



化学遺産の第8回認定 3

認定化学遺産 第041号

日本における殺虫剤産業の 発祥と発展

上山直英 Naohide UEYAMA

日本における殺虫剤産業は、上山商店（現 大日本除蟲菊(株)の前身）の設立者である上山英一郎と除虫菊との出会いから始まり、夏の必需品として親しまれている蚊取り線香やエアゾール殺虫剤の商品化ならびに除虫菊に含まれる有効成分・ピレトリン類の化学的研究がその黎明期を支えた。これらの化学技術は、その後の殺虫剤産業の発展に繋がる礎となった¹⁾。

はじめに

日本における殺虫剤産業は、上山商店（現 大日本除蟲菊(株)の前身）の設立者である上山英一郎と除虫菊との出会いから始まり、夏の必需品として親しまれている蚊取り線香やエアゾール殺虫剤の商品化ならびに除虫菊に含まれる有効成分・ピレトリン類に関わる化学的研究を礎として今日の発展に繋がった。

除虫菊はキク科の多年生植物で、殺虫剤産業の歩みと深く関わってきたのはもっぱらシロバナムシヨケギク (*Chrysanthemum Tanacetum cinerariaefolium*) と呼ばれる白い花のダルマチア種である。除虫菊にはこのほかにアカバナムシヨケギク (*Chrysanthemum coccineum*) と呼ばれる赤い花のペルシャ種が存在するが、鑑賞用として栽培されているに過ぎない。シロバナムシヨケギクのはらばらの原産地はダルマチア地方（現 クロアチア）と言われ、原産地の住民は14世紀頃からすでにこの植物の性質を知っており、粉末化して殺虫用に利用していたようであるが、日本へ渡来するのは19世紀末になってからのことであった。

うえやま・なおひで

大日本除蟲菊株式会社 代表取締役社長
〔略歴〕1974年慶應義塾大学商学部卒業。同年株式会社三和銀行入行、84年大日本除蟲菊株式会社入社、99年同社代表取締役社長、現在に至る。〔公職〕2000年日本家庭用殺虫剤工業会会長、04年在大阪セルビア共和国名誉総領事、10年公益社団法人日本WHO協会理事。
〔連絡先〕550-0001 大阪市西区土佐堀1-4-11（勤務先）



上山英一郎と除虫菊との出会い—除虫菊栽培書—

上山英一郎（図1）は、慶應義塾に学んだ後、郷里の和歌山県有田市で実家の蜜柑園に従事し、蜜柑を全世界に輸出しようと考えて上山商店を設立した。1885年に、恩師福澤諭吉の紹介で米国植物貿易会社社長H. E. Amoooreと出会い、翌年、除虫菊の種子を譲り受けて和歌山県で栽培を開始した。これが日本における殺虫剤産業の発祥である。上山英一郎は1890年に自らの手で『除虫菊栽培書』（図2）を発刊し栽培の普及に努めた。その結果、1935年には日本の除虫菊乾花の収穫高は約13000tに達し、世界生産量の約90%を占め世界一の輸出量を誇った。『除虫菊栽培書』は書名タイトルがその後『日本の除虫菊』（図2）に変更となり、全部で24版まで刊行された。大日本除蟲菊(株)本社に保存されているのはそのうちの8版で、『除虫菊栽培書』として最古のものは1896年版、一方、『日本の除虫菊』としては1918年版である。

第二次世界大戦後、日本における除虫菊の栽培は、食料増産の必要性やDDT、BHCのような有機合成農薬の登場などによって大きく減少し、現在、主に観光用としてわずかに栽培されているに過ぎない。なお、

図1 上山英一郎氏の肖像



図2 『除虫菊栽培書』
（製作：（左）1896年、（右）1918年）

世界的な除虫菊栽培量は日本の最盛期レベルでほぼ推移しており、主に抽出エキスとして殺虫用に供されている。

蚊取り線香の発明

除虫菊は当初ノミ取り粉として使用されたが、上山英一郎は除虫菊粉に楠粉^{たぶ}などの糊を加えて棒状に成型し、1890年に世界初の棒状蚊取り線香(図3)を商品化した。この棒状線香は長さが20cm、燃焼時間が40分程度で、蚊を殺すには同時に2、3本使う必要があった。

その後、上山英一郎の妻「ゆき」の発案で、人間の睡眠時間に合わせて燃焼が約6時間持続可能な渦巻型(図4)が試作された。1895年に誕生したこの渦巻型は、120年以上経過した現在でも世界的に殺虫剤の主流である蚊取り線香の原型として受け継がれている。また、製造の際に2巻を同時に巻くダブルコイル方式も採用されて、1930年代には、インドネシアやタイをはじめとする東南アジア各地、オーストラリア、ハワイ、メキシコ、ベネズエラなど、世界中に輸出された。

この一見古い製品が、今日の科学の進んだ時代に至るまで広く普及し、継続しているのは、蚊取り線香が非常に合理的な殺虫形態を有しているからであろう。すなわち、どこでも手軽に使うことができ、一定の殺虫成分を空間に放出し、人間の睡眠時間にわたって殺虫効力を保持しえる上、予防と殺虫が可能であるという、場所、空間、時間、効力など複数次元の処理を合理的に実現しているのである。



図3 棒状蚊取り線香「金鳥香」(製作：1911年～1914年)



図4 渦巻型蚊取り線香「金鳥の渦巻」(製作：1919年～1925年)

蚊取り線香の製造装置

大日本除虫菊(株)には、これら黎明期の線香製品とともに、当時の試作段階の木型(図5)や機械式手巻き用線香押し機(図6)が保存されている。試作用木型は、1895年に製作されたが、実生産の採用には至らなかった。一方、機械式手巻き用線香押し機は、うどん状に押し出した棒状の線香を一定の長さで切り、手で渦巻き状に巻き上げて蚊取り線香を製造する装置で、床面から最上部まで2.5mほどの高さがあった。



図5 渦巻型蚊取り線香 試作木型(製作：1895年)



図6 機械式手巻き用線香押し機(製作：1910年頃～1957年頃まで使用。(左)現在は横倒しで保存中、(右)昔の実際の使用写真)

1910年頃から1957年頃まで使用されたが、本線香押し機を用いる手巻き作業は、その後機械による打抜きへと改良された。

エアゾール殺虫剤の商品化

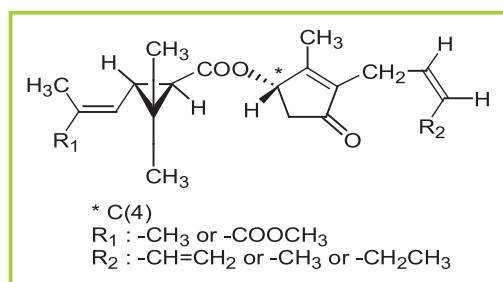
除虫菊の花を抽出して得られる除虫菊エキスも当時殺虫剤の原料として重要であった。ポンプ式の殺虫液はすでに市販されていたが、使用するたびごとに殺虫液を噴霧器に詰め替えなければならないなど、使いづらい面があった。戦後、アメリカ軍が日本に持ち込んだスプレー缶(Bug bomb)からヒントを得て、当時殺虫剤とヘアスプレーを中心にエアゾール化の検討が進められた。大日本除虫菊(株)は1952年に、現 東洋エアゾール工業(株)の協力を得て日本で初めてエアゾール殺虫剤(図7)を市場に送り出した。これは、企業ベースで同時期に製造された日本初のエアゾールである。以後、その利便性が受け入れられて、ほかの分野の製品でもエアゾール化が進展し、また、そこに殺虫剤で培われた技術が生かされることによって日本のエアゾール市場が拡大していった。近年、ワンタッチ式エアゾール剤のような新しいタイプの製品が登場するなど、エアゾール市場は多様化している。



図7 エアゾール殺虫剤(製作：(左)1952年、(右)1960年頃)

ピレトリン類に関わる化学的研究の歴史

除虫菊に含まれる殺虫有効成分・ピレトリン類は、2種類のカルボン酸部分（第一菊酸および第二菊酸）と3種類のアルコール部分（ピレスロロン、シネロロンおよびジャスモロロン）の組み合わせからなる6種類のエステル化合物（ピレスリンIとII、シネリンIとIIおよびジャスモリンIとII）の混合物である。これらの成分に関わる化学的研究は、1907年の藤谷巧産（京都帝国大）による殺虫性エステルの単離が端緒となり、1923年に山本 亮（東京農業大）がシクロプロパン環の存在を明らかにするや本格化し、ピレトリン類の平面構造は、Staudinger（スイス）らの研究を経て1945年にLaForge（米国）らにより決定された。一方、立体構造については、第一菊酸部分が1954年にCrombie（英国）ら、また、第二菊酸部分が1955年に井上雄三（京都大化学研究所）によってそれぞれ解明されたが、アルコール部分については当時未決定のままであった。



ピレトリン類の化学構造

勝田純郎によるピレトリン類のアルコール部分の絶対配置の決定

勝田純郎^{よしお}（大日本除虫菊(株)）らは残された構造解明に取り組み、1958年シクロペンテノロン環が有する不斉炭素C(4)の絶対配置を決定した。その手法は、目的の不斉炭素の光学活性をそのまま保持しつつ化学的に変換していき、絶対配置既知の化合物に直接誘導するというE. Fischer法によるものであった。具体的には、(+)-ピレスロロンメチルエーテルおよび(+)-シネロロンメチルエーテルをオゾン酸化後、次亜臭素酸カリウムを用いてさらに酸化処理を行ったところ、絶対配置(S体)既知の(-)- α -メトキシシコハク酸に導かれたことから、(+)-ピレスロロンおよび(+)-シネロロンの不斉炭素C(4)の絶対配置はS体であると結論づけた。

そして、このアルコール部分の絶対配置の決定によってピレトリン類の化学構造の全貌が明らかとなり、合成ピレスロイドの開発が世界的に加速する契機とな

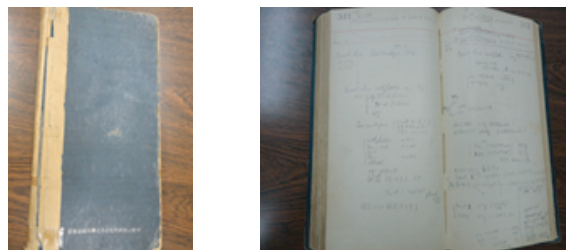


図8 ピレトリン類のアルコール部分の立体構造解明に関わる実験ノート（製作：1958年前後に使用）

った。

大日本除虫菊(株)中央研究所には勝田純郎の実験ノート(図8)が保存されている。本実験ノートは、勝田純郎が1950年に京都大学化学研究所武居三吉研究室に外向した当時から、大日本除虫菊(株)中央研究所での研究活動にまたがるもので、一連の実験経過の記述は、その化学学術的成果はもとより、今日のような化学分析機器が発達していない当時の周到な実験手法を如実に示す資料として価値が高いものである。

日本における殺虫剤産業のその後の発展

日本における殺虫剤産業の歴史は、上記化学遺産技術を礎として今日の発展に繋がっている。中でも、大日本除虫菊(株)は、ピレトリン類のアルコール部分の絶対配置を決定したに加え、フラメトリン、プラレトリン、フェノトリン、フルバリネートやシラフルオフェンなど、数多くの合成ピレスロイドを開発し、基礎研究分野で大きな役割を果たした。

現在、家庭用殺虫剤分野の有効成分は合成ピレスロイドが主流となっているが、天然、合成のいずれであっても、除虫菊由来の昆虫に対する優れた殺虫活性と人畜に対する安全性を兼備し、家庭用殺虫剤に配合される有効成分として理想的な特長を備えていることに変わりはない。

大日本除虫菊(株)ではこれらの研究成果に基づき、時代のニーズに応えた新規製品の開発に取り組み、例えば、液体式電気蚊取り「キンチョウエイト」、ニオわない衣料用防虫剤「ゴン」、シラミ駆除剤「スミスリンLシャンプータイプ」や、近年では、空間用虫よけ剤「虫コナーズプレートタイプ」などを世界に先駆け商品化した。今日、これら新しいタイプの殺虫剤は、いずれも主力製品として日本市場だけでなく世界的にも高い支持を受け、人々の健康と快適な生活環境の創造に貢献している。

- 1) 金鳥の百年 大日本除虫菊株式会社百年史, 大日本除虫菊株式会社, 1988.