

塩の作り方とにがりの品質

日本塩工業会理事 技術部長

尾方 昇

「にがり」が健康に良いというので、テレビや本で取り上げられ、健康食品店だけではなくスーパーの店頭にも必ずといってよいほどおいてある。その効能を見るとガン、糖尿病、花粉症、アトピー、便秘、エステ、歯周病、脱毛等々、最近世の中で話題となる病気すべてに効くという感じの効用が述べられている。特に痩身効果については関心が高く、その過熱したブームに対して、国立健康・栄養研究所はマグネシウムの下剤としての効果であって痩身効果に根拠がないという警告を出した。にがり急が急に食品になったためににがりとは何か分からないまま商売や宣伝をしている人も多いようで、にがりについての基礎的なことまで間違えている解説がたくさん出ている。著者の所にも消費者、マスコミ、メーカーからの質問が多く、その中の主なものを取り上げてお話しして「にがり」の正体をご理解いただくお手伝いをしたい。

1. 「にがり」とは何か

海水を煮詰めて塩を作った後の絞り汁がにがり。塩を作っている最中の絞り汁は母液という。海水から塩を作るには塩分濃縮膜（イオン交換膜）か蒸発で濃くして、釜で煮詰めるか塩田で濃くして塩の結晶を作る。塩化ナトリウムが主成分として析出してこなくなったどろどろの状態から塩だけを濾し分けた液体を「にがり」という。漢字では「苦汁」と書く。煮詰めの限界は塩化カリウムや硫酸マグネシウムなど塩以外の塩類が析出する前までで、未だ塩化ナトリウムが主成分として析出してくる状態では「母液」という。

しかし、にがりに用語上あるいは組成上の定義が法律などで明記されていないし、豆腐用には固体の塩化マグネシウムをにがりということも許されている。現在では表記の基準が乱れている。大阪府消費生活センターの「にがり成分および表記のテスト結果」（2004. 7. 26）にも17銘柄調査で成分の大きな変動、表示の乱れが指摘されている。業界として、用語の統一、品質基準、表記のルール確立は緊急の課題である。

「にがり」と表記されていても、基本的に食塩濃度が高いもの、希釈したもの、調合した場合にもその旨が表記されていないもの、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムの組成表記がないもの、健康増進法の表記ルールに適合しないもの、など多くの問題がある。食品衛生法では、「にがり」は「粗製海水塩化マグネシウム」と記載され、その組成基準案もできている。食用としての「にがり」についても早急に表記ルールが確立されなければ消費者に多大の迷惑をかけることになるし、諸官庁から警告などの処置を受けないとも限らない。

消費者としては、まず、にがりの組成は幅が広いものであることを認識して、組成表示があるものを選択することが重要になる。また、大阪府消費生活センターはあわせて使用量表示、摂取上の注意を記載するように求めている。

「天然にがり」の表示があるものがあるが、にがり通常は通常化学合成で作られたものはな

い。豆腐凝固用の粉末にがりには合成されたものがあるが、これは原料：塩化マグネシウムと書かれているはずである。また一部カルシウム塩などを加えて調合したもの、サプリメントとして各種栄養塩などを加えたものもある。

豆腐用のにがりには食品添加物規格で「粗製海水塩化マグネシウム」と呼ばれる。また豆腐用に限って固体の塩化マグネシウムを使っても苦汁(にがり)使用と書くことが認められているから、豆腐業界では粉末の塩化マグネシウムを苦汁といている場合もある。豆腐用の粉末塩化マグネシウムは必ずしも海水から作られたものではなく、豆腐を販売するときのにがり使用と書いた方がイメージがよいので、豆腐を販売するときの表示として使うことが認められている。

2. 「にがり」はどこでできるか

海水から塩を作っているところで「にがり」ができる。岩塩や天日塩を溶解再製している加工塩の工場では「にがり」はできない。日本のにがり生産の大部分は膜濃縮法の製塩工場6社(新日本ソルト、赤穂海水、ナイカイ塩業、鳴門塩業、讃岐塩業、ダイヤソルト)でできる。製塩130万トン/年、にがり生産25万トン/年。蒸発法の製塩は約50社、製塩量約5千トン/年、にがり生産は100トン/年以下と推定される。このほか最近のにがりブームに乗って外国の天日塩田でできる蒸発法にがりメキシコ、オーストラリア、中国、インドネシアなどから輸入されている。濃縮法の違いにより生にがりの組成は異なってくる。それを表1に示す。

表1 海水濃縮法の違いによる生にがりの組成の違い(%)

	塩化ナトリウム	塩化カルシウム	塩化マグネシウム	硫酸マグネシウム	塩化カルシウム	マグネシウム
膜濃縮法	1~8	4~11	9~21		2~10	2.3~5.4
蒸発濃縮法	2~11	2~4	12~21	2~7		3.4~9.8

3. にがりはマグネシウムの宝庫

にがりに共通する成分の特徴はマグネシウムが多いことである。海水の無機物は多い順では、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、カリウムとなり、そのほか極めて多種類の無機物が含まれている。ミネラルとは本来鉱物の総称で、無機物のことをミネラルといているが、最近では人体に有用な無機物をいっている場合があり、ミネラルという言葉が勝手に定義されて使われている。にがりは海水ミネラルの中からナトリウム(食塩)の大部分を除いたものである。更に製塩の過程で一部のミネラルが湯垢(スケール)や膜濾過などで除かれるが、海水中の大部分の微量成分はにがりに濃縮されてくるのが分かっている。組織的分析調査結果は公表されていない。生にがり組成と食品添加物としてのにがり(粗製海水塩化マグネシウム)の基準案の主成分組成を表2に示したが、幅の広い組成になっている。これは製塩の方法、濃縮のレベルによって変化するからである。

表2 粗製海水塩化マグネシウムの組成基準案との比較

	ナトリウム	カリウム	カルシウム	マグネシウム	硫酸イオン
基準案*	< 4.0	< 6.0	< 4.0	2.5~8.5	< 4.8
膜濃縮法	0.4~3.1	2.0~5.7	0.7~3.6	2.3~5.4	0
蒸発濃縮法	0.8~4.3	1.0~2.0	0	3.5~6.4	1.6~2.5

* 食品添加物としての粗製海水塩化マグネシウムの組成基準案

4. 製塩方法でにがりの質が変わるか。

海水濃縮の仕方でのにがり成分が変わる。国内製塩の主流である膜濃縮では大部分の硫酸イオンを除去しているため、煎ごう過程では硫酸カルシウムの析出がなく、にがり中にはカルシウムが多くなる。海水汚染成分も除去され、無色透明である。それに対して蒸発濃縮ではカルシウムは製塩過程で硫酸カルシウムとなって析出除去され、にがりにはカルシウムを含まず、硫酸イオンが含まれる。海水汚染成分の大部分はそのまま濃縮される。生にがりには泥や木などから抽出されたフミン酸で黄色になるが、薄めた市販品では色は分からない。ただし色が付いていても体に悪いということはない。

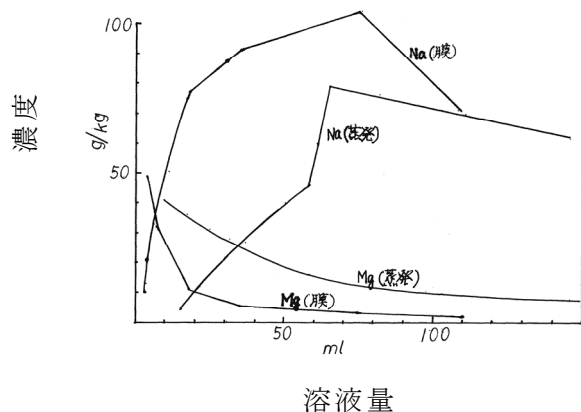
膜濃縮(イオン交換膜)は化学的製塩法で健康に悪いという宣伝されたことがあったが、とんでもない間違い。膜濃縮は塩分篩い膜であり化学反応を伴う製塩法ではない。

塩田製塩にがりは濃くて膜濃縮は薄いと考えている人もいるがこれも誤り。市販品では一般に膜濃縮にがりの方が濃度は高くなっている。カルシウムとマグネシウムの含量で考えると更に高くなる。

海水を単純に濃縮すると図1に示す組成変化の曲線になる。煮詰めの終点は蒸発法では硫酸マグネシウム析出点、膜法では塩化カリウム析出点である。その時の煮詰め液の各イオン組成を表3に示す。これをさらに濃縮すると、蒸発法では塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムを主成分とする苦汁カリ塩が析出し、膜法では塩化カリウム、塩化ナトリウムを主成分とする粗製海水塩化カリウムが析出する。放冷などで温度を下げると塩化カリウム、塩化ナトリウムが析出し、マグネシウム濃度比は増加する。蒸発法では硫酸マグネシウムが析出するので、その効果は小さくなる。濃度条件で異なるが増加する場合が多い。膜法の場合は塩化カリウムを析出した後のにがりを再度濃縮する場合が多く、その場合、マグネシウム、カルシウムが増加し、塩化ナトリウムの少ないにがりになる。

各種にがりを比重とマグネシウム濃度との関係で表すと図2のようになる。

理論上の煮詰め終点以前の、塩化ナトリウムがマグネシウムより多い状態の分離液は通常「母液」、塩の煮詰め終点以後の分離液は「生にがり」、生にがりをさらに濃縮処理し、ナトリウムが減少し、マグネシウムが増加したものを「濃厚にがり」というが、この差は工程内でどのように処理されたかであって、成分上の定義ではない。しかしMg/Na比が1以上になるのが正常であり、ナトリウムの多いものは母液というべきものである。市販にがりについて図3に示したが、母液製品も多くあることが判る。塩田製塩にがりですべてを越して一度低温になり硫酸マグネシウムを主体とする苦汁カリ塩が析出した後のにがり



原海水量 1000ml
 蒸発法：100℃
 膜濃縮：Mg 選択透過率の低い膜濃縮（純塩率 91.4）
 100℃濃縮、同一 Na 濃度を起点として蒸発法の上に記入

図1 濃縮法の違いによる濃縮レベルと Na、Mg 濃度
 膜濃縮：松尾、佐藤：海水利用ハンドブック(1974)
 蒸発濃縮：西川、前田：九州大学彙報(1933)

表3 煮詰め終点の各イオン組成（実験室測定 100℃）

	ナトリウム	カルウム	カルシウム	マグネシウム	硫酸イオン
膜濃縮	5.0-3.4	4.5-4.7	0.6-0.9	2.6-3.7	0
蒸発濃縮	1.6-3.2	0.5-0.6	0	2.7-3.2	3.7

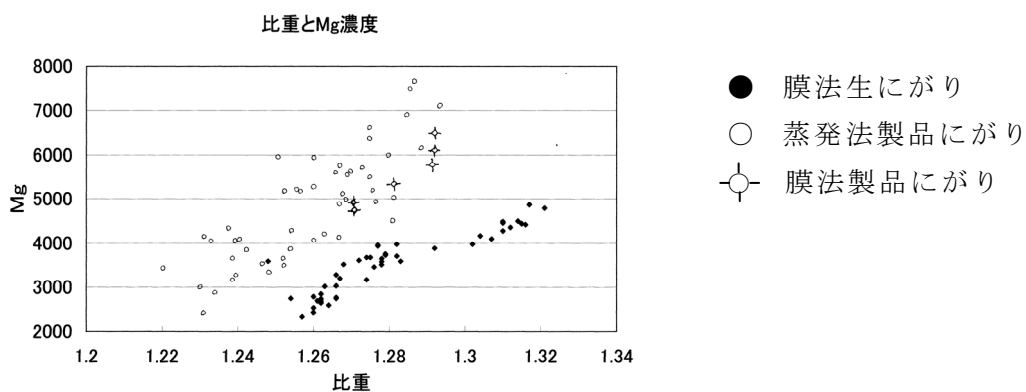


図2 比重とマグネシウム濃度

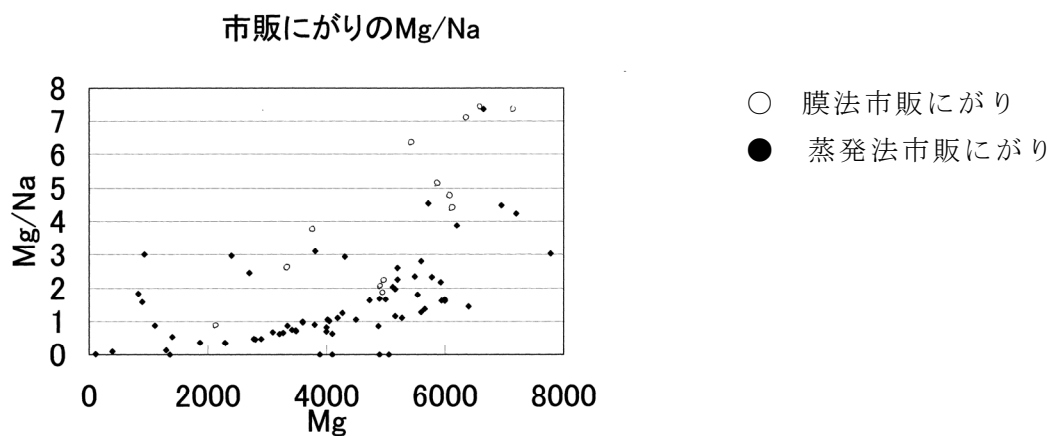


図3 市販にがりの Mg/Na 比

は「越冬苦汁」といい、条件によっては塩化マグネシウムの濃度が高いものになる。

マグネシウムが多くナトリウムが少ない濃厚にがりは、煮詰め濃度を高くするか、苦汁カリ塩または粗製海水塩化カリウムを析出分離して濃縮する方法が採られる。煮詰め濃度を高くすると塩にカリウム塩が混ざることになり塩の品質を下げることになるため、低めの濃度で母液に近い生にがりをとるケースがでてくる。濃度を高くするには終点管理を厳格に行うことである程度カバーできるが限界がある。さらに濃度を上げるにはいったん釜から出して放冷して析出物を取り再濃縮をすることで高濃度のにがりとする。

どのようなにがりでも、塩から分離された直後は飽和溶液である。温度が下がれば塩類が析出する。市販にがりでは析出物がある場合、透明な塩類結晶ならば温度低下による析出物で何ら問題はない。市販にがりでは温度低下による析出物を防ぐために、十分冷却してから、あるいは少し水を加えて瓶詰めして析出物を防止している。また、市販品にはかなり希釈水の多いものやカルシウム塩を添加して成分調整したものなどがあるから組成表示を十分確認して使う必要がある。

にがり水は全く定義のないものだが、通常、そのまま飲める程度、通常生にがりの 50 倍から 200 倍くらいに希釈しているものが多い。また、にがりローションなどとして販売されるものは、グリセリン、香油などを加え 20 倍から 50 倍程度に希釈したもの、あるいは通常のローション、乳液などの化粧品ににがりを加えている。キャンディー、ラムネ菓子などににがりを加えたものもある。

5. とれた場所で違うか

世界の海水の主成分は同じ。日本もメキシコもインドネシアも、深層海水も同じ。微量成分も地域別にはほとんど差がない。変わるのは都市排水や工業廃水による汚染である。汚れたところの海水をそのまま塩田で濃縮すれば汚い物ができるので、海水がきれいなところを選ばなければならない。安心なのはやはり膜濃縮のにがりである。

深層海水はミネラル豊富とされているが、主に植物の栄養源となる微量成分、例えば窒素、リン酸、ヒ素、溶解ケイ酸、のようなものが多くなる。しかし、ヒ素、リン酸などがわずかに多いことが人体に何らかの効用につながることは期待できない。

6. にがりの様々な使い道

にがりが豆腐を固めるのに使われることは広く知られているが、近年は豆腐凝固用にはあまり売れなかった。固体の塩化マグネシウムが使いやすいからで、にがりブームになって豆腐凝固用にまた使われ始めてきている。しかし国内にがりの生産量は 25 万トンもあるので豆腐用に使われるのはその中のごくわずかである。大部分は今まで工業用や農業用のマグネシウム、カリウム原料や臭素などの原料に使われていた。マグネシウムは植物葉緑素のもとで、葉物の生育を助けたり、トマトや果物を甘くするなどの働きがある。植物にとって人間以上にマグネシウムは必要である。そのほか高温ヒーターの防熱用セラミックを作ったり、カーテンや消防服など繊維の防炎加工にも広く使われる。硫酸マグネシウムにして下剤にしたり、胃薬用などに使う炭酸マグネシウムなども作られる。炭酸マグネシウムはタイヤのゴムに加えられてゴムの性質の改善にも役立っている。

7. マグネシウムはどれだけ摂ればよいか

マグネシウムは成人一人あたりの所要量(2000年厚労省)では約 300mg となっている。栄養所要量調査でマグネシウム許容上限は 700mg である。また栄養機能食品の表示基準には下限上限量を 80~300mg としている。これは補助食品(サプリメント)として摂る場合なので少なくなっていると考えられる。

白石(臨床栄養 1992)による日本人のマグネシウム摂取量調査の集約をみると、120~360mg であり、通常は不足はしていない。マグネシウムは海藻、魚介類、豆、穀類などに多く、和食系の食事

表4 マグネシウム所要量(第6次日本人の栄養所要量)

年齢	所要量(男)	同(女)	許容上限値
1~2	60	60	130
9~11	170	170	500
30~49	320	260	700
70以上	280	240	650

では十分にマグネシウムはとれるはずである。恐らく普段から食生活が乱れていて、肉食に偏っていたり、ファーストフード中心になっている人にはきっと効果が顕著なのではないかと想像される。

なお、にがりの多い塩を使っているからマグネシウム摂取量は大丈夫ということはない。塩は1日 10g その中で家庭で使うのはせいぜい 1g、にがりが多い塩でも 0.5%までであるから、塩からとれるマグネシウム量は1日 5mg 以下である。

8. にがりの効用

にがりにはマグネシウムの固まりのようなものである。マグネシウムは生体内酵素の円滑な働きを保つ重要な元素である、エネルギーを生み出す手助けをする、血液の循環を正常にする、など大変重要な働きを持っているから、マグネシウムが不足すると様々な病気になる。斉藤昇「マグネシウムの過不足と成人病」のマグネシウム欠乏症状から抜粋すると、高血圧、心疾患、動脈硬化、不整脈、脳梗塞、糖尿病、嘔吐、脱力、めまい、抑うつ、などなど百項目以上の症状が記載されている。

一方、最近のにがり PR 本には表5に示すように様々な症状改善例が紹介され、例えば高血圧、高脂血症、糖尿病、痛風、がん、アトピー、リウマチ、尿路結石、二日酔い、肩こり、便秘、更年期障害、不眠、歯周病、口内炎、水虫、脱毛、ダイエット、美肌効果、そのほか数え切れないほどの効用が強調されている。マグネシウムの生理的な重要性から考えると、不足状態から生まれた症状の場合は劇的に効果が出ることは不思議ではないが、このような症状はマグネシウム不足以外で起こることは多いし、個体差があることを考えると、あたかも万病に効くような受け取り方をすれば大変な間違いになる。マグネシウム不足の症状は医学的にも立証されているが、にがりを飲んだとき、塗ったときの効果は医学的に確証されてはいない。多くの改善例が報告されているので、試してみる価値はあるが、あまり過大な期待をもってはいけなさと考えられる。

表5 にがりの効用症状改善例一覧表（最近の雑誌から抜粋）

飲む	肥満解消、体脂肪減少	飲む、塗る	髪が黒くなる、抜け毛防止
飲む	便秘解消、むくみ解消	飲む	糖尿病
飲む、塗る	アトピー性皮膚炎	飲む	肌が白くなる
飲む、塗る	花粉症	飲む	風邪を引かない
塗る	紫外線防止	飲む	ガンの好転、
飲む	コレステロール低下	飲む	抗ガン剤の副作用防止
点眼	視力向上	飲む	耳鳴り解消
歯磨き	歯周病、口臭改善	飲む	喘息発作解消
飲む	骨粗鬆症予防	塗る	しみ、小じわの解消、
飲む	二日酔い	塗る	水虫

にがりの種類の選択では、マグネシウムはカルシウムと同時に摂ることで効果が高まるということが知られており、膜濃縮法のにがりにはカルシウムを残しているため、蒸発法（塩田）にがりより優れていると考えられる。しかし蒸発法にがりでもマグネシウム塩溶液としての効用は十分あり、生理的な意味はまだ分からないが、膜濃縮法より多い微量ミネラルもあるので一概に劣っているとも断定できない。

また、にがりには食塩が含まれている。多いものでは10%近く入っているため減塩が必要とされている人は注意しなくてはならない。しかし、にがりの苦辛みは大部分塩化マグネシウムと塩化カリウムであり、苦から味ほど食塩は入っていない。

9. にがりには安全か

最近生にがりを飲ませて死亡させる事故があった。にがりには非常に苦くまた塩辛いので味覚異常がなければとても舐めることができない。ことわざ的表現に「苦汁を飲まされる」というのは「ひどい目に遭う、苦難に遭う」などの意味に使われるほどである。多量ににがりを飲んだときの症状は神経異常、意識喪失、心停止とされている。健康的な許容上限はマグネシウム 300mg で、マグネシウム 5%の生にがりでは 6ml に相当する。一人1日小さじ1杯が限界になる。普通の味覚の人でそれほど多量に飲むことは考えられないが、常用して苦みに鈍感になったり、にがりの効用を焦りすぎて少しずついつも飲んで結果的に多量に摂ることは考えられるので注意が必要になる。

にがりには下痢を起こす、塗って肌荒れを起こす、などの副作用が知られている。まずは最初は少なく、また下痢をしたり、風呂で使った肌荒れしたり、などするようならすぐに止めるなどの注意が必要。

腎臓に何らかの障害がある人は特に注意が必要になる。マグネシウム排泄が円滑に行われない場合は危険であり、医師に相談してから使うようにしたい。高血圧などで減塩が必要な人は表示を見てナトリウム、または塩化ナトリウムの量が少ないものを選ぶ注意がい

る。

海洋汚染の観点から安全性を考えると、膜濃縮法のにがり安全だろう。汚染されておらず、カルシウムが入っているので飲んだときの効果も期待できる。膜濃縮法にがりにはカルシウムが入っていることを表示で確認するとよい。蒸発法にがりでもマグネシウムの生理効果は十分期待できる。なお、組成表示や原産地表示がないにがりには避けたい。透明な結晶析出は温度変化でできるもので問題はない。淡黄色も土や木の抽出物で大丈夫である。濁りや色の付いた沈殿物があるものは要注意になる。海洋汚染物質がどの程度濃縮されているか、またその影響がどのくらいあるかは現在ほとんどデータがない。今後の重要な研究課題である。

10. 消費者、業界、学会への要望

消費者へ

1. 使用目的の認識、効用は自己責任
2. 使いすぎないように、濃度から自分の使う量を確認
3. 表記の不完全なものは買わない
4. 表記の確認：Mg, Ca, Naの濃度を見る
5. 製法の確認：膜法か、蒸発法か
6. 産地表示はあるか

生産、販売者へ

1. Mg, Ca, Na濃度を表記
2. 製法、産地を記載
3. 使い方、使用量注意を記載
4. 用語の統一を図ること
5. 公正競争規約を作ること

学会へ

1. 用語の統一を図ること
2. 安全性に対する科学的立証
3. 健康上の効果を立証すること
4. 使い方の科学的立証と啓蒙

講演者略歴

1932年 熊本県で生まれる。

1955年 九州大学理学部科学科卒業、同年日本専売公社入社

1970年 東京工業大学より工学博士を取得

1987年 日本たばこ産業株式会社海水総合研究所次長

1989年 日本たばこ産業株式会社退職、同年(社)日本塩工業会技術部長