

連載 日本の農薬産業技術史(2)

—農薬のルーツと歴史，過去・現在・未来—

独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター 元主任調査員

大田 博樹 (おおた ひろき)

はじめに

本稿では、農薬産業における最初のパラダイムシフトともいえる明治維新から戦前までの80年間弱の時代を概観する。鎖国体制が解け、農業関係でも、品種改良、肥料の投入等西欧の農業技術が導入された。

人口で見ると明治初期に3千万人強が戦前には8千万人強まで一気に増加している。また農業就業人口は、近代工業化の進展により1880年ころの1,460万人から徐々に減少し、昭和戦前期には1,374万人となる。一方耕地面積は、明治前期には470万町歩から昭和期には604万町歩と増加した。米の生産量は農業技術の進歩により1.8倍になり、反収も200kgから300kgへ増加した。

この時代に始まった農薬としては、油、無機化合物(石灰硫黄合剤、ボルドー液、銅剤、ひ素剤等)、天然物(除虫菊、ニコチン、デリス)、そして有機合成農薬のはしりともいえる有機水銀剤とクロルピクリンが挙げられる。特筆すべきはこの時期に農薬の工業生産が開始されたこと、および、マシン油、石灰硫黄合剤、ボルドー液、そしてクロルピクリンの4剤が登場したことである。この4剤は現在でも農薬登録を有しており、基幹農薬として重要な位置を占めていることは歴史的に意義深い。

II 明治時代から始まった農薬産業の確立

1 油

江戸時代に始まった鯨油の田への注油による害虫防除は、明治時代に入り盛んになると同時に動物性の油から鉱物性の石油であるマシン油へと変革し、昭和初期まで多用された。

マシン油は炭化水素被膜によって虫体を覆い窒息死させるという物理的な作用で効果を発揮する。この作用故に薬剤抵抗性が発達することはなく、特にハダニ類の防除を目的として乳剤が昭和の初めに生産、出荷が始まった。現在でもミカン、ナシ、ブドウ等果樹のカイガラム

シ類、葉ダニ類の防除に5kt規模で用いられ、広く普及している。

2 無機化合物

(1) 石灰硫黄合剤

石灰硫黄合剤は、1851年にフランスのグリソン(GRISON)によって創製されたという。日本には明治の初期に紹介され、1907年(明治40年)には果樹のカイガラムシ防除試験が行われ、その後各地に広まった。1910年(明治43年)には、日本舎密(セイミ)製造会社(現日産化学工業)によって「硫曹液」の名前で量産が始まった。これが、日本における農薬の工業生産の嚆矢とされる。生産量は1939年(昭和14年)には22,500tにまで拡大した。

石灰硫黄合剤は遊離してくる単体硫黄によるエネルギー代謝電子伝達系のSH酵素阻害により殺菌作用を示す。この作用は「多作用点接触活性」に分類され、抵抗性が発達するリスクが少ない。この薬剤が現在でも5,000t規模の生産出荷があり、100年間もの長い間使われ続けていることの大きな要因である。

(2) ボルドー液、銅剤

フランスのボルドー大学で教授をしていたピエール・ミヤルデは1885年に硫酸銅、石灰、水の混合物(ボルドー液)がブドウのべと病に効果があることを偶然見いだした。日本には1897年(明治30年)に茨城県のブドウ園で最初に使用された。その後ナシ、リンゴ、ミカン等の果樹、ウリ類、トマト、キャベツ等の果菜類、ムギ類、コンニャク等の病害防除に使用されてきた。

ボルドー液の成分は、塩基性硫酸銅カルシウムであり、その作用は古くから知られていた銅イオンの殺菌性によるものである。この剤はいわゆる庭先混合と称して、農家で使用時に混合して調製されることで普及してきたが、その後粉剤、水和剤、キレート剤等の各種銅製剤が工業化されてきた。戦後には、有機銅剤も開発された。

銅殺菌剤は大正年間には古川鋳業、日産化学、三共等が工業生産を開始した。戦前は1,000t規模だったが、戦後増加して、現在でも4,000t規模の出荷がされている。

3 天然物

(1) 除虫菊 (ピレトリン)

1) 除虫菊のルーツと生産

除虫菊 (図-1) の歴史は古い。アルメニア地方の JUMTIKOFF はコーカサス除虫菊の粉末に殺虫活性があることを19世紀の初めに見いだした。19世紀半ばにはダルマチア地方 (現クロアチア) 原産のシロバナシヨケギクが用いられ、殺虫剤としてヨーロッパに広がった。

除虫菊の種子が日本に紹介されたのは1885年 (明治18年) に玉利がアメリカ種を持ち帰り、駒場の東京農林学校園場に播種したとの記録、薬学の祖と言われる長井長義 (1845～1929) がドイツ種を目黒の衛生局薬草園の園場に播種、栽培したとの記録がある。

除虫菊の栽培を本格的に普及させたのは、和歌山のミカン園主であった上山英一郎である。上山は、1885年 (明治18年) にサンフランシスコの植物会社の社長であった H. E. AMOORE から除虫菊の種子を入手し、翌年に和歌山で本格栽培を開始した。これをきっかけに上山は和歌山のみならず全国に除虫菊の栽培を奨励した。大正年代に入ってから北海道が除虫菊生産の中心となり、昭和年代には北海道だけでも作付けが2万ha (全国で2.9万ha) に増加した。乾燥花の収穫高は1.3万tに達し、世界産額の70%を占めるに至り、その3分の2が輸出され、世界一の除虫菊生産国となった。

2) ピレトリンの化学

除虫菊の乾燥花にはピレトリンが約1～1.5%含まれており、蕾のころからその含量が増え始め、満開時に最

高に達する。これは図-2に示す6種類の同族体の混合物である。この複雑な化学構造の解明には日本の研究者の功績が大きい。

また、ピレトリンの化学研究のその後の進歩により昭和30年代後半から合成ピレスロイドの研究が大きく発展し、多数の農業用合成ピレスロイド類の発明、開発の基礎ができた。

3) ピレトリンの殺虫作用と用途

ピレトリンは、ケムシ類、アオムシ類、アブラムシ類、サルハムシ、ウンカ類等の農業害虫に加えて、ハエ、カ、シラミ、ゴキブリ等の衛生害虫に即効的 (ノックダウン効果) かつ低薬量で効果を発揮する。一方哺乳動物に対しては、他の殺虫剤と比べてはるかに低毒性で選択性が高い薬剤である。

ピレトリンは農業用途においては、即効的ではあるが、ニコチン、デリスに比較して、紫外線、酸化、そして熱に対して不安定なため、あまり普及しなかった。その一方、家庭用あるいは家畜用の殺虫剤としては即効性などの特徴が活かされ、大きく普及し、昭和10年前半に1万tを超える生産となり世界中の需要をまかなうまでに発展した。

4) 蚊取り線香の発明

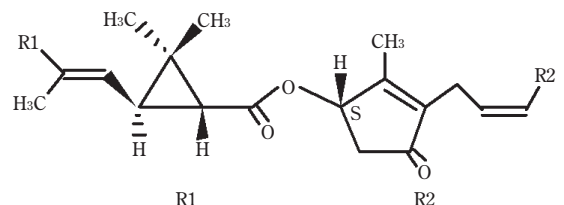
除虫菊は当初ノミとり粉として普及したが、上山はおがくずを混ぜて香炉で燻すことにより蚊遣り効果があることを見いだした。さらにはこれを発展させて蚊取り線香を1890年 (明治23年) に発明した。これは除虫菊粉に小麦粉などの糊を加えて棒状に成型したものであり、日本古来の仏壇線香の製造技術を活かして作られた。これが世界初の棒状蚊取り線香の誕生である (図-3)。

しかし、この棒状のものは、細くて40分程度しか持続せず、しかもカを殺すには2,3本を同時に焚く必要があった。この改良型として1902年 (明治35年) に太い



図-1 除虫菊の花 (広島県因島市)

大日本除虫菊株式会社「金鳥の百年」(1988)より引用。



	R1	R2
ピレトリン I	-CH ₃	-CH=CH ₂
ピレトリン II	-CO ₂ CH ₃	-CH=CH ₂
シネリン I	-CH ₃	-CH ₃
シネリン II	-CO ₂ CH ₃	-CH ₃
ジャスモリン I	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃
ジャスモリン II	-CO ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃

図-2 天然ピレトリンの化学構造



図-3 世界初の棒状香取線香(大日本除虫菊株式会社提供)

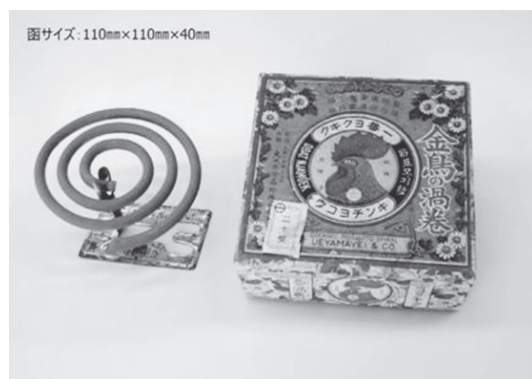


図-4 初期1919年(大正8年)の手巻き渦巻蚊取り線香(大日本除虫菊株式会社提供)

線香を棒状に押し出してそれを渦巻に巻くという現在も普及している製品が開発された(図-4)。これは、国内のみならず海外でも mosquito coil として広く普及した。このように除虫菊(ピレトリン)は明治時代に我が国に導入されてから戦後の化学的研究に至るまで一貫して日本の技術が世界をリードしてきた。この研究開発の基礎の下で1960年代以降になってから数多くの農業用合成ピレスロイド系殺虫剤が開発された。

(2) ニコチン～現代有機合成殺虫剤のルーツ～

ニコチンはナス科の植物タバコ属(*Nicotiana*)に含まれるアルカロイドの一種であり、クエン酸、リンゴ酸の塩の形で存在する(図-5)。実用的にはタバコ粉、あるいは硫酸ニコチンが一般的である。

歴史的には1560年にフランスのJEAN NICOTが薬草としてタバコをフランス上流階級に紹介したことに始まる。その後1828年にドイツのライマン、ポッセルトがタバコ葉を水蒸気蒸留することで単離し、JEAN NICOTにちなみNicotineと名付けた。

タバコ葉の殺虫性は、古くは1690年にナシのLace bug(ゲンバイムシ)の駆除に用いられたという記録があるという。1746年には、COLLINSONによってスモモゾウムシに有効であることが見いだされた。1910年にはGILLETTEによりナシ、モモの害虫コドリガの駆除に硫酸ニコチンを使用したという。

日本では、明治41年(1908)に煙草エキスが専売局で製造され、明治43年(1910)に横浜植木社が米国から硫酸ニコチンを輸入したのが始まりである。大正年代には水稻、蔬菜、果樹のアブラムシ、アザミウマ類、メイチュウ、シンクイムシ等各種害虫に対する効果が確認され広く普及した。戦前には硫酸ニコチンで100t規模、煙草粉で2,000t規模が使用された。

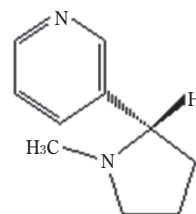


図-5 ニコチン

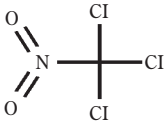
ニコチンの最大の欠点は哺乳動物への毒性が強く毒物に指定されていることである。硫酸ニコチンのラットLD₅₀は75～83 mg/kgである。この欠点はあったが、戦後の食糧増産の時代にかけて、数少ない効果の高い殺虫剤の一つとして広く使用された。

その後新規ニコチン類縁体の研究開発は多くの研究者が努力してきたが、長いこと日の目を見なかった。しかし、ようやく戦後50年近くを経て、この天然殺虫成分をモデルとした哺乳動物への毒性回避と性能向上の二つを兼ね備えたいわゆるネオニコチノイド系殺虫剤が1990年代に数多く登場することとなる。この驚くべき発展を当時は誰が予想したであろうか。

4 クロルピクリン～最初の有機合成農薬～

クロルピクリン(図-6)の歴史は古い。1848年にイギリスのSTENHAUSによってピクリン酸の塩素化によって見つけられた。揮発性が高く、催涙性が強いので第一次世界大戦では毒ガスとして使用された経緯がある。

クロルピクリンの貯穀害虫(コクゾウムシ)への効果は、1917年にW. MOOREが見だし、BERTRANDがこれを発表した。理化学研究所の山本 亮はこれに注目し、1918年(大正7年)に我が国で初めて合成し、翌年その効果を確認した。当時は2硫化炭素や青酸ガスが倉庫燻蒸に用いられていたが、前者は爆発性の危険があるこ



クロルピクリン



図-6 クロルピクリンおよび昭和20年代の製品瓶（三井化学アグロ提供）

と貯蔵穀物の変性が欠点としてあること、後者はヒトに対する毒性が強いことから、クロルピクリンが普及していった。

倉庫くん蒸と時を同じくして土壌殺菌、殺虫剤としての土壌くん蒸によっても卓効を示すことがわかってきた。チシャ、クワ、ショウガ、ゴボウ、サツマイモ、ジャガイモ等種々の作物の土壌病害、土壌害虫に対しての優れた効果が大正から昭和初期にかけて確認された。た

だ、強い刺激性による取扱いの難しさと当時としては高価なために本格的な普及は戦後になってからであった。現在では9,000 t規模の大型農薬となっている。

クロルピクリンは日本で初めての有機合成農薬であり、1921年（大正10年）に三共が製造を開始したのを皮切りに多くの会社が製造するようになった。

おわりに

以上、本章では明治、大正、そして昭和戦前までの農薬の概要をまとめた。江戸時代には想像もできなかった農業技術の発展と新しい農薬の登場により、農業生産性は大きく向上した。

この時代に登場した農薬のうち、マシン油、石灰硫黄合剤、銅製剤、ピレトリン、そしてクロルピクリンは、現在でも使われているまさに長寿農薬として役割を担っている。さらには、ピレトリンとニコチンについては、その後1980年代以降に登場した合成ピレスロイドとネオニコチノイドのルーツとして最も重要なものである。なお、このほかにもひ素剤、有機水銀剤が開発され基幹農薬として普及したがこれらについては紙数の都合で述べることができない。詳細は（大田博樹，2013）を参照願いたい。