

硝石製造法の史的調査と実験的検証に関する研究

—わが国における 3 種の硝石製造法の比較—

野澤直美^{*1}, 高木翔太^{*1}, 福島康仁^{*2}, 高橋 孝^{*2}, 村橋 毅^{*1}, 高野文英^{*1}Historical and Experimental Approaches for Making Saltpeter Using
“Kodo-hou”, “Baiyo-hou” and “Shosekikyu-hou”Naomi Nozawa^{*1}, Shota Takaki^{*1}, Yasuto Fukushima^{*2}, Takashi Takahashi^{*2},
Tsuyoshi Murahashi^{*1} and Fumihide Takano^{*1}

(Accepted September 8, 2020)

Summary

Objective : Potassium nitrate (KNO_3), commonly referred to as saltpeter, was an important ingredient of gunpowder from 16th to the 18th centuries in Japan. There were three different methods for producing saltpeter, including “Baiyo-hou (培養法)”, “Shosekikyu-hou (硝石丘法)”, and “Kodo-hou (古土法)”.

Methods : We investigated the differences between the three methods of saltpeter production by comparing the crystallization of KNO_3 , conducting ion analyses, and reviewing historical records.

Results : “Baiyo-hou” was the original method for making saltpeter and was conducted at locations that were restricted : Gokayama in Kaga and Shirakawa-go in Hida. “Shosekikyu-hou” was equivalent to western “niterbeds”, whereas the main source for ammonium-nitrogen for the “Baiyo-hou” method was silkworm feces. Using wood ashes to boil the soils from both “Baiyo-hou” and cow manure (i.e., substituted for “Shosekikyu-hou”) afforded KNO_3 crystals (i.e., amorphous powders) ; however, recrystallization and purification were required, especially for the cow manure. The yielding of KNO_3 crystals from “Baiyo-hou” was three times higher than that from “Kodo-hou”. Ion chromatographic analyses of the three different soils revealed that much higher levels of NO_3^- could be detected in soil using “Baiyo-hou”. Moreover, the NO_3^- level in cow manure made within one year was same as the level in soil conserved in an underfloor for 20 years. No detection of K^+ was observed in soil using “Kodo-hou”, while a high level of K^+ was detected when using both “Baiyo-hou” and cow manure. “Baiyo-hou” and “Shosekikyu-hou” were biological techniques to hasten NO_3^- formation due to the abundant availability of ammonium-nitrogen.

Conclusion : Based upon experimental evidence, we conclude that “Baiyo-hou” had a technological advantage to produce large quantities of high-quality saltpeter among the three different methods in Japan.

1. 緒 論

黒色火薬の原料となる硝石、木炭、硫黄のうち最も重要な「硝石」の生産は、戦国時代から江戸末期の約 300 年間にわたり続けられた。硝石（煙硝・塩硝・焰硝ともいう）

製造の代表的な手法は「古土法」であり、天然鉍脈をもたないわが国にとって簡便に硝石を得る手法として、全国に広く普及した^{1,2)}。硝石は、火薬原料としての役割の他に利尿薬や胃薬などの医薬品として、西洋では食品の添加物としても使用された³⁾。

Key words : Potassium nitrate, Kodo-hou (古土法), Baiyo-hou (培養法), Shosekikyu-hou (硝石丘法), Nitrate ion

^{*1} 日本薬科大学・漢方薬学分野 *Nihon Pharmaceutical University*. 10281 Komuro, Ina-machi, Kita-Adachi-gun, Saitama 362-0806.

^{*2} 北里大学・感染制御学府 *Graduate School of Infection Control Sciences & Omura Satoshi Memorial Institute, Kitasato University*. 5-9-1 Shirokane, Minato-ku, Tokyo 108-8641.

先に著者ら⁴⁾は、「古土法」について文献史的調査とともに硝石製造の再現実験を行い、また、「古土法」の材料となる床下土と木灰における硝酸イオン (NO_3^-) とカリウムイオン (K^+) のレベルを測定し、硝石生成についての科学的論拠を調査した。「古土法」とは、 NO_3^- を含む経年した床下土を水で煮出し、これに K^+ 源となる木灰を加えて加熱・濃縮し、溶解度差を利用して硝酸カリウム (KNO_3 : 硝石) の結晶を析出させる簡単な原理であり、実際にこの方法で硝石採取を実施した結果、土に含まれる硝酸イオンを 70% 以上回収できる比較的効率性の高い方法であることを明らかにできた。しかし、「古土法」で用いる床下土は、硝石製造に適するまでにはおおよそ 20 年を要し、簡便な方法ながら時間的な制約を強く受ける方法であることも判明した。このような時間の制限を受ける「古土法」は、時代の流れが穏やかな江戸期にあっても解決されるべき問題点であったようで、硝石製造には加賀藩の五箇山や白川郷の限られた地域において養蚕家屋（合掌造り）を利用して行われた「培養法」や、江戸時代の後期にあっては火薬需要の高まりから「硝石丘法」などの「古土法」に比べて短時間のうちに硝石製造が可能な方法も取り入れられた⁵⁾。

本研究では、わが国で行われた「培養法」および「硝石丘法」について文献史的調査を行うとともに、硝石製造の再現実験、および土壌中のイオン分析も行い「古土法」と比較したので報告する。

2. 方法

2.1 土壌の採取

硝石製造の「古土法」、培養法、および「硝石丘法」を実験的に検証するにあたり、関係する家屋からの土を採取、あるいは土の提供を受けた。「古土法」では前報⁴⁾に基づき、秩父にある寺の床下土を採取して用いた。「培養法」における培養土は、1993年に富山市の古民家において実際に硝

石製造の再現を行った高田氏から提供を受けた培養土⁶⁾、これとは別に五箇山の古民家（羽馬家：国重文）で、実際に硝石製造を行っていた江戸期の培養土の提供を受け実験に用いた。

ヒトや家畜など尿尿や食物残渣、および汚水を用いる「硝石丘法」は、環境汚染やヒトの健康に対する影響を考慮すると現代においては正確な再現ができないことから、製造工程が類似する家畜糞堆肥での再現を行った。実験に用いた家畜糞堆肥は「牛糞堆肥」であり、秩父にある牧場から提供を受けた牛糞堆肥（～2年経過）を用いた。

これら一連の硝石製造の再現実験に用いた土の情報を表1にまとめた。

2.2 硝石作りに用いる土壌と植物に含まれるイオン分析

イオン分析には、陰イオン分析用カラム Shim-pack IC-A3 カラム (Shimadzu) を装着した HPLC システム (Shimadzu LC-20AT system) を用いた。土壌中や植物に含まれる陰イオン分析には、3.2mM Bis-Tris buffer に 8.0mM *p*-ヒドロキシ安息香酸を含む溶液を移動相とし、サンプル注入後 1.2mL/min の流速（カラム温度：40℃）で溶出させてイオンを検出した。なお、HPLC によるイオン分析では、陰イオン基準液 (NO_3^- および NO_2^- , 和光純薬)、あるいは陰イオン混合標準液 I (和光純薬) を基準として測定し、得られたクロマトグラムのピーク面積からイオン濃度を算定した。

これとは別に、簡易イオンメーター（硝酸イオン用：LAQUAtwin NO3-11 とカリウムイオン用：LAQUAtwin K11, HORIBA）による分析も実施した。

採土中の硝酸イオン NO_3^- およびカリウムイオン K^+ の測定は、以下の手順で分析した。すなわち、採取土壌、あるいは培養土をふるい（メッシュサイズ 13 号）にかけ、正確に 5g になるように秤量した。これに精製水 100 mL を加え、約 10 分間穏やかに振り混ぜた。ろ紙（2 号）でろ過

表 1 硝石製造の分析に用いた 3 種の土壌

作硝法	採取地	所在地	状態
「古土法」	寺 ¹⁾	秩父郡皆野町	築 200 年の本堂の床下土 ⁵⁾
「培養法」	A 個人宅 ²⁾	富山市	個人で再現した培養土 ⁶⁾
	B 個人宅 ³⁾	五箇山	江戸時代の培養穴の土 ⁷⁾
「硝石丘法（代用）」	牧場 ⁴⁾	秩父市	1 年～数年経過した牛糞堆肥

^{1), 2)} 2019 年 10 月採取

³⁾ 国重要文化財の羽馬家住宅床下 2019 年 11 月採取

⁴⁾ 牛糞堆肥製造場 2019 年 10 月採取

⁵⁾ 経年年数は不明（少なくとも 20 年以上経過）

⁶⁾ 1993 年に高田氏（富山市在住）が実際に培養した培養土を使用

⁷⁾ 経年年数不明（江戸期のもの）

したろ液について、イオンクロマトグラフィーまたはイオンメーターで分析した。各イオン濃度は、採取土壌 10g 当りに換算した分析値で表した。

土以外のサンプルとして、植物のヨモギ（6月野外採取）をはじめとする4種類の植物についても NO_3^- および K^+ 濃度も測定した。6月に埼玉県秩父郡長瀬町の山で採取したアカソ、ヨモギ、ヤマグワ、イタドリをそれぞれ陰干して乾燥し、これらをブレンダーで粉末化したのち正確に 5g を秤量し、これに 100mL の精製水を加えて 30 分間抽出して抽出液をイオンクロマトグラフィー法で測定した。これとは別に、蚕の糞および培養中の蚕の糞についてもイオン濃度を測定した。各イオン濃度の結果は、測定値を粉末試料 10g 当りに換算し分析値とした。

2.3 実験的硝石製造の検証

「古土法」、「培養法」および「硝石丘法（牛糞堆肥代用）」の3種の方法による実験的硝石作りは、前報⁴⁾に従い、以下に示す方法で実施した。「培養法」は 2020 年 1 月 18 日に、「硝石丘法」を代替する牛糞堆肥からの硝石製造は、2020 年 4 月 28 日と 6 月 28 日にそれぞれ実施した。

すなわち、提供採土あるいは堆肥をふるい（メッシュサイズ 13 号）にかけてから 4kg を正確に計量し、これに水 4L を加えた。約 30 分間、穏やかに攪拌した後、布製袋に入れて濾過し、抽出水（古文書による「一番水」）を得た。残渣には新たに水 3L を加えて同様の操作を行って抽出水「二番水」を得た。「一番水」と「二番水」を合わせて釜に入れ、これに木灰（クヌギ、カシ、サクラの灰）を約 700g 加えてよく攪拌し、薪を燃やして加熱した。沸騰を確認してから釜を火から降ろし、布製袋に入れて絞り、「一番硝石水」を得た。布製袋の残渣には、新たに水を 3L 加えてよく混ぜ「二番硝石水」を採取した。

一番と二番の硝石水を合わせて釜に戻し、薪の強火で硝石水を沸騰させ、煮たつ泡や滓を丹念に取り除きつつ約 1/70 になるまで濃縮した。濃縮完了後に液を外気と氷冷剤で一昼夜放置して結晶を析出させた。また、釜に残った残渣にも新たに少量の水を加え、結晶析出を行った。「培養法」および「硝石丘法」では析出する結晶に水を加え、不要物をろ過してからさらに再結晶を行って結晶を得た。なお、「古土法」も同様に処理して硝石製造を行った。

「培養法」および「硝石丘法」（牛糞堆肥代用）からの硝石の生成では NO_3^- と K^+ が多く検出できることが予備実験として判明していたことから、土に加える灰の量は「古土法」よりも 15% 少なく加えた。

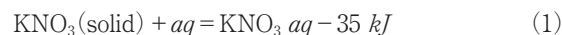
2.4 データおよびデータ解析

土壌あるいは植物標本の抽出物に含まれる NO_3^- および K^+ のそれぞれのイオンは、同一サンプルにおいてランダムに3回の繰り返し測定を行い、それぞれの式量からイオン濃度 (mg/L) で表記した。イオンメーターによるデータは、平均値±標準偏差で表記し、集団ごとに数値の差が認められる場合、分散分析 (ANOVA) を行い、等分散である場合には Dunnet's multiple test で解析した。検定後の危険率が 5% 未満 ($p < 0.05$) 場合、標本間には有意差があると判定した。

3. 結 果

3.1 西洋における硝石製造とわが国の硝石製造の歴史的検証

硝石採取や利用は、紀元前に遡るとされる。古代シュメールの楔形文字 (2,200~2,100 B.C.E) やエジプトのパピルス (1,500 B.C.E) にその名が見出され、ヨルダンには採取の専門家 (saltpeter men や petermen) や市場 (trade center) も存在した³⁾。Barnum³⁾によれば、硝石利用に関する最も古い記述は「ワインを冷やすのに硝石を使った」こととされる。これは、硝酸カリウムを水に溶解する時に生じる吸熱反応を利用したものである (式(1))。その後、硝石による燃焼作用を利用した火薬が中国において発明され、14 世紀には西欧諸国で軍事目的での火薬製造が始まり、家の壁土や地下室にある土等を使った「古土法」や 15 世紀には尿尿等を使った「硝石丘法」がすでに確立していた^{7,8)}。なお、中国では山東省や四川省に多くの硝石鉱脈があり、土からの硝石製造は不要であった。



文献ではさらに、W. Clarke (1670 : Early English Book) や L. Ercker (1540) の書物と挿絵を引用し、硝石を産する土については、洞窟や地下室で見つかる土 (dirt : 汚物土壌) とし、“…pick the tongue and taste like spice, and knowing the taste of nitre you may be the better judge…”, “…the nitre found in the top of 15 to 20 centimeters of dirt…”, “wood ash” を加えることなどの文を紹介している³⁾。このことは、わが国に鉄砲が伝わる同年代 (さらに遡った時代) において、西洋では、土から硝石を取り出す「古土法」が完成していたことを示唆する。なお、良質な硝石を得るために土の味を確認することや、表土から 15~20 センチのところに硝石が見つかるのと記述は、江戸時代の硝石製法を著した資料⁹⁾に書かれた内容とほぼ一致していて興味深い。

西洋では、屋外に風通しの良い屋根付きの小屋をもうけ、ここに尿尿を大量に積み上げて放置し、短期間で硝石をとる「硝石丘法」が開発された⁷⁾。一方、わが国の江戸時代初期における硝石製造は、専ら床下土から硝石を製造する「古土法」であった。「古土法」の長所は、適した土であれば容易に硝石が得られることにあるが、短所は硝石製造に適合する土にまで醸成されるのに15~20年を要することである。そこで、これを解決する手法として、江戸時代前期に始まったのが「培養法」である。

「培養法」は「古土法」が全国に普及するのに対して、加賀藩の五箇山と飛騨天領の白川郷に限られた地域で行われた。なお、1570年の石山合戦時には、本願寺に五箇山の塩硝（加賀藩では硝石を「塩硝」と書いた）が送られたとする内容が資料に残されており、五箇山ではすでに塩硝づくりがなされていた^{1,10,11)}。なお、このとき送られた硝石は「古土法」によって作られたとされる⁵⁾。

五箇山地方において「古土法」が定着しなかった理由は、寛文年間（1661年の頃）、民家の戸数は812戸であり¹¹⁾、少ない戸数において採取可能な床下土と、この方法において生産可能な硝石量には限界があったと推論できた。

実際に、五箇山の集落において「古土法」での硝石作りをシミュレーションし、その結果を加賀藩での塩硝産出を記した資料¹²⁾とで比較した。表2には、五箇山の「古土法」で硝石を得た場合の硝石収率をまとめた。

すなわち「古土法」による床下土の古土のサイクルを一般的な20年周期とすると、1年に古土を出せる戸数は約41軒と試算できる。当時の一般的な農家における床下面積を1戸当たり12坪¹³⁾とすると、先の我々の「古土法」による再現実験⁴⁾や南部藩における「古土法」の硝石生産⁵⁾に当てはめると、1戸当たりは5.1貫（18.8kg）が取れると計算できる。これを五箇山に当てはめた場合、理想的な床下土であれば年間204貫の硝石が取れることになる。一方、

1735年頃に五箇山から加賀藩に納められた「塩硝（硝石）」は1,260貫¹²⁾と記載されていた。このことは「培養法」による硝石製法が、試算された「古土法」よりも6倍を超えて多く生産できたことを意味する。床下土に含まれる硝酸イオンは、極めて水に溶けやすく、湿度や雨水などが影響すると硝石収率は激減し、理想収量からは程遠い生産量になると考えられる。特に、積雪や日本海側の湿度に弱い「古土法」は、この地域において効率化が図れずに駆逐されてしまったと考えられる。これに対して、実際に加賀藩に納められていた五箇山の「塩硝」は、繰り返し精製（再結晶）された純度の高い「上の塩硝」であった（中・下の塩硝は許可を得て販売された¹⁴⁾）。このことは、粗結晶としての硝石総収量は、納められた塩硝量よりさらに多いことになる。後述するが、「培養法」は手法や応用次第で増量も見込めるポテンシャルを持った手法であった。

五箇山では、「古土法」による硝石作りが不向きではあるが、「上の塩硝」を多く生産し加賀藩に納めていたことから、この地域において行われていた「培養法」について調べた。

「培養法」による技術起源については、他の研究者らが述べているように現在のところ明らかにできていないが¹⁵⁾、古文書をもとにした文献調査から「培養法」による硝石（塩硝）作りが越中の五箇山や飛騨の白川郷にどのように適したかは、以下のようにまとめることができる。

- 1) 「培養法」が合掌づくりの構造に起因する「デイ」,「オエ」という部屋に囲炉裏があったため、冬場でも床下での蚕の糞や干草等との発酵に最適で適度な温度を保つ環境が整っていた。
- 2) 養蚕業が盛んであり¹¹⁾、蚕の糞は豊富にあった。
- 3) 「培養法」では、約5年で培養土が熟成することから¹⁴⁾「古土法」よりも効率が良い。
- 4) 「古土法」での硝石づくりを維持するには、民家の絶

表2 五箇山で江戸期において硝石製造を「古土法」で実施した場合の予想される塩硝収量

	項目	尺貫法	単位変換
①	床下土が採取可能な平均的な坪数	12坪	39.6m ²
②	土量	606.5貫	2,274kg
③	木灰量	20.2斗 (=202升)	364L
④	一戸当たりの硝石産出量	5.1貫	18.8kg
⑤	「古土法」とした場合の硝石の年間予想収量	204貫/年	763kg/year
⑥	実際の硝石の年間産出量 ¹³⁾	1,260貫/年	4.7t/year

¹⁾ 項目②~④は、南部藩高松村が「古土法」硝石製造で産出した古文書⁵⁾からの硝石量を記載した。

²⁾ 項目⑤は、五箇山で床下土を年間に提供可能と想定できる41軒より算出した。

³⁾ 項目⑥は、実際に加賀藩に収められた1753年の資料¹²⁾より記載した。

対戸数が少ない。

- 5) 囲炉裏の下に壺型をした「培養穴（1坪・深さ約1.8m）」を複数確保することにより、毎年繰り返しの硝石製造ができた。
- 6) 塩硝づくりに必須の灰の原料となる多量の薪は、山間部に位置することから容易に調達可能であった。
- 7) 塩硝は、軍用としての重要な原料であったが、五箇山が外界との接点を絶った流刑地であることを利用して秘密裏に製造することが可能であった¹¹⁾。

図1には、五箇山で実際に硝石製造をしていた羽馬家の床下に掘られた培養穴の様子を示した。囲炉裏を中心に複数の培養穴を掘り、ここに蚕の糞や山野草を入れて培養した。

幕末期のわが国では、黒船来航（1853年）に代表されるように鎖国下での安泰が崩れ始めて政情が不安定となり、自衛の国策として硝石作りを活性化した¹⁴⁾。「硝石丘法」は、欧州において一般的な硝石製法であり、中・近世にお



図1 五箇山の羽馬家住宅（国重文）で実際に「培養法」による硝石作りを行っていた床下、2か所の培養穴の跡（矢印）がみえる（2019年9月大瀬氏撮影）。

ける欧州の軍需生産と密接に関連していた。幕末期の薩摩藩では、一時的に取り入れて硝石を製造していたが定着はしなかった⁵⁾。

表3には、わが国の「古土法」、「培養法」、および「硝石丘法」における硝石製造の要点をまとめた。

中世の欧州では、洞窟、牛舎、地下室などの壁や土、さらには便所周辺の土を掘り起こし「古土法」と類似した方法で既に硝石を製造していた^{7,8)}。日本で床下土による「古土法」が始まる16世紀後半より1世紀ほど先行することになる。硝石を作るための土は、農民にとって貴重な肥料源でもあったが、軍需に応えるほどに硝石は採れず、これをカバーするように硝石丘（niter-beds）から硝石を得る「硝石丘法」が欧州全土に広がったとされる⁷⁾。この方法は、短時間のうちに硝石取りに適した土として醸成でき、かつ人畜の排泄物を有効利用できることから好んで使われた。ただ、「硝石丘法」といえども硝石の収率は高くなかった⁸⁾。これは、以下のイオン分析の結果からも支持される。

「硝石丘法」は、雨水や太陽光を遮るための小屋をつくり、その中に枯れ草、人や動物の尿尿等を積み上げ、頻繁に尿をかけて土作りをする手法である。十分なアンモニア態窒素と湿度を保持しつつ、攪拌によって好気的な条件下で微生物によるアンモニア酸化を維持・促進させ、短時間のうちに硝酸イオンを形成させた⁸⁾。

わが国の代表的な家畜糞の堆肥である牛糞堆肥は、牛糞、オガクズ、これに剪定した枝のチップ等を積み上げ、十分な水分管理とロータリーによる定期的な攪拌で好気的状態を保持し、微生物分解を促して短時間で窒素源を多く含む農耕に適した肥料を作る（図2）。これは「硝石丘法」と極めて類似している¹⁶⁾。図2には秩父地域にある牧場内での牛糞堆肥の製造における牛糞堆積と攪拌の様子を示した。

表3 わが国における代表的な硝石製造法の概略

硝石製造法	主たる生産場所	材料	期間	硝石採取法
古土法	古民家等の床下 （全国の藩）	床下土（鼠土）	15～20年	水で浸出 灰汁処理（少） 濃縮・結晶化・再結晶
培養法	合掌づくりの床下の培養穴 （五箇山・白川郷）	蚕糞・乾燥土・山野草・ヒエ・ソバ殻等 秋に鍬で掘り返す （4～5年に1回）	4～5年 複数の培養穴 で毎年	水で浸出 灰汁処理（多） 濃縮・結晶化 繰り返し再結晶
硝石丘法	硝石小屋 （幕末期の薩摩藩）	尿尿・土・動物の死骸・野草等の小丘	1～3年 持続的に生産	水で浸出 灰汁処理（多） 濃縮・結晶化 繰り返し再結晶

*表を作成するにあたっては文献⁵⁾を参考にした。

土中における硝酸イオンの形成は、窒素循環の過程の1つである。

汚物・汚水中のタンパク・ペプチド由来の窒素（尿素・尿酸）は、分解されてアンモニア態窒素となり、酸化されて亜硝酸・硝酸イオンになる（図3）。生成した硝酸イオンは、脱窒菌により還元を受けて窒素ガスとなり大気中に戻る。この一連の窒素循環には、土壌、あるいは水中の細菌群の関与が重要であり、アンモニア酸化におけるイニシャルステップでは、グラム陰性桿菌（硝化細菌）が重要な役割を示す。すなわち、有機物由来のアンモニウムイオン NH_4^+ がヒドロキシルアミン NH_2OH 、あるいは亜硝酸イオン NO_2^- へと酸化するには、アンモニア古細菌の *Nitrosomonas* や *Nitrososphaera* 属が、さらに NO_2^- から NO_3^- への酸化には *Nitrobacter* 属のそれぞれの硝化細菌が関与する。これらの硝化細菌は窒素循環の初期に関わることから、環境汚染を防止する菌としても注目されている^{17,18)}。

硝化の初期段階に関わりアンモニア態窒素を唯一の栄養源として増殖するこれら一連の細菌は、化学合成独立栄養

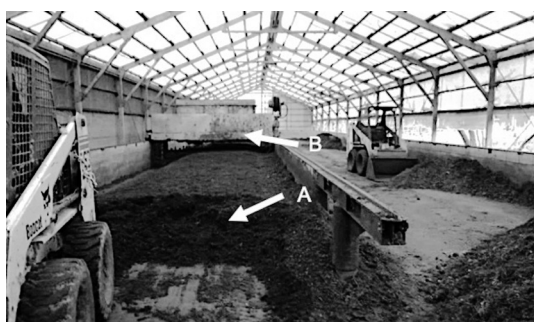


図2 「硝石丘法」の代用とした牛糞堆肥の製造の様子（秩父市内の増田牧場）。牛糞をコンクリート区画された箇所へ積み上げ、時折ロータリーで攪拌して半年から1年間放置する。発酵のピーク時には60度を超える高温になる。雨水を避けて風通しを良くすることにより熟成が進む。完成した牛糞堆肥には尿臭はほとんどない。図中の矢印Aは積み重ねられた牛糞であり、矢印Bは堆肥攪拌のための自走式ロータリーをそれぞれ示す。

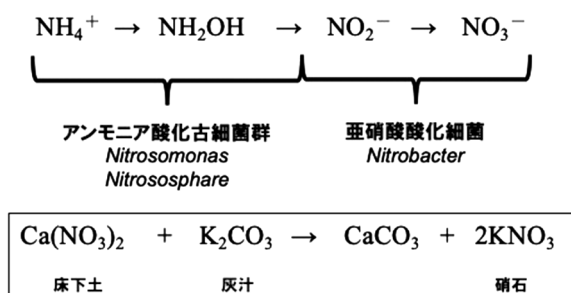


図3 アンモニア態窒素の酸化に関わる細菌群と硝石製成プロセス

細菌ともいわれ、増殖速度が極めて遅く、2倍に分裂する速度は、条件が揃っても数日かかる（c.f. 一般的なグラム陰性桿菌の *Escherichia coli* で約30分¹⁹⁾）。また、細菌の増殖と硝化反応は、溶存酸素、温度、pHに影響を受ける¹⁹⁾。したがって、古土法をはじめとする硝石作りに用いられる土が醸成されるのに数年かかるのは、アンモニア態窒素の酸化に関わる細菌の増殖と酸化反応が律速として関係しているためである。

「硝石丘法」と「培養法」は、いずれも、動植物由来の排泄物と廃棄物を土に混ぜる方法であるが、欧州の「硝石丘法」では専ら人や家畜の尿尿を材料にしていたことから汚物臭がひどく、土作りでは人里離れた屋外でなければできない手法であった⁷⁾。これに対して、五箇山における「培養法」は屋内で行われていた。この決定的な差異が生じた理由は、「培養法」に用いる主要なアンモニア態窒素の原料が蚕の糞、干し草、および山野草であったこと、かつ、盛り土ではない半地下式で実施していたことと考えられる。

幕末では、湾岸防備のための火薬製造—特に大砲用の火薬の製造から硝石需要が急増し、これに応えるべく欧州で普及していた「硝石丘法」を導入した記載も見える。伊藤圭介の『硝石篇』（1854年）の付録²⁰⁾には「…雨露に触れぬように小屋を造り、その内にこれを積み置き、また、一切腐敗の汚物朽葉等を交え、かつ馬尿を時々灌ぎて後、この土を用いて製す…」とある。また、佐藤信淵の『硝石製造弁』（1854年）の付録⁹⁾によれば、「世に種硝法とて作り焰硝の仕方あり、魚の腸、唐茄子の腐れたる等を湿地に埋めおきて、その土より取ることなり…」として、わが国の硝石丘法について紹介している。

一方、米国の南北戦争時代に LeConte⁷⁾ によって著された “Instructions for the Manufacture of Saltpetre (1862年)” によれば、フランス、スウェーデン、プロイセン（ドイツ）およびスイスにおける硝石丘法をそれぞれ引用しつつ、土作りから結晶の分析に至るまでが詳述されている。

LeConte による土作りのエッセンスを表4に、4か国における「硝石丘法」をそれぞれ表5にまとめた。

いずれの国々においてもヒトや家畜の尿尿を基本とし、直射日光と雨水の流入を避け、適度な湿度と攪拌による好気性の維持、これにアルカリ（石灰）を加えることが硝石丘における条件であった（表4）。さらに、硝石作りに適する土に醸成するには、約2年かかるが、プロイセンのみ例外で8か月～1年で硝石作りが可能であるとされる（表5）。

わが国では、幕末期にこの「硝石丘法」を薩摩藩で導入したが、定着はしなかった。平野元亮の『硝石精煉法』（1863

表 4 中世ヨーロッパにおける「硝石丘法」における一般的な素材と硝化の条件⁷⁾

硝石丘の素材と条件	理由
① 土・尿尿, 野菜屑, 動物死骸など (随時追加)	アンモニア態窒素供給
② 石灰の添加	硝化細菌の活性化
③ 十分な湿度	硝化細菌の活性化
④ 攪拌	好氣的条件を保持
⑤ 直射日光と雨を避ける	硝化細菌の活性化・硝酸イオン流出防止

表 5 ヨーロッパ諸国でおこなわれた「硝石丘法」の材料と硝石製造にかかるまでの期間⁷⁾

国	硝石丘の素材	期間
フランス	土壌, 野菜・葉・雑草, 動物性物質, 糞, 排水溝や流しの屑, 灰, 糞尿 (1~2週間ごとに追加)	2~3年
スウェーデン	肥沃な土, 灰, 動物の遺体, 小枝, 藁・葉, 糞尿等	約2年
スイス	灰・モルタル・砂の混合物, 厩舎動物からの糞尿等	約2年
プロイセン (ドイツ)	黒土, 灰, モルタル, 大麦藁, 糞尿 (全体に頻繁にかける)	8か月~1年

表 6 「古土法」, 「培養法」, および「硝石丘法 (牛糞堆肥)」のそれぞれの土における NO₃⁻ および K⁺ イオンの濃度, および硝酸カリウム KNO₃ 採取量

試料	硝石製造法	NO ₃ ⁻ mg/L	K ⁺ mg/L	KNO ₃ 収量 mg/10g	n
寺の床下	古土法	970±50	15±1	158	3
個人提供 ¹⁾	培養法	3,300±120*	1,830±56*	543	3
国重文家屋 ²⁾	培養法	3,600±6*	870±27*	586	3
牛堆肥 ³⁾	硝石丘法 (代用)	980±20	910±23*	159	3

¹⁾ 1993年, 富山の高田氏により再現された培養土を使用。

²⁾ 五箇山にある国の重要文化財の羽馬家住宅から許可を得て採取した。

³⁾ 秩父市内になる牧場から譲り受けた堆肥を使用。

* P<0.05, 「古土法」を基準として各群の統計処理を行い5%未満の危険率で有意差がある。

n : number of replicate experiments

年)²¹⁾によれば, 「このごろ, この物 (著者注: 硝石) のやや欠乏して, 価の貴きより西戎の法にならいて, これを製煉せんとする者もままあれども…」とあり, 「自造の硝石のごとき至りては, もっぱら草の茎, 腐れたる野菜の類を用いてこれを製すれば, かの戎狄の法の獣の屍などを最上の物として用いるがごとき不浄のはなはだしきに至らざれば…」と記している。併せて, 伝統的な加賀藩の「培養法」や「古土法」を高く評価し, 硝石丘で糞尿・汚物など不浄なものを取り入れてまで硝石作りをするべきではないことを示している²²⁾。このように, 不浄・穢れを忌避するわが国の風習が「硝石丘法」の定着を阻む原因になったと考えられた。また, 江戸時代が自然由来のものを有効利用する「循環型の社会」²³⁾であり, 人糞・家畜糞等は農耕肥料として貴重であったことも影響した可能性も考えられる。

3.2 硝酸イオンの分析比較

3.2.1 硝石製造の検討

次に, 3種の異なる硝石製造法により硝石が採取可能か, またそれぞれの土壌に含まれる NO₃⁻ および K⁺ のそれぞれのイオンがどのように変化しているかを検証した。

硝石製法の再現実験に関する収量の結果を表6に, 濃縮後に析出した硝石の粗結晶の写真を図4にそれぞれ示した。

3種の方法において作られた土から, 前報⁴⁾の古文書に従って木灰を加えた「泥煮」をし, 硝石生成を試みた。その結果, 「古土法」, 「培養法」, および「硝石丘法」いずれの方法においても硝石 KNO₃ の結晶を採取することができた (図4)。

それぞれの土の試料 10g に対し析出した KNO₃ 結晶の収量は, 寺の床下土を用いた「古土法」では 158mg, 「培養法」で土作りをしたサンプルのうち, かつて硝石製造を

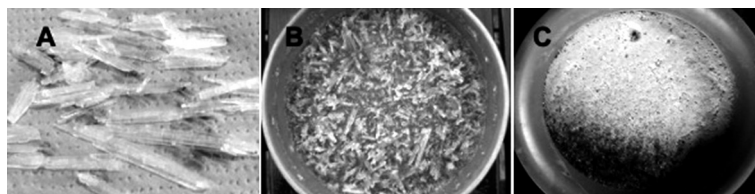


図4 「古土法」(A), 「培養法」(B) および「硝石丘法」(代用牛糞堆肥) (C) による土から製成した硝酸カリウム KNO_3 の結晶。

試みた高田氏より譲り受けた培養土では543mg, 江戸時代に実際に硝石製造をしていた羽場家住宅(国重文)の培養穴の土(時期は不明)で586mgであった。また「硝石丘法」の代用とした牛糞堆肥からの土では159mgとなった。市販用に約1年をかけて作られた牛糞堆肥には、20年以上を経過している寺の床下土と同レベルの NO_3^- を含むこともわかった(表6)。このことは、「硝石丘法」が短時間のうちに硝石作りを可能とさせる土として醸成させるのに有効な手段であることを示すものである。

3.2.2 土壌中の NO_3^- および K^+ 濃度の測定

3つの硝石作りにおいて KNO_3 の結晶がそれぞれ得られたことから、これらの土に含まれる NO_3^- および K^+ 濃度を分析した。その結果、「培養法」による土から NO_3^- のイオンレベルは、寺の床下土よりも3倍高いことがわかった($P<0.05$)。なお、寺の床下土には K^+ がほとんど含まれていないのに対して、「培養法」および「硝石丘法(牛糞堆肥)」の土ではいずれも、高濃度の K^+ が検出できた(表6)。

「硝石丘法」では NO_3^- のみならず、 K^+ も同じレベルの濃度であったことから、「培養法」と同じく、木灰の要求量が少なく KNO_3 結晶を析出させ易い手法と予想された。しかし、実際の実験では牛糞堆肥からの KNO_3 結晶化は、3種類の方法のうち最も困難であることがわかった。これは、結晶化を阻む未分解の狭雑物質がきわめて多かったことが影響したと推論している。実際に、 NO_3^- の濃度が同じ寺の床下土では、無色針状の結晶が容易に析出できたのに対して、 NO_3^- 濃度が高い「培養法」や「硝石丘法(牛糞堆肥)」において析出する結晶は、褐色を呈し、結晶が不定形(アモルファス)であった(図4B, C)。

それぞれの土に含まれる陰イオンについて、イオンクロマトグラフィー法を用いて網羅的に解析した。

結果を図5に示したように、 NO_3^- 以外にも Cl^- や SO_4^{2-} が検出できた(図5A~D)。

「硝石丘法(代用)」が、短時間のうちに NO_3^- イオンを形成できたことから、堆肥作りの環境条件がイオン濃度を与える影響についても検討した。結果を表7に示した。

糞尿を絶えず追加される条件にあった堆肥Cは、市販用の堆肥Aに比較して1.3倍の NO_3^- イオンが含まれていた(有意差なし)。一方、風雨の下、野晒しにされた堆肥Bの NO_3^- は、Aのそれと比較しても約20%程度と低かった。同様の結果は K^+ についても認められた(表7)。堆肥販売から漏れ数年が経過した(詳細な経年数は不明)堆肥のうち粉(芒様の結晶)を吹く堆肥Dがあり、これについて NO_3^- を測定したところ、Aに比べて2倍を超える濃度の($P<0.05$) NO_3^- が検出できた。

以上の結果から、牛糞堆肥は「硝石丘法」の代用法ではあるが、短時間のうちに多量の NO_3^- を土中に生成可能な方法であることがわかった。

3.2.3 「培養法」において添加される植物の NO_3^- および K^+ 濃度

「培養法」を記した資料によれば、培養土の中には蚕の糞以外にも山野草も加えた。山野草は主にヨモギやサク(セリ科シシウド属植物)であり、このほかにもヒエ、タバコ、ソバ殻なども入れたとされる。耕地の少ない五箇山では、畑を肥やすために蚕の糞とともにこれらを畑に撒いて肥料とした²⁴⁾。なお、このような植物を「培養穴」の中に入れる習慣があったことを、五箇山の硝石作り研究者からも聞き取ることができた(2019年6月10日実施)。

植物群には、植物組織内に高濃度の NO_3^- を蓄積する、いわゆる「硝酸植物」があることが知られている¹⁵⁾。

そこで、ヨモギをはじめとする培養法に用いた一連の植物について、 NO_3^- レベルを測定した。なお、植物体からの抽出物には、イオンメーターによる濃度測定(電位測定)に影響を与える有機物由来カルボン酸などの陰イオンが多く含まれることから、イオンクロマトグラフィー法による網羅解析で調べた。

結果を表8に示した。

「培養法」の古文書、あるいは五箇山での聞き取り調査から培養土に混ぜられるヨモギやアカソには高濃度の NO_3^- が含まれていることが判明した。アカソに含まれる NO_3^- は、ヨモギのそれより1.7倍多く含まれていた。なお、「培

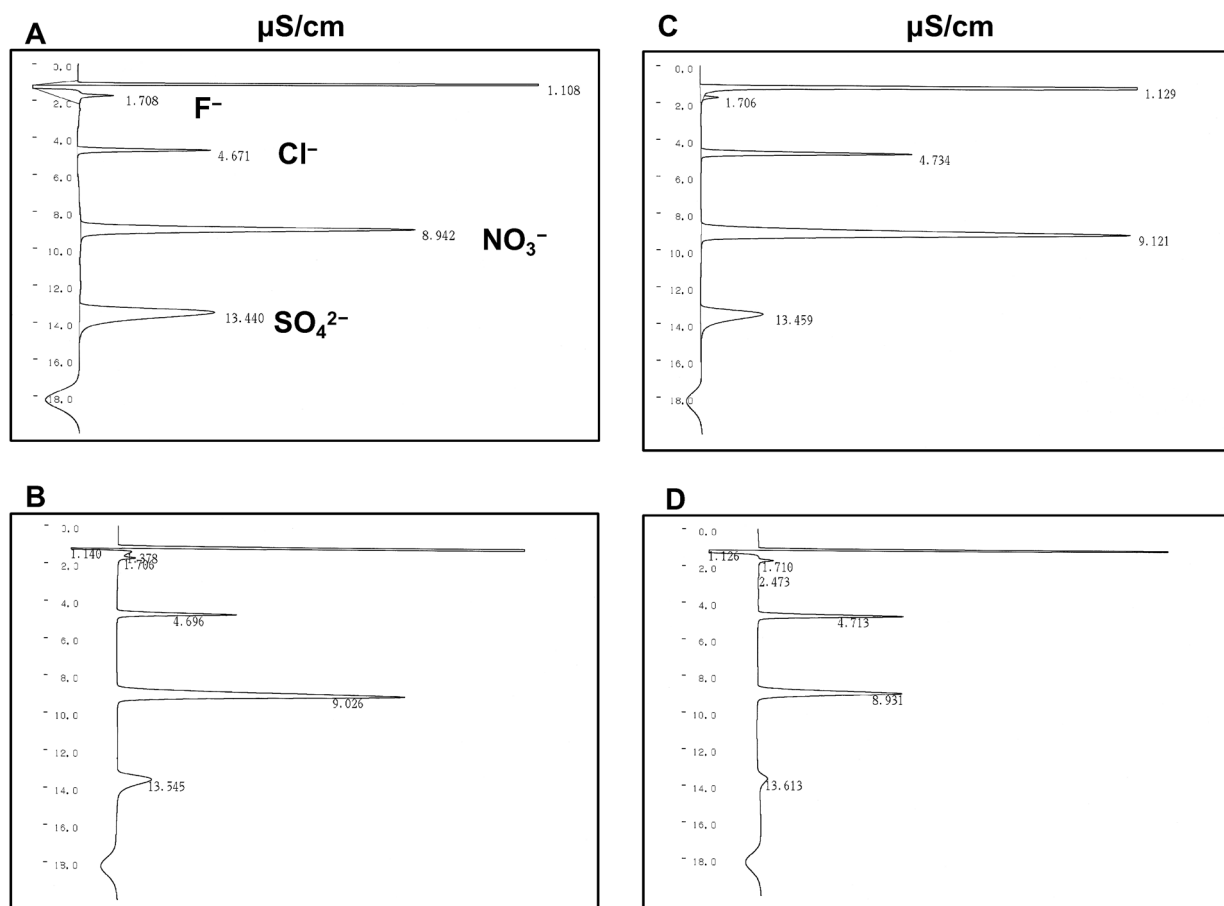


図5 「古土法」(A), 「培養法(高田氏再現)」(B), 「培養法(羽馬家住宅床下)」(C), および「硝石丘法」(代用牛糞堆肥)(D)による土に含まれる陰イオン類。それぞれの土をイオンクロマトグラフィー法に付してイオン分析を行った。

表7 堆肥の環境条件における K^+ および NO_3^- イオンの変化

堆肥試料	NO_3^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	<i>n</i>	堆肥条件
A	710 ± 66	890 ± 77	3	約1年間堆積した堆肥(市販用堆肥)
B	$170 \pm 29^*$	$380 \pm 1^*$	3	野晒しにされた堆肥(雨晒し太陽光照射)
C	970 ± 19	910 ± 19	3	糞尿追肥された堆肥
D	$1,550 \pm 25^*$	N.T.	3	1年以上堆積し白色の粉を吹く堆肥(経年数不明)

データは平均値 \pm 標準偏差で表示した。

* $P < 0.05$, 市販用堆肥 A で得られたイオン濃度基準に各群の有意差検定を行い 5% 未満の危険率で有意差がある。半年から1年間発酵させた堆肥に対し有意差が認められた数値。

N.T.: not tested; *n*: number of replicate experiments

養法」における古文書,あるいは聞き取りにおいて使用の実績がない,イタドリについて NO_3^- を測定したが 15.1 mg/L の低濃度であった。カイコガの食草であるクワの葉(ヤマグワ)についても分析したが, NO_3^- はほとんど検出できないレベルであることもわかった。

イオンクロマトグラフィー法による網羅的な陰イオン分析も行った結果,ヨモギ(図6A),アサコ(同B),およびヤマグワ(同C)において Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} などのイオンが検出されたが,これら以外にも帰属できない

様々な陰イオン類も検出された(図6A~C)。

これらの植物における K^+ イオン濃度についても併せて測定したところ,各植物について数値にばらつきはあるものの,高濃度の K^+ イオンが検出できた(表8)。

3.2.4 蚕の糞中の NO_3^- 濃度

いわゆるカイコガの幼虫の食草となるクワの葉には NO_3^- が含まれていないことがわかったので,「培養法」において主たる硝酸イオンの供給源と考えられる蚕の糞(カイコガ幼虫の糞)における NO_3^- イオンレベルも併せて測定し

表 8 培養法において添加される植物素材中の K⁺および NO₃⁻イオン含量

試料		NO ₃ ⁻ [#]	NO ₂ ⁻ [#]	K ⁺	n
植物 ¹⁾	部位	mg/L	mg/L	mg/L	
ヨモギ	葉	318	N.D.	2,830 ± 170*	3
アカソ	葉	541	N.D.	2,100 ± 82	3
ヤマグワ	葉	0.4	N.D.	1,500 ± 82	3
イタドリ ²⁾	葉	15.1	N.D.	1,430 ± 94	3
蚕糞 A ³⁾	—	0.8	73.8	520 ± 20	6
蚕糞 B ⁴⁾	—	382	N.D.	793 ± 12*	6

K⁺データは平均値 ± 標準偏差で表記した。

[#] イオンクロマトグラフィー法により測定した。

* P < 0.05, イタドリの葉を基準に有意差検定を行い 5% 未満の危険率で有意差がある。

¹⁾ ヨモギ, ヤマグワは埼玉県秩父郡長瀨町でアカソ, イタドリは埼玉県秩父郡皆野町の山中で採取した。

²⁾ イタドリを基準としてヨモギ, アカソ, ヤマグワのそれぞれのイオン濃度を比較した。

³⁾ 蚕の糞は, 秩父市内養蚕農家から譲り受けたものである。

⁴⁾ 土と蚕の糞 (1:1) に混ぜたものにヨモギを加え, 4 か月間発酵させた土を使用 (2020 年 2 月より開始)。

n : number of replicate experiments, N.D. : not detected.

た。結果を表 8 下段に示した。

「培養法」実験に用いた蚕の糞は, 秩父市内の養蚕業者から譲渡されたものであり, これについて測定したところ NO₃⁻は検出されず, 代わりに NO₂⁻が 73.1 mg/L 含まれていた。この蚕の糞をヨモギとともに土に混ぜて 4 か月培養する頃には, NO₂⁻は検出限界以下となり NO₃⁻が約 300 mg/L 含まれていた (表 8 と図 6D)。

イオンクロマトグラフィー法による陰イオン解析を行った結果, 培養 4 か月後のクロマトグラフのパターンは, 江戸時代の培養土や寺の床下土と同じ陰イオン組成となっており, NO₃⁻がさらに蓄積することにより硝石作りが可能な土になると考えられた (図 5 と図 6E)。

イオンメーターによる K⁺分析では, 培養 4 か月を経過するとわずかに増加する傾向にあるが, この値には有意差は認められなかった。

なお, 蚕の糞は, 新鮮なものであっても, 醸成途中のものであっても, 牛糞堆肥と異なり尿尿による刺激臭は一切なく, 室内での土作りに適していることが明らかになった。

4. 考 察

中国から火薬が西洋に伝搬する過程で, イスラム諸国では 13 世紀の終わり頃から, 欧州では 15 世紀中ごろから硝石の製造が始まったとされる⁸⁾。中世初期における欧州での硝石製造は, わが国の「古土法」と同じ手法であり, 家畜小屋, 牛舎, 地下室, 家屋の壁, あるいは洞窟等の土か

ら生じる白い霜 (= 結晶) を原料として硝石生産を行っていた。一方で, 「硝石丘法」も, 「古土法」の応用と併行して早い段階から開発が進んでおり, 中世後半には, 硝石を短時間で生産できる手段として, これが主流を占めるようになった。英仏戦争や英蘭戦争, 欧州全土を巻き込んだナポレオン戦争等, 大砲を伴った戦いが絶え間なく続く時代背景において硝石需要の急増が「硝石丘法」の開発に拍車をかけたと思像できる。実際に, フランスでは公社を設立し「硝石丘法」を工業化し大量生産を行っていた⁸⁾。わが国では, 鎖国下における天下太平の世が長く続いたため, 「戦としての火薬原料」の役目は影を潜めたことから「古土法」でも十分に需要に応えられたと考えることができる。また, わが国の場合, 地形を生かした「山城」が多く, 「大砲」による戦闘には不向きな地理的条件があり, もっぱら「鉄砲」, 「刀」, 「弓」, 「槍」による戦法であったことから火薬需要は欧州ほど高くはなかった。事実, 鉄砲伝来後のわが国は, 大砲よりも世界有数の「鉄砲」保有国であった²⁵⁾。

欧州における「古土法」では, 2~3 年の周期で住民家屋のブロックやモルタル壁を「強制的に倒壊」させ, 硝石原料を調達していた。実際に, 国の許可を得て民家を取り壊す係官がいた⁷⁾。これに対してわが国の場合, 一般的な家屋でも「高床式」で雨ざらしでない風通しの良い床下をもつ家屋構造であったため, 「古土法」であっても非破壊的に硝石原料を調達できた。

わが国では, 火薬や硝石製造が明文化され, その存在が明らかになったのは, 戦国時代の 16 世紀中頃であるとされ, さらに半世紀遅れた 16 世紀末から硝石製造が広まった。一説によれば, 刀の文化と戦闘法 (一騎討ち) を美德とする風習が鉄砲とその火薬の伝搬を遅れさせたと考えられており²⁾。その後, 戦乱と下克上の世において, 戦闘形態に禁じ手がなくなる安土・桃山頃にその需要が一気に高まった。

わが国でも硝石需要の高まりに応じて 3 種の方法が採用されたが, 最も定着したのが「古土法」であり, もう 1 つが五箇山・白川郷でのみ実施された「培養法」であった。

幕末に薩摩藩が導入したとされる欧州の「硝石丘法」は, 土壤中の微生物による反応をフルに活用した手法であり, 硝酸イオン生成にかかる時間を短縮するのに成功した合理的な手法であるといえる。欧州各国では, 尿尿や食糧残渣 (あるいは動物遺体) を, 汚水ごと野積みして丘状とし, 好气的条件下にアンモニア態窒素を酸化して硝酸イオン生成を飛躍的に高めるための工夫が施されてある。この手法において硝石製造が可能になるまで, 早いものでは 1 年以内

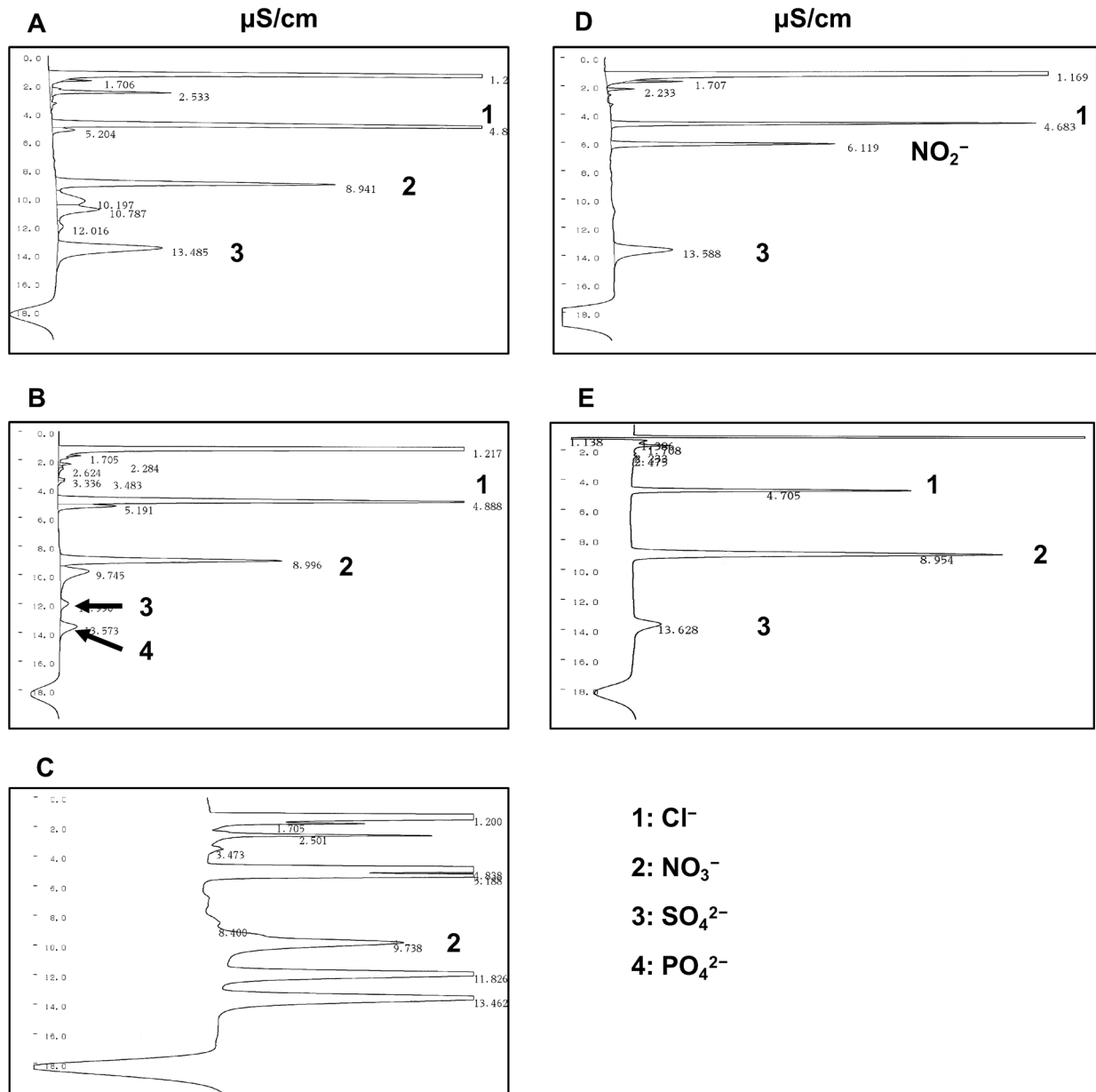


図6 ヨモギ (A), アカソ (B), ヤマグワ (C), 蚕の糞 (D), および蚕の糞を土と混合し培養した土 (4か月後) (E) に含まれる陰イオン類. それぞれの試料をイオンクロマトグラフィー法に付してイオン分析を行った.

であり、「古土法」によるそれが20年サイクルであるのと比較しても時短ができた画期的な手法といえる。本研究において、「硝石丘法 (牛糞堆肥)」における1年にも満たない土であっても NO_3^- レベルは、寺の床下で20年以上を経過した土と同程度であり、短期間に NO_3^- を生成できる手法であることを証明できた。この方法はしかし、悪臭、環境汚染、感染症などの危険性を常に孕んでいたことは容易に想像できる。実際に、検証実験を通して「硝石丘法」の代用とした「牛糞堆肥作り」の初期の微生物分解過程では、強烈なアンモニア臭があった。西洋の古文書にも、村落外に特殊な敷地と家屋を設けてでしか硝石製造ができな

かったとある³⁾。ただし、完全に微生物分解が終わった土はほぼ無臭であり、ここには硝酸イオンが含まれ、硝石製造が可能となる。わが国でも幕末の動乱期に薩摩藩で硝石丘法が導入されるが、辛辣な批判を記した古い資料にあるように、この手法は定着しなかった¹⁴⁾。これは、腐れた廃棄物や汚物を不浄のものと捉え忌避する習慣と、一方では江戸時代において人や家畜尿尿は極めて貴重な肥料として売買されていた²³⁾ ことも影響した可能性が考えられた。

本研究における3種の硝石製造の実験的検証から、もっとも硝石製造に適した方法は「培養法」であると結論した。はじめに、 KNO_3 精製に適する土壌までにかかる時間は、

「培養法」では4~5年なのに対して、「硝石丘法」では1~3年であることから、「硝石丘法」の方が優位であると考えられた。しかし、「培養法」では囲炉裏を囲むように培養穴を1~2年間隔で複数作ることにより、4~5年後には各穴から硝石作りに適した土を毎年生産できるよう工夫され、時間短縮に関する問題点を解決している。さらに、「培養法」では養蚕家屋から出る蚕の糞をアンモニア態窒素源として常時量産できるほか、冬場であっても半地下式構造と囲炉裏の熱が微生物反応の温度管理を可能とし、しかも「屋内で実施可能」なことから、常に土の状態を把握し硝石作りができる。さらには、蚕の糞の微生物分解が進んでも「無臭」であったこともこの方法の優位性を高めている。

実際の硝石 KNO_3 精製検証実験では、「硝石丘法（牛糞堆肥）」において硝石の粗結晶析出が極めて困難で、析出させた結晶もアモルファスであり、純度を高めるためには繰り返しの再結晶が必須であった。「培養法」においてもアモルファスの KNO_3 が析出するが、牛糞堆肥から得た結晶よりも針状晶が多く析出し、再結晶の回数を減らせる面からも「培養法」の方が優れていると判断できた。なお、加賀藩の塩硝製造では、得られた結晶（粗結晶）について繰り返しの結晶化し、「上の塩硝（＝純度の高い硝石）」とすることが書かれてあり¹⁴⁾、かつ、西洋の「硝石丘法」でも再結晶と析出結晶の質の分析が重要であることが記されている⁷⁾。

興味深い事実として、「培養法」では蚕の糞以外にもヨモギ、アカソなどの植物を蚕の糞とともに入れるが、これは、土中の硝酸イオン濃度を高めるためであることが、植物抽出物中の NO_3^- 分析の結果から明らかにすることができた。実際に、蚕の糞とヨモギとを混合して放置した土には、蚕の糞のみで行ったよりも NO_3^- 濃度が高い傾向を示したこともこれを支持する。

先の研究⁵⁾によれば、本研究結果とは異なり、ヨモギには NO_3^- が含まれていないことを示す結果が報告されるとともに、「培養法」においてヨモギは NO_3^- 濃度を高める以外の目的で土に入れられている可能性について言及している（ただし、具体的な内容については論じられていない）。なぜこのような差異が生じたかについては明らかではないが、ヨモギは、高濃度の NO_3^- を含む植物であることを報告した文献²⁶⁾があり、我々のイオン分析の結果もこれを支持する。このことから、ヨモギやアカソは、培養土において NO_3^- 濃度を高めることを目的に経験的に培養土に加えられたものと結論している。なお、「培養法」における「尿の使用」について、屋内生産であるがゆえに「使用はなかつ

た」とする説も出されている⁵⁾。しかし、馬路の報告^{27,28)}によれば、江戸時代の「培養土（実際に本研究でも使用）」に含まれるイオン類（ナトリウム、カリウム、塩素イオン）の分析の結果、ヒトの尿由来のナトリウムイオンが検出され、人尿利用があったと結論している。筆者らも五箇山で硝石を研究するグループからの聞き取りにおいて「人尿使用」の証言が得られており、さらには、「培養法」を行っていた羽馬家では、住宅から1~2kmほど離れた場所で、土と尿を混合した場所を設け、尿臭（アンモニア臭）がなくなってから床下に運び込んでいたとされる²⁹⁾。

蚕の糞のイオン分析の結果、土に投入する前の糞中からは NO_2^- が検出された。さらに、蚕の糞を培養してから4か月を経過した土では、 NO_3^- のみ検出された。一般に、 NO_2^- は動物に対し毒性を示すことから、カイコガの幼虫がこれを直接排泄したのではなく、糞を保管する際に亜硝酸細菌が作用して生成したものである。なお、「培養法」で用いる蚕の糞に含まれるアンモニア態窒素は、カイコガの幼虫の腸内にあるウレアーゼが尿素を分解して生成するが、腸内に存在するウレアーゼの一部は、食草となるクワの葉に由来することが報告されている³⁰⁾。さらに、カイコガが排泄する糞中には NO_3^- の還元（脱窒）を抑制する物質が含まれていることも知られている³¹⁾。したがって、カイコガの糞やクワの葉に含まれるこれらの物質が培養土中への硝酸イオン蓄積を高めていると考えられた。

カイコガの幼虫の糞等を微生物によって分解させ、硝酸イオンを早期に蓄積させる手法は、人や家畜の尿尿を用いた「硝石丘法」において原料の差こそあれ原理には差はない。欧州では「硝石丘法」は15世紀より以前からあったのは事実であり⁸⁾、もしわが国がこの手法をすでに導入していたと仮説をたてるなら、「培養法」は「硝石丘法」の応用であると捉えて差し支えないと考える。しかし、わが国における「硝石丘法」の初見は幕末（19世紀）であり、「培養法」と「古土法」の開始となる16世紀とは時間的な開きが極めて大きい。南坊¹⁵⁾の説によれば、豊臣秀吉による文禄・慶長の役（1592~1593年）の際、朝鮮半島からの捕虜を加賀藩の前田利家が引き受け、五箇山への抑留の際に彼らによってその技術が伝わった—あるいは、培養法開発の始祖となった可能性を提唱している。もし、朝鮮半島で行われていた硝石製造が蚕の糞を用いる「培養法」であり、これが五箇山において導入されたとするなら、朝鮮半島における資料の精査が必要となる。しかし南坊氏は、この論文¹⁵⁾以降、「培養法」における朝鮮半島伝承説を裏付ける論拠を示した報告がなされることはなかった。した

がって、「培養法」の発祥を朝鮮半島に求めるのは、現在のところ仮説の域をでていないことを示唆する。

現時点において著者らは、五箇山・白川郷で実施されていた「培養法」は、この地方において「独自に開発された」品質の良い「塩硝」を作るための手法であったと捉えている。すなわち、この地方では「鼠土（ねずみつち＝床下土）」が畑地の肥料に使えることや、床下に蓄えておいた蚕の糞を含む土は、時間経過とともに多くの硝石が製造できるなどの自然観察を通して「培養法」の着想に至ったのではとの推論に至っている。今後、朝鮮史を中心とした検証も含めて「培養法」の原点に迫ってみたい。

「古土法」は、古典的な方法ながら、土の水抽出物を木灰とで泥煮する簡単な方法で硝石が得られることから各藩に伝わり広く実施された。実際に、寛永年間（17世紀はじめ）には、全国の硝石の産地や質を記した資料が存在する³²⁾。

前報⁴⁾および本研究において、20年以上を経過した土からは、純度の高いKNO₃の結晶を容易に得ることができた。「古土法」は、操作が簡便ではあるが古文書の指摘があるように、床下土の経年数が極めて重要で、硝石作りに適するまで15～20年の歳月が要求される。「古土法」において適した土とするためには、その当時において一世代（40～50年）の約半分を使った時間経過が必要であったことや、家の間取り、季節や気候、温度・湿度などを考慮すると床下土のNO₃⁻濃度には、大きなばらつきが生じていたと考えられる。どれだけのばらつきがあって、どの程度硝石作りに影響したかの実証を試みたいが、古民家や古土にふさわしい床下土が、現代にあっては採取できないこともあり、この証明は不可能に近い。さらに、土中のK⁺イオンは、「培養法」や「硝石丘法」とは異なり、ほとんど検出できないことから、KNO₃精製には大量の木灰が必要となる。転じて、「硝石丘法」や「培養法」では、土中のK⁺イオンが多く含まれているので、泥煮の際に要求される貴重な木灰量は少なくて良い。

欧州各国の「硝石丘法」において共通しているのが、硝

化バクテリアを活性化アルカリ（石灰）に加えて肥沃な黒土（chernozem：腐植層）などがバランスよく配合されている点であった。実際に、汚泥中のアンモニア態窒素が硝酸態窒素にまで完全な硝化が起こるのはpHが6.45～8.95（中性から弱アルカリ）の範囲であり、その範囲外のpHではアンモニアの酸化が起こらない³³⁾。また牛糞堆肥の堆積期間中における硝酸態窒素の含量変化を比較した研究によれば、炭素率（C：N比）が高い堆肥の方が、脱窒が抑えられ硝酸態窒素が飛躍的に増加することが示されている³⁴⁾。

最後に、表9にはわが国で行われていた3種の硝石製造法について、本研究並びに史的検証結果から導かれた長所と欠点をまとめた。

これら3種の製造法は、時間的な違いはあるが、土中の微生物による窒素循環プロセスの一部が関連している。先にNarihiroら³⁵⁾は、土壌から環境保全に役立つ新たな菌を探索する一環で、加賀藩に伝わる「培養法」に着目し、この培養土中の窒素循環に関わる*Nitrosomonas*属、*Nitrososphaera*属、*Nitrobacter*属などの菌叢についてメタゲノム解析を行った。その結果、アンモニア態窒素の酸化に携わる新奇的な独立化学栄養細菌を見出すことに成功している。これらの菌は、土壌や水質の汚染を改善する環境保全に極めて重要な役割を果たすほか、地球外惑星のterraformingに役立つものとして期待されている。

われわれは、この文献をヒントにアンモニア酸化に携わるこれらの土壌菌の分布が「古土法」、「培養法」および「硝石丘法」において相違があるか、またこれらの菌の分布が硝酸生成にどのような影響を及ぼすかについても検討している。

5. 結 論

わが国における代表的な硝石製造法である「古土法」、「培養法」、および「硝石丘法」についてイオン分析、実際の硝石づくりを通して検証を行った。手法、収量および生

表9 わが国で用いられた3種の硝石製造法における長所と短所

硝石製造法	長所	短所	実施藩
古土法	操作簡便・安定した結晶化	長期間の土壌熟成・木灰の大量消費・量産不適	全国の藩
培養法	短期間のうちに土を醸成・臭気少・毎年生産可	繰り返し再結晶	加賀藩五箇山・飛騨國天領白川郷
硝石丘法	土壌醸成が短期間・大量生産可	繰り返し再結晶・環境汚染・屎尿臭・感染症など	薩摩藩

産までの期間や実験データをもとに検証した結果、加賀藩が秘密裏に生産していた五箇山の「培養法」は、極めて優れた手法であることが判明した。合掌造りの構造と養蚕が融合し、蚕の糞や山野草を材料として硝石作りを行ったことは、一般的な西洋の「硝石丘法」とは異なるわが国独自の方法であったと言える。この家屋内で実施が可能な硝石作りが全国に普及しなかったのは、五箇山の地理的条件や流刑地（主に政治犯）であったことが関係し、加賀藩がこれを巧みに利用して硝石作りを実施していたのは、政策の一環と捉えることができる。「古土法」は、欧州でも早くから実施されていたが、西洋家屋の特徴から家畜小屋、地下室、倉庫の壁や土間を直接破壊して実施していたのに対して、わが国では民家の床下土を基本としたことで、非破壊的に硝石の原料を調達できた。しかも、製造手法が簡便であったことから全国に普及した。「硝石丘法」は、わが国では幕末に薩摩藩で取り入れられたが普及はしなかった。この背景には、循環型社会が構築されていた江戸と、尿処理が大きな社会問題であった欧州都市の生活文化の差異が硝石作りにも反映されていると考察できる。

このように、硝石製造は、土中の硝酸イオンをアルカリ処理して硝酸カリウムを得る単純な化学反応ながら、その実態は、自然科学系学問の全分野を網羅するメカニズムやプロセスを持ち、これが政治的あるいは軍事的背景において様々に改良されつつ300年以上もその技術が受け継がれてきた。このような総合学問的側面を持つ硝石製造は、わが国の史学と科学技術、および理化学研究分野における歴史科学技術遺産になると考える。

謝 辞

「培養法」による貴重な培養土を提供していただいた富山市在住の高田厚史氏、五箇山の羽馬家とも対応していただいた五箇山塩硝研究会長の瀬雅和氏、堆肥の試料提供いただいた秩父市の増田牧場主の増田正氏に衷心より御礼申し上げます。

利益相反

開示すべき利益相反はない。

参考文献

- 1) 板垣英治. 加賀藩の火薬. 塩硝及び硫黄の生産. 日本海域研究. 2002; 33: 111-2
- 2) 奥村正二. 火縄銃から黒船まで—江戸時代技術史—. 岩波書店, 1970. p. 33: p. 45

- 3) Barnum DW. Some History of Nitrates. *J. Chem. Edu.* 2003; 80 (12): 1393-6
- 4) 野澤直美, 高木翔太, 小沼(中村)実香, 村橋 毅, 他. 硝石づくり「古土法」の史学調査と実験的検証について. 薬史学雑誌. 2019; 54 (2): 94-103
- 5) 板垣英治. 硝石の舎密学と技術史. 金沢大学文化財研究. 2006. p. 19-47; p. 50; p. 53
- 6) 高田厚史. 五箇山塩硝の培養法の再現について. 資料, 2019
- 7) LeConte J. Instructions for the Manufacture of Saltpetre: Library of Congress Subject Headings, 21st edition, 1862. p. 6-9
- 8) Ponting C. 伊藤綺訳. 世界を変えた火薬の歴史. 原書房, 2013. p. 111-42
- 9) 佐藤信淵. 硝石製造弁, 1854. (復刻版). 江戸科学古典叢書 12. 恒和出版, 1978. p. 111; p. 159
- 10) 平村郷土資料館刊「塩硝と火薬全国文庫目録」編集者. 富山写真語 万華鏡. 80号, 2009
- 11) 高田善太郎. 五箇山の合掌づくり. 自刊発行, 2008. p. 11-4
- 12) 川越重昌. 火薬年表. 日本史分類年表. 東京書籍, 1984. p. 210
- 13) 津田良樹, 平井 聖. 日光社参史料からみた江戸時代の民家の主屋規模と平面形式. 日本建築学会計画系論文報告集. 1990; 第413号: p. 177
- 14) 板垣英治. 五箇山の塩硝. 大学教育開放センター紀要. 1998. p. 35, p. 38-9
- 15) 南坊平造. 越中五箇村に煙硝を訪ねて. 銃砲史研究. 1969; 第7号: p. 13-9
- 16) 加藤 朗. 軍事・社会・政治への革命的影響に関する人造硝石の史的研究. 科学研究費助成事業研究成果報告書. 2015. p. 2-4
- 17) Jetten MS, Strous M, van de Pas-Schoonen KT, Schalk J, van Dongen UG, van de Graaf AA, et al. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol Rev.* 1998; 22: 421-37
- 18) Strous M, Pelletier E, Mangenot S, Rattei T, Lehner A, Taylor MW, et al. Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome. *Nature.* 2006; 440: 790-4
- 19) 金田一智規, 伊藤 司, 岡部 聡, 渡辺義公. 16S rDNA 解析によるアンモニア酸化細菌の多様性評価. 環境工学研究論文集. 2003; 40: p. 71-9
- 20) 伊藤圭介. 萬寶叢書硝石篇, 1863. (復刻版). 江戸科学古典叢書 12. 恒和出版, 1978. p. 309-10
- 21) 平野元亮. 硝石精煉法, 1863. (復刻版). 江戸科学古典叢書 12. 恒和出版, 1978. p. 15
- 22) 大矢真一. 解説. 江戸科学古典叢書 12. 恒和出版, 1978. p. 13
- 23) 石川英輔. 大江戸リサイクル事情. 講談社文庫, 1997. p. 12; p. 154-76
- 24) 山本健磨. 越中五箇山の塩硝. 化学と工業. 1956; 21 (70): 924-7
- 25) Perrin N. 川勝平太訳. 鉄砲を捨てた日本人. 中公文庫, 1991. p. 199
- 26) 森 敦, 水谷正一, 中村真人. ヨモギの無機体窒素吸収に伴う同位体分別. 農業土木学会論文集. 2006; 242 (4): 107-14

- 27) 馬路泰蔵. 白川郷における江戸時代の硝石生産技術に関する研究 1. 化学史研究. 2005 ; 32 (2) : 1-10
- 28) 馬路泰蔵. 白川郷における江戸時代の硝石生産技術に関する研究 3. 化学史研究. 2006 ; 33 (1) : 1-13
- 29) 粕谷利一. 藩政時代の硝石の収量とその科学的分析. 銃砲史研究. 1992 ; 234 : 13-41
- 30) 平山 力. 昆虫の特異な窒素再利用システム. 化学と生物. 2003 ; 41 (3) : 164-70
- 31) Omura H. The inhibition of nitrate reduction with silkworm tissue. *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*. 1957 ; 21 (2) : 126-31
- 32) 松江重頼. 毛吹草, 1672. 竹内若 校訂, 岩波文庫, 1943. p. 172-84
- 33) Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.* 2003 ; 37 (6) : 1371-7
- 34) 小野 忠, 矢野輝人. 土壌消毒が土壌微生物相と野菜の生育に及ぼす影響. 大分県農業技術センター研究報告. 1993 ; 23 : 89-114
- 35) Narihiro T, Tamaki H, Akiba A, Takasaki K, Nakano K, Kamagata Y, et al. Microbial community structure of relict niter-beds previously used for saltpeter production. *PLoS One*. 2014. 9 (8) : e104752. doi : 10.1371/journal.pone.0104752

要 旨

目的：硝石（硝酸カリウム KNO_3 ）は、戦国時代から江戸末期のわが国において黒色火薬の原料として欠くことのできない物質であった。わが国における硝石製造には「古土法」、「培養法」および「硝石丘法」と呼ばれる3種の方法があった。

方法：本研究では、これらの3種の硝石製造方法について史的調査、土壌中のイオン分析、および硝石精製の再現実験を行い比較検討を行った。

結果：「古土法」は、経年した床下土から硝石を製造する全国で行われた方法なのに対して、「培養法」は、加賀藩領の五箇山や天領の白川郷に限られた地域においてのみ実施された手法であった。「培養法」は「硝石丘法」と類似するが、「硝石丘法」では人畜尿尿を屋外で積み上げ1~3年を経過させた土を使うのに対して、「培養法」では蚕の糞や山野草を養蚕家屋の床下に穴を掘り、約4~5年をかけて醸成した土から硝石を製した。実際に、これら3種の手法を再現して硝石製造を行った。いずれの手法においても硝石の結晶を析出させることができたが、「培養法」と「牛糞堆肥（硝石丘法の代用）」で析出する結晶は不定形であり、特に「牛糞堆肥」では繰り返しの再結晶が必要であった。「培養法」で得られる硝石の結晶量は、「古土法」の3倍だった。3種の硝石製造法における土中の硝酸イオン（ NO_3^- ）濃度をイオンクロマトグラフィー法で測定した結果、「培養法」の土に含まれる NO_3^- は、「古土法」よりも高く、また堆積期間が1年以内の「牛糞堆肥」であっても20年以上経過した「古土法」による土と同程度の NO_3^- が検出できた。「培養法」および「硝石丘法」では、アンモニア体窒素を豊富に含む蚕や人畜の排泄物を利用することにより、土中の NO_3^- 濃度を高める生物学的手法であることがわかった。

結論：総じて3種の硝石製造法のなかでも「培養法」が、硝石製造の質や量の面で優れていることが判明した。本稿では、わが国の硝石製造法について、欧州の硝石製造法とも併せて論考する。

キーワード：硝酸カリウム, 古土法, 培養法, 硝石丘法, 硝酸イオン