

歴史の中の肥料 [5]

尿素が窒素肥料の王座を占めるまで

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

現在世界の窒素肥料生産高は年間8000万トン(窒素換算)を越えています。その半分をを尿素が占めています(表1)。しかし尿素が肥料として用いられるようになったのは戦後のことで、その先鞭をつけたのはわが国でした。ここでは尿

表1. 2002年の肥料尿素生産量と全窒素肥料に占める割合

	全窒素肥料 N万トン	尿 素 N万トン	割 合 %
世 界	8,555.9	4,557.7	53.3
ア フ リ カ	307.9	145.5	47.3
北・中アメリカ	1,414.7	391.1	27.6
南アメリカ	174.9	119.2	68.2
ア ジ ア	4,544.8	3,271.0	72.0
ヨーロッパ	2,064.4	614.5	29.8
オセアニア	49.2	16.4	33.3

FAO Fertilizer Yearbook Vol.53 2003 より算出

肥料尿素的生産割合はアジア、南アメリカで高く、ヨーロッパ、北・中アメリカで低い傾向がみられる。

素が窒素肥料の王座を獲得するに至った経緯を振り返り、その意義について考えたいと思います。

尿素の発見

尿素は哺乳類のタンパク代謝産物で、尿の成分の半分以上を占め(表2)、哺乳類を特徴づける窒素の排泄形態です(同じ脊椎動物の爬虫類と鳥類では尿酸になっています)。

尿素の発見は、1773年にH.M. Rouelleが蒸発乾涸した尿をアルコール抽出して得たのに始まります。それは窒素を含んだ物質で、バクテリアの作用で炭酸アンモニアを生じました。ついで

表2. 24時間の正常尿の成分

水 分	1,000~1,500 ^g
総固形分	50~60
尿 素*	25~35
NaCl	15~20

(図解生理学 医学書院 1989)

*尿中に尿素は約3パーセント含まれる
成人は1日に約30グラムの尿素を排泄している

本 号 の 内 容

- § 歴史の中の肥料 [5] 1
 尿素が窒素肥料の王座を占めるまで
 京都大学名誉教授 高 橋 英 一
- § 栃木県内水田土壌中の可給態りん酸及びけい酸の現状と
 水稻の超一発肥料・プレミアの普及拡大 7
 一品質・食味の良い米をつくるために—
 全農栃木県本部 生産資材部
 技術参与 小 川 昭 夫
- § 肥効調節型肥料を利用したトマト育苗鉢内全量施肥法 13
 静岡県農業試験場 土壌肥料部
 主任研究員 小 杉 徹

Antoine F. FourcroyとLouis N. Vauquelin (1798) は尿を硝酸処理して硝酸尿素を得、1821年に Joseph L. Proust がはじめて尿から純粋な尿素を単離しました。

1824年Friedrich Wöhlerは、シアン (HCN) とアンモニア溶液 (NH₄OH) の反応で結晶性の白い物質が生じるのを確認しましたが、それはシアン酸アンモニウム (NH₄OCN) ではありませんでした。1828年、同じ物質がアンモニア (NH₃) とシアン酸 (HOCN) との反応からも得られました。いろいろな試験をしましたが、それはアンモニウム塩でもなければシアン酸塩でもありませんでした。それで彼は有機物質が生じたのではないかと考えました。その物質と硝酸との反応は、尿素と硝酸の反応と同じでした。そこで尿から純粋の尿素を分離して比較したところ、この結晶性の物質は尿素と全く同一の物質であるという、予想外の結論に達しました。

当時有機物質は生命体の営みによってつくられるもので、無機物質から生物の力を借りずにつくることはできないというのが化学者の通念でした。これは「生氣論」とよばれるものですが、動物の代謝産物である典型的な有機物の尿素を、無機物質から人工的に合成したことは、この生氣論をくつがえすものでした。

尿素 (NH₂CONH₂) とシアン酸アンモニウム (NH₄OCN) は互いに可変であり、尿素とシアン酸アンモニウムの生成量は反応条件に依存します。この二つは元素組成はH₄N₂COと同じですが、性質は全く異なっています。このような例は少し前にWöhlerとLiebigによって発見されていました。1824年Liebigは爆発性の雷酸銀を分析して、その組成をAgCNOとして発表しました。一方これとは別に安定なシアン酸銀を研究していたWöhlerが発表した組成は全くそれと一致しました。LiebigはWöhlerが間違っていると主張しましたが、翌1825年両者は互いに相手も正しいことを認めました。この二つの例は、組成は同じでも原子の配列様式の違い (シアン酸はHOCN, 雷酸はHONC) によって性質の異なる化合物が存在すること、すなわち異性 (isomerism) という現象の発見の端緒になりました。

尿素の工業生産のはじまり

現在尿素の工業生産に用いられているアンモニアと炭酸ガスから合成する方法 (直接合成法) は、アンモニアと炭酸ガスを高温高压 (約150℃, 170気圧) で処理してカルバミン酸アンモニウム (NH₄COONH₂) とし、これを脱水して尿素にするものです。この方法は原理的には1868年に知られていましたが、その工業化に最初に成功したのはドイツのIG社で1922年のことでした。その後1932年にアメリカのDu Pont社が、また1935年にイギリスのICI社が、そして1937年にはわが国の合成工業 (翌年東洋高压と合併) が山口県の彦島で製造を開始しました。

尿素はアルコール、アルデヒド、ケトン類のほかいろいろな有機化合物と反応しますが、特に重要なのはホルムアルデヒドとメチロール尿素をつくる反応と、マロン酸とマロニル尿素をつくる反応です。メチロール尿素は触媒の存在下で加熱すると重合して不溶性の硬い樹脂になります。この尿素樹脂はベニヤ板や合板の接着剤のほか多くの用途があります。マロニル尿素 (バルビツール酸) は睡眠剤、鎮痛剤用に沢山の誘導体がいろいろな商品名で売り出されました。

また尿素は反芻動物のタンパク源になることが知られていましたが、ヨーロッパでは肥料に先だって1936年には1万トンもの尿素が飼料用に利用され、アメリカも第二次大戦中飼料用の豆類の不足を補うため、尿素を飼料に混ぜて家畜に与えていました*1。このように工業生産された尿素は、初めの間は肥料以外の用途に使われていました。

日本の敗戦がきっかけになった尿素の肥料利用

工業生産された尿素の肥料としての利用が遅れたのは、当時は肥料用には価格が高すぎたことその他に、肥料としての適性に疑問があったからです。

ヨーロッパでは尿素は遅効性肥料と考えられていました。畑作主体のヨーロッパでは硝酸態窒素が好まれますが、土壤に施用された尿素は微生物によってアンモニアに加水分解され、ついで亜硝酸を経て硝酸に酸化されて畑作物に利用されます。この反応は温暖で湿潤な土壤では迅速に進みますが、冷涼寡雨な気候の下では (とくに施肥が行われる春先の北ヨーロッパ) 非常に遅いという

問題がありました。

またヨーロッパには肥料を種子と一緒にまくところが多く、このような場合尿素が障害を引き起こすことがありました。それは尿素から発生するアンモニアや尿素に含まれていたビウレットが原因でした。さらにヨーロッパでは窒素肥料を穀物畑や草地の地表面に施肥していましたが、尿素を土壌表面に施肥するとアンモニアの揮散（窒素の損失）が起こり、肥効が劣るといった問題もありました。

このようにそれまで使われていた硫安や硝安などの窒素肥料にくらべて、当時の尿素にはいろいろな欠点がありました。この尿素を積極的に肥料として使用しようとしたのは敗戦後の日本でしたが、それにはつぎのような事情がありました。

1939年（昭和14年）東洋高圧は、硫安増産の国家的要請にもとづいて北海道の石炭産地の砂川に工場を建設することになりました。最初の計画は硫安年産100万トンという、当時の日本全体の硫安生産量に匹敵する壮大なものでした。

しかし戦争の激化にともない規模は50万トンから25万トン、さらに17万5000トンへと縮小してゆき、それでもなお資材不足から工場の完成をみないまま終戦を迎えました。そして翌1946年（昭和21年）4月になってようやく年産7万5000トンの工場ができた矢先、硫酸設備二系列のうち一系列がGHQによって賠償に指定されました。

アンモニア工業のような装置産業にとって、設備の半分を動かさないことは致命的な打撃でしたが、アンモニア生産をあくまで続行することになりました。しかし硫安にすることが出来ないならば、ほかにアンモニアの処理対策をたてねばなりません。そこで取り上げられたのが尿素で、東洋高圧は彦島で手がけた尿素製造の経験を生かそうとしました。

それはつぎのような発想によるものでした。硫酸を必要とするのはアンモニアを固定するためですが、固定するだけなら炭酸ガスでもよいわけです。しかもこの炭酸ガスはアンモニアの製造工程で多量に発生し、多くは廃棄しているものでした。また炭酸ガスでアンモニアを固定した尿素は酸性を呈しませんが、硫安は長く使用していると硫酸

根のために土壌が酸性になり、秋落ちの原因にもなります。しかも当時工業用硫酸の需要は非常に逼迫しており、硫酸を使用しない肥料の生産は時宜にかなったものでした。

しかし窒素肥料としては尿素は非常に割高であるという問題がありました*2。当時の工業用尿素の市場価格は窒素当たりで比較しても硫安の三倍近く、価格を大幅に引き下げる必要がありました。その頃尿素は東洋高圧彦島工場で日産1トン、大牟田工場で3トン生産していましたが、コストは大牟田の方が割安でした。それでどの程度量産すれば硫安に近い価格になるかを推算したところ、日産50トンならば硫安価格の1.5倍程度になることが分かりました。

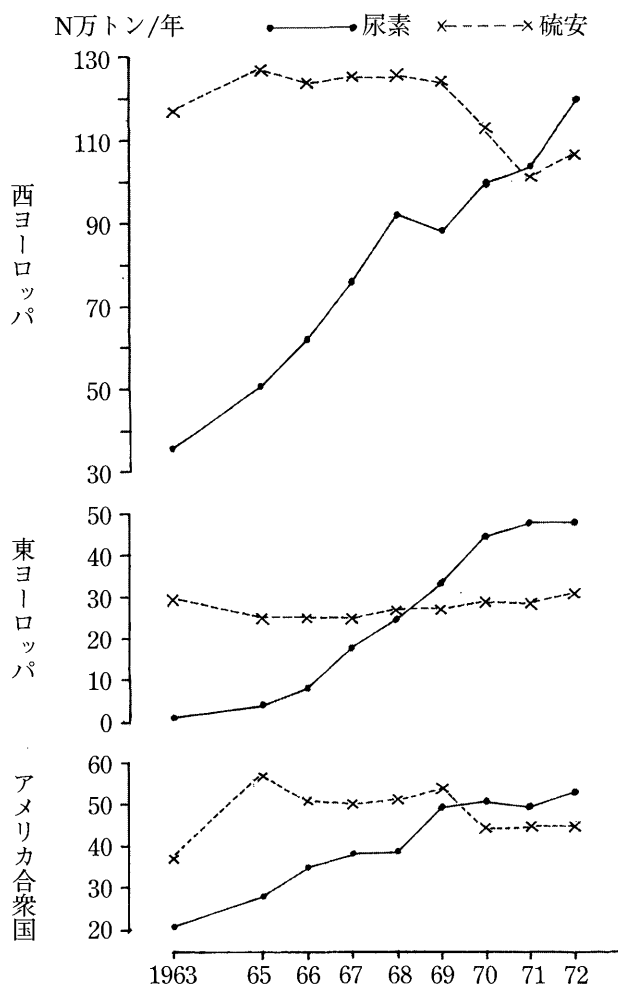
そこで尿素の量産化にとりかかりましたが、その過程で技術上の問題がいくつか発生しました。一つは尿素合成管の腐食が激しいことでしたが、これは合成管に混入する酸素が原因であることが分かり、完全に酸素が入らない装置にすることによって解決されました。また尿素を精製、造粒する際にビウレットが生成し*3、作物に被害をもたらす場合がありましたが、これは温度の過度の上昇を防ぐことによって解決されました。

肥料としての尿素の普及の問題もありました。尿素は潮解性がある吸湿性が強いので、湿気が多い日本では水気を吸ってべとべとになり、水分が蒸発すると固化します。そのため農家は保存や使用に不便する欠点がありましたが、これは包装

表3. 日本における尿素と硫安の生産量の推移

昭和	尿 素		硫安 千トン	昭和	尿 素		硫安 千トン
	実数 千トン	硫安換算 千トン			実数 千トン	硫安換算 千トン	
20			243	31	242	533	2,322
21			469	32	342	752	2,480
22			720	33	447	983	2,610
23	0.4	1	915	34	532	1,170	2,633
24	6	13	1,185	35	605	1,330	2,422
25	13	28	1,501	36	667	1,470	2,503
26	29	63	1,598	37	748	1,640	2,510
27	52	114	1,861	38	941	2,080	2,260
28	68	150	1,936	39	1,024	2,250	2,292
29	116	255	2,074	40	1,194	2,629	2,489
30	158	339	2,128				

図1. 欧米における尿素と硫安の生産量の推移



の改善と尿素の粒状化によって解決されました。

わが国で尿素が肥料として始めて生産されたのは終戦後3年目の昭和23年8月、北海道の東洋高压砂川工場においてでした。最初は年産460トンに過ぎませんでしたが、尿素生産に参入する企業も増加して生産量は急速に伸び、17年後の昭和40年(1965年)には当初の2600倍の年産120万トン、硫安換算262万トンに達し、それまで窒素肥料の首位を占めていた硫安(昭和40年の年産249万トン)をしのぐに至りました(表3)。欧米においても図1にみられるように、1970年前後に尿素の生産は硫安を凌駕しています。

尿素が化学肥料として登場したことの意義

尿素が化学肥料として登場し、急速に伸びていったのは第二次大戦後のことですが、それ以前の化学肥料の主力は硫安と過リン酸石灰でした。これらの製造には多量の硫酸を必要とするので、肥料

工業は硫酸工業を土台にしていましたが、先に述べたように尿素を肥料にしようとしたきっかけは、敗戦によって日本がこの土台を奪われたためでした。そして尿素をはじめとして、塩安、熔リン(共に昭和25年から生産)など硫酸を使わない化学肥料(無硫酸根肥料)が日本に登場し、硫酸工業への依存を大幅に軽減しました。またこれらの無硫酸根肥料は、酸性土壌や老朽化水田土壌の多い日本には特別の意義がありました。

戦前、わが国の化学肥料(硫安や過リン酸石灰)の形姿は粉状で、かます入りでした。しかし尿素は硫安や過リン酸石灰にくらべて著しく吸湿性で湿度の高い日本では取り扱い難いため、防湿性の袋とともに造粒技術が開発されました。粒状化は比表面積を小さくすることによって吸湿性を改善できるだけでなく、粒径を変えることによって溶解度の調節も可能になります。その後化学肥料の粒状化が進みますが、尿素はその先鞭をつける役割を果たしました。

ところで陸上植物は一般に、炭素以外の養分を根から吸収しています。したがって肥料は土壌に施されるのが普通です。しかし土壌環境のために根が障害を受けたときなど、地上部の葉から養分を吸収させること、すなわち葉面施肥ができれば有効な応急処置になります。これは消化器官の障害のときの処置として、経口にかわって中心静脈栄養(輸液療法)がとられるのに似ています。しかし尿素肥料が出現するまでは、葉に肥料をかけるということは葉焼けなどが生じるために考えられませんでした。ところが尿素の場合は、水に溶かして葉にかけてやっても葉焼けを起こさず、葉から窒素分をよく吸収することが分かりました(表4参照)。

表4. チシャに葉面散布した窒素肥料の効果の比較

肥料の種類	葉の被害の程度	葉の窒素含量 %
無 散 布	—	2.36
硫 安	+++	2.61
塩 安	++	2.86
チリ硝石	++	3.05
硝 安	+	3.42
尿 素	—	3.47

そもそも尿素は哺乳動物の体内で代謝された窒素(アンモニア)の排泄形態で*4、尿素そのものは不活性な物質です。葉面施肥された尿素は浸透圧によって植物体内に入っていくので、葉面散布液の尿素濃度はかなり高濃度(0.5~1パーセント)を要します。それでも害がでず植物に利用されるのは、つぎのような仕組みが植物にあるからです。

尿素を吸収した植物は、これが引き金になって新たに酵素タンパクのウレアーゼを生成し(ウレアーゼ活性の誘導)、尿素をアンモニアに分解してタンパク合成に利用してゆきます。そしてアンモニアの供給が消費を上回り、体内のアンモニアレベルが上昇するとウレアーゼの活性は低下し、有害なアンモニアが過剰に蓄積しないように自己調節されます(図2参照)。

尿素は石油化学工業の副産物としてもたらされるアルデヒド類と反応する性質があり、これは尿素樹脂のほか緩効性窒素肥料の製造に利用されています(表5参照)。例えばウレアホルムは最も早く開発市販された緩効性窒素肥料(アメリカで1955年、日本では1963年)で、尿素とホルムアル

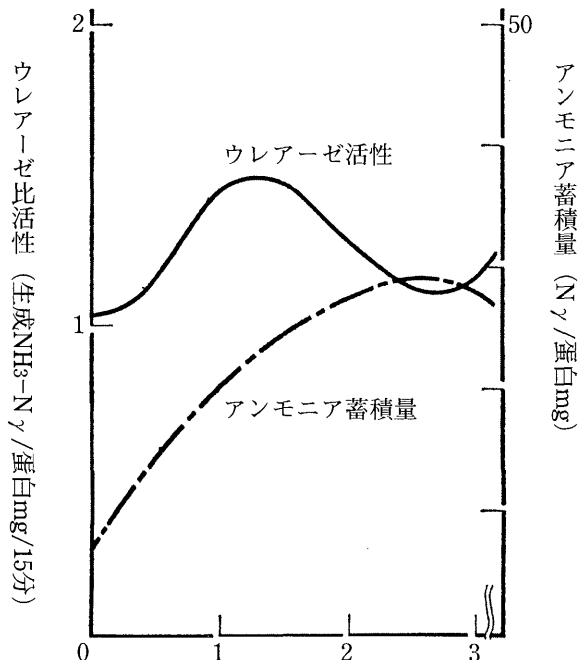
表5. 緩効性縮合尿素肥料



デヒドの縮合反応によって生じるメチレン尿素を主成分とする混合物です。土壤中で主として微生物によって分解有効化します。CDUは尿素とクロトンアルデヒド(ドイツ1961年)あるいはアセトアルデヒド(日本1965年)を縮合させたもので、加水分解と微生物分解によって有効化します。IBDUは尿素とイソブチルアルデヒドの縮合によって製造され(日本1962年)、土壤中では主として加水分解によって有効化します。IBDUは尿素的の代わりに飼料としても利用されます。

化学肥料は水溶性(速効性)成分が主体でしたが、リン酸肥料では水溶性リン酸が土壤中で固定されて不可給態になりやすいこともあって、熔成リン肥などのように水に不溶でクエン酸可溶のものが戦後になって伸びてきました。さらに昭和30年代になると窒素についても土壤中で徐々に可溶化し、肥効に持続性のあるものが開発されるようになりました。それは当時の省力農業の波によって、全量基肥で播種と同時に施肥するだけで事足りる肥料が望まれたことがきっかけでしたが、その後肥料の供給が潤沢になり、過剰施肥による濃度障害がでるようになったことや、溶脱した肥料成分が河川湖沼に流入して富栄養化を引き起こす危険性が増大したことによって、緩効性肥料の存在価値は定着するようになりました。

図2. ナタメ葉中におけるウレアーゼ活性の誘導とアンモニアの蓄積



おわりに

尿素 (N46%) は窒素肥料中で最も高成分なので、輸送費、包装費などの経費削減のメリットが大きく、アンモニア合成の副産物の二酸化炭素が利用できることで生産コストの点でも有利なため、生産量は急速に伸びて行きました。また肥料としての尿素的出現は、無硫酸根肥料や肥料の粒状化、葉面施肥技術、速効性であった化学肥料の緩効化 (溶解度調節) の技術開発のきっかけをつくりました。

19世紀に肥料鉱物資源の登場によって始まった肥料革命は、施肥農業の中に資源問題を引き起こすようになりました。それはまず窒素に現れ (チリ硝石の枯渇)、その結果20世紀の初めには空中窒素の工業的固定技術が誕生しました。これによって一応アンモニアは潤沢に供給できるようになりましたが、これをどのようなかたちで肥料にするかという問題がありました。これにはアンモニアを硫酸と反応させて硫酸安として使用する方法と、アンモニアを酸化してつくった硝酸と反応させて硝酸安として使用する方法の二つがありましたが、第三の方法として現れたのが尿素でした。

尿素は哺乳動物の窒素の排泄形態であるので、「尿」を「こやし」に使っていた有機農業の時代から「尿素」を施肥していたわけです。工業的に製造されていた尿素が肥料になった経緯はここで述べた通りですが、無機物ばかりであった化学肥料に有機物である尿素が加わり、従来の化学肥料に革新をもたらしたことは肥料の歴史の中で特筆に値すると思われまます。

*1 飼料とともに反芻胃 (第一胃) に入った尿素は、そこに生息している微生物 (原生動物や細菌) によって利用されタンパク質になる。反芻胃内で増殖した微生物は、内容物とともに胃酸を分泌する第四胃へ流出し、そこで死滅して小腸でタンパク質として宿主のウシに利用される。ウシは巨大な反芻胃というバイオリクターをもっているため、尿素が利用できるのである。

*2 当初尿素的の主要な需要は、海軍の航空機製造の際に用いられる接着剤等の軍需用であったため、高価格が可能であった。

*3 尿素は融点の132℃以上に加熱されると先ずシ

アヌル酸になり、更に150-170℃で2分子の尿素から1分子のアンモニアがとれて重合しビウレットになる $2\text{NH}_2\text{CONH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$)

*4 動物は食べ物に含まれているタンパク質をいったんアミノ酸まで分解し、その中から必要なアミノ酸を選んで自分の体のタンパク質をつくる。使われなかったアミノ酸はアミノ基をはずし、炭素骨格部分はエネルギー源として消費するか、脂肪に変えて貯蔵する。一方アミノ基から生じるアンモニアは植物のように有機化できない動物には有害である。脊椎動物の中、水棲の魚類はアンモニアをまわりの水中へ拡散希釈することで始末することができる。しかし陸上に進出した動物は、まわりに水は無いし、体を乾燥から防がねばならないので、魚類のように体の表面から随時アンモニアを捨てる体制をとることはできない。そこで哺乳類はアンモニアを毒性の低い尿素にかえ、少量の水に溶かして一時的に体の中にたくわえ、一定の出口から捨てるというシステムをとるようになった。つまり排尿である。

これに対して爬虫類と鳥類では尿酸の形で排泄している。それはこれらの動物では受精卵の発育が、硬い殻で囲まれた閉鎖卵の中で行われるからである (これは乾燥した環境から発育中の胚を守るためである)。尿素はよく水に溶けるので濃度が高くなり、高浸透圧になる危険性が水分の限られた閉鎖卵の中ではある。それで尿素を溶解度の極めて低い尿酸に変えて胚を脱水から守っている。鳥類や爬虫類が尿酸のかたちで排泄するようになったのは、なによりも卵殻の中での発育期に必要なためであった。受精卵の発育を母体内で行うようになった胎生の哺乳類の排泄形態が尿素のままであるのは、その必要がないからである。そしてこの場合、胎児の体の中に生じた尿素は胎盤を通して速やかに拡散し、母親の尿の中に移されて排泄される。

参 考 文 献

- Encyclopaedia Britannica vol.22 p895 'Urea' (1960)
産業フロンティア物語 化学肥料<東洋高压>ダイヤモンド社 (1966)
黒川計著 日本における明治以降の土壤肥料考 (中巻) 726頁 全国農業組合連合会昭和53年刊