznosila je 3,225 milijuna tona, od čega je 90 % ulja proizvedeno u zemljama Sredozemlja i Bliskog istoka. Tri najveća svjetska proizvođača maslinovog ulja su Španjolska, Italija i Grčka, a slijede ih Sirija, Portugal, Turska, Tunis te u manjoj mjeri Maroko, Egipat, Libanon i Alžir (IOC, 2016.).

Maslinarstvo u Republici Hrvatskoj ima dugu tradiciju. Nakon desetljeća zapuštanja sadnje, tek je u

zadnjih dvadesetak godina došlo do ponovnog uzleta ove, za hrvatsko priobalje važne poljoprivredne kulture. Hrvatska danas raspolaže s oko 5,5 milijuna stabala maslina koja se prostiru na oko 30.000 hektara površine. Najzastupljenija je sorta oblica sa 60 % udjela, zatim buža 7,5 % te drobnica i lastovka s otprilike po 2,5 % udjela. Urod ploda oscilira iz godine u godinu, a kreće se između 25.000 do 35.000 tona ploda, od kojih se proizvede od 4,5 do 5,5 milijuna litara maslinovog ulja (DZS, 2014.).

Kemijski sastav ploda masline, pa tako i ulja, ovisi o genetskim osnovama te o klimatskim, agrotehničkim i pedološkim čimbenicima uzgojnog područja. Ghabari et al. (2012.) navode da se u plodu kultiviranih sorti nalazi oko 50 % vode, 19,1 % ugljikohidrata, 5,8 % celuloze,

1,6 % proteina, 1,5 % anorganskih te 1-3 % fenolnih spojeva. Ostali važni spojevi prisutni u plodu masline su pektin, organske kiseline i pigmenti.

Tijekom procesa prerade maslina nastaje u prosjeku oko 20-32 % maslinovog ulja, 30 % polučvrstog otpada te 40-50 % otpadne vode (voda od pranja maslina, vegetativna i dodana voda iz procesa centrifugiranja i završne filtracije te voda od pranja i čišćenja sustava za preradu maslina) čija količina prvenstveno ovisi o načinu njihove prerade (Rusan et al., 2016.).

Kod postojećih načina ekstrakcije ulja količina otpadne vode (eng. Olive Oil Mill Wastewater - OOMW) na svakih 1000 kilograma prerađenih plodova kreće se od 400 do 600 litara (tradicionalni diskontinuirani proces) te od 800 do 1000 litara (kontinuirani trofazni proces), osim kada je u pitanju kontinuirani dvofazni proces kojim ne nastaje otpadna voda, ali istovremeno nastaju znatne količine polučvrstog (60 % voda + 3 % ulje) otpada (Inglezakis et al., 2012.; Awad et al., 2008.).

Otpadna voda je lako fermentabilna i posjeduje različite značajke koje ovise o vrsti i stupnju dozrelosti plodova, vremenu i roku berbe, klimi, vrsti tla kao i metodi korištenoj za ekstrakciju ulja. Iako postoje neke razlike u sastavu otpadnih voda, njihove zajedničke značajke su tamnocrvena do crna boja (ovisno o stupnju razgradivosti fenolnih spojeva i kvaliteti prerade plodova), karakterističan neugodan miris, visoka vodljivost i niska pH vrijednost, visoka kemijska i biokemijska potrošnja kisika, velika količina suspendiranih tvari te visoka koncentracija polifenola s više od 40 različitih fenolnih spojeva (Darvishi, 2012.; Di Bene et al., 2013.). Budući su fenoli prisutni u plodu masline amfifilni, samo se dio njih nalazi u ulju, dok se veliki dio (>98 %) izgubi u čvrstom (45 %) ili tekućem otpadu (53 %) nastalom prilikom njihove prerade (Duarte et al., 2011.; Bouknana et al., 2014.).

2. UTJECAJ OTPADNE VODE NA OKOLIŠ

Obzirom da na razini EU ne postoji stroga zakonska regulativa, kao ni propisi o obaveznom zbrinjavanju otpadnih voda, najčešća praksa u zemljama u kojima je ova industrijska grana razvijena, se svodi na slobodno ispuštanje vode u akvatične ekosustave (vodotoke, jezera, mora), u sustave javne odvodnje, na isparavanje (koncentriranje) u otvorenim bazenima/lagunama te korištenje kao prirodnog gnojiva na poljoprivrednim površinama (Inglezakis et al., 2012.; Goula i Lazarides, 2015.). Da se radi o ozbiljnom problemu, ukazuje i činjenica da se u Europi svake godine za proizvodnju maslinovog ulja troši oko 20 milijuna tona svježje vode. Pritom nastaje oko 12 milijuna tona otpadne vode koja se uglavnom ne zbrinjava na odgovarajući način, premda je onečišćujući učinak 1 m³ OOMW-a ekvivalentan onečišćujućem učinku 100 - 200 m³ kućanske otpadne vode, odnosno godišnja količina OOMW-a odgovara količini otpadne vode koju generira oko 20 milijuna ljudi

(Achinas, 2014.; Khatib et al., 2009.; Darvishi, 2012.). Tako su, primjerice, mnoge rijeke u Španjolskoj (Gualdalquivir), Italiji (Vomano, Saline, Foro) i Maroku (Sebu, Fez) postale anoksne zbog neadekvatnog zbrinjavanja OOMW-a. Također se procjenjuje da svake godine u mediteranskom bazenu završi oko 10 - 12 x 10⁶ m³ otpada iz proizvodnje maslinovog ulja (Stamatakis, 2010.).

U **tablici 1** prikazan je utjecaj tradicionalnog i kontinuiranog trofaznog procesa prerade maslina na fizikalno-kemijske značajke otpadne vode.

Tablica 1: Utjecaj procesa prerade maslina na sastav otpadne vode.

Parametar	Tradicionalni proces	Kontinuirani trofazni proces
pH	4,7-5,7	4,5-5,9
Suha tvar (g dm ⁻³)	15-266	10-161
Ulje (g dm ⁻³)	0,12-11,5	0,41-29,8
Reducirani šećeri (g dm ⁻³)	9,7-67,1	1,6-34,7
Ukupni polifenoli (g dm ⁻³)	1,4-14,3	0,4-7,1
o-difenoli (g dm ⁻³)	0,9-13,3	0,3-6,0
Hidroksitirozol (mg dm ⁻³)	71-937	43-426
Toksičnost (na dafnije)	3G _D	-
Pepeo (g dm ⁻³)	4,0-42,6	0,4-12,5
KPK (g dm ⁻³)	42,1-389,5	15,2-199,2
BPK ₅ (g dm ⁻³)	90-100	30-50
Organski dušik (mg dm ⁻³)	154-1106	140-966
Ukupni fosfor (mg dm ⁻³)	157-915	42-495
Natrij (mg dm ⁻³)	38-285	18-124
Kalij (mg dm ⁻³)	1500-5000	630-2500
Calcij (mg dm ⁻³)	58-408	47-200
Magnezij (mg dm ⁻³)	90-337	60-180
Željezo (mg dm ⁻³)	16,4-86,4	8,8-31,5
Bakar (mg dm ⁻³)	1,10-4,75	1,16-3,42
Cink (mg dm ⁻³)	1,6-6,5	1,42-4,48
Mangan (mg dm ⁻³)	2,16-8,90	0,87-5,20
Nikl (mg dm ⁻³)	0,44-1,58	0,29-1,44
Cobalt (mg dm ⁻³)	0,18-0,96	0,12-0,48
Olovo (mg dm ⁻³)	0,40-1,85	0,35-0,72

Kao što se vidi iz tablice, kompleksnost sastava te dokazana toksičnost otpadnih voda predstavlja značajan rizik za sve sastavnice okoliša. Glavni utjecaj OOMW-a na prirodne vode je povezan s njegovom koncentracijom, sastavom i sezonskim nastajanjem. Najuočljiviji pokazatelj zagađenja OOMW-om je estetska degradacija okoliša zbog izgleda i lošeg mirisa. Taninski spojevi koji su prisutni u kožici ploda masline, gdje igraju važnu zaštitnu ulogu protiv biljnih nametnika, zaostaju u otpadnoj vodi. Premda nisu opasni za ljude, životinje i biljke, nakon njihove oksidacije i polimerizacije nastaju polifenoli koji boje vodu u koju se OOMW-e ispušta, čime se narušava estetska vrijednost krajolika. Također je onemogućeno prodiranje sunčeve svjetlosti u vodu, što negativno utječe na fotosintezu brojnih vodenih biljaka te na vidljivost u vodenoj sredini, što je važno za organizme koji pomoću vida love ili izbjegavaju predatore (Bouknana et al., 2014.). Aerobnom fermentacijom otpadnih voda, koje između

ostalog sadrže lako hlapive organske kiseline i druge organske supstance niskog vrelišta, razvija se metan i drugi oštri plinovi (H_2S , CO_2 ...). Neugodan miris koji se širi iz evaporacijskih bazena ili prirodnih voda u koje je otpadna voda ispuštena može imati negativan učinak na kvalitetu života okolnog stanovništva te na ostale privredne djelatnosti (turizam, rekreacija ...).

Otpadna voda sadrži i znatne količine reducirajućih šećera (glukoza i fruktoza) koje koriste mikroorganizmi kao izvor supstrata. Porast broja mikroorganizama u vodi u koju se OOMW-e ispušta dovodi do smanjenja kisika potrebnog drugim živućim organizmima, čime se narušava ekološka ravnoteža s vrlo štetnim posljedicama. Sličan učinak ima i prisutnost visoke koncentracije fosfata koja dovodi do prekomjernog razmnožavanja fitoplanktona, a time i proizvodnje organske tvari iznad kapaciteta razgradnje ekosustava. Pritom se na razgradnju suviška neiskorištene organske tvari troši kisik, što rezultira hipoksijom ili anoksijom pridonosnog sloja s ozbiljnim posljedicama za bentoske organizme. Prisutnost velikih količina nutrienata u OOMW-u predstavlja izvanredan medij za multipliciranje patogena i daljnje zagađenje već zagađenih prirodnih voda, što može imati brojne negativne utjecaje na vodeni svijet i ljude, ako dođu u kontakt s takvom vodom (Rusan et al., 2016.). Lipidi prisutni u otpadnoj vodi stvaraju na površini voda u koje se ispuštaju tanak nepropustan sloj koji smanjuje prodor sunčeve svjetlosti kao i mogućnost apsorbacije kisika iz atmosfere, te se na taj način inhibira rast biljnih vrsta (Salomone et al., 2015.). Fenolni spojevi koji su teško biorazgradivi i toksični za većinu mikroorganizama čine otpadne vode velikom prijetnjom ekosustavima (Chaari et al., 2015.). Toksičnost fenolnih spojeva potvrđena je na brojnim test organizmima. Tako primjerice 15 minutna izloženost komarčeve ribice (*Gambusia affinis*) ili vodenbuhe (*Daphnia magna*) otpadnoj vodi koja sadrži 40 mg dm^{-3} fenolnih spojeva (koncentracija je postignuta dodatkom 1 litre OOMW-a u 100.000 litara vode) rezultira njihovom visokom smrtnošću (Stamatakis, 2010.).

Neumjereno korištenje otpadne vode za navodnjavanje može imati poguban utjecaj ne samo na rast poljoprivrednih kultura i mikrobiološku aktivnost tla, nego i na njegove fizikalno-kemijske značajke. Tako primjerice može doći do uništenja kapaciteta izmjene kationa do zakiseljavanja i umjerenog povećanja saliniteta tla, ispiranja nutrienata te imobilizacije dušika čime se mijenjaju okolišni uvjeti za normalan rast i održavanje biodegradacijskog procesa mikroorganizama te posljedično dolazi do smanjenja plodnosti tla (Rousidou et al., 2010.; Dermeche et al., 2013.). Glavna prepreka za korištenje nepročišćene otpadne vode predstavlja i visoka koncentracija fenolnih spojeva te nekih organskih kiselina koje inhibiraju klijanje sjemena, mogu uzrokovati opadanje lišća i plodova, a mogu prodrijeti i dublje u tlo te zagađiti podzemne vode. Kao što je spomenuto, većina otpadne vode sadrži i manje količine ulja, što rezultira povećanom hidrofobnošću tla te manjom brzinom zadržavanja i infiltracije vode (Kavvadias et al., 2010.).

Organske kiseline, primjerice octena i mravlja, koje su prisutne u otpadnoj vodi (ako nije prethodno obrađena) mogu prilikom njenog ispuštanja u sustav javne odvodnje izazvati koroziju cjevovoda i opreme sustava, kao i stvaranje taloga (Stamatakis, 2010.; Tsagarakis et al., 2007.).

Konstrukcija evaporacijskih bazena rijetko zadovoljava inženjerske kriterije za stabilnošću i sigurnom pohranom otpadne vode. Stoga često dolazi do prelijevanja OOMW-a preko rubova bazena, što negativno utječe na okolno zemljište te nadzemne i podzemne vode. U mnogo slučajeva dno bazena je propusno pa može doći do zagađenja dubljih slojeva zemlje i podzemnih voda (Kavvadias et al., 2010.).

Otpadne vode iz prerade maslina ispuštane u sustave javne odvodnje mogu ometati rad klasičnih uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda (uređaj s aktivnim muljem, prokapni filter). Obrada vode u spomenutim biološkim uređajima temelji se na aktivnosti mikroorganizama koji razgrađuju mrtvu organsku tvar upotrebljavajući je kao hranu za gradnju novih stanica, a mogu učinkovito raditi samo ako je koncentracija hrane relativno niska, otprilike oko 1 g dm^{-3} KPK. Budući da je prosječna kemijska potrošnja kisika OOMW-a 146 g dm^{-3} , prije dolaska do postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda mora se prethodno obraditi.

Najčešće korištene metode obrade uključuju različite fizikalno-kemijske metode (Nassara et al., 2014., Achak et al., 2014., Pelendridou et al., 2014.; Coskun et al., 2010.), biološku obradu s mikroorganizmima koji su otporni na toksično djelovanje OOMW-a (Sampaio et al., 2011.; Salman et al., 2014.), napredne oksidacijske procese (Kiliç et al., 2013.; Maduna Valkaj et al., 2014., 2015.; Michael et al., 2014.), elektrokemijsku obradu (Belaid et al., 2013.; Oreščanin et al., 2015 a., 2015 b.; Gonçalves et al., 2012.) te kombinaciju navedenih metoda (Achak et al., 2014.; Azabou et al., 2010.; Papaphilippou et al.; 2013.).

Premda djelotvornost spomenutih procesa, kao i njihova složenost, mogu značajno varirati, glavni razlog za njihovu slabu industrijsku primjenu je visoka cijena detoksikacije otpadne vode koja se ne može postići uporabom samo jednog postupka (Goula i Lazarides, 2015.; Oreščanin, 2015. b.). Nadalje, većina proizvodnje maslinovog ulja odvija se sezonski (obično između studenog i veljače) na manjim gospodarstvima za koje obrada otpadne vode predstavlja veliki financijski teret. Način na koji se može nadići taj problem je kombiniranje obrade vode s izdvajanjem vrijednih anorganskih i organskih spojeva iz OOMW-a koji mogu naći svoju primjenu u poljoprivredi, kemijskoj, tekstilnoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Na taj način zarada od izdvojenih visokovrijednih supstanci može pokriti cijenu koštanja obrade otpadne vode.

3. VALORIZACIJA OTPADNE VODE

Recikliranje „otpadnih“ spojeva iz procesa prerade maslina danas je veliki svjetski trend koji je u skladu s

globalnom tendencijom očuvanja okoliša i pretvaranja otpada u korisnu sirovinu. Uporabom odgovarajuće tehnologije otpadnu vodu iz prerade maslina je moguće konvertirati u produkte visoke dodane vrijednosti, te je na taj način učiniti manje toksičnom i lakše obradivom. Dobivanje različitih spojeva iz OOMW-a moguće je postići na dva načina: izdvajanjem korisnih sastojaka iz otpadne vode i biokonverzijom spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u korisne produkte (slika 1).

3.1. Izdvajanje korisnih sastojaka iz otpadne vode

U otpadnim vodama nakon obrade maslina otkriveno je preko 40 različitih fenolnih spojeva od kojih su najvažniji: oleuropein, hidroksitirozol, kavena kiselina i tirozol (Otles i Selek, 2012.; Ghanbari et al., 2012.). Fenoli pokazuju različite *in vitro* i *in vivo* biološke učinke kojima štite organizam čovjeka od nastanka i razvoja različitih bolesti. Zaštitna uloga fenolnih spojeva u biološkim sustavima pripisuje se njihovoj sposobnosti „hvatanja“ elektrona slobodnih radikala, kelatnog vezanja iona prijelaznih metala, aktiviranja antioksidacijskih enzima i inhibiranja oksidaza. Tako fenolni spojevi zbog svoje izražene antioksidacijske aktivnosti smanjuju rizik od pojave tumora, kroničnih i krvožilnih bolesti. Osim antioksidacijskog djelovanja, fenolnim se spojevima pripisuju i mnoga terapijska djelovanja. Primjerice, djeluju protuupalno, antialergijski i antikancerogeno, zaustavljaju oksidaciju LDL kolesterola i snižavaju krvni tlak, specifično inhibiraju ili aktiviraju djelovanje enzima te djeluju antibakterijski na bakterije poput *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa* (Ozcan et al., 2014.; Lima et al., 2014.). Zbog izražene antimikrobne aktivnosti preporučuje se upotreba biljnih fenola kao prirodnih konzervansa hrane. OOMW uz fenolne spojeve sadrži i

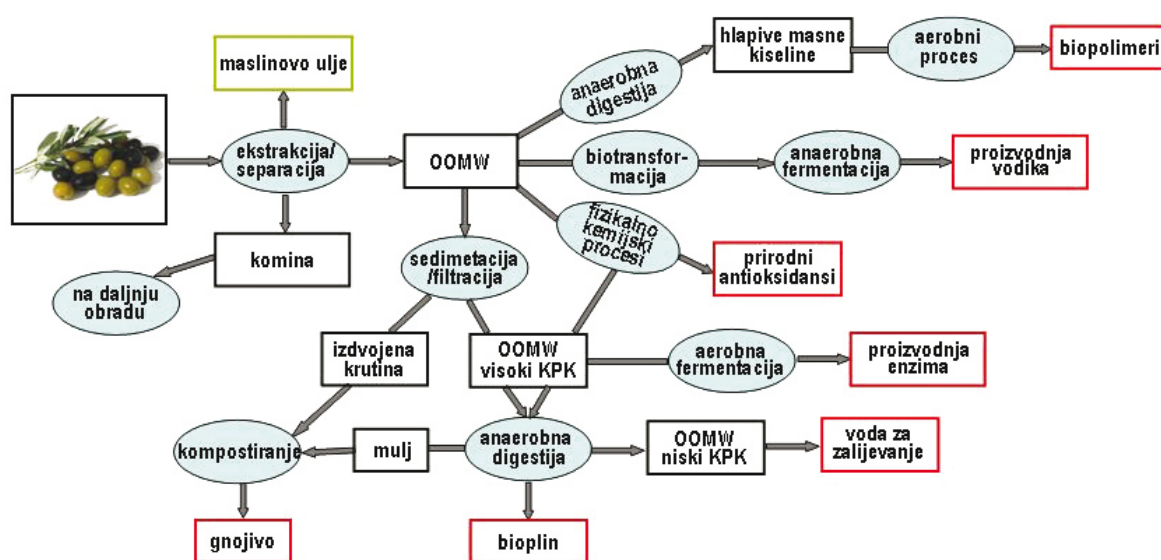
biološki aktivne lipide poput glikolipida koji su sposobni utjecati na upalne procese u ljudskom organizmu (Stamatakis, 2010.; Bulotta et al., 2014.). Također postoji interes za izdvajanje pektina (polisaharida topivog u vodi) koji je važan za reguliranje šećera u krvi i sprječavanje dijabetesa, smanjenje kolesterola u krvi i liječenja pretilosti (Galanakis et al., 2010.a, b.).

U svjetskoj literaturi postoji relativno malo podataka o procesima izdvajanja vrijednih sastojaka iz OOMW-a i većina ih je zaštićena patentima. Najčešće korišteni postupci su adsorpcija te ekstrakcija otapalom. Kao stupanj predobrade koristi se selektivno koncentriranje otpada ultrafiltracijom, reverznom osmozom, liofilizacijom ili osmotskom membranskom destilacijom, dok se za čišćenje i izdvajanje spojeva iz smjese spojeva ekstrahiranih iz otpadne vode koriste kromatografske metode (Takaç i Karakaya, 2009.).

3.1.1. Adsorpcija

Adsorpcija se općenito smatra najboljom i njjednostavnijom metodom izdvajanja fenolnih spojeva iz otpadne vode te procesom kojeg je najlakše uvećati (Aliakbarian et al., 2015.). Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije su: razvijenost površine i priroda adsorbensa, veličina, struktura i oblik molekula adsorbata te pH vrijednost i temperatura otopine. Osim aktivnog ugljena (u obliku praha ili granula), kao adsorbensi se koriste zeoliti, gline te različite sintetske smole. Mnogobrojna istraživanja provedena su s ciljem pronalaska jeftinih alternativnih materijala kao potencijalnih adsorbensa.

Aktivni ugljen (AC) je vrlo djelotvoran za uklanjanje fenolnih spojeva iz OOMW-a. Međutim, zbog cijene koštanja nije naišao na širu primjenu. Adsorbirani fenolni spojevi se s površine AC-a desorbiraju uporabom



Slika 1: Proizvodnja različitih spojeva iz otpadne vode prerade maslina.

kemikalija, topline te ultrazvuka (Aliakbarian et al., 2015.). Tako se primjerice otopina NaOH pokazala vrlo djelotvornom za izdvajanje adsorbiranog fenola s AC-a zbog nastajanja natrijevih soli fenola koje se lako desorbiraju s površine adsorbensa. Özkaya (2006.) i Ena et al. (2012.) navode da je za kvantitativnu desorpciju fenola s AC-a potrebna uporaba 0,15 M otopine NaOH i u tom slučaju iskorištenje na fenolu je veće od 60 %. Propuštanjem OOMW-a kroz pješčani filter te adsorpcije na praškastom AC-u, Sabbah et al. (2004.) uspjeli su ukloniti 95 % fenolnih spojeva. Utjecaj ultrazvuka (48 kHz) na adsorpciju i desorpciju fenola iz otpadne vode na/s AC ispitali su Juang et al. (2006.). Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da ultrazvuk pospješuje oba procesa, a s porastom snage ultrazvuka raste brzina adsorpcije fenola na AC-u. Pri većoj koncentraciji fenola i većoj snazi ultrazvuka pore AC-a se brže zasićuju s fenolom te u tom slučaju raste brzina desorpcije.

Singh sa suradnicima (2008.) istražuje adsorpciju fenola i 2,4-diklorofenola na AC-u dobivenom iz ljuske kokosovog oraha (ATSAC). Na osnovi dobivenih rezultata zaključuju da je ATSAC dobar adsorbens kako za fenol tako i za 2,4-diklorofenol. Achak et al. (2008.) koriste ljuske banane kao jeftin biosorbent za uklanjanje fenolnih spojeva iz OOMW-a. Na osnovi dobivenih rezultata zaključuju da s porastom količine biosorbenta od 10 do 30 g dm⁻³ adsorpcija fenola značajno raste (od 60 do 88 %), dok je za brzinu desorpcije fenolnih spojeva pogodna niska pH vrijednost. Galiatsatou et al. (2002.) za adsorpciju fenola iz OOMW-a koristi AC dobiven iz koštica maslina te na taj način osim što dobiva visoko vrijedan produkt smanjuje i čvrsti otpad nastao tijekom prerade maslina.

Uporabom Amberlite XASD16 kao adsorbensa i etanola za desorpciju polifenola s adsorpcijske smole iskorištenje na polifenolu iznosilo je 60 % (Scoma et al., 2011.). U radu Bertinia et al. (2011.) se navodi da su Amberlite XAD7, XAD17, IRA96 i Isolute ENV+ četiri adsorpcijske smole koje najviše obećavaju. Tako primjerice, uporabom ENV+ postignuto je najveće izdvajanje ukupnih fenola iz OOMW-a, dok je za desorpciju fenola korišten zakiseljeni etanol. Međutim, najveće iskorištenje na hidroksitirozolu (77 %) postignuto je njegovom desorpcijom sa smole pomoću nezakiseljenog etanola. Kontinuirani protočni adsorpcijsko/desorpcijski proces s fiksnim slojem Amberlite XAD16 za izdvajanje fenolnih spojeva (FS) iz OOMW-a istražili su Frascari et al. (2015.). Kombinacijom centrifugiranja i mikrofiltracije uklonjeno je 98,5 % krutine kako bi se spriječilo začepljenje kolone. Ekstrakcijom je dobiveno relativno dobro iskorištenje na fenolu (20 %) te FS/KPK selektivnost (7–9). Zakiseljeni etanol koji je korišten za desorpciju fenolnih spojeva uspješno je regeneriran vakuum destilacijom. Optimalni reakcijski uvjeti korišteni su za simulaciju ponašanja kolona različitih dužina (0,5 – 10 m). Pinelli et al. (2016.) je također istražio adsorpciju fenolnih spojeva prisutnih u OOMW-u rabeći šaržni i kontinuirani protočni proces, a kao adsorbense neionsku smolu (XAD16) te dvije anion izmjenjivačke smole (IRA958 Cl i IRA 67). Uspoređujući djelotvornost adsorpcije,

neionska smola se pokazala boljom od ion izmjenjivačkih smola (43 % naprama 20 %). Također je nađeno da s porastom dužine kolone (ispunjene XAD16 smolom) od 0,5 do 1,8 m raste produktivnost smole (s 3,4 do 7,6 g_{adsorbiranog fenola}/kg_{smole}) kao i FS/KPK selektivnost (s 1,2 na 2,5).

3.1.2. Ekstrakcija

Ekstrakcija pomoću otapala (kapljevinna – kapljevinna) je tehnika koja se također rabi za izdvajanje fenola iz OOMW-a, iako su potrebne velike količine organskih otapala koja mogu biti toksična i zapaljiva. Kako bi ekstrakcija bila djelotvorna, moraju se optimirati procesni parametri kao vrijeme ekstrakcije, priroda otapala, pH otpadne vode, omjer između otapala i otpadne vode te broj ekstrakcijskih stupnjeva (Lafka et al., 2011.).

Općenito uzevši, fenoli su lako topivi u polarnim protičnim otapalima poput etanola i metanola. Međutim, galna, cinamična i kumarična kiselina kao otapalo preferiraju vodu, diklormetan ili aceton. Iz tog razloga neki autori (Tsakona et al., 2012.; Galanakis et al., 2013.) navode da ekstrahiranje fenola iz OOMW-a treba započeti s polarnim protičnim otapalom (smjesa vode i etanola), a zatim s otapalom manje polarnosti kako bi se izdvojio željeni spoj. Drugi pak autori (Leouifoudi et al., 2015., 2014.; Deeb et al., 2012.; De Leonardis et al. 2009.; Bouaziz et al., 2009.) zaključuju da je etil acetat najpodesnije otapalo za ekstrahiranje fenolnih monomera niske i srednje molekulske mase, budući je iskorištenje veće od 90 %. El-Abbassi et al. (2012.) je našao da je etil acetat podesno otapalo za ekstrahiranje hidroksitirozola i tirozola kao i galne, kavene i p-kumarične kiseline. Sannino et al. (2013.) su ispitali ekstrakciju hidroksitirozola iz otpadne vode pomoću etil acetata, nakon čega je uslijedilo kromatografsko frakcioniranje za proizvodnju vrlo čistog produkta. Utjecaj različitih otapala na uspješnost ekstrakcije polifenola iz otpadne vode ispitalo je Allouche et al. (2004.) te je zaključio da uspješnost izdvajanja opada u redu: etil acetat > metil izobutil > keton > metil etil keton > dietil eter. Superiornost etil acetata nad dietil eterom za izdvajanje fenola iz otpadne vode potvrđena je i u radu Jerman Klen i Mozetič Vodopivec (2011.). Tornberg i Galanakis (2008.) su za ekstrahiranje polifenola i pektina iz OOMW-a koristili smjesu etanola (7 %) i organske kiseline (limunske, tartarne, malonske, maleinske, oksalne, adipske i fumarne kiseline) u rasponu od 0,5 % do 3 %. Dobivene su spojeve ekstrahirali s 85 %-tnim etanolom i razdvojili filtracijom. U radu Kalogerakisa et al. (2013.) ispitan je utjecaj različitih organskih otapala na uspješnost ekstrakcije hidroksitirozola, tirozola i ukupnih fenola. Nađeno je da je najpodesnije otapalo etil acetat, zatim kloroform/izopropanol te na kraju dietil eter. Također je ispitan ekološki otisak (eng. – *Ecological Footprint*) cijelog ekstrakcijskog sustava koristeći LCA metodologiju (eng. – *Life Cycle Assessment* – procjena životnog ciklusa). Zaključeno je da uporaba etil acetata kao otapala ima najmanji okolišni otisak i najveće

iskorištenje ekstrakcije antioksidansa, te je stoga najbolje rješenje kako s ekološkog tako i s tehničkog stanovišta.

U posljednje se vrijeme istražuju i nove tehnike ekstrakcije, primjerice ekstrakcija potpomognuta mikrovalovima (Jerma Klen i Mozetič Vodopivec, 2011., 2012; Morsi et al., 2016.) i superkritičnim CO₂ (Lafka et al., 2011.; Lozano-Sánchez et al., 2014.; Schievano et al., 2015.). Korištenjem ovih inovativnih metoda ekstrakcije dodatno se doprinosi smanjenju troškova uz istovremeno povećanje ekološke prihvatljivosti procesa.

3.2. Biokonverzija spojeva iz otpadne vode u korisne proizvode

Otpadna voda iz prerade maslina sadrži mnoge hranjive organske sastojke poput polisaharida, proteina i lipida te stoga predstavlja idealan supstrat (podlogu) za rast mikroorganizama koji svojim djelovanjem konvertiraju organske tvari u korisne bioproizvode visoke dodane vrijednosti. Međutim, zbog prisutnosti visoke koncentracije polifenola potrebno je otpadnu vodu prethodno obraditi, razrijediti ili pronaći mikroorganizme koji ih mogu metabolizirati.

3.2.1. Proizvodnja biopolimera

Biopolimere u odnosu na druge plastike odlikuje brža biorazgradivost, manja toksičnost, svojstva slična konvencionalnoj plastici, a za njihovu proizvodnju rabe se obnovljivi izvori (materijal biološkog podrijetla). Ekološki je prihvatljivija jer ne ovisi o nafti, a prilikom razgradnje količina oslobođenog ugljičnog dioksida može biti i do 70 % niža u odnosu na plastiku proizvedenu iz nafte. Istraživanja vezana za proizvodnju biopolimera iz OOMW-a su usmjerena na dvije glavne kategorije ovih spojeva: polihidroksialkanoate (PHA) i eksopolisaharide (EPS).

Polihidroksialkanoati (PHA) su grupa prirodnih poliestara koje bakterije obično akumuliraju u uvjetima nutritivnog stresa kao što je suvišak ugljika te nedostatak drugih vitalnih nutrienata poput kisika, dušika ili fosfata. I gram-pozitivne i gram-negativne bakterije imaju sposobnost akumulacije PHA u obliku intracelularnih granula veličine 0,2–0,5 μm ili ekstracelularnih struktura nalik mrežama. Po ponovnom uspostavljanju normalnih uvjeta za rast dolazi do mobilizacije, odnosno degradacije PHA. Polihidroksialkanoati posjeduju brojne pozitivne značajke kao što su netoksičnost, biorazgradivost, biokompatibilnost, termoplastičnost te nepropusnost za vodu. Koriste se u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao materijal za pakiranje ili za proizvodnju mikro- ili nanoapsula koje omogućavaju kontrolirano otpuštanje lijeka u organizmu te se na taj način produžava njegovo djelovanje. Poli-β-hidroksibutirat (PHB) je najčešći tip PHA. Zbog supstrata (šećeri, lipidi) koji se rabe za rast mikroorganizama proizvodnja PHA je izuzetno skupa (15–30 \$/kg), stoga je uporaba OOMW-a ekonomski isplativa alternativa.

U radu Carofiglio et al. (2015.) prikazan je integrirani proces za istodobno izdvajanje polifenola te proizvodnju PHB iz OOMW-a. Kombinacijom membranske filtracije i

anaerobne razgradnje (digestije) otpadne vode dobiveno je visoko iskorištenje na polifenolu (32,5 g dm⁻³) i PHB-u (31,4 mg dm⁻³). Gonzales-Lopez et al. (1996.) rabili su *Azotobacter chroococcum* H23 za proizvodnju PHA te su nakon 24 sata trajanja procesa dobili 50 % -tno iskorištenje. Proizvodnja PHA iz zakiseljene otpadne vode prerade maslina uporabom miješane kulture mikroorganizama (*Lamprospedia hyalina* i *Candidatus Meganema perideroedes*) opisana je u radu Beccaria et al. (2009.). Dobivena je niska koncentracija PHA, što je tipičan slučaj kada se za fermentaciju koristi miješana kultura mikroorganizama. Uporabom čistih kultura *Azotobacter chroococcum* H23, *Azotobacter vinelandii* UWD i *Azotobacter vinelandii* iz porodice *Pseudomonadaceae* za proizvodnju PHA iz otpadne vode kojoj je dodan izvor dušika (0,12 % NH₄Cl) dobiveni su znatno bolji rezultati. Količina PHA ovisno o vrsti mikroorganizma iznosila je od 1,04 – 2,3 g dm⁻³ (Cerrone et al., 2010.). U radu Martineza et al. (2013.) korištena je čista kultura *Cupriavidus necator* za dobivanje PHA iz zakiseljenog OOMW-a. Spomenuti mikroorganizam je odabran jer može akumulirati 80 % PHA te posjeduje sposobnost razgradnje fenola. Nakon 50 sati trajanja procesa suha tvar mikrobnih stanica sadržavala je 50 % PHA. Proizvodnja PHB iz OOMW-a pomoću dvije fotosintetičke bakterije, cijanobakterije *Chroococcales* i PNSB *Rhodobacter* ispitana je u radu Padovania et al. (2016.). Uporabom cijanobakterije maksimalna koncentracija PHB-a iznosila je 317 mg dm⁻³, dok je uz PNSB osim biopoliestera (c_{PHB} = 215 mg dm⁻³) istovremeno proizvedeno i 1,295 cm³/dm³ kulture vodika.

Eksopolisaharidi (EPS) su ekstracelularni bakterijski polimeri izgrađeni prvenstveno od polisaharida (u manjoj mjeri od proteina, nukleinskih kiselina i lipida) koje proizvode specifični mikroorganizmi u uvjetima stresa. Osnovne funkcije ovih biopolimera su formiranje biofilмова i zaštita ćelija od okolišnog stresa i isušivanja. EPS-i su pseudoplastični, posjeduju izvanredna reološka svojstva, povećavaju viskoznosti otopine čak i pri malim koncentracijama polimera te posjeduju dobru stabilnost u otopini. S ekonomske točke gledišta najznačajniji predstavnik EPS-a je ksantana i pululan.

Lopez et al. (2001.) je rabila OOMW kao supstrat za proizvodnju ksantana. Ustanovila je da pri koncentraciji OOMW-a većoj od 60 % dolazi do inhibicije nastajanja ksantana zbog antimikrobnog djelovanja fenola. Razrjeđivanjem otpadne vode (30 – 40 %) maksimalno iskorištenje ksantana iznosilo je 4,4 g dm⁻³. Dodatkom dušika i/ili soli (NaCl) iskorištenje se znatno povećalo (7,7 g dm⁻³). U radu Crognale et al. (2006.) ispitana je djelotvornost gljivice *Botryosphaeria rhodina* DABAC-P82 za proizvodnju ksantana. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da porastom koncentracije KPK-a i šećera u OOMW-u značajno raste proizvodnja EPS-a te doseže 17,2 g dm⁻³. Ramos-Cormenzana et al. (1995.) je ispitao sintezu pululana pomoću *Aureobasidium pullulans*. Pri omjeru OOMW/voda 1:3 iskorištenje na pululanu iznosilo

je 8 g dm⁻³. Morillo et al. (2007.) rabio je 80 % OOMW-a kao supstrat za proizvodnju EPS-a pomoću *Paenibacillus jamilae*. Iskorištenje na EPS-u iznosilo je 5,1 g dm⁻³. Imunoafinitetna kromatografija s kolonom punjenom sefrozom 4B je pokazala da se EPS sastoji od dvije frakcije EPS_I (>2000 kDa) i EPS_{II} (500 kDa). GC-MS analiza potvrdila je da se radi o dva različita kisela heteropolisaharida koji sadrže glukozu, galaktozu i manozu kao glavne sastojke. Aguilera et al. (2008.) za proizvodnju EPS-a iz otpadne vode prerade maslina ispitala je djelotvornost 10 bakterijskih vrsta izoliranih iz komposta tretiranog s OOMW-om. DNK hibridizacijom ustanovljeno je da sve bakterijske vrste pripadaju *Paenibacillus jamilae*. Rabeći 80 %-tni OOMW iskorištenje na EPS-u, ovisno o vrsti mikroorganizma iznosilo je od 2,4 do 4,2 g dm⁻³. Uporabom nerazrijeđene otpadne vode iskorištenja su bila niža (0,9 - 1,8 g dm⁻³) zbog inhibirajućeg djelovanja fenola.

3.2.2. Proizvodnja bioplina

Ovisno o procesu koji se rabi za proizvodnju maslinovog ulja, utrošak energije po toni prerađenih maslina kreće se od 48 do 65 MJ. Međutim, OOMW je također izvor znatne količine energije. Bioplin dobiven anaerobnom razgradnjom 1 m³ otpadne vode sadrži 60 - 80 kWh energije, a sastoji se od 50 - 70 % CH₄, 30 - 50 % CO₂ te manjih količina nečistoća poput NH₃, H₂S, siloksana i halida (Bakhov et al., 2014.). Stoga tehnologije koje omogućavaju proizvodnju energije iz bioplina dobivenog iz otpadne vode predstavljaju značajan potencijal kako s energetskog tako i s ekološkog i ekonomskog stanovišta.

Anaerobna digestija kojom se organski spojevi razgrađuju djelovanjem različitih bakterija, predstavlja vrlo značajan postupak za proizvodnju bioplina iz OOMW-a. Teoretski, iz 1 m³ OOMW-a moguće je dobiti 37 m³ CH₄. Međutim, na učinkovitost procesa negativno utječe visoki KPK-a, BPK-a i kiselost vode, mali sadržaj dušika te prisutnost teško biorazgradivih organskih spojeva poput fenola, lipida i dugolančanih masnih kiselina koji u većini slučajeva inhibiraju bakterije aktivnog mulja odgovorne za proces biorazgradnje (Azaizeh i Jadoun, 2010.). Kako bi se nadišli ovi problemi i povećala proizvodnja bioplina predloženi su različiti procesi predobrade otpadne vode. Primjerice, ti procesi uključuju razrjeđivanje otpadne vode (Blika et al., 2009.), toplinski postupak za razgradnju organskih sastojaka (Pontoni et al., 2015.), uklanjanje fenola pomoću pješčanog filtra ili aktivnog ugljena (Otles i Selek, 2012.), elektro-Fentanovu metodu (Amor et al., 2015.), pretretman ultrazvukom (Oz i Uzun, 2015.), primjenu koagulacije/flokulacije (Ginos et al., 2006.), uklanjanje fenolnih spojeva pomoću enzima (Ntougias et al., 2015.) te njihovu mikrobnu razgradnju pomoću gljivica (Salman et al., 2014.) ili alga (Ismail et al., 2013.). Premda ovi procesi mogu biti djelotvorni, njihova uporaba ima i nekoliko nedostataka kao što su primjerice: složenost postupka, ekstra troškovi, manja proizvodnja metana (zbog smanjenja KPK-a, što je slučaj kod razrjeđivanja

vode) te nastajanje toksičnijih međuprodukata nego što su polazni fenolni spojevi.

Kodigestija OOMW-a s nekim drugim biološki razgradivim otpadom može u znatnoj mjeri riješiti spomenute probleme. Tako je u radu Azaizeha i Jadouna (2010.) za proizvodnju bioplina korištena anaerobna kodigestija OOMW-a i svinjske gnojevke (SG). Reakcija je provedena u protustrujnom reaktoru sa slojem mulja (UASB – eng. *Up Flow Anaerobic Sludge Blanket*) uz dodatak inokuluma. Najveće smanjenje KPK-a (85 - 95 %) i najveća proizvodnja bioplina (0,55 dm³ po g KPK) dobivena je pri sastavu smjese 33 % OOMW-a i 67 % SG-a. Dva slijedno povezana protočna kotlasta reaktora (CSTR – eng. *Continuous Stirred Tank Reactor*) korištena su za anaerobnu kodigestiju OOMW-a i kravlje gnojevke (KG-a) kako bi se odvojeno moglo kontrolirati procese acidogeneze i metanogeneze. Reakcija je provedena pri mezofilnim uvjetima (35 °C), a hidrouličko vrijeme zadržavanja (HRT – eng. *Hydraulic Retention Times*) iznosilo je 19 dana. Ulazna struja u digestor sastojala se od 20 % OOMW-a i 80 % KG-a. Srednja vrijednost uklonjenog otopljenog i ukupnog KPK-a iznosila je 63,2, odnosno 50 %. Brzina proizvodnje metana u stacionarnom stanju iznosila je 0,91 dm³ CH₄/dm³ reaktor/d, odnosno 250,9 dm³ metana po kg KPK u ulaznoj struji (Dareioti et al., 2010.). Atanasoulia et al. (2012.) također je rabila dva slijedno povezana CSTR za kodigestiju OOMW-a i aktivnog mulja (suvišak aktivnog mulja dobiven postupkom aerobne obrade otpadne vode). Brzina proizvodnje bioplina pri stacionarnim uvjetima i HRT 12,3; 14; 16,4 i 19,7 dana iznosila je 0,73; 0,63; 0,56 i 0,46 dm³ bioplin/dm³ reaktor/d, dok je srednja vrijednost uklonjenog KPK-a bila između 64 i 72 %. U radu Kougiasa et al. (2015.) se navodi da je optimalni sastav za kodigestiju OOMW-a i svinjske gnojevke 0,4:0,6. Pri tom omjeru nastaje 277 cm³ CH₄ po g KPK-a, što je 79 % od teoretskog iskorištenja. Međutim, daljnjim porastom koncentracije OOMW-a dolazi do akumulacije dugolančanih masnih kiselina i inhibicije proizvodnje metana. Anaerobnom kodigestijom OOMW-a s ostatcima iz proizvodnje vina (OPV) dobiveno je 23 - 36 % više metana u usporedbi s digestijom pojedinačnog otpadnog materijala. Pri omjeru OOMW : OPV = 1 : 1 i mezofilnim uvjetima iskorištenje na metanu iznosilo je 214 dm³ CH₄ po kg dodanog KPK-a, dok je pri termofilnim uvjetima postignuto povećanje od 28,9 % (Fountoulakis et al., 2008.).

3.2.3. Proizvodnja biovodka

Biovodak se iz otpadne vode prerade maslina može dobiti na tri načina: fotolitičkom razgradnjom organskih spojeva pomoću svjetlosne energije i fotosintetskih bakterija (fotofermentacija), fermentativnom proizvodnjom pomoću anaerobnih ili fakultativno anaerobnih bakterija (tamna fermentacija) te kombinacijom tamne i fotofermentacije.

Tamna fermentacija je kompleksni proces koji se odvija putem niza biokemijskih reakcija. Fermentativne bakterije kao što su primjerice *Clostridium beijerinckii*,

Clostridium paraputrificum, *Ruminococcus albus* ili fakultativne poput *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli* i *Citrobacter intermedius* hidroliziraju i fermentiraju ugljikohidrate, proteine i lipide u hlapljive masne kiseline koje se potom dodatno hidroliziraju na acetat, ugljični dioksid i vodik. Fotofermentacija je fotolitička razgradnja organskih spojeva pomoću svjetlosne energije i fotosintetskih bakterija. Ljubičaste (PNS) bakterije, uključujući *Rhodobacter* sp. pri anaerobnim i anoksnim uvjetim konvertiraju organske kiseline do H_2 i CO_2 . Kombinacija tamne i fotofermentacije pokazala se kao optimalna metoda za proizvodnju vodika. Pri tom se organske kiseline proizvedene tamnom fermentacijom iz otpadnog materijala koriste kao substrat u procesu fotofermentacije (Chandrasekhr et al., 2015.).

Utjecaj periodičkog unosa hrane u CSTR reaktor na proizvodnju vodika tamnom fermentacijom OOMW-a uz miješanu kulturu acidogenih bakterija pri mezofilnim uvjetima (35 °C) istražio je Papadopoulo et al. (2009.). Zaključili su da iskorištenje na vodik u raste s porastom trajanja između dva periodička ciklusa unosa hrane. Tako je pri 3 unosa hrane na dan iskorištenje na vodik bilo dvostruko veće (0,62 mol H_2 /mol_{konzumiranog šećera}) od iskorištenja na vodik pri 6 unosa hrane na dan (0,28 mol H_2 /mol_{konzumiranog šećera}). Razliku u iskorištenju objasnili su utjecajem unosa hrane na raspodjelu koncentracije različitih metaboličkih produkata razgradnje šećera, a time i na proizvodnju vodika. Batista et al. (2016.) je rabio smjesu OOMW-a i komine maslina za proizvodnju vodika i bioetanol anaerobnom fermentacijom pomoću kvasca *Saccharomyces cerevisiae*. Ispitao je predobradu smjese ultrazvukom i dodatkom $CaCO_3$ te zaključio da oba pretretmana pozitivno utječu na iskorištenje etanola i vodika. Uporabom ultrazvuka dolazi do hidrolize lignina i celuloze, čime se povećava sadržaj topivih šećera, a dodatnom $CaCO_3$ uklanjaju se polifenoli koji inhibiraju proces. U radu Eroğlu et al. (2004.) ispitan je utjecaj razrjeđenja OOMW-a (1 - 20 %) na proizvodnju vodika fotofermentacijom. Maksimalna količina od 13,91 dm³_{H₂}/dm³_{OOMW} dobivena je pri 2 %-tnom razrjeđenju otpadne vode. Tijekom procesa došlo je do smanjenja KPK-a (s 1100 mg dm⁻³ na 720 mg dm⁻³), BPK₅ (s 475 mg dm⁻³ na 200 mg dm⁻³) i količine fenola (s 2,32 mg dm⁻³ na 0,93 mg dm⁻³), te proizvodnje vrijednih spojeva poput karotenoida (40 mg dm⁻³_{OOMW}) i polihidroksibutirata (60 mg dm³_{OOMW}). Isti autori (Eroğlu et al., 2008.) istražili su utjecaj pretretmana otpadne vode glinom na proizvodnju vodika anaerobnom fotofermentacijom OOMW-a pomoću fotosintetske bakterije *Rhodobacter sphaeroides*. Iskorištenje na vodik proizvedenom iz neobrađene otpadne vode bilo je dvostruko manje (16 dm³_{H₂}/dm³_{OOMW}) od iskorištenja dobivenog rabeći obrađenu otpadnu vodu (31,5 dm³_{H₂}/dm³_{OOMW}). Carlozzi et al. (2015.) za uklanjanje fenola iz OOMW-a rabio je tri serijski povezana adsorbera ispunjena AC-om, zeolitom i Azollom. Djelotvornost uklanjanja iznosila je ≥96 %, a

dobiveni efluent korišten je za proizvodnju vodika pomoću fotosintetske bakterije *Rhodospseudomonas palustris*. Pri 50 %-tnom razrjeđenju efluenta vodom iskorištenje na H_2 bilo je najveće i iznosilo je 12,7 cm³_{H₂}/dm³_{kulture}/h, pri 25 %-tnom 7,4 cm³_{H₂}/dm³_{kulture}/h, dok je bez razrjeđenja bilo najmanje i iznosilo je 3,4 cm³_{H₂}/dm³_{kulture}/h. Posljednji rezultat ukazuje na činjenicu da neobrađena otpadna voda prerade maslina sadrži nepoznate organske spojeve koji inhibiraju proizvodnju vodika. Eroğlu et al. (2006.) istražila je dvostupanjski proces proizvodnje vodika iz OOMW-a. Prvi stupanj procesa uključivao je tamnu fermentaciju, a drugi fotofermentaciju s *Rhodobacter sphaeroides*. Najveće iskorištenje na vodik (29 dm³_{H₂}/dm³_{OOMW}) postignuto je fotofermentacijom 50 %-tnog efluenta dobivenog tamnom fermentacijom s aktivnim muljem. Obradom otpadne vode glinom, nakon čega je uslijedila fotofermentacija, dobiveno je još veće iskorištenje na vodik (35 dm³_{H₂}/dm³_{OOMW}) te najveća konverzija KPK-a (52 %).

3.2.4. Proizvodnja bioetanol

Visoki sadržaj organskih tvari u čvrstom ili kapljevatom otpadu prerade maslina čini ovaj otpad alternativnim izvorima za proizvodnju bioetanol. Prvi stupanj u proizvodnji etanola sastoji se od enzimske hidrolize kompleksnih ugljikohidrata na jednostavne šećere. U sljedećem stupnju jednostavni šećeri fermentiraju u etanol pomoću radnog mikroorganizma, gljiva ili bakterija.

Uradu Aslia i Qatibia (2009.) lignocelulozne komponente komine obrađene su s razrijeđenom H_2SO_4 pri 160 °C, nakon čega je uslijedila precipitacija i filtracija kako bi se uklonili inhibitori fermentacije. Dobiveni hidrolizat sadržavao je 18,1 g dm⁻³ topivih šećera čijom je fermentacijom s genetički izmijenjenom *Escherichia coli* FBR5 proizvedeno 0,45 g etanola po g šećera. Massadeh i Modallal (2008.) ispitali su sposobnost gljive *Pleurotus sajor-caju* da pri različitim procesnim uvjetima degradira fenole prisutne u OOMW-u. U slučaju razrijeđene termički obrađene vode degradacija fenola iznosila je 68 %, uporabom razrijeđene vode 50 %, kada je termički obrađena voda tretirana s H_2O_2 53 %, a za termički obrađenu nerazrijeđenu otpadnu vodu 58 %. Maksimalna koncentracija proizvedenog etanola iznosila je 14,2 g dm⁻³, a dobivena je nakon 48 satne fermentacije (*Saccharomyces cerevisiae* L-60) termički obrađene razrijeđene otpadne vode. Battista et al. (2016.) je istražio mogućnost proizvodnje etanola anaerobnom fermentacijom smjese OOMW-a i sirove komine maslina pomoću *Saccharomyces cerevisiae*. Prije fermentacije smjesa je obrađena na tri različita načina (s dodatkom NaOH, ultrazvukom te dodatkom $CaCO_3$) kako bi se povećala koncentracija glukoze, a smanjio sadržaj polifenola koji inhibiraju rast kvasca. Najbolji rezultati dobiveni su predobradom smjese pomoću 3 M NaOH. Osim što je dodatak lužine smanjio sadržaj polifenola, pozitivno je utjecao i na hidrolizu celuloze u glukozu, što je rezultiralo porastom koncentracije etanola s 2,5 g dm⁻³ (kad nije korištena predobrada) do gotovo 10,0

g dm⁻³. Mogućnost anaerobnih mikroorganizama da fermentacijom prethodno obrađene OOMW-e proizvedu aceton-butanol-etanol (ABE) istražili su Massadeh i Khalid (2014.). Našli su da predobrada OOMW-a enzimom celulaza rezultira porastom koncentracije ABE s 5,4 g dm⁻³ na 8,8 g dm⁻³, nakon fermentacije u trajanju od 72 sata. Uporabom razrijeđene otpadne vode (50 %) koncentracija otapala je gotovo dvostruko porasla i iznosila je 15,3 g dm⁻³. Također su našli da anaerobni mikroorganizmi mogu kao supstrat rabiti OOMW bez prethodnog dodatka nutrienata. Sarris et al. (2014.) istražio je mogućnost pivskog kvasca *Saccharomyces cerevisiae* MAK-1 da pri aeriranim i neaeriranim uvjetima konvertira smjesu OOMW-a i melase u bioetanol i biomasu. Pri aeriranim uvjetima nije zamijećena razlika u proizvodnji bioetanola i biomase kada je supstrat bio melasa, odnosno smjesa melase i OOMW-a. Proizvodnja etanola iznosila je 34,3 g dm⁻³, a biomase 7,3 g dm⁻³. Uspoređujući rezultate dobivene pri aeriranim, odnosno neaeriranim uvjetima, zamjećen je lagani porast proizvodnje biomase i bioetanola pri neaeriranim uvjetima. Također je postignuto 60 %-tno obezbojenje i 25 %-tno uklanjanje fenolnih spojeva iz otpadne vode.

3.2.5. Proizvodnja enzima

U posljednjih desetak godina mnogi istraživači rabili su OOMW kao supstrat za rast mikroorganizama, čime je u znatnoj mjeri smanjen KPK-a vode uz istovremenu proizvodnju enzima poput lipaze, lakaze, tanaze i mnogih drugih koji su našli primjenu u zaštiti okoliša, analitici, posebice u dijagnostici te u prehrambenoj i ostalim industrijama.

D'Annibale je sa suradnicima (2006.) istražio lipolitične gljive poput *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Candida cylindracea*, *Geotrichum candidum*, *Penicillium citrinum*, *Rhizopus arrhizus* i *Rhizopus oryzae* za proizvodnju ekstracelularne lipaze iz razrijeđene otpadne vode prerade maslina. Najveća volumna aktivnost 9,23 U cm⁻³ dobivena je uporabom *C. cylindracea* kada je podlozi (OOMW-u) dodano 2,4 g dm⁻³ NH₄Cl i 3,0 g dm⁻³ maslinovog ulja. U radu Araujoa et al. (2005.) ispitane su gljive *Yarrowia lipolytica* W29 i *Yarrowia lipolytica* IMUFRJ za obradu OOMW-a uz istovremenu proizvodnju lipaze. Zamijetili su da obje gljive uspješno smanjuju ulazni KPK-a OOMW-a za 80 % i ukupne fenole za 70 %. Međutim, *Yarrowia lipolytica* W29 pokazala se uspješnijom za proizvodnju ekstracelularne lipaze. Također je nađeno da dodatkom 6 g dm⁻³ (NH₄)₂SO₄ ili 1 g dm⁻³ polisorbata (TWEEN 80), produktivnost raste s 0, 60 U dm⁻³ h⁻¹ na 1,08 U dm⁻³ h⁻¹ (uz dodatak (NH₄)₂SO₄), odnosno 1,13 U dm⁻³ h⁻¹ (uz dodatak TWEENa). Gonçalves et al. (2009.) istražila je mogućnost rasta lipolitičkih gljiva *Candida rugosa*, *Candida cylindracea* i *Yarrowia lipolytica* na OOMW-u, te proizvodnje lipaze i smanjenja toksičnosti otpadne vode čiji je KPK-a iznosio od 100 do 200 g dm⁻³. Našla je da sve tri gljive uspješno rastu na nerazrijeđenoj otpadnoj vodi kojoj je dodan ekstrakt kvasca i amonijev klorid. Međutim, za proizvodnju lipaze

koja je iznosila 3511 U dm⁻³ te smanjenja KPK-a (70,2 %) i fenolnih spojeva (27 %) *C. cylindracea* se pokazala kao najbolji soj. Ertuğrul et al. (2007.) iskoristio je OOMW za rast bakterija koje su sposobne proizvesti lipazu. Našli su da uporaba lipolitičke bakterije *Bacillus* sp. precijepljene na podlogu koja se sastoji od 20 % sirutke i 1 % trioleina pri pH = 6 i 30 °C nakon 64 sata fermentacije rezultira aktivnošću ekstracelularne i intracelularne lipaze 15, odnosno 168 U cm⁻³. Da je OOMW pogodan supstrat za rast gljive *Aspergillus ibericus* i proizvodnju lipaze (2927 ± 54 U dm⁻³) pokazano je u radu Abrunhosa et al. (2013.). Uvećanjem procesa i provedbom fermentacije u bioreaktoru volumena 2 dm³, *A. ibericus* je proizvela 8319 ± 33 U dm⁻³ lipaze, a maksimalno smanjenje KPK-a i obojenja iznosilo je 57 odnosno 24 %.

Mann et al. (2015.) rabila je gljivu bijelog truljenja *Cerrena consors* za proizvodnju lakaze iz nesteriliziranog OOMW-a. Ustanovila je, da je maksimalna proizvodnja lakaze za vrijeme idiofaze (stacionarna faza rasta) te da nakon 33 dana volumna aktivnost lakaze iznosi 643 U dm⁻³, a proizvodnja biomase 17 g dm⁻³. Dodatkom bakra (0,75 mM CuSO₄) za 14 dana aktivnost lakaze se povećala 6 puta. Chakroun et al. (2009.) ispitao je utjecaj razrijeđenja sterilne otpadne vode prerade maslina na rast gljive *Trametes troglia* i proizvodnju lakaze pri 30°C. Maksimalna proizvodnja biomase (19,93 g dm⁻³) postignuta je nakon 10 dana, a lakaze (600 U dm⁻³) nakon 12 dana uporabom vodovodnom vodom razrijeđene OOMW (40 %). Hanafi et al. (2013.) za biodegradaciju toksičnih spojeva prisutnih u OOMW-u i proizvodnju enzima tanaze rabila je gljivu *Aspergillus niger* van Tieghem izoliranu iz uređaja za preradu maslina. Najveće smanjenje KPK-a, (63 %), fenola (56 %), fitotoksičnosti (39 %) i boje (25 %) postignuto je nakon 7 dana inkubacije gljive na OOMW-u, čiji je početni KPK-a bio 28,5 g dm⁻³. Maksimalna volumna aktivnost tanaze iznosila je 0,867 U cm⁻³, a postignuta je trećeg dana od početka inkubacije. *Aspergillus niger* HA37 izoliran iz OOMW-a te inkubiran na sintetski medij koji je sadržavao različite koncentracije taninske kiseline također je korišten za proizvodnju tanaze. Nađeno je da s porastom taninske kiseline u mediju od 0,2 do 1 % raste volumna aktivnost enzima od 0,6 do 1,5 U cm⁻³. Aktivnost tanaze na razrijeđenom OOMW-u (25 %) kao supstratu iznosila je od 0,37 do 0,65 U cm⁻³. Također je postignuto 70 %-tno uklanjanje fenola iz otpadne vode (Aissam et al., 2005.). Salgado et al. (2016.) koristio je tri gljive *Aspergillus ibericus*, *Aspergillus uvarum* i *Aspergillus niger* za bioremedijaciju i proizvodnju enzima iz razrijeđene OOMW, razrijeđene OOMW uz dodatak suplementa (3 g dm⁻³ NaNO₃; 1 g dm⁻³ K₂HPO₄; 0,5 g dm⁻³ KCl; 0,5 g dm⁻³ MgSO₄·x7H₂O; 0,5 g dm⁻³ CaCl₂·x2H₂O; 1 cm³ dm⁻³ otopine metala (10 g dm⁻³ ZnSO₄·x7H₂O; CuSO₄·x5H₂O, FeSO₄·x7H₂O)) i smjese otpadne vode iz proizvodnje maslina i vina u omjeru 1:1. Najveće uklanjanje fenolnih spojeva, KPK-a i boje dobiveno je bioremedijacijom smjese otpadnih voda s *A. uvarum*. Za

vrijeme bioremedijacije došlo je i do proizvodnje enzima lipaze ($1253,7 \pm 161,2 \text{ U dm}^{-3}$) i proteaze ($3700 \pm 124,3 \text{ U dm}^{-3}$).

3.2.6. Proizvodnja gnojiva

Zbog svoje fitotoksičnosti, otpadne vode prerade maslina ne smiju se nekontrolirano rabiti za navodnjavanje zemljišta, jer mogu imati poguban utjecaj na rast poljoprivrednih kultura i mikrobiološku aktivnost tla. Međutim, odgovarajućom obradom, OOMW se može konvertirati u visokovrijedno gnojivo i kondicioner tla, budući sadrži veliku količinu organskih tvari i vrijednih nutrijenata, posebice kalija, a ne sadrži ksenobiotike i teške metale. Aerobne N_2 -fiksirajuće bakterije poput *Azotobacter*, *Azospirillum* i *Beijerinia*, anaerobne *Clostridium pasteurianum* te fakultativno anaerobne *Klebsiella* mogu kao izvor ugljika za sintezu različitih dušikovih organskih spojeva korisnih u poljoprivrednoj proizvodnji rabiti fenole, šećere, organske kiseline i druge sastojke prisutne u OOMW-u.

Gonzales et al. (2005.) pokazao je da *Azotobacter vinelandii* i *Azotobacter chroococcum* tijekom 72 satnog rasta na kemijski definiranoj podlozi (2 mmol dm^{-3} različitih fenolnih spojeva) mogu proizvesti različite fitohormone, vitamine i amino kiseline. Piperidu et al. (2000.) rabila je *Azotobacter vinelandii* za proizvodnju tekućeg biognojiva i kondicionera tla iz OOMW-a. Rast bakterija na otpadnoj vodi tijekom 3 i 5 dana rezultiralo je smanjenjem svih fitotoksičnih spojeva za 90, odnosno 96 %. Dobiveno biognojivo koristili su za gnojenje nasada maslina i narandža. Omer (2012.) je proveo aerobnu bioobradu OOMW-a s *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas putida* i *Pseudomonas fluorescens* kako bi uklonio fenolne spojeve iz otpadne vode. Rabeći smjesu bakterija, maksimalna konverzija fenola nakon 25 dana rasta bakterija na razrijeđenoj otpadnoj vodi (50 i 30 %) iznosila je 71,9, odnosno 71,4 %. Na kraju procesa fermentacije došlo je do porasta broja bakterijskih stanica ($10^{10} \text{ CFU cm}^{-3}$), ukupnog dušika s 0,74 na 1,1 g dm^{-3} , pH OOMW-a s 4,6 na 6,1 te indeksa klijavosti sjemena rajčice za 83,3 %, što ukazuje na mogućnost uporabe obrađene otpadne vode prerade maslina kao biognojiva. El Shimi i Moustafa (2016.) istražili su mogućnost rasta pojedinačne cijanobakterije i smjese tri cijanobakterije (*Nostoc muscorum*, *Anabaena oryzae*, *Spirulina platensis*) na razrijeđenoj (50 i 75 %) i nerazrijeđenoj otpadnoj vodi prerade maslina. Najbolji rezultati kako za sve parametre rasta tako i za degradaciju fenolnih spojeva, postignuti su uporabom smjese bakterija koje su rasle na 50 %-tnom OOMW-u. Proizvodnja biomase mikroalgi iznosila je $300 \text{ g}_{\text{suhih algi}} \text{ dm}^{-3}$, a dobivene su mikroalge kao izvori lipida korištene za proizvodnju FAME biodizela. Nakon ekstrakcije ulja preostala algalna biomasa korištena je kao čvrsto biognojivo ili stočna hrana.

Kompostiranje je jedan od značajnijih procesa za recikliranje i transformiranje OOMW-a u visokovrijedno organsko gnojivo. Za tijek kompostiranja važan je odnos

ugljika i dušika, aeracija, vlaga, kiselost i temperatura, čime se omogućava rast i aktivnost mikrobne populacije. Mikroorganizmi kao što su: bakterije, gljive, protozoe i aktinomicete su u najvećoj mjeri odgovorne za razgradnju organskog otpada u kompost koji sadrži humus i druge hranjive tvari (Roig et al., 2006.).

Kompostiranje OOMW-a sa žitnom slamom istražili su Tomati (1995.) i Galli (1997.) sa svojim suradnicima. Zapazili su da za vrijeme kompostiranja dolazi do potpune eliminacije fitotoksičnosti, značajne degradacije organskih tvari i evaporacije vode te porasta mikrobog rasta i biološke aktivnosti tijekom termofilne faze (40 - 60 °C). Konačni produkt je sadržavao visku koncentraciju makronutrienata (N, Mg, K, Ca, P) i visoki stupanj humifikacije organske tvari. Paredes et al. (1996.) također je izučavao mineralizaciju i humifikaciju organskih tvari te biološku N_2 -fiksaciju tijekom kompostiranja OOMW-a s kukuruznom slamom i ostatcima pamuka. Dobili su kompost s visokim stupnjem humifikacije organskih tvari i bez fitotoksičnog djelovanja. Hachicha et al. (2009.) istražila je promjene u koncentraciji fenolnih spojeva i biotoksičnosti oksidiranih supstanci do kojih dolazi tijekom kompostiranja OOMW-a s komuška sezam. Našli su da se nakon 7 mjeseci kompostiranja količina ukupne organske tvari smanjila za 52,72 %, dok je razgradnja u vodi topivih fenola iznosila 72 %. Fitotoksični učinak OOMW-a procijenjen preko indeksa klijanja nakon 210 dana iznosio je 80 %. Na osnovi dobivenih rezultata su zaključili da je kompost pripremljen iz OOMW-a i komuška sezama stabilan te da je sa starenjem komposta postignuta značajna detoksifikacija. Rigane i Medhioub (2011.) usporedili su kompostiranje komine maslina, pilećeg gnoja i otpadne vode konditorske industrije uz i bez prisutnosti OOMW-a. Dodatkom otpadne vode prerade maslina dobiven je kompost koji je sadržavao veću koncentraciju organskih tvari te je u znatnoj mjeri popravio strukturu zemljišta, a prinos rajčica iznosio je 47 t ha^{-1} . Utjecaj OOMW-a na kvalitetu komposta proizvedenog uz dodatak otpada bogatog celuloznom materijalom izučili su Zenjari et al. (2006.). Dobiveni su rezultati pokazali da je tijekom faze stabilizacije postignuto 25 %-tno smanjenje ukupne organske tvari, dok je na kraju procesa smanjenje iznosilo 52 %. Biološka toksičnost vodenog ekstrakta određena je pomoću svjetleće bakterije *Photobacterium phosphoreum*. Toksičnost je nestala nakon dva mjeseca od početka kompostiranja, što se koreliralo s fizikalno-kemijskim i toksičnim parametrima. Dobiveni kompost je imao dobre agrikulturne značajke te se mogao rabiti kao visokovrijedno organsko gnojivo. Toscano et al. (2013.) su kompostirali ostatke dobivene nakon dvofaznog (polučvrsta komina) i trofaznog (komina + OOMW) procesa prerade maslina s isitnjenim granjem i lišćem maslina te žitnom slamom. Ispitali su kemijske, fizičke i mikrobiološke značajke dobivenog komposta te su procijenili njegove agronomske performanse. Našli su da oba komposta imaju gotovo isti kemijski sastav i

mikrobne značajke, a njihovom primjenom kao gnojiva porastao je prinos maslina za 9 %, a time i količina ulja sa 166,4 na 179,9 kg ha⁻¹.

4. ZAKLJUČCI

Kompleksnost sastava te dokazana toksičnost otpadnih voda koje nastaju u procesu proizvodnje maslinovog ulja predstavljaju veliku opasnost za sve sastavnice okoliša, posebice za akvatične ekosustave. Zbrinjavanje takvih voda vrlo je specifično i složeno te redovito zahtijeva kombinaciju različitih postupaka obrade, što ima za posljedicu značajan financijski trošak. Međutim, OOMW sadrži različite spojeve koji se uporabom odgovarajućih tehnologija mogu konvertirati u visokovrijedne produkte.

Postoje dva glavna pristupa u valorizaciji otpadne vode prerade maslina kojima se promoviraju principi održivog razvoja. Prvi pristup se sastoji u izdvajanju iz OOMW-a biološki aktivnih komponenti poput polifenola (tirozol, hidroksitirozol, oleuropein, demetileuropein, verbaskozid i ligstrozid) koji su od različitih nadležnih tijela poput EFSA-e (European Food Safety Authority) prepoznati kao visokovrijedni spojevi, a mogu se rabiti u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Drugi pristup je biokonverzija OOMW-a u polazne tvari za proizvodnju energije (bioplin, etanol, vodik), biopolimera

(ksantan, pululan, poli-β-hidroksibutirat), enzima (lipaza, tanaza, lakaza), gnojiva (kompost, biognojivo) i drugih spojeva koji mogu naći svoju primjenu u poljoprivredi i drugim industrijskim granama.

Premda su predložena mnoga rješenja za valorizaciju OOMW-a, postoji nekoliko ograničenja za komercijalnu primjenu odabrane metode. To su sezonalnost proizvodnje maslinovog ulja, raštrkanost uljara, velika raznolikost u sastavu i količini vode koju treba obraditi, potreba za pažljivom pohranom vode, što iziskuje dostupnost zemljišta za izgradnju spremnika, troškovi da se provede odabrana metoda te lokalni zakoni. Nadalje, treba riješiti i neke ključne probleme koji su primjerice vezani uz nestabilnost mikroorganizama, razvoj djelotvornijih „zelenih“ procesa ekstrakcije, novih procesa predobrade OOMW-a kako ne bi bila toksična za mikroorganizme (jer razrijeđenje kao predobrada stvara velike količine vode koju treba obraditi) te povećanje iskorištenja na željenom produktu. Iz svega iznesenog može se zaključiti da je valorizacija OOMW-a kompleksni problem koji još nije adekvatno riješen uglavnom iz socioekonomskih i u manjoj mjeri tehnoloških i znanstvenih razloga. Međutim, istraživanja treba nastaviti i poticati, jer do sada dobiveni rezultati ukazuju na znatan doprinos kvaliteti upravljanja otpadom iz agro-prehrambenog sektora te velik potencijal za razvoj mnogih industrija. ■

LITERATURA

- Abrunhosa L.; Oliveira F.; Dantas D.; Gonçalves C.; Belo I. (2013.): Lipase production by *Aspergillus ibericus* using olive mill wastewater. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36, 285-291.
- Achak M.; Hafidi A.; Ouazzani N.; Mandi L. (2008.): Low cost biosorbent "Banana Peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 117-125.
- Achak M.; Hafidi A.; Mandi L.; Ouazzani N. (2014.): Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption onto wheat bran. *Desalination and Water Treatment*, 52, 2875-2885.
- Achinas S. (2014.): Material flow analysis (MFA) for waste management in olive oil industries sector in South Europe. *Journal of Sustainable Development Studies*, 5, 29-39.
- Aguilera M.; Quesada M.T.; del Aguila V.G.; Morillo J.A.; Rivadeneyra M.A.; Ramos-Cormenzana A.; Monteoliva-Sanchez M. (2008.) Characterisation of *Paenibacillus jamilae* strains that produce exopolysaccharide during growth on and detoxification of olive mill wastewaters. *Bioresource Technology*, 99, 5640-5644.
- Aissam, H., Errachidi, F., Penninck, F., Merzouki, M and Benlemlih, M. (2005). Production of tannase by *Aspergillus niger* HA37 growing on tannic acid and olive mill waste waters. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21, 609-614.
- Allouche N.; Fki I.; Sayadi S. (2004.): Toward a high yield recovery of antioxidants and purified hydroxytyrosol from olive mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 267-273.
- Aliakbarian B.; Casazza A.A.; Perego P. (2015): Adsorption of phenolics from olive mill wastewater onto activated carbon. *Food Technology and Biotechnology*, 53, 207-214.
- Amor C.; Lucas M.S.; Garcia J.; Dominguez J.R.; De Heredia J.B.; Peres J.A. (2015.): Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *Journal of Environmental Science and Health, A*, 50, 161-168.
- Araujo C.; Aguedo M.; Gomes N.; Teixeira J.A.; Belo I., Valorization of olive mill wastewater by the yeast *Yarrowia lipolytica*. Proceedings of the 9th International Chemical Engineering Conference (CHEMPOR 9), Coimbra, Portugal, 2005, pp.1-6.
- Athanasoulia E.; Melidis P.; Aivasidis A. (2012.): Anaerobic waste activated sludge co-digestion with olive mill wastewater. *Water Science and Technology*, 65, 2251-2257.
- Azaiz H.; Jadoun J. (2010.): Co-digestion of olive mill wastewater and swine manure using up-flow anaerobic

- sludge blanket reactor for biogas production. *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 314–321.
- Azabou S.; Najjar W.; Bouaziz M.; Ghorbel A.; Sayadi S. (2010.): A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 62–69.
- Awad A.; Salman H.; Hung Y-T. **Olive oil waste treatment**, in *Waste Treatment in the Food Processing Industry*, Eds. Wang L.K., Hung Y-T, Lo H.H., Yapijakis C., CRC Press, 2008. pp.119–192.
- Aytar P.; Gedikli S.; Sam M.; Farizoğlu B.; Çabuk A. (2013.): Sequential treatment of olive oil mill wastewater with adsorption and biological and photo-Fenton oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 3060–3067.
- Bakhov Z.K.; Korazbekova K.U.; Lakhanova K.M. (2014.): The kinetics of methane production from co-digestion of cattle manure. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 17, 1023–1029
- Battista F.; Mancini G.; Ruggeri B.; Fino D. (2016.): Selection of the best pretreatment for hydrogen and bioethanol production from olive oil waste products. *Renewable Energy*, 88, 401–407.
- Belaid C.; Khadraoui M.; Mseddi S.; Kallel M.; Elleuch B.; Fauvarque J. F. (2013.): Electrochemical treatment of olive mill wastewater treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools. *Journal of Environmental Science (China)*, 25, 220–230.
- Belaj A.; Leon L.; Satovic Z.; De la Rosa R. (2011.): Variability of wild olive (*Olea europea* subsp. *europea* var. *sylvestris*) analyzed by agro/morphological traits and SSR markers. *Scientia Horticulturae*, 129, 561–569.
- Bertin L.; Ferri F.; Scoma A.; Marchetti L.; Fava F. (2011.): Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1287–1293.
- Blika, P.S.; Stamatelatu K.; Kornaros M.; Lyberatos G. (2009.): Anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Global NEST Journal*, 11, 364–372.
- Bouaziz M.; Hammami H.; Bouallagui Z.; Jemai H.; Sayadi S. (2009): Production of antioxidants from olive processing by-products. *Electron Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 7, 3231–3236.
- Bouknana D.; Hammoutia B.; Salghid R.; Jodehe S.; Zarrouka A.; Warade I.; Aounitia A.; Sbaab M. (2014.): Physicochemical characterization of olive oil mill wastewaters in the eastern region of Morocco. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 1039–1058.
- Bulotta S.; Celano M.; Lepore S.M.; Montalcini T.; Pujia A.; Russo D. (2014.): Beneficial effects of the olive oil phenolic components oleuropein and hydroxytyrosol: focus on protection against cardiovascular and metabolic diseases. *Journal of Translational Medicine*, 12, 219–225.
- Carlozzi P.; Padovani G.; Cinelli P.; Lazzeri A. (2015.): An innovative device to convert olive mill wastewater into a suitable effluent for feeding purple non-sulphur photosynthetic bacteria. *Resources* 4, 621–636.
- Carofiglio V.E.; Romano R.; Servili M.; Goffredo A.; Alifano P.; Veneziani G.; Demitri C.; Centrone D.; Stufano P. (2015.): Complete valorization of olive mill wastewater through an integrated process for poly-3-hydroxybutyrate production. *Journal of Life Sciences*, 9, 481–493.
- Cerrone F.; del Mar Sánchez-Peinado M.; Juárez-Jimenez B.; González-López J.; Pozo C. (2010.): Biological treatment of two-phase olive mill wastewater (TPOMW, alpeorujo): Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production by *Azotobacter* strains. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 20, 594–601.
- Chaari L.; Elloumi N.; Mseddi S.; Gargouri K.; Rouina B.B.; Mechichi T.; Kallel M. (2015.): Changes in soil macronutrients after a long-term application of olive mill wastewater. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 4, 1–13.
- Chakroun H.; Sayadi S.; Mechichi T.; Dhoubi A. (2009.): High level of laccases production by *Trametes trogii* culture on olive mill wastewater-based media, application in textile dye decolorization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1527–1532
- Chandrasekhar K.; Lee Y.-L.; Lee D.-W. (2015.): Biohydrogen production: Strategies to improve process efficiency through microbial routes. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 8266–8293.
- Coskun T.; Debik E.; Manav Demir N. (2010.): Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259, 65–70.
- Crognale S.; D'Annibale A.; Federici F.; Fenice M.; Quarantino D.; Petruccioli M. (2006.): Olive oil mill wastewater valorisation by fungi. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1547–1555.
- D'Annibale A.; Sermanni G.G.; Federici F.; Petruccioli M. (2006.): Olive-mill wastewaters: a promising substrate for microbial lipase production. *Bioresource Technology*, 97, 1828–1833.
- Dareioti M.A.; Dokianakis S.N.; Stamatelatu K.; Zafiri C.; Kornaros M. (2010.): Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. *Waste Management*, 30, 1841–1848.
- Deeb A.A.; Fayyad M.K.; Alawi M.A. (2012.): Separation of polyphenols from Jordanian olive oil mill wastewater. *Chromatography Research International*, 2012, on-line version.
- De Leonardis A.; Macciola V.; Naag A. (2009.): Antioxidant activity of various phenol extracts of olive-oil mill wastewaters. *Acta Alimentaria*, 38, 77–86.
- Demerche S.; Nadoura M.; Larrocheb C.; Moulti-Matia F.; P. Michaudb P. (2013.): Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48, 1532–1552.
- Di Bene C.; Pellegrino E.; Debolini M.; Silvestri N.; Bonari E. (2013.): Short- and long-term effects of olive mill wastewater land spreading on soil chemical and biological properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 56, 21–30.
- Državni zavod za statistiku, Poljoprivredna proizvodnja u 2014.
- Duarte J.C.; Pires S.O.; Paixão S.M.; M. Cêu Sàágua M.C.: New approaches to olive oil mill waste bioremediation,

- in *Olive Oil and Health*, Ed. Corrigan J.D., Nova Science Publishers, Inc., 2011, pp. 1–17.
- El-Abbassi A.; Kiai H.; Hafidi A. (2012.): Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food chemistry*, 132, 406–412.
- El Asli A.; Qatibi A.I. (2009.): Ethanol production from olive cake biomass substrate. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14, 118–122.
- El Shimi H.I.; Moustafa S. S. (2016.): Phycoremediation of olive wastewater for sustainable biofertilizer and biodiesel production. *ARPN Journal of Engineering and Applied Science*, 11, 10259–10272.
- Ena A.; Pintucci C.; Carlozzi P. (2012.): The recovery of polyphenols from olive mill waste using two adsorbing vegetable matrices. *Journal of Biotechnology*, 157, 573–577.
- Eroğlu E.; Gündüz U.; Yücel M.; Türker L.; Eroğlu I. (2004.): Photobiological hydrogen production by using olive mill wastewater as a sole substrate source. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 163–171.
- Eroğlu E.; Eroğlu I.; Gündüz U.; Türker L.; Yücel M. (2006.): Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two-stage processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1527 – 1535.
- Eroğlu E., Eroğlu I., Gündüz U.; Yücel M. (2008.): Effect of clay pretreatment on photofermentative hydrogen production from olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 99, 6799–6808.
- Ertuğrul S.; Dönmez G.; Takaç S. (2007.): Isolation of lipase producing *Bacillus* sp. from olive mill wastewater and improving its enzyme activity. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 720–724.
- Fountoulakis M.S.; Drakopoulou S.; Terzakis S.; Georgaki E. Manios T. (2008.): Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. *Biomass and Bioenergy*, 32, 1555–161.
- Frasconi D.; Molina Bacca A.E.; Zama F.; Bertin L.; Fava F.; Pinelli D. (2015.): Olive mill wastewater valorization through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. *Chemical Engineering Journal*, 283, 293–303.
- Galanakis C.M.; Goulas V.; Tsakona S.; Manganaris G.A.; Gekas V. (2013.): A knowledge base for the recovery of natural phenols with different solvents. *International Journal of Food Properties*, 16, 382–396.
- Galanakis C. M.; Tornberg E.; Gekas V. (2010.a): A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction. *LWT-Food Science and Technology*, 43, 1009–1017.
- Galanakis C. M.; Tornberg E., Gekas, V. (2010.b): Dietary fiber suspensions from olive mill wastewater as potential fat replacements in meatballs. *LWT-Food Science and Technology*, 43, 1018–1025.
- Galiatsatou P.; Metaxas M.; Arapoglou D.; Kasselouri-Rigopoulou V. (2002.): Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Management*, 22, 803–12.
- Galli E.; Pasetti L.; Fiorelli F. Tomati U. (1997.): Olive-mill wastewater composting. Microbiological aspects. *Waste Management and Research*, 15, 323–330.
- Ginos A.; Manios T.; Mantzavinos D. (2006.): Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials B*, 133, 135–142.
- Ghanbari R.; Anwar F.; Alkharfy K.M.; Gilani A-H.; Saari N. (2012.): Valuable Nutrients and Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea* L.) – Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 3291–3340.
- Gonçalves C.; Lopes M.; Ferreira J.P.; Belo I. (2009.): Biological treatment of olive mill wastewater by non-conventional yeasts. *Bioresource Technology*, 100, 3759–3763.
- Gonçalves M.R.; Marques I.P.; Correia J.P. (2012.): Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater. *Water Research*, 46, 4217–4225.
- Gonzalez-Lopez J.; Pozo C.; Martinez-Toledo M.V.; Rodelas B.; Salmerón V. (1995.): Production of polyhydroxalcanoates by *Azotobacter chroococcum* H23 in wastewater from olive oil mills (alpechin). *International Biodeterioration and Biodegradation*, 38, 271–276.
- Gonzalez-Lopez J.; Rodelas B.; Pozo C.; Salmerón V. (2005.): Liberation of amino acids by heterotrophic nitrogen fixing bacteria. *Amino Acids*, 28, 363–367.
- Goula A.M.; Lazarides H.N. (2015.): Integrated processes can turn industrial food waste into valuable food by-products and/or ingredients: The cases of olive mill and pomegranate wastes. *Journal of Food Engineering*, 167, 45–50.
- Hachicha S.; Cegarra J.; Sellami F.; Hachicha R.; Drira N.; Medhioub K.; Ammar E. (2009.): Elimination of polyphenols toxicity from olive mill wastewater sludge by its co-composting with sesame bark. *Journal of Hazardous Materials*, 30, 1131–1139.
- Hanafi F.; Mountadar M.; Etahiri S.; Fekhaoui M.; Assobhei O. (2013.): Biodegradation of toxic compounds in olive mill wastewater by a newly isolated potent strain: *Aspergillus niger* van Tieghem. *Journal of Water Resource and Protection*, 5, 768–774.
- Inglezakis V. J.; Moreno J. L.; Doula M. (2012.): Olive oil waste management EU legislation: Current situation and policy recommendations. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering Systems*, 3, 65–77.
- IOC- Market Newsletter., 2016.
- Ismail H.; Azza A.M.; El-All A.; Hassanein H.A.M. (2013.): Biological influence of some microorganisms on olive mill wastewater. *Egyptian Journal of Agricultural Research*, 91, 1–9.
- Jerman Klen T., Mozetič Vodopivec B. (2011.): Ultrasonic extraction of phenols from olive mill wastewater: Comparison with conventional methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 12725–12731.
- Jerman Klen T, Mozetič Vodopivec B (2012.): Optimisation of olive oil phenol extraction conditions using a high-power probe ultrasonication. *Food chemistry*, 134, 2481–2488.

- Juang R.S.; Lin S.H.; Cheng C.H. (2006.): Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbon with ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 251–260.
- Kalogerakis N.; Politi M.; Foteinis S.; Chatzisyneon E.; Mantzavinos D. (2013.): Recovery of antioxidants from olive mill wastewaters: A viable solution that promotes their overall sustainable management. *Journal of Environmental Management*, 128, 749–758.
- Kavvadias V.; Doula M.K.; Komnitsas K.; Liakopoulou N. (2010.): Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: effects on soil properties. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 144–155.
- Khatib A.; Fathi Agra F.; Yaghi N.; Subuh Y.; Hayeek B.; Musa M.; Basheer S.; Sabbah I. (2009.): Reducing the environmental impact of olive mill wastewater. *American Journal of Environmental Sciences*, 5, 1–6.
- Kiliç M. Y.; Yonar T.; Kestioglu K. (2013.): Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 34, 1521–1531.
- Kougiass P.G.; Kotsopoulos T.A.; Martzopoulos G.G. (2015.): Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill wastewater and swine manure. *Renewable Energy*, 69, 202–207.
- Lafka T.-I.; Lazou A.; Sinanoglou V.; Lazos E.S. (2011.): Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chemistry*, 125, 92–98.
- Leouifoudi I.; Harnafi H.; Ziyad A. (2015.): Olive mill waste extracts: Polyphenols content, antioxidant, and antimicrobial activities. *Advances in Pharmacological Science*, 2015, on-line version.
- Leouifoudi I.; Ziyad A.; Amechrouq A.; Oukerrou M.A.; Mouse H.A.; Mbarki M. (2014.): Identification and characterisation of phenolic compounds extracted from Moroccan olive mill wastewater. *Food Science and Technology (Campinas)*, 34, on-line version.
- Leathers T. (2003.): Biotechnological production and applications of pullulan. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62, 468–473.
- Lima G.P.P.; Vianello F.; Corrêa C.R.; Campos R.A.; Borguini M.G. (2014.): Polyphenols in fruits and vegetables and its effect on human health. *Food and Nutrition Sciences*, 5, 1065–1082.
- Lopez M.J.; Moreno J.; Ramos-Cormenzana A. (2001.): *Xanthomonas campestris* strain selection for xanthan production from olive mill wastewaters. *Water Research*, 35, 1828–1830.
- Lozano-Sánchez J.; Castro-Puyana M.; Mendiola J.A.; Segura-Carretero A.; Cifuentes A.; Ibáñez E. (2014.): Recovering bioactive compounds from olive oil filter cake by advanced extraction techniques. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 16270–16283.
- Maduna Valkaj K.; Kaselj I.; Smolković J.; Zrnčević S.; Kumar N.; Murzin D. Yu. (2014.): Catalytic wet peroxide oxidation of olive oil mill wastewater over zeolite based catalyst. *Chemical Engineering Transaction*, 43, 1–6.
- Maduna Valkaj K.; Kaselj I.; Islamović S.; Zrnčević S. (2015.): Katalitička oksidacija otpadnih voda industrije obrade maslina vodikovim peroksidom. *Hrvatske vode*, 94, 257–266.
- Mann J.; Markham J.L.; Peiris P.; Spooner-Hart R.N.; Holford P.; Nair N.G. (2015.): Use of olive mill wastewater as a suitable substrate for the production of laccase by *Cerrena consors*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 99, 138–145.
- Martinez G.A.; Scoma A.; Rebecchi S.; Bertini L.; Braunegg G.; Fava F. (2013.): Production of polyhydroxyalkonates by *Cupriavidus necator* from treated olive mill wastewater. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 97–100.
- Massadeh M. I.; Khalid F. (2014.): Acetone-butanol-ethanol (ABE) production by anaerobic microflora growing on olive mill wastewater. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 8, 94
- Massadeh M.I.; Modallal N. (2009.): Ethanol production from olive mill wastewater (OMW) pretreated with *Pleurotus sajor-caju*. *Energy and Fuels*, 22, 150–154.
- Michael I.; Panagi A.; Ioannou L. A.; Frontistis Z.; Fatta-Kassinos D. (2014.): Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Research*, 60, 28–40.
- Morillo J.A.; del Aguila V.G.; Aguilera M.; Ramos-Cormenzana A.; Monteoliva-Sanchez M. (2007.): Production and characterization of the exopolysaccharide produced by *Paenibacillus jamilae* grown on olive mill-wastewaters. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23, 1705–1710.
- Morsi M.K.S.; Samy M. Galal S.M.; Alabdulla O. (2016.): Antioxidative activity of olive pomace polyphenols obtained by ultrasound assisted extraction. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 10, 95–100.
- Nassara N. N.; Arab L. A.; Mareia N. N.; Abu Ghanimb M. M.; Dwekatb M. S.; Sawalhab S. H. (2014.): Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 1–2, 14–23.
- Ntougias S.; Baldrian P.; Ehaliotis C.; Nerud F.; Merhautová V.; Zervakis G.I. (2015.): Olive mill wastewater biodegradation potential of white-rot fungi – Mode of action of fungal culture extracts and effects of ligninolytic enzymes. *Bioresource Technology*, 189, 121–130.
- Ozcan T.; Akpinar-Bayazit A.; Yilmaz-Ersan L.; Delikanli B. (2014.): Phenolics in human health. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 5, 393–396.
- Omer A.M. (2012.) Production of organic biofertilizer from olive mill wastewater. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6, 654–663.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K. (2015.a): Kemijska/Elektrokemijska obrada otpadnih voda prerade maslina. *Hrvatske vode*, 94, 267–276.

- Oreščanin V. (2015.b): Otpadne vode od prerade maslina-porijeklo, kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja. *Hrvatske vode*, 92, 267-276.
- Otles S.; Selek I. (2012.): Treatment of olive mill wastewater and the use of polyphenols obtained after treatment. *International Journal of Food Studies*, 1, 85-100.
- Oz N.A.; Uzun A.C. (2015.): Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 565-572.
- Özkaya B. (2006): Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 158-163.
- Padovani G.; Carozzia P.; Seggianib M.; Cinellib P.; Vitolo S.; Lazzeri A. (2016.): PHB-rich biomass and bio-H₂ production by means of photosynthetic microorganisms. *Chemical Engineering Transaction*, 49, 55-60.
- Papadopoulou C.; Tsoumani A.; Ntaikou I.; Lyberatos G. Continuous fermentative hydrogen production from olive mill wastewater by mixed acidogenic culture. Effect of periodic feeding mode on hydrogen yield. *Proceedings of the 11th Conference of Environmental Science and Technology*, Crete, 2009, pp. 1076-1083.
- Papanikolaou S.; Galiotou-Panayotou M.; Fakas S.; Komaitis M.; Aggelis G. (2008.): Citric acid production by *Yarrowia lipolytica* cultivated on olive-mill wastewater-based media. *Bioresource Technology*, 99, 2419-2428.
- Papaphilippou P.C., Yiannapas C., Politi M., Daskalaki V.M., Michael C., Kalogerakis N., Mantzavinos D., Fatta-Kassinou, D. (2013.): Sequential coagulation-flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Chemical Engineering Journal*, 224, 82-88.
- Paredes C.; Bernal M.P.; Roig A.; Cegarra J. (2001.): Effects of olive mill wastewater addition in composting of agroindustrial and urban wastes. *Biodegradation*, 12, 225-234.
- Pelendridou K.; Michailides M. K.; Zagklis D. P.; Tekerlekopoulou A. G.; Paraskeva C. A.; Vayenas D. V. (2014.): Treatment of olive mill wastewater using a coagulation-flocculation process either as a single step or as post-treatment after aerobic biological treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89, 1866-1874.
- Pinelli D.; Molina Bacca A.E.; Kaushik A.; Basu S.; Nocentini M.; Bertini L.; Frascari D. (2016.): Batch and continuous flow adsorption of phenolic compounds from olive mill wastewater: A comparison between nonionic and ion exchange resins. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 1-13.
- Piperidou C.I.; Chaidou C.I.; Stalikas C.D.; Soutli K.; Pilidis G.A.; Balis C. (2000.): Bioremediation of olive oil mill wastewater. Chemical alterations induced by *Azotobacter vinelandii*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1941-1048
- Pontoni L.; d'Antonio G.; Esposito G.; Fabbicino M.; Frunzo L.; Pirozzi F. (2015.): Thermal pretreatment of olive mill wastewater for efficient methane production: control of aromatic substances degradation by monitoring cyclohexane carboxylic acid. *Journal of Environmental Technology*, 36, 1785-1794.
- Ramos-Cormenzana A.; Monteoliva-Sanchez M.; Lopez M. J. (1995.): Bioremediation of alpechin. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35, 249-268.
- Rigane H.; Medhioub K. (2011.): Cocomposting of olive mill wastewater with manure and agro-industrial wastes. *Compost Science and Utilization*, 19, 129-134.
- Roig A.; Cayuela M.L.; Sanchez-Monedro M.A. (2006.): An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26, 960-969.
- Rousidou C.; Papadopoulou K.; Zervakis G.; Singh B.K.; Ehaliotis C.; D.G. Karpouzas D.G. (2010.): Repeated application of diluted olive mill wastewater induces changes in the structure of the soil microbial community. *European Journal of Soil Biology*, 46, 34-40.
- Rusan M.J.M., Albalasmeh A.A.; Hanan I. Malkawi H.I. (2016.): Treated olive mill wastewater effects on soil properties and plant growth. *Water Air and Soil Pollution*, 227, 135-145.
- Sabbah I.; Marsook T.; Basheer S. (2004.): The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochemistry*, 39, 1947-1951.
- Salgado J.M.; Abrunhosa L.; Venâncio A.; Domínguez J.M.; Belo I. (2016.): Combined bioremediation and enzyme production by *Aspergillus* sp. in olive mill and winery wastewaters. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 110, 16-23.
- Salman M.; Abu-Khalaf N.; Abu Rumaileh B.; Jawabreh M.; Abuamsha R. (2014.): Detoxification of olive mill wastewater using the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Journal of Environment and Sustainability*, 3, 1-6.
- Salomone R.; Cappelletti G.M.; Malandrino O.; Mistretta M.; Neri E.; Nicoletti G.M.; Notarnicola B.; Pattara C.; Russo C.; Saija G. Life cycle assessment in the olive oil sector, in *In Life Cycle Assessment in the Agri-food Sector* (Eds. Notarnicola B.; Salomone R.; Petti L.; Renzulli P.; Roma R.; Cerutti A.K.), Springer, New York, 2015., pp. 57-123.
- Sannino F.; De Martino A.; Capasso R.; El Hadrami I. (2013.): Valorisation of organic matter in olive mill wastewaters: recovery of highly pure hydroxytyrosol. *Journal of Geochemical Exploration*, 129, 34-39.
- Sarris D.; Matsakas L.; Aggelis G.; Koutinas A. A.; Papanikolaou S. (2014.): Aerated vs non-aerated conversions of molasses and olive mill wastewaters blends into bioethanol by *Saccharomyces cerevisiae* under non-aseptic conditions. *Industrial Crops and Products*, 56, 83-93.
- Schievano A.; Adani F.; Buessing L.; Botto A.; Casoliba E.N.; Rossoni M.; Goldfarb J.L. (2015.): An integrated biorefinery concept for olive mill waste management:

- supercritical CO₂ extraction and energy recovery. *Green Chemistry*, 17, 2874–2887.
- Scoma A.; Bertini L.; Zanaroli G.; Fraraccio S.; Fava F. (2011.): A physicochemical-biotechnological approach for an integrated valorization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 102, 10273–10279.
- Singh K.P.; Malik A.; Sinha S.; Ojha P. (2008.): Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 626–641.
- Stamatakis G. (2010.): Energy and geo-environmental applications for olive mill wastes. A review. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 269–282.
- Takaç S.; Karakaya A. (2009.): Recovery of Phenolic Antioxidants from Olive Mill Wastewater. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2, 230–237.
- Tomati U.; Galli E.; Pasetti L.; Volterra E. (1995.): Bioremediation of olive-mill wastewaters by composting. *Waste Management and Research*, 13, 509–518.
- Tornberg E.; Galanakis C. Olive waste recovery, WO2008082343 A1, 2008.
- Toscano P.; Casacchia T.; Diacono M.; Montemurro F. (2013.): Composted olive mill by-products. Compost characterization and application on olive orchards. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 15, 627–638.
- Tsagarakis E.; Lazarides H.N.; Petrotos K.B., Olive mill wastewater treatment, in *Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry*, Eds. Oreopoulou V.; Russ W., Springer, 2007., pp.133–157.
- Tsakona S.; Galanakis C.M.; Gekas V. (2012.): Hydro-ethanolic mixtures for the recovery of phenols from Mediterranean plant materials. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 1384–1393.
- Zenjari B.; El Hajjouji H.; Ait-Baaddi G.; Bailly J.R.; Revel J.C.; Nejmeddine A.; Hafidi M. (2006.): Eliminating toxic compounds by composting olive wastewater-straw mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 433–437.

Evaluation of olive oil mill wastewater

Abstract. The composition complexity and proven toxicity of olive oil mill wastewater (OOMW) poses a significant danger to all environmental components. A disposal of such water is very specific and complex, and regularly requires a combination of different treatment procedures, which results in significant financial costs. However, by implementing a suitable technology, OOMW can be converted into products with a high added value, thus making it less toxic and more easily treatable.

The paper summarizes new insights into the OOMW evaluation, with over 95 references that can be used as a basis for further investigations in this field and a potential commercial application. Two main approaches to wastewater evaluation are presented: the isolation of biologically active compounds from OOMW and the processes of bioconversion of substances present in wastewater into highly valuable compounds. Recycling of "waste" substances from olive processing is in line with the global trends of environmental protection and transformation of waste into useful products that can be used in agriculture, chemical, textile, pharmaceutical and food industries.

Key words: OOMW, toxic effects, evaluation, isolation, bioconversion

Bewertung der Abwässer aus der Olivenölgewinnung

Zusammenfassung. Die Komplexität der Abwasserinhaltsstoffe und die bewiesene Toxizität des Olivenölmühlenabwassers (Olive Oil Mill Wastewater - OOMW) stellen eine große Gefahr für die ganze Umwelt dar. Die Entsorgung dieses Abwassers ist kompliziert und verlangt spezifische Techniken, d.h. eine Kombination von verschiedenen Entsorgungsverfahren, was erhebliche finanzielle Kosten verursacht. Es ist allerdings möglich, unter Verwendung einer entsprechenden Technologie das Olivenölmühlenabwasser in Produkte mit hoher Wertschöpfung umzuwandeln, und es somit weniger giftig machen und leichter entsorgen.

Diese Arbeit fasst neue Erkenntnisse über die Bewertung des Olivenölmühlenabwassers mit mehr als 95 Quellenangaben zusammen, die Grundlage für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sowie für eventuelle kommerzielle Anwendung sein können. Zwei Hauptansätze zur Bewertung des Abwassers werden dargestellt: die Extraktion biologisch aktiver Verbindungen aus dem Olivenölmühlenabwasser und die Biokonversion der im Abwasser enthaltenen Stoffen in hochwertige Verbindungen. Die Wiederaufbereitung von Abfallstoffen aus der Olivenölgewinnung ist im Einklang mit dem globalen Trend, die Umwelt zu schützen und Abfall in wertvollere Produkte umzuwandeln, die ihre Anwendung in Landwirtschaft, Chemie-, Textil-, Pharma- und Nahrungswirtschaft finden können.

Schlüsselwörter: Olivenölmühlenabwasser, toxische Wirkung, Bewertung, Extraktion, Biokonversion