

## オリーブ新漬け製造廃水と脱色処理の実態調査

Analysis of wastewater from *shinzuke* pickled green olive production  
and its decolorization treatment岡井 隆                      坂谷 美月                      坂本 憲治\*  
Takashi OKAI              Mizuki SAKATANI              Kenji SAKAMOTO

## 要 旨

オリーブ新漬けの製造に伴い生じる廃水は pH が高く、暗褐色を呈しているため、排水に際しては、適切に中和処理及び脱色処理が行われることが望まれる。今回、オリーブ新漬け製造事業場で生じる廃水の実態を把握するため、各工程から排出される廃水の水質や生じた廃水の処理状況について調査した。その結果、廃水の pH は脱渋工程で約 13 と最も高く、水洗、塩水漬と工程が進むにつれて徐々に低下した。廃水の着色の程度について、希釈法による着色度を用いて測定した結果、脱色前の廃水の着色度は 5,900 であったが、脱色処理後には着色度が 340 まで減少した。

## Abstract

The wastewater generated from the production of *shinzuke* (Non-fermented table olives) has a high pH and a dark brown color, so it is desirable that the wastewater be properly neutralized and decolorized before being discharged. In order to understand the actual state of wastewater generated at *shinzuke* manufacturing plants, we investigated the quality of wastewater discharged from each process and the treatment status of the wastewater generated. As a result, the pH of the wastewater was highest at 13 during the astringency removal process, and gradually decreased as the process progressed through washing and soaking in salt water. The degree of coloration of the wastewater was measured using the dilution method. The degree of coloration before decolorization was 5,900, but after decolorization and neutralization treatment, the degree of coloration decreased to 340.

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

本県におけるオリーブの収穫量は、令和 3 年産が 521.8 t と全国シェアの 87.5 % を占め、1 位となっている<sup>1)</sup>。収穫されたオリーブ果実は、オリーブオイルや塩漬け、化粧品など様々な商品に加工されている。小豆島の特産品の一つであるオリーブ新漬けは、オリーブ果実の加工食品であり、収穫直後の新鮮なオリーブ果実を原料としている。製造工程には、苛性ソーダによる脱渋工程を含み、このときに生じる脱渋液はそのまま廃棄されると、水質の変化や河川の色調の変化などの様々な環境への負荷を与える可能性があることが指摘されている<sup>2)</sup>。

オリーブ新漬け製造廃水及び廃水処理の実態を把

握するため、オリーブ新漬けを製造している事業場の協力を得て、製造工程で生じる廃水の水質や生じた廃水の脱色処理及び中和処理について調査した。

## II 方法

## 1 オリーブ新漬け製造における廃水の発生量及び水質調査

オリーブ新漬けの一般的な製造工程を図1に示す。原料であるオリーブ果実を同容量の苛性ソーダ水溶液(1.8~2.0%)で脱渋後、水で複数回洗浄し、食塩水(2~8%)に浸漬した後、袋詰めされる。各工程は半日から数日間を要するが、廃水は、袋詰め以外の脱渋工程、水洗工程、塩水漬工程および床面や機械器具の洗浄により生じる。

調査を行ったA事業場では、原料であるミッション種

\* 香川県健康福祉部薬務課

のオリーブ果実を樽に入れ、2%苛性ソーダ水溶液による脱渋、水道水による水洗を2回、塩水漬を4回(2%, 4%, 8%, 8%塩水)行っている。樽の下部には排水栓が備え付けられており、処理した水を排水栓から引き抜くことにより、オリーブ果実を別の樽に移すことなく、同じ樽内で水道水、塩水と順次処理することができるよう工夫されている。

各工程で排水栓から引き抜かれた処理水を計量容器に受けて測り取った量を廃水量とし、そこから水質調査用の試料(各工程ともn=1)を採取した。各工程の廃水量は、新漬けの製造ロットにより漬け込むオリーブ果実の量が異なることから、製造に用いたオリーブ果実の重量100kg当たりの発生量(L)とした。機械器具洗浄水は、塩水漬後に樽を洗う際や床面の清掃時に生じるが、その濃度は脱渋工程等で生じる廃水と比較して低いと考えられるため、調査の対象としなかった。

水質の調査項目は、pH、COD<sub>Mn</sub>、TOC、SS、透視度を選定し、JIS K0102工場排水試験法に準じて測定した。

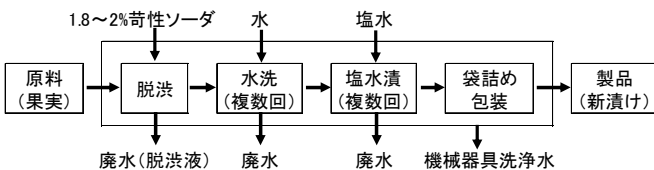


図1 オリーブ新漬け製造工程及び廃水の発生源

## 2 オリーブ新漬け廃水の脱色及び中和処理の調査

廃水の着色の程度を把握するために、希釈法により着色度を求める方法<sup>3)</sup>を採用した。本法は、着色した試料を希釈水で希釈して、目視により基準の希釈水と比較し、区別ができなくなった時点の希釈倍率を着色度として表示するものである。希釈法の特徴は、官能測定であるため、この測定による着色度の表示から試料の着色程度が感覚的に理解されることである。例えば、蒸留水を基準の希釈水として、ある試料の着色度が1,000であれば、その試料を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が感覚的に理解される。

調査を行ったB事業場では、新漬けの原料としてマンザニコ種又はミッション種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、廃水の着色の程度を把握するため、それぞれの品種について、各工程で生じた廃水(n=2)の着色度を調査した。

B事業場では生じた廃水をポンプで建屋外に設置した1m<sup>3</sup>貯留槽に移送し、満水の都度、脱色処理及び中和処理を行っている。オリーブ新漬け廃水の脱色処理には、過炭酸ナトリウムを用いる方法<sup>4)</sup>が知られているが、B事業場では貯留槽に過炭酸ナトリウム粉末を投入し、ブローにより曝気しながら丸一日攪拌することにより脱色処理を行っており、引き続いて槽内に塩酸を添加して中和処理を行い、pH計により中性であることを確認した後、場外に放流している。

貯留槽での過炭酸ナトリウムによる脱色処理及び塩酸による中和処理の現状を調査し、脱色処理前後並びに中和後それぞれの処理水(いずれもn=1)について、着色度及びpHを調査した。

## III 結果と考察

### 1 オリーブ新漬け製造各工程の廃水量及び水質

オリーブ新漬け製造における各工程の廃水量を表1に示す。廃水量は、工程により大きな差はなく、オリーブ果実100kg当たり150±20L生じた。

各工程の廃水の水質を表1に示す。pHは、脱渋が13.0と最も高く、水洗、塩水漬と工程が進むにつれて低下し、最終の塩水漬8%では9.3まで低下した。COD<sub>Mn</sub>及びTOCは、水洗1回目がそれぞれ24,000mg/L、14,000mg/Lと最も高く、pHの挙動と同様に工程が進むにつれて低下した。SSについては、pHやCOD<sub>Mn</sub>のような工程の進行に伴う一定の傾向は示さず、脱渋及び塩水漬2%でそれぞれ31mg/L、42mg/Lであり、他の工程は5~19mg/Lと比較的低かった。透視度は脱渋で9度と最も低く、工程が進むにつれて上昇する傾向があり、1回目の塩水漬8%では50度と最も高くなった。

脱渋工程で生ずる廃水(脱渋液)は暗褐色を呈しており、このときの透視度については、濁りによる散乱よりも着色成分による反射光の減光の影響を大きく

表1 各工程の廃水量及び水質(ミッション種)

工程	廃水量 (L/100kg)	pH	COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	TOC (mg/L)	SS (mg/L)	透視度 (度)
脱渋	150	13	15,000	8,700	31	9
水洗	1回目	150	24,000	14,000	10	10
	2回目	130	13,000	7,900	19	12
塩水漬	2%	160	4,900	3,200	42	11
	4%	130	2,700	1,800	16	21
	8%	160	2,300	1,400	5	50
	8%	170	99	72	9	36
合計	1,050					

受けることにより、透視度計底部の二重線が視認しにくくなる点に留意が必要である。

## 2 オリーブ新漬け廃水の着色度と脱色処理及び中和処理の状況

### (1) 各工程の廃水の着色度

各工程で生じた廃水の着色度の測定結果を図2に、廃水の色を比較したものを写真1に示す。

マンザニコ種、ミッション種ともに着色度は脱洗液が最も高く、約9,000であった。工程が進むにつれて着色度は指数関数的に減少し、最終の塩水漬6%の工程で生じる廃水では、マンザニコ種で約200、ミッション種で約400となり、いずれの工程の廃水もオリーブ果実の品種による着色度の差は小さかった。

詳細は割愛するが、脱洗液は空気に触れるとより赤味が増した色相になり、着色度が増加することが分かった。このとき吸収スペクトルの形状も変化することから、着色成分は空気酸化により化学構造が変化している可能性が示唆された。このことから、試料採取時は容器内に極力空気が入らないように注意して行う必要があることや、着色度の測定を迅速に行わなければならないなどいくつかの課題が生じた。

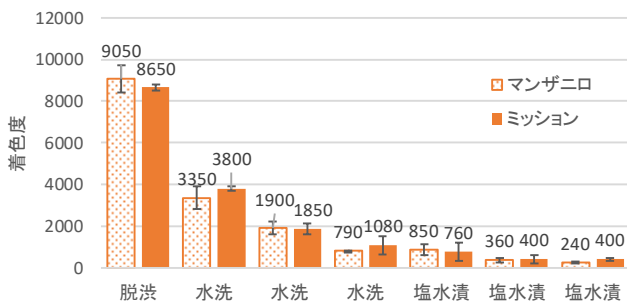


図2 各工程の廃水の着色度

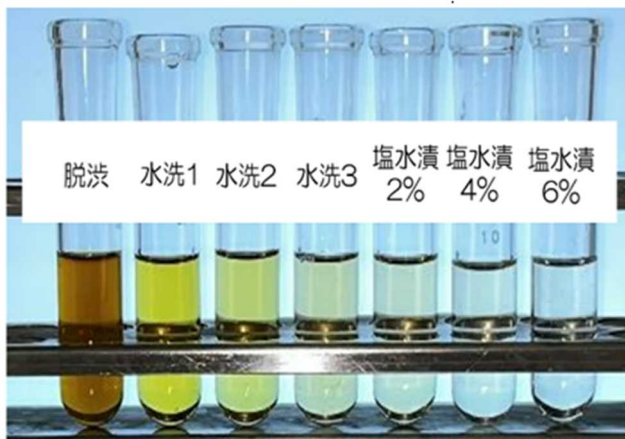


写真1 各工程の廃水の色と比較

### (2) 貯留槽廃水の脱色処理及び中和処理の状況

貯留槽に移送された廃水は、全てマンザニコ種の新漬け製造に由来する廃水であった。約1m<sup>3</sup>の廃水に対して24kgの過炭酸ナトリウム粉末(過炭酸ナトリウム濃度2.4 w/v%に相当)を用いて脱色処理が行われていた。

脱色後の廃水は、35%白塩酸により中和処理が行われていたが、塩酸の添加に伴う廃水の泡立ちによる、貯留槽上部からの泡の流出を抑制するため、添加は少量ずつ行われ、合計18Lの白塩酸が添加された。

脱色処理及び中和処理のいずれの工程も、20kg以上の重さの薬剤の入った袋又は一斗缶を抱えて貯留槽の側面に設置された梯子を上り、作業することを余儀なくされており、負担が大きいように感じられた。

### (3) 脱色処理及び中和処理による着色度及びpHの変化

脱色前の廃水の着色度は5,900であり、脱色後は340まで大きく減少し、引き続き行われた中和処理により200となった(図3)。すなわち、一連の処理により、脱色前の廃水は水で約30倍に希釈されたことに相当する。

また、脱色前の廃水のpHは11.1であり、脱色後は10.5、中和処理後のpHは6.5まで低下した(図4)。

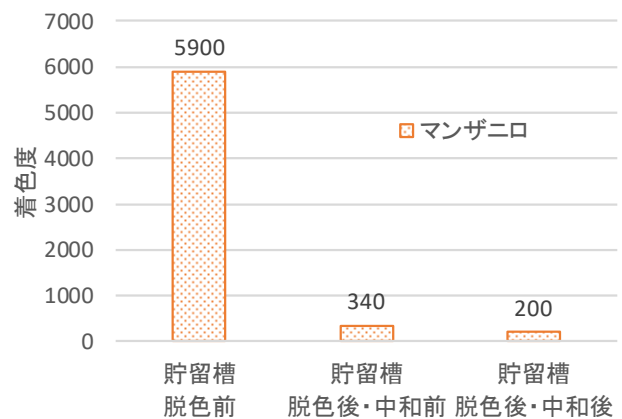


図3 脱色・中和処理前後の廃水の着色度の変化

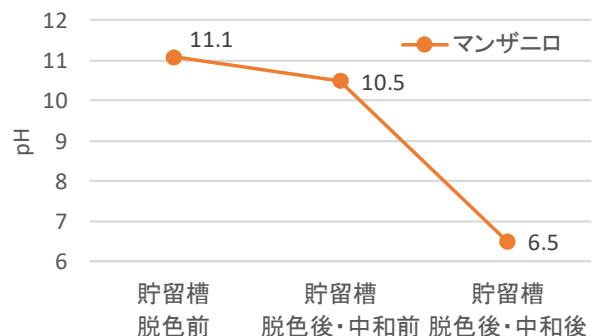


図4 脱色・中和処理前後の廃水のpHの変化

#### (4) オリーブ新漬け廃水の脱色処理及び中和処理の課題

先述のとおり、廃水の脱色処理には過炭酸ナトリウムを用いる方法が一般的であるが、この薬剤は消防法の危険物に該当することから、その取扱いや保管には細心の注意を要する。また、中和処理に用いられている塩酸は劇物に該当するため、取扱いや保管に特段の注意が必要であるだけでなく、過炭酸ナトリウムと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。また、脱色処理及び中和処理の作業に重い薬剤の運搬を伴うことから、作業者の負担が大きい。

以上のことから、廃水の脱色処理及び中和処理の方法については、危険物や劇物を極力用いない安全で作業者の負担が少ない簡便且つ安価な方法の開発が今後の課題である。

#### IVまとめ

オリーブ新漬け製造事業場において、各製造工程で生じる廃水の発生量及び水質を明らかにした。また、生じた廃水の脱色処理及び中和処理の現状を調査し、着色度を用いて脱色の効果を把握するとともに、現行の処理方法の課題を整理した。今後、これらの課題の解決に向け、新たな処理方法の開発を進めたい。

#### 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香川県農業試験場オリーブ研究所の柴田英明主席研究員に深謝いたします。

#### 文献

- 1) 農林水産省:令和3年産特産果樹生産動態等調査, [https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page=1&layout=datalist&toukei=00500503&tstat=000001020907&cycle=7&tclass1=000001032892&tclass2=000001213907&cycle\\_facet=tclass1%3Atclass2&tclass3val=0](https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page=1&layout=datalist&toukei=00500503&tstat=000001020907&cycle=7&tclass1=000001032892&tclass2=000001213907&cycle_facet=tclass1%3Atclass2&tclass3val=0) (2024/8/13 閲覧)
- 2) 藤川護, 柴崎博行, 藤澤浩子, 八木利枝: オリーブ脱渋液の処理法に関する研究(第一報), 香川県産業技術センター研究報告, 9, 106-108, (2009)
- 3) 三好康彦, 西井戸敏夫: 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)
- 4) 藤川護, 藤澤浩子, 八木利枝, 柴崎博行: オリーブ脱渋液の処理法に関する研究(第二報), 香川県産業技術センター研究報告, 10, 72-73, (2010)