

公開講演会  
講演要旨集

テーマ：塩と海水を科学する

—製塩および海水利用技術の現状と将来—

日時：平成17年2月17日(木)

会場：小田原市民会館

主催：(財)塩事業センター

協賛：(財)ソルト・サイエンス研究財団

日本海水学会



## 目 次

2月17日（木曜日） 午前13時10分～

ページ

(13:10～16:20)

1. 製塩技術開発の現状と将来

海水総合研究所 吉川直人 1

2. 塩の商品化技術開発の現状と将来

海水総合研究所 党 弘之 8

3. 塩の品質検査技術の現状と将来

海水総合研究所 新野 靖 12

4. 塩の安全性と海水環境技術への展開

海水総合研究所 野田 寧 16

(16:30～17:50)

特別講演

分離技術による海水資源の有効利用

慶応義塾大学工学部 教授 柘植秀樹 18

# 製塩技術開発の現状と将来

海水総合研究所 吉川直人

## 1. 緒言

当研究所においては、所望品質の製品を効率的に生産する技術の構築を目標として研究に取り組み、これまで製塩工程における計測技術や制御技術などを開発し、実用に供した。現在は、工程の効率化および最適化を図る研究として、ろ過装置やイオン交換膜の高性能化、晶析装置の高効率化および腐食防食技術に関する検討を行っている。また、所望品質の製品を生産する技術として、イオン交換膜、晶析によるカリウム、臭化物の低減技術や粒径、形状、組成などの結晶品質制御技術について検討を進めている。

本講演では、これら研究開発の概要および開発成果により期待される効果、さらに製塩技術開発の将来について、この考え方を述べる。

## 2. 製塩技術開発の概要

### 2.1 海水前処理技術

図1に海水前処理技術開発の概要を示す。電気透析槽の長期安定運転、無解体運転には前処理技術の改善による海水濁質の低減および水質の安定化が必要である。ここでは現状の砂ろ過法の改善、高速ろ過装置の開発について述べるとともに、ろ過性能を評価する上で必要な水質評価法についても概説する。

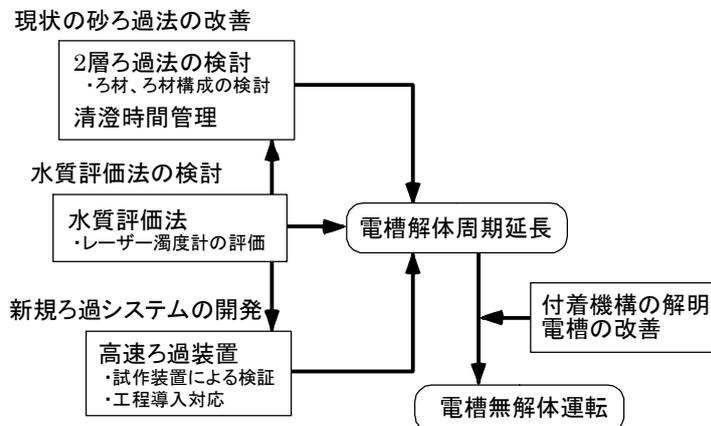


図1 海水前処理技術開発の概要

### (1) 砂ろ過装置の改善

製塩工場の海水前処理には一般に砂ろ過法が用いられており、ろ過層に濁質が堆積し、ろ過抵抗が大きくなると逆洗が行われる。工程試験においてろ液の濁度の経時変化を測定した結果、逆洗直後に濁度は大きく上昇し、その後経時的に減少することが観察された。したがって、清澄な海水を電気透析槽に安定供給するためには、逆洗後にろ液が清澄化されるまでの時間(清澄化時間)を管理し、この間のろ液を電気透析槽には供給しないことが重要である。

製塩工場の一部で1次ろ過器に用いられているアンスラサイトと砂による2層ろ過につ

いて検討した結果、現行の砂ろ過と比較してろ過抵抗の増加速度を低減することができ、逆洗間隔を延長できることを再確認した。しかし、アンスラサイトは破壊強度が弱いため、破砕物が電気透析槽へ漏洩し流路閉塞を来すことも考えられ、1 次ろ過以外に使用することは難しい。今後は、アンスラサイトに替わるろ材の選定を含め、2 層ろ過による現状の砂ろ過設備の改善について検討する。

### (2) 高速ろ過装置の開発

繊維状ろ材を用い、装置構造を検討することによりろ層上部が疎、下部が密となる2層ろ過の概念を導入した高速ろ過装置を開発した。本装置は砂ろ過法と比較して単位面積あたりの処理能力が大きいため、設置面積は1/10程度と非常にコンパクトである。また、清澄化時間が短く、ろ過抵抗の上昇を抑制できるため、逆洗間隔を延長することが可能である。現在、装置の試作は終了しており、今後は工程試験において長期安定性、ろ過性能について検証する。

### (3) ろ過水質評価法

ろ過装置の性能を評価する方法として、レーザー濁度計によるろ過海水の水質評価を検討した。本濁度計は従来から使用されている積分球濁度計では測定困難であった低濁度域の測定、濁質の積算値の把握が可能である。また、工程試験においても濁質の挙動を長期に連続して測定可能であったことから水質評価法として有効であると考えている。今後は、工程試験において電気透析槽付着物量との関係を明らかにし、水質評価法としての有効性を検討する。

## 2.2 イオン交換膜濃縮技術

図2にイオン交換膜濃縮技術開発の概要を示す。イオン交換膜の高性能化の課題として、透析電力原単位の低減、膜の耐久性の向上、また、臭化物イオン低減などかん水の品質制御に着目した。また、イオン交換膜製塩法における微量金属イオンの膜透過性についても検討した。

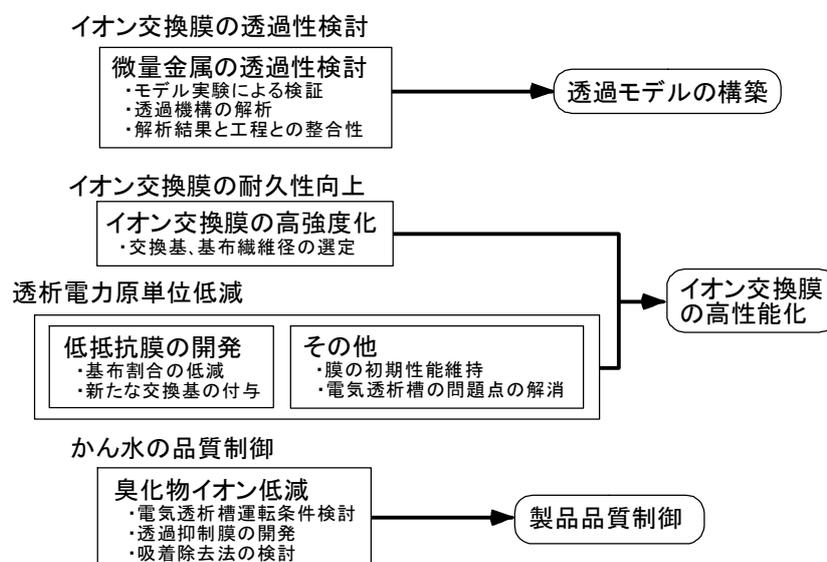


図2 イオン交換膜濃縮技術開発の概要

### (1) 高強度陰イオン交換膜の開発

イオン交換膜の耐久性向上について検討するため、イオン交換膜の基材として用いられている PVC 繊維の繊維径を選定することにより、陰イオン交換膜の高強度化をはかった。交換基に低分子のアミンを用い、繊維径を太くすることにより、膜構造が疎で、膜厚が厚い膜を合成することができ、市販膜と同等の濃縮性能、膜抵抗を持ち、機械的強度に優れた膜の合成が可能となった。今後は耐薬品性、長期安定性の向上について検討する。

### (2) 臭化物イオン低減の可能性

臭化物イオンは晶析過程において結晶内に取り込まれるため、製品中の臭化物イオンを低減するためには、イオン交換膜における透過性を制御する必要がある。これまでに、種々のイオン交換基、膜構造を有するイオン交換膜あるいは、電気透析槽運転条件による低減の可能性について検討した。今後はこれらの因子が選択透過性に与える影響について整理し、臭化物イオン低減技術開発に向けた方向性を検討する。一方、イオン交換膜は塩化物イオンと比較して臭化物イオンを選択的に膜内に取り込むため、臭化物イオンのイオン交換除去についても検討する。

### (3) 透析電力原単位低減の可能性

透析電力原単位を低減するためには、イオン交換膜の電気抵抗を低減することが必要である。しかし、電気抵抗が低い場合には濃縮度は低く、抵抗が高い場合には濃縮度が高くなる。濃縮度が同等の場合、電気抵抗はイオン交換容量の増加により減少する。イオン交換容量を増加させるためには、基材の比率を減少させることによりイオン交換基を導入できるスチレンの比を増加させるか、あるいはイオン交換基を追加して付与することが必要である。今後は、膜の耐久性を低下させずにイオン交換容量を増加させる方法について検討する。また、イオン交換膜の劣化を低減し初期性能を維持するための技術、電気透析槽における種々の問題点を解消することによる原単位の低減についても検討する。

### (4) 微量金属イオン透過性の検討

銅、亜鉛、鉛イオンのイオン交換膜透過性について検討した。高塩分濃度領域において微量金属は塩化物錯体を形成するため、溶存形態は微量金属の種類、塩化物濃度ごとに異なり、透過性に影響する。また、錯体形成により陰イオンの形態を持ち、陰イオン交換膜に吸着される微量金属もある。現在までにモデル実験により、銅、亜鉛イオンについて溶存形態と透過性との関係について整理した。今後は水銀、カドミウムなど吸着性を有する微量金属の透過機構について整理するとともに、製塩工程の実態とモデル実験との整合性について検討する。

## 2.3 晶析技術

図3に晶析技術開発の現状と将来について概要を示す。晶析工程においては生産される結晶の粒径、組成等の品質が直接製品品質に関わるため、これらを制御することが重要である。ここでは、臭化物、カリウムイオン低減技術、効率よく粒径を制御するための粒径制御技術について述べるとともに、晶析装置の高効率化、高品質化に向けて実施されているソルト・サイエンス研究財団プロジェクト研究について紹介する。

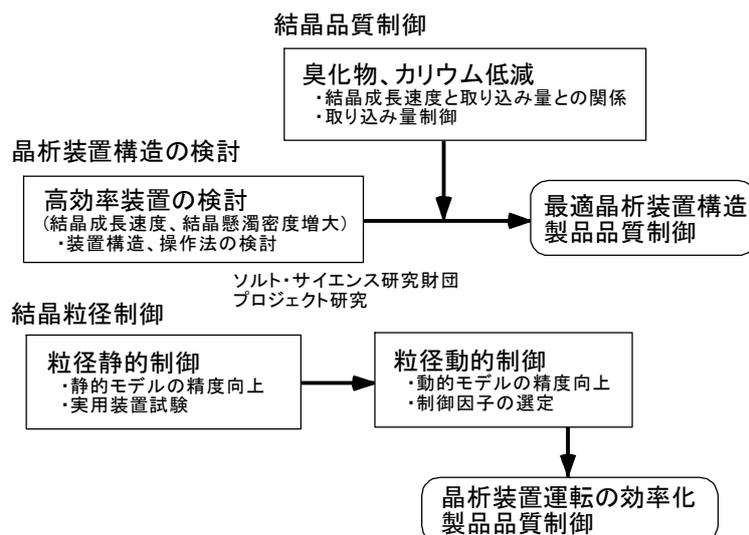


図 3 晶析技術開発の概要

### (1) 臭化物、カリウムイオン低減技術

臭化物、カリウムは製品結晶中に多く存在するため、洗浄操作により低減するには限界があるため、晶析操作において低減することが必要である。晶析装置内における結晶成長は結晶表面の荒れの形成（結晶成長速度小）、微結晶付着による荒れの修復（結晶成長速度大）が繰り返し起きており、臭化物、カリウムの結晶への取り込みは微結晶付着による荒れの修復時には減少すること、また、結晶成長速度増大にともない、取り込み量は減少することを見出した。これより、臭化物、カリウムを低減する操作として、結晶成長速度の増大が有効であることが示唆された。今後は、さらに広範囲な結晶成長速度下における臭化物、カリウムの取り込み量について検討するとともに、微結晶の付着による低減効果も明らかにして、臭化物、カリウムの取り込み量の制御について検討する。

### (2) 高効率化、高品質化の可能性

晶析工程の高効率化、すなわち装置容積あたりの生産速度を大きくするためには結晶成長速度、結晶懸濁密度を増大させることが必要である。また、本項(1)で述べたように、微結晶の付着による結晶成長速度の増大と、それによる臭化物、カリウム低減が実現されれば、高品質製品の高効率生産が可能であると考えている。現在、ソルト・サイエンス研究財団のプロジェクト研究において種々のテーマにより高効率化、高品質化に向けた検討が実施されており、当研究所も分担している。今後は、高効率化、高品質化を達成するための晶析装置構造および操作法について検討する。

### (3) 粒径動的制御技術

製品結晶の粒径を制御するためには、製品結晶粒径と晶析操作因子との関係を何らかの方法で相関づける必要がある。これまでに、実用装置を用いた試験結果から、これらの関係はニューラルネットワークモデルを用いて良好に説明できることを明らかにし、ニューラルネットワークモデルを用いる粒径静的制御技術を確立した。さらに、工程試験で得られた非定常状態データについて、ニューラルネットワークモデルを用いた粒径変化予測シミュレーションにより、粒径動的制御技術への可能性が示唆された。今後は、動的制御モデルの精度向上、制御因子の選定を実施し検証する。

## 2.4 腐食・防食技術

図4に腐食・防食技術開発の現状と今後の研究の進め方を示す。製塩装置材料の腐食・防食には腐食箇所の予知、早期発見と腐食対策が求められる。ここでは、早期発見、予知法として腐食モニタリング法、腐食対策として電気防食法の一つである外部電源法について述べる。

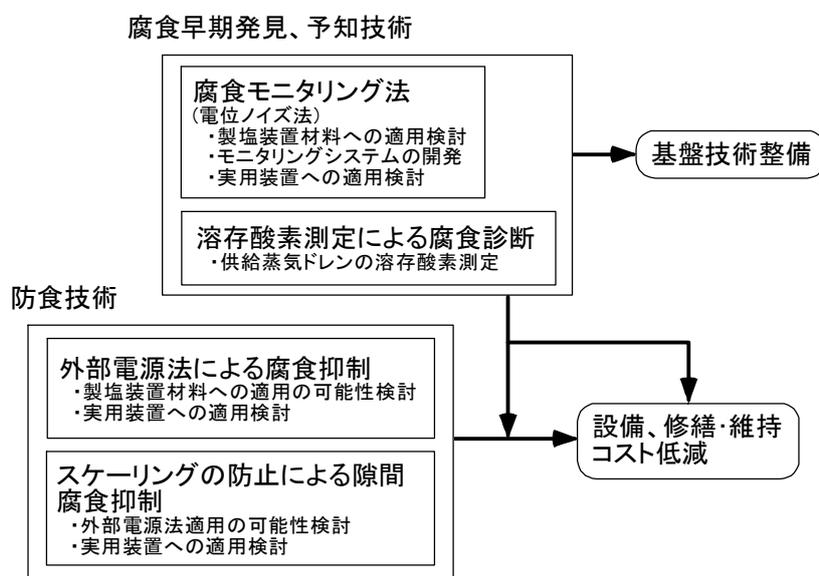


図4 腐食・防食技術開発の概要

### (1) 腐食モニタリング法

腐食箇所の早期発見による修繕維持費の低減および耐用年数の延長のため、腐食モニタリング法として、電位ノイズ法に着目した。電位ノイズ法は金属材料の不動態皮膜の破壊、形成を電位ノイズとして測定することにより皮膜破壊動的特性を解析する方法である。また、本法は電位ノイズの波形、発生頻度から損傷状態を診断することができる。このため、プラント構造部材への孔食、隙間腐食、応力腐食割れの発生を予知、早期発見できる可能性があり、局部腐食モニタリング法として期待されている。現在、種々の材料、環境下における電位ノイズ測定を実施しており、製塩装置材料への適用について検討中である。今後は、実用装置における腐食モニタリングシステムの開発、実用装置への適用について検討する。

### (2) 外部電源法による腐食抑制法

金属材料は電位、pHにより①腐食の起こらない領域（不活性域）、②腐食の進行する領域（腐食域）、③不動態皮膜に覆われて腐食が進行しない領域（不動態域）の3領域に分かれ、腐食を防止するためには金属材料を①③の領域におく必要がある。電気防食法は金属材料に電位を印加し、その電位を①③の領域に移動させる方法である。電気防食法の一つである外部電源法は直流電源を用い、補助電極をアノード、防食対象物をカソードとして防食電流を流す方法であり、防食電流の大幅な調節、自動制御が可能であるため適用範囲は広い。今後は、モデル実験などにより外部電源法について検討し、実用装置への導入を図る。

## 2.5 計測技術

計測技術は製塩工程を効率的に操作するために不可欠な技術である。表1に当研究所においてこれまでに開発した計測技術について示す。採かん工程、晶析工程における工程溶液成分濃度、結晶懸濁密度、製品の平均粒径、水分、マグネシウム含有量の自動測定が可能となった。これに、海水の水質評価システムを加えることにより、所要の工程情報はほぼ把握できると考えられる。

表1 当研究所において開発した計測技術概要

|      | 測定対象     | 測定項目  | 使用機器             |
|------|----------|---|------------------|
| 濁質   | 海水       | 濁度  | レーザー濁度計          |
| 液組成  | 海水・脱塩海水  | Cl <sup>-</sup> 濃度  | 電気伝導率計           |
|      | かん水      | Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> 濃度 | イオン選択性電極+密度計     |
|      | 缶内液      | CaCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , KCl, NaCl, CaSO <sub>4</sub> 濃度                     | 赤外分光光度計          |
|      | 缶内液      | ボーム比重(密度)   | 差圧計              |
| スラリー | 晶析装置等    | 結晶懸濁密度  | 差圧計              |
|      | 晶析装置等    | 懸濁結晶粒径分布  | 沈降式インライン粒径分布測定装置 |
| 製品   | コンベア結晶製品 | 平均粒径、水分   | 光学式変位計+赤外線水分計    |
|      | コンベア結晶製品 | 平均粒径、水分、Mg <sup>2+</sup> 濃度   | 赤外線多波長成分計        |

## 3. 製塩技術開発によって期待される効果

製塩技術開発によって期待される効果の概要を図5に示した。

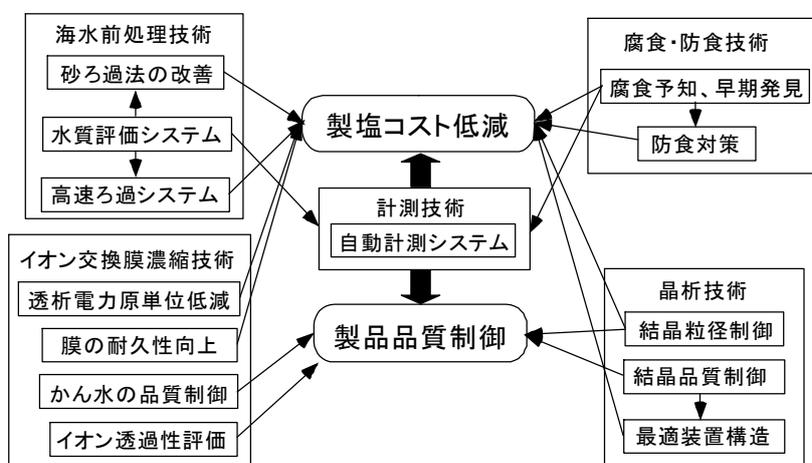


図5 製塩技術開発による効果の概要

#### 4. 製塩技術開発の将来に向けての考え方

これまで各プロセスにおける製塩技術開発の概要およびその効果について述べた。今後も引き続きこれら技術の開発に取り組むとともに、それぞれの成果を統合し包括的な検討を加えて最適製塩プロセスの構築を目指す。

#### 5. 結 言

これまで述べてきたように、当研究所では、イオン交換膜製塩法を中心に研究を進めてきた。しかし、ここで開発した、あるいは今後開発を予定する技術は、海水、塩などを対象とした分離・濃縮技術であり、他の製塩法にも活用できるだけでなく、製塩以外の産業にも適用可能であると考え。今後も一層こうした研究開発に取り組むとともに、外部研究機関などとの連携を強化し、製塩技術の革新を目指したい。

# 塩の商品化技術開発の現状と将来

海水総合研究所 党 弘之

## 1. はじめに

市場では、多くの塩商品が販売されており、その物性や組成は様々である。食品加工および調理における塩の役割は、物理的、化学的作用による「おいしさ」や「保存性」の付与であるが、これら塩の作用と物性や組成などの塩の品質との関係は明確になっていないのが現状である。そこで、当研究所では、塩の物性、組成が食品加工、調理におよぼす作用を検討し、用途に応じた使いやすい塩商品を開発するための技術（商品化技術）の構築を目的に研究を行っている。

## 2. 商品化技術開発の概要

商品化技術の概念を図1に示す。ユーザーや消費者が塩商品に要求する商品性は、その用途に応じた作用の発現であり、その内容はその使用目的によって異なる。一方、塩の品質は、粒径、形状、水分、成分などの物性と組成によって決定される。したがって、商品設計技術の構築には、食品加工、調理における塩の物性や組成の影響を明らかにすることが必要である。また、商品設計技術の構築に加え、食品工業などにおける塩の利用、用途の実態を調査することにより新たな商品シーズ、用途の開発が可能となると考えている。

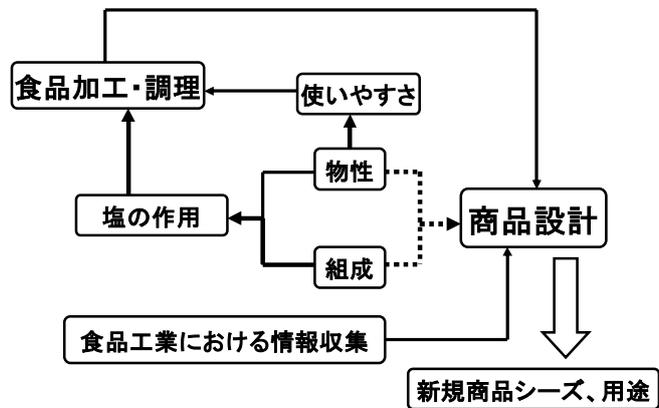


図1 商品化技術の概念

当研究所では、塩の物性に関わる諸因子を明らかにするとともに、所望の物性を満足する製品を具体的に設計し、試製することを検討してきた。また、食品加工における塩の組成の影響についても検討し、食品の加工適性に優れた塩の研究も進めている。以下は、これらの研究の概要を示したものである。

## 3. 商品化技術開発の現状

### 3.1 塩の物性に関する検討

塩の商品性には、流動性、溶解性、付着性、混合性など、塩を粉粒体として扱った場合の性質が挙げられる。こうした性質は、粒径分布、水分、結晶形状などの物性によって決定されるが、その内、流動性および溶解性だけが塩そのものの性質であり、その他は食材など対象物によって影響を受ける。

そこで、演者らは、流動性および溶解性について、せんごう塩を対象に、粒径分布、水分（結晶付着苦汁成分を含む）、結晶形状を基にモデルを構築した。

#### (1) 流動性モデル

Rumpf<sup>1)</sup>は引張試験から粉体層強度を(1)式で定義しており、流動性の評価指標として一般に用いられているが、その構成因子である配位数および粒子間力は測定が困難である。

$$\alpha_t = \frac{(1 - \varepsilon_{av})FN_{av}}{\pi D_{av}^2} \quad (1)$$

$\alpha_t$  : 粉体層強度(N・m<sup>-2</sup>)  $\varepsilon_{av}$  : 層全体の空隙率(-)  $F$  : 粒子間力(N)  
 $N_{av}$  : 配位数の平均値(-)  $\pi$  : 円周率(-)  $D_{av}$  : 平均粒径(m)

そこで、(1)式において、未知の変数である配位数および粒子間力を、平均粒径  $D_{av}$ 、標準偏差  $\sigma$  および水分  $M_L$  からモデル化し、粉体層強度を算出した。これとは別に、圧縮度、安息角、スパチュラ角など、一般に流動性を表す指標として扱われているものも実測して、モデルから算出した粉体層強度と比較した。

図2は、NaCl純系(精製塩)、NaCl+乾燥苦汁系(食塩)を分級して作製した試料について、圧縮度の実測値と粒径との関係を例示したものである。図2より、NaCl純系(精製塩)の圧縮度は、van der Waals力が支配的な場合のパターン(図3)と一致し、NaCl+乾燥苦汁系ではNaCl純系に比較して圧縮度が大きく、NaCl純系の点綴をそのまま上方に平行移動したような傾向が見られ、粒径に依存しない粘着力の影響(図4)が加わっていることが示唆された。

以上のようなモデルの検証により、せんごう塩の流動性に係る諸因子を明らかにすることができ、せんごう塩の流動性改善策などに活用することが可能となった。

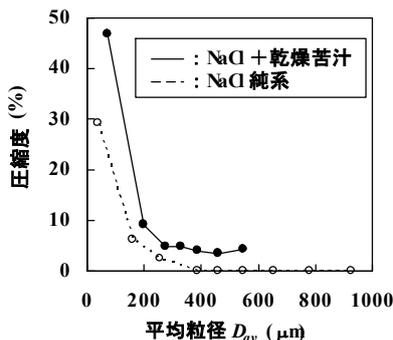


図2 NaCl純系とNaCl+乾燥苦汁系の平均粒径と圧縮度の関係

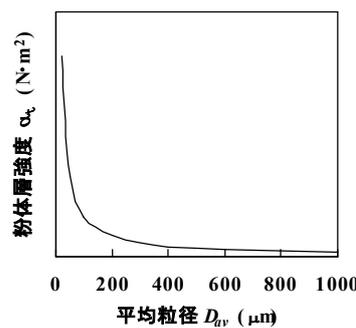


図3 粒子間力=van der Waals力の際の平均粒径と粉体層強度の関係

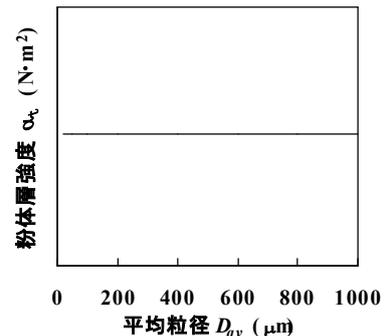


図4 粒子間力=粘着力の際の平均粒径と粉体層強度の関係

## (2) 溶解性モデル

Hixson<sup>2)</sup>らは、溶解過程における溶液の濃度  $C_t$  が飽和濃度  $C_s$  に比べて十分に小さい条件(Sink条件:  $C_t/C_s < 0.1$ )では、均一粒径の粒子が時間の経過に伴って減少する重量を(2)式で表せることを報告している。

$$M_0^{1/3} - M_t^{1/3} = \frac{2KC_s M_0^{1/3}}{\rho_p D f} t \quad (2)$$

$t$  : 溶解時間(sec)  $K$  : 溶解速度係数(cm・sec<sup>-1</sup>)  $C_s$  : 飽和濃度(g・cm<sup>-3</sup>)  $D$  : 粒径(cm)  
 $M_0$  : 初期試料量(g)  $M_t$  : 残存試料量(g)  $\rho_p$  : 粒子密度(g・cm<sup>-3</sup>)  $f$  : 形状係数(-)

そこで、まず分級試料の粒径範囲ごとに、溶解過程における粒子の形状係数  $f$  の変化を測定し、形状係数と溶解時間  $t$  との関係を実験式で表した。次に、実際の試料の粒径分布から、粒径範囲ごとの重量と、それらが溶解する過程で残存する試料量を算出し、それらの総和から試料全体の残存試料量を求めるモデル(3)式を作成した。

$$C_t = \sum_{i=1}^n \frac{w_{0i}}{V} \left[ 1 - \left\{ 1 - \left( \frac{2KC_s}{\rho_p A_i (f_{iav} + b_1 t^2)} \right) t \right\}^3 \right] \quad (3)$$

$D_i$  : 粒径範囲の基準粒径(cm)  $w_{0i}$  :  $D_i$  と  $D_{i-1}$  間の重量(g)

$f_{iav}$  :  $D_i$  と  $D_{i-1}$  間の形状係数の平均値(-)  $b_1$  : 実験定数(-)

$V$  : 液量( $\text{cm}^3$ )

こうして得たモデルより、せんごう塩の溶解過程を推定した結果を図5に例示するが、実測値を良好に推定でき、溶解性に影響を与える因子を明らかにすることが可能となった。

### 3.2 塩の組成に関する検討

食品加工、調理における塩の作用として、塩および塩の組成による食材の成分変化と物性変化に着目して検討を開始した。このうち成分変化については、①脱水・浸透作用、②微生物に対する作用、物性変化については、③タンパク質など高分子物質に対する作用を選定した。

#### ① 脱水・浸透作用

漬物を対象に、塩および塩の組成による野菜中の水溶性成分の挙動について検討し、これまでの知見として、以下のような結果が得られた。

ウメ漬けでは、いずれの成分も時間の経過とともに、ウメ実とウメ酢の間で平衡に達するが、Na、K、Clは両者共ほぼ同じ濃度に、Ca、Mg、 $\text{SO}_4$ は塩中の濃度が高い場合にウメ酢の方が高濃度になるが、クエン酸、リンゴ酸はウメ実の方が高濃度となり、一価イオン、二価イオン、有機酸で傾向が異なった。

#### ② 微生物に対する作用

上記と同様、漬物を対象に、主として漬物における微生物の増殖への塩および塩の組成の影響を検討した。

ハクサイ浅漬けおよびウメ漬けにおいて、共存塩類濃度が高いほど漬け液の濁度が減少する傾向を示し、これは微生物の増殖が抑制されているものと考えられ、現在、保存性、発酵現象への影響について検討中である。

#### ③ 高分子物質に対する作用

大豆タンパク質の凝固への無機塩類の影響を検討し、二価陽イオンによってゲル強度が大きくなり、一価陽イオンではほとんど凝固しないことがわかった。

## 4. 商品化技術開発の将来

塩の物性に関する研究では、これまで流動性、溶解性に関する検討を実施し、モデル化に

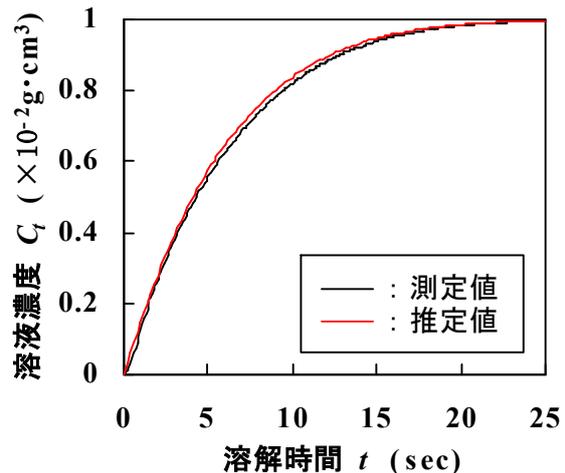


図5 溶解性モデルと実測値の比較の一例 (平均粒径741  $\mu\text{m}$ 、均等数4.18)

よって両者に影響を与える因子を明らかにすることが可能となった。今後は、それぞれについて、せんごう塩を対象とした具体的な改善策や商品設計法を検討し、商品設計技術を構築していきたい。

塩の組成による食材の成分変化と物性変化に関しては、引き続き、作用ごとに基礎的な検討を継続し、食材中の成分への影響として一般化していきたい。また、研究の進捗を早めるためにも、食品工業における塩の利用、用途を調査するとともに、外部研究機関等との連携を強化し、用途に応じた塩とは何か、を究明していきたい。

なお、本講演におけるハクサイ漬け、ウメ漬けの研究は神奈川県農業総合研究所と共同で実施したものである。

## 5. おわりに

商品化技術開発の目的は、用途に応じた使いやすい塩を設計するための技術の構築である。今後は、本技術の構築を目指すとともに、安全性に配慮した一層の品質の向上、さらにこうした製品の効率的な生産技術の開発に展開していきたい。

## 引用文献

- 1) Rumpf, H., *Chem. Ing. Tech.*, p.42, 538(1970)
- 2) Hixon, A. W. and J. H. Crowell, *Ind. Eng. Chem.*, p.23, 923(1931)

# 塩の品質検査技術の現状と将来

海水総合研究所 新野 靖

## 1. 緒言

塩の品質検査の要である化学分析技術は、近年、測定機器の高度化がはかられてきた。一方、消費者の食品の安全性など、品質への要望がますます高まり、塩もその例外ではない。

そのため、当研究所では塩の分析対象項目を拡大するとともに、高感度分析装置を取り入れた超微量分析法の開発を進め、消費者要望への適切な対応をはかってきた。併せて、本研究で確立した分析技術を活用することにより、国内で市販されている食用塩の品質を調査し、この品質情報を消費者に提供してきた。また、化学試験所認定(ISO/IEC17025)を取得し、品質システムの信頼性を高め、より精度の高い分析結果の提供にも努めている。

本講演では、最近確立した超微量分析法を含めた無機成分分析の現状と今後の課題について述べるとともに、これらの技術を用いた市販食用塩の調査結果についても概説する。また、ISO/IEC 17025 による品質システムの今後の展開について述べる。

## 2. 無機分析技術の開発とその応用

塩の微量元素を低いオーダーまで定量するためには、目的元素の分離・濃縮や検出装置の高感度化が必要であった。分離・濃縮操作には溶媒抽出、共沈および固相抽出などがあるが、その中で簡易、且つ、効率的に分離・濃縮が可能であると考えられたキレート樹脂およびキレートディスクを用いた固相抽出に注目し研究を進めてきた。これにより多元素の同時濃縮・分離が可能となった。検出・測定装置には、ICP-AES(プラズマ発光分光分析装置)に加えて近年普及してきた高感度分析装置である ICP-MS(プラズマ発光質量分析装置)の導入とそれに伴い必要となる前処理操作を検討し、低濃度レベルまで測定可能な技術開発を行ってきた。これにより塩試料中の多くの微量元素の分析法が改善され、様々な試料において含有量を数値化できるようになった。

### 2.1 キレート樹脂カラムを利用した FIA/ICP-MS 法

ICP-MS で微量成分を測定する場合、高感度機器であるため、前処理操作や測定環境からのコンタミネーションが問題となる。この影響を避けるためにキレート樹脂をカラム化し、FIA (Flow Injection Analysis) に組み込んで ICP-MS で検出する方法を検討した。その概略を図 1 に示す。この方法は、コンタミネーションを防止するため、検液を pH 調整(pH5)し、カラムに吸着、洗浄後に酸で脱離する操作を自動的に行い、ICP-MS に導入して検出する方法である。本法により、共存元素イオンの影響を受けることなく、Ti,V,Co,Mo,Y,Cd の他、La などのランタノイドと U の定量が可能となった。

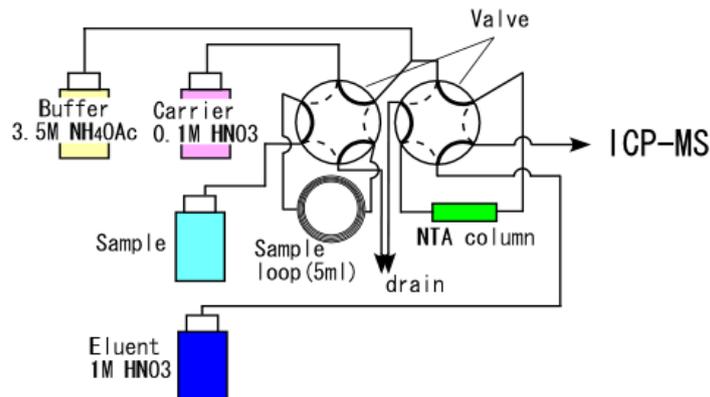


図 1 FIA/ICP-MS 法概略図

## 2.2 キレートディスク濃縮法

キレートディスクはキレート樹脂をテフロン繊維に含ませたる紙である。キレートディスクへの吸着は pH によって捕集可能な金属元素が異なるため、目的に合わせて pH 調整を行った後、ろ過処理を行う必要がある。図 2 に示すように、適正 pH を検討した結果、塩試料については目的の金属元素により pH4.5 または pH8.8 で処理することで Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mo, V の 11 元素の分離・濃縮が可能となった。この濃縮液(希硝酸溶液)を ICP-AES で測定することにより、海水では 0.1 $\mu$ g/l 以上、塩では 1 $\mu$ g/kg 以上含有する金属元素のほとんどが定量できるようになり、さらに、測定に ICP-MS を用いることにより測定下限の低減と測定対象元素の拡大が可能となった。

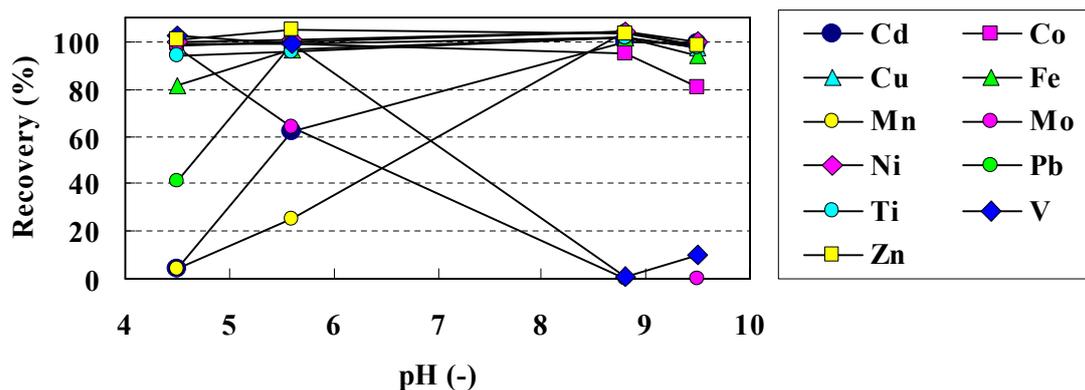


図 2 キレートディスク吸着元素の回収率とその pH(NaCl 10%溶液中)

## 2.3 食用塩中の微量金属元素量

キレートディスク濃縮/ICP-AES 法により生活用塩を分析した結果(表 1)、多くの元素の含有量レベルあるいは数値が明らかとなった。この他、市販食用塩中の微量金属元素量を測定した結果、製造方法による特徴などを明らかにすることができた<sup>1)</sup>。

表 1 生活用塩中の微量金属量の測定例

| Sample    | Elements ( $\mu$ g/kg) |      |     |     |     |      |     |    |      |      |     |
|-----------|------------------------|------|-----|-----|-----|------|-----|----|------|------|-----|
|           | Cd                     | Co   | Cu  | Fe  | Mn  | Mo   | Ni  | Pb | Ti   | V    | Zn  |
| 食塩        | 1.0                    | <0.7 | 3.5 | 7.1 | 8.3 | <1.3 | 11  | <8 | <0.7 | 0.5  | 1.5 |
| 精製塩(25kg) | <0.7                   | <0.7 | 30  | 33  | 15  | <1.3 | 8.9 | <8 | <0.7 | <0.5 | 12  |

食塩、精製塩:10倍濃縮で測定(100g→10ml)

### 3. 無機分析の今後の課題

上記で示したように、これまで微量元素測定技術の構築を目指し、図 3 に示す元素について測定下限の低減や対象元素の拡大をはかってきた。しかし、まだ数値化できていない元素や、As のように種々の化学形態をもつ元素などもあり、今後は化学形態の判別方法を含めた高感度分析方法の開発を進めていきたい。

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 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 | L  | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | A  | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| L  | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |    |
| A  | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |    |    |

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| 0.1%以上     | (1/1,000以上)                           |
| 1~1,000ppm | (1/1,000,000~1/1,000)                 |
| 1~1,000ppb | (1/1,000,000,000~1/1,000,000)         |
| 1~1,000ppt | (1/1,000,000,000,000~1/1,000,000,000) |

図 3 塩中の無機元素の分析可能濃度範囲

無機分析は塩分析の根幹であり、これまで多くの技術が蓄積されてきたが、今後も技術改善を進め、社会情勢の変化・要望に対応でき、また、信頼されるような技術基盤の整備拡充を積極的にはかっていくとともに、消費者に向け技術情報、品質情報など所要の情報を提供していきたい。

### 4. ISO/IEC 17025 品質システムの現状と今後の展開

ISO/IEC17025 品質システムは、海水、かん水、塩およびにがりの主成分と塩中の

一部の微量元素の化学試験所認定を受けたシステムであり、受託分析の基本システムとなっている。

受託分析の件数は年々増加し、その内容も多様化している。特に、認定範囲外の微量元素の分析、有機物分析、添加物分析および粒径分布測定などの要望が年々増加している。今後は現状の認定範囲の見直しを行うとともに、新たな分析技術の導入を含めたシステム改善を進め、国内の塩分析機関としての中心的な役割を担うことを目指していきたい。

## 引用文献

- 1)新野 靖, “どのような品質の塩が売られているか?”, (財)ソルト・サイエンス研究財団主催「ソルト・サイエンス・シンポジウム 2004」講演要旨集 p19(2004).

## 塩の安全性と海水環境技術への展開

海水総合研究所 野田 寧

### 1. はじめに

当財団においては、生活用塩の品質規格に CODEX(案)における有害 5 元素の基準を適用することとした。塩の安全性をより確実なものにするため、さらに製品だけではなく、製造工程における安全性も確保する必要があるとの観点から、現在、製造基準の策定を進めている。

製造基準の策定にあたっては、原料、工程における物質の挙動を工程調査などにより明らかにし、評価項目を選定した。一方、工程における物質の挙動を明らかにするためには、様々な物質について分析方法を確立する必要があり、これらの分析技術の開発にも取り組んでいる。

本講演では、イオン交換膜製塩法を例に、評価項目の選定について概説すると共に、これまでに開発した分析技術と今後開発を予定する物質について紹介する。また、本研究に関連し、展開が可能と考えられる海水環境技術研究についても述べることとする。

### 2. 塩の安全性評価と分析技術の開発

#### 2.1 工程における評価項目の選定

図 1 は製塩工程における種々の物質の挙動を模式的に示したものである。以下に、イオン交換膜製塩法を例に具体的な考え方を述べる。

原料である海水は、清澄で汚染のないことが前提であるが、有害物質などの汚染がないことを確認することが必要である。

工程材料には、食品衛生法に定められた規格基準を満たした材料を選定することが前提であるが、製塩という過酷な腐食環境を考慮すると、材料等の磨耗や溶出について監視していく必要があると考えており、それは包装容器についても同様である。

また、工程で使用する食品添加物については、食品衛生法に定められた規格基準を遵守することが義務付けられているが、工程中でのそれらの挙動や製品中での残留量を把握することが必要である。

その他、工程中での異物等の混入に関しては適切に対策を講ずる必要が、また、微生物については、食品衛生法で掲げられている一般生菌、大腸菌群数に加え、製塩の特殊性に鑑み、海洋性細菌、高度好塩菌などの検査も必要であると考えられる。

他の製塩工程についても同様の考え方により、種々の物質の挙動を明らかにし、これを基に評価項目の選定を行うこととしている。

#### 2.2 分析方法の開発

前項で選定した評価項目のほとんどは、分析によって評価を実施するものであり、これに係る分析技術を開発してきた。

表 1 は、既に開発が終了、または、これから開発を予定している分析技術を示したものである。無機物質では、高塩分濃度下での高感度分析を検討し、種々の元素の検

出を可能とした。また、有機物質では、消費者の関心が高い環境ホルモンを中心に検討し、フタル酸エステル類、PCBなどの分析方法を確立した。微生物では海洋性細菌、高度好塩菌などの検査法を検討中である。

工程中の物質の挙動を明らかにするために必要な分析項目は多岐にわたり、今後は環境汚染物質、食品衛生法で定められている食品添加物、有機材料、包装材料からの溶出物質等の分析技術の開発を予定している。

### 3. 海水環境技術研究への展開

わが国においては、海水を原料とした塩が製造、輸入されており、この塩の安全性をより確実なものとしていくためには、海水中に存在する種々の物質の性状を把握し、これが製塩工程においてどう挙動しているかなどについて詳細に検討していく必要がある。さらに、こうした海水環境の評価技術は、安全性に配慮した高度な製塩技術を構築して行く上でも重要であると考えている。

### 4. おわりに

今後とも安全・安心な塩を消費者に提供するために、これに資する研究に取り組み、所要の情報を提供するなど社会の要請に応えていきたい。

表 1 主な分析技術の開発項目

|      |            |  |
|------|------------|--|
| 無機物質 | 有害5元素の高感度化 | As、Cd、Cu、Hg、Pb   |
|      | 微量重金属の高感度化 | Cr(VI)、Seなど  |
| 有機物質 | 難揮発性有機物    | 有機スズ化合物、多環芳香族炭化水素、PCB、合成原料(ベンゾフェノン、ニトロトルエン)、フタル酸エステル、農薬(ペンタクロロフェノール) |
|      | 揮発性有機物     | トリハロメタン  |
| 微生物  | 一般食品衛生関連   | 一般生菌、大腸菌群  |
|      | 海水関連       | 海洋性細菌、高度好塩菌  |

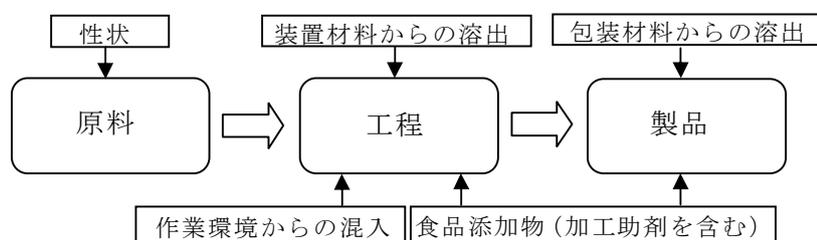


図 1 工程における物質の挙動(概念図)

# 分離技術による海水資源の有効利用

慶應義塾大学理工学部 柘植秀樹

## 1. はじめに

2004年地球人口は63億人を超え、2050年には90億人に達すると予測されている。こうした人口増加に伴う必要資源量の増加と環境悪化により、人類の生存に必要な各種資源の確保競争が始まっている。海水中の各種溶存資源は総存在量としては豊富であるが、塩、苦汁、淡水、深層水のほかに、リチウム、ウランや微生物資源などが試験的に利用されているに過ぎない。従って、将来の資源不足に備え、海水中の資源を効率よく、持続的に回収する技術や利用方法の確立が必要となる。この際に、蒸発、イオン交換、吸着、ガス吸収、晶析や膜分離などの分離操作の効率化、高度化が必要になる。

## 2. 海水溶存資源の有効利用

製塩後に得られる苦汁には、塩田からつくられた苦汁と日本のようにイオン交換膜法でつくられた苦汁があり、組成が異なる。塩田にがりは硫酸イオンを含み、イオン交換膜苦汁は塩化物からなり、カルシウムが多い。現在のイオン交換膜法苦汁からは、塩化カリウム、臭素、カーナリット ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化マグネシウムを製造している。

一方、地球温暖化問題は日本としても緊急の課題である。著者らは炭酸ガスの固定化及びその有効利用法として、火力発電所や化学工場からの煙道ガス中に含まれる炭酸ガスを、海水中の溶存資源と反応させ炭酸塩として固定化し、有効利用する方法を検討した。すなわち、第1図に示すように、海水から食塩を除いた後の廃海水中に存在するマグネシウムおよびカルシウムのうち、先ずマグネシウムを石灰乳により水酸化マグネシウムとして沈澱させ、カルシウムを分離し、水酸化マグネシウム懸濁液中に炭酸ガスを含む排ガスを吹き込み塩基性炭酸マグネシウムとして炭酸ガスを固定化する。次いで、カルシウムに富んだ廃海水中に炭酸ガスを含む排ガスを吹き込み炭酸カルシウムとして固定化するプロセスに関する調査研究を行った<sup>1)</sup>。塩基性炭酸マグネシウムは塩の固結防止剤、保湿剤、脱硫剤として用いられており、炭酸カルシウムは製紙、建材、顔料などに広く用いられているが、人工サンゴ礁の基盤となる多孔質性の充填体としても期待される。また、炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの混合物は柑橘類用の肥料としても利用しうることを考えると、その用途に応じて最適な粒径、粒径分布、結晶形状を得ることが必須となる。

## 3. 塩基性炭酸マグネシウムの反応晶析

著者ら<sup>2~4)</sup>は水酸化マグネシウムと炭酸ガスの反応晶析を、気泡攪拌槽を用いて半回分法により行った。第2図に水酸化マグネシウム懸濁水溶液初濃度  $0.30\text{mol/l}$ 、反応温度  $63^\circ\text{C}$  で塩基性炭酸マグネシウムを生成させた場合の pH の経時変化、サンプリング点ならびに経時変化中の粒子とその形状をモデル的に示した。図中の○は

球状粒子、□ は針状粒子、⊖ は花卉状粒子を示す。

反応開始と共に、炭酸ガスの溶解により pH が低下した。サンプリング点 (1) では、数は少ないが水酸化マグネシウムの球状粒子と針状の正炭酸マグネシウム (MCT) がみられた。(1) 付近で炭酸化反応により溶解した炭酸ガスが消費され、pH 値は上昇した。サンプリング点 (2) では水酸化マグネシウムの球状粒子と MCT の針状粒子が共存しているが、MCT の生成が (1) に比べ進んでいる。(3) では、MCT は溶解し存在せず、塩基性炭酸マグネシウム (BMC-8) と水酸化マグネシウムの球状粒子が確認された。(4) では溶解した炭酸ガスがすぐに反応に使われ、BMC-8 粒子の成長が進んだため、pH はほぼ一定値に達した。第 3 図に示す SEM 写真からシャープな花卉状の BMC-8 粒子が観察された。その後反応が終了し、pH は炭酸ガスの溶解により減少した。(5) では BMC-8 粒子のみが得られた。

第 4 図に BMC-8 粒子の平均粒径  $L$  に及ぼす水酸化マグネシウム初濃度と反応温度の影響の結果を示した。反応温度の上昇と共に平均粒径は増大した。また、炭酸マグネシウム初濃度の影響は反応温度により若干異なるが、反応温度  $70^{\circ}\text{C}$  と  $75^{\circ}\text{C}$  では水酸化マグネシウム初濃度が高いほど粒径が増加した。

著者らは固結防止剤として  $1\sim$  数  $\mu\text{m}$  程度の微細な塩基性炭酸マグネシウム粒子の製造を目標の 1 つにしているが、以上のように反応温度と水酸化マグネシウム初濃度の 2 因子を変化させることで、平均粒径を  $4\sim 9\mu\text{m}$  の範囲で制御できた。

#### 4. 炭酸リチウムの反応晶析

産業技術総合研究所 (産総研) では、最近海水中のリチウムイオン採取のために高性能吸着剤を開発し、吸着法で海水から高濃度のリチウム溶液を得ることに成功している<sup>5)</sup>。従って、今後リチウムイオン電気自動車主流になったときには、海水リチウムの採取が実用化される可能性が高い。著者らは、海水から吸着法で得られた濃縮リチウムイオンと炭酸ガスの反応晶析により、リチウム電池の原料となる炭酸リチウムの生成プロセスについて検討した<sup>6)</sup>。

完全混合槽型晶析槽を用いて、水酸化リチウム水溶液と炭酸ガスを反応させ、炭酸リチウム粒子を生成させる実験を行い、原料初濃度、反応温度ならびに攪拌回転数の操作因子が晶析特性、すなわち炭酸リチウムの生成量を示す懸濁密度や平均粒径に及ぼす影響について検討した。

第 5 図は反応温度  $35^{\circ}\text{C}$ 、攪拌回転数  $800\text{min}^{-1}$  の条件下で水酸化リチウム初濃度の影響をみたもので、初濃度の増加により過飽和度、核発生速度が増加し、懸濁密度  $M_T$  が増加した。しかし、核発生速度が増大したため、逆に結晶成長速度は減少し、平均粒径  $L_{av}$  も若干減少した。次に、反応温度を増大させると過飽和度の増大により、核発生速度と結晶成長速度は共に増加した。そのため、第 6 図のように懸濁密度  $M_T$  と平均粒径  $L_{av}$  は反応温度の上昇と共に増加した。炭酸ガスを過剰供給すると、炭酸リチウムは再溶解する。攪拌回転数が増加すると、炭酸ガス気泡が細かく破碎され、反応液への炭酸ガス溶解量は増加し、再溶解量が増加し、核発生速度は再溶解によって減少する。また再溶解量が増加する時、小粒子から溶解するため、比較的大粒子が残り、攪拌回転数が増加すると結晶成長速度は増加する。その結果第 7 図のよ

うに攪拌回転数を増加させると、懸濁密度  $M_T$  が減少し、平均粒径  $L_{av}$  が増加した。

以上のように原料初濃度、反応温度、攪拌回転数の 3 因子を変化させることで、炭酸リチウムの平均粒径を  $4\sim 7\mu\text{m}$  と変化させることができた。

## 5. 海洋環境・水産資源の利用に応用されるマイクロバブル

### 5.1 マイクロバブルを利用したガス吸収

マイクロバブルは第 8 図に示すように液にせん断力をかけ、減圧状態で空気を自給し、液と共に噴射することにより生成させる。マイクロバブルの特徴は①気泡径が小さい、②上昇速度が遅い、③気泡内圧力が高い（自己加圧効果）、④気泡表面が負に帯電する、などである。本装置により、海水中では直径  $5\sim 40\mu\text{m}$  程度のマイクロバブルが発生するが、その直径は海水、水道水、蒸留水の順に大きくなる。①～③の効果によりガス吸収の促進を図ることができる。また、水分子が電離してできた  $\text{OH}^-$  イオンが界面に集積し、負に帯電している。電位は蒸留水中では  $-35\text{mV}$  程度であるが、pH の影響を受け、強い酸性では  $0\text{mV}$ 、強いアルカリ性では  $-100\text{mV}$  程度になる<sup>7)</sup>。

マイクロバブルに超音波を照射することにより、気泡径を急激に減少させ、自己加圧効果や断熱圧縮効果により、超高圧（数千気圧）、超高温（数千度）な領域（ホットスポット）を形成しうる。この圧壊現象により、水の分解で  $\cdot\text{OH}$  フリーラジカルが生成され、水溶液中の化学物質を分解しうる。オゾンを経空気に微量添加したマイクロバブルに衝撃波を照射すると圧壊により、 $\cdot\text{OH}$  フリーラジカルの発生量を増大させ、有機物、有害物質の分解を促進できる。

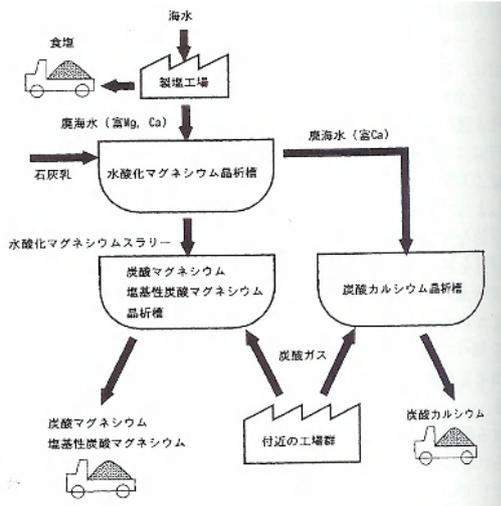
### 5.2 ノロウイルスの不活性化

冬季における食中毒の最大の原因の一つであるノロウイルスに対しては、効果的な不活化法が存在しなかった。産総研で、低濃度のオゾンを含むマイクロバブルの帯電作用とオゾン分解時に発生するフリーラジカルの作用により、冬季におけるノロウイルスの不活化に成功した<sup>7)</sup>。水中の細菌の中にはプラスに帯電しているものや疎水的な表面を持つものがある。ウイルスについても同様と考えた場合、マイナスに帯電したマイクロバブルにウイルスが吸着し、気泡内に含まれるオゾンの殺菌効果を直接的に受けた可能性が高い。マイクロバブルは自己加圧効果があるため、低いオゾン濃度でも、作用時には高圧下でウイルスに作用することが可能である。

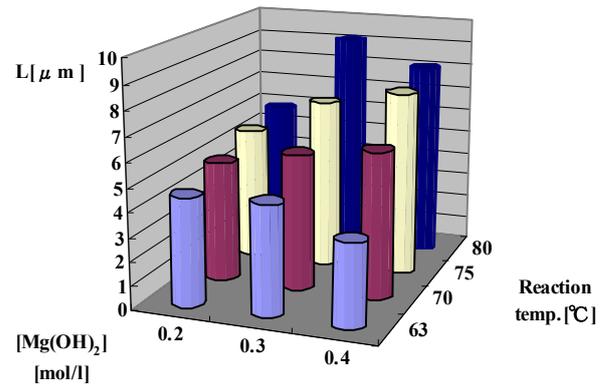
今後、マイクロバブルは廃水処理、微生物活性の利用技術、大規模自然閉鎖水域の水質浄化、飲料水、食料品質の改善など多方面に活用されるであろう。

#### <引用文献>

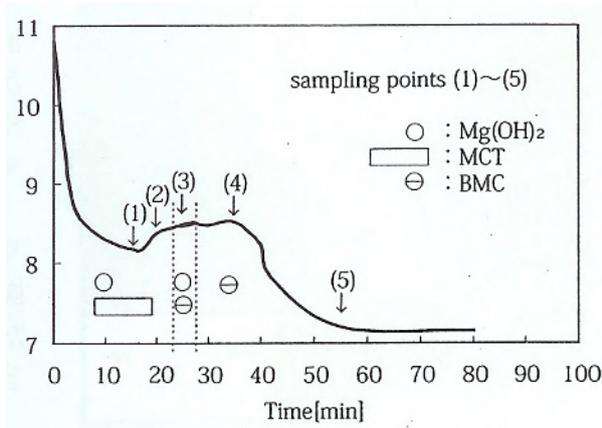
- 1) 柘植秀樹ら、海水中の Ca および Mg イオンを利用した大量炭酸ガスの処理に関する化学工学面の調査研究報告書、(社)日本機械工業連合および(社)化学工学会(1995)
- 2) 柘植秀樹、谷川貴信、榊原正登、日本海水学会誌、**50**、58-63(1996)
- 3) 柘植秀樹、高橋裕志、藤原英司、日本海水学会誌、**55**、408-418(2001)
- 4) 柘植秀樹、大谷奈都子、日本海水学会誌、**56**、340-345(2002)
- 5) 大井健太、坂根幸治、日本海水学会誌、**57**、261-264(2003)
- 6) 柘植秀樹、久世伊知郎、藤井一馬、日本海水学会誌、**58**、579-584(2004)
- 7) 高橋正好：混相流、**18**、324-331(2004)



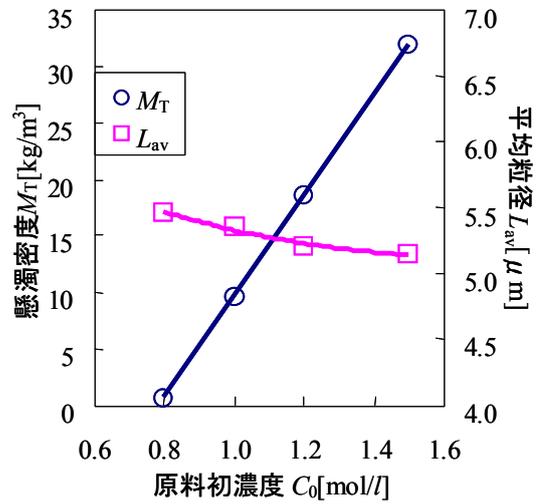
第1図 製塩工場廃海水の利用プロセス



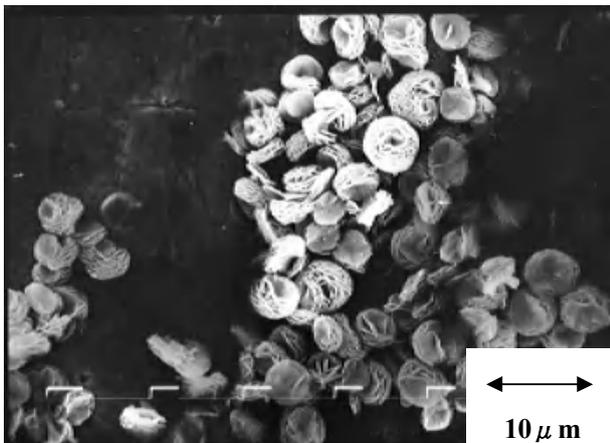
第4図 平均粒径に及ぼす水酸化マグネシウム初濃度と反応温度の影響



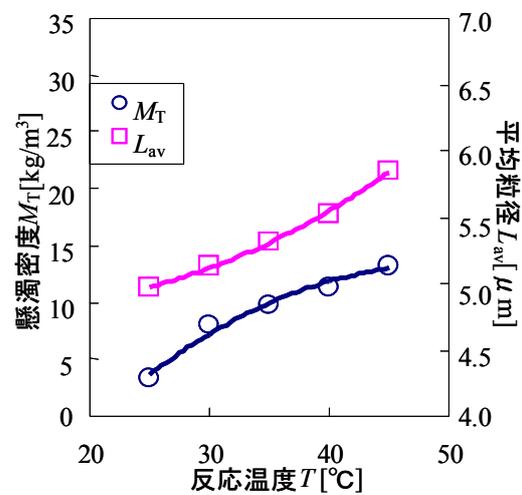
第2図 初濃度 0.30mol/l, 63°Cでの pH の経時変化と生成物



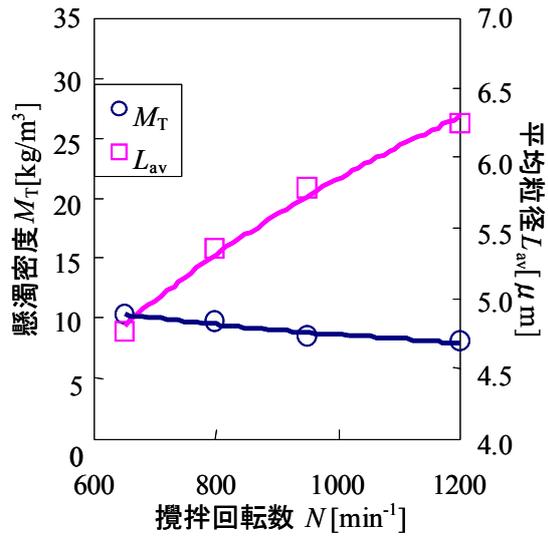
第5図 原料 LiOH 溶液初濃度の晶析特性への影響



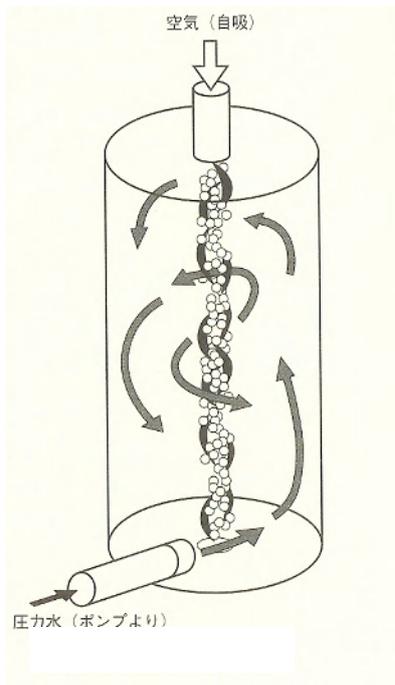
第3図 BMC-8 の走査型電子顕微鏡写真



第6図 反応温度の晶析特性への影響



第7図 攪拌回転数の晶析特性への影響



第8図 マイクロバブル発生装置