

硝石の舎密学と技術史

板垣英治

金沢大学名誉教授

はじめに

硝石と人との関わりは古く、また広い地域に及ぶものであった。硝石の発見は紀元前と見られること、医薬品として広く使用され、さらに黒色火薬の原料であったことからその重要性は大きなものであった。その技術は中国から西方へ伝わり、アラビアを経て、ヨーロッパに至り、ここで大きく開花した。火薬と共に銃砲の発達があり、これがヨーロッパの国々の間での戦争に使用された時期、さらにアフリカから東南アジアへの植民地開拓時代、また北アメリカ、南アメリカへの進出も無関係ではなかった。まさに、硝石を手にするものは、火薬を手にするものであり、これは国を支配するものであったのである。中世、近世の世界史は銃砲なしには語れないものである。ところが何故か火薬は、硝石は歴史書には記載されていない。現代では原子核技術が世界を大きく動かしているのに対応するものである。

ところで、硝石はごく身近なところに存在する。それは床下の表土中である。古屋の壁土である。古来、その量は多くはないが、これが原料となり硝石—塩硝—を生産していた。特にわが国では鉄砲の伝来から、全国への拡散が非常に急激であったから、「塩硝の床下土より採取する方法」(古土法)も急激に広がり、江戸時代初期には全国の藩で一斉に行われていた。この事は硝石の名前が塩硝、焰硝、煙消などと多様であることの一因でもある。ところが徳川政権の安定化と権限強化により、江戸中期には塩硝、火薬の需要は下がり、塩硝の生産を取りやめる藩も現れた。江戸後期の外来船の来航により世は一変して海防強化に移り、塩硝の大需要期を迎えるが、これに対応出来た藩は限られていた。そして、幕末の各地での幕府軍と倒幕軍の戦い、および明治10年の九州での西南戦争では、不幸にも国内で大量の火薬が使用されたのであった。この様にわが国の歴史を概観しても、「歴史の流れと塩硝は無関係でない」ことを示している。

では、この塩硝と人はどの様に接していたのだろうか。この設問への解答は本草学の古典に見いだす事が出来る。特に中国の古典に見られる塩硝に関する記述からそれを読み取れる。幸い、わが国の本草学は中国本草学の翻訳、編纂であった。その代表的な著作が加賀藩前田綱紀に仕えた本草学者稻生若水による『庶物類纂』及び、小野蘭山による『重訂本草綱目啓蒙』であり、いずれも李時珍の『本草綱目』を基にしたものであり、中国とわが国での硝石の文化を東洋の舎密学として学ぶ事が出来る。その後、西欧書の舶載とその翻訳により、西洋の硝石の舎密学、硝石学を知ることが出来る。本稿はこれらの資料を基に、西欧の硝石と中国の硝石について概説した。さらに、日本の硝石については、その全体像と特に目立った存在であった加賀藩の五箇山硝石、南部藩の硝石および鹿児島藩の谷山硝石について相互を比較して記述した。また硝石は代表的な無機化学物質—硝酸カリウム—であることから、これが化学的どの様に扱われていたかを化学史の視点からも解説した。丁度、わが国に西欧書籍が流入しはじめた19世紀は、化学の世界でも大きな流れがあった時である。原子、分子の概念が出来上がり、物質の化学組成、化学構造が語られるようになってきた。化学物質を分子式で表記し、またその化学反応を反応式で描かれる様になった。この時期の変遷が硝石の分子式の記述の変遷にも見ることが出来る。幸い、本学医学部には金沢藩医学館に架蔵されていた19世紀のヨーロッパの化学書が、また石川県立図書館には加賀藩壮猷館および弾薬所に架蔵された火薬書が多数冊保存されている。これらの貴重な書籍から、硝石の化学の変遷を学ぶことが出来た。

五箇山での塩硝の生産と金沢での火薬生産については、先に「加賀藩の火薬、1. 五箇山の塩硝（1）、2. 黒色火薬の製造と備蓄（2）」に詳述した。従って本稿ではこれらは概略にとどめた。なお文献よりの引用文の下線は筆者により書き加えたものである。

I. 硝石の舎密学

1. 江戸時代の硝石の舎密学

硝石が黒色火薬の原料として重要な軍用品であった江戸時代に、硝石についてどのような事柄が知られていたかは、当時の硝石についての化学的知見を知る上で重要なことである。当時書かれた幾つかの硝石についての資料は「硝石の舎密学」を記している。次に当時の代表的なものである小野蘭山、宇田川榛齋、宇田川榕菴、伊藤圭介の著作、およびスロイスの講義録から、江戸後期から明治初期の硝石の舎密学について取り上げた。

『重訂本草綱目啓蒙』(3)

享和3年(1803)―文化3年(1806)に刊行された本草家小野蘭山の『重訂本草綱目啓蒙』の巻之七、石之五には「消石、焰消(通名)シロエンセウ、シラエンセウ」の項があり、「焰消ハ、多年古屋内地板下燥ケル地上ニ生ズ。新宅ニハ生ゼズ。色白クシテ霜バシラノ立タルガ如シ。」として、「味辛甘ヲ良トス。末トナシ、硫黄、杉炭ニ和シテ火薬トスルヲ、クロエンセウト云。」と記している(図1)。古くから硝石には多くの名前が付けられ、それらには混乱があったが、本書では「朴消トスル者ハ、芒消、馬牙消ノ總称」、「朴消ハ鹵地ニ生ジテ燃エズ。水火ノ別アリ。消石ハ火消、朴消ハ水消ナリ。」と記されて、火の中に入れて紫色の焰を上げるのが焰消、硝石であり、この焰を上げないものが芒消であるとして、両者を区別することを記述していることは注目される。

芒消は結晶水を含む硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)であり、硝石は硝酸カリウム(KNO_3)である。土壌から水で浸出・抽出すると両者は共に取り出され、蒸発・濃縮すると結晶を生じる。分離技術が十分でなかったから、粗製の混合物として得られたりしていた。また、場所によっては芒消そのものであった。紫の焰は硝石のカリウムの炎色反応によるものである。硝石の味と焰の色は古くから知られていたものであり、この検出法が硝石の抽出・精製の時に利用されている。

『遠西医方名物考』(4)

文政5年(1822)に出版された江戸時代の西洋医学書として著名な宇田川榛齋の『遠西医方名物考』の巻二十八には、硝石について次ぎの様に記載されている(図2)。

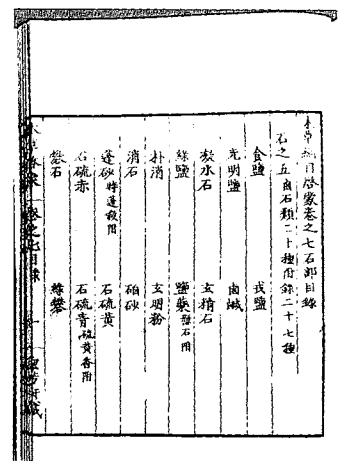


図1. 『重訂本草綱目啓蒙』巻之七、小野蘭山(3)

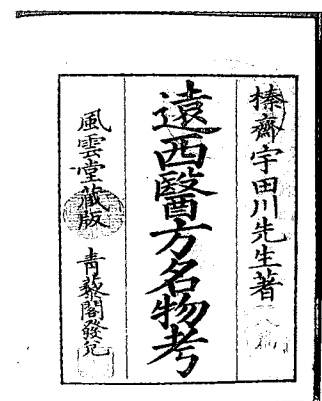


図2. 『遠西医方名物考』宇田川榛齋(4)

「消石 サルペートルシューレ ポットアス*」に「消石ハあるかり塩ト酸性気ト抱合混和シテ成ル一種ノ中和塩ナリ」「製煉術ニテ其質ヲ剖析スレバ其ニ物顯著ナリ。即チ是ヲ蒸留スレバ酷烈ナル酸味ノ消石精出ツ**。是酸性気ナリ。」「消石ヲ焼ケバ其酸性気消散シテ、尽ク酷烈ナルあるかり＝ポットアストナルヲ以テ知ルベシ。」

* salpeter zuur potas 硝酸カリウム、(和蘭語)

あるかり塩はカリウムを、酸性気は硝酸をさす。当時は「化合」は使用されず、「抱合」が化合の意味で使用されていた。硝石がこのような中和塩であることは、1667年にボイルによって発見されていた。

製煉術＝化学分析法、剖析＝分析。

** 硝石を加熱しただけではこのような事は起きない。鉄塩（緑礬）などを加えて加熱すると、分解して「酸味ノ消石精」（硝酸）が気体となって出てくる。これが硝酸の一つの製法であった。その残渣がカリウム (potas) によって強いアルカリ性を示した。

この文章の続きには「大気中ニ多ク消石気（酸性気）アリ」を記している。これは後でも記述するが、当時、「硝酸基ハ大気ニ由来スル」と考えていたからである。大気が酸性の硝酸で汚染しているのではない。本書には硝石の他の性質も記し、さらに医薬として広く用いられていたこと、例えば「性寒、壯熱ヲ涼解スル峻薬トス」など多くの医薬としての効能が上げられている。なお、宇田川榛斎は榕菴の父親である。

『植学啓原』（5）

宇田川榕菴は天保6年(1835)に『植学啓原』を著述・出版した(図3、4)。本書は我が国の近代植物学の草分け的な存在であり、巻之一で植物の総論、形態、巻之二で花、果実、種子等の繁殖器の生態、巻之三で植物成分の化学が記されている。植物成分の中では、塩類の所に、「植物所有之塩類甚多シ。今略挙其名」とあり、「消酸加里、即ち消石、牛蒡、煙草、向日葵、菲(かぶら)ノ如ク」と記されて、「消酸加里」が化合物名として、初めて使用されている(図4)。

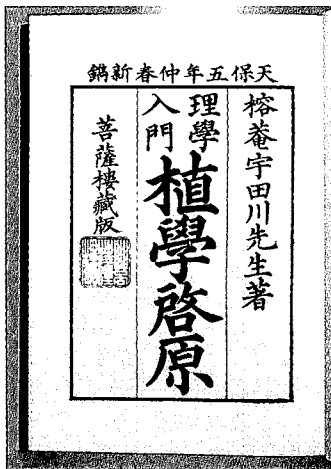


図3. 『植学啓原』宇田川榕菴(5)

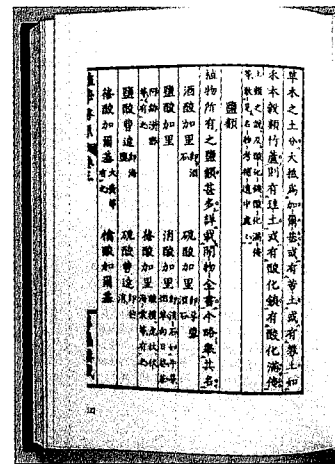


図4. 『植学啓原』の植物成分の頁。
消酸加里の名が初めて使用された。

『舎密開宗』(6)

英人ウイリアム・ヘンリーイ (William Henry, 1774-1836) の "Epitome of Chemistry" がイペイ (Adolphus Ypey, 1749-1820) によりオランダ語訳されて1808年に刊行された。天保8年(1837)に、宇田川榕菴がこれを『舎密開宗』として翻訳・著述した(図5)。本書はわが国の本格的な「化学」の始まりを意味する重要な書籍であり、巻五、十八頁の「消酸加里」第百十章には次の様に記載されている。

「消酸加里ハ世ニ所謂さるペーとるニシテ、消酸ト加里ノ中和塩ナリ。消酸ニ加里或イハ半炭酸加里*ヲ飽和シ放冷スレバ結晶ス」「結晶ハ八面柱晶デ、多クハ六面駢胎**デ、両端六弁尖体ヲスルモノガ多イ。其ノ溶解度ハ六十度***ノ気温ニテ自量ノ7倍ノ水ニ溶ケ、沸騰水ニハ同量溶解スル。」

「硝酸カリノ成分ハ諸説アルガ、百分中ニ加里四十九分、硝酸三十三分、水十八分デアルト云ウモノガ多イ。合薬舎密デ云ウ精製ノ良イ硝石ハ加里五十一マタハ八、硝酸四十四、水四マタハニデアアル。」

*重炭酸カリウム(KHCO_3)、**六面柱体、***華氏60度、15.5°C。

この記述は、当時の硝石一恐らくヨーロッパの硝石一の結晶は水分を含んだものであった事を示している。硝酸カリウムの結晶には結晶水は無いことから、十分に精製されていなかったことが分かる。その結果、後述する洋式硝石製法では硝石の保存のために、「錠硝石」を製作していた。精製した硝石をルツボに入れて弱火で加熱・溶融して、これを錠剤の型に流し入れて固形としていた。これを「サルプリユネラ*」(卓状硝石、硝石錠)と呼んだ。

これはオランダでは「ブラウネ」という咽喉病、伝染疫**に使用したことに因んでこの名前が付けられた。硝石の水に対する溶解性(溶解度)の記述は重要なものであり、この特異な溶解性のために純度の高い硝石の精製を容易に行うことが出来た。

* sal prunelle, 乾燥すももの意あり。 ** prunella 古医語、狭心症の意ともある。

硝石の生産については次のように記されている。

「硝石ハ各国専匠在テ製ス。其法ハ土ニ動植ノ塵芥穢物、木灰ヲ拌ヘ、屋ヲ葺キテ、数年腐ラカシ、其ノ土(母土トイウ)ヲ淋シ、木灰ヲ加エテ煮テ、晶ヲ結バシム。或イハ深宮大廈ノ床下、糞塚、馬廐、敗墻、穴蔵、久シク雨ヲ見ザル所ノ土ニ木灰ヲ加エ煮テ得ベシ。或イハ「ポットアス」ヲ年久シク雨ヲ見ザル地上ニ置ケバ大氣ノ酸素窒素ヲ引キテ、マタ消石ニ化ス。皆所謂朴消(ニットリウム、クリュヂュム)ニシテ塩酸カリ、塩酸カルキ*、塩酸曹達、硝酸カルキ**等ノ諸塩ヲ雜フ、故ニ精製セザレバ舎密家ノ用ニ堪エズ。」

* 塩化カルシウム、** 硝酸カルシウム

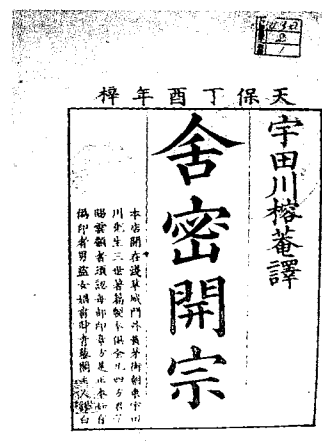


図5. 『舎密開宗』宇田川榕菴(6)

この部分では、後述する洋式硝石丘法と古土法について記して、さらに下線部には、ポットアス（炭酸カリウム）を雨の降らない所の地上に置けば、空气中の酸素・窒素と結びつき硝石が出来ると記している。硝酸の生成が大气中の酸素・窒素より出来ると当時は考えていたことを示している。第百十一章では「消酸加里ノ熱ニヨル分離（分解）」について記している。これは硝石の強い酸化作用を示すものであるとの説明である。

「消酸加里ヲ強ク加熱スルト、分解シテソノ硝酸ガ飛散シ、サラニ酸素ガスヲ発スル。木炭ト混合シテ加熱スルト炭酸ガス、窒素ガスヲ発シ、炭酸カリガ残ル。硫黄ノ場合ニハ硫酸トナリ、硫酸カリトナリ灰ニ残ル。」

この説明は黒色火薬での化学反応をも説明するものであった。これに続き第百十三章では「銃薬」（火薬）について記している。

「消酸加里五分、硫黄木炭各一分、右各別ニ細末シ合シテ、石臼ニ納レ、水ヲ濡ラスメ、以テ擣キ、篩目ヨリ通シ、粒々トシテ乾カス。水ニ濡ラスハ、ソノ擣末スルトキ火発シテ不慮ノ災ヲ被ラザル為ナリ。」

とあり、黒色火薬の製法を説明したものである。さらに火薬は各国の風習、銃砲の大小に従い組成、粒径が異なる事、また火薬の燃焼により硫酸ガス（亜硫酸ガス）、炭酸ガス、窒素ガス、水蒸気が発生して、弾丸をはじく力が生じると説明している。この『舎密開宗』の記述は、1800年頃のヨーロッパの硝石に関する情報をまとめたものであった。

『萬寶叢書硝石編』（7）

次に尾張の蘭方医で博物学者であった伊藤圭介により安政元年（1854）に翻訳された『萬寶叢書硝石編』巻上には、硝石の化学が詳しく記述されている（図6）。巻上の「硝石成分」では、『舎密開宗』と同じ様な内容である。硝石の結晶形については

「硝石ハ味苛烈ニシテ舌ヲ刺激シ清涼ヲ覺エ且ツ微苦ヲ帶ブ、其色潔白或ハ透明ニシテ整齊ノ晶ヲ結ブ、形状六面柱ニシテ兩端ハ六弁晶体或ハ二弁晶体ヲナス。」

この説明には図7の硝石の結晶図が付いている。

「鮮美ノ大晶ハ諸家製造ノ用ニ最良トセズ。其質水ヲ多ク含ムヲ以テ研磨スト雖ドモ極微ノ細紛トナリ難クシテ常ニ滋潤ヲ帶ブ故ニ硝石ヲ諸製造ノ用ニ供シ殊ニ火薬ニ配合スルニハ晶体小ニシテ殆ド透瑩ナラザル者ヲ撰用スベシ此品能ク白色ノ細紛トナレバナリ。」

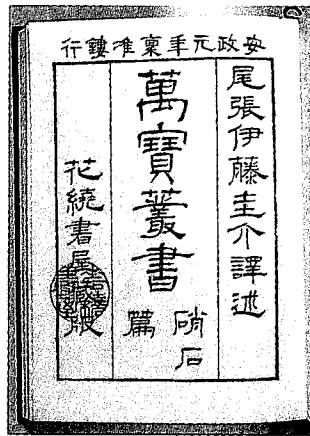


図6. 『萬寶叢書硝石編』伊藤圭介（7）

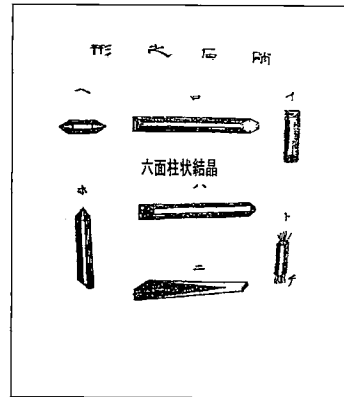


図7. 『萬寶叢書硝石編・付録』の硝石の結晶の図

この記述では、微細な硝石の結晶が火薬製造に適していることを示している。わが国では大きな硝石の結晶、例えば五箇山産硝石の「上塩硝」は約20cmの長さがあり「大材」と呼ばれた一が最も優れたものと評価されていた。化学的には微粉末結晶の方が純度は高いものである。この他に、硝石は空気中では安定であり、水に溶解するときには熱を吸収して温度が下がり、沸騰水一分に二分の硝石が溶解するが、アルコールには不溶であることなどが記されている。次に硝石の結晶の性質とそれを用いての検定法を記している。

「硝石ノ結晶ハ火ニヨリ燐化シ易シ、コレヲ火ニ溶シテ後、冷定シ凝固セル者ヲ破碎スレバ縦理紋ヲ現ス。硝石中ニ1/20或イハソレ以下ノ食塩ヲ含ム時ハ縦理紋ハ出来ナク、白條ヲ現シ、コレニヨリ硝石ノ精粗ヲ検定スルー便法デアル。」

「硝石原質」の項では、自然界での硝石の出来る様子を記述している。

「一分ノ窒素ト二分ノ酸素ト自然ニ相合成スル者トス、此ノ硝酸ノ生ズルヤ動植ニ体ノ変ジテ腐敗スルニ因リテ窒素ヲ発シ此素便チ水中若シクハ濛気内ノ酸素ト合和シ尚強ク酸素ヲ吸引シテ漸次ニ亜硝酸ニ変ジ遂ニ全ク飽和シテ硝酸トナルナリ。」

当時、硝酸は酸素と窒素の化合物であることは知られていたが、それがどの様にして出来るかなどは、全く神秘の世界であった。「1分ノ窒素ト2分ノ酸素トノ反応」とあるが、この点については古い化学書の記述から後に記す。

「硝石自成之理」では、動植物の腐敗物と石灰土、ギブス土、陶土などと、空気中の酸素より硝石が生成すると記している。空気が硝石の生成には必要であったことはかなり以前から認識されていた。

硝石篇中の「硝石ノ好否ヲ鑑スル法」（硝石鑑法）では、まず結晶の外形から、1.「其晶六面稜柱ニシテ、他形ヲ交エズ」、2.「潔白透明ナリ」、3.「乾固ニシテ湿気ヲ帯ビズ」、4.「水ニヨク溶解シ、火ニ燐化シ易シ」、5.「手中ニ温メルト破裂スル」、6.「味清涼苛烈ニシテ苦ミヲ帯ビル」、7.「他ノ可燃物ト合ワセテ焼ケバ炎ヲ発スルノ勢イ平等ニシテ燃エテ消散シ、燼ヲ残ス事ナシ。」と硝石の性質をまとめている。

「硝石ヲ水洗シテ精粗ヲ鑑スル法」では、硝石の飽和溶液の性質を利用して、試料硝石の純度を調べる方法を記している。分析機器の無い時代に、天秤のみを用いて硝石の純度を測定していた。

「離合術ノ試葉ヲ用イテ硝石ノ純駁ヲ鑑スル法」では硝酸鉛や硝酸銀を用いて塩素イオンの検出法、定量法があり、硝石が中性塩であるか否かを試すために植物の青汁（つゆくさの汁など）を用い、その色の変化を観察していた。また硫酸イオンの混入は塩酸重土（塩化バリウム）での反応、石灰質（カルシウム）は酢漿酸（蓆酸）またはその塩（蓆酸カリウム）による反応等が記されている。この時代になると、基礎的な無機化学の知識が行き渡り、硝石の品質検査をすることが出来る様になっていた。

幕末期は外国船の来航のために海防が強化された。これに伴い硝石の需要が増大して、大量生産が行われた時代となった。同時にこれまで秘伝にされてきた硝石の製造法などが一般にも開放され多数の関係書籍も出版された。

先に記した舎密学の書籍は、オランダより原書を取り寄せて翻訳したものであったが、当時のヨーロッパの化学との間にはかなりの時間的なずれは避けられなかった。オランダ人が来日して、舎密学の講義をするようになり、わが国の舎密学は大きく変化した。明治3年12月からの大坂理学所でのH. リッテルの講義は『理化日記』や文部省発行の『化学日記』として出版され、これが長い間最も新しい化学であったと云われていた（図8）（8）。しかし、その内容は1860年代前期の化学であった。これに対し加賀藩が雇用したP. J. A. スロイスが金沢医学館で行った舎密学講義の内容は更に進んだものであった。当時、医学館の生徒であった藤本純吉が筆記して残した『スロイス舎密学』講義録には、当時のヨーロッパの新しい化学知識が多く記述されており、『化学日記』の内容とは大きく異なるものであった（図9）（9）。

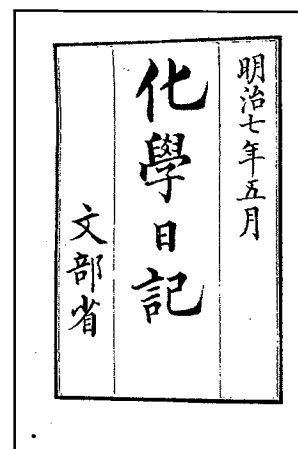


図8. リッテルの化学講義
市川盛三郎訳（8）

「原素、アトム、モルキュレ、モレキュライレ重、アトーム重」等の用語が使用され、「元素標目」には63種の元素の和名、オランダ名、元素記号、和合量（原子量）、和合位（原子価）が記述されている。例えば窒素では、「三 窒素（和名）Stikstof（オランダ名）= Nitrogenium, Azotum, N, Az,（元素記号）、14（和合量）、3（和合位）」とある。さらに各論の「窒素」の章では、化合量14（原子量）、符号N、稠密14（水素の質量に対する窒素の質量）であり、「大気」の項に「風雨雷鳴ノ時ハ、空气中硝酸ヲ含ム事アリ」とある。さらに、「硝酸」の項には図13に示すように、符号HNO₃モルキュル量63と記され、

「モシ窒素含有有機物ヲ亜累加里（アルカリ）ト除々ニ酸化スル時ニハ nitraten 即チ硝酸塩ヲ為ス、之レ即チ硝酸中ノHノ代ワリニ鉍属ヲ以テスル者ナリ、例えばNaNO₃、KNO₃ナリ、マタ硝酸剥篤亜私（硝酸カリ）ハ東印度ノ如キ煖国ニ生スル事多シ。是即窒素含有有機物ノアルカリ地層ニ於イテ舎密抱合スル者ナリ。マタNaNO₃ハ「ペーリュ」ノ地下ニ於イテ厚層ト為リ生ズ。」

窒素含有有機物がアルカリの存在下で酸化されると硝酸塩—硝酸ナトリウム、硝酸カリウムが生成する。特に硝酸カリウムは東インドに多く生成する。また、硝酸ナトリウムは南米チリの地下に多量に製するとある。

ついで、硝酸カリ（Salpeter 硝石）の項には次の様に記述されている。少し長くなるが、解説を交えて

記述する。

Kaliumnitraat = Salpeter [硝石]

符号 KNO_3

此塩ハ「インジーセアルシペル」ノ地層中ニ存在ス（但シ此土地ニノミ存スル者ニ非ズシテ凡テノ熱国ノ地層ニ存在スル者ナリ。）

この硝石の分子式が KNO_3 と書かれたのは、わが国ではこの講義が初めてであった。同時期に大坂理学所でのリッテルの講義では $\text{KO} \cdot \text{NO}^2$ と記述していた。当時、インドのビハール州（東部地区）から硝石が採集されて、ヨーロッパに売り出していた事からこのように記している。

「硝石の製法」では

「硝石ヲ製セント欲セハ窒素含有有機物ト木灰及「カルキ」ヲ混合シ而シテ之ヲ空气中ニ暴露スベシ然ル時ハ窒素ハ酸化シ木灰中ノ「カリウム」ト抱合シ硝石ヲ形成ス」「インジーセアルシペル」ニ於テハ此法ヲ以テ自然ニ硝石ヲ形成ス」

とあり、自然界でどの様に硝酸塩が形成されるのかは明らかではなかった。次ぎに、掘り出した硝石は不純物を含む（粗造硝石）から*、温湯に溶解して炭酸カリウムを加えてすべてを硝酸カリウム塩とする。これを濃縮して放冷すれば結晶が出来る。これを再度溶解して再結晶すれば純度の高いものが得られると記述している。

* インドの硝石について次のような資料がある（10）。

カルカタからの粗硝石の組成は硝酸カリウム92.87%、硫酸カリウム2.80%、塩化ナトリウム1.5%、砂0.06%、水2.77%、着色物質 微量、硫酸カルシウム 少量。通常1～12%の不純物が含まれていた。

明治12年10月に東京大学医学部の教授であった丹波敬三纂訳の『無機化学』が出版された（11）。本書はアドルフ・ピンネル、グローブ・ベゾネツの新式化学書を翻訳し、編纂されたものである。窒素の酸素化合物7種の分子式が書かれ、硝酸は次式である。



その硝酸の項には、生成について、

「天然遊離の者なく那度瑠母*¹と化合して、硝酸那度瑠母となり、広大の層をなして米州の「知利*²」「百露*³」国に存在す。また加瑠母*⁴及び加爾叟母*⁵と化合して硝酸加瑠母および硝酸石灰となりて熱帯地方、殊に「埃及*⁶」および「印度」国に産する事頗る多し。但し含窒素有機物の氣中に腐敗する際、水と強亜爾加里*⁷存在すれば必ず硝酸を化生しその亜爾加里と化合して硝酸亜爾加里塩を構成す。而して有機物の此分解は殊に熱帯地方に在りて迅速なりとす。是れ熱帯地方に多量の硝酸塩類を産出する所以なり。」



図9. 『スロイス舎密学』(9)
スロイス口述、藤本純吉筆記

と説明している。

*1 ナトリウム、*2 チリ、*3 ペルー、*4 カリウム、*5 カルシウム、*6 エジプト、*7 アルカリ。

この教科書では、熱帯地方において窒素含有有機化合物が強アルカリにより分解して硝酸塩は生成するとする〔アルカリ説〕であり、アンモニアが原料となり酸化されるとは記述していなかった。この当時、化学物質の名前は漢字の当て字で書いていた。

硝石は火薬原料であったから非常に重要な化合物であり、これまでに記した様に多くの書籍にその舎密学が記述されていた。しかし、化学の世界では硝酸も非常に重要な無機酸であった。村上義茂は『舎密明原』で、ベルセリウスの著書『化学読本』(Leerboek der Scheikunde, 1840)より、雷金、雷銀、雷汞等の章を訳出した。これらの雷酸化合物を作るためには硝酸が必要である。硝酸カリウムを原料として硝酸を精製する方法が記述されている。また、吉雄俊蔵(常三)の「粉砲考」にも硫酸鉄の存在のもとで、硝石を加熱すると硝酸が出来ることを記述している(図10)(12)。この方法では彼はフラスコが無ければ「備前の伊部或は本州の常滑産磁壺を用ふべし。」と記している。これは吉雄の実験経験からの記述である。吉雄は雷汞の実験での爆発事故により命を失っている。

幕末期には洋式雷管銃が輸入されて、従来の火縄銃より優れたものであることを認識した。その結果、雷管の輸入あるいは自前で製造することが必要となった。そのためには水銀、アルコール、硝酸が必要であった。鹿児島藩には「雷帽子殻製作所」「雷帽子並摩軌管薬込所」があり、雷管を生産していた(13)。また、加賀藩では新しい土清水製薬所で雷管を製造しようとしていた(2)。

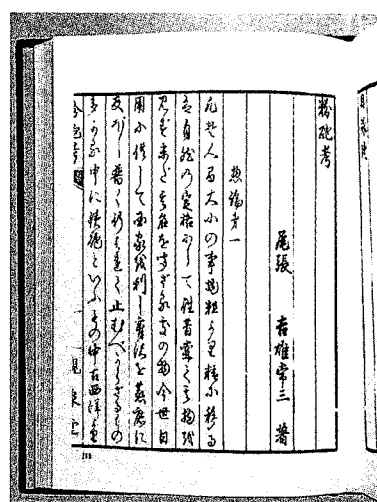


図10. 粉砲考 吉雄常三
天保14年(1843)(12)

2. 洋書に見る「硝酸」の分子式の移り変わり

化学において物質の化学的組成、性質を示す分子式は元素記号と共に重要なものである。わが国では江戸末期の翻訳書では元素記号のアルファベットは漢字に置き換えて表していたが、長崎奉行所西役所でのポンペの講義ではアルファベット表記で行われていた(14)。明治初めのリッテル、スロイス等の講義では本格的に分子式、化学反応式が使用された。一方、舶載されてきた書籍を調べてみると1800年代初期の化学書に記載の元素記号、分子式、化学反応式には次ぎの様な例が見られる。

1. - Kweekschool der Scheykunde (1773) (図11) (15)
この時代の書籍では分子式が記述されていない。
本書は加賀藩の架蔵した最も古い化学書である。
2. Pelouze, J. Handboek der Scheikunde (1856) (16)
Salpeterigzuur NO^3 , acid nitrosum N = 175.00
Salpeterzuur NO^5 , acidum nitricum
3. Van den Broek, J. H. Handleiding der Scheikunde (1857) (17)



図11. Kweekschool der Scheykundeの標題頁(15)

Salpeterigzuur NO^3 , acidum nitrosum $\text{N} = 175.00$

Salpeterzuur NO^5 , acidum nitricum

Salpeterzuur Potasch, salpeter KO, NO^5

4. Youmans, E. L. A Class Book of Chemistry (1866) (18)

Nitrate of Potash $\text{KO}, \text{NO}_5, \text{KNO}_6$

$\text{N} = 7$ 原子量が7となる。

5. Miller, W. A.

Elements of Chemistry, Theoretical and Practical (1864) (図12) (19)

Potassium nitrate KNO_3 , $\text{N} = 14$

6. Goodenough, R. A. Notes on Gunpowder (1868) (10)

Nitre, saltpetre KNO_6 , KO, NO_5

7. Garatama, K. W. 硝酸の分子式の記載はない。(明治3年) (20)

「理化新説」大坂舎密局発行

8. Ritter, H. 硝酸 $\text{H} \cdot \text{O}(\text{NO}^2)$, リン酸 $\text{H}^3 \cdot \text{O}^3(\text{PO})$ 原子量=14

硝酸カリウムの分子式は記載なし。(8)

(明治3年12月より講義、明治7年文部省版、化学日記より)

9. Sluys, P. J. A. (明治4年3月からの金沢医学館での講義) (9)

原子量=14

Kaliumnitraat = Salpeter KNO_3

これらの資料は1800年代にヨーロッパの化学が大きく発展したこと、特に1860年代に大きな転換があったことを示している。わが国の従来の化学史では、例えば日本化学会編纂の『日本の化学百年史』には、大坂理学所でのリッテルの『化学日記』が最新の化学を教えたものであったと記述されていた(21)。しかし、これは誤りであったことはこの資料からでも分かる。リッテルの化学講義はVan den Broek, J. H.の時代のものであった(17)。スロイスの舎密学講義が最初の近代化学講義であったのであり、Miller, W. A.の著書によっていた(22)。

3. 硝石の呼び名と表記

わが国では硝酸カリウムの名前は一般に「硝石」と呼ばれていたが、古くは色々な呼び名と表記が用いられていた。硝石は古く中国から渡来した言葉であり、次ぎに示すように中国には幾つもの名前があり、これらがわが国でも使用されていたからである(図14)(23)。

焰消、消石、塩消、煙硝、牙消、馬牙消、朴消、芒消、盆消、焰硝、硝石、塩硝、皮消

「消」の文字は、硝石が水によく溶解するために、結晶が消えて無くなることに由来していた。一方、「硝」は砲術者の間で用いられた言葉である。ところが硝酸カリウムと硫酸ナトリウムを化学的に区別する事が出来なかったことから、牙消、馬牙消、朴消、芒消、盆消、皮消などが硝石と同じように使用されていた。

わが国の最も古い硝石に関する記述とされる正倉院の宝物の一つに「盧舎那仏に奉る種々葉」帳(『種々葉帳』)があり、中国・唐代に東大寺に送られた薬物の名前が記されている(24)。その中に「朴消」と

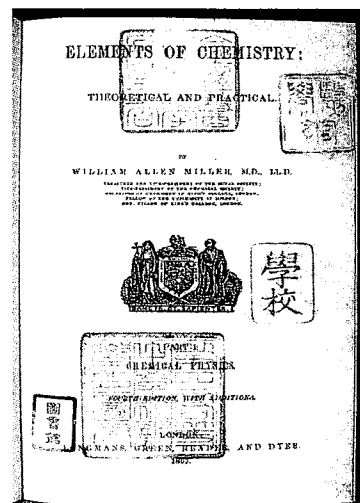


図12. Elements of Chemistry
の標題頁(19)

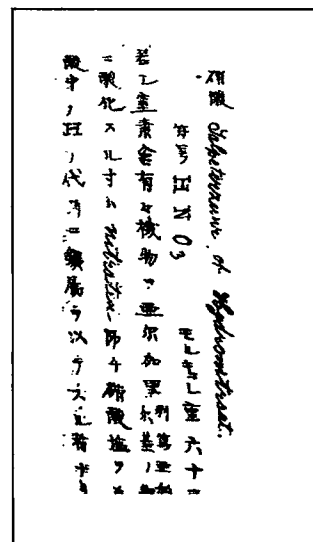


図13. スロイス舎密学
講義録の一部(9)

「芒消」の文字が見られ、これが硝酸カリウム（硝石）か硫酸ナトリウム（芒消）かと問題になったことがあった。これらの名前を見ると、硝石の性質—火中での焰に由来（煙硝、焰硝）、大形の棒状結晶に由来（牙消、朴消）、結晶の生成の状態に由来（盆消）によっていることが分かる。

この名称の混乱は土壌から硝酸カリウムの採取と硫酸ナトリウムの採取を区別することなく行われていたことにその原因がある。先に『重訂本草綱目啓蒙』（3）で記したように、硝石は火中で紫焰をあげが、芒消はあげないことから、二者は区別することが可能となり、用語を分けて用いる様になった。

硝石の生産者により使用されていた名前もある。硝石の生産・精製に当たって、その純度、性状により名付けられた名前である。五箇山（現富山県南砺市）では粗製塩硝を「灰汁煮塩硝」、一度再結晶したものを「中煮塩硝」、再度再結晶した上質のものを「上煮塩硝」と呼んでいた。また、加賀藩への買上げの際には品質により区別をして、「中塩硝」、「上塩硝」「上納塩硝」などの言葉が使用された。また、一般市場では中塩硝に「中棹」、上塩硝に「大材」が使用された。これは結晶の大きさに由来している。一方、床下の古い土から塩硝を抽出・精製する「古土法」を行っていた地方には、「糠塩硝」「泥煎の焰消」「荒焰消」「ノギ焰消」「つらら焰消」の呼び名があり、その名前からどのような品質のものか想像することが出来る。

加賀藩の前田綱紀に仕えた本草学者福生若水（明暦元年、1655～正徳5年、1715）によって書かれた『庶物類纂』は、中国の典籍からの動物・植物・鉱物の記事をまとめたものであるが（25）、「硝石」の項には芒消、苦消（医薬書に由来）、焰消、地霜、生消、火消、北帝玄珠、青（本草書に由来）、女塩が書かれている。また「朴消」の項には、消朴（医書に由来）、塩消、皮硝（本草書に由来）の名前が記されている。この様な多くの名前が見られる理由は、後述するように中国では広い地域で硝石が生産され、消費されていたことにあると考えられる。地域名、生産地名、用途、形状などであり、硝石の歴史の深さを物語っている。

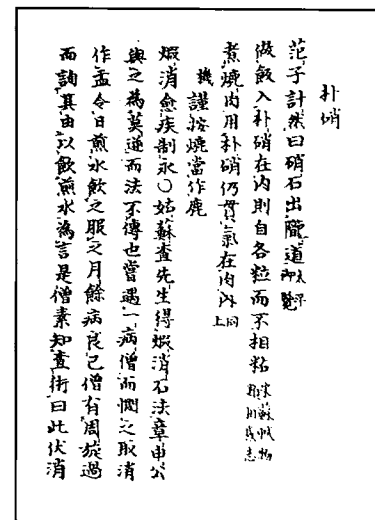


図14. 『庶物類纂』福生若水著（23）

4. 自然界での硝石の生成反応はどのように解されていたか？

土壌の表土に硝酸塩（硝酸カルシウム）が蓄積されることが、微生物による硝化反応によっていることが明らかになったのは1880年代（明治年間）であり、また化学的な分子の概念が生まれたのも1860年代である。それ以前の人々はどのように自然界での硝石の生成を理解していただろうかと云う疑問をいくつか資料をもとに探ってみた。

わが国に中国より導入された書物の影響は大きく、宋応星の『天工開物』に記された思想が受け継がれていることが（26）、江戸後期の佐藤信淵（27）、桜寧居士（28）の書に読み取られる。

「大地の下には潮気がむれて、地面に現れるが、水に近くて、土の薄い場合は塩となり、山に近くて、土の厚い場合は消石となる。」 『天工開物』

これは中国での硝石産地が、内陸の塩鹹質（塩分の多い）の土壌であったことから、この様な考えが生まれたと見られる。地下の潮気（塩分）が地上での水の蒸発に伴う毛管現象で吸い上げられて塩類が

析出する。この時、その場所の近くに水があれば硝石は溶けて失われて塩が残る。しかし、水分の少ない場所では硝石が出来ると述べていた。地中にはすでに大量の硝石の源があると考えていた（地中潮気説）。

この考えの影響を強く受けているのが、佐藤信淵の『硝石製造弁・作焰硝製造方』である（27）。

「元来焰硝の床の下に生ずることは、潮気昼夜干満に随て、地上にのぼるなり。人の気血生死もみな、潮の気に入入りする事、（中略）しかるところ、その潮気地上にのぼる時、露結んで霜となるの時節、潮の気の土凝て残るとみえたり。」（潮気干満説）

ここでは潮の干満と関連付けて、潮の気が地上で析出し凝固したものが、硝石であると考えた。この考え方は古くは本多利明の『山塩硝』（寛政5年、1793）（29）、『塩硝基源論』（寛政5年）（30）、『潮汐中焰硝製造法』（文化9年、1812）（31）にも記述されている。また、桜寧居士の『硝石製煉法』（嘉永6年、1853）（文久3年、平野元亮著蔵板）（28）には、

「硝石は、もとより天地生成の大氣中に充満るところの物にして、山嶽河海、人畜虫魚、金石草木、一切万有のもの
の体をなすところに、此の気を含むせざることのあること
なく、その質を成に至りて、始めてこれを硝石となづくる
ものなり。」（大氣説）

とあり全く異なる考えである。硝石は大氣中に存在すると考えているが、この硝石を窒素に置き換えれば、前半の文章の意味は理解しうるものである。しかし、それ以後の部分は理解し難いものである。次に、加賀藩壯猷館で文久3年（1863）に米積浄記が和蘭書（底本は未確認）を翻訳した『硝石製法』には、次のように記述されている（32）。

「此のバシスと合化して硝酸塩を生ずる品を硝酸と名づく。此の品は空气中天然に生ず。然れども又多くは鳥獸等すべて活物の死して腐敗せる者より蒸発し硝酸とバシス合化するには左の二事に由るるなり。」

この記述では、硝石は硝酸塩であると述べて一步進んでいるが、上記のものと同様に、硝酸は空气中に天然に存在すると考えている（大氣説）。その源は生物の死骸の腐敗物より硝酸が蒸発していることによると説明している。また、本多利明の『硝石製造大略』（寛政5年、1793）には（33）、

「石灰様の土に天地間の大氣に含所の酸氣を吸入する時は即ち硝石を產生す可し。」

とあり、前記の「大氣説」である。このように諸説が入り乱れて、硝石の生成は恰も神秘現象の如く考えられていた。

幕末期までの文書には、アンモニアまたはアンモニウム塩の必要性を記述したものは無かった。また、

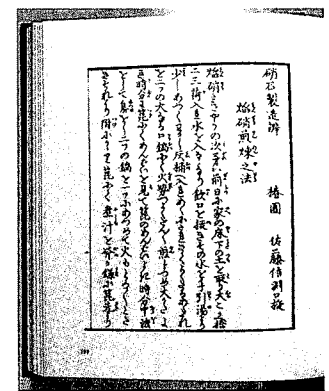


図15. 『硝石製造弁』
佐藤信淵著、嘉永7年(1854) (27)

明治初期の化学書でも有機物の酸素により分解とあるが、その考えはあまり進んでいなかった。

1880年代に土壤中に「硝化細菌」の存在がヴィノグラドフスキー等により発見されて、初めてアンモニアの酸化反応で硝酸塩が生成することが明らかになるまで、長い間その解答を待たねばならなかった。彼は土を管に入れ、アンモニア塩の溶液をゆっくり流した結果、溶出液に硝酸塩を検出した。加熱した土ではこのような変化は見られなかった。現代の土壤微生物学、細菌学、生化学では、土壤中に絶対好気性化学栄養細菌であるアンモニア酸化細菌 *Nitrosomonus* と亜硝酸酸化細菌 *Nitrobacter* が生息して、次式に示す硝化反応を行っていることが明らかとなっている (図16)。

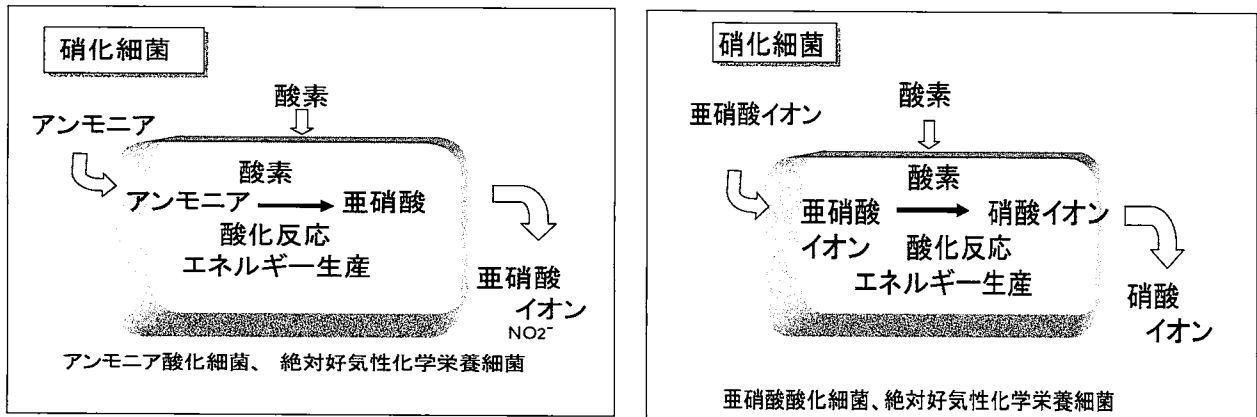


図16. アンモニア酸化細菌 (左) と亜硝酸酸化細菌 (右) の働きを示す模式図

それぞれの細菌での生産物は菌体外に排泄されて亜硝酸塩、硝酸塩となるが、亜硝酸塩は直ちに亜硝酸酸化細菌により摂取されるために土壤中には蓄積されない。最も重要な事柄は二つの細菌が「絶対好気性化学栄養細菌」であり、生育・増殖のためには分子状酸素の存在が必須の条件であることである。

現在ではこれらの細菌は土壌や排水中の過剰のアンモニアを除去するために、また污水处理場の水の最終処理段階に「硝化槽」を置き水の浄化のために利用されている。

II. 世界の硝石

硝石は世界各地で使用されていた。その中から中国、ヨーロッパおよびわが国の硝石について代表的な事柄を記す。

1. 中国の硝石 (34)

硝石の歴史は古く、中国においてまず発見され、医薬品として広く用いられていた。その後、硫黄末、炭末と混合すると激しく燃焼することが発見され、6～7世紀頃に火薬へと発展したと見られる。ここに挙げる宇田川榛齋訳著『遠西医方名物考』は和蘭薬物書の翻訳であるが、その八篇卷二十八の「消石」の項には、硝石を使った多くの処方が記されている (4)。その中から「霸王塩」は硝石と硫黄を等量混合して、ルツボに入れて加熱して、焰を発して燃焼させた。冷やして後、熱水を加えて内容物を溶解して、濾過、濃縮、結晶化したものである。その組成は硫酸カリウムであると考えられるが、種々の病気に効ありとある。この薬物の製法を誤って可燃物を加えて行えば、燃焼は更に激しくなることは明らかであり、いわば黒色火薬の前段階のものとも見ることが出来る。この様なことはきつと古代の中国でも行われていたに違いない。

中国・齊の時代（西暦500年代）に陶弘景により『神農本草經』が書かれ、「消石」について、「火を以てこれを焼くに、紫青の烟起きれば、これ真の消石なり」とある（35）。さらに唐代（顕慶4年、659年）に蘇敬等により書かれた『新修本草』には約850種の薬品が記載されているが、その「玉石等部上品卷第三」には「消石」について記されている（36）。本書は天平年間（700年代）にすでにわが国に渡来していた。唐代（618-907年）に書かれた『真元妙道要路』には、硝石、硫黄、炭を混合すると爆発的に燃焼することが記述されている（37）。また、宗代（960-1127年）の曾公亮の兵書『武経總要前集』に火薬の発明についての記載がある（38）。

天平勝宝8年（756年）に聖武天皇77忌辰に宮中から東大寺大仏の供養のために寄進された唐代の薬物が正倉院宝物の一つに「盧舎那仏に奉る種々薬」としてあり、中国渡来の60種の薬物名が記されている（24）。この中に盛漆櫃二十一合に「朴消 七斤」（約4.2kg）が、第十七、十八、十九櫃には芒消一百廿七斤八両が含まれている（図17）。この朴消は中国産の粗製硝石と考えられていた*。さらに元禄6年5月（1693）の正倉院のご開封記録の「御宝物目録」に「焰硝 一壺」の記録がある。これらの事柄は、古く中国からわが国に硝石が薬物として渡来していたことを物語っている。



図17. 「盧舎那仏に奉る種々薬」(24)

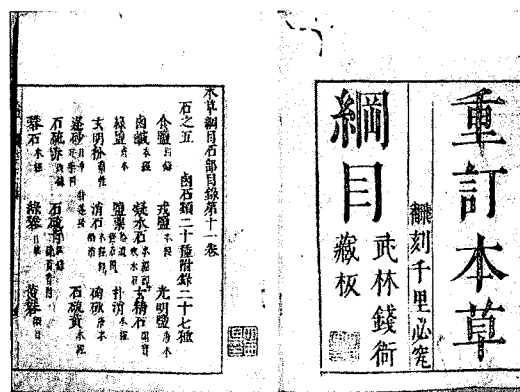


図18. 本草綱目、翻刻版(40)

* 『図説正倉院薬物』には、「朴消の名は「神農本草經」をはじめとする本草書に見え、結晶硫酸ナトリウムのことと考えられる。」（39）と記されているが、朴消と芒消の区別がされていること、塩硝の名が見られることから、この記述は疑問である。

明代の万暦24年（1596）に刊行された李時珍の「本草綱目」には朴消について記載されているが、その内容は硝石と芒消の間で混乱している（図18）（40）。本書には「兵家用作烽燧火薬得火即焰起」とあり消石を用いて火薬を作ること記している。さらに、同じ時代に宋応星により書かれた『天工開物』には、火薬、硫黄、硝石の項があり、詳しく紹介されている（26）。まず、「火薬の材料は消石、硫黄を主成分とし、草木の灰を補助とする*。消石の性質は陰の極端、硫黄は陽の極端」と記している**。補助として加えた炭は青い楊、枯れた杉、樺の根などを焼いて、その性質を留め置いたものと記している。

* 原文は「灰」と書かれているが、「炭」の誤りである。

** この場合、陰陽は物質の酸化力、還元力を表現したものと考えられる。酸化力の強い硝石を陰の極とした。還元力の強いものを陽に置いていた。

硝石は中国では、四川省、山西省、山東省などの大陸の西北地域での産出に限られていた（41）。この

地方には鹹土があり、硝石が地中から噴出して、水分の少ない所ではその結晶が析出していた。これを南東地域に売るためには役所の許可が必要であった。当時、硝石は「消石」と書いたが、これは硝石が水に入ると直ちに溶解して消えてしまう事に由来すると云われているが、中国の硝石は産地によりその呼び名は大きく異なり、四川省産を「川消」、山西省産を「塩消」、山東省産を「土消」と呼んでいた。これらの地域では塩分を多く含む鹹土があり、これから硝石を採取していた。当時の硝石の製法は、後記する「古土法」に準ずる方法である。

「硝石は地面を削って掃き集めた土や、壁の中より吹き出したものを集めて、土かめに入れて水に一晩浸した。水面に浮かぶゴミを取り除いた後に、浸出液を釜に入れて、水を加えて煮詰めた。水が十分に蒸発した後に残った溶液を別の容器に移して一晩置くと、硝石の結晶が得られた。液面に浮く結晶を「芒消」、細長いものを「馬牙消」、その下にある粗雑な結晶を「朴消」と云った。さらに純度の高いものは、これらの結晶を再度水に溶かして煮詰め、これに数個のダイコンの種を加えてよく煮立てたものを鉢に流し込み、一夜放置すると白雪の様な結晶が得られた。これを「盆消」と呼んだ。」(42)

ダイコンの種子を加えて煮ることの意味は分からないが、この段階では高い濃度の硝石溶液を煮詰めることであり、泡立ちを避けるために行ったものと推定される。この精製法では、硝酸カルシウムを硝酸カリウムに変える操作—灰汁処理—が欠けているので、得られたものは硝石（硝酸カリウム）ではなく、硝酸カルシウムの可能性が大きい。この事は次ぎの事柄からも明らかである。

精製した「馬牙消」「盆消」を用いて火薬の製造を行う際には、「消石を素焼きの容器や土釜を用いてあぶり、潮気が乾ききると直ちに取出し、すり潰し粉末にする。これを先ず硫黄末と混ぜ、次ぎに木灰（炭）を加える」と記載されている事である。また、「消石はあぶった後、長く置くと潮気が戻る」とも記され、この内容から芒消（硫酸ナトリウム）と硝酸カルシウムとが入り混じったものであることが分かる。硝酸カリウム（硝石）は吸湿性のない塩類であり、硝酸カルシウムは4分子の水を含む潮解性の含水塩である。上記の精製法および得られた「消石」も性質から、当時使用されていたものは、「硝酸カルシウム」を主体とするものと考えられる。従って、まず消石に含まれる水（潮気）を加熱して取り除き、これを細かい粉末として、硫黄末、炭末と調合して黒色火薬としていた。しかし、調製した火薬は吸湿性のものであった可能性が大きい。

ところで、日本人が初めて火薬の威力を目にしたのは、元寇の乱で蒙古軍が「てっぽう」を用いて、壱岐・対馬・博多に攻め込んだ時—文永、弘安の役(1274、1281)であった。この「てっぽう」はまた「震天雷」ともいわれた。最近、この震天雷が長崎県鷹島の海中で発見され、元軍の沈没船より引き上げられた。土器と陶器の中間の質の径が約20cmの球状の焼き物の容器であり、赤茶けた鉄さびと黄土色の硫黄が残って陶片に付着していたとのことである。鉄片や青銅片を火薬と共に内部に詰めた炸裂弾であったと見られている(43)。

次ぎの3編の書籍はわが国で出版されたものであるが、いずれも中国書を参考にしたものであった。前に上げた稲生若水の『庶物類纂』(23)、寺島良安が正徳3年(1713)に出した『和漢三才図会』の「焰硝」の項には『本草綱目』や『神農本草経』『古今医統』から引用した硝石の生産や性質等が記載されている(44)。しかし芒消と硝石の区別はされていない。小野蘭山の『重訂本草綱目啓蒙、卷之七』(1803-1806)には朴硝と消石とを分けて記載して、「朴硝は芒消、馬牙消の総称であり、鹵地に出来るものである*。

硝石は多年を経た古屋の内部の床下の乾いた土に出来るものである。色白くして霜柱の様に立っているものがある。火を付ければ必ず燃える。味の辛甘いものが良品である。」と記載している(3)。

* 鹵地は塩分を多く含む乾燥した土地である。

この蘭山の文章は、床下土に硝石が出来るとあり、「古土法」の記載と同じである。

中国の古い書物の硝石の記載には、硝酸カルシウムと硝酸カリウムとが混同して記載されていることが多い。さらに塩硝と芒消の区別もされていないことが多いことにも注意が必要である。

2. 西欧の硝石

16-18世紀のヨーロッパでの硝石の事情については、わが国に輸入された和蘭書などより、僅かではあるが読み取ることが出来る。例えば、M. N. Chomel 著“Huishoudelijke Woordenboek, (1778)”の翻訳書「厚生新編」金石土部卷之二には

「アプロニトルーユム」は自然生の硝石なり。壁及び土にて塗りたる天井等に自ら微細の芒(かど)をなして生ずるものなり。これに因て一名「フロスニトリ」按に硝石花の群なりといふ。この硝石は尋常の硝石よりは頗る上品に近し、又別名を「ハリ・ニトルーユム」或いは「スプマ・ニトリ」ともいふ。(馬場佐十郎貞由訳)

とあり、壁硝石について記述している。1700年代の硝石は壁硝石であったことを示している(45)。

加賀藩が購入したR. A. Goodenoughの”Notes on Gunpowder (1868)”には、世界の硝石の産地として、印度(Oude*)、スリランカ、アラビア、南米、エジプト、南スペイン、南アフリカ等を上げている(10)。また、van den Broekのテキストでは、エジプト、インド、アメリカ、スペインを記載している(17)。また、壮猷館で米積浄記により翻訳された「硝石製法」には、

「イスパニア」「ランガリア」**「イタリア」等に於いても亦天然の硝石を取るといえども其の量は甚だ寡なし、亦「フランス」「ドイツ」等の国内にも天然の硝石を生ずる地あり。

と記載されている(32)。インド・ベンガル地方のビハール州に1600年頃にイギリス人により発見された産地があり、この炎熱の地方では地下水の蒸発により地中の硝石が地表に吹き出し結晶となり、これを日々掻き集めていた。また、地表の土からも抽出して硝石を得ていた。インド産硝石はカリウム塩であり、食塩含量の少ない良質のもので、かつ産出量も大きかった。毎年インドからヨーロッパに送られる硝石は3,000トンにも達していた。この硝石の貿易は初めインドのベンガルにあったオランダ商館員が大量に仕入れてヨーロッパに船載していたが、1757年からはイギリスが独占して取引をして、オランダ人の取引量は僅かなものとなった*** (7)。

* Oude = Oudh, インド北部、AgraとOudh連合州の一部

** Hongarije =ハンガリー

*** 「第六改正、日本薬局方注解、1958、第7版」(46)には、「硝酸カリウムの所在及び製法：硝酸カリウムは硝石とて天産する。主なる産地は欧州各地、南阿、エジプト、チリ、ペルー、ボリビア等で、殊にインドのベンガル、ボンペー両地方、セイロン島に多い。」とあり、Goodenoughのものと同じ事が記載されている。

ヨーロッパではこの時代はフランスを中心とした戦乱の時であり、鉄砲、大砲などの火器と火薬の進歩・発展に大きく関わっていた。とくに火薬の主原料である硝石の入手方法は重要な問題であった。ヨーロッパでは、インド産硝石の他にウクライナ産があった。これはウクライナの荒れた無人の土地からで、

古戦場で多くの塚があった。それが100年以上を経過した結果、この土地の土壌には多くの硝石が含まれていた。地表から30cmばかりまでは黒色おびた薄赤色の土で、その下の土は石灰質の土であり貝の化石を多く含んでいた。この地表の土を採取して、木灰を混ぜた後に水で抽出した。濃縮・結晶化を行い生硝石を得ていた。30cm³の土地より約1ポンド(450gr)の硝石が精製されていた。この硝石はロシア人、アラビア人によりドイツに送られていた。

温暖な国からは天然硝石は採取されたが、一方、寒い地域（フランス、ドイツ、オランダ等）では、洞窟、禽獣の小屋や、土でドーム状に造った古屋の丸天井などから「壁硝石」またの名前「ケール硝石」と云われる芒状の硝石が採取されていた。セイロン（スリランカ）、エジプトでも壁硝石が取られ、品質のよいものであった。フランスでは古壁および古土からの硝石とインド産の輸入硝石に依存していた。しかし、フランスの最初の革命戦争時(1789～)に床下土や穴蔵などの乾いた所の土を採取して生産した硝石は年々300トンであり、その値段はインド産の硝石の2倍と高価であった。

1300年頃に硝石畑からの硝石の製造が始まったとも伝えられている。スウェーデン、ドイツ、フランス、オーストリアでは人造硝石の生産を行っていた。例えばスウェーデンでは木で小屋を造り、下床はシッキイ塗り、室内には日光の入らない様に戸板を設けて、この内部に普通の黒土、牛馬の小屋の土、石灰、草木の葉を混ぜて高さ1.2-1.5mの小丘を作った。夏には牛の尿を注ぎ、時々土を混ぜ返し、また鳥獣草木の腐敗物を混ぜ込んだ。小屋の中は出来るだけ暖かく保った。丸4年を経た後に小屋の土を取り出して、水で浸汁を採り、濃縮して硝石の精製を行った。牛1頭の小便から硝石が約5kg得られたと記されている。但しフランスでは革命時代には多くの硝石丘を作っていたが、長い期間ではなかった。硝石丘の土の硝石の量は、その土の量の2/100～3/100であった(7)。

「近時払郎察国連年大戦アリ、是故ニ硝石ヲ用イル事其量誠算ス不可ラス、仍テ其国術士奇知ヲ出シ、許多ノ硝石ヲ種育スル事ヲ發明シテ軍用ニ供スト云」

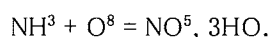
この様に硝石丘法がフランスで発明されたと、本多利明は『硝石製造大略』に記している(33)。ギリシャ、マルタ、スイス等でも詳細は異なるが、それぞれ「硝石丘法」で硝石を作っていた。人造硝石の生産は製造コストがかかり、また5年の長い年月が必要であった。硝石を生成するときに石灰土を加えているものが多くあり、木灰の足りないものもあり、精製した硝石の結晶は脆く小さいものであった。これは石灰のために硝酸カルシウムとなった為である。前記の『天工開物』の記載と同じである(26)。堅い木材の灰を多く用いたものは、完全に硝酸カリウムとなり、結晶は堅く、形・大きさともインド産の硝石と同様のものであった。

また、ヨーロッパには「塊硝石」、「錠硝石」と呼ばれるものがあつた。これは前記したように、硝石を加熱・溶融して、型に入れて固めたものであり、湿気を避けるための工夫であった。この事はこの硝石と云われていたものは、硝酸カルシウムを多く含んだものであつた可能性が高い。

また、「硝石泉」と呼ばれたものが翁瓦利亜(オングリヤ、ハンガリー)にあり、深さ3丈の泉であり、水には硝石が含まれ、飲用には出来なかつたとある。その付近の砂地には硝石が含まれていて、これより硝石を採取することが出来た。

「草木有二硝石質一」には、植物からも硝石の採取が行われていたことが記されている。たばこ、ひまわり、べるな一ぎ*等の絞り汁には硝酸カリウムが含まれ、これより硝石を精製した。植物には硝酸塩を葉に多く蓄積するものがあり、硝酸植物と云われている**。この事は古くから知られていた(7)。

自然界での硝酸塩の生成の化学反応は、Gay-Lussac, Liebig, Kuhlmannらの著名な化学者により研究された。さらにCavendishにより研究され、次ぎの化学式が提出された。



これはアンモニアが酸素により酸化されて、硝酸 (NO⁵, 3HO.、当時の硝酸の分子式) が生成することを示している (17)。

* bernagie (オランダ名) = borage = ルリチシャ、南ヨーロッパ産のムラサキ科の植物、薬用、食用に供する。

** スロイス、P. J. A. , (金沢医学館) の「舎密学」講義のカリウムの項には、「カリウム抱合物ヲ製セント欲スル時ハ陸植物ノ灰ヲモッテスベシ」と有る様に、植物中にはカリウム塩—主に硝酸カリウム—が多く含まれる (46)。

3. 日本の硝石

わが国の硝石の歴史は鉄砲の歴史であり、また戦乱の歴史でもあった。前記の1281年の蒙古軍の襲来で初めて火器を目にした日本人であったが、天文12年8月25日(1543)のポルトガル人3名の種子島への漂着までの約260年の長い間は何事も無く経過した。彼等が種子島に伝えた火縄銃の威力を見せつけられた島主種子島時堯(ときたか)は、早速大金二千両で2挺の火縄銃を購入した。また、家臣篠川小四郎に命じて、火薬の製法を学ばせた。さらに、刀鍛冶八板金兵衛には鉄砲の製法を学ばせた。これが「種子島への鉄砲伝来」の物語の素すじであった。しかし、この物語には異論を唱えるものもある。当時、すでに薩摩と中国との間を行き来していた密貿易グループ「倭寇」により鉄砲、火薬が持ち込まれていたとも云われている (48)。

この種子島銃は翌年には紀州根来に伝わり、その後、鉄砲は大阪府の堺と滋賀県の国友で大量に生産された。わが国では他に例を見ない程速やかに鉄砲は各地の武士集団に広がった。これと共に火薬の生産法も広がったことは間違いない。当時、わが国に伝わった硝石の生産方法は「古土法」であった。

表1. 江戸時代の硝石の生産地

東北	青森	津軽藩	近畿	和歌山	堺* (天文19年頃, 1550~)
	秋田	秋田藩	中国	鳥取	
	宮城	仙台藩		鳥根	津和野藩
	山形	(慶長5年, 1600~)		岡山	岡山藩 津山藩 (元禄14年, 1701~)
	岩手	南部藩 (嘉永6年, 1853~)		広島	芸藩 徳山藩 (天文15年, 1546)
関東	茨城	水戸藩 (天保11年, 1840) 古川藩	四国	徳島	徳島藩 (弘化4年, 1847)
	栃木	黒羽藩		愛媛	松山藩
	埼玉	秩父藩 忍藩 横瀬 (宝永7年, 1710)	高知		
中部	富山	加賀藩 五箇山** (元亀元年頃, 1570~)	九州	福岡	久留米藩
	福井	福井藩, 今庄		佐賀	佐賀鍋島藩
	長野	木曾谷, 飯田藩		熊本	熊本藩
		松代藩 (弘化元年, 1844) ***		鹿児島	鹿児島藩, 谷山作硝場*** (安政4年, 1857)
	岐阜	飛騨藩 飛騨白川** (元禄年間, 1690~)		長崎	長崎*** (天保7年, 1836)
		吉城** 恵那谷**		大隅	種子島
	滋賀	蒲生藩			
静岡	韮山				

注：藩名を記したものは藩内で広く採土して硝石を生産した藩を、地名はその地区で採土して硝石を生産した。県名のみのは硝石の生産はあったが、詳しくは不明。年号は生産開始のおおよその年を示す。

* 堺は硝石の輸入地、**培養法を用いて硝石を生産した。***硝石丘法を用いて硝石を生産した。

紀州の根来と雑賀の鉄砲衆、また織田信長の軍団が用いた大量の火薬は南蛮渡来の火薬と云われている。さらに徳川家康の軍団が関ヶ原の合戦で用いた大量の火薬や鉄砲は難破船リーフデ号からのものであるといわれている(49)。この当時、16世紀後半にはわが国では硝石を大量に生産している所は無かった。その後、江戸時代の初期には多くの藩で「古土法」により硝石の生産が行われていた(表1)。わが国での硝石の生産地の中で最も著しかったのが加賀藩の支配下にあった五箇山での「塩硝」生産であった。

Ⅲ. 硝石の生産技術史

わが国では硝石は三つの方法—古土法、培養法、洋式硝石丘法—で生産されていた。それぞれの方法について簡単に説明して、さらに実際にその方法で硝石を生産していた所の例を紹介する。

1. 古土法

この方法は最も簡単であり、最も古くから用いられていた方法である。雨のかからない古い家屋の床下、古い洞窟などの表面の土には、色々な動物の死骸や糞尿からアンモニアが生成して、これが土壌中の硝化細菌により酸化されて硝酸カルシウムとして蓄積している。好気性の硝化細菌は空気の届く土壌表面の近くでのみ生育して、アンモニアを酸化して硝酸塩を生成するために、その産物である硝酸カルシウムも地表近くに蓄積する。さらに土壌中の水分の蒸発により、土壌中の可溶性塩類は吸い上げられて地表に残って霜柱の様にもなる。*

ところが、硝酸塩は一般に水に溶けやすく、雨水のかかる土地には蓄積しない。

* 土壌の塩析は農業にとって大きな問題となっている。農地に灌漑用水の散布により、塩類の吸い上げが起き、地表部分に塩類の蓄積が起きて植物への塩害が発生する。

古土法はわが国には硝石の生産法として、16世紀に最初に伝えられたものと見られている。すでに弘治3年(1557)頃の記録には、毛利元就が家臣に出した書状に「塩硝熱させ候、然れば其方馬屋の土しかるべき之由に候間、----」とあり、古い馬屋の土を用いて硝石を採取していたと見られる。その後、この方法は鉄砲の全国の藩への広がりと共に広がった。上記の表1に示したように、幾つかの藩では、この方法で硝石を生産した記録は残っている。しかし、詳細な硝石の生産法は各藩では秘伝であり、またそれぞれは少しづつ異なっていた。砲術家の秘伝書には火薬の製法と共に硝石の製法も含まれていた。古土法を行っていた地域には「硝石ほり」「焰硝煮稼人」と呼ばれる職人がいて、藩から請け負って古土の採取から硝石の抽出・精製を行っていた。

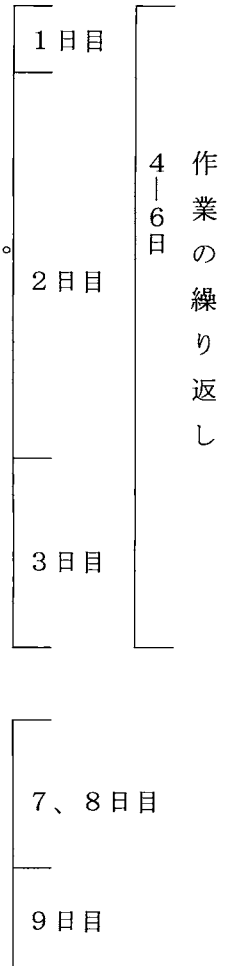
硝石の製法を広めることを目的に書いた嘉永7年(1854)の佐藤信淵による『硝石製造弁』(27)、および文久3年(1863)の桜寧居士による『硝石製煉法』(28)を基にこの方法を簡単に説明する。その作業操作は南部藩の例より作成した図19、および古土法の作業図の一部を図20に示した(50)。

この方法でまず重要なことは硝酸塩を多く含む「土を探す」ことであった。そのための条件は、1. 地所は周りより高いこと、2. 近くに木立がないこと、3. 田畑から離れた砂の多く混ざらない、乾かず、湿らずの黒い土であること、4. 外より雨水の流れ込まない所の20年以上経た古い家の床下の土である。これは乾燥気味のものであり、樹木の根により硝石が吸い取られる事のない土であった。この床下では土の表面がやや白くなり、針状の霜柱の立つ様に芒(ノギ)が出来ていた。床下に這い入り、表面の土を掻き採り、舐めてその味が甘辛いことを確かめた(図20)。良質の土はその色から「鼠土」とも

呼ばれて、農家ではこの土を肥として畑に入れていたという。この良質の土を約9cmの深さまで掻き取っていた。以下の作業は図19と図20に示すものであった。灰汁処理では抽出・濃縮液に存在する硝酸カルシウムと灰の炭酸カリウムとが反応して、硝酸カリウムと炭酸カルシウムとに置換する反応を行っていた。従って灰の質と使用量は重要な事であった。

床下土 (1,200貫、45トン、古い家の床下より採取)

1. 土立桶(90x90cm、4本) 底に簀の子、呑み口、土を280kg/桶入れる。
水270%で浸出。
水垂桶 (180%) に1番水を取る。
同様に2、3番水を取る。(これは次回に浸出に使用する。)
2. 鉄釜 (径90cm、4枚) に1番水を入れ、2/3量まで蒸発・濃縮する。
3. 灰立桶(90x90cm)底に簀の子、呑み口、内部に木灰 (10斗、約180%) を入れる。
2. の濃縮液をこの木灰の上に加える。
溶出液を垂桶に採取する。
4. 鉄釜で加熱・蒸発・濃縮、泡立ちに注意が必要。
泡を取り除く。
5. 箆に木綿布を敷いて濃縮液を濾過する。
濾液は結晶桶に取る。
6. 結晶桶を冷やし、静置する。粗結晶の析出。
翌日、残液を除き、結晶を掻き集める。
7. 結晶を水洗して、乾かす。
[荒焰硝、葉焰硝、灰汁煮塩硝]
8. 荒焰硝を合して、釜に入れて、水に溶かす。
加熱・溶解・濃縮を行う。
濃縮液の濾過。濾液を静置して結晶化、
2日後、析出した結晶を集める。水洗、乾燥。
[中煮焰硝]



1箱に焰硝を10貫詰めて代官所に納入する。
代官から海防硝石御用所へ送る。

床下土1,200貫を4回の抽出・精製作業により、10貫の中煮塩硝を採取した。
作業のはじめの部分は図20にも見られる。

操作7. での粗製結晶はハリネズミの様な針状結晶で、長さ4-5分より2-3寸(1.5-9cm)であり、これを朴消、荒焰硝、泥煮の焰硝と呼んだ。

操作8. の再結晶の操作 [中煮] は「スベテ中煮ハ人ニ見セヌナリ」と云われる様に、その操作は極秘であった。
水加減、火加減が重要な要素であった。その「秘伝」として次の2点がある。

[秘伝1] 「この中煮の時に明礬の細かい粉を2匁大釜に加えて沸かすと、土の糟が上面に浮き挙がり取り除くことができる。」

[秘伝2] 「この時に掻き取り板にノギの様に硝石が付くようになった時に、千本と呼び黒いニカワ5枚と卵2の白身を明礬末6匁と共に加えるとよい。」

図19. 南部藩での古土法による硝石生産の作業流れ図



其一図 土を嘗めて多少を試図
 イ. 床下土を取り出し嘗める
 ロ. 土をつまみ出したる図
 ハ. 土をかき出したる図
 ニ. 土を運送の図

其二図
 民家床下の土を取る多少を帳面へ書く図
 民を憐れみ財宝をたまえる図
 ホ. 桶へ土を入れる図
 ヘ. 水を入れる図
 ト. あくへ水をかけ、壁土のごとくして、あく桶へ入れる図

あく桶とさん俵、むしろ、竹のすのこ



以下の操作が其三図にあるが略す。あく桶より硝石水をくみ取り、釜に入れて、濃縮する。濃縮液を布で濾す。これを冷桶に移す。これより糠塩硝が析出して得られる等が描かれている。

図20. 古土法による硝石の生産の図「硝石製造弁」より (50)

「トカク灰ノ案配大事ナリ。船頭ノ梶、焰硝ノ灰ト心得ベシ。上手下手モ灰ノ釣り合イナリ。」と云われた。木灰、木綿木の灰、そばの灰、綿の実の灰、こたつの灰、火鉢の灰、釜の下の灰などが用いられた。イネわらの灰、麦わら灰は用いない。良質なものは紺屋灰（藍染め屋が使用した堅い木の灰で、灰の性が強いもの、カリウム含量が高いものと見られる）であった。灰汁煮から粗製塩硝の結晶化の作業は、経験と勘のいる作業であった。「焰消ヲ焼クニ、同ジ事ハ一度モコレナシ。日ゴト焼き案配替ワル事ナリ。」とあり、また「へら先ノ様子ハ、秘事ニスルコトナリ。」と言われ、これを「木刀滴露ノ蘊ヲ覚ユ」* と表して、釜の中の濃縮液の様子を見極めることの奥深いことを指している（図21）。

- * この意味は塩硝の精製のための濃縮液の様子を知るために、木刀を溶液中に入れて、水滴の滴下する様子から濃縮度を判断した。濃縮に従って、木刀についた水滴が冷えて結晶が生成する様になれば良い、それ以前であれば滴は木刀より垂れてしまうことに由っていた。

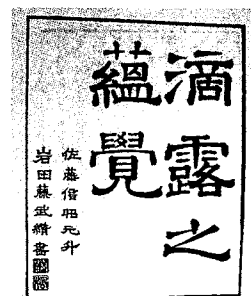


図21. 塩硝煮の秘伝 (27)

中煮での蒸発・濃縮で、煮詰めのためにアワ立ちが激しくなり、それを防ぐためにこのような操作を必要とした。この時に色々な物を加えている。

再結晶で得られたものは「馬牙硝」「つらら焰消」と呼び、結晶の大きなものであった。また、長い間、結晶桶に置いたものでは、麦のイガのような細かい結晶が得られ、これを「芒消」または「のぎ焰消」と呼んだ。

その他に「盆消」「敷き塩」と呼ばれるものもあった*。

再結晶した塩硝をさらにもう一度結晶化して精製することを「清煮」と呼んだ。この操作では二割半から三割の割合で塩硝量が減少した。これは中煮塩硝の質によっていた。

この古土法の最大の弱点は、同じ場所の土を採取するためには20年の年月を待たねばならない事である。この事は次ぎの実例で記述した。

- * この文章では芒消が硝石の意味で用いられている。

2. 古土法による硝石生産を行っていた藩の例

加賀藩、飛騨高山藩を除いた殆ど全ての藩では、古土法での硝石の生産を行っていた。しかし、その生産については極秘事項であった事、方法が秘伝として伝えられていた事から、関係史料が現存するところは限られている。史料がまとめられている南部藩と徳島藩の硝石生産について簡単に記す。

盛岡・南部藩の場合 (51)

幕府は嘉永6年6月のペリーの来航に対して、江戸湾岸の防備の必要性を強く認識し、早急に五カ所に台場の建設を行った。この台場の大砲のために必要な大量の火薬を調達するために、南部藩および飛騨高山藩に使者をおくり硝石の生産を要請した。これに答えて南部藩では藩の命令で全領域での床下土からの硝石の生産を行った。その記録として花巻周辺の安俣高木通*での採硝業について、一の倉友助が書いた嘉永6年(1853)9月4日からの実務記録が残っている。南部藩では弘化4年(1847)に全領の代官所内に70名の焰硝煮稼人を置いて扶持を与えた。彼等は盛岡の「海防硝石御用所」の管轄下にあった。一の倉友助は役名「安俣高木通硝石製法世話」であり、塩硝煮稼人の管理をした。この稼人は2名で1

組となって通内の村を周り、硝石製造所を設けて住居の床下土を採取して、前記の古土法で硝石の生産を行った(表2)。図19の作業図は嘉永6年6月から7年3月までの記録からのものである。作業場の様子は図22の様なものであり、必要な器具一式は藩からの支給であった。

* 南部藩では33の行政区画を置き、これを「通」と呼んだ。安俵高木通は現在の花巻市、東和町、北上市にあたる。

表2. 安俵高木通の高松村での古土法での硝石生産の資料

時期	嘉永6年6月～7年3月
設備	製硝所に2基の設備、作業人 4名。
	高松村128戸の内93戸の床下1,110坪から土を採取。
	総土量56,400貫、人夫延べ数628人、
	木灰 1,880斗、薪 7,990束、
	このための人夫延べ数 948人。中煮硝石470貫を生産した。

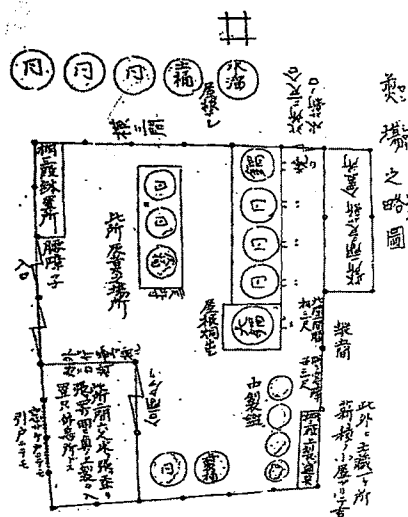


図22. 硝石製造所、「煎場」の略図
山田森重「砲術明鑑火硝製造編」より(52)。この設備で採取した古土からの抽出、濃縮、灰汁処理、結晶化、再結晶化を行い、中煮硝石を得た。

この他の6ヶ村で嘉永6年から万延2年の間に、総量241箱(2,410貫)の中煮硝石が生産された。南部藩全体では、約7万貫の中煮硝石(上硝石換算で約4.2万貫)と推定されている。一方、南部藩の硝石の年間売り出し量は、安政年間には約7,500貫であったとも云われて、その総てが幕府に納入されて品川台場の火薬の生産に使用された。

この他に徳島藩での硝石生産の史料によれば、吉野川流域の村々で硝石の生産が行われた(53)。これは自藩の防衛、特に淡路島の砲台を異国船から守る目的での生産であった。幕末期の徳島藩の在庫塩硝量(火薬量)は、43,151貫であり当時の藩の武器庫にあった全火器で百日間の合戦に堪える量であったと云われている。

また、仙台藩では、火薬備蓄量は慶応2年末で約31,600貫であり、何とか軍役を満たすものであった。土佐藩では嘉永・安政年間に古土を殆ど採り尽くしていた。

3. 培養法

富山県南砺市平、上平、利賀よりなる地域「五箇山」では、1570年頃から塩硝*の生産が行われていた。

その生産方法は先の古土法とは違う独特の方法であり、「培養法」と呼ばれている。この方法は五箇山以外では、岐阜県の飛騨白川地域のみで行われていた。この地域には五箇山から元禄年間に技術が伝えられていた。この方法は全国の他の地域には見られず、さらに外国にもその例は存在しない。本方法は硝化細菌を巧みに利用して、硝石を生産していたものであり、まさに江戸時代のバイオ技術であったのである。五箇山塩硝のもう一つの特徴は、塩硝生産に関する史料が非常に多く現存することであり、それらが収集・整理されて現在、旧平村の郷土館に保管されている(54)。

*五箇山では硝石を「塩硝」と呼んでいた。以下の記述では塩硝を使用する。

「培養法」による塩硝の生産法は、天明4年(1784)、寛政2年(1790)、文化8年(1811)、天保14年(1843)、文久3年(1863)、明治18年(1885)の史料に生産方法が記述されて詳しく知ることが出来る。中でも最も詳しく記述したものは、五十嵐孫作*による文化8年9月の「五ヶ山焰硝出来之次第書上申帳」である(図23)(55)。これは高岡・内嶋村の十村であった五十嵐が藩の年寄前田土佐守の命令により、調査して書いた報告書である。

本上申帳に記載された塩硝の製法をまとめて図24に示した(詳細は文献1を参照)。五箇山の合掌造りの民家の居間の床下に培養穴を掘り、田畑の乾燥した土、ヒエ殻、タバコ殻などの乾燥したもの、カイコの糞、山草などを用いて、培養土を積み上げた。本法の特徴は、培養土を乾燥状態に保ち、土中への空気の供給をよくしている事である。春、夏、秋に切り返しと、草、カイコの糞の追加を行ない、4年間の硝化細菌の働きを待ち、5年目に塩硝土を取り出して塩硝の抽出・精製を行った。

* 五十嵐孫作(寛政5年、1793-文久元年1861)高岡・内嶋村居住9代孫作、本名篤好(あつよし)、文化8年(1811)に19才で十村となる。各地の開拓事業ですぐれた業績を挙げた。国学者として「古事記神典秘解」その他、自然科学者として本塩硝上申帳、「筆算算法」、その他にいくつかの農政学書、郷土誌書などがあり学術研究史上の功績が大きい。文久元年正月に69才で金沢にて没した(56)。

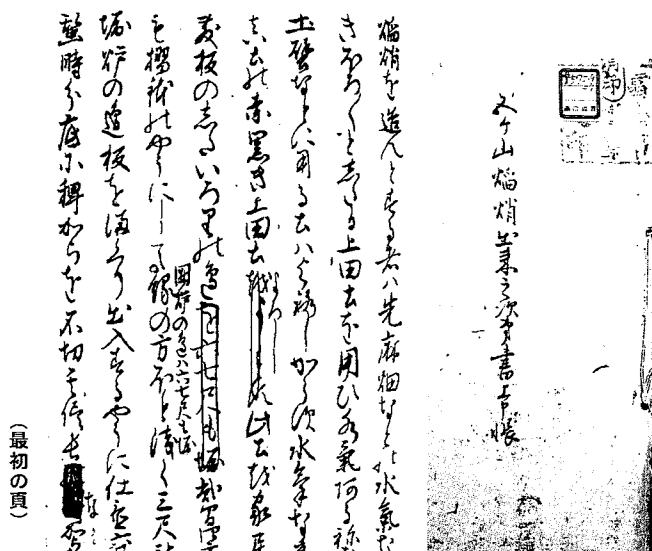
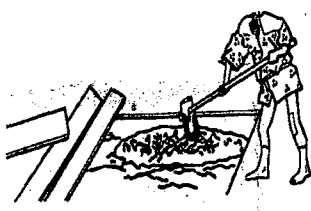


図23. 五十嵐孫作上申帳. 富山県立図書館蔵(55)

塩硝土の生産	塩硝の抽出・精製
<p>塩硝穴 合掌造りの居間の床下、囲炉裏の周りに、3.6m 四方、すり鉢型(深さ2.7m)の穴を掘る。 培養土: ほろほろした上田土、麻畑土ヒエ殻、カイコの糞、サク、ヨモギの干し草を繰り返し、積み重ねる。</p> <ol style="list-style-type: none"> 6月に仕込む 切り返し 春 ヒエ殻、タバコ殻、ソバ殻 夏 カイコの糞 秋 山草、サク、ヨモギなど 4年間 発酵熟成 (培養土の空気の流通を保つ) 5年目10月下旬。 塩硝土の掘り出し、浸出作業へ。 	<ol style="list-style-type: none"> 水垂れ 塩硝土を土桶に入れ、水で浸出し垂れ水を集める。 灰汁煮 垂れ水を釜に入れ、加熱濃縮する。灰桶に入れ、木灰処理。硝酸カルシウムは硝酸カリウムに変わる。処理液を小煮鍋で煮詰める。 濾過 煮詰め液を木綿布で濾過する。濾過液を一夜静置、結晶化する。 結晶のかきとり。結晶の乾燥、収穫「灰汁煮塩硝」 農家より灰汁煮塩硝の買い上げ。 溶解: 灰汁煮塩硝の加熱溶解、ゴミ澄まし桶に移す。澄まし液を溜桶に取る。 結晶化: 3日静置、結晶化「中煮塩硝」 溶解: 中煮塩硝を水に加え、加熱溶解 結晶化: えさせ桶の上に竹かごを置き、木綿布で濾過する。 収穫: 上塩硝の結晶を集め、乾燥。「上塩硝」 出荷: 品質検査の上、加賀藩に上納する。

図24. 培養法による塩硝の生産

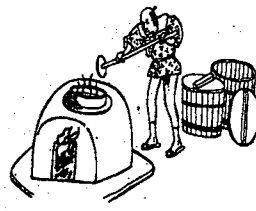
A. 培土作りから灰汁煮まで



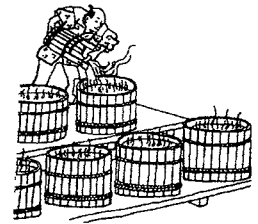
1. 床下の穴に乾いた土、干草、カイコ糞を混ぜて積み重ねる



3. 土桶に水を加えて、硝酸カルシウムを浸出する



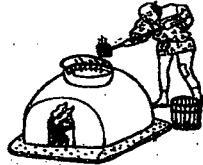
7. 灰汁煮塩硝の溶解とごみ取り



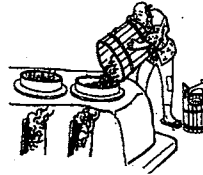
8. 中煮塩硝の結晶化



2. 土桶に塩硝土を入れる



4. 浸出液を濃縮後、灰汁処理する

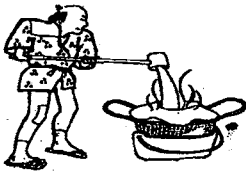


9. 上煮塩硝作り、温水に中煮塩硝を溶かす



11. 結晶した塩硝を収穫する

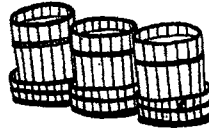
B. 灰汁煮塩硝の結晶化



5. 灰汁煮塩硝溶液の濾過



6. 結晶した灰汁煮塩硝を集める



10. 濾過液を7日静置して上煮塩硝を結晶化する



12. 加賀藩に上納する

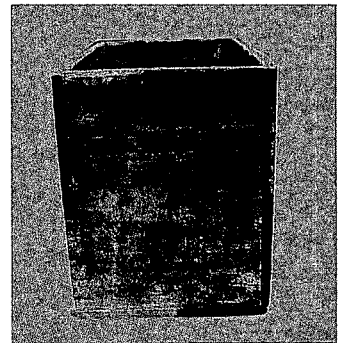
C. 灰汁煮塩硝から中煮塩硝の精製

D. 上煮塩硝の精製と結晶化

図26. 培養法による塩硝の生産 (57)

表3. 培養法による塩硝の収量 (54)

農家での灰汁煮塩硝の精製データ					
塩硝土1坪あたり	灰汁煮塩硝	収量	年	年	年
		7.81斤	安政5年	1858	
		7.24	文久2年	1862	
上煮屋での精製過程でのデータ					
灰汁煮塩硝	定式上塩硝	収量	年	年	年
120斤	40斤	30.3%	享保15年	1730	
2斤5分	1斤	36.4%	文政元年	1818	
12,540斤	114箇	33.1%	嘉永6年	1853	
平均		33.3%			



上塩硝の結晶12貫を入れて五箇山から金沢への運搬に使用した。

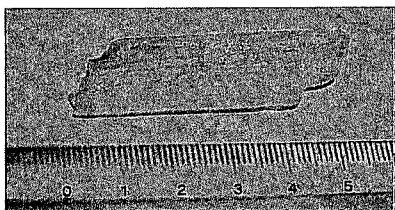
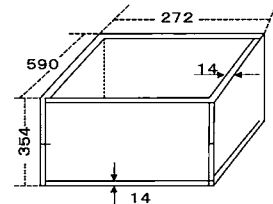


図27. 塩硝の巨大な結晶



枹材使用
単位 ミリメートル

図28. 五箇山で使用された塩硝箱 (58)
材質は枹である。金沢市土清水湯原良丸氏蔵

表4. 硝石の品質の比較 (1)

年号	著者	著作史料	硝石品質ランクつけ
正保2年(1645)	松江 重頼	毛吹草	越中、飛騨、安芸、美作
元禄10年(1697)	菊本 賀保	国花万葉記	越中
正徳2年(1712)	寺島 良安	和漢三才図会	加賀、筑前
元文年間(1740頃)	—	三州名物往来	五箇山
享和3年(1803)	小野 蘭山	本草綱目啓蒙	加州、越中、讃州
文化14年(1817)	斎藤甚大夫	硝石製法備要集	加州、米沢、飛騨、甲州
文政5年(1822)	山田 森重	砲術明鑑	五箇山
天保6年(1835)	—	国産抄	五箇山
幕末期(1865頃)	森田 柿園	越中志徴	五箇山

長期に保存されていた上平村羽馬家の塩硝の化学組成分析値は、(単位：試料100gr中の各イオンの質量(gr.)) カリウムイオン38.08、ナトリウムイオン0.25、カルシウムイオン —、陽イオン小計38.33、硝酸イオン59.57、塩素イオン0.97、硫酸イオン0.08、陰イオン小計60.62、合計98.95であり、純度の高い物であったことを示している (59)。

五箇山塩硝の総生産高を示す資料はないが、加賀藩による総買い上げ高(上納高)のおよそ300年間にわたる史料が現存している(図29)。この塩硝上納高は生産高よりは少ないが、ほぼ総てが買い上げられていたことから、重要な意味を持つ資料である。全国には他にこの様に長期間にわたり塩硝を生産していた所は無いし、生産記録もない。例えば仙台藩で1800年代に入ると古土法による塩硝生産を停止していた。

五箇山塩硝の加賀藩への上納は1600年の初めからであり、慶長10年(1605)の藩主前田利長の塩硝請取状に「五ヶ山あけえんせう九百四十七斤を請け取った」と記され、当時すでに多量の塩硝を生産していた事を示している。この後、約100箇(約1,200貫)の塩硝の上納は1800年(文化年間)頃まで続いた。外国船の来航により、海防令が発せられ海岸防備の増強のために塩硝の増産が始まった。加賀藩は海岸線の一層の防衛のために硝石増産令を出して、塩硝の買い上げ高を急増させた。その結果、慶応年間には年1万貫に達した。幕末期を詳しく見ると、嘉永3年以後の激しい塩硝の買い上げ高の増加の様子を見ることが出来る。

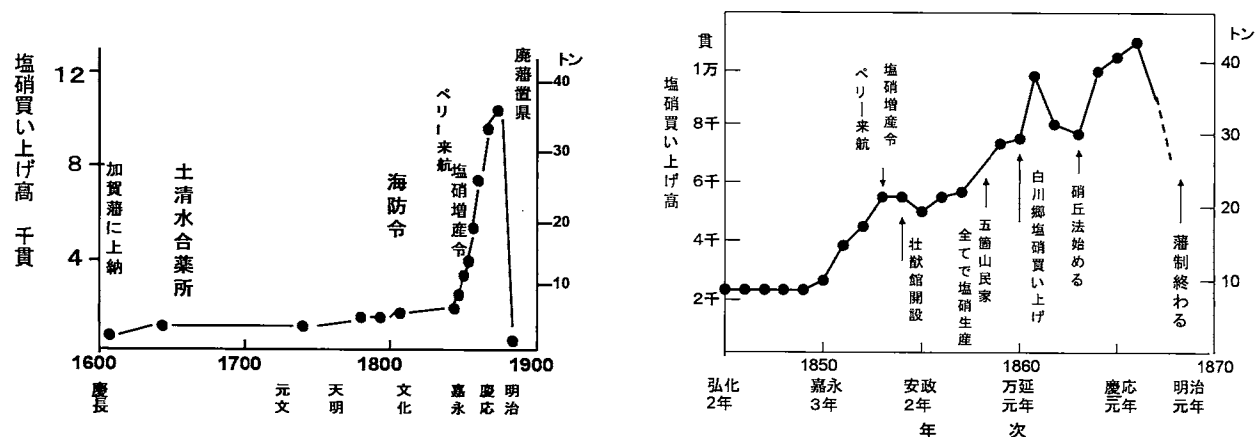


図29. 五箇山塩硝の加賀藩による買い上げ高の推移。左図は全期間、右図は幕末期の買い上げ高の図

4. 五箇山塩硝の歴史

五箇山の塩硝史は加賀藩の塩硝史の大部分を占めるものである。塩硝の生産が何時から五箇山で始まったのか、初期から培養法で行われていたのかなど不明な点が多いが、弘化2年(1845)の文書に「利賀村の西勝寺の祖先明恵坊らが五箇山の塩硝を集め、大坂の石山合戦で送った」と記されていること、元龜元年9月(1570)に富山県城端町の善徳寺六世空勝僧都が五箇山焰硝、玉葉を石山合戦で本願寺に寄進したとの記録、

「第六世頭證院空勝僧都頭示院祐勝僧都女賀越前石田西光寺男元龜元年九月より大坂御防戦の砌不惜身命御取持申上越能組下え申談兵糧等被致運送且五ヶ山焰硝玉葉御寄進在之候事」

さらに天正元年(1573)の「北陸一向一揆において五ヶ山より火薬が一揆農民に送られた」記録がある(54)。天文12年(1543)にポルトガル人の種子島への漂着から、30年足らずの間に五箇山では塩硝が生産され、火薬(黒塩硝)も生産されていたことになる。この事は塩硝の生産には4～5年の年月が必要であることから、生産法の開発は非常に速やかに行われていたと推定される。五箇山には恐らく本願寺より「古土法」が伝えられたが、しかし民家の戸数が少なく古土の採取量は限られていた。一方、養蚕が盛んに行われていたことから、カイコの糞を土間に置いたところ周りに白い粉が吹き上がる事に気づき、これが培養法の開発の動機となった可能性がある。土にカイコの糞を混ぜ込むこと、さらに干し草を加えること、乾燥した田や畑土を使用することなどが試され、特に冬季も暖かい居間の囲炉裏の周りに穴を掘って空気の流通に工夫を加えることにより培養法が完成したと推定される。

培養土(塩硝土)からの塩硝の抽出、精製の技術は古土法でも用いられていたものであり、それに改良が加えられて生産収量を上げていた。特に、一年の作業計画—カイコの飼育、紙漉き、塩硝煮の作業が組合わされて、行われていたことは、他では見られない地域産業の形態をしていたことが特色であった。

1583年に五箇山地方は佐々成政の支配から前田利家の支配に移り、「あげえんしょう」として加賀藩に上納された。慶長10年(1605)から塩硝2,000斤(400貫1,500kg)が米の代わりに年貢として納められる様になった。寛永14年(1637)以後、塩硝は藩による買い上げとなり、明治4年(1871)まで続いた(図29)。寛永14年(1637)に塩硝105箇が買い上げられ、これが元文4年(1739)まで続いたが、その後1,000～2,500貫の変動があった。文化2年(1805)に外国船の来航により幕府は海防令を発した。さらに嘉永元年(1848)に加賀藩では海岸線の一層の防衛のために硝石増産令が出され、五箇山の全民家(約1,300軒)での灰汁煮塩硝の増産が始まり、塩硝の買い上げ高も急増した。嘉永6年(1853)の浦賀へのアメリカ艦隊・ペリーの来航により、江戸湾に台場が築かれるなど緊張した事態となった。安政5年(1858)に加賀藩は「増方仕法」を出して、毎年290箇の塩硝を生産する計画を立てた。その結果、塩硝の生産量は大きく増加して、慶応年間には約900箇(約1万貫、37.5トン)の塩硝の買い上げとなった。また、五箇山以外の地域—福光、井波、入善など—での生産が始まった。とくに注目されるのは入善村での「壯猷館」*の指導による洋式塩硝製法である「硝石丘法」が行われたことである。本法の指導は壯猷館で米積浄記により蘭書より翻訳された「硝石製法」の一部を用いて行っていた** (1)。

* 安政元年(1854)に金沢・柿の木畠に開設された加賀藩の洋学研究施設であり、砲術、馬術、兵学、航海学、測量学、医学、洋学などの蘭書の翻訳・解説・研究が行われた。加賀藩の近代化の中心機関であった。

** 壯猷館の舎密方の棟取であった高峰元陸(精一)が、カイコの蛹を用いて塩硝の効率的な製造

法を考案したと書いた記述（特に高峰讓吉の伝記に）が多くあるが（60）、これは以下の理由から誤っている。この誤りの元は大正15年の塩原又策の著書『高峰博士』の記述にある（61）。慶応年間の壯猷館の活動を調査すると、1. 塩硝の生産・買い上げが急増していること、2. 入善村では洋式硝石丘法の指導が行われていたこと、3. サナギを水に加えても硝酸塩の生産は出来ないこと、特に当時の技術では硝化細菌の液体培養は不可能であること、また、壯猷館の史料にはサナギでの硝石生産を示すものは無い、4. 土清水製薬所の改築が行われて洋式火薬と雷管製造施設を建設していたこと、5. 雷管（ドンドロ）の製造と塩硝の製造とを混同していること、6. 壯猷館での慶応2年3月7日の爆発事故による死傷者が出たこと—これは塩硝の製造によるのではない。爆発事故は水銀、硝酸、エタノールからの雷汞の合成実験と推定される。加賀藩では当時長崎で雷管を購入していたが（62）、これを自給することを目的としていたと見られる。7. 高峰はこの事故後、更迭され五箇山へ送られ塩硝の製法を指導した（60）との記述を示す資料も存在しない。慶応3年には卯辰山養生所舎密局に移っている。また、卯辰山には「雷汞局」はなかった。

五箇山での塩硝の生産は約300年にわたって連続して行われた。この様な事は他の地域ではどこにも見られないことは先にも触れた。さらに塩硝生産の支配関係にもその理由があると見られる。全国のお地域での古土法での塩硝生産は、それぞれの藩の直接の管理で行われていた。これに対して五箇山では塩硝生産の支配組織は異なっていた。図30に示した様に、一般民家で床下の塩硝穴で培養法により生産された塩硝土から灰汁煮塩硝が生産され、これが約20軒の「上煮屋」（御用塩硝煮屋）により買い上げられて、さらに再結晶して上塩硝となった。

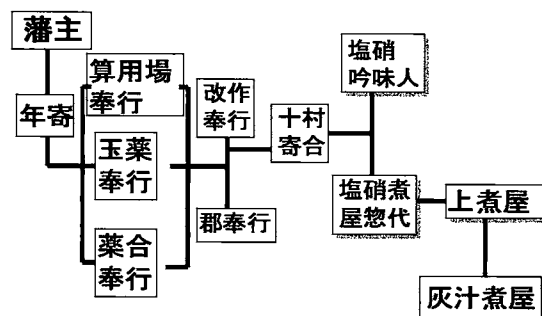


図30. 五箇山塩硝の生産組織図 (63)

この塩硝は塩硝箱に詰められて2～4名の「塩硝煮屋惣代」に渡され、塩硝吟味人の検査と封印を受け、十村寄合、郡奉行、改作奉行の手を経た後に、藩により雇われた村人の手で金沢の土清水合薬所へ納められた。ここで藩の玉薬奉行、薬合奉行、算用場奉行の立ち会いで検査が行われた。

塩硝の五箇山からの輸送ルートは、1. 上平村—西赤尾、ブナオ峠—横谷—金沢、2. 平村—朴峠—城端—金沢、3. 利賀村—井波—福光—金沢であった（詳細は文献1を参照されたい）。

火薬を生産するためには、硫黄、炭末が必要である。加賀藩は硫黄を立山・地獄谷より採取して上市に運び、ここで昇華法によって硫黄を精製した。これを滑川の御蔵に貯蔵して、1箱に8貫の硫黄を詰めて、馬便を使って2泊3日かけて金沢・土清水合薬所に送っていた（1）。幕末期の塩硝と硫黄の買い上げ量の関係は深く、硫黄の買い上げ量も急増していた（図31）。硫黄の輸送先が元治元年秋から、土清水合薬所から鶴来・小柳合薬所に移っている。これは土清水合薬所を閉鎖して、改築工事を行ったために小柳合薬所を稼働したことによるものである。新しい土清水合薬所は慶応4年～明治元年頃に完成した様であるが、稼働することなく終焉を迎えた（詳細は文献2参照）。

5. 塩硝の品質検査

五箇山塩硝が金沢の土清水合薬所で買い上げられる際には、品質と量の厳しい検査を受けなければならなかった。品質検査がどのような方法で行われていたかは重要な事柄である。それは当時どのような化学的な方法により塩硝の定量分析が行われていたかを示すからである。加賀藩が実際に行っていた分析方法を記した資料は見つからないが、塩硝中の不純物量から等級分けは行っていた(64)。塩硝の品位は次の8段階に分けられて買い上げの可否が決められた(表5)。この検査結果により、塩硝の買い上げ値段が決まり、極上等は1箇当たり銀1貫750匁*であり、1段階下がるごとに50匁の差し引きがあった。検査により品位を上塩硝から中煮上塩硝に改められて、不合格の場合は五箇山への持ち帰りとなることもあった。

* この値は大き過ぎる。慶応元年には代銀は620匁であった。

等級分けに用いられた分析方法は、「硝石ヲ水洗シテ精粗ヲ鑑スル法」と云われた方法があり、硝石の水に対する溶解度をもとに考案されたものである(65)。操作が簡単であること、特別な試薬・装置を必要とせず硝子びんと天秤があれば分析が出来るものであった(詳細は文献1)。この他にも硝酸銀法や塩化バリウム法があるが加賀藩で使われていたかは不明である。南部藩では納入される塩硝の重量と色、形をみる目視検査のみであった。

6. 硝石丘法

本法はヨーロッパにおいて開発されて行われた方法であり、江戸時代後期にオランダからわが国に伝えられたものである。そのために『硝石製造弁』などいくつかの蘭書の翻訳書がある(27)。本法の試みは例えば松代藩など各地の藩で行われたが、薩摩藩の鹿児島・谷山作硝場では最も大規模に硝石丘が作られて硝石の生産が行われた(66-68)。

『鹿児島県谷山作硝所見聞記』には次のように記されている(66)。

「硝石を作る為には先ず硝石丘を築くために適した土を探す必要がある。砂の多く混じるもので、

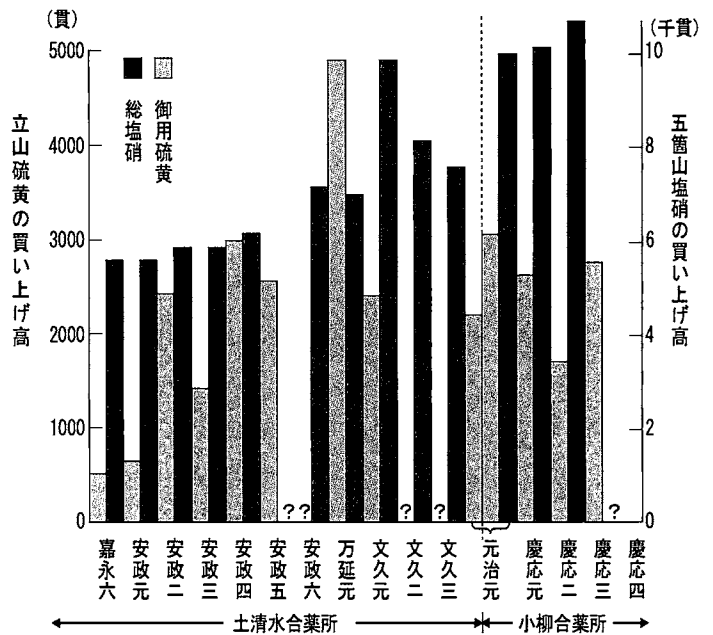


図31. 幕末期の加賀藩の塩硝と硫黄の買い上げ高

表5. 硝石の品質検査 (64)

塩硝名	品位	不純物含量
上塩硝	極上等	1/1,500以下
中煮上段塩硝	上等	1/1,000以下
中煮中段塩硝	中等上	1/750以下
中煮下段塩硝	中等中	1/500以下
	中等下	1/350以下
	下等上	1/200以下
	下等中	1/100以下
	下等下	1/50

白ネズミ色を帯びた石灰分を多く含む土が硝石丘を作るのに適していた。粘土質の土は好くない。アルカリ分があり、動植物の腐敗している土が良い。作硝丘では色々な汚物を腐敗して窒素分を醸し出し、丘中にある水気を吸収して、さらに酸素を吸って窒素酸を作り出し、土質中の「アルカリ」と化合して硝酸カリが生成する。」

と硝石の生成の理を説明している。薩摩藩の鹿児島・谷山作硝場は北側に山があり、南側は海に面して、西側には川があり、土質は多くの砂混じりで白色をして、「カルキ」を多く含んでいた。作硝場は周りの民家からは300m程離れており、ここの人々が作業に当たっていた。

「硝石丘の小舎は長さ16間(約29m)、幅3間(約5.4m)、高さ3間(約5.4m)で、南北に間口を置いたものであり、屋根は麦わら葺きで、土壁で周りを囲んだものであった。」

図32は作硝所の硝石丘小屋でありこの中に、次の硝石丘4基を作った。

「硝石丘を作るための硝土は、畑土3石、白土1斗5升、石灰1斗、たばこ殻5把(3尺廻り)、牛馬の糞尿の腐敗した汁1斗5升で作った。畑土、石灰、白土をよく混ぜて、これに牛馬の腐汁をかけて潤し、この土を先ず1尺5寸の高さに積み、上にタバコ殻を敷いた。次ぎに第2層の硝土を1尺積み、これにもタバコ殻を同じ様に敷き、さらに第3層の硝土を同様に積み、これにタバコ殻を敷き、その上に硝土を1尺5寸程積んだ。この硝土を積み上げた硝石丘の周りの面を木鋤で打ち固め、直径5分の棒でその壁面に多くの穴を開けた。」

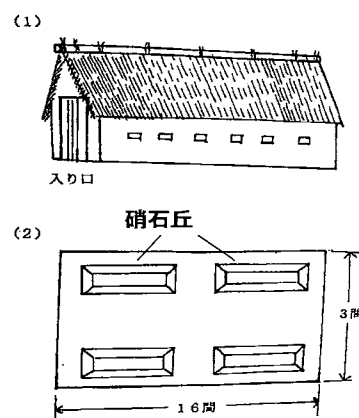


図32. 薩摩藩鹿児島谷山作硝所の硝石丘小屋。(1) 外観 (2) 硝石丘の配置と大きさ (66)

硝土を作るために腐汁を作る作業は激しい悪臭により、作業は大変であった(図33)。

「作硝に用いる草は、たばこ、なす、いもが良いが、草木はすべてカリ分を含むものがよい。木は梢、若葉がよく、春に若葉をとり、3-4日間日光に曝して、よく乾かしたものを使用する。」

とあり、腐敗し易い草木を選んでいた。別の史料では、「レーム(陶土)、石灰土、廃屋、獣圈・泥沼・汚濠等の溼土を百分を取り丘を築き、廃尿、糞塊より洩泄する液を注ぎいれ、(以下略)」とある(27)。石灰分の多い土地は、硝酸カルシウムの生成の他、土の酸性度を中性に保つためにも必要であった。硝石丘は腐汁の追加、温度・水の管理が



図33. 硝石丘法による腐汁を作る図(27)

必要であった。その概略は培養法と比較して表6に記した。大きな違いは硝土の収穫は硝石丘の表土4-5寸を削り取っていることである。これは本法では硝酸塩は表面の土でのみ生成するからである。硝土溶解所で水による硝土からの硝酸カルシウムの抽出を行い、硝水（浸出液）を硝石粗製所に送った。

表6. 硝石生産法の比較

床土法	培養法	硝石丘法
床下	培養穴	硝石小屋
床下土	乾燥土、カイコ糞、山野草	土、糞尿、動物死体、野草
掘り出し (20年に1回の採取)	ヒエ、タバコ、ソバ殻 鋤き返し、4-5年間培養 培土の掘り出し	小屋内に小丘を作る 3-5年間培養 表面から削り取る
水で浸出	水で浸出	水で浸出
濃縮	濃縮	灰汁処理
灰汁処理	灰汁処理	濃縮、ろ過
濃縮、結晶化	濃縮、結晶化	結晶化
粗硝石	灰汁煮塩硝	粗硝石
再結晶化	溶解、ろ過、濃縮、結晶化	溶解、ろ過、濃縮、結晶化
中結晶	中煮塩硝 溶解、ろ過、濃縮、結晶化 上煮塩硝（上塩硝）	中製塩硝 溶解、ろ過、濃縮、結晶化 上製硝石 加熱、熔融、型に流す 錠硝石

これに灰汁液を加えて、生じた沈殿物を取り除き、蒸発・濃縮の後に結晶化して粗結晶を得た。これより再結晶を行い中製硝石、上製硝石を作り、さらに加熱、溶解して型に流し入れて錠硝石とした。これは硝石が空気中の湿気を吸収するのを避けるためであった。薩摩藩の洋式硝石丘法は大規模に硝石を生産した国内では唯一のものであった。しかしその実働期間は短期であった。島津斉彬が就封した頃の薩摩藩の保有火薬量は15万斤(24,000貫)であり十分な量ではなかった。安政5年に鹿児島谷山の中塩屋邑に硝石場を建設し始めた。これを作硝局と呼び、作硝小屋を建て内部に6丘の硝石丘を築いた。しかし安政5年7月に藩主が死亡して作硝事業は中断した。2代目藩主島津忠義が文久元年(1861)にこの事業を再興させたが、同3年(1863)の薩英戦争で藩は大きな損害を受けた。この後、藩は富山商人を介して飛騨白川の硝石423貫(約1.6トン)を購入していた。また、作硝所を谷山に移して、以前より小型の作硝小屋を作り、幅2間、長さ5間の小丘を4ヶ設けた。元治元年(1864)には硝石小屋は30棟となり、硝石製造棟、材料小屋、硝石保管棟、管理棟等も置かれた大規模な施設となった。この施設での硝石生産量の記録は残っていないが、硝石土丘の大きさと数から年間約3,000貫であったと推定されている(68)。ここで生産された硝石は錠硝石にされ、北部にあった敷根火薬製造所、滝の上火薬製造所に運ばれて、洋式火薬の生産に用いられた。明治4年の廃藩置県で施設は官有となったが、同10年(1877)の西南戦争で、5月14日に次ぎの様にその歴史の幕を閉じた。

「川村参軍敵谷山より硝石を製するを聞き、第四旅団の三小隊、別働第一旅団の一中隊及び警視隊を發して、之を勦絶せしむ。(中略)我が兵、拍原川に至り、硝石製造所の庫内を検し、火を放ちて数庫を焼き、川を渡りて谷山町に入り、(以下略)」(西南戦争史)

最後に薩摩藩と加賀藩の備蓄した硝石量と火薬量を比較する(表7、8)(68、69)。両者のデータの違

いから直接の比較は難しいが、薩摩藩には火薬122トンが備蓄されていたのに対し、加賀藩では559.7ト

ンが備蓄されていた。この量は幕府が江戸湾の防衛のために集めた火薬量よりも多いと云われている。加賀藩の兵器・火薬は廃藩置県後に新政府に渡された。その作業は明治6年11月30日に悉く終了した(70)。

表7. 薩摩藩の火薬・硝石の備蓄量 (68)

火薬	約122トン
常備	約43
予備	約50
施條銃玉付きパトロン	約375.7万発
シャスポーパトロン	約41.9万発
硝石	約109トン
錠硝石	約70.4
砂手硝石	約11.7
上製硝石	約21
中製硝石	約5.5
西洋製硝石	55
精製硝石	17

(明治四年四月)

表8. 加賀藩の武器・弾薬備蓄量 (69)

藩兵定員	仏式銃隊	5大隊半
砲隊		3大隊、1砲隊
大砲(20種)		289門
小銃		10,964挺
弾薬(騎兵弾薬、ヒストール銃弾薬)		89,204放
大砲弾薬		55,040箇
大砲弾		10,366箇
小銃弾薬		9,506,339放
火薬在高		149,264,750貫 (559.742トン)
艦船	蒸気船	3隻
	帆船	4隻

「管下諸員数調理」(明治四年三月)より

注：文献の数値の単位は斤で表されているが、トンに換算して記載した。

考察

硝石に関する話題は歴史的に古くて、かつ全世界に跨っているために、その総てを網羅することは不可能であり、本稿で取り上げたものはほんの一部に過ぎない。歴史的に中国の西北部の乾燥地で発見された硝石は、医薬品として用いられ、さらに火薬原料へと変わり、その重要性は非常に大きなものとなった。その地位は19世紀末のニトログリセリン、ニトロセルローズ等の合成ニトロ化合物の発明によって置き換わるまで、長期間にわたり独占していた。戦乱の歴史は火器の歴史でもあり、また硝石の歴史とも深い関係があるが、歴史書の表面には出てこないものであった。わが国では火器が目の前に現れたのは元寇の乱での「てつほう」であり、その後16世紀半ばに銃砲が伝来し、戦さの形態を大きく変えた。よく知られた織田信長の長篠の戦い、石山寺の戦いなどは鉄砲が使用された初期のものであった。徳川幕府の初期には多くの地方の藩でも火器、火薬が製造・備蓄されたが、それも一時期に過ぎず長い平和な時代を迎え衰退した。しかし、幕末期には外国船の来航を期に海防のために再び、軍備増強となり幕府は大量の硝石を求めたが、それに対応出来る場所は飛騨藩、南部藩などにすぎなかった。火縄銃が主流であったわが国の火器に対して、オランダ船により舶載された洋式銃と火薬、雷管、さらに多くの兵書により西洋の火器の優れた性能を知り、それに伴い洋式硝石丘法による硝石の生産技術も取り入れられた。ところが、下関戦争、薩英戦争では外国船の大砲の威力は大きく、それに対抗することは出来なかった。当時、外国船による大量の古い余剰兵器の売り込みがあり、同時代の多種類の銃が購入された。加賀藩でも同様であり、文久年間(1861-63)に書かれた「御鉄砲所大筒並び尺筒員数留め」にはサイズの異なる銃砲が和洋式合わせて66種類687挺あり、多くは1種1挺であった(71)。当時の手作りでの生産と舶載されてきた中古火器のためにこのような事態となったのであった。

硝石の結晶の色と形、生成状況、火中で紫焰を上げること、着火した炭の上に落とすと炭が激しく燃えること、水には好く溶解することなどの事柄は古くから知られていた。これらは硝石の化学的性質を表している。

硝石の分解により酸性気一消石精が発生すること、また酸素ガスを発生して、これが木炭、硫黄と反

応して、それぞれ炭酸ガス、硫酸ガス、窒素ガス等を発生することをも認めていた。しかしこれを「酸化反応」と表現したのはもっと後のことであつた。さらに、温湯に対する溶解度が他の塩類、例えば食塩に比べて高いことが注目され、この性質を利用して硝石と主な共雑物である食塩を分離することにより精製が行われて、硝石の結晶が得られたのである。そして、再結晶の技術も取り入れられていた。これは多くの経験に基づいたものであり、化学的な基礎知識に基づいたものではなかつた。

また、硝石の医薬品としての効用も東洋と西洋においてよく知られて、本草学書には必ず取り上げられ、これを含む多くの処方記載されていた。しかし、中国の古い文献史料では硝石の名称は混乱して使われていた。とくに各地で使用されていた地方名、朴消、焰消、塩消、芒消などは、化学的に硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カルシウムの間で明確な区別がされていなかつた。例えば、『天工開物』に書かれた硝石の性質は明らかに硝酸カルシウムであつた(26)。従つて、その影響がわが国の古い文献にも見られる。古土法、培養法、洋式硝石丘法等で水により土壌から抽出して得られるものは硝酸カルシウムであり、これを硝酸カリウムに変換することが必要であつた。灰汁処理の技術は何時ごろから、何処で行われ始めたのかは不明である。

化学史の上からみると、硝石の化学的組成が決定されるのは19世紀の後半に入つてからであつた。初期の頃には窒素と酸素の化合物であることが分かつていたが、その化合比は確定せず、いろいろな分子式が記述されていた。これは化学の一般的な進歩とも密接な関係があり、原子、分子の概念の形成、分析化学の技術的進歩、さらに酸の概念—酸のイオン化—の形成により、 HNO_3 と記述されるようになっていった。この記述がわが国では、明治4年に金沢医学館でのP. J. A. Sluysの「舎密学」講義で初めて教えられたのであつた(22)。しかし、硝酸が硝酸イオンと水素イオンに解離することが明らかとなるには、さらに時間を要した。

一方、硝石がなぜ自然界で生成するのかという難問に解答が得られるまでには時間がかかつた。それまでは、地中から湧き出て来るものであるとか、潮の干満に関係して湧き出て来るとか、大気中に存在しているものであるとか、動物の死骸から窒素が生まれ、これが酸素と反応するとするものなど、種々の仮説が出されていた。その中で、窒素が酸素と反応して生成するとするものは、雷による空中放電を意識していたものかもしれない。

しかし、アンモニアの酸化を述べたものは見あたらない。伊藤圭介は「ハウクエリン」の説として、「硝酸ヲ生ズルニハ唯動植物二種ノミニテハ力尚ホ足ラズ、故ニ之ヲ資ケテ好ク合成セシムルニハ、更ニ石灰土質ノ物ヲ之ニ混和スルヲ要トス。是レ水中ノ水素ヲ此物ニ吸収セシメンガ為ニシテ、否レバ、水素多クハ好ミテ窒素ト相合シ、諧模尼亞トナリテ却テ硝酸ヲ生ゼザレバナリ。」を引用している。洋式硝石丘法では石灰土を混合しているが、これはアンモニアの生成を抑えるためであると考えられていた(72)。その後ヴィノグラドフスキーによる実験により初めて硝化細菌の存在が明らかになり、初めて化学独立栄養細菌によるアンモニアの酸素による酸化反応の産物であることが示されたのであつた。

「作焰硝」や「人工硝石」と言われた培養法あるいは洋式硝石丘法での硝石の生産について、特に五箇山硝石について記述した多くのものには、誤つた事柄が見られることは先の論文で指摘した(1)。五箇山に残る培養法について記述した6点の史料は、明治初期に至るおよそ100年間のものであり、これらには「糞尿を使用した」とは記載されていない。その理由は硝化細菌の働きを良くするために培養法では、培養土を乾燥して空気の流通を良くした状態に保つていたのである。その為に土を湿らす糞尿などは用いずに、洋式硝石丘法と違つた培養土を使用していた。このことは『萬寶叢書硝石編』の付録、「硝石土を作る法」に古土の採取、洋式硝石丘法での硝石土、培養法での硝石土を区別して記述している。培養法では「加州には作り焰硝を称して硝種を造り置くなり。其法、人家の床下、土黒く乾きたる処を

よしとす。(以下略)」とあり、「夏の土用に山草を刈り、一日許り炎天で乾かし、細かく切り、培養土の中に厚さ三寸ばかりに敷きこむ。」また、「夏の頃にカイコの糞などを入れるもよし」とある(73)。さらに、安永五丙申歳(1776)に君山秀雲により書かれた『本草正譌』には、「消石。一名焰消、俗ニエンセウト云。諸国山中ニ製レ之。其法有レ伝、本草ニハ地霜ヲ掃取り水ヲ以テ淋汁煎鍊スト、日本古ヘハ如レ此。近来、人家床下ニ蚕砂等諸物ヲ貯蔵、コレヲ製ス。」とあり、糞尿には触れていない(74)。もし、培養法で硝石丘法と同じ様な培土を用いて合掌造りの住居の居間の床下に入れた場合、人々はここを冬季の生活空間として使用することは不可能である。

わが国での硝石の生産はいつ頃から始まったかは、確かな史料が無く明らかではないが、16世紀前半には火薬として、あるいはその原料として持ち込まれ、さらにその生産技術、恐らく古土法が入って来たものと見られる。これが先にも記した様に、鉄砲と共に急速に拡散して行ったことは表1でも示した。その産物は市場にも出る様になり、塩硝の品質の比較も行われる様になった(表4)。小野蘭山は、「舶来ノ消石上品ナリ。和産ハ、加州、越中、讃州ヲ上品トス。筑前、豊後、作州、飛州、芸州、勢州コレニ次。」と記している(75)。加州、越中とは五箇山産の硝石であり、培養法により生産されたものであった。飛州は飛驒・白川産の硝石であり、これは五箇山の培養法の技術の移転されたものによる産物であった。その他は何れも古土法により生産されたものである。鹿児島での洋式硝石丘法による硝石はまだ始まっていなかった。

わが国の硝石に関する現存する史料は、その分布は大きく偏ったものである。五箇山地方には多数の重要な史料が残されているが、一方金沢に多数ある加賀藩関係の史料中には僅かしかない。他の藩の場合いずれも限られたもののみである(54)。この原因は硝石の生産システムと関係があったと考えられる。全国で古土法を行っていた所では、藩の直営であり、塩硝掘りを職とする人により一般住民の家の床下土を採取するものであり、従って関係した記録はその藩あるいは塩硝稼ぎ人のもとにあり、その殆どは生産の終わった段階で処分されたと見られる。江戸初期に古土法で行っていた藩が中期には取りやめていた為に、幕末期に幕府により硝石の大量生産が求められたにも関わらず、すでにその技術が継承されずに失われていたことから、これに答える事が出来なかった事がこれを物語っている。江戸幕府に供給出来たのは南部藩と飛驒藩のみであった。加賀藩は長い海岸線を持っていたから、この防備のために江戸には硝石を供給していなかった。

五箇山の70ヶ村での塩硝生産のシステムは図30に示した様な形態であった。灰汁煮塩硝を生産した一般住民、これを買って中煮塩硝と上塩硝を生産したのは上煮屋であった。彼等は許可制で塩硝株を持った限られた人(約20人)によって行われていた。彼等を統率したのが塩硝煮屋惣代であり、この存在が塩硝史の上でも大きなものであった。明治20年に塩硝生産は止まったが、しかし多くの史料がここに保存されていたのである(54)。これが加賀藩を支えた火薬の歴史を解く史料となっている。また、加賀藩が購入した立山産の硫黄の史料も、その殆どが保管されていたことも特記すべきことである(76)。その結果、藩末期の混乱にも関わらず、火薬生産の状況を解くことが可能となった(2)。

硝石の歴史は古くて永いものであった。現在は過去の遺産として史料に、また世界遺産に登録された合掌造りの建物の床下にその跡形を見るのみになったが、硝化細菌の役割は環境の改善のために重要性が増している。

追記

地震と雷の起きる原因が硝石と硫黄に関係しているとする18世紀の西欧での興味ある記述が存在することが明らかとなった。

フランスの司祭ノエル・ショメール(1633-1712)が1709年に編集・出版した生活百科事典、“*Huishoudkundig Handboek voor den Stedeling en Landman; of Chomel, Huishoudelijk Woorden Verkort*”, (Amsterdam, 1800-1803) (オランダ語訳版) (図34) (77)は、幕末期に舶載され江戸幕府の翻訳事業として文化11年から馬場佐十郎貞由らにより「厚生新編」として翻訳された。本書の「天門部 電」の部分には次の様に雷の起因を説明している(78)。

天門部

電 羅甸「ヒュルシュル」和蘭「フリキセム」*

電と雷とは原とその体を同にす。夫雷は地より上升する所の硫黄質及び焰硝質の蒸気相聚りて、漸々虚空气中に充盛して、其処に凝聚するもの、その四圍の空気及濛気の運転機勢によつて圧迫せらる。これによりてこの気火を包て、内に含む所の諸般の冷湿気を駆逐す。これを以て硫黄及硝質のもの互に摩盪して火熱を生ず。その勢相逼り発越迸裂して閃光を發し、是即ち電光にして、その猛勢激搏震動轟々として声を成す。これ即ち雷と名るものの起因を為すなり。

(句読点、下線を追加) *verkiezen (蘭) = elect (英)

さらに、文化8年10月(1811)に加賀藩第十二代藩主前田斉広の命により、藩医大高元哲翻訳、藩医藤井俊(方亭)、吉田成徳(長淑)により同校(校閲)された「泰西雷説 地震説」には次の様な記載がある(図35、36) (79)。

泰西雷説

教命謹訳

夫レ雷者(原名「ドンデル」羅甸「トニトリユ」ト名ク)ニ電ニ繼テ発スル響震ニシテ轟々タル種々ノ走奔撃搏ヲ空中ニ聴ク。(中略)然トモ之ヲ理ニ要スル時ハ寔ニ蒙氣中ニ浩滔スル所ノ硫黄並ニ焰硝氣ノ流質ニ起原セル自然ノ運為ニシ或時ハ増益シ或時ハ減損是レ其土地ニ全ク雷霆ニ嬰ザル時ニ在テ之ヲ觀測スル事ヲ得ル。

これら二つの雷の起因についての記載では、大気中の硫黄と硝酸(硝質、焰硝気)とが互いに摩擦して熱を發して反応して閃光を放つ、これが電光であり、その激しい震動が雷鳴であると説明している。この雷説では雷光は「電」で表し、雷鳴は「雷」で表している。また、電については電気であることも色々記述している。

地震については、次ぎの様に記載されている。

地震説

地震ハ其震動スル処廣狹定リナク通例雷ノ如キ轟声ヲ帯ヒ或ハ水火烈風ヲ吐發ス。大地ノ震動ト火山ノ吐火トハ其原因共ニ一ニシテ即チ硫黄硝石ナリ此二品ヲ夥ク含有スル土地ハ必ス地震多シ。蓋シ硫黄ノ氣蒸發シ地中ノ洞坑ヲ經過シテ竟ニ其穹蓋状ノ処ニ固着スル事猶烟孔ニ煤ノ附着スルカ如シ。(句読点、下線を追加)

この地震の原因も、硝石・硫黄・炭の地中での爆発的反應により、大地が揺れ動くと考えていたのである。この雷説と地震説の原典は明らかではないが、いずれも輸入された18世紀に出版された書籍と推

定される。なぜ、当時のヨーロッパにこの様な考えが存在したか、その理由は当時の人々が知る最も激烈にして強力な破壊力をもつものは黒色火薬であったからである。黒色火薬の爆発によって発生する火焰と爆破音から、雷光と雷鳴を想起し、また、火山による噴火焰と爆発音を、さらに地震による大地の揺れを想起していた。硫黄と硝石は地中に存在すること、また硫黄酸化物や硫化水素が大気中にも存在することがあること、硝酸からの窒素酸化物が発生して空气中に飛散する事なども頭に入っていたかも知れない。また、雷や地震、火山の後に「硫黄の臭い」がするとの記載があり、これもこの様な考えの基になっていると見られる。地震の原因は地中の「なまずの運動」によると信じられていたことよりは一步進んだ考えではあったが、まだまだ自然現象についての情報が不足していたことをも示している。

雷説は「文政十丁亥年七月十五日写 近藤信行」とあり、1827年に写したものであり、地震説は「安政三丙辰年十一月十四日近藤兵作信行写」とあり、1856年の写しである。近藤は加賀藩の勝手方（会計係）を務め、また藩校明倫堂の師範でもあり、和算に精通していた。

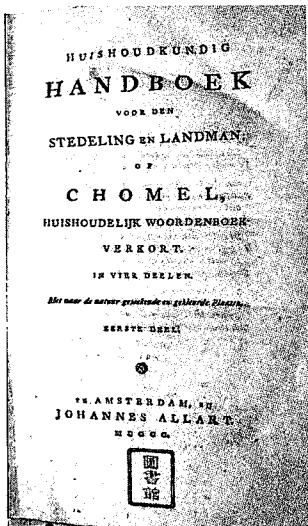


図34. ショメール生活百科事典、金沢大学医学部記念館蔵(77)

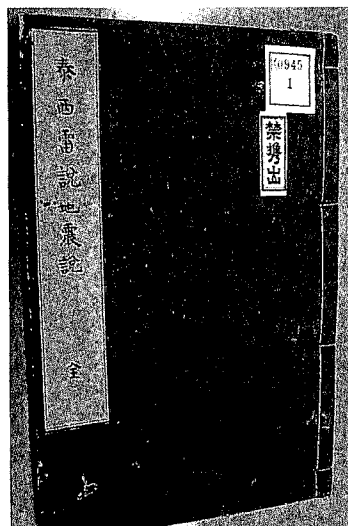


図35. 大高元哲、泰西雷説地震説 表紙

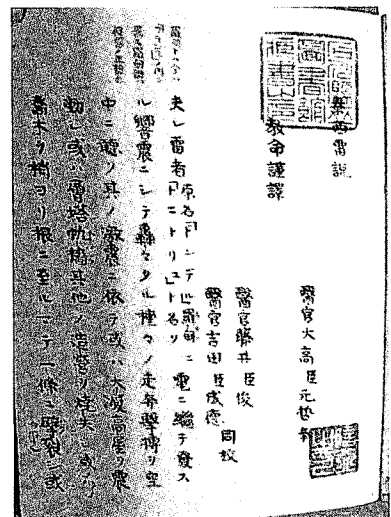


図36. 同書、泰西雷説、教命謹訳 医官大高元哲、医官藤井俊(方亭)、吉田成徳(長淑)同校、石川県立図書館蔵(79)。三人は加賀藩の蘭医であった。

謝辞：本稿の作成にご協力いただきました高田善太郎氏と大瀬雅和氏（旧平村郷土館）、金沢市立玉川図書館近世史料館および金沢大学附属図書館の方々に深謝いたします。

文 献

1. 板垣英治「加賀藩の火薬. 1. 五箇山の塩硝」『金沢大学日本海域研究』2002、33、111-128
2. 板垣英治「加賀藩の火薬. 2. 黒色火薬の製造と備蓄」『金沢大学日本海域研究』2002、33、129-144
3. 小野蘭山『重訂本草綱目啓蒙』巻之七、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵
4. 宇田川榛斎『遠西医学方名物考』巻八、標目巻二十八、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵
5. 宇田川榕菴『植学啓原』巻之三、復刻版：江戸科学古典叢書（恒和出版）1978、24、9-172
6. 宇田川榕菴『舍密開宗』、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵

7. 伊藤圭介訳述『萬寶叢書硝石編』文久3年(1863) 岩瀬文庫、復刻版：江戸科学古典叢書(恒和出版)1978、12、167-282
8. H. リッテル口述、市川盛三郎訳『化学日記』文部省、明治七年五月、(明治9年7月出版)、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵
9. P. J. A. スロイス口述、藤本純吉筆記『舎密学』、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵
10. R. A. Goodenough, 『Notes on Gunpowder』 London 1868、石川県立図書館蔵
11. 丹波敬三纂訳『無機化学』明治12年、金沢大学附属図書館蔵
12. 吉雄常三「粉砲考」天保14年(1843) 復刻版：江戸科学古典叢書(恒和出版)1982、42、205-
13. 『鹿児島県史』第三卷、584-585、鹿児島県、昭和14年
14. 芝哲夫訳『ボンペ化学書』日本最初の化学講義録、化学同人、2005
15. 『Kweekschool der Scheykunde』, Amsterdam、1773、石川県立図書館蔵
16. J. Pelouze, 『Handboek der Scheikunde』 Utrecht、1856、石川県立図書館蔵
17. J. H. van den Broek, 『Handleiding der Scheikunde』 Utrecht、1857、金沢大学附属自然科学系図書館蔵
18. E. L. Youmans, 『A Class Book of Chemistry』 New York、1866、金沢大学附属図書館蔵
19. W. A. Miller, 『Elements of Chemistry, Theoretical and Practical, Inorganic Chemistry』 London、1864、金沢大学附属自然科学系図書館蔵
20. K. W. ハラタマ口述、三崎嘯輔訳、『理化新説』明治3年、大阪舎密局、日本文化研究センター蔵
21. 日本化学会編「わが国化学の草創期」、『日本の化学百年史—化学と化学工業のあゆみ』(東京化学同人)、1978、79-98
22. 板垣英治『化学史研究』2002、29、28-38
23. 稲生若水『庶物類纂』宝永7年(1710)、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵
24. 『正倉院宝物3、北倉Ⅲ』宮内庁正倉院事務所、(毎日新聞社)、平成7年、78
25. 文献23、石属 卷四十七
26. 宋応星撰、『天工開物』、東洋文庫(平凡社)昭和47年、130、303-304
27. 佐藤信淵『硝石製造弁・作焰硝製造方』嘉永7年(1854) 弥高文庫蔵、復刻版：江戸科学古典叢書(恒和出版)1977、12、87-165
28. 桜寧居士『硝石製煉法』嘉永6年(1853)、文久3年(1863)、平野元亮著蔵板、復刻版：江戸科学古典叢書(恒和出版)1977、12、1-86
29. 本多利明『山塩硝』寛政5年(1793)、京都大学附属図書館蔵
30. 本多利明『塩硝基源論』寛政5年(1793)、大野弁吉書写、京都大学附属図書館蔵
31. 本多利明『潮汐中焰硝製造法』文化9年(1812)、水戸彰考館蔵
32. 米積浄記 翻訳『硝石製法』文久3年(1863)、壮猷館、京都大学附属図書館蔵
33. 本多利明『硝石製造大略』寛政5年(1793)、大野弁吉書写、京都大学附属図書館蔵
34. 曹元宇、(本田茂夫、山崎昶訳)『中国化学史話(下)』ポユラーサイエンス(裳華房)1990、58-96
35. 陶弘景『神農本草經』後漢末期：文献34、61
36. 蘇敬『新修本草』顯慶4年(659)：文献34、190
37. 『真元妙道要路』唐代：文献34、72
38. 曾公亮『武經總要前集』11世紀初頭：文献34、74
39. 『図説正倉院薬物』柴田承二監修(中央公論社)、2000、172
40. 李時珍「本草綱目」：寺島良安『和漢三才図会』8、東洋文庫(平凡社)1987、476、303-304
41. 文献34、58-96

42. 文献26、300-311
43. 『国立九州博物館展示目録』2005
44. 寺島良安『和漢三才図会』4、東洋文庫（平凡社）1986、458、321-330
45. ノエル・シヨメール原著、デ・シャルモット訳補、馬場佐十郎貞由、大槻茂質外五氏重訳『厚生新編』、厚生新編刊行会発行、昭和12年、金石土部巻之二、46
46. 『第六改正、日本薬局方注解、1958、第7版』（南江堂）昭和48年、59
47. 文献9、134
48. 奥村正二『火縄銃から黒船まで一江戸時代技術史』岩波書店、昭和54年、28-76
49. 角山栄『堺一海の都市文明』P H P 新書、2000、104、44-45
50. 文献27、96-97
51. 川越重昌「花巻周辺における幕末硝石採取製造業の復元」『銃砲史研究』、昭和62年
52. 山田森重『砲術明鑑火硝製造編』文政5年、(1822)
53. 川越重昌「徳島藩焰硝史素描」『銃砲史研究』、昭和51-53年
54. 高田善太郎『塩硝（硝石）と黒色火薬全国資料文庫収蔵総合目録』平村郷土館、1995
55. 五十嵐孫作『五ヶ山焰硝出来次第書上申帳』文化八年九月、富山県立図書館蔵
56. 『高岡市史、中巻』昭和45年、583-585、866-870
57. 「塩硝のふるさと平村」平村郷土館、平成3年
58. 『塩硝の道。五箇山から土清水へ』「上平村、平村、利賀村、城端町、福光町、金沢市塩硝の道研究会調査報告書」（塩硝の道研究会）平成14年
59. 粕谷利一「藩政時代の硝石の収量とその化学分析（2）」『銃砲史研究』234、平成4年9月
60. 三浦考次『加賀藩の秘薬』（加賀の秘薬刊行会）昭和44年、219-220
61. 塩原又策『高峰博士』塩原又策編・刊行、大正15年、5-6
62. 「渡銀調理帳」産物方編、慶応4年(1868)、加越能文庫、金沢市立玉川図書館近世史料館蔵
63. 伊丹政太郎『立命館文学』1970、304、40-74
64. 竹中邦香『越中遊覧志』明治18年、広瀬誠 校訂、(言叢社)1983、167-169
65. 文献7、272-277
66. 河島高良『鹿児島県谷山作硝所見聞記』明治12年9月写し、東京大学図書館蔵
67. 『硝石志』藤重貫英（写し）、嘉永5年(1852)、宗田文庫、日本文化研究センター蔵
68. 『鹿児島県史、第三巻』鹿児島県、昭和14年、589-590
69. 「管下諸員数調理」（明治4年3月）『加賀藩史料 藩末編下』、前田育徳会編、昭和33年、1310-1318
70. 『石川県史料 第四巻』（昭和49年）、石川県立図書館、13
71. 成瀬正居 書留「御鉄砲所大筒並び尺筒員数留」、文久年間、加越能文庫、金沢市立図書館近世史料館蔵
72. 文献7、422
73. 文献7、454
74. 君山秀雲「本草正譌 七」安永五丙申歳、橘枝堂、風月堂、『名古屋叢書』第十三巻、1982、161
75. 文献3、147-148
76. 「御触留帳」嘉永6年、嘉永7年～慶応4年、伊東家文書、富山県立図書館蔵
77. Chomel, M. Noel, 『Huishoudkundig Handboek voor den Stedeling en Landman』, Johannes Ailart, Amsterdam、1800-1803、金沢大学医学部記念館蔵
78. 文献45、天門部、226
79. 大高元哲訳、「泰西雷説地震説」、近藤信行写、石川県立図書館蔵