

竹塩の還元性の原因と簡便な製造法

佐藤義夫^{*1}, 竹松 伸^{*2}, 大石友彦^{*3}

The origin of the reducing property of bamboo salt and the simple process of its production

Yoshio Sato^{*1}, Noburu Takematsu^{*2} and Tomohiko Oishi^{*3}

Abstract

Calcium sulfate contained in sea salt is reduced by carbon in charcoal, and produced calcium sulfide occurs hydrogen sulfide in water, which is the origin of the reducing property of bamboo salt. This finding can simplify the process of production of reducing bamboo salt.

Keyword: Bamboo salt, Calcium sulfate, Hydrogen sulfide, Calcium sulfide, Oxidation-reduction potential

緒言

韓国の伝統的な竹塩は、竹筒の中に天日塩を詰めて窯で焼く焼塩で、水に溶かすと強い還元性とアルカリ性を示し、健康に良いと考えられてきた。最近では、日本産の竹塩または竹炭塩が盛んに製造・販売され、超還元性塩と称する焼塩も人気を博している。還元性塩とは水に溶解時、ORPメーター（酸化還元電位計）でマイナス電位を示す塩のことである。良く知られているものとしては、竹塩、ピンク色ヒマラヤ岩塩、キパワーソルト、イヤシロソルトなどがある。しかし、還元性を示す原因物質（源）は明らかでなく、諸説あるのが現状である（橋本，2018）。キパワーソルト（特許第 2092094）（金，1993）によれば、800℃以上の高温で焼成された粗塩は、その元素（分子）が不安定で、酸化物類の不安定物質と結びつき、還元反応が起こる。また、イヤシロソルト（特許第 6156978 号）（森口ら，2013）によれば、還元力の原因物質（源）により、海水塩に含まれている硫酸塩・硝酸塩などが還元され（例えば、 $\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3$ など）、複雑な複合還元性塩になる。

キパワーソルトは、韓国伝統の焼塩を原点に、独自の高温焼成法（特許第 2092094 号）を開発した。その方法とは竹筒に天然塩を固く詰め、その上に松葉及びもぐさを詰め、水で煉った黄土で蓋をする。このように竹筒に詰めた塩を焼成するが、焼成は数回行う。1 回目の焼成は約 900℃で行う。2 回目は、1 回目の焼成でできた塩の柱を細かく砕

き、1 回目と同様に竹筒に詰めてその上から松葉ともぐさを詰め更に黄土で蓋をして、1,000～1,200℃で焼成を行う。3 回目から 8 回目までの焼成は、2 回目と全く同じ操作を 6 回繰り返して行う。最後（9 回目）は特殊ステンレス溶融炉に塩の柱を入れ、1,500℃で 12 時間焼成する。その結果、真っ赤に溶けた溶液が得られ、これを冷却してできる塊を粉末状や顆粒状にする。酸化還元電位は、-300 mV 程度であり、硫化水素臭がする。

イヤシロソルトは、特許第 6156978 号に基づく製法で、容器内に海水塩と多孔質竹炭を配置し、その容器を炭化装置、電気還元炉等の中に入れ、空気を遮断して、800～1,200℃で加熱する方法である。通常、酸化還元電位が -300mV（最低値で -500mV）を示す還元性塩が得られ、硫化水素臭がする。

本研究は、竹塩の還元性の原因物質（源）を明らかにし、簡便な還元性塩の製法を開発することである。

実験方法

還元性塩は、1) 硫酸塩を含んでいないイオン交換膜方式塩では生成しない、2) 水に溶解時に、硫化水素臭がする、3) 竹塩の場合、同じ塩を竹筒に詰めて何回も繰り返し焼かれるため、その都度竹炭が塩に加わる。これらのことから、硫酸塩が炭によって還元され硫化物になり、それらが水に溶解した時硫化水素が生成し、還元性を示すものと考えられる。そこで、硫酸塩を含む海水塩と粉末状還元剤〔炭（各種活性炭）、砂糖など〕の混合物を高温で焼成した。

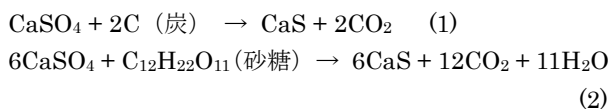
2019 年 6 月 22 日受付 2019 年 12 月 26 日受理

* 1 元東海大学海洋学部海洋科学科（〒424-0875 静岡県静岡市清水区馬走 815-22）

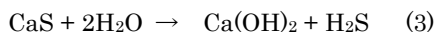
* 2 元理化学研究所（〒351-0103 埼玉県和光市諏訪原団地 2-3-204）

* 3 東海大学清水教養教育センター（〒424-8610 静岡県静岡市清水区折戸 3-20-1）

硫酸カルシウム (CaSO_4) を例にして炭 (C) あるいは砂糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) による還元反応を化学式で示すと次のようになる：



生成した硫化カルシウム (CaS)¹⁾ は水と反応して硫化水素 (H_2S) を生じる：



硫化カルシウムから生成した硫化水素が還元性の原因物質 (源) である。

焼成・溶融温度は、硫酸カルシウムの溶融温度 ($1,460^\circ\text{C}$) や硫酸マグネシウムの溶融温度 ($1,124^\circ\text{C}$) に依存する。しかし、海水塩の主成分である塩化ナトリウムの溶融温度は 800.4°C であり、融点降下 (共融現象) により、海水塩の溶融温度は硫酸カルシウムの溶融温度 ($1,460^\circ\text{C}$) より低い。

海水中の硫酸イオンがすべて海水塩 (天日塩など) に入ったとすると、塩分濃度 3.5% の海水中の硫黄の濃度は $0.93\text{gS/kg(seawater)}$ で、硫酸カルシウム (CaSO_4) と硫酸マグネシウム (MgSO_4) として沈殿する。したがって、 1kg の海水塩中の硫黄の濃度は 26.6gS/kg (0.829M) である。

各種の炭 (C) で還元する場合、海水塩 1kg 中に含まれる硫酸塩を硫化物にするのに必要な重量は、上記 (1) 式によって、 $2 \times 12 \times 0.829 = 19.92\text{g}$ と計算される。実際には、海水中の硫酸イオンのすべてが天日塩に入るわけではないので、上記の 19.92g という炭の値は最大値である (海水をスプレイ乾燥した海水塩に対する値)。砂糖の場合、海水塩 1kg 中に含まれる硫酸塩を硫化物にするのに必要な量は、砂糖の分子量が 342.3g であるので、上記 (2) 式によって、 $342.3 \times 1/6 \times 0.829 = 47.29\text{g}$ と計算される。

焼成には、市販の磁製焼成用坩堝 (50ml) と練炭コンロを用いた。日本製練炭コンロの温度は、 $1,100^\circ\text{C}$ にまで達

する。硫酸ナトリウム (融点 884°C) を 900°C の温度計として利用した。練炭コンロの問題点は、練炭の品質にバラツキがあること、温度コントロールが難しいことおよび燃焼時間が限られていることなどである。坩堝に塩と粉末状活性炭の混合したものを固く詰め、その上に紙を一枚敷き、水で煉った粘土で蓋をした。

実験に用いた塩は、宗谷産の加熱回転ドラム方式塩 (A-salt) とベトナム産の天日塩 (B-salt) である (Table 1)。

結果と考察

生成した還元性塩を純水 100ml に 2g 加えた時の ORP 値を Table 2 に示す。なお、ORP 値は、時間と共にプラス方向に変化する。それは、(3) 式によって、時間と共に硫化カルシウムが硫化水素に変化し、大気中に逸散するためである。また、攪拌時の ORP 値と静止時のものは異なる。静止時には、水溶液が時間と共に硫化水素の飽和に近づき、 -500mV 前後の値を示すようになる。Table 2 に示す値は、攪拌時のものである。

A-salt (宗谷産の加熱回転ドラム方式塩) および B-salt (ベトナム産の天日塩) の ORP 値は、市販の竹炭塩の値とほぼ等しい。市販竹炭塩中のカルシウム濃度は、商品の袋に、 100g 当たり $1,100\text{mg}$ と表示されている。この値は、A 塩 (100g あたり 700mg) および B 塩 (100g あたり 620mg) のその 2 倍近くであり、3.5% の海水全体を乾燥した値 (100g あたり $1,200\text{mg}$) に相当する。市販超還元塩の ORP 値は、 -260mV 程度で一番低い値を示す。なお、同じ製品でもカルシウム濃度の変動が大きい。塩の製造業者によると、カルシウム濃度を一定に保つのに苦心しているようである。

Table 3 に、イオン交換膜方式塩 (C-salt) に、 100g に対して硫酸カルシウムとしてカルシウムを $1,000\text{mg}$ 、

Table 1. The composition of sea salts used for baking (per 100 g salt)

	A-salt	B-salt	C-salt
NaCl-equivalent	75.5 g	85.82 g	99.0 g
Magnesium	3,360 mg	780 mg	—
Calcium	700 mg	620 mg	—
Potassium	970 mg	250 mg	—

A-salt: Souya production sea salt made by the heated rotary drum method; B-salt: Viet Nam production sun-dried sea salt; C-salt: sea salt made by the ion-membrane method,

注 1) 硫化カルシウム (CaS)

この化合物は、薬品のカタログには載っていないが、無機化学工業界ではちょっと知られた物質である。それは、19 世紀の中頃、ルブラン法により炭酸ナトリウムを製造する際に出来てしまい、硫化水素臭がするのでその処理に困ったためである：

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + 2\text{CO}_2$$

$$\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$$

Table 2. The oxidation-reduction potential of reducing baked salts (2 g/100 ml water)

salt	A-salt	B-salt	Commercially available	
			Bamboo salt	Super reducing salt
ORP(mV)	-196±30 (n=6)	-206±14 (n=8)	-174	-258
pH	10.4±0.4 (n=6)	10.5±0.2 (n=8)	10.4	11.1

A-salt: Souya production sea salt made by the heated rotary drum method; B-salt: Viet Nam production sun-dried sea salt

Table 3. The oxidation-reduction potential of reducing baked sea salts made by the ion-membrane method (2 g/100 ml water)

		Ca concentration added as $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (per 100 g salt)			
		0 mg	1,000 mg	2,000 mg	3,000 mg
C-salt	ORP(mV)	+98 (n=1)	-343±68(n=6)	-342±84(n=6)	-372±77(n=7)
	pH	—	11.2±0.1(n=6)	11.2±0.2(n=6)	11.3±0.2(n=7)

C-salt: sea salt made by the ion-membrane method

2,000 mg および 3,000 mg を加えて焼成した還元性塩の ORP 値を示す。-400 mV 程度の低い値を示すが、この値が最低値であるかどうかは明らかではない。焼成に練炭コンロを使用したため、還元反応が完了しているかどうか分からないためである。正確な値を得るためには、温度コントロールと時間コントロールができる電気炉を使って実験する必要がある。

硫酸塩を含まないイオン交換膜方式塩（C-salt）に硫酸カルシウムを加えると還元性塩が生成するので、還元性の源は硫化カルシウムであることが証明された。なお、砂糖は硫酸塩を直接還元するのではなく炭の状態を経由するようなので、炭での還元と同じになる。

還元性塩の pH は、10～11 と強いアルカリ性を示す。天日塩では、カルシウムは CaSO_4 として強塩基と強酸の組み合わせで中性の状態が存在する。一方、還元性塩においては、カルシウムは CaS として強塩基と弱酸の組み合わせで存在し、水に溶かすと強アルカリ性を示す。

還元力の強い還元性塩を製造するには、硫酸カルシウムの濃度の高い海水塩を原料に使えばよい。しかし、食品衛生法上、製塩完了後、新たに硫酸カルシウムを加えない方がよい。

海水を蒸発していくと、溶解度が低い塩（えん）から沈殿する。カルシウム成分は、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウムとして海水の濃縮初期に沈殿する『天日塩カンホアの塩』ホームページの「塩の作り方」（<http://www.shio-ya.com>）（下条, 2019）。したがって、カルシウム濃度が希望の濃度に達した段階までに沈殿した海水塩を還元性塩の製造に用いればよい。

還元性塩の生成機構が明らかになったことにより、焼成に用いる加熱器として小規模な練炭コンロから大規模な炭焼き窯や電気炉まで利用可能となる。

結語

竹塩の還元性は、竹とは全く関係ないことが明らかになった。しかしながら、竹筒は焼き塩を作るのに非常に便利な容器である。硫酸カルシウムの濃度が高い海水塩に粉末状活性炭を混合して、竹筒に詰め、従来通りの方法で、空気を遮断して、900℃で焼けば、1回の焼成で還元力の高い還元性塩を得ることができる。

文献

- 橋本壽夫（2018）：塩から微量ミネラルを有用に摂取できると本気で信じている愚かな科学者たち 2「橋本壽夫の塩の世界」
<https://hts-saltworld.sakura.ne.jp/index.html>（参照日 2019 年 6 月 20 日）
 金 鍾甲（1993）：アルカリ性健康食品及びその製造方法 特許第 2092094 号
 森口哲次，小森拓也，神尾幸徳（2013）：強還元性海塩の製法 特許第 6156978 号
 下条剛史（2019）：天日海塩カンホアの塩ホームページ <http://www.shio-ya.com>（参照日 2019 年 6 月 20 日）

要 旨

海水塩に含まれる硫酸カルシウムが炭の炭素によって還元され、生成した硫化カルシウムが水に溶解して生成する硫化水素が竹塩の還元性の原因物質（源）である。この解明により、竹塩の製造過程を簡便化することが可能になる。