

火薬とおしっこ

(1) 火薬

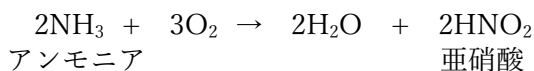
火薬は熱や衝撃などを与えることによって、高速で燃焼・気化し、膨大なガスと熱を発生させる物質です。主に弾丸の発射や爆発用途で使われ、黒色火薬（図1）や無煙火薬などがあります。火薬を作るには、木炭、硫黄、硝石（硝酸カリウム：硝酸塩）の3つのものがが必要です。日本の火薬は長らく黒色火薬のみで、火縄銃などで使われました。日本では、木炭と硫黄は採れますが、硝酸カリウムが採れません。日本では雨が多く湿度が高いため、自然に産出することは稀なのです。戦国時代は、貿易港だった堺からの輸入に頼っていました。その後、硝石を「国産化」する技術が広がり、古土法、培養法などと呼ばれる方法が考え出されました。硝石も火薬も、当時は「焰硝（塩硝）」と呼ばれていました。火薬は鉄砲と共に伝来し、1543年に種子島に漂着したポルトガル人による説や16世紀半ば頃に倭寇がもたらしたという説などがあり1500年代中頃のようなようです。



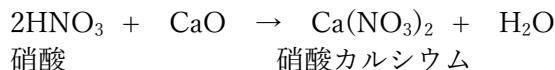
図1 黒色火薬 (Wikipedia1)

さて、火薬はおしっこを使ってつくられたと書かれた文献や Web サイトがあります。私がそのような話を知ったのは20年ほど前に読んだ時代小説からです。ここで、培養法と古土法について紹介します。

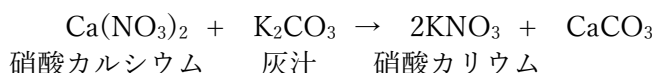
培養法は加賀藩の五箇山でのみ行われていた方法で、1700年前後に飛騨白川に伝えられています。少ない人家でも大量に生産でき、生産効率、品質共に幕末まで最高だったと言われています。火薬製造は「加賀100万石」に大きく貢献したようです。合掌造りの家の居間にある囲炉裏の周りの床下（冬季も硝化細菌が活動できるように）に穴を掘り、ここに、乾いた土と干し草、蚕の糞を交互に積み塩硝床を作ります。土の中に尿や糞、草などを混ぜて放置すると、腐敗物や尿から出たアンモニアは硝化細菌の働きによって亜硝酸に変化します。



硝化細菌はこの反応でエネルギーを得て増殖します。この細菌反応には酸素が必要なので、土中に空気を混ぜることが必要です。できた亜硝酸は容易に酸化されて硝酸となります。そして土中にあるカルシウム分と結合して、硝酸カルシウムとなります。



4~5年ほど発酵・熟成させた硝酸を含んだ土（塩硝土）を水に溶かし、そこに灰汁（炭酸カリウムを含む）を加えて煮詰めることで、結晶化した硝石（硝酸カリウム）を取り出します。



培養法では人尿も使用したと書かれた説明がみられますが、これは誤りだと考えられています。尿を塩硝土に散布すると、水分量が高まって通気性が落ち、アンモニア酸化は進みにくくなります。



図2 硝石生成 URL1

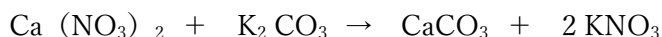
その結果として、硝酸生成効率が落ちますし、なによりもアンモニア揮散によって炉端が悪臭に覆われてしまいます。五箇山（富山）で1550年頃より明治まで行われました。

江戸時代には、輸入が難しくなった硝石の代わりとして、^{えんしやうつち}煖硝土と呼ばれるものが使用されました。これは、土壌の有機物や動物の糞尿などが窒素化合物に分解されたもので、硝石と同じく火薬の原料として使われました。五箇山では、養蚕が盛んだったため、蚕の糞も塩硝床の材料として使われました。五箇山にはこの技術을 展示している「塩硝の館」があります。

古土法は鉄砲と共に伝来したと言われている方法で、幕末頃まで全国の多くの藩で行われていました。古い家の床下の土から回収するもので、収量は少なく、再度の採取までに10~20年ぐらい待つ必要がありました。職人が床下にもぐって土を集め（図3）、硝石の抽出作業を行い、作業が終わると次の村に移動するといった形態で行われ、効率は悪かったようです。古い家屋の床下など土中の有機物が豊富で、雨がかわからず、植物が生育していない、窒素を多く含む土壌を選んで採取します。採取した土壌を水に溶かし、硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ （水に溶けやすい）を水溶液として抽出します。大鍋で加熱し木灰（灰汁）を加え、高濃度の硝酸カリ水溶液となり、これを濾過し煮詰めて乾燥すると粗製の硝酸カリウムが得られました。



図3 古土法 床下土の採取 URL2



床下土 木灰 硝石

天明の大飢饉では、床下の土を売って飢えをしのぐ庶民の暮らし向きが伝わっています。

フランスでは硝石採取人という職業があり、国王からあらゆる家に立ち入って床下を掘る特権を与えられていました。フランス革命の時代になると、風通しのいい小屋に窒素を含む木の葉や石灰石・糞尿・塵芥を土と混ぜて積み上げ、定期的に尿をかけて硝石を析出させる「硝石丘法」が発明されます。幕末の日本にも伝来しているそうです。

(2) 火薬の歴史・花火

黒色火薬は9世紀頃の中国で、不老不死の薬を求める過程で硫黄、木炭、硝石を混ぜて偶然発明されました。日本人が知ったのは1274年のモンゴルの襲来（文永の役）で、元軍が使用した、火薬を詰めた陶器製（または鉄製）の炸裂弾で『蒙古襲来絵詞』に「てつはう」として描かれています（図4）。やがて16世紀の終わり頃には、硝石の製法が確立し、江戸時代中期頃には各地に製法が広まり、薩摩、周防、安芸、伊予、阿波、信濃、秩父、出羽、仙台の各藩で製造されていました。明治時代に入ると、欧州から硝石が大量



図4 蒙古襲来絵詞 URL3 (部分)

に輸入されるようになり、培養法と古土法などの製造法は衰退しました。「古土法」は西洋由来のものらしくそこから「培養法」が派生したと考えられています。鉄砲の活躍は1575年の長篠の合戦でよく知られています(図5)。火縄銃で、火縄についた火が、口薬くちぐすり(点火薬となる黒色火薬)を燃やし、その火が銃の奥の火薬を一気に燃やすことで弾丸を発射します。これが、「口火を切る」という言葉の語源です。宇田川榕菴が1835年に「植物啓原」の植物成分の中で「消酸加里、即ち消石、牛蒡、煙草、向日葵、菲ひ(かぶらに似た植物)ノ如く」と記しています。16世紀後半から幕末まで、主に古土法で硝石を得ていました。生産量は少なかったですが、江戸時代に入って社会が安定したことにより火薬の需要が減り、火薬は花火として浪費されるようになります。ところが1853年のペリー来航以後、各藩は武装強化を強いられ、南部藩と加賀藩など全国で硝石製造がさかんになります。江戸における硝石の相場は日に日に高騰したそうです。明治になってチリから大量の「チリ硝石」が輸入されると、国産硝石の製造はすぐになくなりました。「和火」と呼ばれた江戸時代の花火は暗いオレンジ色でした。黒色火薬の燃焼を主体としたもので燃焼温度が1700°C程度と低く、なかに含まれる木炭が燃える色です。隅田川で初めて花火が打ち上げられたのは、1659年に創業した「鍵屋」によるものです。1808年、鍵屋からのれん分けして「玉屋」が誕生します。両国橋を挟んで上流を玉屋、下流を鍵屋が受け持ち、交互に花火を打ち上げました(図6)。花火がカラフルになったのは、明治になって炎色剤が伝わってからです。



図5 長篠合戦図屏風 Wikipedia2

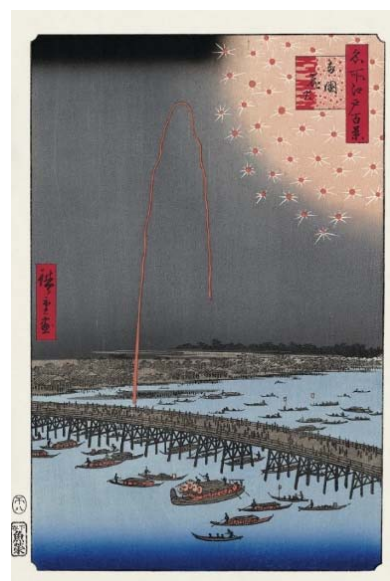


図6 両国の花火 URL5

(3) 硝石とグアノ

黒色火薬の原料となる硝石 nitre は、硝酸カリウム KNO_3 で、インド、中国内陸部、中東、スペインなどの乾燥地帯では天然に産します。天然の硝石 KNO_3 は、土壌中に存在する細菌によって作り出されています。日本では放置すると湿気や水で溶けてなくなるということから、「消石」とも書かれ、煙硝、焰硝、塩硝などとも呼ばれます。

英語の「窒素」(nitrogen)は、硝石 (niter) に由来します。熱分解に必要な熱は高いですが、質量あたりの酸素量が多く、融点が低く着火しやすいこと、さらに吸湿性の低さから火薬の原料として古くから使われてきました。硝石の正体は長らく謎でした。やがて硝石製造の仕組みがわかったことでフランスでは硝石産業が盛んになり、これと並行して原料の純度を評価する滴定法など、現在の化学でも使われる分析手法が発達しました。19世紀に入ると、イギリスでは高まる窒素肥料の需要に対して南米のペルーからは天然肥料であるグアノ(鳥の糞)が大量に輸出され、ペルーは経済的に大きく繁栄していました。

グアノは海鳥の排泄物や死体が風化・堆積して生成されたもので、比較的少量の窒素分を含む窒素質グアノと、降雨により流出した海鳥の排泄物中の成分のうち、リン酸分だけが母岩の炭酸石灰と作用して生じた難溶性のリン酸三カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)が堆積したリン酸質グアノがあります。窒素質グアノは、窒素だけでなくリン酸やカリウムも豊富に含まれています。リン酸質グアノは、リン酸のほかカルシウムも多く含んでいます。グアノはインカ帝国のころから肥料として使われていました。また、硝酸カリウムはグアノなどの有機物が分解してできる硝酸塩から抽出することができ、グアノは火薬や肥料等の原料になる硝石を工業的に採掘できる鉱床です。1820年ごろ、チリのアタカマ砂漠において広大なチリ硝石の鉱床が発見されており、安価なチリ硝石が大量に供給されるようになっていました。1840年代、グアノは農業用肥料及び火薬の原料となる硝酸カリウムの原材料として重用されていました。硝石を巡って戦争が起きることもありました。有名な例では南米の硝石戦争(19世紀の太平洋戦争)があげられます。グアノは有限ですので。チリ硝石 NaNO₃ が注目されていきます。チリ硝石は吸湿性が非常に高く、そのままでは火薬の原料としては到底使用できないものでした。ところが19世紀に入るとKClを用いてチリ硝石からKNO₃を合成する手法が開発されました。NaNO₃+KCl→KNO₃+NaCl チリ硝石はドイツなども含め肥料としてだけではなく火薬としてもどんどん使用されるようになりました。また、南北戦争(1861-1865)中のアメリカでも、南軍ではチリ硝石が直接火薬として使われました。ドイツでは、リービッヒが植物生理化学の研究を行い、植物の生育には炭酸ガス、アンモニア、水、リン酸、硫酸、ケイ酸、カルシウム、マグネシウム、カリウムなどが必要であると主張しました。その後、窒素肥料の有効性が明らかにされ、化学工業的な肥料生産研究のきっかけとなりました。1913年には、増加する人口を養うに必要な小麦栽培のために、空中窒素を活用してアンモニアを合成する方法が確立しました。これが有名な「ハーバー・ボッシュ法」(N₂+3H₂→2NH₃)です。原料としての硝石を濃硫酸と反応させて濃硝酸を作り、グリセリンをニトロ化(ニトロ基 -NO₂を化合物に導入すること)してニトログリセリンがつくられます。ノーベルが発明した初期のダイナマイトなどでは、極めて不安定な液体であるニトログリセリンの爆発力を緩和し、安定させるために、硝石が混入・吸収されることがありました。



図7 グアノ カロリン諸島産

主な参考引用文献

板垣英治, 2002, 加賀藩の火薬 1 塩硝及び硫黄の生産. 日本海域研究, 33, 111-128.

高橋英一, 1991, 肥料の来た道帰る道. 研成社.

高橋英一, 2004, 肥料になった鉱物の物語. 研成社, 172p.

Wikipedia2: 長篠合戦屏風 徳川美術館蔵 (部分)

URL1 <https://bishogai.com/msand/powder/bunka3.html>

URL2 <https://da.dl.itc.u-tokyo.ac.jp/portal/assets/ae7b3875-52ca-9897-24ee-aac53dc250e1?pos=22>

URL3 <https://dl.ndl.go.jp/pid/2591515/1/5> 蒙古襲来合戦絵詞 (部分)

URL4 <https://note.com/ohyononote/n/n75e8f6aea227> 歌川広重 名所江戸百景両国花火