

硝酸塩あれこれ (1)

元 農業環境技術研究所

越 野 正 義

チッソ旭肥料の親会社である旭化成は延岡工場でアンモニアと硝酸の製造を始め、宗像英二が昭和21年に開発(特許180018号)した硝酸系化成肥料を作っており、硝酸塩はなじみである。今回は最近話題となっている硝酸塩について、本当に毒性があるのか、あるいは人間の健康によい効果があるのかなどについて書きたい。本稿は、フランス・カン大学の小児科医J.リロンデルとその息子のリュウマチ医J-L.リロンデル(2002)が書いた「硝酸塩は本当に危険かー崩れた有害仮説と真実」(原題は硝酸塩と人間)を参考にしたところが多い。

硝酸塩と火薬

硝酸塩としてもっとも古くから使われていたのは硝酸カリウム、すなわち硝石である。紀元前3世紀のシュメール人の碑文にも硝石の記載があるという。中世の錬金術師は硝石に硫酸を作用させて硝酸を作っていた。

硝石の用途として重要だったのは爆薬である。一番古い火薬である黒色火薬(硝石60~70%に硫黄と木炭を混合)は9世紀に中国で発明された。元寇(1274, 1281)の際に火砲の爆音で鎌倉武士の度肝を抜いた(破壊力はさほどでもなかったという)。中国では火薬としての用途はあまり開発されずもっぱら花火の製造だけに使われた。黒色火薬はその後ヨーロッパに伝えられ鉄砲の火薬に使われた。日本に伝来(1543)した種子島銃にも当然火薬が伴っていた。

硝石は古くは洞窟の壁や湿った井戸の底に風解した粉の層として見つかったが、これでは火薬の需要を満たすことができず、ヨーロッパへはインド、スリランカ、エジプトの土壤で見つかった鉱床から採掘、輸入されたが、戦争時には不足した。フランスでは著名な化学者ラボアジエの助

言によって1775年に人工硝石工場が作られるようになった。土壤に家畜の排せつ物や遺体、ブドウやリンゴの絞りかすとアルカリ性物質(燃焼灰、消石灰、泥灰岩など)を加えて、通気し2年かけて硝酸塩を土壤中に集積させ(硝酸化成作用の利用)、ここから抽出した。

日本に種子島銃とともに輸入された硝石もインドかスリランカ産であったが、高価で量にも制約があった。やがて硝石の製造技術が伝来したが、重要な武器の火薬原料であるから、製造場所は機密保持のために隔離されていた。今日その遺跡をみることができるのは五箇山(富山県砺波市)であり、煙硝博物館がある(硝石は煙硝または焰硝と呼ばれていた)。五箇山が前田の加賀藩の支配下になったのは1585年であり、1605年には前田利長が煙硝を上納している記録がある(ラボアジエの人工硝石工場より170年も古い)。加賀藩がこの技術を得たのは文禄の役(1592-1593)の際に捕虜とした朝鮮人によるらしい。

五箇山で作った煙硝は年貢の代わりに藩が買い上げた御召煙硝であり、御用商人により他領にも売りさばかれた。この製造は幕末まで続けられたが、明治初年にチリから硝酸ナトリウムから製造した硝石が輸入されはじめ、しだいに需要がなくなり消滅した。18世紀には無煙火薬が発明され、黒色火薬自体武器として使われなくなった。

五箇山での作り方は、家の床下、囲炉裏の周りなどに深さ1~2mの穴を掘り、山野草と土を交互に積み重ね、年に3回、野草、カイコのふん、人尿などを加えながら、鋤(すき)で上下を切り返すと、5年目から煙硝が採れるようになる。(住居環境は臭気で大変だったろう)。抽出はまず床下の土を土桶に入れ、水を加えて1夜おく。翌朝抜いた水は一番水と呼び、さらに水を加えて二

番水を作り、次の抽出に使った。抽出後の残土はまた床下に戻し硝酸化成菌の摂取源とする。一番水は1石(180L)が3升(1升は1.8L)になる(3/100)にまで煮詰め、灰桶の灰(カリウム源)を通し、さらに1升5合まで煮詰める。煮詰めた液を木綿布に通して濾過し、1夜おくと砂のような「灰汁煙硝」が得られる。これを洗浄、再溶解、煮詰め、結晶化を繰り返し、中煙硝、上煙硝と精製してゆく。五箇山で実際に使われたプリミティブな鍋などの写真をみると、作業した人たちの苦勞がしのばれる(写真)。

写真. 五箇山で煙硝作りに使われていた(上)煮詰め・結晶化用の鍋(えさせ鍋)と再結晶のため溶解する水の量を計った水手桶、および(下)精製段階で使われた鍋と灰汁煮煙硝(粗結晶)



煙硝は類似の方法で盛岡藩(南部煙硝)でも作られ、幕末には「生産高がトップで7,500貫(28,000kg)であり、2位が加賀藩産でそれに次ぐものはない」と「造硝備考」(安政4年)に書

かれているという(工藤利悦, 4d.hops.co.jp/4DACTION/WebH Reptkan/28)。

硝酸塩と医薬品

このように硝酸塩は火薬としての用途が目されたが、歴史的には医薬品、あるいは食品添加物として使われたほうが早かった。古代アラブの医者やイスラム人によっても使われ、12世紀以降には西ヨーロッパで生薬として使うことが記録に残っている。その後数世紀にわたって硝石の評判はよく、17世紀になっても有用な薬品として高く評価されていた。Lemery (1733)は「硝石は食欲を増進し、刺激剤や消散剤となる。また渴きを癒し、利尿剤となり、腐敗を防止し、血液の熱を鎮め、腎臓や膀胱から結石を追い出す」と書いている。この本で薦められている硝石の用量は1日当たり0.6~3.8gという量であった。

硝石は19世紀になっても広範に利用され一般万能薬とされていた。モーツアルトが6歳のとき(1762年)、シェーンブルン宮殿で発熱した時にシュヴァルツ・プルファーとマールグラフェン散を飲ませたと父レオポルトの手紙にある(モーツアルトの手紙, 白水社)。マールグラフェン散は内容不明であるが、シュヴァルツ・プルファー(黒色火薬)は硝石と硫黄、木炭の混合物であり、硝石の薬効に期待したものであろう。

硝石には鎮静効果、男の欲望を抑える効果があると広く信じられていた。そのため男だけの集団である兵舎、船の乗組員、男子寄宿舍などでかなり飲まれていた。兵舎では小銃の薬莖1個分(硝石9g含有)をコップ1杯に溶かして飲んでいたし、船の船長は威厳を保つため「船長の媚薬」と称して硝石を飲んだ。今でもアメリカの学生が寄宿舍の食事に硝石が混入されているという噂があるが安全なのかとインターネットで話題にしていた。(実はこのような話は30年ほど前から知ってはいたが、書くのにはためらいがあった。野菜を食べたら男の機能が低下したなどという風評がたつては困ると思ったのである。)実際にはこのような作用はなく無害である。

興味深いのは勃起不全に対する薬品シルデナフィル(商品名バイアグラ)の作用機作に一酸化窒素が関与しており、それが平滑筋の緊張を解き血

流をよくすることにあることが明らかになったことである。そのため硝酸の存在はプラスと考えられる可能性があるが、現在のところはどちらにもあまり期待はしないほうがよいだろう。

硝酸カリウムには歯質の知覚過敏を軽減させる効果があるとも期待され、アメリカには5%程度添加した歯磨きがあり、インターネットでみることができる。ただこの効果はカリウムによるもので硝酸のせいではないという説もある。

硝石の薬としての効果についてはその後、あまり期待できるものではない、まったく効果がないなどという報告が次第に多くなった。ただこの間には尿の酸性化機作の研究、腎臓の結石防止などの研究目的で大量の硝酸塩を投与した実験が行われていた。その例は表1に示すが、効果のほどは明らかでないが有害性は認められず、わずかにEllen et al.*³の試験で被験者12名中1名が嘔吐、1名が下痢を報告している。8gもの硝酸アンモニウムを経口的に摂取すれば無理もない気がする。薬としての効果はともあれ、少なくとも相当多量に経口摂取や静脈注射をしても著しい害はなかったことが注目される。

硝石は調味料あるいは食品添加物としても使わ

れた。細かい粉末にすると、さわやかな味がし、舌に刺激が感じられ、後味としては苦味があり、良質のビールに類似する。19世紀には「硝酸塩入り砂糖」が婦人たちに愛飲された。砂糖50gに硝石粉5g、それにレモンオイル4滴を加えたものをお茶などに加えていた。お試しあれ。

ハム・ソーセージなどの肉製品に硝石を加えることは5000年前に中央アジアの塩性砂漠地帯で生まれたという。この技術はギリシャ、ローマ、インド、中国など広く伝達した。硝石の効果については1891年になって明らかにされ、微生物の作用によって硝酸が亜硝酸に変化し、これが病原菌を防ぐとともに、血液のヘモグロビンと結合してニトロソヘモグロビンとなり、加熱・分解するとニトロソヘモクロモゲンになり安定な赤色になることが分かった。生ハム、パンチェッタなどの製造には特定の岩塩を使用することにこだわるローカルメーカーが多く海水から作った食塩ではだめだというが、使用する岩塩中の硝酸塩が効いていることも考えられる。

硝酸塩（または亜硝酸塩）の添加は腸詰中毒菌のボツリヌスの増殖防止に効果があり、日本でも食品添加物として認められている。日本の規格では食肉製品ではNO₂として0.070g/kgの残留（水産製品ではこれより低い値）が認められている。また亜硝酸塩などを添加し過ぎた場合にはアスコルビン酸を添加するとよいと推奨されている。有機食品の信奉者は有機ハム・ソーセージに硝酸塩などを加えるべきでないと主張しているが、もし岩塩を使用していれば同じことでないかと想像している。

表 1. 多量に硝酸塩を投与した実験の例

著 者 (年)	被 験 者		投与 方法	投与 間隔	投与量 NO ₃ mg	最大投与 量 (mg)
	数	年 齢				
Froeling and Prenen (1977)* ¹	27	成 人	静注	隔日	118/kg	8120
Ellen et al. (1962)* ²	23	31~63歳	経口	毎日	1930~6970	6970
Ellen et al. (1962)* ³	12	20~27歳	経口	一度	5420~8120	8120
Ellen et al. (1962)* ⁴	12	20~28歳	静注	一度	6930	6930

*1 尿の酸性化機作の研究。硝酸アンモニウムを投与。

*2 腎臓結石防止の研究。硝酸アンモニウムを投与。

*3 ボランティアに対して硝酸アンモニウムを投与。

*4 同上。硝酸ナトリウムを投与。