

Salt & Seawater Science Seminar 2014



やさしく学ぼう、 塩の品質に 貢献する分析化学

CONTENTS

1. やさしい分析の話

山梨大学 名誉教授 山根 兵

2. 塩試験方法の変遷と特徴

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所
研究チームリーダー・主任研究員 野田 寧

3. 塩試験方法を始めとする分析方法の活用と将来

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所
研究員 麻田 拓矢



12月2日(火)13:00~16:00 コクヨホール

協賛：一般社団法人日本塩工業会、塩元売協同組合、全日本塩販売協会、全国輸入塩協会、
公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団、日本海水学会、公益社団法人日本分析化学会、
公益社団法人化学工学会、分離技術会、日本イオン交換学会、日本膜学会、日本海洋学会、
一般社団法人日本調理科学会、公益社団法人日本食品科学工学会



公益財団法人 塩事業センター
海水総合研究所

Salt & Seawater Science Seminar 2014

やさしく学ぼう、塩の品質に貢献する分析化学

— 講演プログラム —

2014年12月2日(火) (受付 12:00～)

13:00 開会

13:00～13:10 挨拶 公益財団法人塩事業センター 理事長 柘植 秀樹

13:10～16:00 講演

講演 1

やさしい分析の話

山梨大学

名誉教授 山根 兵

講演 2

塩試験方法の変遷と特徴

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所

主任研究員 野田 寧

休憩

コーヒーブレイク

講演 3

塩試験方法を始めとする分析方法の活用と将来

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所

研究員 麻田 拓矢

閉会



分析化学は

- ・ 見えないものを見る
- ・ わからないものを知る
- ・ 数や量をはかる
- ・ 違いを明らかにする
- ・ 物の素性を明かす
- ・ トラブルが起きたときに出番がやってくる

⇒ 問題解決の科学である

分析化学は

- ・ 物質(試料)の構成成分(化学種)を特定したり、その成分の相対的、あるいは絶対量や、存在形態を明らかにしたり、物質の構造を示したりするなど物質の様々な化学的情報を求めるのが**化学分析**である。
- ・ 化学分析のための基礎原理や理論、手段など方法論を探究する化学の一分野が**分析化学**である。
- ・ 事実を知り、状況を正しく認識するための基盤となる情報を提供する。
- ・ 科学的に事実を知る、見分ける、**計る、測る、量る**
…….化学分析の基礎

講演 1 やさしい分析の話

- ・ 分析化学は有機化学、無機化学、物理化学と並んで化学を支える4本柱の一つとされてきた。
- ・ 物理化学の法則も、無機、有機化合物の正確な構造も、定量化学分析を駆使して得られた結果である。
- ・ 化学という領域に限らず、自然科学におけるもっとも基本的な分野で、かつ、あらゆる分野に関係している。
 - 工業……………資源、材料、新素材、エネルギー
 - 農業……………肥料、農薬、土壌、収穫物の品質
 - 生活……………食品、栄養、毒性、衣料、建築材
 - 医学、薬学……臨床検査、治療薬、毒劇物
 - 環境……………大気、水質保全
 - 生命
 - 宇宙
 - その他

1 化学分析の基本

感じる、見分ける、測る、計る、量る—その手段

- ・ 五感にたよる
 - 見、聞、臭、味、触……直感、パターン認識をしている
 - 個人差（客観性…世界共通性）
 - 感度
 - 適用範囲
- ・ 動物を使う（イヌ、カナリヤ）
- ・ 化学反応が主要な役割（化学分析）
- ・ 物理的な特性の機器による測定が主（機器分析）

複雑系では、分離・濃縮と検出・確認のセットで行う

1.1 単位と物理量

- ・ 分析で測定対象になる長さ、質量などの単位は、原則、SI国際単位系による。
- ・ SI単位系では下表にある七つの基本単位系とそれから導かれる誘導単位が用いられる。
- ・ 従来の慣習から別な単位が使われることもある。長さ(分:min、時:h、日:d)、体積(リットル:L、l)、質量(トン:t)など

SI基本単位の名称と記号

物理量	SI 単位の名称	SI 単位の記号
長さ length	メートル meter	m
質量 mass	キログラム kilogram	kg
時間 time	秒 second	s
電流 electric current	アンペア ampere	A
熱力学的温度 thermodynamic temperature	ケルビン kelvin	K
光度 luminous intensity	カンデラ candela	cd
物質の量 amount of substance	モル mole	mol

1.2 溶液濃度の表わし方

★**溶質モル濃度**(mol kg⁻¹):溶媒 1 kg中の溶質の物質質量(mol)で示す。

★**モル濃度**(mol dm⁻³):溶液 1 dm³中に含まれる溶質の物質質量(mol)で示す。単位として、mol L⁻¹も可。

★**百分率濃度など**:一定の質量、あるいは体積の溶液中に溶けている溶質の質量または、体積の割合で示す。

★**質量または体積百分率**(percent, %)、千分率(per mill, ‰)、百万分率(parts per million, ppm)、ppb(parts per billion, ppb)

★**その他**

試薬名(a+b):硝酸 1 × 100 mLを水 2 × 100 mLで希釈した場合は硝酸(1+2)、およびHNO₃(1+2)のように表わす。

物質の量をはかる単位

極微量の物質質量や濃度の表示法(慣用)

極めて低い濃度の例(ppb)

絶対量

μg(マイクログラム).....10⁻⁶g
 ng(ナノグラム).....10⁻⁹g
 pg(ピコグラム).....10⁻¹²g

緑ヶ丘プール(長さ50m、横20m、深さ1m)の水の量
 =1 × 10⁹cm³
 ◇この中に1円玉を1個入れたのと同じ割合

濃度表示

ppm.....1/1,000,000 百万分の一.....1/10⁶
 ppb.....1/1,000,000,000 十億分の一.....1/10⁹
 ppt.....1/1,000,000,000,000 一兆分の一.....1/10¹²

d (デシ)	10 ⁻¹	da (デカ)	10 ¹
c (センチ)	10 ⁻²	h (ヘクト)	10 ²
m (ミリ)	10 ⁻³	k (キロ)	10 ³
μ (マイクログ)	10 ⁻⁶	M (メガ)	10 ⁶
n (ナノ)	10 ⁻⁹	G (ギガ)	10 ⁹
p (ピコ)	10 ⁻¹²	T (テラ)	10 ¹²
f (フェムト)	10 ⁻¹⁵	P (ペタ)	10 ¹⁵
a (アト)	10 ⁻¹⁸	E (エクサ)	10 ¹⁸

10億人の中の一人を探し出すのに相当する

2.1 化学分析で用いられる検出反応

- ・ 錯体生成反応
- ・ 配位子置換反応
- ・ 酸化還元反応
- ・ 触媒反応(酵素、金属イオン)
- ・ 電気化学反応
- ・ 光化学反応
- ・ 沈殿反応
- ・ 色素生成反応
- ・ 酸塩基反応
- ・ 炎色反応

講演 1 やさしい分析の話

2.2 確認反応の必要条件

- 特有の変化 (characteristic change)
色変化、沈殿の生成(または消滅)、気体の生成
- 特異的、または選択的 (specific, selective)
- 鋭敏 (sensitive)

2.3 確認の障害

- 試料の不均一性
- 試料が僅少
- 非破壊か破壊か
- 汚染、空試験、S/N 比 (夜空の星)
- 共存他成分

3.1 機器分析法の例 電磁波を用いる高感度分析法

基本原理: 物質と電磁波の相互作用に基づく。
電磁波のエネルギー(波長)の大小で相互作用の様子は異なり、また、物質によっても相互作用の大きさは変わる。
特徴: 重量分析法や容量分析法よりも高感度で迅速な分析が可能であるが、精度はより低い。機器が大がかりで高価になり易い。

- 紫外可視吸光度法
- 蛍光光度法
- 原子吸光法
- 発光分光分析法(ICP-OES)
- 蛍光X線分析法

4.1 分析を始める前に

- 目的の明確化
何をどこまで知りたいのか、明らかにしたいのか
基準値(規格)への適合判断
成分含有率(濃度)の確定
- 要求される精度、正確さ
- 分析時間
- サンプル数
- サンプリング方法
- 分析費用
- 分析方法の選択(公定法、その他の方法を探す、新規開発)
- 分析担当者の技能、知識レベル、モラル
- 分析環境の管理(機器の校正も含めて)

4.2 目的に合った分析方法を選択

- 何が(同定、存否).....定性分析
- どのくらい(量、濃度).....定量分析
- どんな形で(価数、化合物).....状態分析
- どこに(表面、深さ方向、偏在).....局所分析
- いつ(時間変化).....動態分析、モニタリング

4.3 対象成分の濃度、割合によって分析方法は異なる

- 主成分分析(100%~1%)
- 微量成分分析(1~0.01%)
- 極微量成分分析(<0.01%)
- トレースアナリシス(超微量成分分析、ppmレベル以下)

主成分と微量成分の例

コーデックス規格(CODEX STANDARD FOR FOOD GRADE SALT).....塩の国際規格

- ・ NaCl含有量: 97%以上(ドライベース%).....**主成分**
 - ・ Contaminants(不純分)とその最大許容量
 - ヒ素(0.5mg/kg)
 - 銅(2mg/kg)
 - 鉛(2mg/kg)
 - カドミウム(0.5mg/kg)
 - 水銀(0.1mg/kg)
-**これらは微量成分、極微量成分である**

4.4 分析方法の選択と評価項目の例

- ・精度
- ・正確さ
- ・選択性
- ・感度*
- ・検出下限**
- ・操作性
- ・定量範囲(または検量線の直線領域)
- ・分析コスト
- ・保守管理(特に高価な機器)
- ・分析時間
- ・汎用性
- ・堅牢性
- ・設置場所
- ・モニタリング
- ・オンサイト分析
- ・環境調和(有害試薬、廃液排出量)
- ・非破壊分析
- ・作業環境

*一般には検量線の直線の傾きで表わすことが多い
**機器分析の場合、ブランクシグナルの標準偏差 σ の3倍に相当する大きさのシグナルを与える濃度が良く用いられる。定量下限として 10σ を用いることもある。

4.5 食塩の分析に用いられている 主な方法

- ・ 原子吸光光度法 (AAS)
- ・ 誘導結合プラズマ発光分光光度法 (ICP-OES)
- ・ 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)
- ・ 吸光光度法 (UV-VIS)
- ・ ガスクロマトグラフ法 (GC)
- ・ ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS)
- ・ 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)
- ・ イオンクロマトグラフ法 (IC)
- ・ 容量分析法
- ・ 重量分析法

5.1 公定法 (規格分析法)

公定法の例:

JIS法
 「塩試験方法」((財)塩事業センター)

公定法では分析の手順、用いる器具や機器、操作などが細かく規定されており、それに従って分析が行われる。

ところが、同じ方法で同じ試料を分析しても、分析をする人や分析室が違えば異なる結果が得られることもしばしば経験するところである。分析環境、機器の校正、標準溶液など様々な原因が考えられるが、分析技術者の理解力や技能に帰するケースも多い。

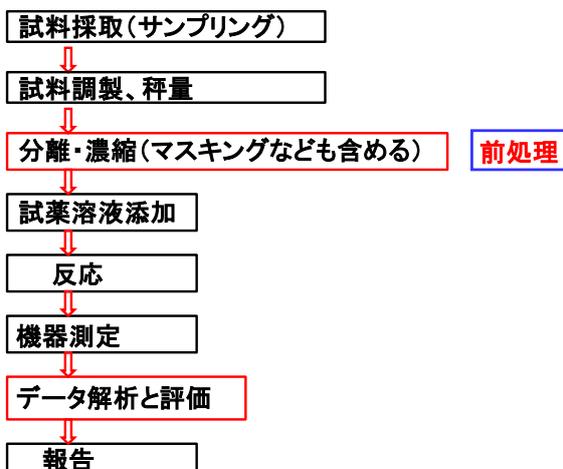
信頼できる分析結果を得るには、規定された分析操作の一つ一つの意味をきちんと理解し、かつ実践できるように、化学分析に関する十分な知識と技能をもった分析技術者と分析環境の整備、管理が必要である。

5.2 塩の中のCa, Mgの定量法比較 (塩試験方法)

(容量分析法と機器分析法の比較にもなる)

キレート滴定法	ICP発光分光分析法
適用範囲: 0.02~1.0%	0.01~0.10%
精度: 高い	それほど高くない
分析時間: やや長い	短い
器具、装置: ビュレットだけ (自動ビュレットもあるが)	大掛かりな装置と (Arの高圧ボンベ)
分析コスト: 極めて安価	極めて高い
操作性: 熟練が必要	簡単
保守管理: 極めて簡単、安価	手間とお金がかかる
多成分同時定量: 不可	適している

6.1 化学分析の一般的手順



6.2 化学分析における試料の前処理

- ・ 測定機器の特性や操作条件に合うような試料形態に変える
- ・ マトリックスや共存成分を許容濃度に下げる
- ・ 分離濃縮……目的成分の絶対量を増やす、妨害成分を除く
S/Nの改善による検出下限の改善

必要な操作

溶解、採取、計量、希釈、移し替え、添加、遮光と遮空気
かき混ぜ、加熱、温度コントロール、放置、相分離、
ストリッピング、沈殿生成、ろ別、フラクション採取、
蒸留など (これらはバッチ操作で行われていた)

使用器具

天秤、ピペット、メスフラスコ、ビーカー、分液漏斗、イオン交換
カラム、ホットプレート、蒸留器、吸収ビン、フラスコなど

7.1 分析データの評価

- ・ 測定値は本質的に誤差を含むものである
- ・ 測定値は大なり小なりバラつくもの
- ・ 微量成分になればなるほど誤差が大きくなりやすい
- ・ 本当の値はだれも知らない(神のみぞ知る)
- ・ ゼロと検出できないこととは別な話である
(検出下限)(S/N比)
- ・ 精度と正確さ

7.2 測定値と誤差

- 絶対誤差と相対誤差

測定値を x 、真の値を X とすると

$$\varepsilon = x - X \quad \varepsilon : \text{絶対誤差}$$

$$100 \varepsilon / X \quad \text{相対誤差}$$

- 系統誤差

機器誤差

操作誤差

方法誤差

- 偶然誤差

試料中の成分濃度のバラツキ、機器の電圧電流の変動、

室温の変動

偶然誤差はランダムに現れるので統計的取り扱いをする

7.3 精度と正確さ

測定値には必ず何がしかの**不確かさ**があり、真の値との差、すなわち誤差が含まれる

- 精度 (precision) : ばらつきの程度を示す
- 真度 (trueness) : 測定値の真の値からの偏り
.....正確さ (accuracy) ということもある
- 精確さ (accuracy) : 精度と真度の両方



精度と正確さの図

7.4 偶然誤差と正規分布

(測定値の取り扱い)

多数回の測定値があるばらつきを示し、**偶然誤差**による場合は、**正規分布 (ガウス分布)**を示す。

- 平均値 (μ)

- 標準偏差 (σ)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}} \quad \boxed{N \rightarrow \infty}$$

測定を無限回繰り返せば、真に代表する値が得られるが、実際には限られた回数しか測定はできない。限られた数の測定から本来知りたい分布の中心 (平均値) や分布のバラツキを推定する

測定値の平均: \bar{x} (エックスバー) = $\sum x_i / N$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

7.5 有効数字

- 滴定分析におけるビュレット目盛りの読み取り、21.04ml ……数字の2、1、0、4のすべてが有効数字であり、有効数字は4桁であるという。最後の数字4は目測なので不確定ではあるが、意味のある数字として省けない。
- 測定値は含まれる誤差を考慮して、確実な数字すべてと、いくらかの不確かさを持つ数字一つで示す。
- 一般にどんな実験値を示すにも、実験誤差のために1個の数字だけが不確定であるようにすべきである。
- 測定値はこの有効数字に位取りと単位をつけて示す。

8.1 化学分析法の現状と課題

◆化学分析法の問題点

- 人手にたよるバッチ操作が中心
熟練技術、多大な労力と時間が必要
分析技術者の養成が困難
化学分析の維持、継承、発展に難あり
- 機器による計測の前に化学的操作を含む前処理が必要なケースが多く、従来の化学分析の基本的知識や技術が不可欠。

分析機器の性能以前の問題で結果の信頼性が左右される場合も珍しくない。

化学分析における誤差要因を減らすために バッチ操作から自動化へ

- ・ 分析法の単純化、操作の単純化、操作数の最小化
- ・ 閉鎖系での操作
- ・ 容器の小型化、単純化(洗浄の容易な)、容器数の最小化
- ・ 試薬使用量の少量化
- ・ 人手の関与する部分の最小化

解決策として、バッチ操作から自動化へ

自動化による新たな機能の付加

化学分析の高度化につながる

化学分析の自動化

ディスクリートタイプ、ロボット、AutoAnalyzer

FIA(フローインジェクション分析法)

不確かさを減らし、正しい分析結果を得るための努力が必要

絶対測定と相対測定

標準試料による補正、較正

共通試料のクロスチェック

原理の異なる分析方法で比較

汚染防止とブランク値低減(水、試薬、室内環境、器具、容器、実験者)

分析技能、知識、モラルの向上

Salt & Seawater Science Seminar 2014
 やさしく学ぼう、塩の品質に貢献する分析化学



塩試験方法の変遷と特徴

The Salt Industry Center of Japan
 Research Institute of Salt and Sea Water Science

公益財団法人 塩事業センター
 海水総合研究所
 研究チームリーダー・主任研究員
野田 寧

塩試験方法の紹介

「塩試験方法」は、塩の輸出入及び国内製品の売買における基準となる分析方法として、あるいは食品衛生法上の検査、塩に関する工程管理や研究開発などに広く用いられている。



2013年発行 2008年発行 2003年発行
 1997年発行

塩事業センターが近年発行した塩試験方法



最新 第4版



英語版 第3版

塩試験方法は、日本海水学会内に設置された塩試験方法検討委員会により改訂されている。

塩試験方法の改訂履歴

年	改訂履歴
1905	塩専売法制定
1906	塩鑑定分析法及び其註釈(大蔵省)
1907	塩務に関する分析法
1950	塩務に関する分析法(日本専売公社) 塩務に関する分析法改訂: 1951, 1961, 1965, 1969, 1975, 1982
1989	塩試験方法
1997	塩試験方法(塩事業センター) 塩試験方法改訂: 2003, 2008, 2013

1949 日本専売公社発足

1985 日本たばこ産業株式会社発足

1996 財団法人塩事業センター発足
 1997 塩専売制度廃止

塩試験方法は、「塩鑑定分析法」として発刊された当初は、主成分の分析方法が記載されていた。

↓

1961年に微量成分が追加された。

↓

1989年に物性試験方法が追加された。

講演 2 塩試験方法の変遷と特徴

4

A 化学試験方法

1. 適用範囲
2. 通則
3. 検塩の調製
4. 主成分
5. 主要微量成分
6. 特殊微量成分
7. 添加物
8. 参考法

本講演

塩試験方法における

塩の主成分

塩の微量成分

B 物性試験方法

1. 適用範囲
2. 通則
3. 粒径分布
4. かさ密度
5. 安息角
6. 参考法

塩結晶の性質に関する試験方法

付録Ⅰ 海水、かん水及びにがりの試験方法

付録Ⅱ 輸入塩のサンプリング方法

付録Ⅲ 付表類

5

塩の主成分とは

- ・水分
(乾燥減量で測定される成分)
- ・不溶解分
(水に溶けない成分)
- ・ナトリウム Na
塩化物イオン Cl
カルシウム Ca
マグネシウム Mg
カリウム K
硫酸イオン SO₄

水分

塩を140℃に加熱して乾燥させたときの減量を水分の指標としている。
厳密には水分を測定できていないので、正式には乾燥減量と表記される。

6

塩の主成分とは

- ・水分
(乾燥減量で測定される成分)
- ・不溶解分
(水に溶けない成分)
- ・ナトリウム Na
塩化物イオン Cl
カルシウム Ca
マグネシウム Mg
カリウム K
硫酸イオン SO₄

海水の96.5%は水であり、溶存成分の約3.5%は以下の成分である。

海水の組成

塩の主成分は、海水中の主成分が元になっている。

塩試験方法の変遷			
	制定当時 (1907)	昭和中期 (1950~60)	現行法 (2014)
乾燥減量	重量法 135-140°C, 60 min.	重量法 140°C, 90 min.	
不溶解分	重量法 ガラスろ過器		重量法 ガラスフィルター
塩化物イオン Cl	容量法 硝酸銀		
硫酸イオン SO ₄	重量法 BaSO ₄	容量法 BaCrO ₄	機器分析 イオンクロマトグラフィー
カルシウム Ca	重量法 CaCO ₃	容量法 EDTA	機器分析 ICP-OES
マグネシウム Mg	重量法 Mg ₂ P ₂ O ₇		容量法 EDTA
カリウム K	重量法 K ₂ [PtCl ₆]	容量法 KMnO ₄	機器分析 炎光光度法
塩化ナトリウム	結合計算法		

塩試験方法の変遷

分析技術の開発 →

重量法

容量法

機器分析

対象物質を分離させ、分離物の重量を測定する方法。

対象物質と特異的に反応する溶液の容量により対象物質を測定する方法。

分析機器により対象物質を測定する方法。

製塩技術の向上によって、要求される分析値は微量化、高精度化した。当研究所では、これらを満足させる分析技術を開発してきた。

分析方法の変化: カルシウムCaの例

制定初期	昭和中期	現行法	
重量法 CaCO ₃	容量法 EDTA	容量法 EDTA	機器分析 ICP-OES

Ca²⁺ + (NH₄)₂C₂O₄ → CaC₂O₄ 沈殿 + 2 NH₄⁺
CaC₂O₄ 加熱 → CaCO₃

(Ca²⁺ 指示薬) + EDTA⁴⁻ → (CaEDTA²⁻) + 指示薬

プラズマによる励起

重量法:カルシウムの沈殿をつくる 13

フィルターの乾燥

↓

空のフィルターの重量測定

↓

沈殿作成

↓

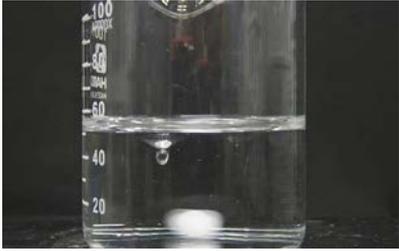
フィルターでろ過

↓

ろ過したフィルターの加熱

↓

重量測定



$\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ 沈殿} + 2 \text{NH}_4^+$
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ 加熱} \rightarrow \text{CaCO}_3$



増加した重量 = CaCO_3

フィルター上に集められた沈殿
(黒いフィルターを使用)

容量法:カルシウムを滴定する 14

溶液に指示薬等を添加

↓

滴定

↓

滴加した容量から
Ca濃度を計算




$(\text{Ca}^{2+} \text{ 指示薬}) + \text{EDTA}^{4-} \rightarrow$
 $(\text{CaEDTA}^{2-}) + \text{指示薬}$

色が変化した時までに滴加した
滴定液(EDTA)の容量がカルシウム
と同じ量である。

機器分析:カルシウムを機器で測定する 15

試料をICP-OESにセットする



プラズマへ試料(塩の溶液)が導入
された時の様子

試料をプラズマで燃やすことにより
元素にし、その元素が発する光の
強度を測定する。



ICP-OES装置



オートサンプラーによる省力化

講演 2 塩試験方法の変遷と特徴

各方法の長所と短所 16

	重量法	容量法	機器分析
長所	設備が簡単 精度が高い	時間がかからない 精度が高い	迅速に分析できる 感度が高い 熟練が不要
短所	時間がかかる 手間がかかる 熟練が必要 多くの試薬が必要	手間がかかる 熟練が必要 多くの試薬が必要	設備が高価

機器分析に推移してきたが、現在でも重量法、容量法は必要である。

カルシウムの例 17

制定初期	昭和中期	現行法	
重量法 CaCO ₃	容量法 EDTA	容量法 EDTA	機器分析 ICP-OES

↓ 量が非常に多いものが得意
↓ 量が多いものが得意
↓ 量が少ないものが得意

製塩技術の開発により、塩に含まれる不純物の量は少なくなった。

日本では、様々な塩が流通している。

塩に含まれる各成分の量により、分析方法を使い分けている。

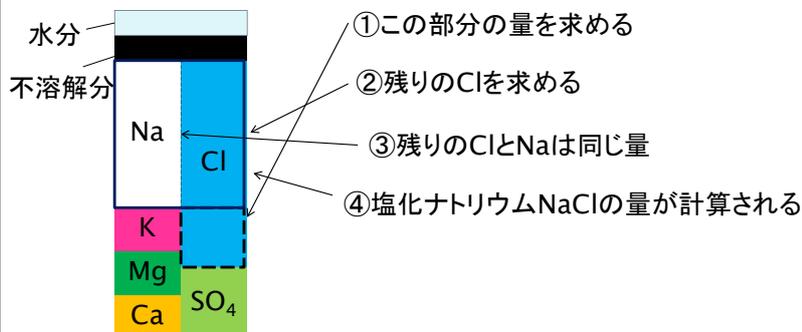
塩試験方法の変遷 18

	制定当時 (1907)	昭和中期 (1950~60)	現行法 (2014)
乾燥減量	重量法 135-140°C, 60 min.	重量法 140°C, 90 min.	
不溶解分	重量法 ガラスろ過器		重量法 ガラスフィルター
塩化物イオン Cl	容量法 硝酸銀		
硫酸イオン SO ₄	重量法 BaSO ₄	容量法 BaCrO ₄	機器分析 イオンクロマトグラフィー
カルシウム Ca	重量法 CaCO ₃	容量法 EDTA	機器分析 ICP-OES
マグネシウム Mg	重量法 Mg ₂ P ₂ O ₇		容量法 EDTA
カリウム K	重量法 K ₂ [PtCl ₆]	容量法 KMnO ₄	機器分析 炎光光度法
塩化ナトリウム	結合計算法		

結合計算法

22

ナトリウムNaは直接、高い精度で測定することができないため、
 その他の主成分の分析結果からナトリウム(塩化ナトリウム)
 を計算している。



塩試験方法では、すべての主成分を用いた積み上げ方式により、
 塩化ナトリウムの純度を計算している。

塩試験方法(主成分のまとめ)

23

- ・ 分析技術の開発により、塩試験方法は、迅速かつ効率的な方法へと改良されてきた。
- ・ 機器分析が導入される一方で、量が多い場合には、容量法も使用されている。
- ・ 塩試験方法は、すべての成分を用いた積み上げ方式で塩化ナトリウム純度を計算している。

塩試験方法は、様々な日本の塩に適した分析方法である。

↓
海外では？

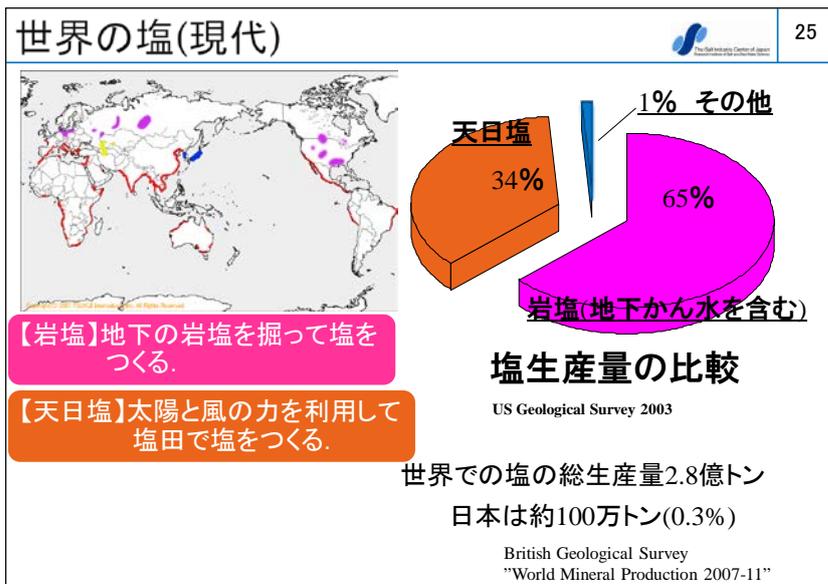
塩試験方法と海外の試験方法

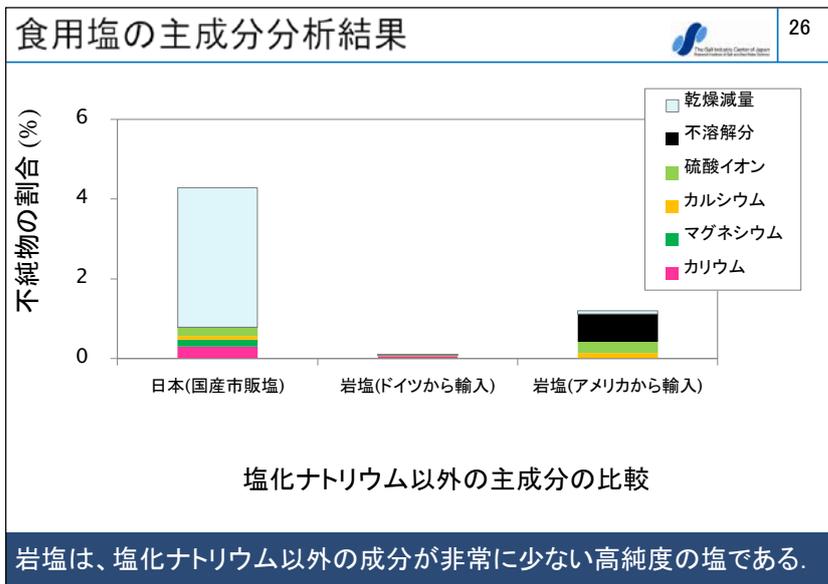
24

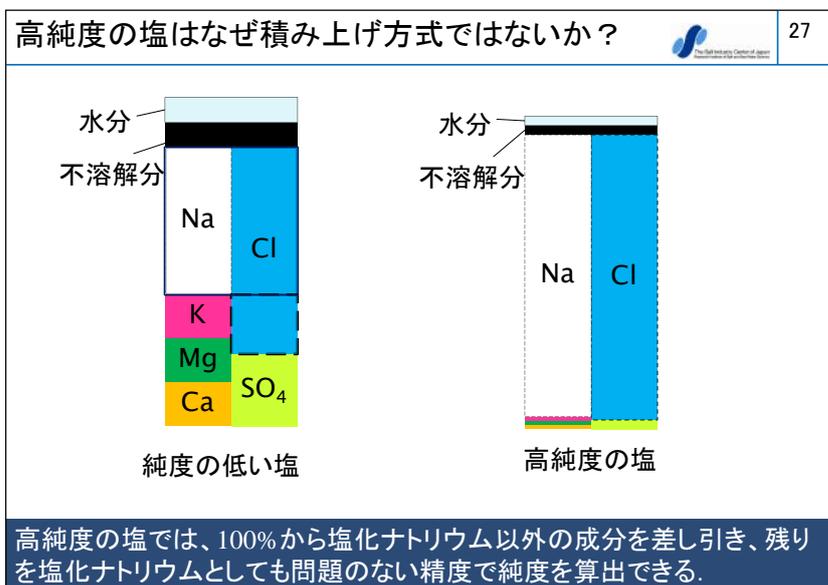
	塩試験方法	CODEX	ASTM
乾燥減量	重量法 140°C, 90min.	重量法 110°C, 恒量	重量法 110°C, 120min.
不溶解分	重量法	重量法	重量法
塩化物イオン	容量法 硝酸銀	測定せず	測定せず
硫酸イオン	イオンクロマトグラ フィー(IC)	重量法 BaSO ₄ ⇒ IC	重量法 BaSO ₄
カルシウム マグネシウム	ICP-OES 容量法 EDTA	容量法 EDTA ⇒ ICP-OES 追加	容量法 EDTA
カリウム	炎光光度法	炎光光度法	測定せず
塩化ナトリウム	結合計算法	100% - [不純物 %]	100% - [不純物 %]

紫文字は機器分析法

海外の試験方法では、塩化物イオンを測定せず、100%から不純物を
 差し引いた残りを塩化ナトリウムとしている。

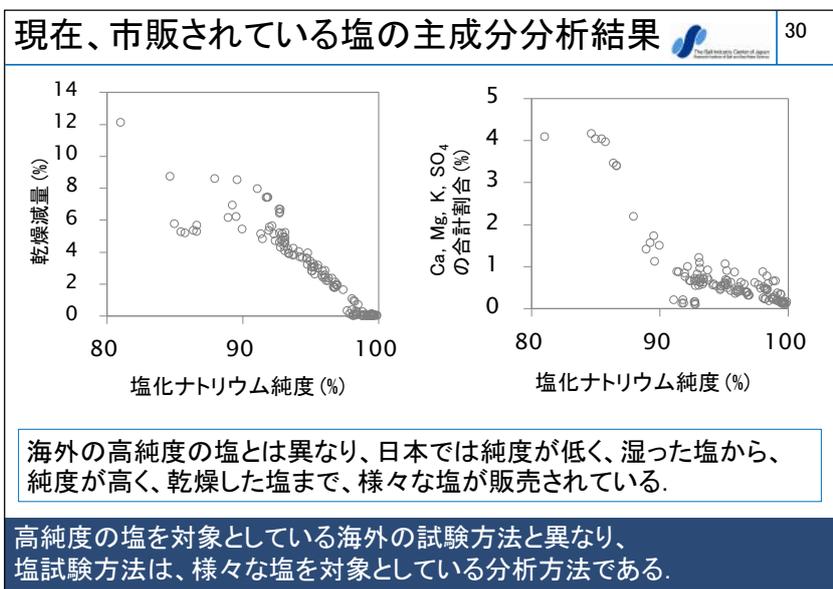
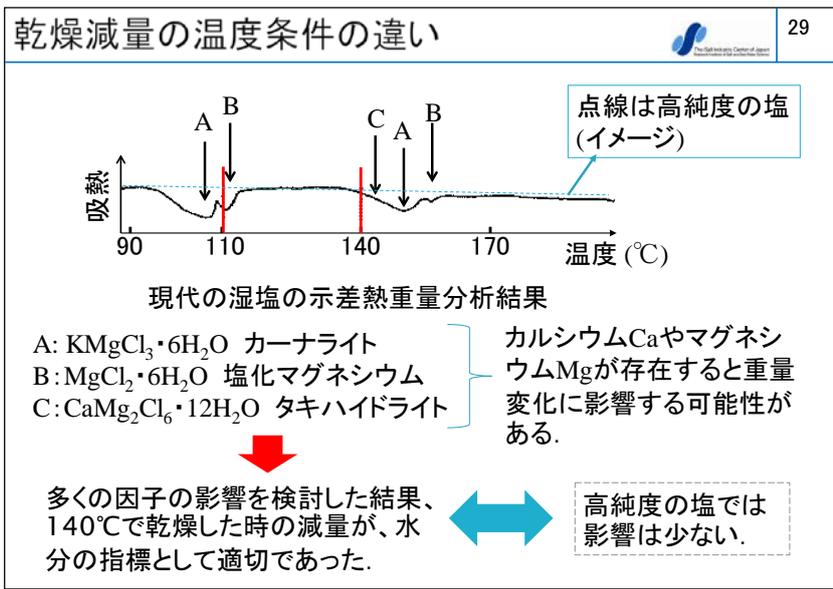






塩試験方法と海外の試験方法との比較			
	塩試験方法	CODEX	ASTM
乾燥減量	重量法 140°C, 90min.	重量法 110°C, 恒量	重量法 110°C, 120min.
不溶解分	重量法	重量法	重量法
塩化物イオン	容量法 硝酸銀	測定せず	測定せず
硫酸イオン	イオンクロマトグラフィー(IC)	重量法 BaSO ₄ ⇒ IC	重量法 BaSO ₄
カルシウム マグネシウム	ICP-OES 容量法 EDTA	容量法 EDTA ⇒ ICP-OES 追加	容量法 EDTA
カリウム	炎光光度法	炎光光度法	測定せず
塩化ナトリウム	結合計算法	100% -[不純物 %]	100% -[不純物 %]

紫文字は機器分析法



31

A 化学試験方法

1. 適用範囲
2. 通則
3. 検塩の調製
4. 主成分
5. 主要微量成分
6. 特殊微量成分
7. 添加物
8. 参考法

本講演

塩試験方法における
 塩の主成分
 塩の微量成分

B 物性試験方法

1. 適用範囲
2. 通則
3. 粒径分布
4. かさ密度
5. 安息角
6. 参考法

付録 I 海水、かん水及びびにがりの試験方法
 付録 II 輸入塩のサンプリング方法
 付録 III 付表類

32

塩試験方法の微量成分

1961年の改訂により塩試験方法に微量成分の分析方法が追加された。

- ・食品衛生上有害と考えられる成分
Pb, As, V, Cr, Mn, Hg, Cd
- ・製造工程において比較的混入しやすい成分
Cu, Zn, Fe, Br, PO₄
- ・工業用塩(主にソーダ工業用)の品質
Mn, Cr, V

国際的な規格であるCODEXでは、1985年より、
Pb(鉛), As(ヒ素), Hg(水銀), Cd(カドミウム), Cu(銅)
 が有害元素として、基準値、分析方法が規定されている。

日本では、塩の安全、安心について、早くから検証され、微量成分の分析技術が開発され、塩試験方法に記載された。

33

塩試験方法の微量成分

■

 塩試験方法に記載されている元素

■

 塩試験方法以外で、当研究所で開発された元素

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
Lantanoid		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinoid		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

塩試験方法には、多くの元素の分析方法が記載されている。
 当研究所では、塩試験方法に記載されていない様々な元素の分析方法も開発している。

まとめ



34

塩試験方法は、1907年制定以来、100年以上の歴史がある分析方法である。その長い歴史の中で、製塩技術は高度に発展し、社会情勢も様々に変化した。塩試験方法は、分析技術の開発により、これらの変化に対応できるよう改良され続けてきた。

世界的には、高純度な塩が主流であるが、日本では高純度な塩から低純度の塩まで、様々な食用塩が販売されている。塩試験方法は、これら多彩な塩を分析できる方法である。

今後も、さらに多くのニーズに応えられるよう、改良を重ねていく予定である。

Salt & Seawater Science Seminar 2014

やさしく学ぼう、塩の品質に貢献する分析化学



**塩試験方法を始めとする
分析方法の活用と将来**

公益財団法人 塩事業センター
海水総合研究所
研究員
麻田 拓矢

はじめに  2

塩試験方法は、社会情勢、製塩技術や分析技術の進歩に応じて改訂されてきた

近年の情勢

- ・食品全般では、表示偽装や農薬混入などの事件から、消費者の安全性への関心が高まっている
- ・食用塩については、塩専売制の廃止により、多種多様な品質の商品が販売され、消費者の選択の幅が広がっている

製品の含有成分や安全性の情報が重要となる

↓

塩試験方法を始めとした分析法の役割が大きくなっている

講演内容  3

- ・塩試験方法のさまざまな活用
- ・食用塩の安全性に関わる分析法とその活用
- ・分析技術開発の現状と今後

塩試験方法の活用
4

食用塩 製品の品質検査
 製塩工場の工程管理
 市販食用塩の品質調査

— 食用塩以外への活用 —

工業用塩 工業用塩の品質評価

凍結防止剤 凍結防止剤の品質規格

塩試験方法の活用
5

食用塩

当センター製品の品質検査

Ca	カルシウム	Hg	水銀
Mg	マグネシウム	As	ヒ素
Na	ナトリウム	Cd	カドミウム
K	カリウム	Pb	鉛
SO ₄	硫酸イオン	Cu	銅
Cl	塩化物イオン		

検査項目(例示:食卓塩の品質規格)

NaCl	Ca	Mg	K	SO ₄	重金属	粒度
99 % 以上	30 mg/kg 以下	0.13 % 以下	35 mg/kg 以下	70 mg/kg 以下	10 mg/kg 以下	300~500 μm 85%以上
Hg	As	Cd	Pb	Cu		
0.1 mg/kg 以下	0.5 mg/kg 以下	0.5 mg/kg 以下	2 mg/kg 以下	2 mg/kg 以下		

有害微量成分(食用塩の国際規格)
 検査方法は、すべて**塩試験方法**に記載

塩試験方法の活用
6

食用塩

製塩工場の工程管理

塩試験方法には、**海水、かん水**の試験方法も掲載

工程管理への活用

原料海水、かん水の塩分 … Clなど
 かん水の濃縮の程度 … Mg
 かん水の石膏成分(塩製造において問題となる) … Ca、SO₄など

塩試験方法は、当センター製品の品質管理において重要

塩試験方法の活用 7

食用塩 市販食用塩の品質調査

1997年 塩専売法の廃止により、塩の輸入や製造の自由化

食用塩の多種多様化

↓

品質調査による国内の市販食用塩の実態把握
消費者への情報発信

これまでに約**300点**の市販食用塩、さらに、POS販売個数上位製品**50点**を購入し、データの蓄積と品質の把握

情報発信

- ・市販食用塩データブック(2003)
- ・学会発表 澤田ら、日本海水学会(2007)
- 野田ら、日本海水学会(2008)

塩試験方法の活用 8

食用塩 市販食用塩の品質調査

主成分データを用いた製法の推定

Ca	Mg	Na	K	SO ₄	Cl
----	----	----	---	-----------------	----

Ca カルシウム
Mg マグネシウム
Na ナトリウム
K カリウム
SO₄ 硫酸イオン
Cl 塩化物イオン

主成分を組み合わせて塩類をつくる
陽イオンと陰イオンを組み合わせる

組み合わせた塩類の種類

陽イオン 陰イオン		Ca	Mg	Na	K
SO ₄		CaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	—
Cl		CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	KCl

塩類の種類は、製法により異なる
⇒製法の推定

塩試験方法の活用 9

市販食用塩の主な製法

原料

海水



天日塩



岩塩



採かん方法(濃い塩水をつくる)

イオン膜



天日(ネット式)



溶解



→ 粉碎など

塩試験方法の活用  13

凍結防止剤

凍結防止剤の規格

規格	基準	試験方法
塩化ナトリウム純度	95%以上とする	塩試験方法第4版による
含水率(乾燥減量)	3%以下とする	塩試験方法第4版による
平均粒径	0.5mm~7.0mm	JIS K 0069 ふるい分け法 (塩試験方法に掲載)
最大粒径	16mm	
粒径の上限	8.0mm以上が10%以下	
粒径の下限	0.15mm以下が10%以下	

凍結防止剤 仕様書

塩試験方法は、凍結防止剤の規格における試験方法に採用

塩試験方法の活用  14

凍結防止剤

その他、道路への汚染防止のため、水質汚濁防止法の排水基準が定められている
試験方法: JIS、告示付表(塩試験方法以外)
水質汚濁防止法の排水基準

規格	基準値	規格	基準値
カドミウム	0.1 mg/L	シアン	1 mg/L
鉛	0.1 mg/L	シマジン	0.03 mg/L
六価クロム	0.5 mg/L	チオベンカルブ	0.2 mg/L
ヒ素	0.1 mg/L	チウラム	0.06 mg/L
水銀	0.005 mg/L	PCB	0.003 mg/L
セレン	0.1 mg/L	アルキル水銀	0.0005 mg/L
アンモニア、硝酸、亜硝酸性窒素	100 mg/L	有機リン化合物	1 mg/L

塩試験方法以外の排水基準の分析にも対応

塩試験方法の活用  15

まとめ

- 塩試験方法を活用し、さまざまな用途の塩の分析に対応してきた
- 製品の品質管理や市販食用塩の調査に活用できるだけでなく、工業用塩や凍結防止剤の品質評価にも活用できる


16

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用

— 塩試験方法以外の分析法 —


17

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用

安全性への要求

- ・検査対象項目の多様化、基準値の微量化
- ・原料、製造工程、製品に至るまでの安全性、トレーサビリティの明確化

— 対象項目 —

残留農薬

放射性物質

製造工程

微量有害物質

装置材料

微生物

ささまざまな物質や試料を対象とした**分析法の開発**が必要


18

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用

残留農薬

2006年5月 食品衛生法改正(ポジティブリスト制度)

改正前:
使用が許可された農薬について残留基準を設定し、基準以上の食品については販売を禁止する

基準の設定がない農薬が検出されても規制できない

改正後:
残留基準を設定した農薬については、残留基準以下の食品は販売を認め、それ以外の農薬については、一律の残留基準を設け、基準以上の食品は販売を禁止する

約800種類もの農薬が対象

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用  19

- ・食用塩は、製造過程で農薬を使用しない
- ・周辺環境からの混入

対象とする農薬選定

①海水等環境に由来する農薬
 環境基本法 水質汚濁に係る環境基準(15項目)
 公共用水域等における農薬の水質評価指針(27項目)
 (空中散布農薬等に使用されるもの)

②加工食品中の食材に由来する農薬
 塩を比較的多く使用する加工食品の主原料に使用される
 代表的な農薬の選定(93項目)
 加工食品:米、麦類、葉菜類、大豆、梅、魚類、生乳

116項目を選定

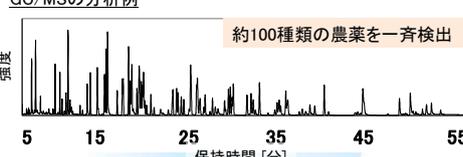
食用塩の安全性に関わる分析法とその活用  20

農薬の分析方法

一斉分析法 106項目
 GC/MS・LC/MS一斉分析法

個別分析法 10項目
 ①テトラサイクリン系(2項目)
 ②ジクワット
 ③グリホサート系(3項目)
 ④ノルジェストメット
 ⑤チオシクラム系
 ⑥ジチオカーバメート系
 ⑦メタム系

・農薬の高感度分析が可能な高性能装置
 ・野菜などの農薬分析に使用される
 ⇒食用塩の農薬分析に導入

GC/MSの分析例


GC/MSの外観 LC/MSの外観

GC/MS・LC/MSを活用し、多成分を効率的に分析可能

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用  1

当センター製品と原料の分析結果

対象試料	農薬116項目 測定結果
食塩、並塩、精製塩、クッキングソルト、食卓塩、つけもの塩	不検出
原料海水 (対象5工場)	不検出
原料天日塩 (対象1工場)	不検出

不検出は、基準値(10 µg/kg*)未満を示す
 *1 一部農薬は、20 µg/kg又は 50 µg/kg

基準値の単位 µg/kgは、%の**1千万分の1**(超微量)

<h3 style="margin: 0;">食用塩の安全性に関わる分析法とその活用</h3> <div style="text-align: right; font-size: small;"> 22 </div>	
<div style="background-color: #e0f0ff; border-radius: 15px; padding: 5px; margin-bottom: 10px; text-align: center;"> 放射性物質 </div> <p>2011年3月 東日本大震災において発生した福島第一原子力発電所の事故により放射性物質が環境へ放出された</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2011年3月 食品の暫定規制値設定 <ul style="list-style-type: none"> 放射性セシウム 500 Bq/kg 放射性ヨウ素 2,000 Bq/kg 等 • 2012年4月 食品の基準値設定 <ul style="list-style-type: none"> 放射性セシウム 100 Bq/kg 	

<h3 style="margin: 0;">食用塩の安全性に関わる分析法とその活用</h3> <div style="text-align: right; font-size: small;"> 23 </div>							
<h4 style="margin: 0;">放射性セシウム分析法</h4> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <tr> <td style="width: 20%; padding: 5px;">分析方法</td> <td style="padding: 5px;">ゲルマニウム半導体検出器</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">対象物質</td> <td style="padding: 5px;">セシウム134、セシウム137</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">特徴</td> <td style="padding: 5px;">セシウム134とセシウム137を個別に測定可 自然環境中のカリウム40等の妨害を受けない 微量の分析可能 大型(重量1.5t)</td> </tr> </table> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="width: 25%; text-align: center; margin-right: 10px;"> <small>厚さ約10cmの鉛で 環境中の放射線を遮断</small> </div> <div style="width: 25%; text-align: center; margin-right: 10px;"> <small>ゲルマニウム半導体検出器の外観</small> </div> <div style="width: 50%; text-align: center;"> <small>γ線エネルギー [keV]</small> </div> </div>		分析方法	ゲルマニウム半導体検出器	対象物質	セシウム134、セシウム137	特徴	セシウム134とセシウム137を個別に測定可 自然環境中のカリウム40等の妨害を受けない 微量の分析可能 大型(重量1.5t)
分析方法	ゲルマニウム半導体検出器						
対象物質	セシウム134、セシウム137						
特徴	セシウム134とセシウム137を個別に測定可 自然環境中のカリウム40等の妨害を受けない 微量の分析可能 大型(重量1.5t)						

<h3 style="margin: 0;">食用塩の安全性に関わる分析法とその活用</h3> <div style="text-align: right; font-size: small;"> 24 </div>													
<h4 style="margin: 0;">当センター製品と原料の分析結果</h4> <p>当センター製品の分析(年4回)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <tr> <td style="width: 20%;"></td> <td style="text-align: center;">放射性セシウム 合計</td> </tr> <tr> <td>食塩、並塩、食卓塩、 精製塩、クッキングソルト、 つけもの塩</td> <td style="text-align: center;">不検出</td> </tr> </table> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <h4 style="margin: 0;">原料海水の分析(毎月)</h4> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <tr> <td style="width: 20%;"></td> <td style="text-align: center;">放射性セシウム 合計</td> </tr> <tr> <td>原料海水 (対象5工場)</td> <td style="text-align: center;">不検出</td> </tr> </table> </div> <div style="width: 45%;"> <h4 style="margin: 0;">原料天日塩の分析(毎月)</h4> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <tr> <td style="width: 20%;"></td> <td style="text-align: center;">放射性セシウム 合計</td> </tr> <tr> <td>原料天日塩 (対象1工場)</td> <td style="text-align: center;">不検出</td> </tr> </table> </div> </div>			放射性セシウム 合計	食塩、並塩、食卓塩、 精製塩、クッキングソルト、 つけもの塩	不検出		放射性セシウム 合計	原料海水 (対象5工場)	不検出		放射性セシウム 合計	原料天日塩 (対象1工場)	不検出
	放射性セシウム 合計												
食塩、並塩、食卓塩、 精製塩、クッキングソルト、 つけもの塩	不検出												
	放射性セシウム 合計												
原料海水 (対象5工場)	不検出												
	放射性セシウム 合計												
原料天日塩 (対象1工場)	不検出												

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用  25

製造工程の安全性

食品衛生法を準拠(原料、装置材料、食品添加物、包装容器、汚染に関する規制)

+

製塩環境の特徴を考慮

—製造工程の対象項目—

- 微量有害物質
- 装置材料
- 微生物

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用  26

原料海水 **原料=清澄で汚染のないもの**

微量有害物質 → 海水の有害物質を規定する環境基本法「**人の健康保護に関する環境基準**」を適用

人の健康保護に関する環境基準(24項目) mg/L

項目	基準値	項目	基準値
カドミウム	0.01	1,2-ジクロロエタン	0.004
全シアン	0.1	1,1-ジクロロエチレン	0.02
鉛	0.01	1,2-ジクロロエチレン	0.04
六価クロム	0.05	1,1,1-トリクロロエタン	1
砒素	0.01	1,1,2-トリクロロエタン	0.006
総水銀	0.0005	トリクロロエチレン	0.03
アルキル水銀	0.0005	テトラクロロエチレン	0.01
PCB	0.0005	1,3-ジクロロプロペン	0.002
ジクロロメタン	0.02	チウラム	0.006
四塩化炭素	0.002	シマジン	0.003
チオベンカルブ	0.02	セレン	0.01
ベンゼン	0.01	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	10

食用塩の安全性に関わる分析法とその活用  27

装置材料

製造工程の溶液は、高温・高塩分濃度のため、**腐食性の高い環境**

使用する装置材料は、Cu、Ni、Zn、FeやTiなどを原料とする金属

↓

材料の溶出を管理

対象元素: Cu、Ni、Zn、Fe、Ti
 分析方法: ICP-OES
 対象試料: かん水、製品

Cu 銅
 Ni ニッケル
 Zn 亜鉛
 Fe 鉄
 Ti チタン

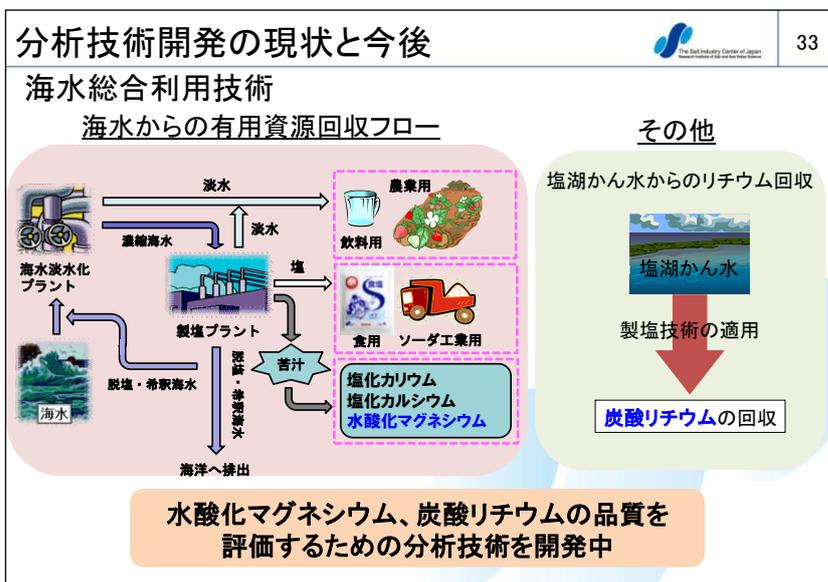
食用塩の安全性に関わる分析法とその活用	 28
<div style="background-color: #e91e63; color: white; border-radius: 15px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 10px;">微生物</div> <p>衛生指標(微生物)</p> <p>一般食品では一般生菌、大腸菌群</p> <p>製塩工程でも生息可能な菌(好塩菌) = 海洋性細菌を管理</p> <p>分析方法: メンブランフィルター法 塩を水で溶解し、メンブランフィルターでろ過し、 フィルター上に菌を集める方法 菌と塩水を分離し、良好に測定できる</p> <p>対象試料: 原料海水、かん水、製品</p> <div style="background-color: #f4a460; padding: 5px; border: 1px solid #ccc; margin-top: 10px;"> 原料海水、装置材料や衛生状態を管理することにより、 製塩工程の安全性を検証した </div>	

分析技術開発の現状と今後	 29
<p>分析技術開発の現状と今後</p> <ul style="list-style-type: none"> ・食用塩の栄養表示 ・海水総合利用技術 	

分析技術開発の現状と今後	 30
<p>栄養表示に関わる状況</p> <p>2013年6月 食品表示法案が可決、公布され、2年以内に施行</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px dashed gray; padding: 10px; margin-right: 20px;"> <p>----- これまでの表示 -----</p> <div style="border: 1px solid gray; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">JAS法(原材料など)</div> <div style="border: 1px solid gray; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">食品衛生法(賞味期限など)</div> <div style="border: 1px solid gray; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">健康増進法(栄養表示など)</div> <p style="color: red; text-align: center;">任意表示</p> </div> <div style="font-size: 2em; margin: 0 20px;">➔</div> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid gray; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">食品表示法</div> <p style="color: red;">栄養表示: 義務化</p> <p style="color: blue;">食用塩についても対応が必要</p> </div> </div>	

分析技術開発の現状と今後	
現行の栄養表示	
栄養表示	分析方法
たんぱく質	窒素定量換算法
脂質	エーテル抽出法等 直接測定
ナトリウム	原子吸光度法又はICP法
炭水化物	炭水化物 = 100 - (たんぱく質 + 脂質 + 灰分 + 水分)
熱量	修正アトウォーター法 = (たんぱく質 × 4) + (脂質 × 9) + (炭水化物 × 4) 計算で求める
<塩の場合> 灰分 = 600°C加熱残量 (NaClはここに含まれる) 水分 = 140°C乾燥減量	

分析技術開発の現状と今後	
炭水化物 = 100 - (たんぱく質 + 脂質 + 灰分 + 水分) <塩の場合> 灰分 = 600°C加熱残量 (NaClはここに含まれる) 水分 = 140°C乾燥減量	
市販食用塩Aの例	
炭水化物 = 100 - (0 + 0 + 96.79 + 1.98) = 1.23	
塩の水分測定(140°C乾燥減量)	
付着する水分を測定	
	結晶内の水分は測定できない
結晶内の水分 ⇒ 炭水化物として表示	
食用塩の炭水化物分析方法を開発中	



まとめ	 34
<ul style="list-style-type: none">・塩試験方法は、製品の品質管理や市販食用塩調査、工業用塩や凍結防止剤の品質評価に活用できる・安全性に関する分析では、塩試験方法以外に、農薬、有機物質、微生物や放射能など分析方法を開発した・今後、食用塩の栄養成分表示に対応できる分析法や海水資源の品質評価技術など社会の分析ニーズに適応した分析技術を開発する	<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>