

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 公開講演会
Salt & Seawater Science Seminar 2017

塩づくりにおける 工程管理と品質管理


Contents

1. 塩づくりにおける工程管理のための計測技術の開発
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 所長 吉川 直人
2. 塩づくりにおける品質管理と分析値の活用
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

協賛：一般社団法人日本塩工業会，全国輸入塩協会，日本特殊製法塩協会，
公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団，日本海水学会，たばこと塩の博物館

2017年11月28日(火)






塩づくりにおける工程管理 のための計測技術の開発

公益財団法人塩事業センター
海水総合研究所 吉川直人

はじめに



2

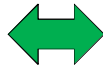
国内ではさまざまな方法により塩がつくられている
消費者の要望に応え、用途に応じた品質の塩を提供
するためには、塩づくりにおける工程管理が重要

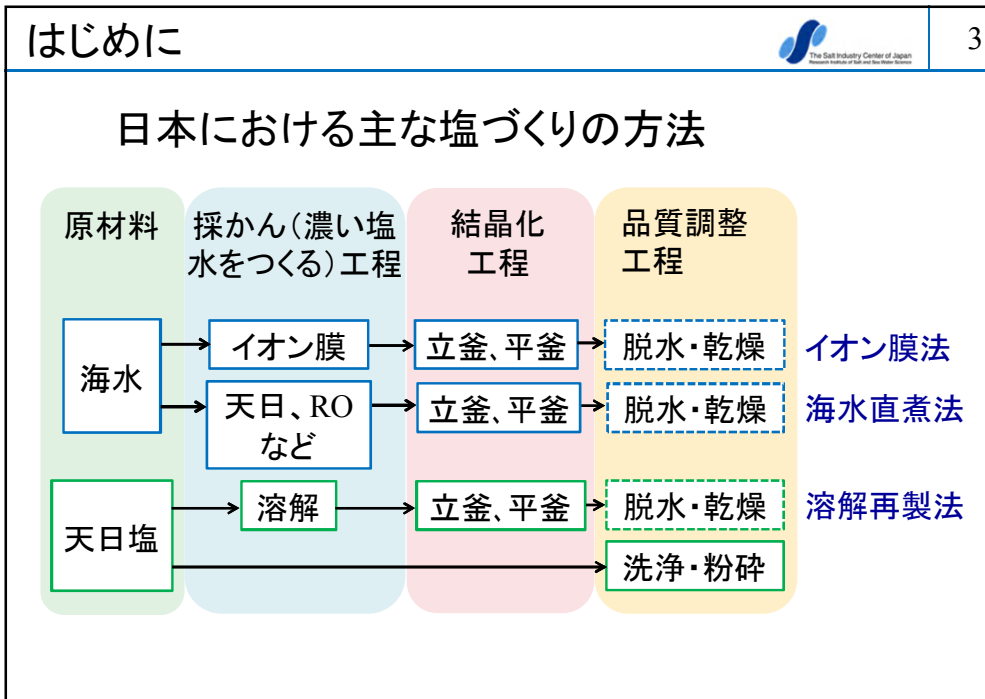
塩づくりの方法

- 原材料
- 採かん(濃い塩水をつくる)工程
- 結晶化工程
- 品質調整工程

塩の品質

- 粒径
- 形状
- 水分
- 成分





講演内容 4

工程管理のポイントの概説

塩づくりの方法
 イオン膜法、海水直煮法、溶解再製法

工程
 採かん工程、結晶化工程、品質調整工程

工程管理に有益な計測技術の紹介

工程溶液
 全塩分濃度、成分濃度

塩結晶
 水分、成分含有量、粒径

工程管理のポイントの概説

5

塩づくりの方法

イオン膜法、海水直煮法、溶解再製法

工程

採かん工程、結晶化工程、品質調整工程

※工程ごとに塩づくりの方法に応じた工程管理のポイントを概説

採かん工程における管理

6

イオン膜法(海水⇒イオン膜)



陽イオン交換膜
 陰イオン交換膜

写真提供: ダイヤソルト(株)


海水、脱塩海水: 全塩分濃度
 ⇒電気透析装置の運転管理(トラブル回避含む)

かん水: NaCl濃度or全塩分濃度⇒塩の生産量、工程全体の運転管理
 Mg²⁺, SO₄²⁻など⇒イオン交換膜の性能管理

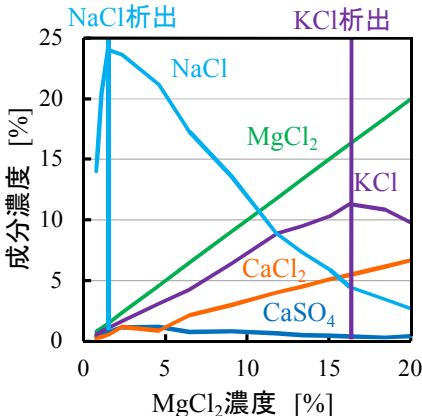
<h3>採かん工程における管理</h3>			7
<h4>海水直煮法(海水⇒天日, RO)</h4>			
天日		かん水	天日⇒水分のみ蒸発 RO⇒淡水が膜を透過 ↓ かん水は海水の成分 濃度比は維持される
海水	→	→	
<p>ネット式 株式会社白松</p>			
<h4>RO(逆浸透膜)</h4>			
海水		かん水	海水、かん水: 全塩分濃度 ⇒ 工程全体の運転管理 塩の生産量管理
→	逆浸透膜	→	
<p>逆浸透試験装置</p>			

<h3>採かん工程における管理</h3>			8
<h4>溶解再製法(天日塩⇒溶解)</h4>			
		かん水	天日塩(原材料)の純度は 高い ↓ かん水の純度も高い 主な不純物はSO ₄ ²⁻
	→	→	
<p>溶解槽 写真提供: 日本食塩製造(株)</p>		かん水:	全塩分濃度⇒飽和溶液のため管理不要 SO ₄ ²⁻ 濃度 ⇒ 工程全体の運転管理

結晶化工程における管理


9

イオン膜法(海水⇒イオン膜⇒立釜, 平釜)



成分濃度 [%]
MgCl₂濃度 [%]

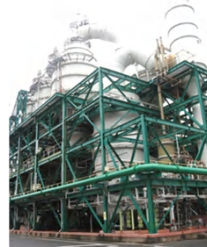
イオン膜法の濃縮挙動
 ※CaSO₄は10倍濃度で表示
 海水と製塩-データブック-

濃縮ともないNaClが析出
 KCl析出前に濃縮を終了

↓


濃縮度、KCl析出点の管理

全塩分濃度: 基本的な運転管理
 各成分濃度: 詳細な運転管理
※特にMgCl₂濃度を管理することが重要

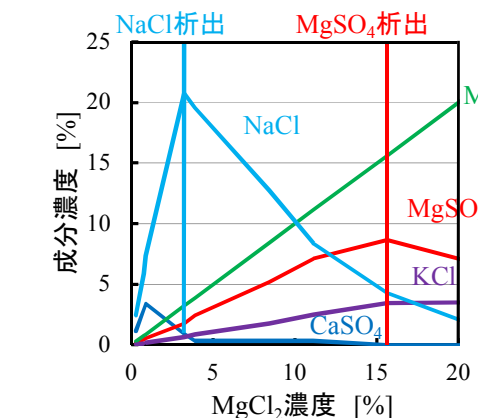


写真提供:
 ナイカイ塩業(株)

結晶化工程における管理


10

海水直煮法(海水⇒天日, RO⇒平釜, 立釜)



成分濃度 [%]
MgCl₂濃度 [%]


海水直煮法の濃縮挙動
 ※CaSO₄は10倍濃度で表示
 海水と製塩-データブック-

濃縮にともないCaSO₄、NaClが析出
 MgSO₄析出前に濃縮を終了

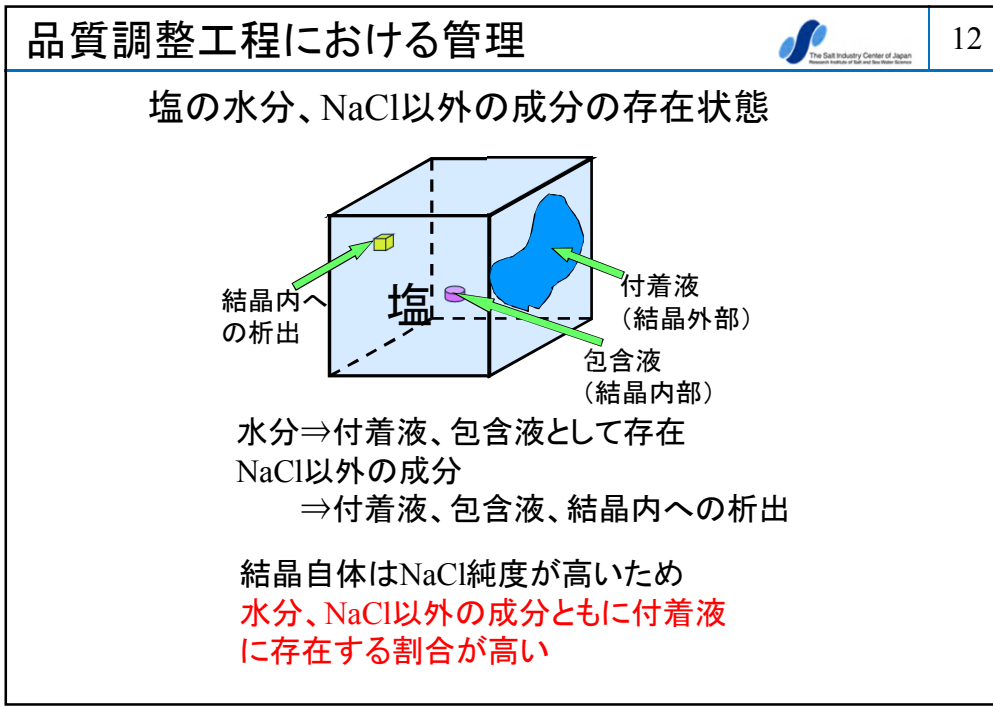
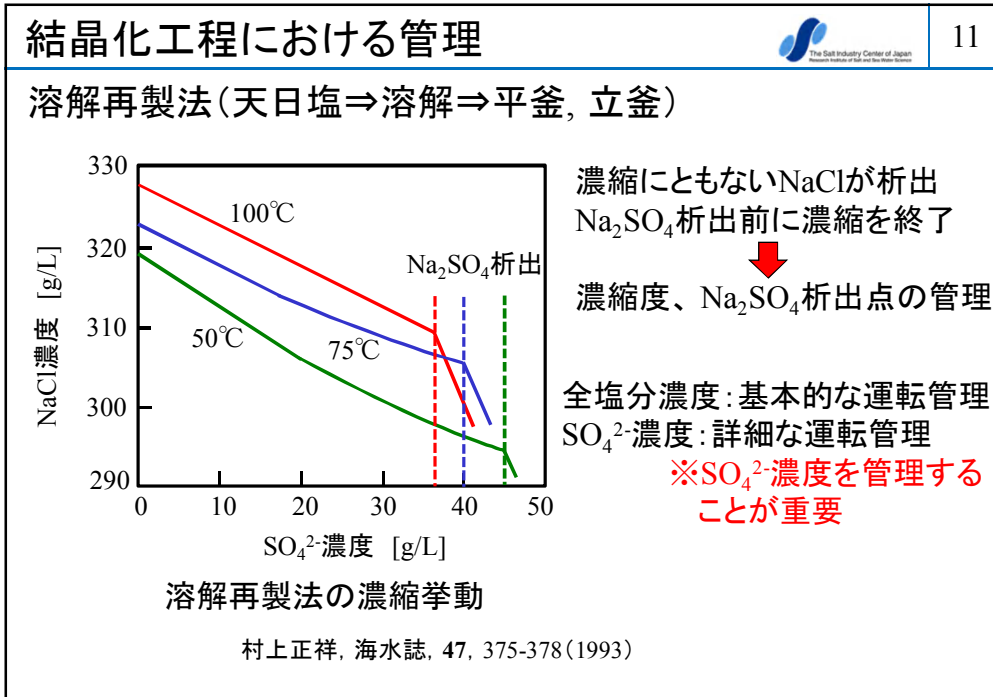
↓

濃縮度、MgSO₄析出点の管理


全塩分濃度: 基本的な運転管理
 各成分濃度: 詳細な運転管理
※特にMg²⁺、SO₄²⁻濃度を管理することが重要



(株)白松

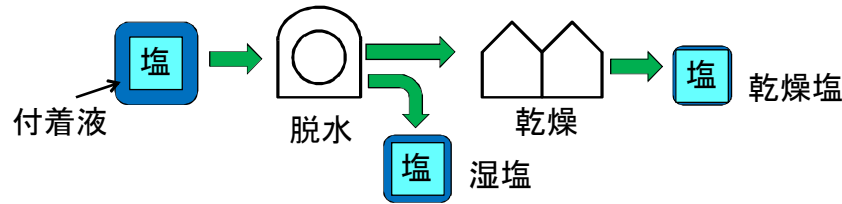


品質調整工程における管理


13

塩の水分、NaCl以外の成分の調整


水分は**付着液量**でほぼ決定
 ⇒付着液量は脱水、乾燥操作で調整



NaCl以外の成分は**付着液成分**、**脱水後の付着液量**に依存

イオン膜法 ⇒水分、粒径、 Mg含有量	付着液の 代表的な成分
海水直煮法⇒水分、粒径、 Mg含有量	
溶解再製法⇒水分、粒径、 SO₄含有量	

工程管理のポイントのまとめ


14

工程	採かん工程		結晶化工程	品質調整工程
測定対象	海水 脱塩海水	かん水	缶内液 苦汁	塩結晶
イオン膜法	全塩分濃度	全塩分濃度 Mg ²⁺ 、SO ₄ ²⁻ 濃度	全塩分濃度 MgCl ₂ 濃度	水分、粒径 Mg含有量
海水直煮法	全塩分濃度	全塩分濃度	全塩分濃度 Mg ²⁺ 、SO ₄ ²⁻ 濃度	水分、粒径 Mg含有量
溶解再製法	—	SO ₄ ²⁻ 濃度	SO ₄ ²⁻ 濃度	水分、粒径 SO ₄ 含有量

工程管理に有益な計測技術の紹介

工程溶液

全塩分濃度

成分濃度

塩結晶

水分、成分含有量、粒径

※工程溶液は希釈することなく

塩結晶は結晶のまま

簡易および自動測定する計測技術を開発

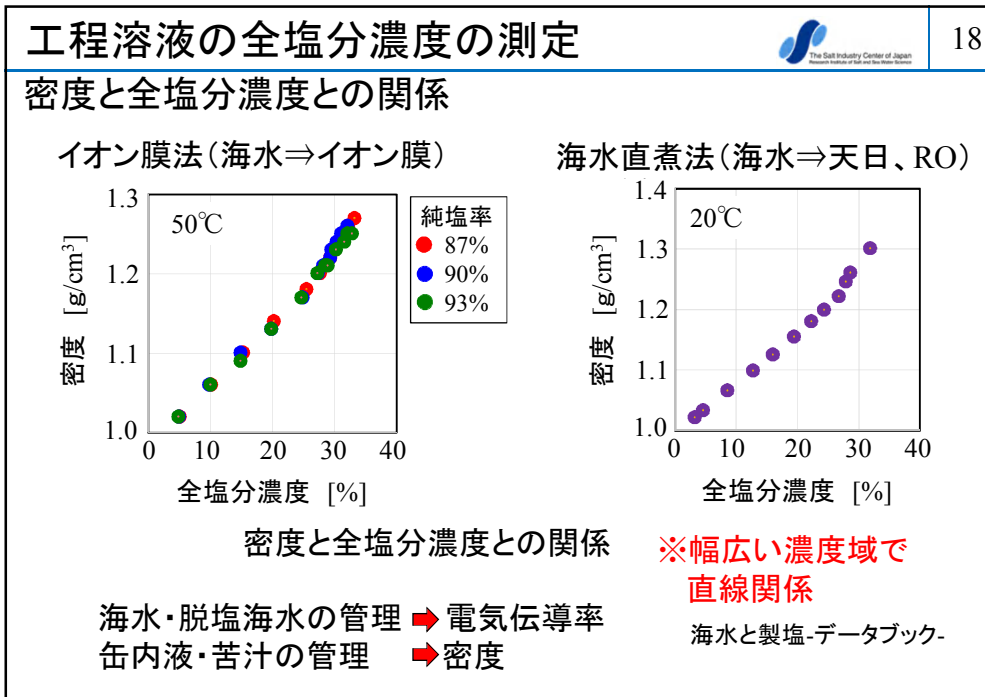
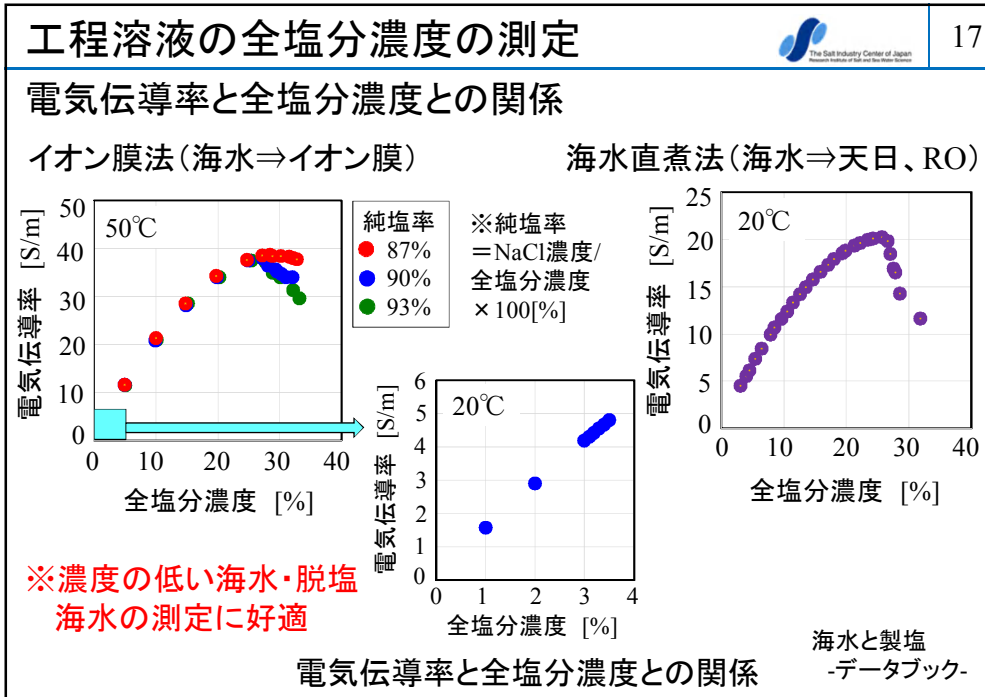
工程溶液の全塩分濃度の測定


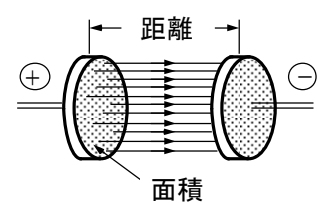
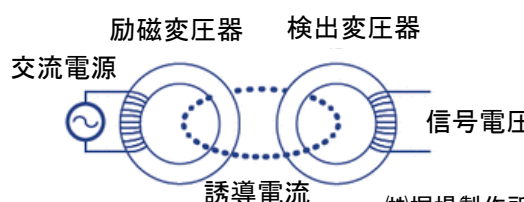

塩類溶液の物性


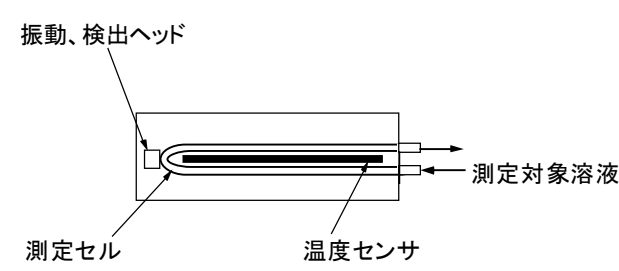

- ・密度
- ・電気伝導率
- ・粘度
- ・浸透圧
- ・屈折率 など

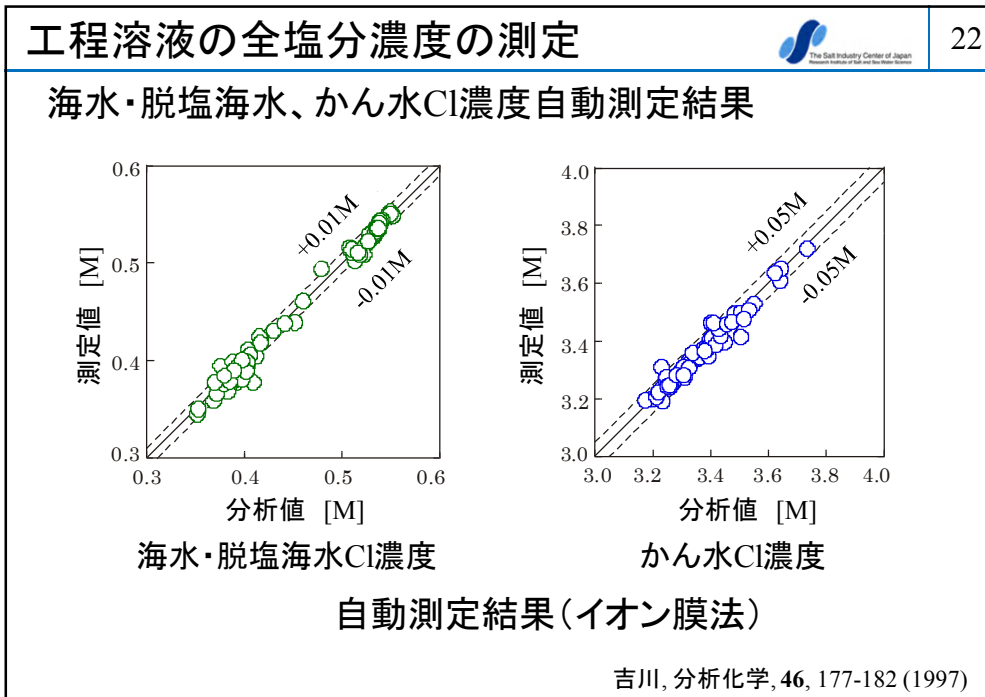
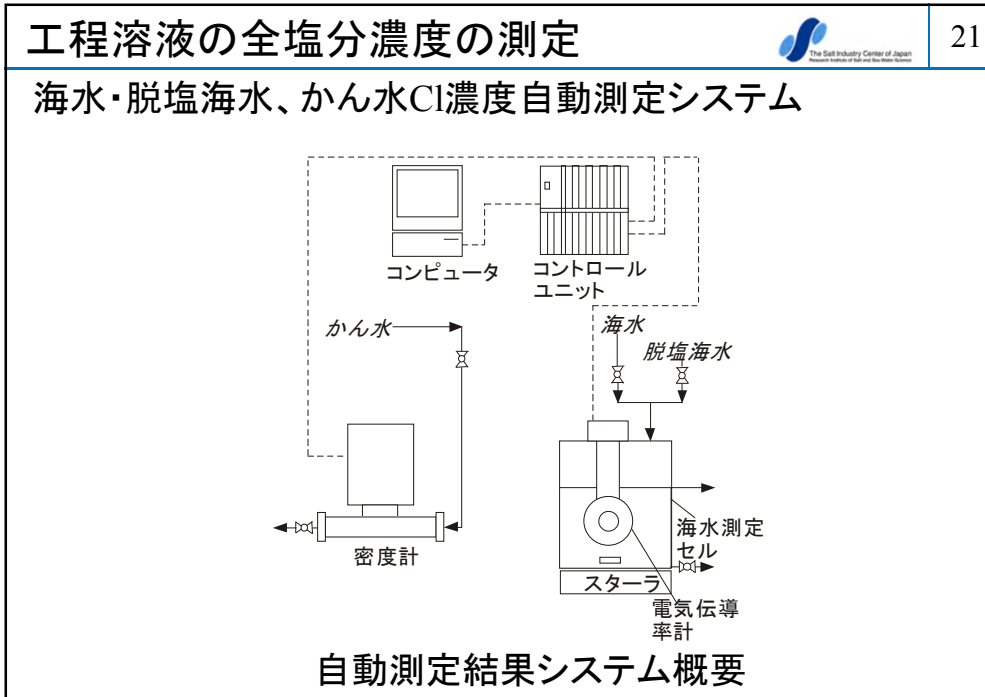




比較的安価でプロセス測定用の計測器が
市販されている密度計、電気伝導率計に着目


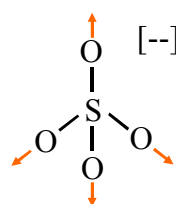
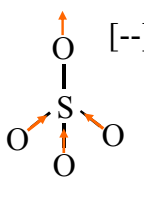


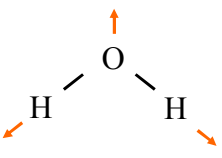
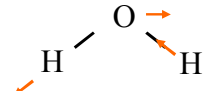
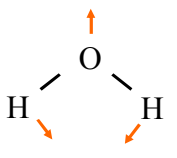
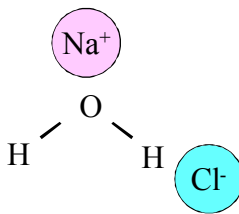
工程溶液の全塩分濃度の測定	 19
<p>電気伝導率計概要</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>距離</p> <p>面積</p> <p>電気伝導率 = $\frac{1}{抵抗} \frac{距離}{面積}$</p> <p>電極方式</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>励磁変圧器 検出変圧器</p> <p>交流電源 信号電圧</p> <p>誘導電流</p> <p>(株堀場製作所HP)</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>(株)横河電機HP</p> <p>電磁誘導方式</p> </div> <p>電磁誘導方式</p> <ul style="list-style-type: none"> ・溶液をはさむ2つのコイルの間に生じる誘導電流の大小を測定する方法 ・高電気伝導率の測定、工程における使用に好適 	


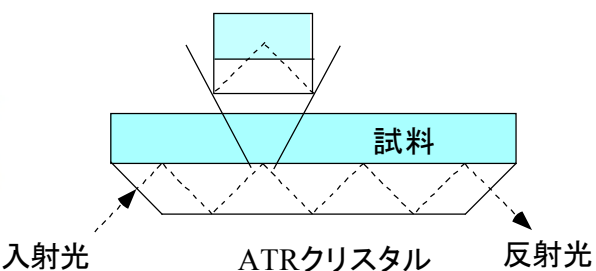
工程溶液の全塩分濃度の測定	 20
<p>密度計概要</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>振動、検出ヘッド</p> <p>測定セル</p> <p>温度センサ</p> <p>測定対象溶液</p> <p>振動式密度計の構造</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(株)横河電機HP</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> ・測定セルを一定周期で振動 ・振動周期は測定セル内の溶液密度により変化 ・振動周期と密度との関係から密度を算出 	

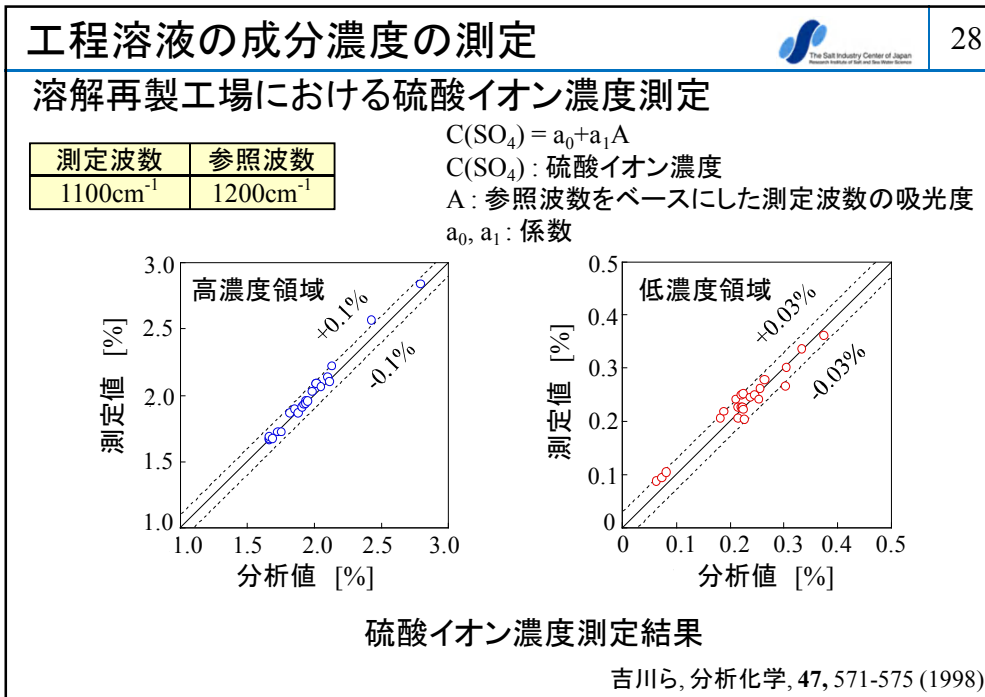
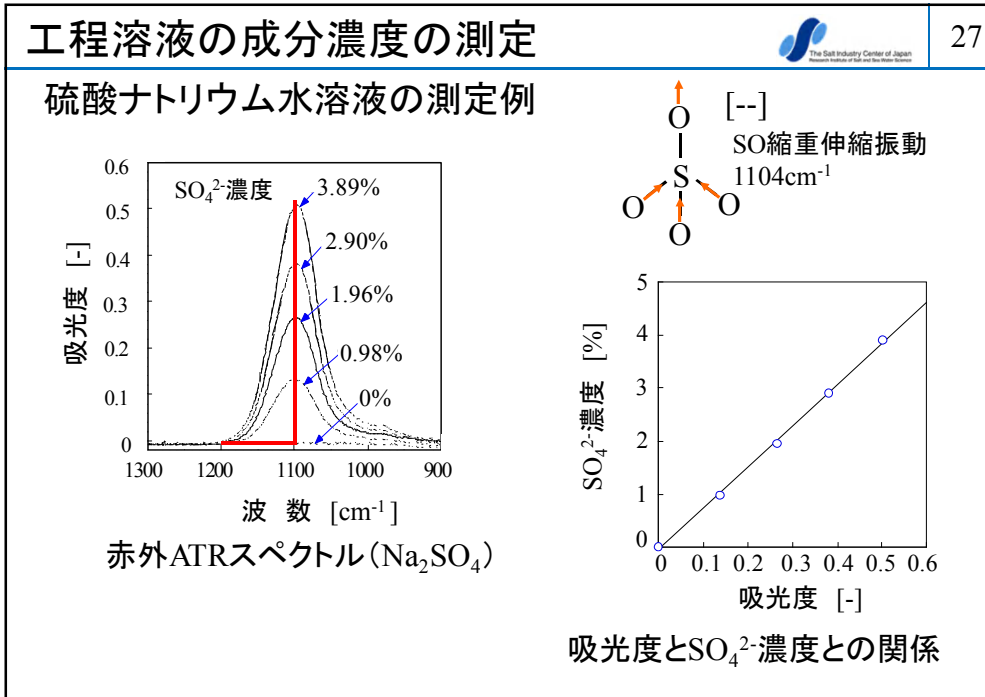


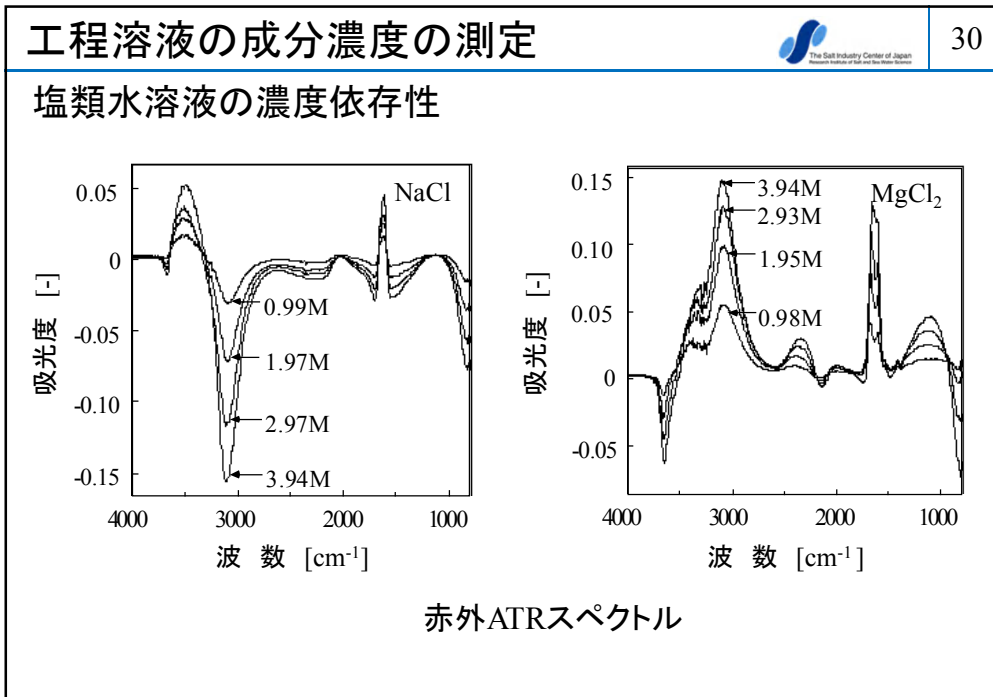
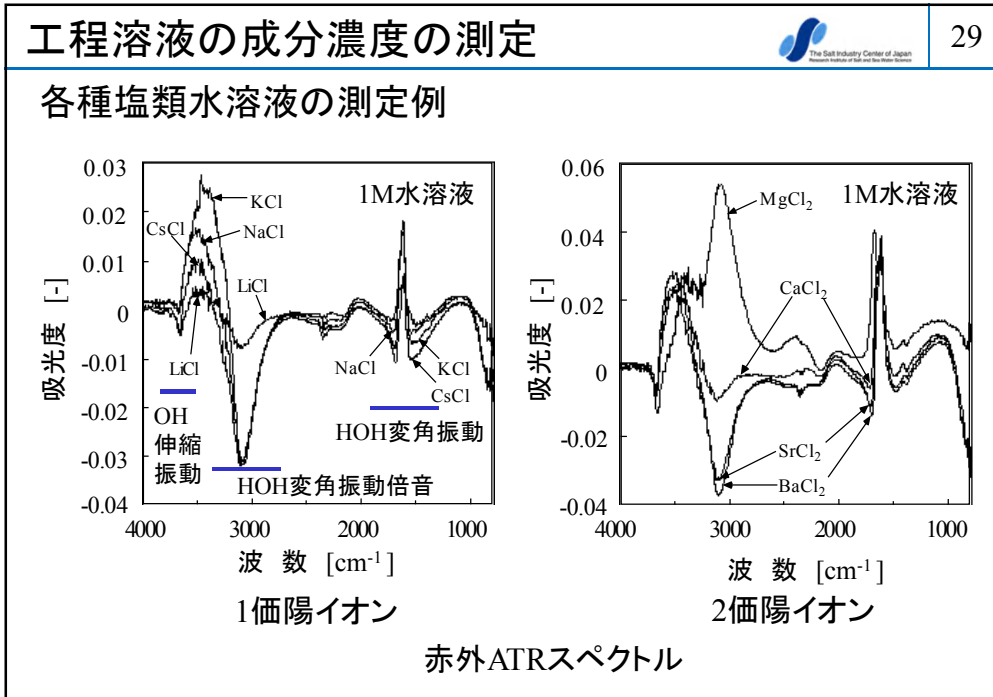
<h2 style="margin: 0;">海水と製塩-データブック-の紹介</h2>	 23
	<p>海水と製塩-データブック- 2006年3月27日 発行 2015年4月1日 第二刷</p> <p>内容</p> <ul style="list-style-type: none"> I 組成 II 相平衡 III 溶液物性 IV 食塩の物性 V 海洋塩の物性 VI 装置材料 <p>頁数: 514頁 発行: 塩事業センター 価格: 9,048円(税抜き)</p>

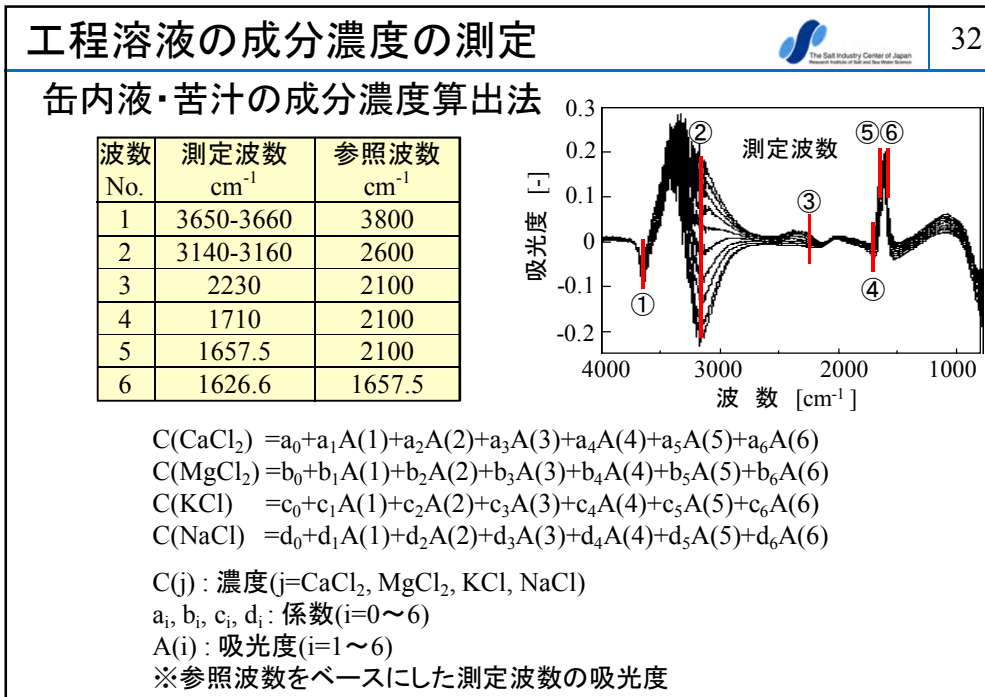
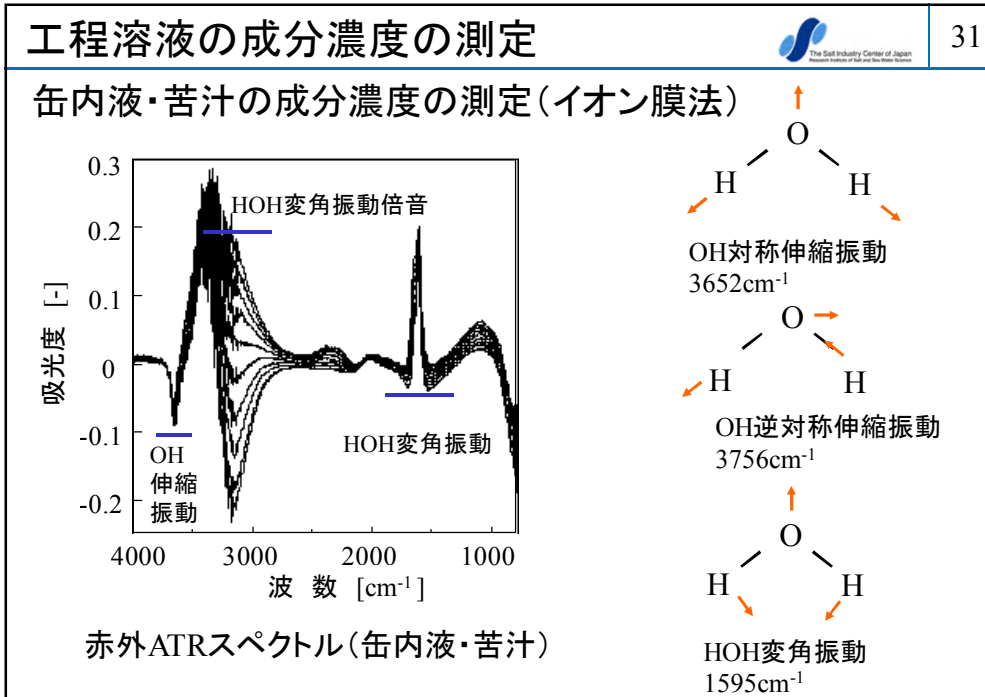
<h2 style="margin: 0;">工程溶液の成分濃度の測定</h2>	 24
<p>非破壊測定法である赤外分光法に着目</p> <p>赤外分光法とは... 特定波数で内容成分に固有の吸収があれば濃度測定可能 通常は有機物の分析に用いられている</p> <p>赤外ATR法 溶液の測定が可能 赤外拡散反射法 粉体の測定が可能</p> <p>工程溶液、塩結晶中の硫酸イオンは固有の吸収を持つ</p>	
 <p>SO対称伸縮振動 981cm⁻¹</p>	 <p>SO縮重伸縮振動 1104cm⁻¹</p>

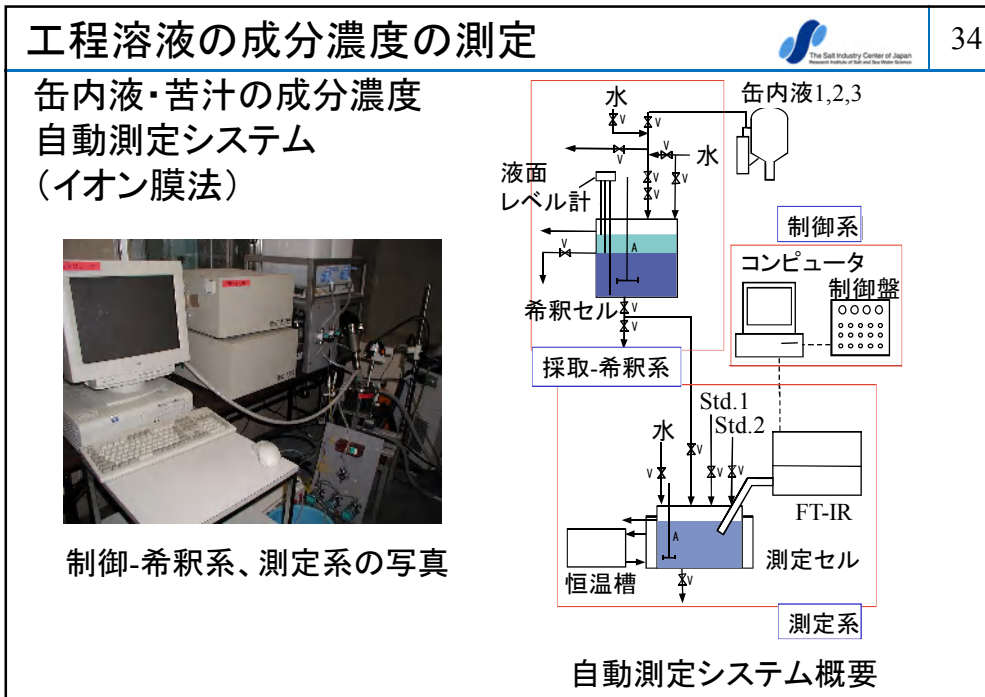
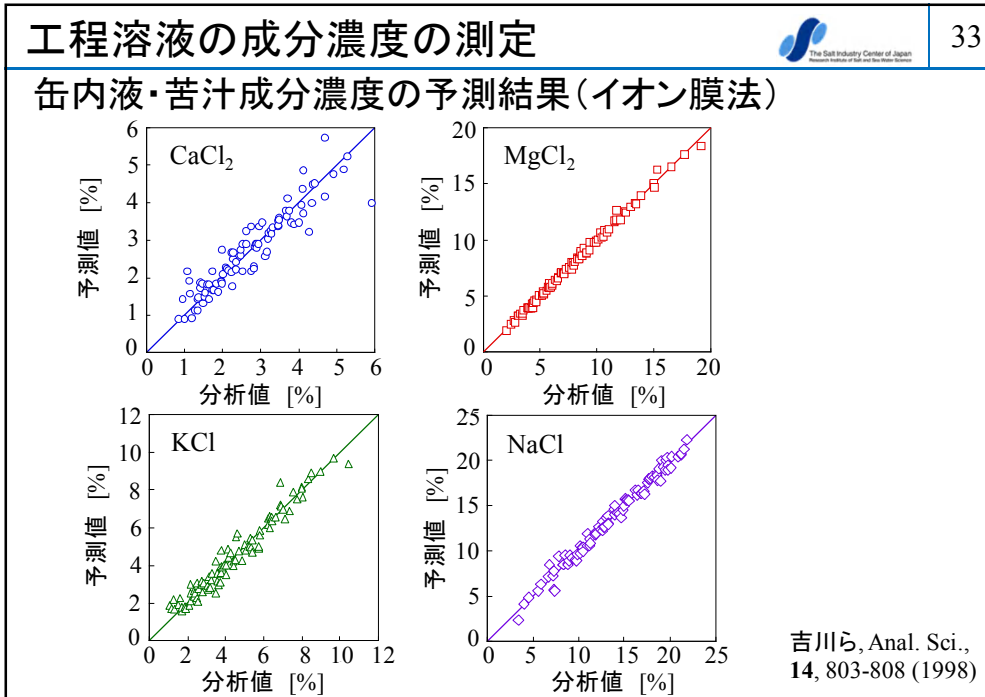
工程溶液の成分濃度の測定	25
<p style="text-align: center;">工程溶液、塩結晶中の水は固有の吸収を持つ</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>OH対称伸縮振動 3652cm⁻¹</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>OH逆対称伸縮振動 3756cm⁻¹</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>HOH変角振動 1595cm⁻¹</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">工程溶液、塩結晶中の他の成分は固有の吸収を持たないが 水の吸収に影響を与える可能性がある</p> <div style="text-align: center;">  </div>	

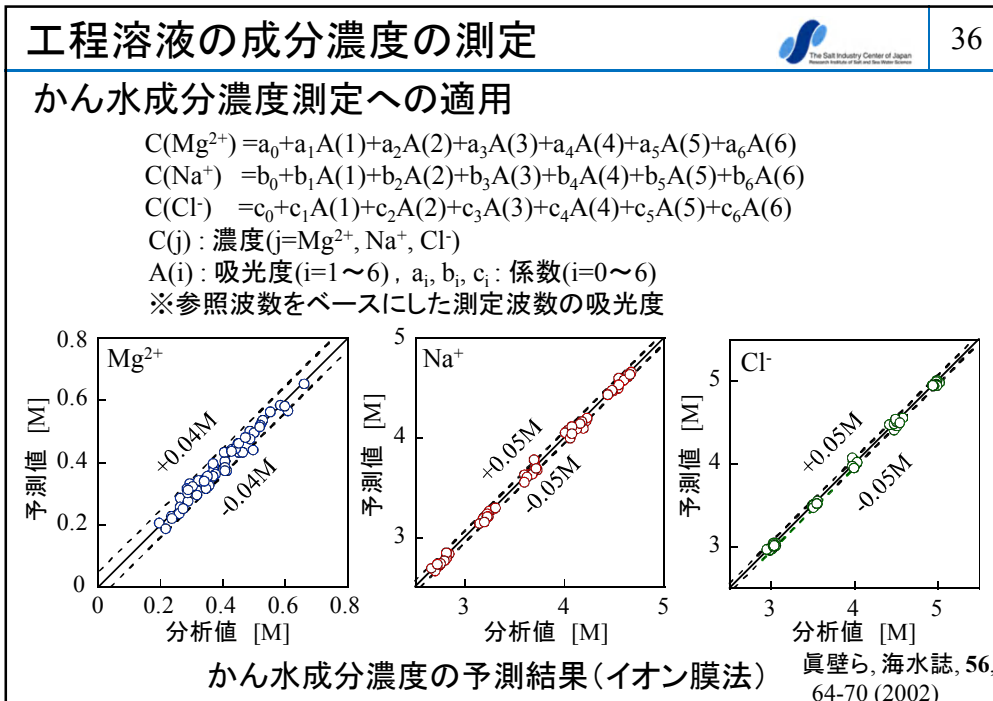
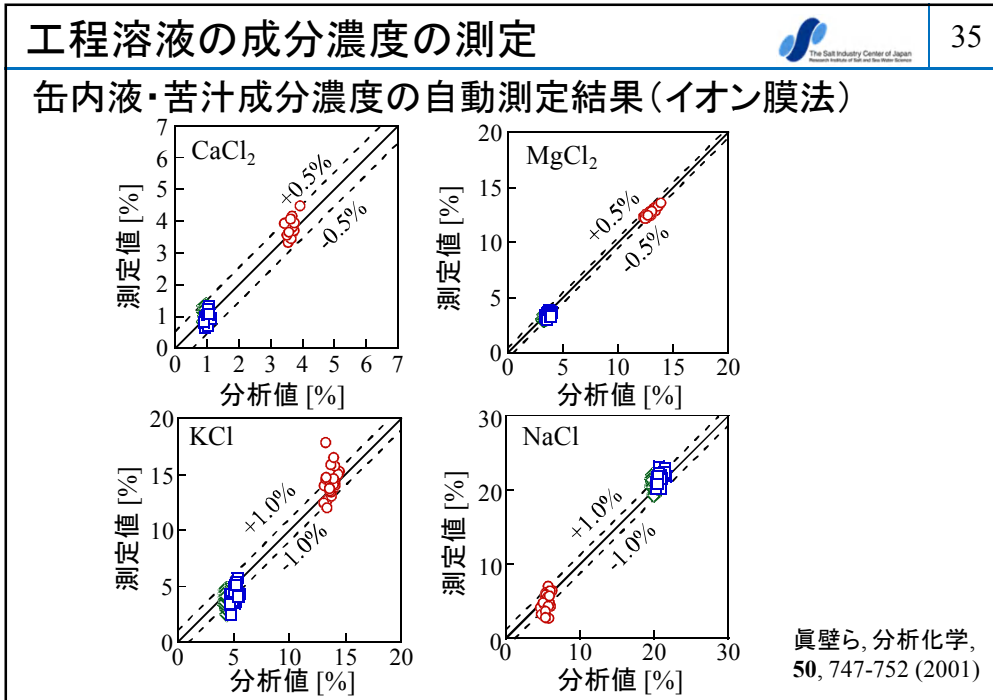
工程溶液の成分濃度の測定	26
<p style="text-align: center;">赤外ATR法の概要</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="text-align: center;">  <p>入射光 ATRクリスタル 反射光</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">FT-IR (ATR) エス・ティー・ジャパン(株)HP</p> <ul style="list-style-type: none"> ・試料溶液を希釈することなく直接測定可能 ・試料溶液1滴で測定可能(自動測定にも対応可能) ・測定時間1分程度 	





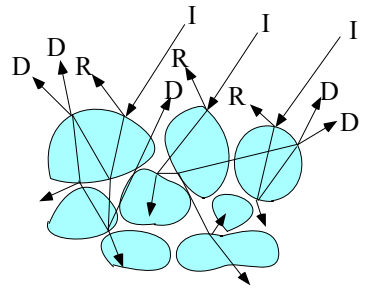






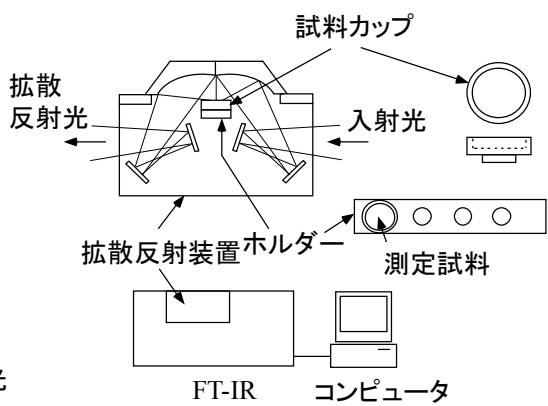
塩結晶の測定

赤外拡散反射法の概要




I: 入射光
R: 正反射光
D: 拡散反射光

赤外拡散反射法概念図



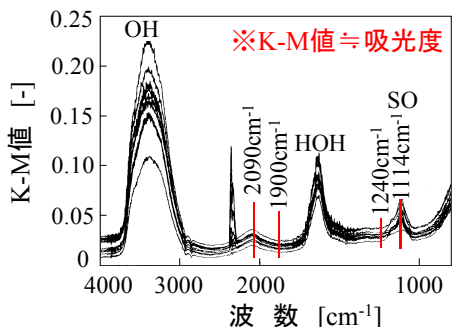
測定装置概要


37

塩結晶の測定

塩結晶のSO₄含有量の測定

※水分の影響を受けにくいように試料を電子レンジで乾燥させた後に測定



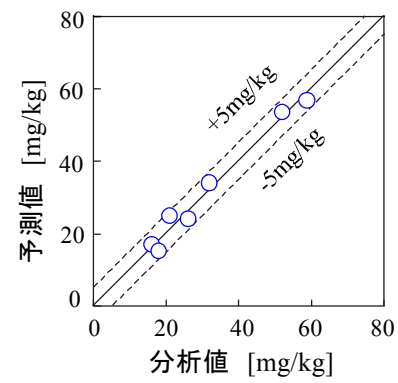
※K-M値≒吸光度

赤外拡散反射スペクトル

波数 No.	測定波数 cm ⁻¹	参照波数 cm ⁻¹
1	1140	1240
2	2090	1900


$$C(\text{SO}_4) = a_0 + a_1(K(1)/K(2))$$

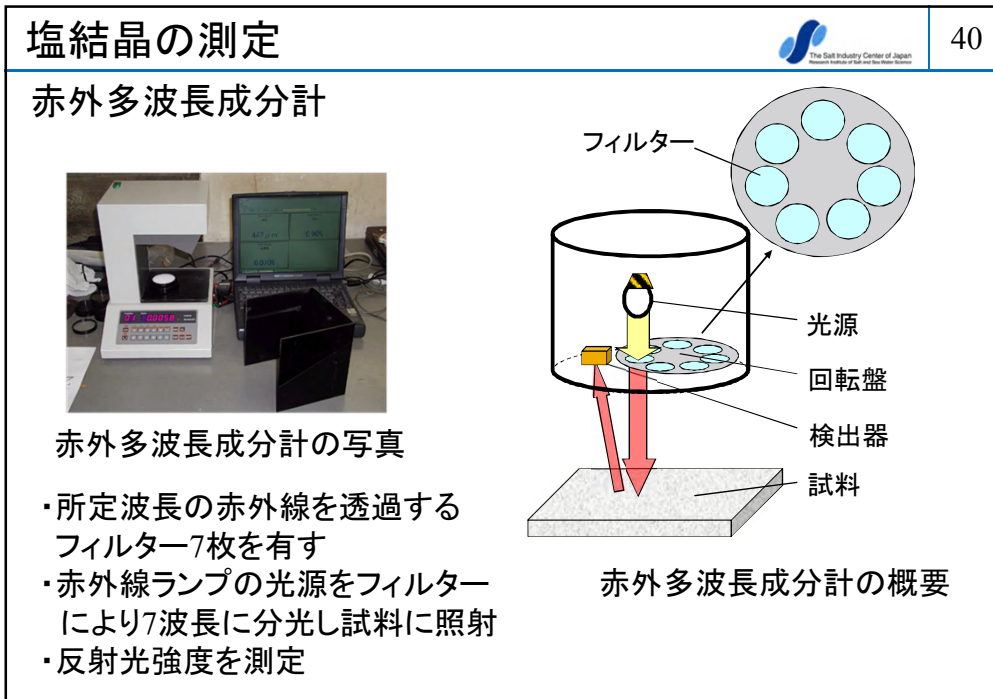
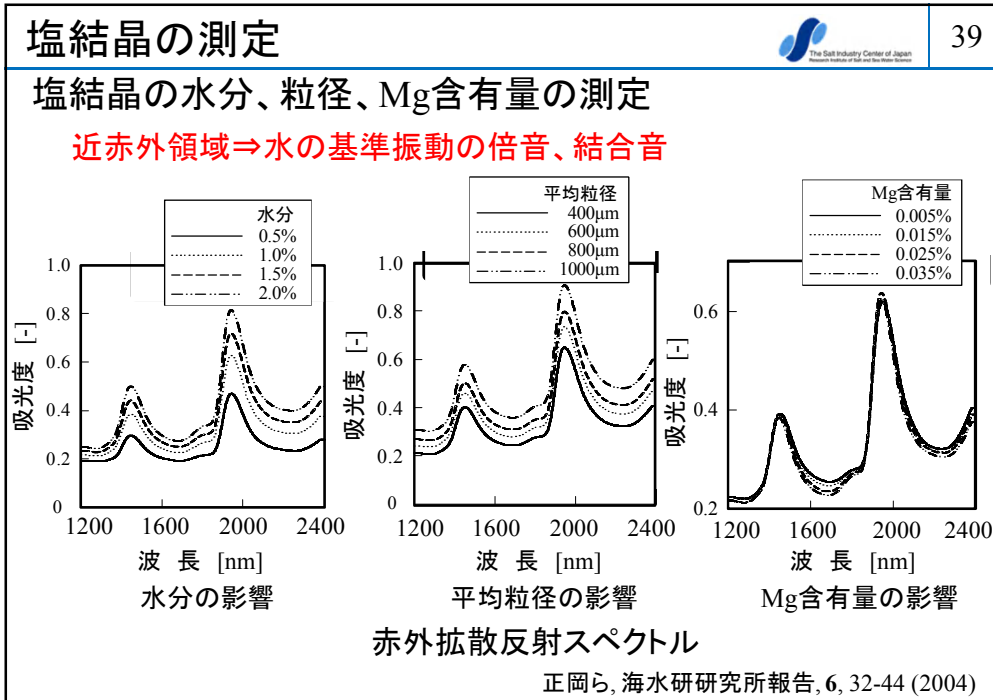
C(SO₄): SO₄含有量, a_i: 係数(i=0, 1)
 K(j): K-M値(j=1, 2)
 ※参照波数をベースにした測定波数のK-M値





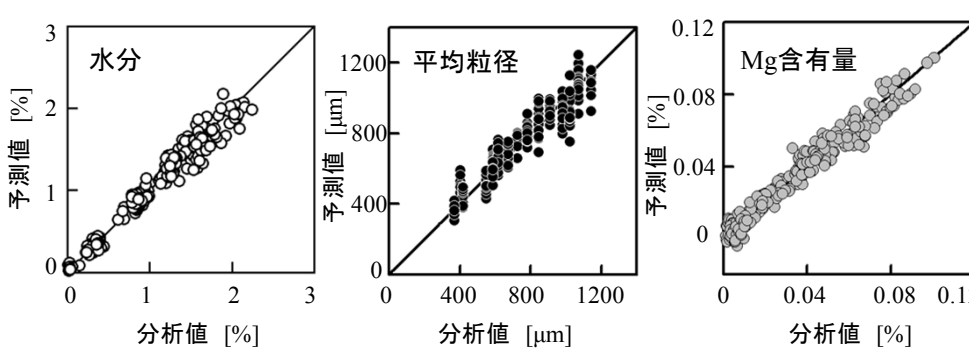
SO₄含有量予測結果(溶解再製法)


吉川ら, 分析化学, 47, 577-582 (1998)


38

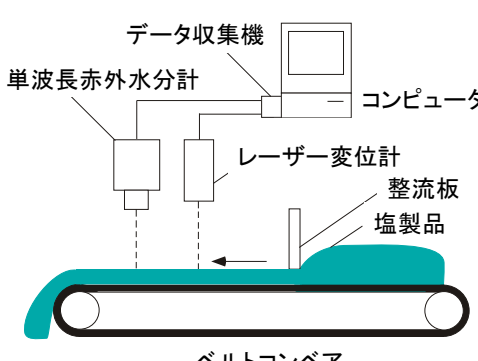


塩結晶の測定	 41																
水分、平均粒径、Mg含有量の算出法																	
<table border="1" style="margin: auto;"> <thead> <tr> <th>波数 No.</th> <th>測定波長 nm</th> <th>参照波長 nm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1230</td><td rowspan="6" style="text-align: center; vertical-align: middle;">1300</td></tr> <tr><td>2</td><td>1254</td></tr> <tr><td>3</td><td>1584</td></tr> <tr><td>4</td><td>1896</td></tr> <tr><td>5</td><td>1990</td></tr> <tr><td>6</td><td>2008</td></tr> </tbody> </table>	波数 No.	測定波長 nm	参照波長 nm	1	1230	1300	2	1254	3	1584	4	1896	5	1990	6	2008	
波数 No.	測定波長 nm	参照波長 nm															
1	1230	1300															
2	1254																
3	1584																
4	1896																
5	1990																
6	2008																
$A_n = -\ln(I_n / I_R)$ $C(H_2O) = a + \sum_{n=1}^6 (b_n A_n + c_n A_n^2)$ $C(D_{50}) = d + \sum_{n=1}^6 (e_n A_n + f_n A_n^2)$ $C(Mg) = g + \sum_{n=1}^6 (h_n A_n + k_n A_n^2)$	<p> A_n : 測定波長 (n=1~6) の吸光度 I_n : 測定波長 (n=1~6) の反射光強度 I_R : 参照波長の反射光強度 $C(H_2O)$: 水分, $C(D_{50})$: 平均粒径 $C(Mg)$: マグネシウム含有量 a, d, g : 定数 $b_n, c_n, e_n, f_n, h_n, k_n$: 定数(n=1~6) </p>																

塩結晶の測定	 42
水分、平均粒径、Mg含有量の予測	
	
予測結果(イオン膜法)	
正岡ら, 化工論文集, 38 , 358-364 (2012)	

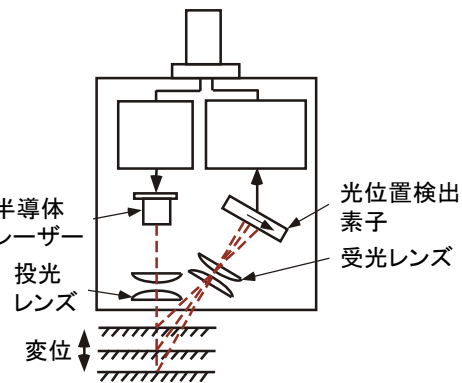
塩結晶の測定

43

平均粒径、水分測定システム (既存の水分計利用)




ベルトコンベア

粒径、水分測定システム概要



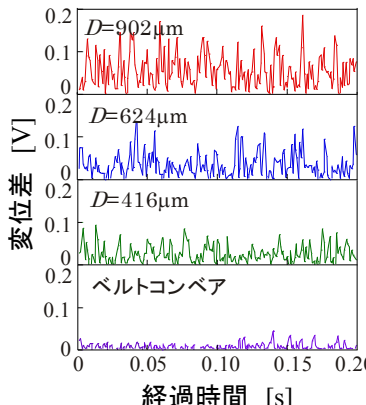
レーザー変位計概念図

特徴
 高速測定 0.15~500ms
 小スポット径 φ0.1~2mm
 非接触、安価

塩結晶の測定

44

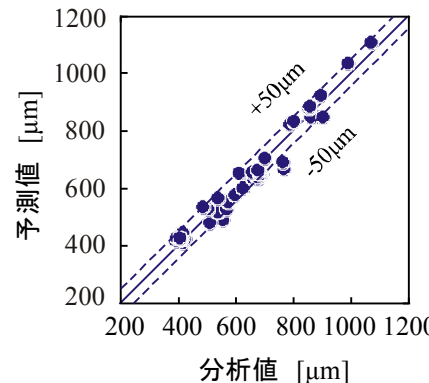
平均粒径の測定

$\Delta L(i) = \text{abs}(L(i+1) - L(i))$
 $\Delta L(i)$: 変位差, $L(i)$: 変位
 $i=0 \sim 6141$

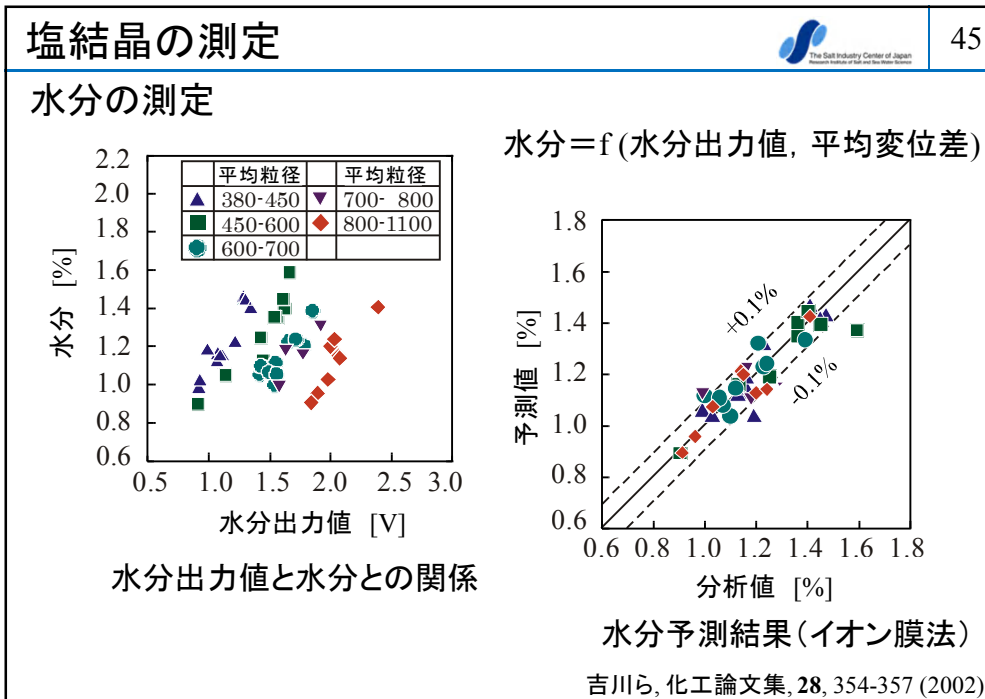



変位差の経時変化

平均粒径 = $a_0 + a_1(\text{平均変位差})$
 a_j : 係数 ($j=0, 1$)



平均粒径予測結果(イオン膜法)



工程管理用の計測技術のまとめ

46

工程	採かん工程		結晶化工程	品質調整工程
測定対象	海水 脱塩海水	かん水	缶内液 苦汁	塩結晶
イオン膜法	電気伝導率計	密度計 赤外ATR	密度計 赤外ATR	赤外成分計 赤外水分計 + 変位計
海水直煮法	電気伝導率計	密度計	密度計 赤外ATR	赤外成分計 赤外水分計 + 変位計
溶解再製法	—	赤外ATR	赤外ATR	赤外成分計 赤外拡散反射

※海水直煮法については検討していないが実現の可能性は高いと考えられる

塩づくりにおける工程管理のための計測技術の開発

・工程管理のポイントの概説

基本的な考え方のみ紹介

実際には塩の品質を制御するだけでなく、
安価で安全性の高い塩を安定的につくるために
さまざまな工程管理がなされている

・工程管理に有益な計測技術の紹介

塩づくりだけでなく、海水資源利用、食品加工
などにも生かせる技術

多方面で有効に活用していただけると幸いです



塩づくりにおける 品質管理と分析値の活用

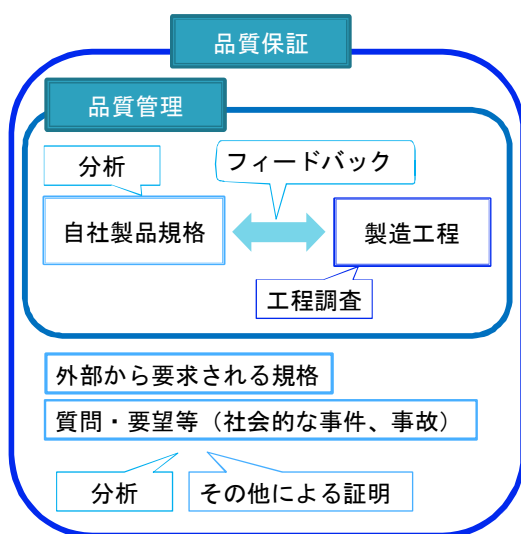
公益財団法人 塩事業センター
海水総合研究所 野田 寧

塩の品質



2

塩の品質とは？ 塩の主成分（塩化ナトリウム純度やCa、Mg含有量など）、物性（平均粒径など）…



**分析からみた塩の品質について、
分析値の活用方法を紹介します。**

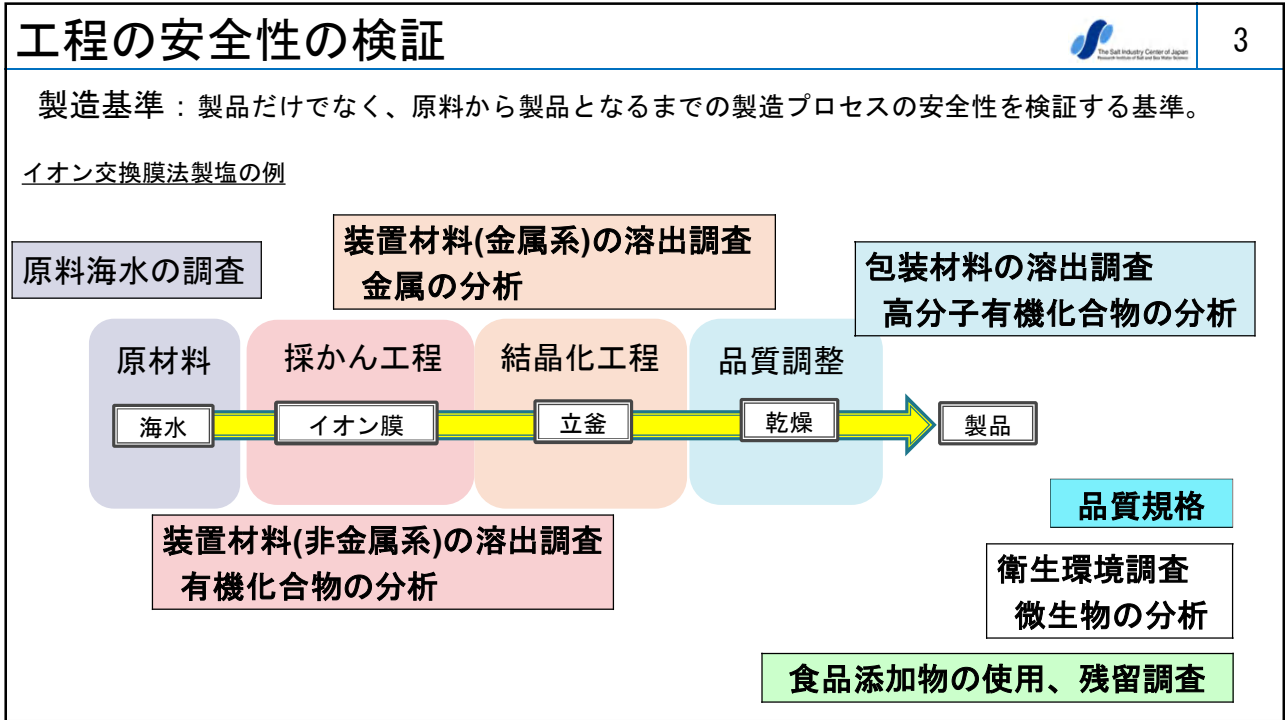
品質管理

塩の主成分を分析（モニター）し、工程へフィードバックすることで、品質を制御することが可能となる。
品質を制御（品質管理を含む）するためには、事前の工程調査が必要である。



工程の安全性の検証

製造基準により、製品のみならず工程における安全性を検証している。



品質規格


4




その他に実施している検査項目

放射能検査：海水・かん水・原料塩
 添加物：塩基性炭酸マグネシウム、フェロシアン化物
 微量成分：マンガン、鉄、亜鉛、ニッケル、クロム等
 栄養成分：熱量、たんぱく質、脂質、炭水化物
 微生物：一般生菌数、大腸菌群

食塩の品質規格

塩化ナトリウム	99 %以上
カルシウム	0.02%
マグネシウム	0.02%
カリウム	0.25%
重金属	10 mg/kg以下
水銀	0.1 mg/kg以下
ヒ素	0.5 mg/kg以下
カドミウム	0.5 mg/kg以下
鉛	2 mg/kg以下
銅	2 mg/kg以下
粒度	600~150 μmが80%以上
色相	センター指定の標本塩と同等以上

製造基準


5

原料海水の調査


環境基本法（人の健康の保護に関する）環境基準データ

PCB	カドミウム	チオベンカルブ	総水銀
有機水銀	全シアン	有機リン化合物	硝酸及び亜硝酸
シマジン	鉛	揮発性有機化合物	セレン
チウラム	ヒ素	六価クロム	

現行：環境基準データを基に原料海水が、清澄で汚染のないものであること。

環境GISよりデータを抽出
 「公共用水域の水質測定結果」
 水環境総合情報サイトより入手

- ・更新頻度が低い。（当研究所だと2009年度調査：酒匂川河口が最新）
- ・工場近隣のデータは、取水海水と正確には同一ではない。




食品の原料として適した水質評価をする。

塩の原料としての海水について、安全性を考慮した水質評価法を検討した。

2018年4月改訂予定

製造基準


6

水質評価法の開発

食品の危害となりうる項目をリストアップ

- 残留農薬(チウラム、チオベンカルブ・・・)
- 環境汚染物質(メチル水銀、カドミウム、亜鉛…)
- 放射性物質
- 有害微生物(サルモネラ、腸炎ビブリオ・・・)
- アレルギー様物質(ヒスタミン)

↓

発生要因と残留性を検討

発生要因：海水、排水、陸域 +すでに生産・使用禁止
 残留性：分解性、耐塩性、好塩性

↓

海水環境で発生する項目、もしくは残留性が高い項目を選定した。

区分	項目	区分	項目
■	ヒスタミン	■	1,1,2-トリクロロエタン
■	腸炎ビブリオ	■	トリクロロエチレン
■	硝酸態窒素	■	テトラクロロエチレン
■	亜硝酸態窒素	■	1,4-ジオキサン
■	フッ素	■	亜鉛
■	ホウ素	■	ノニルフェノール
■	メチル水銀	■	鉛
■	全シアン	■	カドミウム
■	ジクロロメタン	■	セレン
■	四塩化炭素	■	ヒ素
■	1,2-ジクロロエタン	■	総水銀
■	1,1-ジクロロエチレン	■	黄色ブドウ球菌
■	シス-1,2-ジクロロエチレン	■	ボツリヌス菌
■	1,1,1-トリクロロエタン	■	ウェルシュ菌
■		■	リステリア

■ 海水由来
 ■ 排水由来
 ■ 陸域由来

製造基準

7

水質評価法の開発

選定された調査対象項目の分析法を開発し、実海水を測定した。

フッ化物イオン、ホウ素、ヒ素、亜鉛、鉛、銅が検出された。

↓

検出されなかった項目について、

① 過去の検出事例を再調査した。

② 河川水、汽水（酒匂川）を測定した。

腸炎ビブリオは海水で検出されている事例が多かった。

↓

黄色ブドウ球菌、クロストリジウム、サルモネラ、硝酸イオン、亜鉛、鉛、銅が検出された。

↓

これらより水質評価法の対象項目を選定した。

→

2018年度製造基準より「原料海水の基準」として改訂予定

製塩用原料海水の水質評価法対象項目(案)

対象項目	評価指標値
腸炎ビブリオ	100 CFU/mL
黄色ブドウ球菌	1000 CFU/mL
クロストリジウム属 (ボツリヌス・ウェルシュ菌)	1000 CFU/mL
サルモネラ	陰性 /25mL
硝酸態窒素	10 mg/L
亜鉛	0.02 mg/L
鉛	0.01 mg/L
ヒ素	0.01 mg/L
フッ素	2 mg/L
ホウ素	6 mg/L

- ・銅はCODEX 2 mg/Lに対して最大値0.005mg/Lであったため対象項目から除外した。
- ・評価指標値は、海水に基準があるものは適用し、基準がないものは、食品の基準を参考に設定した。
- ・フッ素およびホウ素の評価基準は、海水の定常範囲の濃度を実測値を基に設定した。

評価指標値を超えても、安全性にすぐに影響しないが、製品調査と当該項目のモニタリングを強化する。

製造基準

8

装置材料(非金属系)の溶出調査 有機化合物の分析

ポリエチレン	スチレン	ジビニルベンゼン	イソプレン
ブタジエン	アクリル	塩化ビニル	フッ化エチレン
ビスフェノールA	プロピレン	ナイロン	

包装材料の溶出調査

高分子有機化合物の分析

- ポリエチレン
- フタロシアニンブルー
- 酢酸ビニル樹脂
- ポリビニルアルコール

装置材料(金属系)の溶出調査 微量元素の分析

鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム

工程材料、包装材料の状態を調査・確認している。

有機化合物系の装置材料の分析法：
熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法

島津製作所製
GCMS-QP2020

フロンティアラボ製
PY3030D (AS1020E)

試料を600~700℃で加熱し、発生したガスをGC/MSで分析することで、有機材料等の高分子化合物を定性する。

外部からの質問・要望等



9

最近話題となっているマイクロプラスチック

- 5 mm以下のサイズのプラスチックの総称
- ・プラスチック（ごみ）が微細化したもの
 - ・洗顔料などに含まれるマイクロビーズ
 - ・ペレットの投棄など

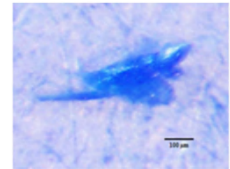
海洋に対するマイクロプラスチック汚染は、海鳥や魚類の摂食による成長への影響や、プラスチック中の汚染物質が問題となっている。

“The presence of microplastics in commercial salts from different countries”,
 Ali Karami et al., *Nature* DOI: 10.1038/srep46173, pub. 06. April 2017

「日本の市販食用塩から1個の色素系マイクロプラスチックが検出された。」



論文では、検出されたマイクロプラスチックは人体への健康へ影響する数ではないとしている。



検出された色素の例
 phthalocyanine

熱分解GC/MS法は、マイクロプラスチックの調査（上記論文）と比較して、同等以上の検出性能があり、マイクロプラスチックが混入していないことが証明できる。

「外部からの質問・要望等」に対して、原料海水をろ過しているなどの説明に合わせて、製造基準の調査結果を利用し、実際に測定した結果を回答することができる。

製造基準(2006年4月適用開始)の測定結果で検出されたことは1度もない。

製造基準



10

衛生環境調査 微生物の分析

- 海洋性細菌
- 高度好塩菌

原料海水、周辺環境、衛生状態を知るために分析している。

海洋性細菌：海水中で存在する菌

高度好塩菌：塩分20%以上で存在することができる菌

製造基準(2006年4月適用開始)の測定結果で検出されたことは1度もない。

- * 異物混入及び汚染防止対策には、
- ・工程の密閉性の確保
 - ・乾燥機空気導入経路への防塵フィルターの設置・点検
 - ・金属検出器の設置・性能点検
- などの多くの対策が検査されている。

外部からの質問・要望等

海洋性細菌や高度好塩菌は、これら食中毒菌の指標となる。

主な食中毒菌で耐塩性等により塩中でも存在が懸念される菌

- カンピロバクター
- サルモネラ
- 腸炎ビブリオ
- 病原性大腸菌
- 黄色ブドウ球菌
- ボツリヌス菌
- ウェルシュ菌
- リステリア

塩の品質

塩の品質保証への対応

分析からみた塩の品質について、
分析値の活用方法を紹介します。

品質保証

外部から要求される規格は、塩のさまざまな用途に応じて、さまざまな規格が存在する。対応するためには、各用途に応じた分析が必要である。

一方で、社会現象（事件、事故など）への対応としては、事前の工程調査により対応することも可能である。

放射能汚染、ひまし油事故
マイクロプラスチックや微生物など

外部から要求される規格

2016年度塩需給実績より 財務省HP

CODEX規格、塩工業会ガイドライン、栄養成分表示など

凍結防止剤
41%

対象により要求事項はさまざま

用途	割合
凍結防止剤	41%
一般工業用	10%
加工食品	8%
調味料	7%
水産	10%
しょう油	10%
味噌	2%
漬物	5%
医療	3%
家畜	4%


ソーダ工業用：使用膜メーカーなど工場ごとに異なる（主に主成分）


業務用（凍結防止剤）

道路用凍結防止剤として使用される塩化ナトリウム
 塩化カルシウムについても品質規格がある

道路用塩の品質規格(例)

塩化ナトリウムの規格	
品質	塩化ナトリウム純度 95%以上 含水率（乾燥減量） 3%以下 飽和溶液の含有成分が水質汚濁防止法の排水基準のうち、基準に適合すること 異物の混入、異臭がないこと
粒度	最大粒径 16 mm以下 平均粒径 2.36mm ≤D50 ≤4.75 mm 0.6 mm未満及び6.7 mm以上が質量比でそれぞれ10%以下





13


排水基準項目			
全窒素（アンモニア、亜硝酸、硝酸）			
フッ素	鉛	シアン	六価クロム
ホウ素	ヒ素	セレン	アルキル水銀
水銀	PCB	カドミウム	有機リン化合物4種
農薬（シマジン、チオベンカルブ、チウラム）			
VOC	1,4-ジオキサン		

NEXCO、市町村などにより異なる。


当研究所：測定効率化により、納期短縮・低料金化等を検討中

業務用（家畜用）

鈹塩：牛の飼育において、ビタミン及び無機物の補給に使用される。



オーストラリア チータムソルト社



14

鈹塩に添加されている成分

- マグネシウム、亜鉛、銅、セレン
 - ➡ 酵素の作用促進
- ヨウ素
 - ➡ 甲状腺ホルモン
- コバルト、鉄
 - ➡ 赤血球の造成
- など

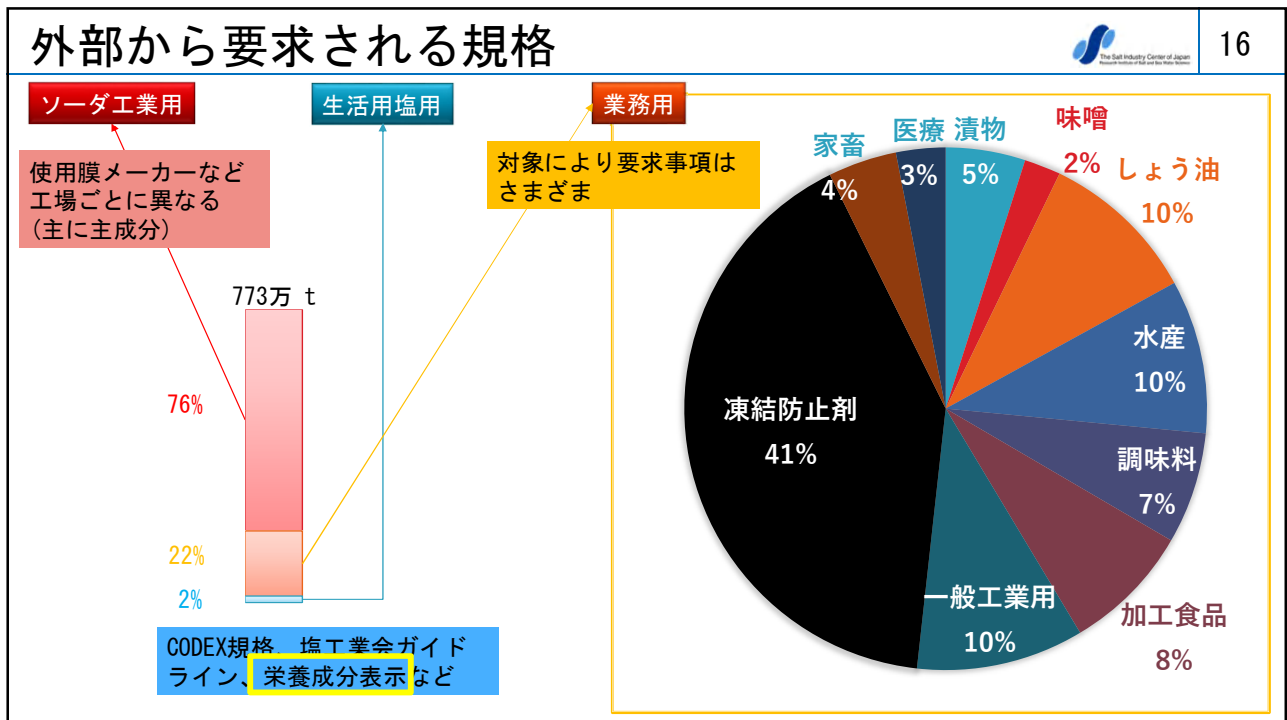
塩の主成分と合わせて、
 添加成分が鈹塩の品質規格

当研究所：鈹塩分析パックを提供開始

定期的な検査については規格に基づく
 分析メニューを検討いたします。

当研究所で実施している分析項目の一例		15	
項目	項目	項目	項目
主成分	乾燥減量、不溶解分、Cl、SO ₄ 、Ca、Mg、K、Na	安全性に関する項目	塩に関するポジティブリスト 残留農薬等116項目
微量成分	Br、Fe、Mn、V、Bなど		一般性菌数
食品添加物	フェロシアン化物イオン		大腸菌群
	クエン酸、リンゴ酸		総アフラトキシン (B1, B2, G1, G2)
	塩基性炭酸マグネシウム		CODEX有害5元素 (Cu、Pb、Cd、As、Hg)
特殊検査	重金属		難燃剤RoHS対応 (PBDE、PBB)
	異物、異臭	放射能濃度	スクリーニング
物性試験	粒度(平均粒径)		核種分析
	最大粒径		
	かさ密度(充填法)		
道路用	無機物質、有機汚染物質、農薬、シアン、窒素化合物		
	揮発性有機化合物		
	1,4-ジオキサン		

これらの他の分析項目についても、開発していきますので、ぜひご相談ください。



栄養成分表示



17

熱量 修正アトウォーター法
 タンパク質 窒素定量換算法
 脂質 エーテル抽出法
 炭水化物 差し引き法
 ナトリウム AAS, ICP-AES法

→ 炭水化物 = 100 - タンパク質、脂質、水分、灰分

水分：約110°Cでの乾燥減量
 灰分：約550°Cでの乾燥減量

塩では

表面の水分（不足）
 酸化マグネシウム生成による減量

湿塩では、マグネシウムの反応による減量や内包する水分により減量してしまう。
 この減量分が炭水化物として計算されてしまう。



炭水化物を直接分析するために、フェノール硫酸法を採用した。

栄養成分表示

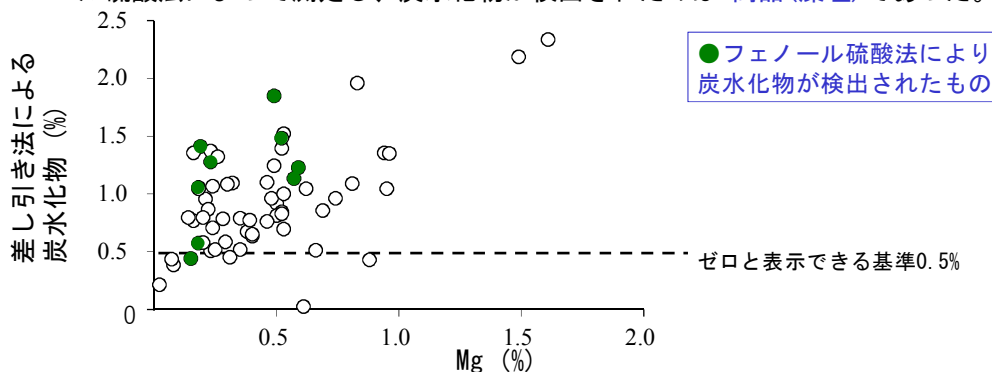


18

炭水化物測定におけるフェノール硫酸法の有効性

市販食用塩の炭水化物を

- ① 差し引き法によって測定したところ、60商品で炭水化物が検出(0.5%以上)された。
- ② フェノール硫酸法によって測定し、炭水化物が検出されたのは9商品(藻塩)であった。



塩の炭水化物は、フェノール硫酸法によりスクリーニングしてから差し引き法で分析することで、湿塩で生じる炭水化物の偽陽性を排除し、栄養成分の適切な表示が可能となった。

★ フェノール硫酸法で陽性となった試料については、差し引き法(公定法)により定量する。

(外部から要求される)分析値の記載方法



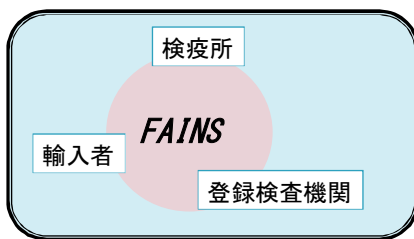
19

外部から要求される分析値の記載方法

例：保健所などの公的機関等の場合

食品の輸入に関する指定された届出書が参照されている

食品等輸入届書；FAINS（輸入食品監視支援システム）



厚生労働省が管理する食品の輸入を電子的に処理するシステム
 食品衛生法に適合しているかが確認される。

食品衛生法：食品、添加物等の規格基準（厚生省告示第370号）

よって、登録検査機関、検疫所等では、
 食品衛生法への適合を確認する場合、
 同一の書式が求められる傾向にある。

外部から要求される分析値の記載方法



20

FAINS入力例

試験項目	結果入力例	他の例	海水研報告書例
一般生菌数	5.0x10 ⁴ /g	/g以下、 mL(乳)	CFU/g 以下
大腸菌群	陰性 or 陽性	適合、不適合	陰性
腸炎ビブリオ最確数(MPN)	3 /g未満、1400 /g以上	/g以下	CFU/g 以下
リステリア菌、サルモネラ菌、0157 他	陰性 or 陽性		CFU/g 以下
黄色ブドウ球菌	陰性、5 /g以下、 0 /g		CFU/g 以下
残留農薬全般	検出せず、0.5 ppm		μg/kg以下
動物用医薬品	検出せず、0.5 ppm		μg/kg以下
抗生物質	陰性、陽性	検出せず、1 ppm	μg/kg以下
安息香酸、BHT、その他添加物	検出せず、0.5 g/kg	使用を認めた	
カドミウム及びその化合物	検出せず、0.5 ppm		mg/kg以下
麻ひ性貝毒	10 MU/g未満		
器具・容器包装	適合 or 不適合		
放射性物質	検出せず、0.5 Bq/kg		Bq/kg以下

外部から要求される分析値の記載方法



21

一般生菌数の記載方法

CFU/gというのどういう意味か？

CFU (Colony Forming Unit ; コロニー形成単位)
細菌を培地で培養し、形成したコロニー (集団) の数

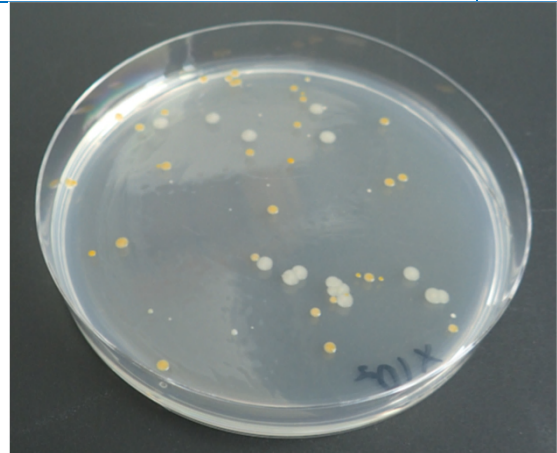
➡ ISO、一般的な検査機関 (海水研含む) で採用。

/gというのどういう意味か？

コロニー数は生菌数ではない。したがって表示する数は生菌数でないで、単位を削除 (以前は、個/g) した。

➡ FAINS、食品衛生検査指針 (2015) で採用。

一般的な検査機関では採用されていない。



海洋性細菌の培養例
海水を塗抹法で培養した例

塗抹法 : 試料水を培地に均一に塗る方法

国内市販食用塩の品質調査



22

日本国内で販売されている食用塩の品質を一斉調査する。 ➡

市販食用塩データブック
2018年版として発刊予定

対象分析項目

主成分 (乾燥減量、加熱減量、塩化物イオン、硫酸イオン、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム)

微量成分 (臭化物イオン、銅、カドミウム、鉛、ヒ素、水銀)

栄養成分 (熱量、食塩相当量、たんぱく質、脂質、炭水化物)

物性 (平均粒径、圧縮度)

その他 原料、製法、添加物、パッケージ、結晶写真

対象試料 : 国内で販売されている食用塩

・食用塩公正取引協議会と連携し、順次受付中 (2017年末まで)

・インターネット販売等により、試料を収集中

国内市販食用塩の品質調査
へご協力ください。

他の分野の無機化合物への、塩の分析技術の応用



23

塩化ナトリウムの品質 → 主成分の分析 → 他の無機化合物の品質

炭酸イオン、リチウム

カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム
 塩化物イオン、硫酸イオン
 水分、不溶解分
 ホウ素、水酸化物イオンなど

炭酸リチウム

(電池に使用されるリチウムの原料
 として主要な形態)

リチウムの直接滴定 **開発中**

通常は、リチウムを測定せずに、結合系を計算する
 ことで炭酸リチウム純度を算出するが、品質として
 必要なのはリチウム含有量であるため、直接滴定す
 ることで純度を分析する。

基本的な品質を決定するのは主成分である。

今後も塩における分析技術が無機
 化合物へ応用展開していく予定。

塩（塩水）の標準物質を販売開始しました



24

標準物質？

普段の分析値がずれてきていないか？
 分析機器は、間違った値を示していないか？
 計算ミスは無いかな？

標準物質を測定することで、自分
 の分析値が信頼性のある値である
 ことを確認することができる。

自分の報告した分析値は信頼性があるか？

成分	特性値
塩化物イオン (Cl ⁻)	1.188 × 10 ⁴ mg/L
硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	25.6 mg/L
臭化物イオン (Br ⁻)	2.20 mg/L
カルシウム (Ca)	9.09 mg/L
マグネシウム (Mg)	2.80 mg/L
カリウム (K)	2.75 mg/L

成分および特性値

特性値は、当センター実施の試験所間比較試験（2016）で得られた付与値
 です。本標準物質には、特性値証明書が添付されています。

価格：20,000円（税、送料別）



西進商事株式会社より販売中

まとめ



25

塩の品質については、用途によりさまざまな項目が分析される。

品質管理においては、塩の主成分について中間製品、最終製品を測定することは重要である。

得られた測定結果を工程へフィードバックし、品質を制御するためには、事前の工程調査が必要となる。

品質保証については、さらに用途によりさまざまな要求がされる。特に食品としての塩については、社会的な事故、事件によっても、要望されるケースがある。

あらゆる証明手段があるが、現代の品質保証においては、実際の測定結果を要求されることが多い。