

オリーブ新漬け製造廃水の新たな脱色処理方法の開発

Development of a new decolorization method for wastewater from *shinzuke* pickled green olive production

岡井 隆 坂谷 美月
Takashi OKAI Mizuki SAKATANI

要旨

従来、オリーブ新漬けの製造に伴い生じる廃水（暗褐色、高 pH）の脱色・中和処理については、酸化剤で脱色し、酸で中和する方法が用いられていたが、安全性や作業効率の面で課題があった。

今般、還元剤やキレート剤を用いて新たな処理方法の開発について検討した結果、廃水にクエン酸とピロ亜硫酸ナトリウムを組み合わせて作用させることにより、脱色効果に優れ、脱色と同時に中和が可能であり、安全で作業効率の高い処理が可能となることを見出した。本法については、新漬け製造事業場での廃水処理に適用した実証試験においても有効であることが認められ、今後の社会実装に向け大きく前進する成果が得られた。

Abstract

Previously, the decolorization and neutralization method for wastewater (dark brown, high pH) generated during the production of *shinzuke* (Non-fermented table olives) involved using an oxidizing agent to decolorize and then neutralizing with acid, but this had problems with safety and work efficiency. Recently, after investigating the development of a new treatment method using a reducing agent or chelating agent, it was discovered that a combination of citric acid and sodium pyrosulfite provides excellent decolorization effects and enables safe, highly efficient treatment. This method was found to be effective in a demonstration test in which it was applied to wastewater treatment at a *shinzuke* manufacturing facility, and the results are a major step forward toward future social implementation.

キーワード：オリーブ新漬け 廃水 脱色処理 着色度

I はじめに

既報¹⁾において、著者らはオリーブ新漬けの製造に伴い生じる廃水（以下、「廃水」という。）の水質や水量並びに廃水処理状況に係る調査結果を報告した。

廃水は、図 1 に示すように、原料であるオリーブ果実を同容量の苛性ソーダ水溶液で脱済する脱済工程、水で複数回洗浄する水洗工程、食塩水に浸漬する浸漬工程及び床面や機械器具の洗浄工程から生じる。

これら工程水の着色の程度について、希釈法によ

る着色度を指標として調査した結果、脱済工程で生じる廃水（以下、「脱済液」という。（写真 1））の着色度が最も高く、工程の進行に伴い減少することが明らかになった。廃水の処理作業については、調査した事業場では、各工程で生じた廃水を貯留槽に一旦溜め、満水の都度、過炭酸ナトリウム粉末を投入して一日かけて脱色処理を行った後、塩酸で中和処理を行つ



写真 1 オリーブ新漬け脱済液

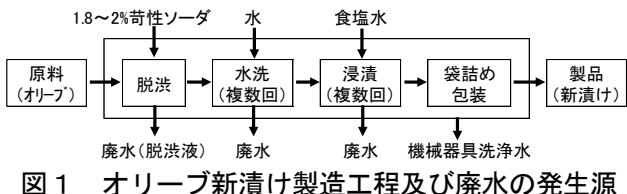


図 1 オリーブ新漬け製造工程及び廃水の発生源

ていた。脱色処理及び中和処理のいずれの工程も、20 kg 以上の重さの薬剤の入った袋又は一斗缶を抱えて梯子で貯留槽の上部に上り、高所での処理作業を余儀なくされていた。また、塩酸による中和時には、添加に伴い泡立ちが生じるが、泡が貯留槽上部から漏洩するのを抑制するために時間を掛けて作業を行う必要があり、作業効率が低いといった問題があった。

廃水処理には薬剤が用いられるが、脱色処理に使用される過炭酸ナトリウムは危険物、中和処理に使用される塩酸や硫酸は劇物に該当するため、各薬剤を用いる作業や保管には専門知識を要し、その取扱いには特段の注意が必要である。特に過炭酸ナトリウムに塩酸を混合すると、塩素ガスが発生するおそれがあり大変危険である。

以上のことから、廃水の脱色処理及び中和処理については、危険物や劇物が不要で安全性が高く、作業が簡単で処理時間が短いなど作業効率のよい新たな方法の開発が望まれていた。

II 方法

1 脱色実験（室内）

（1）供試廃水

脱色実験に用いる廃水には、県内のオリーブ新漬け製造事業場にて採取した脱済液（オリーブ果実品種：ミッショナ）を用いた。なお、脱済液は空気に触れると酸化が進み、より赤味が増した色相になることから、採水時は脱済液がなるべく空気と接触しないよう静かに、また、容器内に極力空気が残らないよう満水位まで注いだ。脱色実験に用いる脱済液は、採水からあまり時間が経過せず比較的酸化されていないものと、酸化が進んで暗褐色になったものの 2 種類を適宜用いた。

表 1 脱色実験に用いた薬剤とその性質

グループ	薬剤	法令への該当性	モル質量(g/mol)	溶解度(20°C)(g/100 mL)	使用時の形状	水溶液の液性
1 酸化剤	高度さらし粉		142.98	21	粉末	塩基性
	次亜塩素酸ナトリウム溶液		—	—	溶液	
	過炭酸ナトリウム	危険物	157.01	14	粉末	
2 還元剤	亜硫酸ナトリウム		126.06	22	粉末	酸性
	ピロ亜硫酸ナトリウム		190.11	54	粉末・溶液	
	アスコルビン酸		176.12	33	粉末	
キレート剤	シュウ酸	劇物	90.03	10	粉末	
	クエン酸		192.12	73	粉末・溶液	

（2）使用薬剤とその調製

脱色実験に用いる薬剤の選定には、危険物に該当せず、予備実験で脱色効果が得られたもののうち、扱いやすさや入手の容易さなどの実現可能性を勘案して絞り込んだ（表 1）。

グループ 1 は、漂白剤として用いられている高度さらし粉と次亜塩素酸ナトリウムを選び、ベンチマークとして過炭酸ナトリウムを加えた。グループ 2 には、還元剤として用いられる亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウムとキレート剤であるアスコルビン酸、シュウ酸、クエン酸を選定した。いずれも試薬メーカーから購入したものを精製せずに用いた。

脱色実験で供試廃水に添加する薬剤の形状については、粉末又は蒸留水に溶解して溶液に調製したものとした。過炭酸ナトリウムについては、水に溶解すると発泡が始まり、水溶液中の過酸化水素の有効濃度を一定に調製するのが難しいため、粉末で用いることとした。次亜塩素酸ナトリウムについては、溶液として販売されているものを用い、供試廃水に添加した際の有効塩素濃度が一定になるように、適宜蒸留水で希釈したものを用いた。

上記以外の薬剤については、処理後の排水量の増加を抑制するため粉末での添加を基本としたが、溶解度が比較的高いピロ亜硫酸ナトリウム及びクエン酸については、粉末だけでなく、それぞれ 50 w/v% の溶液を調製して用いた（表 1）。なお、廃水は高 pH であり、中和処理が必要であることから、薬剤を水溶液にした際の液性が酸性である方が薬剤の使用量を抑制できる。そのため、シュウ酸は劇物であるが、酸として中和処理に使用することができるので、硫酸や塩酸の代替としての利用可能性を考慮して選んだ。

(3) 脱色実験

脱色実験は、20 °Cの水浴中に設置した 500 mL コニカルビーカー内に静かに脱済液を注ぎ入れ、その中に薬剤を一定量添加し、マグネチックスターラーを用いて適時搅拌して行った。添加から一定時間(1, 2, 4, 8, 24 時間) 経過後の脱済液を水質測定用の試料として採取した。24 時間経過後の液性が中性でないものは、硫酸又は水酸化ナトリウム溶液で中和処理を行った。

(4) 水質調査

水質の調査項目として pH、着色度、濁度を選定した。pH 及び濁度については JIS K0102-1:2021 工業用水・工場排水試験方法に従って測定した。着色度は色の程度を表す指標であるが、特徴としては着色度の値から試料の着色の程度が感覚的に理解されることが挙げられる。例えば、蒸留水を基準とした場合、試料の着色度が 1,000 であれば、その試料を水で 1,000 倍に薄めれば、着色の色が蒸留水と区別できなくなることを意味する。

着色度の測定方法については、従来の測定方法²⁾に加え、著者らが開発した着色度の推定方法³⁾を用いた。着色度の推定方法の概要については、予め着色度の異なる試料（濁りがある場合は孔径 0.45 μm のフィルターでろ過した試料）について、着色度及び蒸留水に対する色差 (ΔE^{*ab}) を測定 (ΔE^{*ab} については色差表示法により分光光度計を用いて測定) し、着色度と ΔE^{*ab} との相関図から回帰式を求めておく。次に未知試料について ΔE^{*ab} を測定し、先に求めた回帰式から着色度を推定する方法である。

2 新たな脱色方法の実証試験（事業場）

A 事業場では、新漬けの原料としてマンザニロ又はミッションのオリーブ果実を用いて、図 1 に示した工程で新漬けを製造しているが、各品種の新漬け加工で生じた脱済液、1~3 回目の水洗工程で生じた廃水（以下、「水洗水」という。）それぞれ約 50 L 全量を対象に、新たな脱色方法が実際の事業場で適用できるか実証試験を行った。

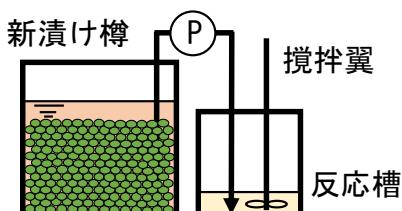


図 2 オリーブ新漬け廃水の脱色方法の概要

表 2 実証試験（脱済液）に用いた薬剤と添加濃度

試験	薬剤	形状	添加濃度 (w/v%)
1	過炭酸ナトリウム	粉末	1.0
2	ピロ亜硫酸ナトリウム		1.0
3	クエン酸		1.0+ α
4	クエン酸 + ピロ亜硫酸ナトリウム		1.0+ α 0.2

注 クエン酸及びピロ亜硫酸ナトリウムの溶液は各 50w/v% とした。

図 2 に示すように、事業場において脱色・中和処理に用いる器材は、新漬け樽から廃水を移送するポンプと脱色処理を行う反応槽、反応槽中の廃水と薬剤を混合するための搅拌翼から成る。ポンプで廃水を移送する際、移送される廃水が空気と接触するのを抑制するため、入口側の吸引口は新漬け樽の底部に設け、出口側のチューブの先端は移送後の廃水の液面よりも下側になるように反応槽の底部に設置した。

表 2 に脱済液に作用させる薬剤の形状と添加濃度を示すが、薬剤の添加量は廃水量の 2~3 %と少量であるため、便宜上濃度算出の廃水量には含めていない。

試験 1 及び 2 については、新漬け樽から反応槽に脱済液を移送後に薬剤を添加し、試験 1 については搅拌翼で 1 日搅拌した後、試験 2 については薬剤添加後に均で搅拌して 1 日静置した後、pH 計で液性を確認しながら中性になるまで少しずつ硫酸を添加し、水質測定用の試料を採取した。試験 3 については、1.0 w/v% に相当する薬剤を一度に脱済液に添加後、pH 計で中性になるまで均で搅拌しながら少しずつクエン酸溶液を添加（表 2 中、試験 3 の行で「+ α 」で示している）し、水質測定用の試料を採取した。

試験 4 については、表 2 に示す添加濃度となるように 2 つの薬剤の溶液を予め反応槽に注入しておき、新漬け樽から反応槽に脱済液を移送後、pH 計で中性になるまで均で搅拌しながら少しずつクエン酸溶液を添加（表 2 中、試験 4 の行で「+ α 」で示している）し、水質測定用の試料を採取した。また、水洗水 1~3 回目の廃水についても脱色試験の対象とし、水洗水 1 回目の場合の薬剤添加濃度は、脱済液の場合の 1/2 に相当する濃度、すなわちクエン酸 0.5 w/v%、ピロ亜硫酸ナトリウム 0.1 w/v% を基本とする以外は、脱済液の場合と同様の手順で処理を行い、試料を採水した。水洗 2 回目以降も同様に、前工程の処理濃度の 1/2 相当濃度を基本として処理を行い採水した。

III 結果と考察

1 脱色実験（室内）グループ1

表3にグループ1の酸化剤を用いた脱色実験の結果を示す。いずれも酸化剤を添加して24時間攪拌後、硫酸により中和処理した後の試料の水質について分析した結果である。

酸化が進んだ（酸化大）脱済液の脱色・中和処理後の着色度は、高度さらし粉では、有効塩素濃度が0.6%で11,000、1.1%で5,100となり、濃度が高いと着色度は減少した。高度さらし粉による処理水の濁度は、添加濃度1.0w/v%のとき1,800カオリン度であり、他の酸化剤を用いた場合より濁度が高くなつた。

次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いた処理では、有効塩素濃度1.3%のとき着色度は1,800となり、高度さらし粉の場合と比較すると、有効塩素濃度が0.2%高いことを考慮しても、着色度は大きく減少したことから、次亜塩素酸ナトリウム溶液の方が脱色性能は高いと考えられた。しかし、一般に用いられる次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度は12%程度であることから、有効塩素濃度を1.3%にするためには、脱済液の約1割に相当する量の薬剤を加えなければならず、薬剤コストが高くなるうえ、処理後の排水量も増加するため現実的ではない。

ベンチマークである過炭酸ナトリウムを用いた場合、図3（表2に掲載したデータ以外もプロットしている）に示すように、添加濃度が高くなると着色度が減少する傾向があるが、酸化が進んだ脱済液を用いた実験では、添加濃度が2.5w/v%を超えると着色度はあまり減

少せずに収束していく様子が見てとれる。

一方、酸化が進んでいない（酸化小）脱済液を用いた場合は、過炭酸ナトリウムの添加濃度が1.5%のとき着色度が400まで減少するなど、同じ添加濃度で酸化の進んだ脱済液を処理した場合と比較すると、着色度は大幅に減少した。なお、対照実験として脱済液のみを500mLコニカルビーカーに入れて攪拌した場合の着色度は、攪拌前10,000であったが、攪拌1h後には33,000まで急激に増加し、4時間後は21,000まで減少するという挙動を示した。このように、脱済液は空気に触れると急激に着色度が増加する。

また、図4に脱済液を過炭酸ナトリウムにより脱色したときの着色度の経時変化を示す。添加して1時間後に着色度は急減し、その後は時間の経過に伴い徐々に減少したが、この実験でも酸化が進んでいない脱済液の方が着色度は大幅に低下した。

以上の実験結果から、脱済液を効果的に脱色するには、酸化が進んで暗褐色になる前に薬剤を添加し、速

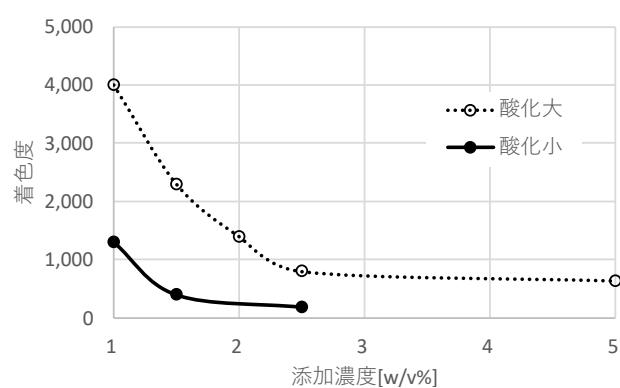


図3 過炭酸ナトリウムの添加濃度と処理水の着色度の関係

表3 脱済液の脱色実験結果（グループ1）

薬剤	形状	添加濃度(w/v%)	有効濃度(%) (注2)	脱済液 酸化	別途 中和 処理	着色度		濁度 (中和後) (カオリン度)
						脱色前	脱色後 (中和後)	
高度さらし粉	粉末	1.0	0.60	大	要	27,000	11,000	1,800
		2.0	1.1			27,000	5,100	5,400
次亜塩素酸ナトリウム溶液	溶液	10(注1)	1.3			28,000	1,800	380
						29,000	2,300	410
過炭酸ナトリウム	粉末	1.5	0.27	大	要	29,000	1,400	380
		2.0	0.36			19,000	800	250
		2.5	0.45			30,000	640	610
		5.0	0.94			8,500	1,300	730
		1.0	0.18	小	要	8,500	400	690
		1.5	0.27					

注1 v/v%、注2 高度さらし粉及び次亜塩素酸ナトリウム溶液の場合は、工業用水・工場排水試験方法 JIS K0102-1:2021 23 残留塩素に基づく有効塩素濃度。過炭酸ナトリウムの場合は過酸化水素濃度。

やかに処理することが有効であることが明らかになった。使用した酸化剤について、脱色性能及び処理水の濁度等を総合的に勘案すると、ベンチマークである過炭酸ナトリウムが優れていることが確認できた。

2 脱色実験（室内）グループ2

表4にグループ2の還元剤、キレート剤を用いた脱色実験の結果を示す。酸化が進んだ脱済液の脱色・中和処理後の着色度は、ピロ亜硫酸ナトリウム、シュウ酸、クエン酸を各2.0 w/v%の濃度で添加して処理した場合、いずれも約15,000と脱色性能は低く、薬剤の違いによる脱色性能の差は認められなかった。

一方、酸化が進んでいない脱済液を用いて、各1.0 w/v%の濃度で亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウムを添加した場合、処理水の着色度はそれぞれ2,400、2,200まで減少した。同様にシュウ酸、クエン酸を添加した場合の着色度の経時変化を図5に示すが、いずれも添加から1~2時間後に着色度は極小（シュウ酸1,700（1時間後）、クエン酸1,900（2時間後））となり、その後、時間の経過とともに徐々に増加（シュウ酸3,600、クエン酸5,700（いずれも24時間後））した。この挙動は、添加後に着色度が徐々に減少していく酸化剤の場合（図4）とは異なっていた。

着色度が極小となった後の復色の抑制が課題ではあるが、グループ2の薬剤のうちシュウ酸及びクエン酸は水に溶かすと酸性を示し、中和剤の役割を兼ねること

から、脱色と中和を一度に行えるという大きな利点を有する。

さらに、クエン酸の溶解度は73 g/100 mLであり、シュウ酸の10 g/100 mLと比較すると高く、溶液を調製しやすい。よって処理後の廃水量の増加を抑制するという観点からもクエン酸の方が好ましいと考えられた。

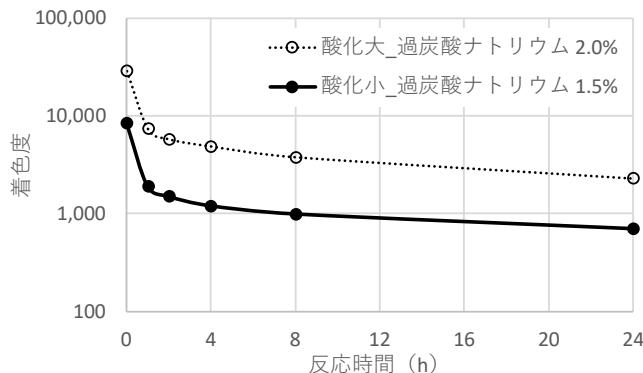


図4 脱済液の脱色処理による着色度の経時変化1

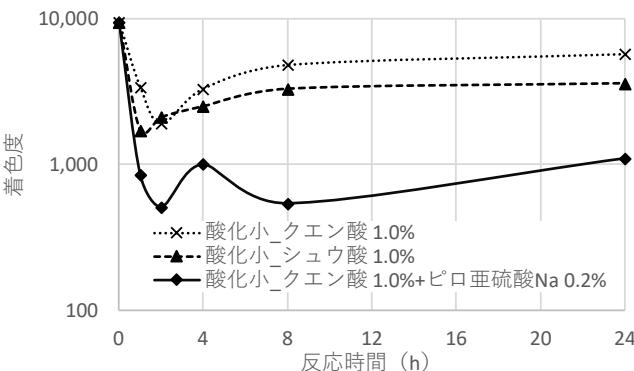


図5 脱済液の脱色処理による着色度の経時変化2

表4 脱済液の脱色実験結果（グループ2）

薬剤	形状	添加濃度 (w/v%)	脱済液酸化	別途中和処理	着色度		濁度 (中和後) (カガソ度)
					脱色前	脱色後 (中和後)	
粉末		1.0	小	要	19,000	2,400	24h 100
		2.0	大	要	21,000	15,000	24h 800
		1.0	小	要	11,000	2,200	24h 710
		1.0	小	不要	11,000	4,200	24h 800
溶液		2.0	大	要	21,000	14,000	24h 890
		1.0	小	不要	9,500	1,700	1h 870
		2.0	大	要	21,000	15,000	24h 750
		1.0	小	不要	9,500	1,900	2h 550
クエン酸+ピロ亜硫酸ナトリウム		1.0	小	不要	9,400	510	2h 860
		0.2				1,100	24h, 1w

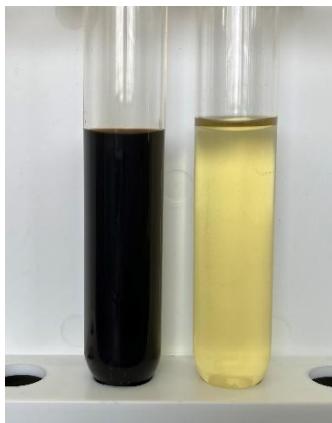


写真2 脱済液（左）とクエン酸・ピロ亜硫酸ナトリウム溶液による処理水（右）

詳細は割愛するが、復色を抑制するために種々の薬剤を用いて検討を行った結果、クエン酸 1.0 w/v% にピロ亜硫酸ナトリウム 0.2 w/v% を添加した場合、着色度は 2 時間後に 510 の極小を経て 24 時間後に 1,100 となり、1 週間経過後も変化が認められなかったことから、この薬剤の組合せで復色を抑制できることを見出した（表4、図5）。なお、ピロ亜硫酸ナトリウムの添加量を 0.2 w/v% よりも多くした場合（0.5、1.0 w/v%）でも処理後の着色度に大きな違いはみられなかった。

写真2に脱済液（採水後、時間の経過とともに酸化が進んだもの）と処理水（酸化が進んでいない脱済液をクエン酸及びピロ亜硫酸ナトリウムで処理したもの）を比較して示す。

3 脱色実証試験（事業場）

表5に事業場で実施した脱済液の脱色試験の結果を示す。いずれも酸化の進んでいない脱済液を処理したものであるが、試験1については、脱色・中和処理後の処理水の着色度は2,900であり、同じ添加濃度の室

内実験の結果（着色度は1,300）と比較すると着色度は2倍以上高くなかった。室内実験の結果を再現できなかつた原因としては、脱済液に過炭酸ナトリウムを添加後に攪拌翼で廃水を攪拌したもの、反応槽の底部に粉末状の薬剤が滞留している様子が観察されたことから、スケールアップにより廃水と薬剤の混和が室内実験のようにスムーズに進まなかつたことに加え、反応槽の表面で廃水が空気に触れて廃水の酸化が進行したことによると考えられた。

一方、薬剤を溶液にして廃水に加えた試験2,3については、処理水の着色度はそれぞれ2,100、2,400であり、室内実験の結果（着色度はそれぞれ2,200、1,900）をほぼ再現することができた。

以上の結果から、薬剤を溶液に調製して廃水に作用させることで廃水と薬剤の混和が促進され、スケールアップに対して有効であることが確認された。ただし、試験3の結果については、処理後2~3時間を超えると復色が起こることに留意しなければならない。

試験4-1,4-2については、品種の異なるオリーブ（マンザニロ、ミッショナ）を原料として生じた廃水について試験したものであるが、脱済液を処理して12時間（試験の都合上、12時間後での測定を余儀なくされた）経過後の着色度はともに1,200であった。その後、室温で放置して1週間後に着色度を測定したが、いずれも着色度は1,300と着色度の増加は抑制されており、室内実験の結果を再現することができた。また、事業場でのスケールアップにも有効であることから、本法が実際の製造事業場においても実用的な脱色・中和処理方法であることが証明された。

写真3に実証試験での廃水の処理状況を示す。漏斗上の廃水（新漬け樽からポンプで移送直後の廃水）は

表5 脱済液（酸化小）の脱色実証試験結果

試験	薬剤	形状	添加濃度 (w/v%)	オリーブ 品種	別途 中和 処理	着色度		濁度 (中和後) (カリン度)	
						脱色前	脱色後 (中和後)		
1	過炭酸ナトリウム	粉末	1.0	マンザニロ	要	14,000	2,900	24h	590
2	ピロ亜硫酸ナトリウム	溶液	1.0	ミッショナ	要	9,400	2,100	24h	1,400
3	クエン酸	溶液	1.25	ミッショナ	不要	11,000	2,400	2h	760
4-1	クエン酸+ ピロ亜硫酸ナトリウム	溶液	1.15	マンザニロ	不要	16,000	1,200	12h	900
			0.2				1,300	1w	
4-2	クエン酸+ ピロ亜硫酸ナトリウム	溶液	1.19	ミッショナ	不要	18,000	1,200	12h	850
			0.2				1,300	1w	

茶褐色を呈しているが、漏斗下部から反応容器に移送されて薬剤と混和した廃水は薄い黄緑色を呈していることから、廃水が薬剤と反応して速やかに脱色が進んでいる様子が見てとれる。

次に、水洗水の脱色試験の結果を図6に示す。

脱済液については、マンザニロ、ミッショソともに処理から12時間経過後のデータを示したが、水洗水1～3については、試験上の制約から3時間経過後のデータを示している。

マンザニロの水洗水の着色度は、工程が進むにつれて徐々に減少しているが、3回目の水洗水でも着色度



写真3 クエン酸・ピロ亜硫酸ナトリウム溶液による脱色処理の状況

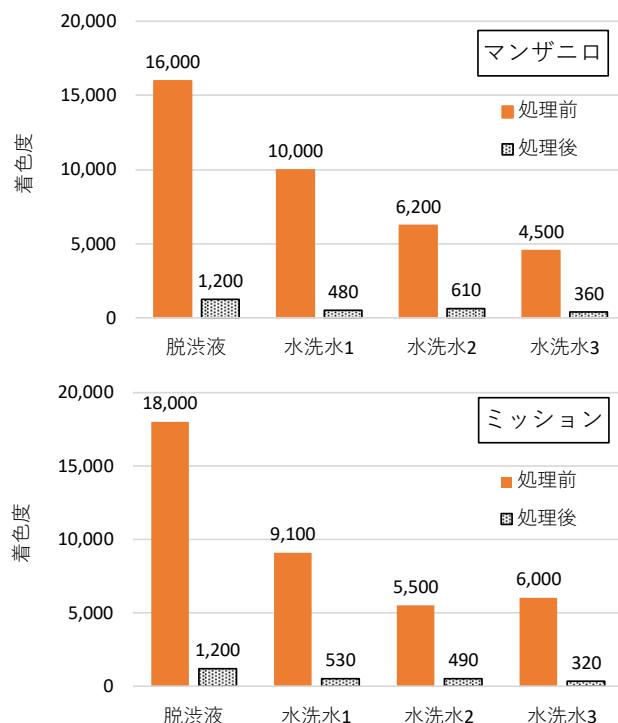


図6 クエン酸・ピロ亜硫酸ナトリウム溶液を用いた工程水の脱色処理後の着色度

は4,500であった。これらの廃水について、クエン酸溶液とピロ亜硫酸ナトリウム溶液による処理水の着色度は、1回目の水洗水については480、2回目及び3回目の水洗水はそれぞれ610、360となり、元の廃水の着色度の1/10未満に減少した。

ミッショソの水洗水について、同様に処理した後の処理水の着色度は、320～530となり、マンザニロの場合の結果と大差なかった。

IVまとめ

オリーブ新漬け廃水について、還元剤やキレート剤を用いて新たな脱色処理方法の開発について検討した結果、クエン酸とピロ亜硫酸ナトリウムを組合せて用いることにより、脱色効果に優れ、安全で作業効率の高い処理が可能となることを見出した。

この処理方法は、特別な機器を要さないことから、新漬け製造事業場への導入が容易である。実証試験においても本法が有効であることを確認しており、今後の社会実装に向けて、大きく前進する成果が得られた。

謝辞

本調査について相談に応じて頂き、ご助言賜りました香川県発酵食品研究所の柴崎博行主席研究員及び元香川県農業試験場オリーブ研究所の柴田英明氏に深謝いたします。

文献

- 岡井隆, 坂谷美月:オリーブ新漬け製造廃水と脱色処理の実態調査. 香川県環境保健研究センター所報, 23, 37-40, (2024)
- 三好康彦:排水の着色度の測定法(希釈法)について. PPM, Vol. 21 (No. 2), 8-12, (1990)
- 岡井隆, 坂谷美月:色差表示法を用いた着色溶液の着色度の推定方法の開発. 全国環境研会誌, 50, (1), 31-36, (2025)