

塩づくり(1)

—塩づくりを通して生活と理科を結びつける—

前田 昭彦

塩は調味料としてだけでなく、魚などの塩蔵品（防腐作用）、みそやしょう油（発酵調整作用）、漬け物（脱水作用）などの食品加工に利用されているのをはじめ、石けん、ガラス・プラスチック製造、製紙などの化学工業分野でも幅広く利用されており、身の回りのあらゆる部分に密接にかかわっている。また、身体にとっても重要な役割を果たしており、水や空気と同じように人間が生命を維持していくためには不可欠なものである。しかし、日本では諸外国のように岩塩などの塩資源に恵まれていないので、昔から塩を得るために多くの努力がなされてきた。

ここでは、海藻を用いた昔の製塩技術「藻塩焼き」を基に、塩づくりの方法について検討するとともに、実験室で簡易に海水から塩を精製する方法を紹介し、塩づくりと化学の魅力を体感することで、日常生活と理科を結びつける教材の可能性を探った。

[キーワード] ものづくり 製塩 藻塩焼き 海水 海藻

はじめに

ものづくりは、楽しみながらそのシステムを理解することのできる実感を伴った教材となるとともに、生活に見られるものづくりに興味・関心を持つことができる。塩づくりを素材として取り上げたのは、入浜式や流下式などの塩田法やイオン交換膜製塩法なども、濃い食塩水を煮詰めて塩をつくる工程は基本的に昔と変わらないことは意外と知られていないからである。

そこで本稿では、海水を濃縮する媒体として海藻を利用した昔の製塩方法を検討するとともに、実験室レベルで海水から塩を取り出すことのできる簡易な製塩方法について紹介した。

1 「藻塩焼き」から塩づくりを検討する

『万葉集』の巻六に「朝なぎに玉藻刈りつつ夕なぎに藻塩焼きつつ」とある。「藻塩焼き」がわが国の最古の製塩法であったことは定説となっているが、実際にどのような方法で行われていたかは様々な解釈がある。

ここでは、次の3つの解釈^{*1)}の方法を基に海藻を利用しての塩づくりについて検討する。

- ① 乾燥した海藻を焼き、その灰を海水で固めて灰塩をつくる
- ② 灰塩を海水に入れ鹹水（濃い食塩水）を採り、これを煮詰めて塩をつくる
- ③ 乾燥した海藻を海水で洗い鹹水を採り、これを煮詰めて塩をつくる

A 灰塩をつくる

準備

海藻試料（干し昆布、ひじき、乾燥わかめ）、磁性るつぼ（または蒸発皿）、るつぼばさみ、マップル、セラミック板、スタンド、ガスバーナー、ガスマッチ、デジタル温度計、電子てんびん、葉包紙、乳鉢、乳棒、ポリエチレン袋、電気乾燥機



図1 海藻試料

方 法

- (1) 電子てんびんで、干し昆布約10gを計りとり、電気乾燥器内に入れ、100°Cで1時間乾燥させる。
※ 本実験では、150°Cで1時間乾燥させた場合についてもおこなった。
- (2) 方法(1)で乾燥した昆布の重さをはかった後、ポリエチレン袋の中で手で細かく砕き、磁性るつぼの中に入れる。このとき、るつぼの重さもはかけておく。
- (3) 方法(2)のるつぼを、スタンドに固定したマッフルの中に入れ、ガスバーナーで90分間強熱する(図2)。

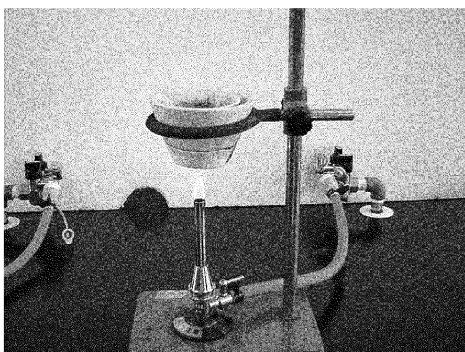


図2 昆布の加熱

- (4) 方法(3)のるつぼが冷めてから、るつぼ全体の重さをはかり、内容物(昆布の灰塩)の重量と収率を算出する。
- (5) 方法(4)ではかり終わった昆布の灰塩は、乳鉢で細かく砕き粉末状にしておく(図3)。

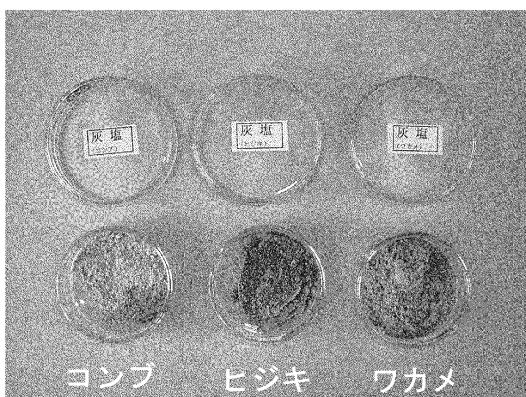


図3 海藻試料の灰塩 (粉末)

- (6) ひじきと乾燥わかめについても、方法(1)～(5)と同様に実験する。

結果と考察

海藻試料は、ガスバーナーで強熱すると、どれもすぐに多量の白煙をあげ(図4)，その後着火し、勢いよく燃えた(図5)。この時、るつぼ内の温度は720～740°Cであった。以下、経時とその様子を示す。

- 7分後 ほとんど炭化(図6)
- 10分後 体積は著しく減少
- 30分後 るつぼ底部で粘性を帯びる(図7)
- 50分後 灰色味を帯びる
- 90分後 加熱終了

加熱50分後からはほとんど変化はなく、炭化した試料は、加熱終了までずっと粘性を持ったままであった。この時、るつぼ内の溶融した試料の温度は、650～660°Cであった。また、終了後すぐに固化し、るつぼの底に硬く張り付いたことから、灰塩は不純物を含んだ塩であり、そのため塩化ナトリウムよりも低い融点で溶融していたと推測できる。



図4 白煙



図5 燃焼



図6 炭化

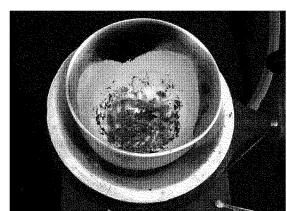


図7 溶融

市販の天日などで乾燥した海藻でも、乾燥器でさらに強制的に乾燥させると、100°Cでも10%前後、150°Cでは15%ほども水分を蒸発させることができた。

灰塩の収量は表1に示すように、干し昆布やひじきでは12～16%だが、ワカメでは25～27%と約2倍量得られた。これは、ワカメをカットした製品は塩蔵品(塩漬け)であったと考えられる。どちらにしても、思ったより収率は高く

予想以上であった。

表 1 灰塩の収率

	干し昆布	ひじき	乾燥わかめ
①試料重量 (g)	11.73	10.29	10.16
①乾燥重量 (g)	10.49	9.30	9.61
①灰塩重量 (g)	2.03	1.25	2.64
①灰塩収率 (%)	17.31	12.15	25.98
②試料重量 (g)	10.58	10.96	10.17
②乾燥重量 (g)	8.93	9.63	9.26
②灰塩重量 (g)	1.50	1.75	2.68
②灰塩収率 (%)	14.18	15.97	26.35

* 表の①は海藻試料を100℃で1時間乾燥、②は150℃で1時間乾燥させたときの実験データである。

また、興味深いことに、析出した灰塩を乳鉢で粉碎して粉末にすると、干し昆布はやや白みがかった灰色、ひじきは灰色、乾燥わかめはややピンク色がかった灰色と、微妙に色が違うことを確認できた。この色がどのような物質に起因するものなのか、今後検討を続けたい。

留意点

磁性るつぼやマッフルは、加熱終了後もかなりの時間高温であるため、やけどに注意する。高温中のるつぼやマッフルを机上に置く場合は、セラミック製の板などを用意しておく。

B 灰塩で鹹水をつくり塩を得る

準備

灰塩粉末試料（干し昆布、ひじき、乾燥わかめ）、蒸発皿、るつぼばさみ、セラミック板、スタンド、ガスバーナー、ガスマッチ、電子てんびん、葉包紙、漏斗（大、小）、漏斗台、ガラス棒、ビーカー（100ml）

方法

- (1) 干し昆布の灰塩粉末約1gを電子てんびんで計りとる。
- (2) ビーカーに、方法(1)の灰塩粉末と30mlの水を入れ、ガラス棒でよくかき混ぜる。
- (3) 漏斗を用いて方法(2)の混合物をろ過する（図8）。
- (4) 方法(3)のろ液を蒸発皿に移し、水分を蒸発させ、塩の結晶を取り出す（図9）。

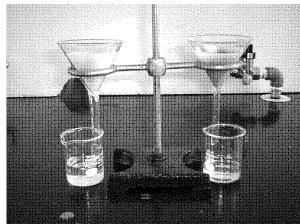


図8 ろ過

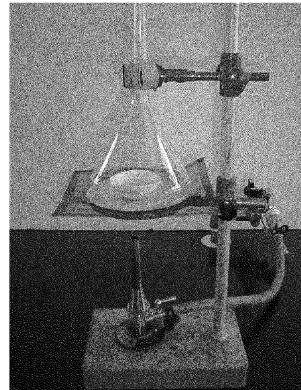


図9 塩の析出

(5) 方法(4)の結晶の重さをはかり、収率を算出する。

(6) ひじきと乾燥わかめの灰塩粉末についても、方法(1)～(5)と同様に実験する。

結果と考察

表2に示すように、灰塩粉末から得られる塩の収量は予想以上に多く、特に干し昆布では灰塩から約80%の収量で、白くきれいな結晶を得ることができた。

表2 灰塩含有塩分

	干し昆布	ひじき	乾燥わかめ
試料重量 (g)	1.02	0.99	1.04
塩結晶重量 (g)	0.81	0.50	0.74
塩結晶収率 (%)	79.41	50.51	71.15

本来であれば、灰塩は海水に溶かし濃い塩水（鹹水）を探り、塩の結晶をより多く得る方法を用いるが、ここでは、灰塩中だけの塩分について検討するため、溶媒には純水を使用した。

昔の技術では、灰塩を焼く工程はかなり大変であったと思われるが、できた灰塩を海水に溶かし、濃い鹹水をつくり、さらに土器で煮つめて塩を得る古代製塩の方法に、先人の知恵の深さと合理性を感じた。

留意点

方法(4)でろ液を加熱するとき、ろ液が少なくなつて塩が析出するころになると、塩の結晶が飛び散ることがあるので、ガス量を調節して炎を小さくしたり、塩が飛び散ってやけどしないよう注意する。本実験では、大きな漏斗を

蒸発皿を被うようにスタンドに固定した（図10）。

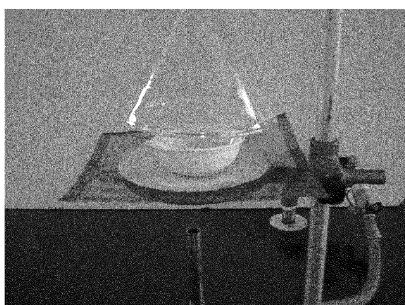


図10 飛散防止の工夫

C 海藻表面に付着した塩で鹹水をつくり塩を得る

準備

試料（干し昆布、ひじき、乾燥わかめ）、蒸発皿、るっぽばさみ、セラミック板、スタンド、ガスバーナー、ガスマッチ、電子天秤、葉包紙、漏斗（大、小）、漏斗台、ガラス棒、ビーカー（200mL；3個）、茶こし、ピンセット

方法

- (1) 電子天秤で、干し昆布約5g計りとる。
- (2) ビーカーに約70mLの水を入れ、その中に方法(1)の昆布を浸してピンセットでつまんで昆布を揺すり、表面に付着している塩分等を洗い出す（図11）。



図11 洗い出し

- (3) 別のビーカーを用意し、ビーカーの上に茶こしを載せ、方法(2)の内容物をあけ、さらに茶こし上の試料を約30mLの水をかけて表面を洗い、ビーカーの中に滴下する。
- (4) 砂などを取り除くため、方法(3)の溶液を漏斗を用いてろ過する。
- (5) 方法(4)のろ液を、ガスバーナーで加熱して水分を蒸発させ、濃縮させる（図12）。

(6) 方法(5)の濃縮溶液を蒸発皿に移し、さらにガスバーナーで加熱して、水分を蒸発させ乾固する（図13）。

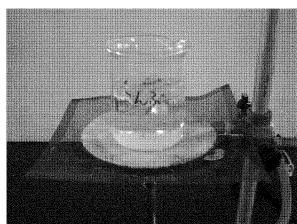


図12 濃縮

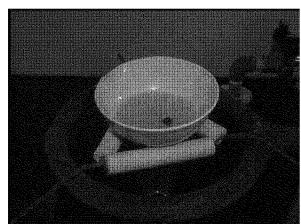


図13 蒸発乾固

(7) 方法(6)の蒸発皿が冷えてから、乾固物の重量をはかる。

- (8) 茶こしの上の昆布は、天日で乾かした後、もう一度重量をはかる。
- (9) ひじきと乾燥わかめについても、方法(1)～(8)と同様に実験する。

結果と考察

本実験では、試料の表面の付着物を洗いとることによって藻塩焼きの塩を得ることができた。できた乾固物の形状及び色は図14、15、16に示される。

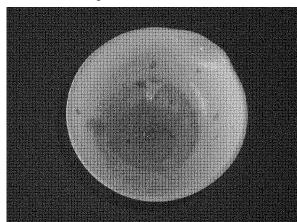


図14 干し昆布

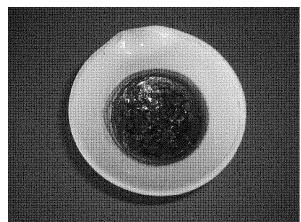


図15 ひじき

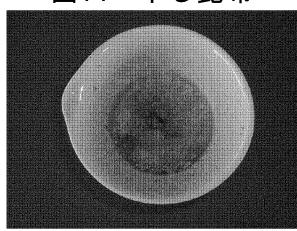


図16 わかめ

表3からわかるように、乾固物の収率は干し昆布で約15～18%であったのに比べ、ひじきは半分以下であった。また、乾燥ワカメでは約25%とその収量は高く、塩蔵品を裏付ける結果となつた。

時々液を攪拌しながら煮つめたが濃縮が進むとビーカーの中の液の粘度が増し、塩と母液の分離が難しくなってきたためそのまま蒸発皿で

焼いた。ひじきは海草成分の溶出が多いので鹹水の着色も強く、乾固物は黒褐色となった。

表3 海藻表面付着塩分

	干し昆布	ひじき	乾燥わかめ
①試料重量 (g)	5. 95	5. 26	4. 76
②乾固物収量 (g)	0. 89	0. 38	1. 30
③乾固物収率 (%)	14. 96	7. 22	27. 31
④乾燥重量 (g)	4. 91	4. 73	3. 41
⑤試料重量 (g)	6. 19	5. 44	4. 77
⑥乾固物収量 (g)	1. 09	0. 43	1. 08
⑦乾固物収率 (%)	17. 61	7. 90	22. 64
⑧乾燥重量 (g)	4. 81	4. 72	3. 54

※ 表の①は海藻試料をビーカー内で1分間、②は3分間浸したときの実験データである。

さらに、海藻表面の付着物を洗い流した試料を、再び乾燥させ場合の重量を測定したところ、干し昆布については、乾燥重量と乾固物の合計の重量は、

$$4.91 + 0.89 = 5.80 \text{ g}$$

となり、はじめの干し昆布の重量5.95 g に近い値となった。この合計重量については、他の試料も同様の結果となった。

本来であれば、海藻を海水で洗い出す方法を用いるが、ここでは、海藻表面に付着している物質について検討するため、純水を洗い出しに使用した。

※ 乾燥は、冬に昼間だけ暖房が入っている室内の窓際に置いて2日間おこなった。

2 海水から塩（しお）の分離^{※2)}

準備

海水 (500ml), ビーカー (200ml), メスシリソーダー, 漏斗, 漏斗台, ろ紙, ガスバーナー, ガスマッチ, 蒸発皿, ガラス棒, 金網, スタンド, 沸騰石, ピンセット, 電子天秤, 薬包紙, セラミック板, ドライヤー

方法

(1) 海水中の細かい砂泥を除くため、海水をろ過する。

(2) 方法(1)のろ液150mlをビーカーに移し、沸騰石を入れ、ろ液の飛散を防ぐためにビーカーの上に蒸発皿をのせて、析出した塩がヨーグルト状になるまで煮つめる (図17)。

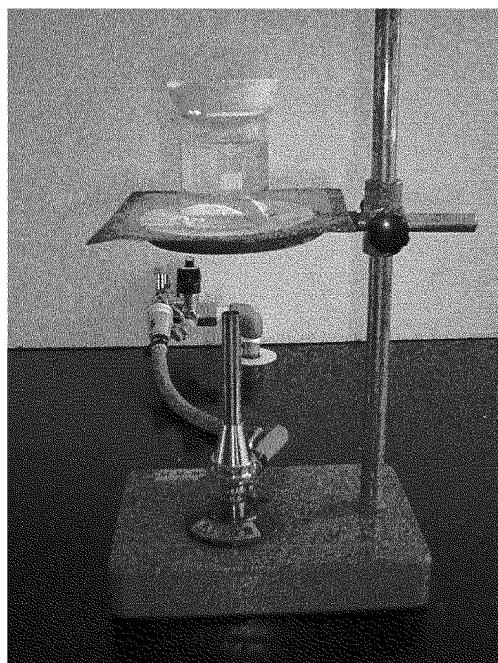


図17 海水を濃縮する

(3) 方法(2)の粗製塩を蒸発皿に移し換え、よくかき混ぜてガスバーナーで強熱する (図18)。



図18 強熱

(4) 方法(3)の蒸発皿に析出した塩に、20~30 mlの精製水を加え、ガラス棒でよくかき混ぜて溶かす。

(5) 方法(4)の溶液をろ過する。

(6) 方法(5)のろ液をビーカーに移し、沸騰石を入れ、ビーカーの上に時計皿をのせて、ろ液がビーカー底の方に少し残る程度になるまで煮つめる。

(7) 方法(6)の溶液をろ過する。

(8) 方法(7)のろ紙に残った塩をドライヤー等で乾燥させる。

結果

海水を煮つめて濃縮していくと、体積がおよ

そ2/3くらいから海水は白濁してくる。さらに体積が1/2になるとかなり濁ってくる（図19）。このころから、海水は突沸しやすくなり、やがて体積が1/10以下になると、ペースト状になってくる（図20）。

図21は、ペースト状になった濃縮海水を強熱しては水に溶かしてろ過をする操作を、3回繰り返して得た塩の結晶である。

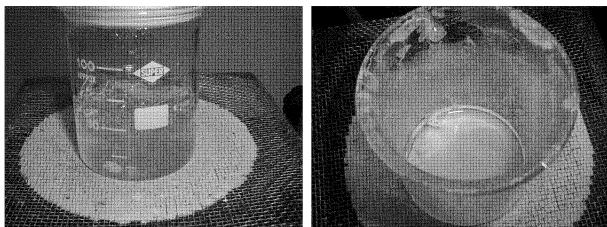


図19 濃縮(1/2)

図20 濃縮(ペースト)



図21 析出した塩

参考

方法(3)で強熱するのは、海水の中に含まれているにがり ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) を、水に不溶の酸化マグネシウムに変えるためである。

留意点

方法(6)で海水を加熱するとき、煮詰まってきて海水の量が減少しへくると、沸騰石を入れても突沸が起きる。加熱するときは、必ず蒸発皿をビーカーにかぶせ、ガスバーナーの火力を調節するなど飛散防止に細心の注意が必要である。

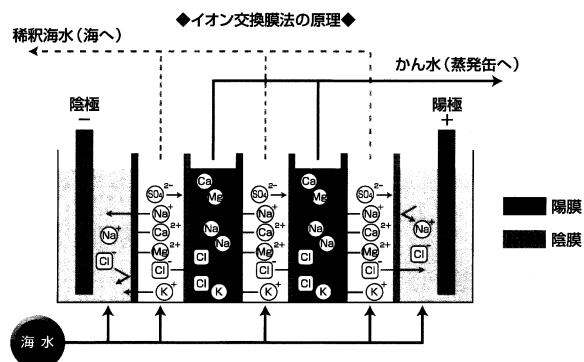


図22 飛散防止

参考資料 イオン交換膜製塩法^{*3)}

1 濃縮原理

海水中では塩は Na^+ と Cl^- の各イオンに分かれているが、これらの電気的性質とイオン交換膜のイオンをふるいに分ける働きにより、鹹水（塩分濃度15～20%）と希釀海水（濃度2%）ができる。鹹水は蒸発缶で煮つめられ塩の結晶となる。



2 イオン交換膜

厚みが0.1～0.2mmの膜で、陽イオンを通す陽膜と、陰イオンを通す陰膜があり、電気透析槽（濃縮装置）には2種類の膜が交互に数千枚ずつ装着されている。

膜には微細な孔（百万分の1～2mm）があいており、イオン（ Na^+ , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} など）は通すが、有毒なPVCB, 有機水銀などは通さないという優れた性質である。

おわりに

塩づくりは、その歴史や方法、塩の性質・機能・化学的成分など様々な視点から興味や関心を高め、理科から他教科、他領域にも発展し、日常生活との関連も深めることができるものづくりであると考える。

参考文献

- 1) 村上正祥 日本海水学会誌第45巻 藻塩焼きの科学(1)
pp. 48-49 日本海水学会 1991
- 2) 「新観察・実験大事典」編集委員会編 化学編 第3巻
生活の化学／物づくり pp. 47-48 東京書籍
- 3) 財団法人 塩事業センター パンフレット「塩のミニ知識」 pp. 7
(まえだ あきひこ 化学研究室長)