

焼き塩製造時に発生する副生物の解析及びその固結防止効果の評価と 作用機構の解明

半谷 朗¹, 福井 成之²

¹あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センター保蔵包装技術室,

²株式会社味食研研究開発室

概要 食塩の固結は湿潤状態と乾燥状態が繰り返されることによって、隣り合う結晶粒子間に、新たに析出した微細な塩結晶が徐々に成長し、塩結晶粒子が互いに架橋することが原因で発生する場合がある。その固結を防止する手段として結晶粒子の粉粒体特性の改善に着目した固結防止法、包装する包装袋の材質および形態の改良により防止を図る方法などがある。古くから食塩は焼成によって固結しにくくなることがよく知られている。その焼塩製造において、比重差により生じる焼塩副生物(以降副生物)がある。従来、この副生物は廃棄されていたが、この副生物に固結防止効果作用を有している可能性があることが判明している。

本研究では、この製造時に発生する副生物を対象に、1)組成分析、2)実証試験、3)最適化試験を行った。組成分析により副生物は塩化ナトリウム以外に塩化カリウム、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム等を含有していた。これらの成分は主に苦汁由来であると考えられたが、焼塩の原料塩とも、焼塩製品とも異なる組成であった。実験室レベルで原料塩に対して焼成条件を変化させて加熱しても副生物と同一の組成は得られず、副生物は単なる原料塩の焼成履歴の差異によるものではないことが判明した。

また、EDXによる解析の結果、副生物では塩化ナトリウム粒子が割れ、内部から塩化カリウム、マグネシウムを含む球状微粒子が噴出形成されていることが判明した。食塩の結晶成長の際に、結晶内部に液胞を形成することがある。今回観察された微粒子は、せんごう工程中にかん水が液胞として閉じ込められ、その後焼成工程の加熱により膨張、噴出したことによって形成されたと推測された。

副生物や副生物から検出された塩を NaCl 試薬塩と混合し、荷重することで固結防止効果の実証試験を行った。その結果、この副生物の固結防止効果は塩化カリウムが主要因となり、酸化マグネシウム、硫酸カルシウムの効果が相加されているものと推定できた。固結防止効果の最適化試験の結果、副生物は 0.5%添加により固結防止効果を発揮でき、さらに塩の水分量が少ない焼塩や水蒸気の流通が少ないアルミラミネートフィルムを用いた場合には、ごく微量で固結防止効果を得ることが可能であった。

1. 研究目的

食塩の固結は湿潤状態と乾燥状態が繰り返されることによって、隣り合う結晶粒子間に、新たに析出した微細な塩結晶が徐々に成長し、塩結晶粒子が互いに架橋することが原因で発生する場合がある。

その固結を防止する手段として結晶粒子の粉粒体特性の改善に着目した固結防止法¹⁾、包装する包装袋の材質

および形態の改良により防止を図る方法²⁾³⁾などがある。

食塩結晶粒子の粉粒体特性の改善を利用した防止法には、無水リン酸ナトリウムなどの吸湿剤を粉体添加し、その吸湿効果により固結防止を図る方法、フェロシアン化物塩などの固結防止剤を噴霧添加し、その媒晶効果により固結防止を図る方法、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素などの流動化剤を添加し、流動化剤の被覆、

ランナーの作用により固結防止を図る方法が知られている。二酸化ケイ素、フェロシアン化物塩は、固結防止効果が高く食品添加物として認められ、一般に使われているが、製(商)品の差別化という点からも使用を避けたいのが現状である。

古くから食塩は焼成によって固結しにくくなることがよく知られている。その焼塩製造において、商業的な製造規模での生産過程中に比重差により生じる焼塩副生物(以降副生物)がある。従来、この副生物は廃棄されていたが、この副生物に固結防止効果作用を有している可能性があることが判明している。

そこでこの副生物の利用を試みているが、1) 蛍光 X 線分析では多量に存在する塩化ナトリウムの影響で、他のナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩の組成が同定できない。2) 固結防止の主要因となっている化合物、固結防止メカニズムが判明していない。3) 粒度により固結防止効果が変動することがあり、最適な配合量が不明である。などの理由により実用化には至っていない。

本研究では、この製造時に発生する副生物を対象に、1) 組成分析、2) 実証試験、3) 最適化試験を行うことで、固結防止法としての実用化を確立することを目的とした。

2. 研究方法

2.1 焼塩副生物、原料塩、焼塩製品、試薬塩

副生物、原料塩、焼塩製品は(株)味食研から供与されたものを用いた。試薬塩は特級を使用した。

2.2 エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)による組成分析

副生物を電子顕微鏡用カーボンシートに単層に付着させ、白金蒸着したものを試験試料とした。EDX は走査型電子顕微鏡 S-4500((株)日立製作所製)に X 線分光分析装置 EMAX7000((株)堀場製作所製)を接続して解析した。元素の検出、解析は試験試料に含有されている可能性のある、炭素、窒素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、ケイ素、リン、硫黄、塩素、カリウム、カルシウム、鉄について面解析を行った。検出元素より粒子の塩組成を推定するとともに、粒子を計数し存在比率を求めた。

2.3 示差熱量分析計(DSC)、熱天秤(TG)による組成分析

DSC は DSC8230((株)リガク製)、TG は TG8110((株)

リガク製)を用いた。副生物、原料塩、焼塩製品、副生物を蒸留水に溶解した時に発生する白濁物質、その他試薬塩について、塩化ナトリウムを対照物質として解析を行った。DSC、TG とも開始温度 40°C、終了温度 400°C、昇温速度 10°C/秒で測定した。ピーク温度はベースラインとピークの最大傾斜の交点の温度をピークの測温点として採用した。

2.4 固結防止効果実証試験

固結防止効果の指標は特許¹⁾に記載されている固結率による評価方法に基づき、試験袋に 0.25 kg/cm²の荷重をして保存試験をし、開封した塩から塊を全て手で取り出し、塊を形成した部分を重量%で表示する方法で行い、20%以上塊となった場合を固結とみなす方法で行った。

3. 研究結果

3.1 EDX による組成分析

研究目的にも記載したように、副生物はその多くの成分が塩化ナトリウムであった。そのため、通常の蛍光 X 線分析では塩素とナトリウムの巨大なピークによって、他の元素はピークなのかノイズなのか判別が困難であった。そこで、元素のピークが SEM 画面上のどの部分から放出されているか判別する面解析を行い、SEM 画像と合成することで、粒子単位で組成分析を行った。粒子単位で組成分析を行うことで、塩組成の推定も可能であった。例えば塩化カリウムでは、塩素とカリウムが同一の粒子に計測され(Fig. 1a)、硫酸カルシウムでは、カルシウムと硫黄と酸素が同一の粒子に検出された(Fig. 1b)。しかしながら、本 EDX システムではホウ素以下の軽元素については検出が困難なため、酸化物と水酸化物の判別は困難であった。そのため、マグネシウムと酸素が同時検出された粒子は酸化マグネシウムもしくは水酸化マグネシウムと判断した。また、その後の試験において酸化マグネシウムと推定した(後述)。

11,712 粒子の解析の結果、副生物は塩化ナトリウム以外に塩化カリウム、酸化マグネシウム、硫酸カルシウムを粒子として含有することが判明した。粒子としての存在比率は塩化ナトリウム 85.99%、塩化カリウム 10.53%、酸化マグネシウム 3.12%、硫酸カルシウム 0.36%であった。

塩化ナトリウム粒子表面を拡大観察したところ、塩化ナトリウム粒子が割れ、内部から直径 5 μm 程度の球状微粒子

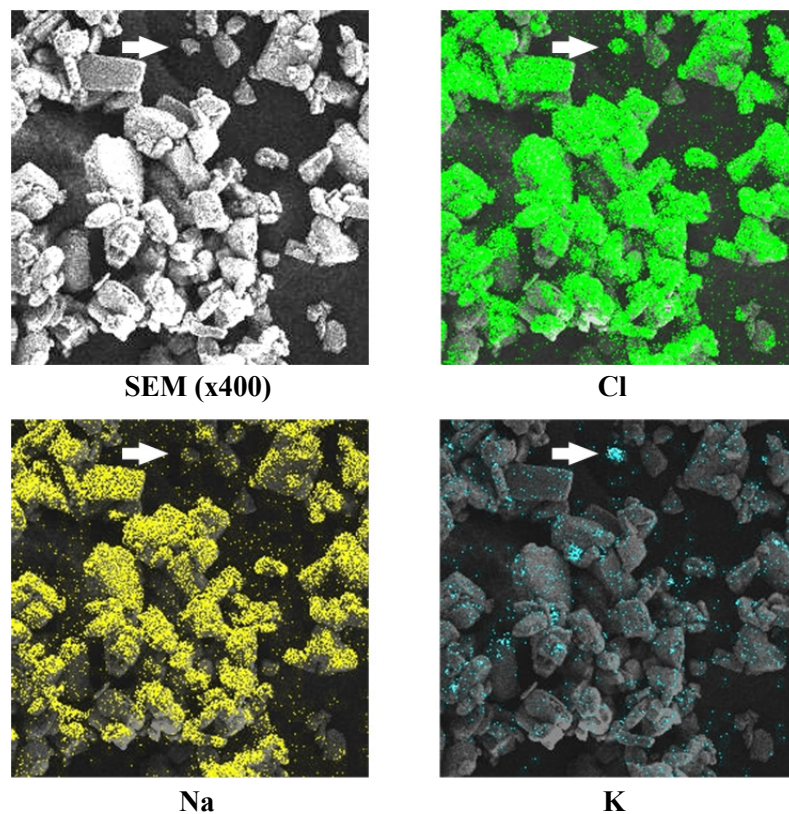


Fig. 1a. Identification of KCl with EDX. SEM: Scanning microscope photo, Cl: Chlorine, Na: Sodium, K: Potassium, Arrow: KCl.

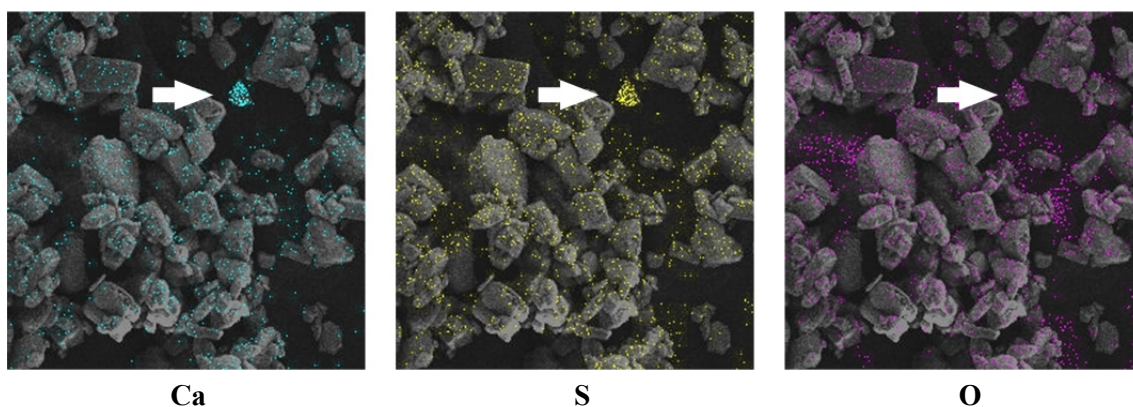


Fig. 1b. Identification of CaSO_4 with EDX. Ca: Calcium, S: Sulfur, O: Oxygen, Arrow; CaSO_4 .

が噴出形成されていることが判明した。これを EDX 解析したところ、塩素は塩化ナトリウムと球状微粒子全体から検出されたが、ナトリウムは球状微粒子からは検出されず、カリウム、マグネシウム、酸素が球状微粒子からのみ検出された (Fig. 2)。

このサンプルを 25°C の通常湿度の空气中に 24 時間放置後、再度観察を行ったが、潮解による形状の変形は観

察されず、この微粒子は塩化カリウムと塩化マグネシウムの混合物ではなく、塩化カリウムと酸化マグネシウム、あるいは塩化カリウムマグネシウムであることが推測された。

3. 2 DSC、TG による組成分析

副生物、原料塩、焼塩製品それぞれ 10 mg について DSC 解析を行った。その結果、副生物は 120°C 付近、 175°C 付近に明瞭な 2 つの吸熱ピークを形成し、そのほか

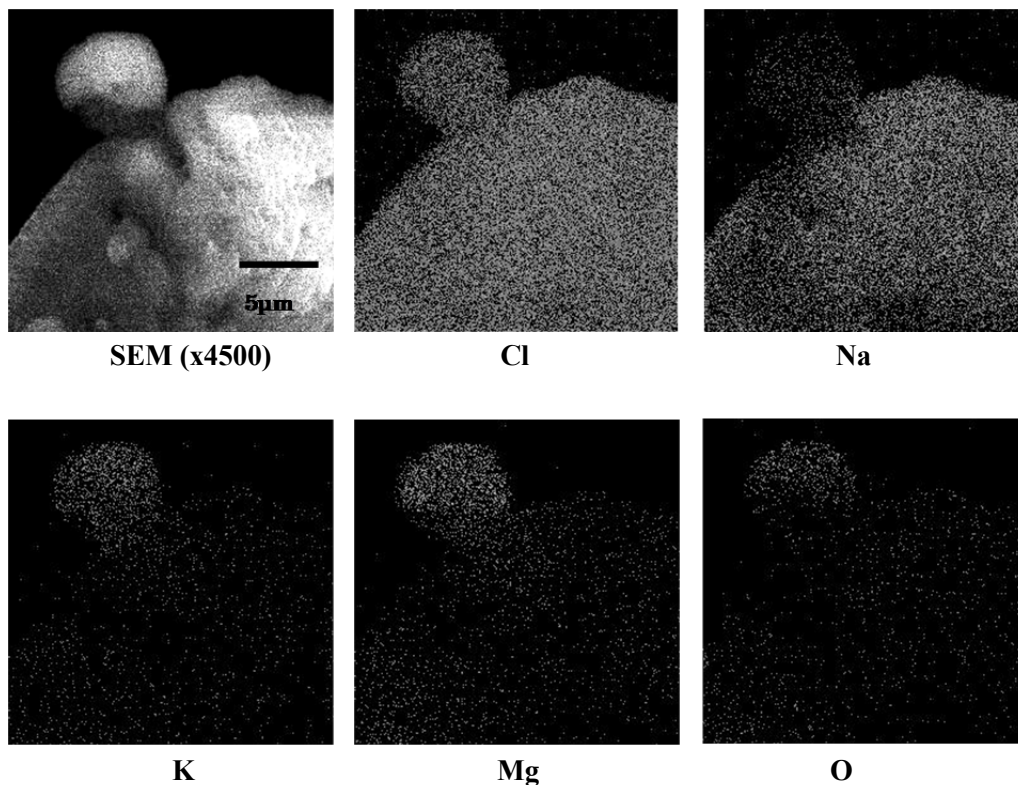


Fig. 2. Element signals of the fine particle spouted out from a NaCl crystal. SEM: Scanning microscope photo, Cl: Chlorine, Na: Sodium, K: Potassium, Mg: Magnesium, O: Oxygen.

360°C付近に不明瞭な吸熱ピークと400°C以上にピーク頂点を持つ合計4つの吸熱ピークを形成した。また、TG 解析の結果、副生物のエネルギー吸収に伴い、重量低下が起きていることが判明した(**Fig. 3a**)。

一方、原料塩、焼塩製品は複数のピークが形成された(**Fig. 3b, c**)。これらのピークが副生物と同一か確認するために副生物と原料塩もしくは焼塩製品とを混合し DSC を行ったが、ピークの同一性は確認できなかった。

試薬塩の DSC 解析を行い、副生物の DSC 吸収ピークと比較した。その結果、副生物の DSC 吸収ピークは硫酸カルシウム1/2水和物、酸化マグネシウム、塩化カリウムと同一であった。これはEDX 解析の結果とも一致し、副生物は塩化ナトリウム以外に硫酸カルシウム1/2水和物、酸化マグネシウム、塩化カリウムを含有していると同定した。

副生物は水に溶解すると白色沈殿を発生する。この沈殿を回収し、EDX を行ったところ、酸素、マグネシウムが検出された(**Fig. 4**)。DSC 解析により沈殿と水酸化マグネシウムを比較したところピーク温度も一致することが確認さ

れ(**Fig. 5**)、この沈殿は水酸化マグネシウムであることが判明した。

3.3 固結防止効果実証試験

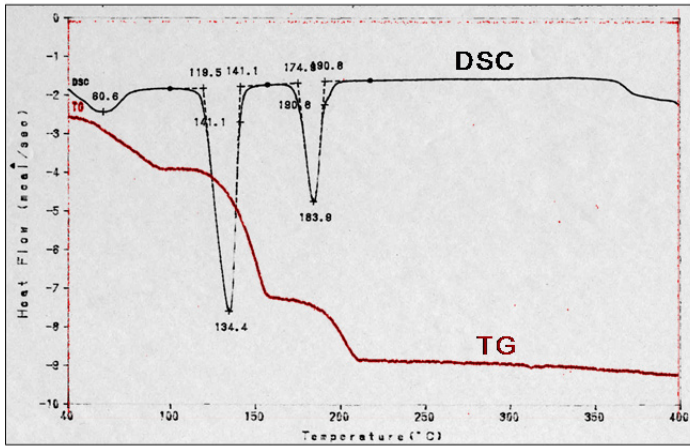
EDXによる組成分析の結果を踏まえ、特級塩化ナトリウム試薬に対し、副生物 0.5%、副生物 0.5%中の含有量に相当する微粉碎した塩化ナトリウム、塩化カリウム、酸化マグネシウム、硫酸カルシウムについて、それぞれ固結防止効果実証試験を行った(**Table 1**)。その結果、微粉碎した塩化ナトリウムでは固結防止効果は発揮されず、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、塩化カリウムの順で固結防止効果は高くなり、塩化カリウムと副生物の固結防止効果は同等であった。

副生物で検出された塩化カリウム、マグネシウムを含む微粒子は結晶水の有無の検討、副生物中のような微小な球状粒子の形成が難航しており、塩化カリウム、マグネシウムの固結防止効果の有無は今後検討を行う。

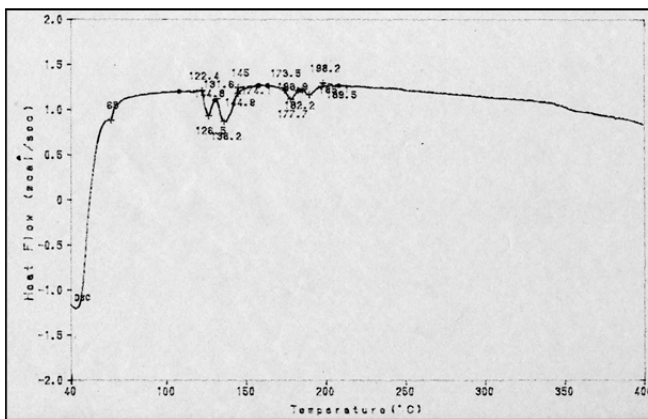
副生物の最適配合量を決定するため、塩化ナトリウム試薬、焼塩製品それぞれをポリエチレンフィルム(厚さ 100 µm)またはアルミラミネートフィルムに包装して固結防止

効果実証試験を行った (Table 2)。その結果、最も固結しやすい塩化ナトリウム試薬をポリエチレンフィルムに包装した場合でも、0.5%の添加量があれば固結を防止できるこ

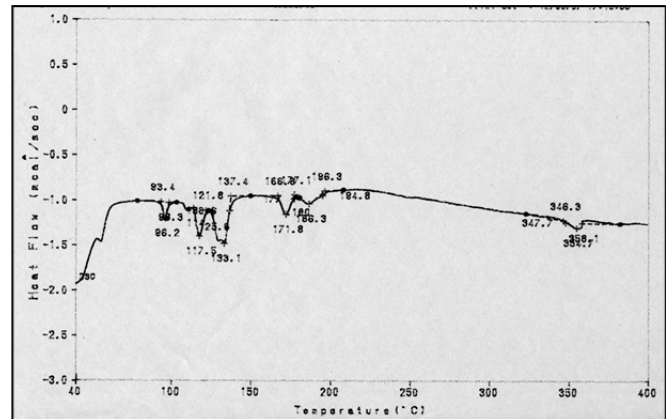
とが判明した。塩の水分量が少ない焼塩や水蒸気の流通が少ないアルミラミネートフィルムを用いた場合には、ごく微量で固結防止効果を得ることが可能であった。



a) By-products

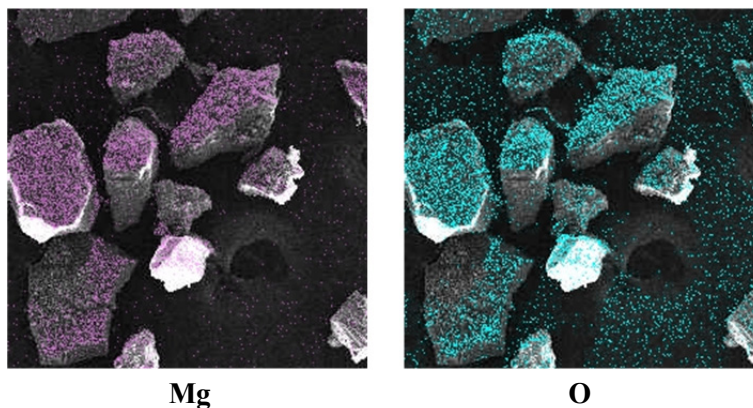


b) Salt before baking



c) Baked salt

Fig. 3. a) TG-DSC of by-products of salt baking process, b) DSC of salt before baking, c) DSC of baked salt. Sample amount is 10.0 mg. Reference material is NaCl. Cell is aluminum made. Heating rate is 10°C/min.



Mg

O

Fig. 4. Element signals of insoluble material from by-products. Mg: Magnesium, O: Oxygen.

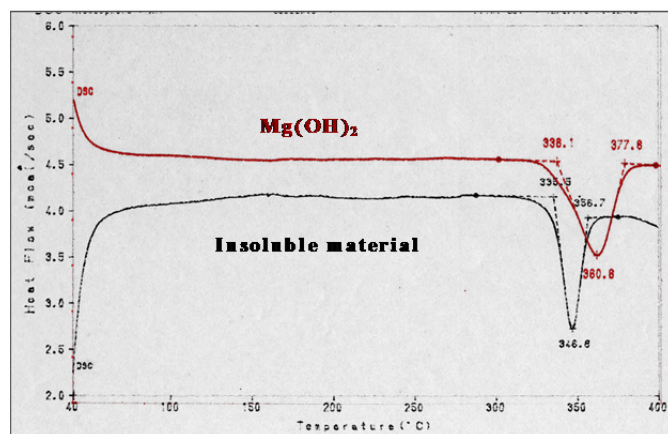


Fig. 5. DSC of insoluble material from by-products and Mg(OH)₂. Sample amount is 1.0 mg. Reference material is NaCl. Cell is aluminum made. Heating rate is 10°C/min.

Table 1. Anti-caking effects by the difference of salt combination

Combination	Caking(%)	Valuation
NaCl	55.7	×
NaCl + By-products 0.5%	0.0	○
NaCl + grinded NaCl 0.5%	34.3	×
NaCl + KCl	0.0	○
NaCl + MgO	10.3	○
NaCl + CaSO ₄	11.2	○

Table 2a. Anti-caking effects of by-products with NaCl packed in PE film

NaCl + By-products (%)	Caking (%)	Valuation
0	60.7	×
0.01	99.1	×
0.1	92.9	×
0.5	0.0	○
1.0	0.0	○

Table 2b. Anti-caking effects of by-products with NaCl packed in PE/Al film

NaCl + By-products (%)	Caking (%)	Valuation
0	92.2	×
0.01	88.0	×
0.1	18.0	○
0.5	0.0	○
1.0	0.0	○

Table 2c. Anti-caking effects of by-products with baked salt packed in PE film

Baked salt + By-products (%)	Caking (%)	Valuation
0	3.1	○
0.01	3.8	○
0.1	5.4	○
0.5	9.1	○
1.0	3.9	○

Table 2d. Anti-caking effects of by-products with baked salt packed in PE/Al film

Baked salt + By-products (%)	Caking (%)	Valuation
0	2.5	○
0.01	3.5	○
0.1	5.1	○
0.5	0.0	○
1.0	0.0	○

4. 考 察

EDXによる解析の結果、副生物の一部に結晶内部から噴出し形成されたと推測される塩化カリウム、マグネシウムを含む球状微粒子を観察した。食塩の結晶成長の際に、結晶内部に液胞を形成することがある。今回観察された微粒子は、せんごう工程中にかん水が液胞として閉じ込められ、その後焼成工程の加熱により膨張、噴出したことにより形成されたと推測する。塩化カリウムマグネシウム試薬をDSC解析すると150℃付近、250℃付近にピークが検出される。それに対し、副生物では250℃付近にはピークが検出されない。塩化カリウムマグネシウム試薬を様々な温度で焼成したが、250℃付近のピークが消失することではなく、微粒子が塩化カリウムと酸化マグネシウムの混合塩なのかもしくは塩化カリウムマグネシウムなのかの判別、結晶水の状態等、さらに解析を行う予定である。

DSCによる解析において、副生物は試験重量に比例してピーク面積が変動したが、原料塩、焼塩製品では試験重量を増加させてもピーク面積は拡大せず、塩化ナトリウム以外の塩の含有量はごくわずかであることが推測された。また、原料塩を空气中で100℃から550℃まで50℃間隔の温度で加熱後、冷却し、DSCを行ったが、副生物と同一のピークパターンは得られず、副生物は単なる原料塩の焼成履歴の差異ではないことが判明した。副生物は比重差で工程上分離されるものであるため、今後、副生物、焼塩製品の嵩比重等も比較、検討を行う予定である。

EDX解析、DSC解析によって、副生物中には塩化カリウム、酸化マグネシウム、硫酸カルシウムが含有されていることが判明した。このうち硫酸カルシウム1/2水和物はいわゆる焼セッコウである。硫酸カルシウムは水和物によってDSCピーク温度が異なり、硫酸カルシウム2水和物はピーク温度が140℃付近、硫酸カルシウム1/2水和物はピーク温度が120℃付近である。副生物に含まれる硫酸カルシウムは、もともと原料塩に添加される苦汁に硫酸カルシウム2水和物として添加されている。これが焼成工程によって硫酸カルシウム1/2水和物に変化したと考えられる。

同様の理由で、塩化カリウムも苦汁の主成分の1つであり、副生物中の塩化カリウムも苦汁から由来したと考えられる。

副生物を水に溶解すると白色沈殿が発生する。この沈

殿は水酸化マグネシウムであることが判明しているが、酸化マグネシウムも水と反応し水酸化マグネシウムとなることから、副生物は酸化マグネシウムもしくは水酸化マグネシウムのどちらかを含有していると推測した。酸化マグネシウムも水酸化マグネシウムも原料塩、苦汁には含有されていないが、マグネシウム塩としては塩化マグネシウムが苦汁に含有されている。

苦汁に含有されている塩化マグネシウムは6水和物であるが、加熱によって脱水が進行するとともに、加水分解により塩化水素が遊離し、塩化水酸化マグネシウム(Mg(OH)Cl)を経て酸化マグネシウムとなる。そのため焼成工程で酸化マグネシウムが生成されると推測される。また、水酸化マグネシウムは空気中の二酸化炭素を吸収して塩基性炭酸マグネシウムとなるが、副生物のDSCの結果からは塩基性炭酸マグネシウムの吸収ピーク(ピーク温度240℃)は検出されなかった。二酸化炭素気流中にさらされる工程から考慮すると、水酸化マグネシウムとして副生物に含まれていれば塩基性炭酸マグネシウムとなっている可能性が高く、これが検出されないという点でもマグネシウム塩は酸化マグネシウムであると推測される。

酸化マグネシウムは吸湿すると水酸化マグネシウムに変化することが知られており、副生物中の酸化マグネシウムも吸湿後には水酸化マグネシウムに変化し、さらに長期には塩基性炭酸マグネシウムに変化することが推測される。副生物の酸化マグネシウムが水酸化マグネシウムや塩基性炭酸マグネシウムに変化した場合に、固結しやすくなるのか、流動化剤としても扱われる炭酸マグネシウムの影響でより固結しにくくなるのか、効果の予測は非常に困難である。このため副生物、副生物を添加した塩の長期保存試験を行い、固結防止効果にどのような影響が起きるか調査する必要がある。

苦汁に比較的多く含有されている塩化カルシウムはEDX、DSCとも副生物では検出されなかった。DSC解析の結果、原料塩では塩化カルシウム2水和物のピーク温度である130℃近傍にピークが存在し、焼塩製品になるとそれが無水塩化カルシウムのピーク温度である110℃近傍のピークにシフトしていることが判明した。つまり、原料塩、焼塩製品では塩化カルシウムが存在しており、副生物では存在していないと考えられた。これも副生物が単なる原料塩の焼成物の粉末ではなく、比重差で成分の選別

が起きていることが要因と推測される。

5. 今後の課題

組成分析により副生物は塩化ナトリウム以外に塩化カリウム、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム等を含み、塩化カリウムの固結防止効果に酸化マグネシウム、硫酸カルシウムの効果が相加されているものと推定できた。また、副生物は0.5%添加により固結防止効果を発揮でき、実用化に向けた最適配合量の目安を得ることができた。

今後の研究課題としては、副生物が食塩結晶上でどのように作用しているか視覚的に明らかにすること、塩化カリウム、マグネシウムを含む微粒子の固結防止への作用を明らかにすることがある。

また、副生物の固結防止剤への実用化課題としては副

生物の大半が固結防止効果の無い塩化ナトリウムであり、多湿状態で放置すると吸湿し、粉碎容易な固結を起こすため、副生物自体の吸湿性、保存性の検討を行う必要がある。また、現場レベル(25 kg 袋)による固結防止実証試験のほか、副生物をライン輸送する場合に問題となる副生物の流動性、副生物を配合した製品の流動性など、粉体としての性状を検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 特開 2000 - 217541,「食用塩の固結を防止する方法」
- 2) 特開平 5 - 345610,「微粒食塩の固結防止方法とこれに用いる装置」
- 3) 特開平 7 - 149387,「固結防止用塩包装袋の構造および塩の包装方法」

Analysis of By-Products of Salt Baking Process and Utilization for Anticaking Agent

Akira Hanya¹ and Shigeyuki Fukui²

¹Food Research Center, Aichi Center for Industry and Science Technology

²AJISHOKUKEN CO., LTD.

Summary

In the salt baking process, by-products are generated by the difference in specific gravity. Currently, by-products have been discarded. On the other hand, by-products have a possibility of the utilization for the anti-caking agent.

In the analysis of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and differential scanning calorimetry (DSC), by-products include NaCl, KCl, MgO, and CaSO₄·1/2H₂O. These compounds were included in bittern in the form of NaCl, KCl, MgCl₂, and CaSO₄·2H₂O. By thermal decomposition in the salt baking process, MgCl₂ in bittern is changed MgO via Mg(OH)Cl. CaSO₄·2H₂O in bittern is changed CaSO₄·1/2H₂O for the same reason. In spite of containing the same bittern, the compounds in the by-product are different from the compounds in the salt before baking and in the baked salt.

We baked the baking-before-salt that contained with bittern under various temperatures in research oven, but those baked salts do not contain the same compounds of by-products. By-products were made industrial salt baking process specifically, not only temperature condition.

In the analysis of EDX, fine particles spouted from clacked NaCl crystals were obtained. The fine particles contained Cl, K, and Mg. When NaCl crystallizes, a NaCl crystal made cavities encapsulating bittern. In the salt baking process, these cavities were expanded and spouted the fine particles.

Anti-caking test was done by loading 0.25 kg/cm² to NaCl or NaCl with testing salt for 6 weeks packed in PE or PE/Al film. In the analysis of anti-caking test mixed by-products or one of the compounds (KCl, MgO, or CaSO₄·1/2H₂O) of by-products with NaCl, the main anti-caking factor of by-products is KCl, and sub-factor is MgO and CaSO₄·1/2H₂O. Utilization for an anti-caking agent, by-products mixed 0.5% with NaCl packed in PE film is enough effect. By-products mixed with baked salt or packed in PE/Al film read to enough affect smaller than 0.5%. We therefore concluded that by-products of salt baking process show promise of anti-caking agent.