

塩化ナトリウム結晶に付着した微量苦汁成分の固結現象への影響

鴨志田智之

1. 緒言

当センターで販売する「食塩」は、イオン交換膜法製塩で生産された乾燥塩であり、わずかに海水由来の苦汁成分が塩化ナトリウム結晶表面に付着する。こうした微量苦汁成分が存在することにより、臨界湿度が低下して結晶の吸湿性が増すことが知られているが¹⁾、最近筆者らが行った研究では、この吸湿過程において結晶表面に微結晶が析出し、固結現象が進行することが明らかとなった²⁾。このような現象は苦汁成分をほとんど含まないいわゆる高純度塩では見られないことから、筆者らは「食塩」のようにわずかに苦汁成分が存在する乾燥塩特有の現象として考え、この固結現象（以下、吸湿固結）の機構を検討した。

筆者らが着目とした吸湿固結の機構における主要な要因は、吸湿環境下における塩化カルシウム（以下、 CaCl_2 ）と塩化マグネシウム（以下、 MgCl_2 ）の水和状態の変化であり、本報告では、こうした水和状態の変化と吸湿固結との関係を検討したので報告する。

2. 方法

2.1 試料

本試験で用いた試料の付着苦汁組成を Table 1 および 2 に示す。Table 1 の試料は、それぞれイオン交換膜法製塩 6 工場で製造された製品（食塩 1 kg 包装）であり、Table 2 の試料は、そのうちの 1 工場について、結晶表面における CaCl_2 および MgCl_2 の含量に対する水分のモル比、すなわち $\text{H}_2\text{O}/(\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2)$ を変化させて製造した製品である。なお、Table 1 および 2 は結晶表面に存在するそれぞれの濃度を示したものであり、 CaCl_2 および MgCl_2 は製品の分析値から洗浄により付着苦汁を除去した結晶の分

Table 1 Compositions of bittern adhering to crystal surface of dry salt manufactured in six factories

No.	CaCl_2 (%)	MgCl_2 (%)	H_2O (%)	$\text{H}_2\text{O}/(\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2)$ (-)
A	0.014	0.079	0.081	4.69
B	0.023	0.069	0.080	4.75
C	0.018	0.064	0.072	4.78
D	0.020	0.076	0.087	4.95
E	0.030	0.081	0.104	5.15
F	0.017	0.091	0.065	6.02

析値を差し引くことで、 H_2O は乾燥減量（140 °C 乾燥法³⁾）によってそれぞれ算出した。

2.2 蔵置試験

Table 1 および 2 の試料を 4 袋ずつ 6 水準（計 24 袋）積みつけ、1 水準あたり 120 kg（1 袋あたり 30 kg）の加重をかけ、25 °C、40 % RH の吸湿環境下に蔵置した。サンプリングは 2 または 3 週間毎に行い、各試料共に 4 袋を測定用に供した。

2.3 測定項目

Table 1 の試料は水分（140 °C 乾燥法²⁾）を測定し、結晶表面をレーザー顕微鏡（Lasertec 社製 1LM21W）で観察した。Table 2 の試料は水分（140 °C 乾燥法³⁾）および固結強度³⁾を測定した。水分および結晶表面の観察には、採取した試料 4 袋を混合したものを使用した。

Table 2 Compositions of bittern adhered to crystal surface of experimental prepared salts

No.	CaCl_2 (%)	MgCl_2 (%)	H_2O (%)	$\text{H}_2\text{O}/(\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2)$ (-)
G	0.029	0.069	0.067	3.77
H	0.026	0.064	0.075	4.59
I	0.029	0.088	0.099	4.64
J	0.027	0.092	0.103	4.73
K	0.024	0.064	0.078	4.87
L	0.016	0.048	0.063	5.39
M	0.020	0.051	0.071	5.51
N	0.024	0.057	0.087	5.93

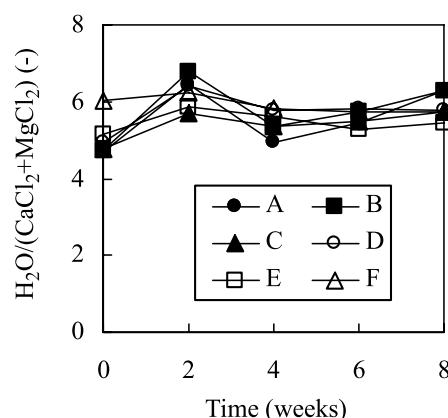


Fig.1 Changes in $\text{H}_2\text{O}/(\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2)$ with elapsed time (non prepared salts)

3. 結果および考察

3.1 微結晶析出挙動と $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ との関係

25℃, 40% RH の吸湿環境下における試料 A ~ F の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ の変化を Fig.1 に示すが, それぞれの吸湿特性は異なり, 製造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が 6 以下である A ~ E については, 蔵置期間中に $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ で約 6 ($CaCl_2$ および $MgCl_2$ が常温で安定する水和状態の値) まで吸湿したのに対し, 製造直後に $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が 6 程度であった F については, 蔵置期間中ほとんど吸湿しなかった。

一方, 試料 A ~ F の製造直後の結晶表面を Fig.2 に, 試料 A ~ F の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が概ね 6 で安定となった 6 週間蔵置後の結晶表面を Fig.3 にそれぞれ示す。製

造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が低く, 蔵置期間中の吸湿量が多い試料ほど微結晶の析出が顕著であった。これより, 吸湿による水分の増加および微結晶の析出は, 乾燥工程において析出した苦汁成分が吸湿により安定した水和状態へと変化する過程で生じ, 製造直後における付着苦汁の水和の程度すなわち $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が低いものほど多くなることが示唆された。

3.2 $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ の吸湿固結への影響

3.1 項の結果より, 微結晶の析出挙動が固結に影響を及ぼすと仮定すると, 製造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ によって吸湿固結の程度も異なることが想定されたことから, 本項では, $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ 以外の要因 (粒径分布や結晶形状等) を排除するため, 同一の工場で作製した試製品 (試料 G ~ N) を対象に検討を行った。

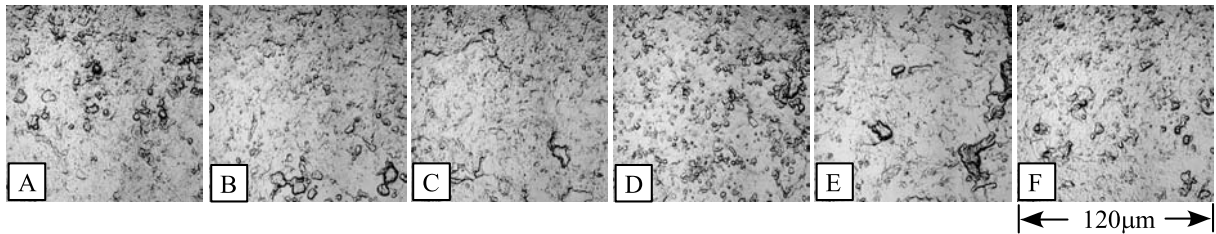


Fig.2 Observation results of crystal surfaces of non prepared samples (0 weeks)

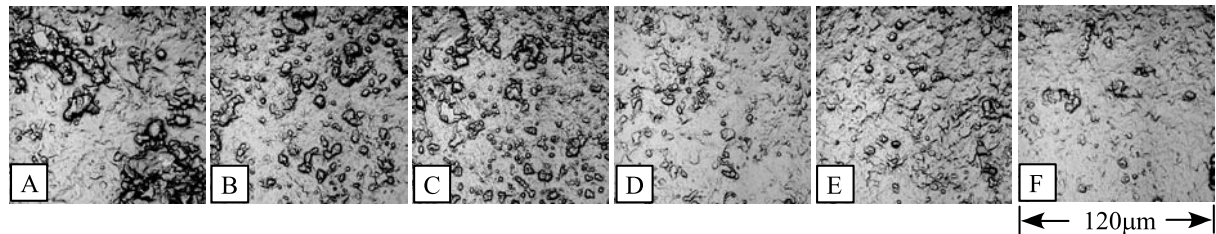


Fig.3 Observation results of crystal surfaces of non-prepared samples (6 weeks)

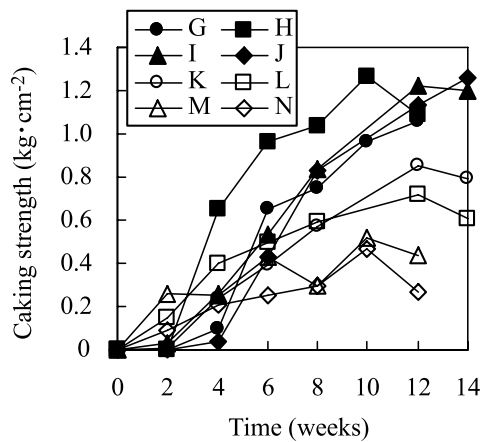


Fig.4 Changes in caking strength with elapsed time (prepared salts)

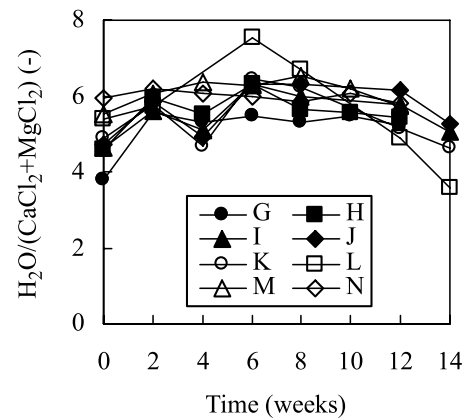


Fig.5 Changes in $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ with elapsed time (prepared salts)

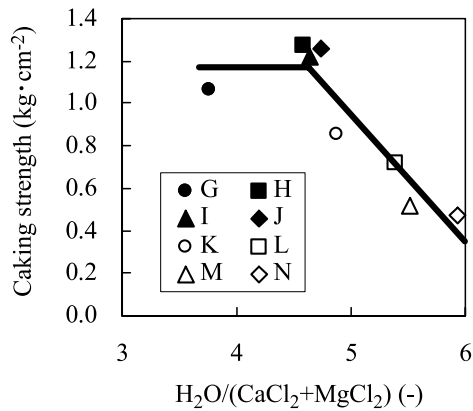


Fig.6 Change in caking strength with $H_2O/(CaCl_2+MgCl_2)$ (prepared salts)

25 °C, 40 % RH の吸湿環境下における試料 G ~ N の固結強度と $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ の推移を Figs.4, 5 にそれぞれ示す。蔵置中の吸湿量については、若干の変動があるものの、製造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が低い試料については概ね 6 まで、製造直後に $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が約 6 であった試料についてはほとんど吸湿が進行せず、Fig.1 と同様の傾向であった。

一方、固結強度については、試料間で傾向が大きく異なったことから、本試験における操作因子である $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ の吸湿固結への寄与が示唆された。これ

より、試料 G ~ N の Fig.4 における固結強度の最大値に着目し、製造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ との関係について整理した結果を Fig.6 に示す。固結強度は製造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が 6 に近づくにつれて低下する傾向を示し、3.1 項で検討した微結晶の析出挙動と一致することから、微結晶の析出挙動が固結現象に影響を及ぼすことが示唆された。

4. 結 言

当センターの販売商品である「食塩」のように、わずかに苦汁成分が存在する乾燥塩における吸湿固結を検討した。この結果、吸湿環境下では $CaCl_2$ と $MgCl_2$ が 6 水和物相当量になるまで水分が増加し、その過程において微結晶が析出することが明らかになった。また、製造直後の $H_2O/(CaCl_2 + MgCl_2)$ が 6 より小さいほど微結晶の析出量が多く、吸湿固結現象が顕著になることが示唆された。

References

- 1) The Salt Industry Center of Japan, "Data Book for Seawater Science and Salt Production" pp.373-374(2006)
- 2) H. To, T. Shinohara, T. Kamoshida "Method of preventing common salt caking by moisture absorption", Papers of Sea Water Science Research Laboratory the Salt Industry Center of Japan, No.6, pp.45-50 (2004)
- 3) The Salt Industry Center of Japan, "Methods for Salt Analysis 3rd ed" (2007)

Abstract

Caking Phenomenon of Dry Salt with Little Amount of Bittern Adhering to Crystal Surface

Tomoyuki KAMOSHIDA

Our center sells dry salt with little amount of bittern adhering to its crystal surface. In our latest research, it was observed that this dry salt cakes occasionally under the moisture absorption environment. It was thought that the bittern adhering to the crystal surface influences to the caking, and the relationship between the hydrate state of the bittern such as $CaCl_2$ or $MgCl_2$ and the deposit of fine crystals on the crystal surface was considered. As results, under the moisture absorption environment, that the moisture increased with storage time until $CaCl_2$ and $MgCl_2$ became hexahydrates, and fine crystals gradually deposited on the crystal surface. It was suggested that caking is remarkable when the $H_2O/(CaCl_2+MgCl_2)$ molar concentration ratio of dry salt is less than 6.