

戦国・江戸時代に学ぶ「古土法」による硝石作り

硝石製造法の歴史的意義について考える

柿沼 孝司 野澤 直美
埼玉県立熊谷西高等学校 日本薬科大学

【要約】床下土と木灰による硝石作りを古土法という。床下土から硝酸カルシウム、木灰から炭酸カリウムを抽出し、混合して硝酸カリウムを得る方法である。古刹、養蚕農家、生徒宅の床下土を採取し、抽出、濃縮、冷却を行い硝石の結晶を得た。採取場所による硝酸イオン濃度の比較、土の深さによる硝酸イオン濃度分布の結果を得た。また硝石作りに必要な床下土量と木灰量を試算した。古土法は簡便な製法であるため、江戸初期には急速に全国の藩へ普及した。

【キーワード】硝石 塩硝 硝酸カリウム 床下土 古土法 江戸時代

1 はじめに

戦国・江戸時代に行われていた「古土法」による硝石作りを化学として捉え、科学技術としての歴史的意義を考える。本校は埼玉県北部に位置し、江戸時代、武蔵国忍藩に属していた地であった。この忍藩秩父領は硝石作りが盛んであり、その事実は地元において忘れ去られている。硝石が豊富であったためか昔から秩父地方には祭が多い。

2 硝石の歴史的経緯

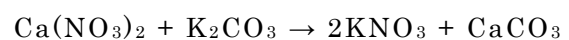
硝石は硝酸カリウム KNO_3 のことで、黒色火薬の主原料である。一般に「塩硝」、「煙硝」、「焰硝」ともいう。火薬が日本に初めて登場したのは、1274年の元寇（文永）の役である。絵巻『蒙古襲来絵詞』に描かれている。1543年の鉄砲伝来とともに「妙薬」として伝わった。戦国時代に鉄砲が大きな戦果を挙げ、硝石の需要は高まった。高価な火薬の主原料である硝石は、日本では産出できないため輸入に頼るしかなかった。やがて16世紀の終わり頃には、硝石の製法が確立し、各藩が輸入ではなく自給を目指した。江戸時代の寛永版『毛吹草』に硝石の産地が多く記載されている。加賀藩の五箇山、天領の白川、奥州の南部藩、米沢藩、庄内藩、忍藩の秩父、徳島藩、岡山藩、松山藩などで盛んとなった。多くは床下土による「古土法」であり、加賀藩の五箇山や天領の白川では「培養法」（干し草と蚕の糞から作る方法）が秘密裡に確立していた。江戸時代は戦がなくなったため、硝石づくりは廃れていった。1853年黒船来

航により江戸湾防備の必要性から、硝石需要が著しく増加した。「古土法」も再び盛んとなった。幕末には、欧州で行われていた「硝石丘法」（土に草・人糞・馬糞・尿を混ぜ込み作る方法）が薩摩藩で取り入れられた。幕末には渋沢栄一も一橋家の財政確立のため、一橋家の飛地である備中（現、岡山県）での硝石製造を提言している。しかし、明治時代にはチリ硝石（ NaNO_3 ）が輸入されるようになり硝石作りは衰退した。19世紀末にはニトロ化合物などの強力な爆薬が登場した。

幕末期に出た『万宝叢書硝石篇』（伊藤圭介）は、硝石について「離合家にてはこれを硝酸加里と称す。すなわちこの合成の物、硝石は加里と硝酸と離合の理によって相合し、飽和して成るものなるが故に、この名を命ずるや実に的当せり。」とある（ここで離合術は化学のことであり、離合の理は化学変化を表している）。戦国時代から経験的に洗練されてきた「古土法」による硝石作りが、幕末では成分も明らかになり、硝石は我が国の「舎密」いわゆる「化学」の中心的物質であった。

3 硝石製造法：古土法

硝石の製造には、土中から硝酸カルシウム、木灰から炭酸カリウムを採取する必要があり、これらを抽出、濃縮、冷却して硝酸カリウムを得る方法を「古土法」という。



床下土 木灰 硝石

有機物が土壌中の微生物によって分解され NH_4^+ となり、亜硝酸細菌によって酸化さ

れ NO_2^- に変化する。さらに硝酸細菌によって酸化され NO_3^- に変化する。この一連の過程を「硝化」といい、これが土中のカルシウムと化合する。硝酸カルシウムは水に溶けやすいため、屋外にあれば雨に溶けて流れてしまう。また、近くに樹木があれば養分として吸上げられてしまう。この採取について、『硝石製煉法』に「…近辺に木立すくなく、田畑も近からずして、乾かず湿らず、土黒くして、砂のたえて交らぬ地に建てたる家の、床の下にて、外より雨水の流れ入ることなき所を見立つべし。…家を建ててより二十年にもいたるときには、かならず硝石を生ずるなり。」の記述がある。

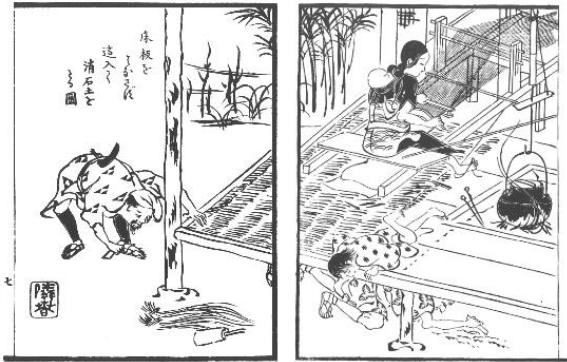


図1 江戸時代における床下土の採取
平野元亮『硝石製煉法』文久三年

4 目的と実践方法

理数科、自然科学部の計44名を対象とし、4日間にわたり、6回のテーマによる「古土法」の講義と実習による硝石作りを実施した。硝石作りを中心に、硝化バクテリアと硝石製造の原理、硝石の歴史とその歴史的背景、実験技術の習得、 NO_3^- 濃度の定量と古文書との整合性、江戸時代の庶民生活への影響など様々な視点による議論を目的とした。

表1 日程と内容

日程	内容
第1回	実習:床下土・木灰の採取
第2回	実習:床下土・木灰の抽出・濃縮 土による硝酸イオン濃度測定と比較
第3回	講義:硝石の歴史的背景と製造方法
第4回	実習:硝石の結晶析出実験 深さ方向の硝酸イオン濃度の比較
第5回	実習:硝石の定性実験、定量化
第6回	SGD:日本で古土法が普及した理由

5 実践報告

【第1回 11月21日(土)】

準備1:床下土・木灰の採取

床下土から NO_3^- を得るが、硝酸塩は水に溶けるため、築20年以上の建物の下から採取した。床下土は、古刹(常楽寺:寄居町)、養蚕農家(長瀬町)、生徒宅(秩父市)から採取した。また、木灰は薪ストーブから出たウメやクヌギの灰を用いた。

【試料】

A 古刹(常楽寺:寄居町)

B 養蚕農家のビニールハウス(長瀬町)

C 生徒宅(秩父市)

①床下土を採取する(表層の床下土4kg)。

②Aについてのみ表層・深さ5cm・深さ10cmにて200gずつ採取する。

A 古刹(常楽寺)は鎌倉時代末期1330年頃に日尊師が開基した。真言宗智山派の仏寺である。本堂は1753年に再建され、床下は小動物が侵入できる状況にある。B 養蚕農家ではビニールハウス内で養蚕をしている。室素源となる蚕糞がビニールハウス内の床下土に落ちていた状況にある。C 生徒宅は築20年、床下の近くに植物はない。



図2 常楽寺にて床下土の採取

【第2回 12月12日(土)】

準備2:床下土・木灰の抽出・濃縮

①床下土4kgと水3Lを入れ、よく混ぜる。

木灰700gと水3Lを入れ、よく混ぜる。

②布袋でろ過し、ろ液を捕集する。

③布袋の土、灰をバケツに戻し、さらに水1Lを加え、2回目のろ液を得る。土、灰ごとに1回目、2回目のろ液を合わせる。

④これを体積が十分の一程度になるまで加熱濃縮を行う。



図3 床下土を抽出、濃縮する様子

実験 1：床下土による硝酸イオン濃度測定

古刹、養蚕農家、生徒宅の床下土（表層）に含まれる NO_3^- 濃度について比較した。

床下土（表層）10.0g を測定し、蒸留水 100mL によく混ぜ、5 分間放置した。そのろ液 1.0mL を取り、 NO_3^- イオンメーター（LAQUAtwin NO_3^- -11, HORIBA）で濃度を測定した。



図 4 測定の様子

表 2 硝酸イオン濃度測定結果

床下土	常楽寺	蚕農家	生徒宅
1 回/ppm	1200	1200	390
2 回/ppm	1300	1300	390
平均値/ppm	1250	1250	390

民家の床下土を用いる「古土法」は一度床下土を採取すると、 NO_3^- 濃度が回復するのに 20 年以上かかる。加賀藩の五箇山や天領の白川郷では蚕の糞と干し草などを用いた「培養法」による硝石作りが行われていた。「培養法」では 5 年で再び採取することができた。「培養法」を記述した越中の山田森重『火硝製造論』には「…また夏のころ蚕の糞など入れておくもよろし。かくのごとくして、三年目の暮にはすでに硝を得べし。」とある。蚕糞が効果的であったことがわかる。

養蚕農家のビニールハウス内の床下土の NO_3^- 濃度は、約 270 年自然放置の古刹の床下土の NO_3^- 濃度と同等であり、蚕糞の効果があがえる。生徒宅の床下土の NO_3^- 濃度に対して約 3.2 倍と高い濃度であった。

【第 3 回 12 月 17 日（木）】

講義：硝石作りの歴史的意義

中国の秦の時代の不老不死の薬づくりから火薬の発明、硝石作りの歴史的経緯とその衰退、「古土法」と「培養法」の比較、忍藩秩父地方の硝石作りの検証を交えた講義を行った。



図 5 講義の様子

（日本薬科大 野澤教授）

【第 4 回 12 月 23 日（水）】

実験 2：硝石の結晶析出

床下土から抽出、濃縮した水溶液と木灰から抽出、濃縮した水溶液を混合し冷却して、硝石の針状結晶を析出させた。生じた不純物（主に炭酸カルシウム）はきめ細かいため、吸引ろ過で取り除いた。

- ①床下土の抽出水、木灰の抽出水を、それぞれ 50mL ずつはかりとる。
- ②よく混合し、加熱して 3 分間沸騰させる。
- ③アスピレーターを用いて吸引ろ過を行う。
- ④吸引ろ過したろ液をさらにろ過する。このとき、ろ液は透明な醤油色になる。
- ⑤これを煮詰め、冷却し、結晶を析出させる。



図 6 実験の様子と析出した硝石

実験 3：深さによる硝酸イオン濃度分布

佐藤信淵『硝石製造弁』に次の記述がある。「…土を二、三寸ほどずつこそげ取る。…土も四、五寸下には無きものなり。とかく土は薄く、四、五寸下は取らぬがよきなり。」とあり、これは深さによる NO_3^- 濃度の変化を示していると考えられる。古刹で採取した床下土（表層、深さ 5cm、10cm）の NO_3^- 濃度を比較した。また木灰に含まれる K^+ 濃度についても測定した。

【深さ方向における NO_3^- 濃度の比較】

理科、自然科学部の生徒計 44 名を 4 名ずつ 1～11 班に分け、古刹の床下土の NO_3^- 濃度と木灰に含まれる K^+ 濃度を測定した。

古刹の床下土について、表層、深さ 5cm、深さ 10cm における NO_3^- 濃度について比較した。

- ①床下土（表層、深さ 5cm、深さ 10cm）を 10g ずつ測り、純水 100mL を加え、ガラス棒で 5 分ほどよく攪拌する。
- ②ろ過した後、それぞれろ液を 1mL 取り、 NO_3^- イオンメーター（LAQUAtwin NO_3^- -11, HORIBA）に滴下し、濃度を測定する。

【木灰から採れる K⁺濃度】

- ①木灰 10g を測り、純水 100mL を加え、ガラス棒で 5 分ほどよく攪拌する。
- ②ろ過した後、5 倍に希釈する。
- ③ろ液を 1mL 取り、K⁺イオンメーター (LAQUAtwin K-11, HORIBA) に滴下し、濃度を測定する。

表 3 深さによる硝酸イオン濃度の比較

床下土 NO ₃ ⁻ 濃度/ppm						木灰 K ⁺ 濃度	
表層		5cm		10cm		/ppm	
1 班	1100	4 班	160	7 班	84	10 班	940
2 班	1200	5 班	120	8 班	130	11 班	760
3 班	1300	6 班	120	9 班	59		
平均	1200	平均	133	平均	91	平均	850

明らかに表層に NO₃⁻が多くあることがわかった。江戸時代の記述の通りであった。硝化細菌は好気性であることがわかる。

実験 4：硝石に必要な土と灰を見積もる

NO₃⁻濃度から硝石 1kg を得るのに必要な床下土 (表層) 量を計算する。測定結果 X ppm(mg/L)とすると NO₃⁻モル濃度は X/62 mmol/L から、ろ液 1mL に NO₃⁻ 19.4×10⁻³mmol となり、床下土 10g に NO₃⁻ 0.120 g となる。また、K⁺濃度から硝石 1kg を得るのに必要な木灰量を計算する。測定結果 Y ppm(mg/L)とすると、K⁺モル濃度は Y/39 mmol/L から、ろ液 1mL に K⁺ 21.8×10⁻³mmol となり、木灰 10g に K⁺ 0.425 g となる。よって、硝石 1kg を得るために、51 kg の床下土と 9.1 kg の木灰が必要とわかった。

【第 5・6 回 12 月 24 日 (木)】

実験 5：硝石の定性実験 (硝石の火薬の中の酸化剤としての作用を調べる)

【燃え広がり方を比較してみよう】

- A. 普通の紙に線香を押し当てる。
- B. 市販の硝酸カリウムを用いた水溶液を塗って、乾かした紙に線香を押し当てる。

- C. 析出させた硝石の水溶液を塗って、乾かした紙に線香を当てる。線香を押し当てたところ、B・C の塗ったところのみ燃え広がった。



図 7 燃え広がった痕

議論：なぜ日本で「古土法」が普及したのか

「古土法」の再現を通じた学びについて、SGD (スモールグループディスカッション) にて議論を深めた。生徒の意見をまとめた。

- ・効率の良い「培養法」は養蚕や発酵に適した床下 (囲炉裏を中心とした五箇山独特の家屋) という特殊な環境が必要であった。
- ・西欧の尿尿を利用した「硝石丘法」は、江戸時代に糞や尿は農業肥料として重要な資源であり、農業以外に使うというのは考えられなかったため、また、「穢れ」を嫌う日本では普及しなかった。
- ・「古土法」は効率が低いけれど、床下であれば日本全国どこでも生産が可能、条件を問わない方法だった。米を作りながらも生産でき、全国に急速に普及した。



図 8 ディスカッションと発表の様子

6 終わりに

硝石作りを化学的に捉えて実験し、その製法の歴史的意義を考え、様々な視点から議論した。高校生の柔軟な発想を活かし、「古土法」が全国に普及した要因を推定できた。また、物質の探究には歴史の知識も重要であることを認識させることができた。

さらに生徒達の感想から、自分達の体験を出発点として、生じた疑問や原理への興味、準備の大変さと面白さ、実験の達成感、新しい発見への可能性、再認識した地域とのつながり、これら全てが生徒を学びへ導く動機となり、探究活動の意義である。

最後に、ご助言をいただいた日本薬科大学高野文英教授に感謝申し上げます。

7 文献

野澤直美, 塩硝づくりの歴史的経緯と古土法による再現実験の検証, 薬史学雑誌 2019, 54(2), p. 77-82