

## 焰硝土の硝化効率および亜硝酸生成活性

### Efficiency of Nitrification and Activity of Nitrite Production by Soil in Niter-bed

家政教育講座 馬路泰藏

Department of Home Economics Maji Taizo

Efficiency of nitrification was calculated, and activity of nitrite production was measured with soil in niter-bed under floor of Gassho-style houses in Shirakawa village. Results are follows ;

1. Efficiency of nitrification was 27% that is calculated with regression coefficient of nitrate concentration to chloride concentration of soil in niter-bed, and mole ratio of N/Cl of human urine and other starting materials (excreta of silk worm, stems and leaves of millets, and wild grasses).
2. Soil of niter-bed containing little nitrate after extraction of nitrate had a high activity of nitrite production, but that containing much nitrate did low activity.

**キーワード**：焰硝土, 硝化効率, 亜硝酸生成能

**key word** : soil in niter-bed, nitrification efficiency, activity of nitrite production

鉄砲伝来以後、江戸期まで日本で用いられていた火薬は、硝石（硝酸カリウム）、硫黄、炭粉を混合した黒色火薬であった。日本では、硫黄は火山が多いのであちこちで採取が可能であり、炭は森林が多いので容易に製造することができる。しかし、硝石はきわめて水に溶けやすいため、雨の多い日本では天然資源の硝石を産出しない。雨の影響のない床下では、硝酸イオンが土の中に蓄積しているので、当初は床下の土から硝石を取り出していたとされる。しかし、床下の土に硝酸イオンが蓄積するには、数十年が必要である。そこで、硝石の生産は、硝酸イオンを人為的に蓄積させた土、焰硝土を調製し、焰硝土から硝酸イオンを抽出する方法が用いられるようになったと思われる。

江戸期の岐阜県大野郡白川村と富山県五箇山地方では、合掌家屋の床下で調製した焰硝土による硝石生産が盛んであった。この地域における焰硝土の調製法は、加賀藩の命令を受けて内嶋の五十嵐孫作が前田家へ1811年（文化8）に提出した『五ヶ山焰硝出来之次第書申上帳』<sup>1)</sup>に最も詳細に記されている。この文書には、焰硝土の原料として、良質の畑土、蚕糞、ヒエやソバの茎・葉およびタバコの茎等の栽培植物の「不要」部分、シシウドやヨモギ等の山草があげられている。これらの原料に人尿を加えることによって高濃度に硝酸イオンを蓄積した焰硝土を調製できる。これまで、白川村に残存する焰硝土を分析し、その成分・性状の特徴を明らかにした<sup>2)</sup>。ついで、『五ヶ山焰硝出来之次第書申上帳』記載の方法に準じて焰硝土から硝酸イオンを水で抽出し、硝酸イオンの抽出効率等から白川村の焰硝土の生産性を算出した。その結果、江戸期の五箇山における硝石の生産性である焰硝床1坪当たり10kgの硝石を生産することが、白川村においても容易なことを示した<sup>3)</sup>。さらに、測定によって得られた焰硝土の原料（蚕糞・植物）の元素組成と、史料等から推定した人尿の元素組成とから、焰硝土中の硝酸イオンのチッ素は平均35%が尿中のチッ素に由来することを明らかにした<sup>4)</sup>。これらの結果にもとづいて、焰硝土を用いた硝石生産の技術的基礎を総括的に論じるとともに、硝石の生産が江戸期の白川村の経済に与えた影響と、リサイクルシステムとしての硝石生産の特性についても論じている<sup>5)</sup>。

上述のように焰硝生産の技術的基礎について検討する過程で、硝酸イオン濃度が塩素イオン濃度と関連することを示している<sup>6)</sup>。本報では、この硝酸イオンと塩素イオン濃度との関係から、原料中のチッ素化合物の硝化効率を推定することを試みた。

『五ヶ山焰硝出来之次第書申上帳』には、焰硝土を初めから調製した場合には硝酸イオンを抽出できるまでに4～5年間が必要であるが、硝酸イオンを抽出した焰硝土の残土を用いた場合には毎年硝酸イオンを抽出することができる」と記されている。前報<sup>9)</sup>では、焰硝土残土はpHが弱アルカリ性で、Caを多く含むことを示した。このように、焰硝土残土が硝化菌の生育しやすい性状・成分を有していることが、焰硝土残土を用いると速やかに硝酸イオンを蓄積させる理由の一つであることを指摘した。

一方、硝化菌は繁殖力が弱いため、土壤中で優勢なフローラを形成するには有機栄養細菌より長期間かかるとされる。焰硝土残土を用いると速やかに硝化が起こるもう一つの理由として、硝化菌の優勢なフローラが残存していることが考えられる。本報では、焰硝土および焰硝土残土の亜硝酸生成活性を測定し、焰硝土の硝化能について検討することとした。

## 1. 焰硝土における硝化効率の推定

焰硝土中の硝酸イオン濃度と塩素イオン濃度をmmole/gで表し、両者の関係を図1に示した。硝酸イオンは塩素イオンと有意な相関を示し、塩素イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の回帰係数は1.122である。

焰硝土の原料の中で、1日一人当たり人尿にはチッ素が9,600mg (685mmole)、ナトリウムが8,800mg (383mmole) 含まれると推定した<sup>7)</sup>。人尿中の塩素は摂取した食塩に大部分由来するが、塩以外からの食品中にも塩素は含まれている。しかし、科学技術庁編の5訂日本食品標準成分表には食品中の塩素量は示されていない。焰硝土の原料中である蚕糞および植物中のチッ素および塩素の平均濃度は、それぞれ1.055mmole/gおよび0.0432mmole/g (表1)<sup>8)</sup>であるので、この値から算出したチッ素と塩素のモル比(以下N/Cl比)は平均24.4である。江戸期の白川村で食べられていた食品は、動物性食品はわずかで、大部分が植物性食品であった。そこで、摂取するN/Cl比が焰硝土の原料の平均値を当てはめると、摂取チッ素量1.2g (857mmole) 当たりの塩素量は35mmoleとなる。したがって、尿中の塩素量は塩と他の食品からの摂取量を合わせた418mmoleとなるので、この値から算出した人尿中のN/Cl比、1.639を用いることとした。

まず、塩素濃度に相関して増加する硝酸イオン濃度がすべて人尿の添加によるものとする、尿中チッ素化合物の硝酸への変換効率は、下式に示すように68.5%となる。

$$1.122 \div 1.639 \times 100 = 68.5$$

一方、焰硝土に加えられる人尿由来のチッ素は、全チッ素量の平均35%であった<sup>9)</sup>。焰硝土に加えられるチッ素の残り65%を占める蚕糞および植物中にも、表1に示すように塩素が含まれる。これらの原料の配合割合は不明であるため、蚕糞および植物を合わせたN/Cl比を、平均チッ素濃度および平均塩素濃度より求めた24.4を用いることとした。この値を用いて、チッ素を人尿から35%、蚕糞・植物から65%と供給したとすると、両者から供給される塩素の比は下式のようなになる。

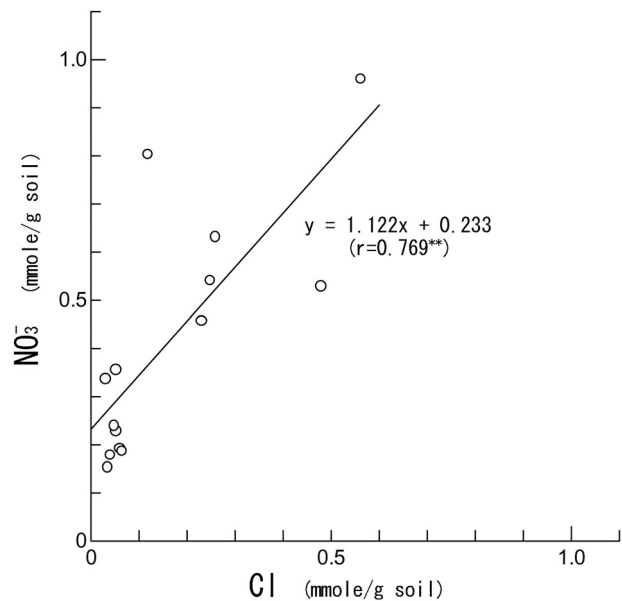


図1 焰硝土中の塩素イオン濃度と硝酸イオン濃度との関係

人尿の塩素：蚕糞・植物の塩素=35/1.639：  
65/24.4=89：11

したがって、チッ素の35%を人尿から供給した時、塩素は人尿から89%が供給されることとなる。チッ素化合物から硝酸イオンへの変換効率が人尿も蚕糞・植物も同じで、焰硝土に加える人尿と蚕糞・植物の割合が常に同じとすると、硝酸イオンへの変換効率の下式のように26.9%であった。

$$68.5 \times 0.35 \div 0.89 = 26.9$$

ところで、焰硝土内では、精製した硝酸イオンの一部は脱窒していることが考えられる。したがって、算出されたチッ素化合物から硝酸イオンへの変換効率26.9%は、硝化効率（アンモニアから硝酸イオンへの変換効率）ではなく、硝酸イオンの生産効率と言うべき値である。

チッ素化合物の硝酸イオンへの硝化効率については、染色廃水の処理装置で50~80%であることが報告されている<sup>10)</sup>。この廃水処理装置の硝化効率は、硝化菌を固定化した装置を用いて、チッ素化合物水溶液の流速を制御するなど、高度の現代技術を用いることによって得られるものである。一方、焰硝土の調製は、原料を混合・静置することが大部分で、年3回の焰硝土の混合を除けば、硝化効率を高めるための新たな作業は加えていない。それにもかかわらず、硝酸イオンの生産効率が27%であったことは、焰硝土が十分に生産性の高い硝石の生産技術であったを示すものである。

ところで、白川村の焰硝の生産量については、史料が知られていない、生産量を推測させるものとしては、江戸末期における加賀藩への上煮焰硝の上納高がある。1860年（万延1）~1865年（慶応1）の6年間に、平均2,699.2kg（756.5貫）、最大3,341.3kg（891貫）の上煮焰硝が加賀藩の上納されている<sup>11)</sup>。この上納量は、年間3341.3kgの上煮焰硝が生産可能であったことを示している。

五箇山では、上煮焰硝を作るために3倍量の灰汁煮焰硝が用いられていた<sup>12)</sup>。白川村でも上煮焰硝の3倍量の灰汁煮焰硝が必要であったとすると、10,023kgの灰汁煮焰硝が生産可能であったことになる。灰汁煮焰硝が純粋な硝酸カリウムとすると、1,389.3kgのチッ素量に相当する。この時期の白川村の人口を2,400人、1日一人当たりの人尿中チッ素量を9.6g、人尿由来の灰汁煮焰硝中のチッ素を35%<sup>9)</sup>、原料中チッ素化合物から硝酸イオンへの変換効率を上述の26.9%とすると、10,023kgの灰汁煮焰硝を生産したときには、下式のように白川村の全人尿の21.5%が用いられたことになる。

$$1,389.3 \times 10^3 \times 0.35 \div (9.6 \times 2,400 \times 365) \div 0.269 \times 100 = 21.5$$

灰汁煮焰硝は純粋な硝酸カリウムでないので、人尿の使用割合はこの計算値より低いと考えられる。しかし、約1/5量の人尿が必要であったという計算結果は、焰硝の原料として人尿が重要であったことをあらためて示すものである。同時に、人尿が収集できる割合や焰硝床への散布の労力を考慮しても、実施可能な人尿の使用割合とみることができる。

## 2. 焰硝土の亜硝酸生成活性

### 方法

#### 1) 試料

試料は、岐阜県大野郡白川村御母衣にある遠山家住宅の床下に残存する焰硝土である。亜硝酸生成活性の測定には、試料土を30メッシュの篩を透過した部分を用いた。なお、遠山家床下における焰硝

表1 焰硝土原料のチッ素および塩素濃度

	チッ素	塩素
	mmole/g	dry wt.
蚕糞	1.792	0.0872
ヒエ	0.523	0.0491
キビ	0.355	0.0324
ソバ	0.850	0.0621
ヨモギ	1.134	0.0355
ウド	1.771	0.0403
シシウド	1.171	0.0336
イタドリ	1.510	0.0795
クロバナヒキオコシ	1.007	0.0305
アカソ	0.889	0.0023
エノコログサ	0.598	0.0226
平均	1.055	0.0432

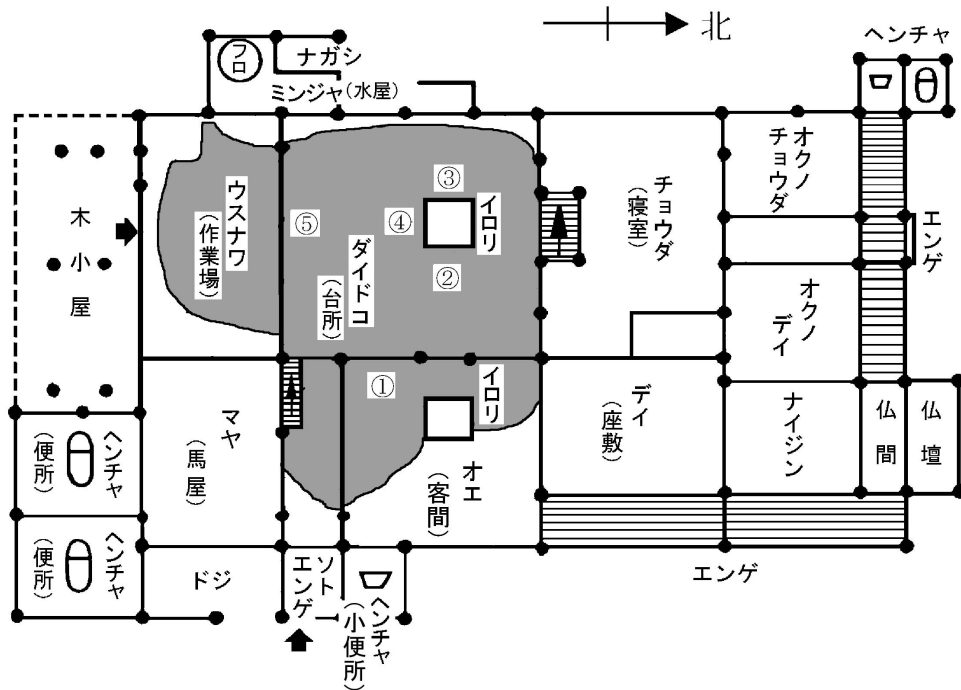


図2 遠山家試料土の採取地点  
①～②：試料土採取地点  
シャドウ部分は焰硝土の分布範囲

土の分布範囲および試料土の採取地点は図2に示した。

2) 亜硝酸生成活性の測定法

表2に示す組成の培養液25mlが入った100ml三角フラスコに、試料土0.5g、炭酸カルシウム0.5g、10%硫酸アンモニウム0.2mlを加えて28℃で28日間培養した<sup>13)</sup>。経時的に微量の培養液を採取し、培養液中の亜硝酸イオン濃度をジアゾ化法<sup>14)</sup>によって測定した。28日間の培養の後、培養液中の硝酸イオン濃度をサリチル酸ナトリウムによる測定法<sup>15)</sup>によって測定した。

表2 亜硝酸生成活性測定用培養液の組成

化合物	量	化合物	量
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.0 g	FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	痕跡
MgSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	0.5 g	蒸留水	1000ml
NaCl	2.0 g		

結果および考察

培養液中の亜硝酸濃度の経時的变化を、試料土1g当たりの亜硝酸量として、表3に示した。

試料土中の硝酸イオン濃度が低かった試料4および試料5は、培養開始1日後から亜硝酸濃度が急速に増加した。これに対し、試料土中の硝酸イオン濃度の高かった試料1および試料2は、培養期間中をとおして亜硝酸イオンはほとんど増加しなかった。また、試料土中の硝酸イオン濃度が前二者の間であった試料3は、培養開始後一週間後から亜硝酸濃度が急速に増加した。

試料4の二つの試料と試料5の一つの試料では、亜硝酸イオン濃度が高濃度まで増加した後、激減した。このような亜硝酸イオン濃度の変化をした試料は、硝酸イオンが培養前に比べて6～10倍に増加した。しかし、亜硝酸イオン濃度が高濃度まで蓄積した状態の試料5の一つの試料は、硝酸イオン濃度が培養前とほぼ同じであった。一方、亜硝酸イオンがほとんど増加しなかった試料1と試料2および亜硝酸イオン濃度が遅れて増加した試料3は、硝酸イオン濃度が培養前とほぼ同じであった。

この亜硝酸イオンと硝酸イオンの変化は、焰硝土中では亜硝酸イオンが高濃度に達した後に、硝酸

表3 焰硝土による亜硝酸生成の経時的変化

培養期間 (日)	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5
亜硝酸イオン濃度 ( $\mu\text{g/g}$ 試料土)					
0	0, 0	0, 0	0, 0	0, 0	0, 0
1	2, 2	0, 0	0, 0	5, 6	1, 1
2	2, 3	0, 0	0, 0	15, 18	4, 5
3	2, 2	0, 0	0, 0	33, 36	3, 10
4	2, 3	0, 0	0, 0	66, 61	11, 24
5	1, 2	0, 0	0, 0	138, 148	21, 52
7	5, 5	2, 2	3, 8	455, 427	109, 264
9	4, 5	2, 2	7, 19	880, 770	335, 670
10	4, 5	3, 2	10, 32	825, 815	615, 1085
13	4, 4	2, 1	20, 146	1065, 1040	2065, 2110
16	5, 5	3, 2	29, 505	695, 710	4600, 3450
20	9, 7	4, 3	47, 1380	465, 685	6615, 5305
24	20, 9	7, 6	84, 1980	13, 13	8290, 6235
28	54, 6	4, 3	211, 2765	39, 15	8880, 25
硝酸イオン濃度 (mg/g 試料土)					
28	58.3, 59.4	41.9, 38.8	26.1, 25.9	16.1, 12.1	5.9, 47.4
0	59.6	33.2	22.1	2.0	4.6

数値は、測定された培養液の濃度から試料土1g当りに換算して表示した。但し、培養期間0日の硝酸イオン濃度は、試料土をソックスレー抽出装置で水抽出した時の濃度

イオンが生成されることを示唆している。

以上の結果は、硝酸イオン濃度の低かった焰硝土残土には、アンモニアが供給され、弱アルカリ性の条件下で速やかに亜硝酸イオンを生成させる微生物が多く残存していることを示している。一方、硝酸イオンが高濃度に含まれている焰硝土では、亜硝酸の生成を抑えるような細菌叢になっていることを示唆している。

A. R. Williams<sup>16)</sup>が、1561年のヨーロッパの記録にある焰硝土を再現した報告の中に、焰硝土中の硝酸イオンの生成過程を示している。すなわち、土、馬糞、人尿および石灰を原料とする焰硝土中では、硝酸イオンが増加を始めるのは、焰硝土の調製開始後7ヶ月から1年間後であった。本報告の結果は、遠山家の焰硝土残土は条件を整えれば4週間で硝酸イオンを蓄積させ得る細菌叢を保持していることを示しており、焰硝土残土を用いると次の焰硝生産を早めることができるとする『五ヶ山焰硝出来之次第書申上帳』の記述の妥当性が裏付けられた。

## 要約

岐阜県大野郡白川村の合掌家屋床下に残存する焰硝土を用いて、焰硝土による硝化効率の推定するとともに、焰硝土残土の亜硝酸生成活性の測定した。

1. 焰硝土の塩素イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の回帰係数、ならびに人尿のチッ素/塩素モル比および蚕糞・原料植物の平均チッ素/塩素モル比から、焰硝土による硝化効率が27%であることを推定した。

2. 遠山家住宅の床下から採取した焰硝土残土は高い亜硝酸生成活性のあること、硝酸イオン濃度の高い焰硝土は亜硝酸生成が抑制されていることを示した。



## 注および引用文献

- 1) 富山県立図書館蔵, 河合村役場1983年発行の『河合村誌 資料編下巻』882-886頁に活字化されている。
- 2) 馬路泰藏 (2005a) 「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: 焰硝土およびその原料の成分分析からみた硝石生産の実態」『化学史研究』32巻2号, 76-84
- 3) 馬路泰藏 (2005b) 「白川郷における江戸時代の硝石生産技術に関する研究2: 硝酸の抽出効率からみた焰硝土による硝石の生産性」『化学史研究』32巻3号, 137-143
- 4) 馬路泰藏 (2006) 「焰硝土中の硝酸体Nに対する人尿Nの寄与率の推定: 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』33巻1号, 1-14
- 5) 馬路泰藏, 馬路明子 (2007) 『床下からみた白川郷 焰硝生産と食文化から』234-328頁, 風媒社
- 6) 馬路泰藏 (2005a), 前掲書, および馬路泰藏, 馬路明子 (2007), 前掲書, 275-279頁
- 7) 馬路泰藏 (2006), 前掲書, および馬路泰藏, 馬路明子 (2007), 前掲書, 306-309頁
- 8) 馬路泰藏, 馬路明子 (2007), 前掲書, 267-271頁
- 9) 馬路泰藏 (2006), 前掲書, および馬路泰藏, 馬路明子 (2007), 前掲書, 305-314頁
- 10) 山際秀誠, 高辻渉, 中岡元信, 古川憲治(2005) 「汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去」『日本水処理生物学会誌』11巻1号, 1-7
- 11) 岐阜県 (1972) 『岐阜県史 通史編 近世下』395-396頁, 岐阜県
- 12) 板垣英次 (2006) 「硝石の舎密学と技術史」『金沢大学文化財学研究』8巻, 19-57
- 13) 東京大学農芸化学教室 (1960) 『実験農芸化学』72-73頁, 朝倉書店
- 14) 日本薬学会編 (1990) 『衛生試験法・注解』78-80頁, 金原出版
- 15) 日本薬学会編 (1990) 『衛生試験法・注解』81-82頁, 金原出版
- 16) Williams, A.R. (1975) The production of saltpetre in the middle ages : *Ambix*,22:125-133