

食塩の流動性改善に向けた検討

鴨志田智之, 峯尾隼人

要 旨

「食塩」は、イオン交換膜法製塩により製造される高純度で無添加の乾燥塩である。本報では、「食塩」を使用する場合の使い勝手の指標として流動性を選定し、その改善に関して検討した。検討では、NaCl 以外の成分の加熱による結晶形態や吸湿性の変化に着目し、「食塩」を高温加熱した場合の加熱条件と流動性との関係について検討した。さらに、固結防止剤の効果に着目し、「食塩」へ塩基性炭酸マグネシウムを添加した場合の流動性への影響について検討した。結果、加熱により含水率が 0.02% を下回った試製品については、加熱直後の流動性は改善した。しかしながら、いずれの試製品も時間経過により固結が発生し、加熱直後の流動性を維持することが困難であった。これは、高温で加熱するのみでは、温湿度変化に伴う NaCl の溶解、再結晶を十分に抑制できないためであり、更なる検討が必要と考えられた。一方、塩基性炭酸マグネシウムを添加した試製品は長期間良好な流動性を維持した。

1. 緒 言

塩事業センターが販売する塩商品には、海水をイオン交換膜電気透析法によって濃縮し、得られた濃い塩水（かん水）を晶析装置によって蒸発晶析させた（イオン交換膜法）ものと、メキシコなどから輸入した天日塩を一旦溶解して濃い塩水をつくり、前者と同様、蒸発晶析させた（溶解再製法）ものの二つがある。因みに、「食塩」はイオン交換膜法、「食卓塩」は溶解再製法によって製造され、蒸発晶析させた結晶を乾燥した NaCl 純度 99% 以上の高純度塩である。このように両者の純度には大きな差は見られないものの、結晶表面にわずかに付着した苦汁成分によって、両者の固結挙動は大きく異なる。

まず、「食塩」の場合には、海水をイオン交換膜電気透析法で濃縮した際に、Na 以外の Mg, Ca などの不純物がかん水に混入し、NaCl 晶析後の母液中に濃縮して残留する。また、これら不純物は NaCl 結晶表面に付着母液として存在するが、乾燥操作によって $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの吸湿性の高い水和物となって結晶表面に析出する。このような水和物の存在により、「食塩」は通常の日本の高湿度環境下では、吸湿側で推移することが多いため、固結現象が生じ難く、固結防止剤等の食品添加物を添加する必要がない。その反面、「食塩」の場合は保管期間中の吸湿により、流動性が失われる。

一方、「食卓塩」は、原料となる天日塩を再溶解する際に、Mg, Ca を $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 として除去する。これにより結晶表面に残留する不純物は非常に少なく、このような高純度の塩における吸湿現象、放湿現象を生じる境目の湿度（臨界湿度）は、相対湿度で 75% 程度のため、日本のような高湿度環境下では吸湿によって結晶表面が溶解し、放湿によって結晶表面への微結晶の析出・成長を繰り返す

ことになる。また、析出した微結晶は結晶同士をブリッジさせて成長するため、こうした現象によって生じる固結現象は非常に強固となる。そのため、「食卓塩」では、ブリッジを起こさせないよう結晶表面を被覆する効果の高い塩基性炭酸マグネシウム ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 以下、炭マグ) が添加されており、流動性は比較的長期に保たれる。

本研究では、「食塩」の流動性を「食卓塩」程度まで向上させることを目的に、まず、結晶表面に存在する $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を高温加熱して吸湿性の少ない MgO として流動性の悪化を防ぐ方法を検討した。それとは別に、「食塩」に「食卓塩」に炭マグを添加する方法も検討した。

2. 方 法

2.1 高温加熱による流動性改善の検討

常温で安定な $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を例に高温加熱による成分変化を述べる。

空气中で $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を熱すると 120 °C 程度から HCl を出して分解をはじめ、一部については結晶水を失って $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ となり、更に 600 °C 程度まで加熱すると MgO を生じ、この過程で吸湿性は失われていく。そこで、本項では、「食塩」を高温加熱した場合の加熱条件が流動性に及ぼす影響について検討した。なお、実験では、加熱条件に加え、製品純度の影響を検討するために、イオン交換膜法製塩により製造された塩商品で、「食塩」より海水由来の成分の含有量が多い「並塩」を高温加熱した試料も使用した。

2.1.1 試製品の調製

表 1 に試製品 1 ～ 11 の調製に用いた原料、加熱温度および加熱時間を示す。加熱温度の影響を検討するため、電気炉を用いて、「食塩」を 200 ～ 600 °C で 3 時間加熱する

表 1 試製品 1～11 の加熱条件

試料名	原料	115℃の 予備乾燥	加熱温度 (℃)	加熱時間 (h)
試製品 1	食塩	なし	200	3
試製品 2	食塩	なし	300	3
試製品 3	食塩	なし	400	3
試製品 4	食塩	なし	500	3
試製品 5	食塩	なし	600	3
試製品 6	食塩	なし	600	3
試製品 7	食塩	なし	600	6
試製品 8	並塩	あり	500	3
試製品 9	並塩	あり	500	6
試製品 10	並塩	あり	600	3
試製品 11	並塩	あり	600	6

表 2 食塩、並塩、食卓塩、および試製品 1～11 の主成分分析結果

試料	Ca (%)	Mg (%)	SO ₄ (%)	K (%)	乾燥減量 (%)
食塩	0.024	0.022	0.015	0.083	0.137
並塩	0.054	0.082	0.102	0.028	1.224
食卓塩	0.001	0.104	0.004	0.001	0.015
試製品 1	0.024	0.022	0.015	0.083	0.053
試製品 2	0.024	0.022	0.015	0.083	0.043
試製品 3	0.024	0.022	0.015	0.083	0.01
試製品 4	0.024	0.022	0.015	0.083	<0.01
試製品 5	0.024	0.022	0.015	0.083	<0.01
試製品 6	0.022	0.021	0.066	0.025	0.015
試製品 7	0.019	0.020	0.069	0.022	0.004
試製品 8	0.057	0.079	0.104	0.027	0.015
試製品 9	0.058	0.080	0.103	0.028	0.011
試製品 10	0.055	0.078	0.102	0.028	0.018
試製品 11	0.057	0.080	0.103	0.029	0.012

表 3 食塩、並塩、食卓塩、および試製品 1～11 の粒径分布

試料	平均粒径 (μm)	標準偏差 (μm)
食塩	391	79
並塩	416	72
食卓塩	397	63
試製品 1	396	75
試製品 2	396	75
試製品 3	396	75
試製品 4	396	75
試製品 5	396	75
試製品 6	414	72
試製品 7	387	79
試製品 8	399	81
試製品 9	397	84
試製品 10	410	77
試製品 11	403	80

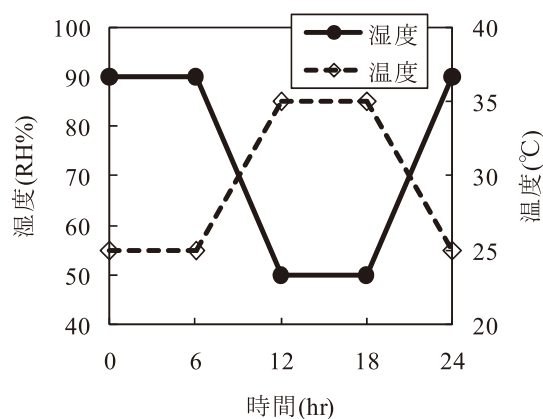


図 1 試製品の蔵置環境

ことにより試製品 1～5 を調製した。また、加熱時間の影響を検討するため、電気炉を用いて、「食塩」を 600℃で 3 または 6 時間加熱することにより、試製品 6, 7 を調製した。さらに、製品純度の影響を検討するため、流動乾燥機を用いて、「並塩」を 115℃で予備乾燥した後、電気炉を用いて 500℃または 600℃で、3 時間または 6 時間加熱することにより、試製品 8～11 を調製した。

食塩および各試製品を 1 水準あたり 12 本の「食卓塩」瓶に 100 g ずつ充填し蓋をした。調製に用いた「食塩」、「並塩」、試製品および「食卓塩」の成分分析結果を表 2、粒径分布測定結果を表 3 に示す。なお、成分分析および粒径測定は塩試験方法に従い行い¹⁾、分析に際しては、試製品および「食卓塩」に酸を添加し、不溶解分を溶解した試料を用いた。

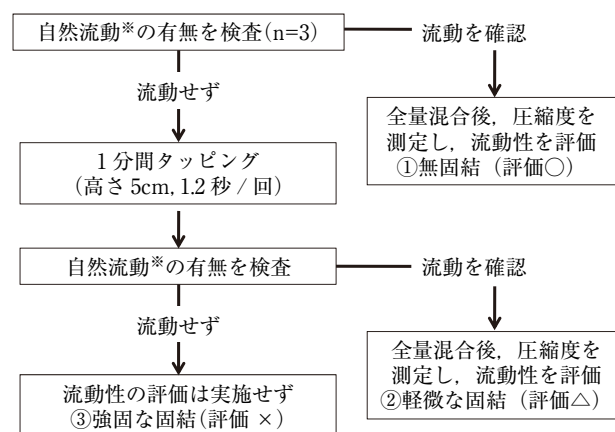
2.1.2 蔵置環境

食塩、試製品 1～11 および「食卓塩」を図 1 に示すような、日本の夏季環境を模した温湿度を 24 時間周期で繰り返す環境下に 12 週間蔵置した。

2.1.3 流動性の評価

蔵置期間中に計 4 回 (2～15 週目)、1 回あたり瓶 3 本

について、図 2 のフローに従い、流動性を評価した。まず、試製品を 45° 傾け塩層と気相との界面が水平になるように塩が自然流動し、かつ、目視にて固結が見られなかった場合には固結性を無固結 (評価○) と評価し、全量を混合後、



※試験体を傾けた場合の容器内の流動

図 2 流動性評価フロー

表4 試製品12～13、食塩、および食卓塩の分析結果

試料	CaSO ₄ (%)	CaCl ₂ (%)	MgCl ₂ (%)	KCl(%)	乾燥減量(%)	4MgCO ₃ ・Mg(OH) ₂ ・4H ₂ O (%)	NaCl 純度 (% -dry base)
食塩	0.024	0.043	0.090	0.159	0.137	未使用	99.68
試製品12	0.024	0.044	0.092	0.156	—	0.351	99.33
試製品13	0.026	0.046	0.096	0.169	—	0.741	98.92
食卓塩	0.006	—	—	0.001	—	0.361	99.63

-は未分析

表5 試製品12～13、食塩、および食卓塩の粒径分布

試料	平均粒径 (μm)	標準偏差 (μm)
食塩	391	79
試製品12	389	81
試製品13	388	82
食卓塩	397	63

圧縮度²⁾を測定した。傾けた時に固結し、界面が水平にならない場合には、パウダーテスター (TYPE PT-E, ホソカワミクロン(株)製)を用いて、容器ごとに1分間(50回)のタッピングを実施した後に自然流動を検査した。タッピングの衝撃で固結が解れ、傾けた時の界面が水平となった場合には固結性を軽微な固結(評価:△)と評価し、全量を混合後、圧縮度を測定した。タッピング後に固結が解れなかった場合には、固結性を強固な固結(評価:×)と評価し、圧縮度の測定は実施しなかった。流動性については、圧縮度および固結の有無により評価した。

2.2 炭マグ添加による流動性改善効果の検討

本項では、「食塩」へ炭マグを添加した試製品を作成し、炭マグの添加効果について検討を行った。

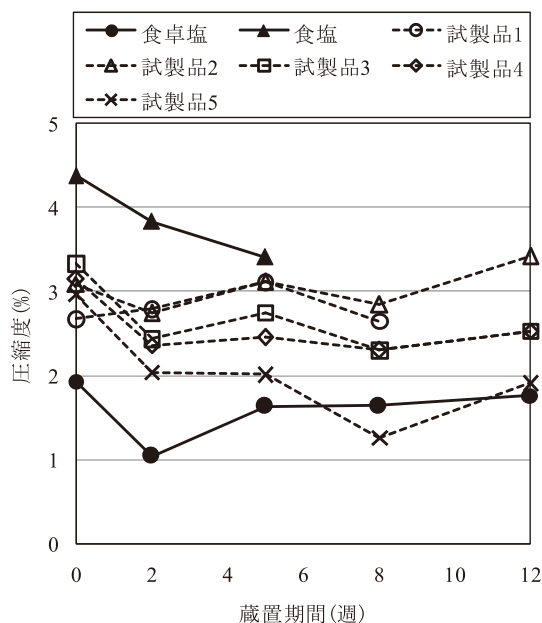


図3 蔵置期間中の圧縮度の推移

2.2.1 試製品の調製

試製品として、「食塩」に「食卓塩」と同程度の量の炭マグを添加した試製品12、および「食塩」の品質規格であるNaCl純度99%以上を満たす範囲で最大量の炭マグを添加した試製品13を調製した。炭マグは「食卓塩」に使用されているものと同一製品を使用した。

調製に用いた「食塩」、試製品および「食卓塩」の成分分析結果を表4、粒径分布測定結果を表5に示す。なお、成分分析および粒径測定は塩試験方法に従った¹⁾。

2.2.2 蔵置環境

2.1.2項と同様の環境下で蔵置した。

2.2.3 流動性の評価

2.1.3項と同様の方法で評価した。

3. 結果および考察

3.1 高温加熱した試製品の流動性評価結果

試製品1～5、「食塩」、および「食卓塩」の蔵置期間中の圧縮度の推移を図3に示す。また、サンプリング時の固結性評価結果を表6に示す。

「食塩」は初期から高い圧縮度を示したのに対し、試製品1～5は、加熱温度の違いにより調製時の乾燥減量が異なったために圧縮度に違いが見られ、試製品5は蔵置期間中、「食卓塩」と同程度の圧縮度を保持した。これより、600℃程度で加熱することにより、「食塩」の圧縮度は「食卓塩」と同程度まで向上することが示唆された。

一方、固結性に関しては、「食卓塩」が12週間の蔵置期間中に固結の発生が確認されなかったのに対し、試製品は、加熱温度が高いほど固結発生までの期間が長くなったものの、いずれも蔵置後8週間で固結が発生した。

「食塩」を高温加熱した試製品6～7、「並塩」を高温加

表6 サンプリング時の固結性評価結果

試料	蔵置期間 (週)				
	0	2	5	8	12
食塩	○	△	△	×	×
試製品1	○	△	△	△	×
試製品2	○	○	△	△	△
試製品3	○	○	△	△	△
試製品4	○	○	○	△	△
試製品5	○	○	○	△	△
食卓塩	○	○	○	○	○

○：固結なし △：軽微な固結 ×：強固な固結

熱した試製品 8～11, および「食卓塩」の蔵置期間中の圧縮度の推移を図 4, 蔵置開始時の乾燥減量と 2 週間後の圧縮度との関係を図 5 に示す。また, サンプルング時の固結性評価結果を表 7 に示す。

図 4 より, 試製品 6～12 の圧縮度については 15 週間増加せず, 「食卓塩」と同程度の値を維持した。また, 図 5 より, 蔵置開始時の乾燥減量が 0.05% 以上の試料では, 乾燥減量が多いほど圧縮度は高くなり, 圧縮度は水分により影響を受けるものと考えられた。また, 蔵置開始時の乾燥減量を 0.02% 以下まで低減することで, 圧縮度は「食塩」の半分以下まで低下することが分かった。

一方, 固結性に関しては, 「食卓塩」が 15 週間の蔵置期間中に固結の発生が確認されなかったのに対し, 試製品では早いもので 2 週目, 遅いものでも 8 週目以降に固結が発生した。

これまでの結果から, 高温にて加熱することで, 製造直後においては「食卓塩」と同程度の流動性を有する「食塩」製品が得られるものと考えられた。しかしながら, 得られる「食塩」製品は時間の経過により固結を生じる可能性が

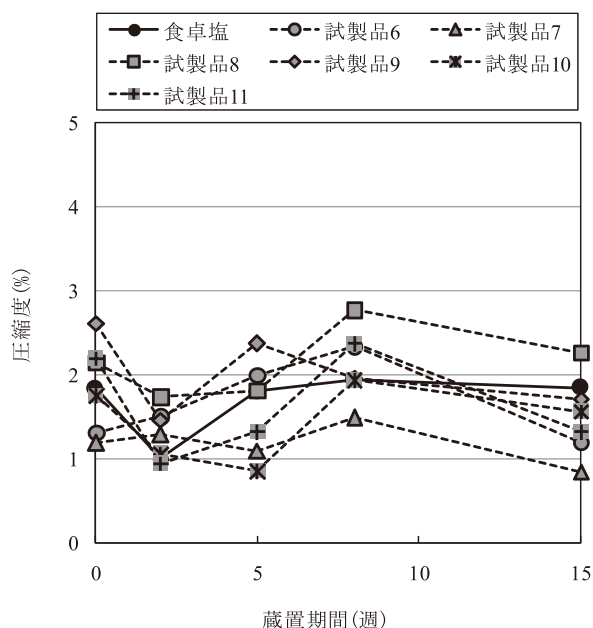


図 4 蔵置期間中の圧縮度の推移

表 7 サンプルング時の固結性評価結果

試料	蔵置期間 (週)				
	0	2	5	8	15
試製品 6	○	△	△	△	△
試製品 7	○	△	△	△	△
試製品 8	○	△	△	△	△
試製品 9	○	△	△	△	△
試製品 10	○	△	△	△	△
試製品 11	○	△	△	△	△
食卓塩	○	○	○	○	○

高く, その流動性を長期間維持することが困難と考えられた。

一方で, 「食卓塩」にて良好な流動性が長期間維持された要因としては, 添加されている炭マグの効果により, 温湿度変化に伴う NaCl の溶解, 再結晶, および再結晶した NaCl による結晶間のブリッジの形成が抑制されているためと考えられた。

3.2 炭マグを添加した試製品の流動性評価結果

試製品 12～13, 「食塩」および「食卓塩」の蔵置期間中の圧縮度の推移を図 6 に, サンプルング時の固結性評価結果を表 8 に示す。

炭マグ無添加の「食塩」の圧縮度は, 先の試験結果と同様に, 「食卓塩」と比較して初期から高い値を示し, 蔵置

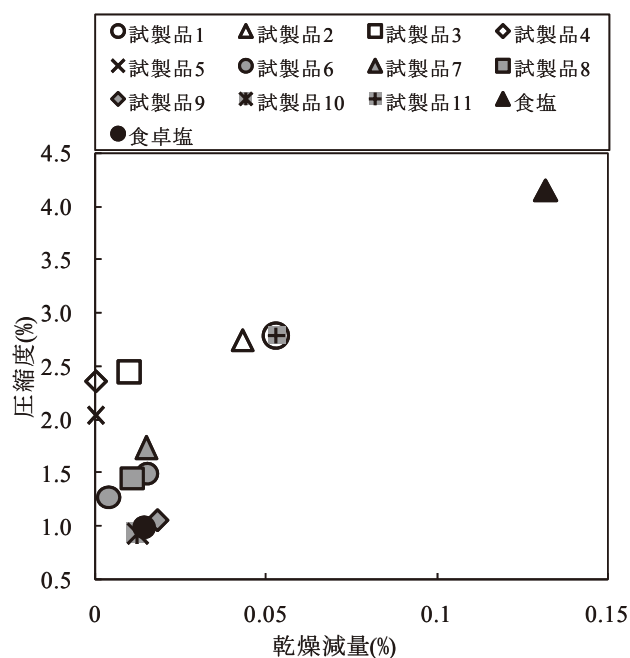


図 5 蔵置開始時の乾燥減量と蔵置後 2 週間後の圧縮度との関係

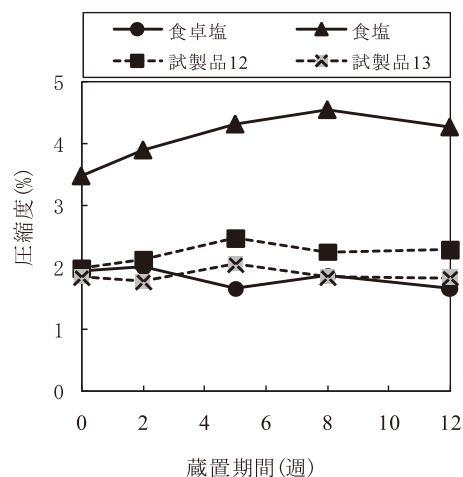


図 6 蔵置期間中の圧縮度の推移

表8 サンプルング時の固結性評価結果

試料	蔵置期間（週）				
	0	2	5	8	12
食塩	○	△	△	△	△
試製品 12	○	○	○	○	○
試製品 13	○	○	○	○	○
食卓塩	○	○	○	○	○

後2週間で軽微な固結が発生した。一方、炭マグを添加した試製品 12, 13 については蔵置期間中、「食卓塩」と同程度の圧縮度の値で推移し、固結の発生も見られなかった。これより、炭マグを高純度塩へと添加する場合、原料塩の組成や含水率が異なる場合でも高い流動性改善効果が得られることが分かった。

4. 結 言

「食塩」の更なる流動性向上を目的に、「食塩」を高温加熱した場合の加熱条件が加熱後の試製品の流動性に及ぼす

影響について検討した。結果、「食塩」を高温加熱することにより乾燥減量を 0.1% 程度から 0.02% 以下に低減することで、加熱直後の試製品の流動性は向上することが明らかとなった。しかしながら、いずれの試製品も時間経過により固結が発生し、加熱直後の流動性を維持することが困難であった。これは、高温で加熱するのみでは、温湿度変化に伴う NaCl の溶解、再結晶を十分に抑制できないためであり、更なる検討が必要と考えられた。一方、「食塩」への塩基性炭酸マグネシウムの添加による固結抑制制度合いは、「食卓塩」とほぼ同程度であり、良好に流動性の改善をはかることができた。

引用文献

- 1) (財) 塩事業センター, “塩試験方法第3版” (2007)
- 2) 日本海水学会, (財) ソルト・サイエンス研究財団, “塩の分析と物性測定”, pp.312-314 (1992)
- 3) 日本海水学会, (財) ソルト・サイエンス研究財団, “塩の分析と物性測定”, pp.115-118 (1992)

Abstract

Investigation into Improving the Flowability of Table Salt

Tomoyuki KAMOSHIDA and Hayato MINEO

SHOKUEN is a high-purity additive-free dry salt that is produced using an ion-exchange membrane salt manufacturing method. In this report, we selected the flowability of the salt as a means of evaluating the usability of SHOKUEN, and investigated how the flowability could be improved. In this investigation, we focused on changes in the crystal form and the hygroscopic properties brought about by heating the components other than NaCl. The relationship between the heating conditions and the flowability was examined after the SHOKUEN had been heated to a high temperature. Next, we focused on the effect of adding an anticaking agent, and the influence of adding basic magnesium carbonate to the SHOKUEN was examined. As a result, a test batch in which the moisture content was reduced to less than 0.02% by heating was found to have an improved flowability immediately after heating. But, this improvement could not be maintained because all the test batches caked over time. We assumed that the dissolution and re-crystallization of NaCl with changes in the temperature and relative humidity cannot be controlled sufficiently simply by heating to a high temperature. Therefore, we believe that further investigation is necessary. On the other hand, the addition of basic magnesium carbonate allowed the test batches to maintain of flowability for a long period.