

石炭酸（フェノール）の製造と流行病

国立医薬品食品衛生研究所 薬学博士 宮 原 誠

【疫病と消毒】江戸末期から大正の初め頃まで、我が国は消化器系の流行病（コレラ、腸チフス、赤痢など）に悩まされていた。此の病は飲料水や食物等を通じて感染が広がる事などは経験的に知られていたが、ひとたびこれらの病に罹患しても近代的な治療法はなかった。これを克服するには、予防に勝る対策は無く、それには清浄な飲料水や食料が必要である。1873年東京で出版された本にも、これらの流行地で清潔な環境を得るために、トイレや患者の使用した部屋・衣類などの消毒法が記載されている。その消毒薬の代表的なものに、次亜塩素酸カルシウム、ホルマリン、石炭酸

等が知られていた。例えば、石炭酸の殺菌効果は多くの人々に確かめられ、街や手術器具や傷口の消毒に広く使用される様になっていた。1879年大阪府知事は人力車に石炭酸水を備え、乗客の乗降の都度散布するように布達し、その不携帯者を取り締まったという（朝日新聞、1879）。さらに、1889年当時の外務大臣大隈重信が遭難したときには、石炭酸など近代的な手術器具の消毒剤おかげで、重傷にも関わらず一命を取り留めたと考えられている（酒井、2008）。次亜塩素酸カルシウム、ホルマリン、石炭酸はそれぞれ消石灰と塩素、メタノールと銅、タール油から製造された。それらの中で、最も高度な技術を必要とされたのが石炭酸であった。

【日露戦争と石炭酸】日清・日露の戦いの頃、この石炭酸は軍事物資としても重要であった。日本海海戦で東郷平八郎司令長官率いる日本海軍連合艦隊はロシア海軍バルチック艦隊を打ち破ったが、その時使用された砲弾の炸薬はピクリン酸を主成分とする下瀬火薬であった。石炭酸はピクリン酸製造の原料で、この最新兵器を作るのに不可欠であった。石炭酸の製造原料であるタール油は石炭の乾留による都市ガス製造などの副生成物として、コークスと共に大量（6480万 kL 以上 / 年）に供給されていた。しかし、戦争のため、民生用のタール油の供給が減り、街などの消毒に使う純度の低い防疫用石炭酸と医療用の高純度石炭酸が共に不足したようで、記録によると防疫用石炭酸の価格は戦前キロ約 44 銭だったものが約 4 円と約 10 倍に高騰した。（半沢清助ら、1949）そこで、効率的な製造方法を検



図1 橋本直義 流行虎列刺病予防の心得 1877年
内藤記念くすり博物館所蔵
”石炭酸等を住宅の入り口四隅、臭気あるところへ時置く時は一切伝染事なし”と伝えた。

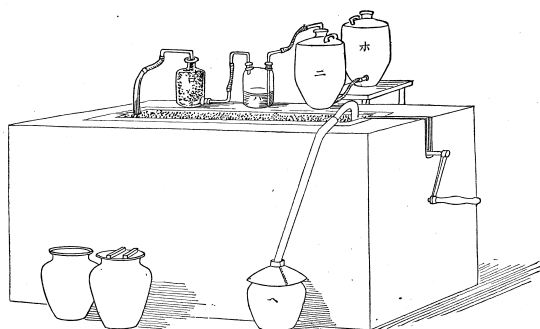


図2 旧来の石炭酸製造器

アルカリ抽出した後、粗石炭酸ナトリウム溶液を手動攪拌器付きの筒に入れ、中和しながら、砂浴で加熱し、蒸留した。炉の上にある装置は炭酸ガス発生装置（村田春齡,1886）

討するため、東京衛生試験所にその試験製造が下命された。

【石炭酸の試験製造】石炭酸は従来は純度と効率の悪い図2に示すような装置で生産されていた（村田春齡,1886）。此のため、東京衛生試験所の半澤清助ら（半沢清助ら,1949）は自分たちで設計した大きな混和機、分留器等で精製し、これを試験製造した。原料はタール油の一留分で東京ガスから買い付けた。その購入量は定かではないが、500L以上購入し、石炭酸関連年表

年	出来事
1799	次亜塩素酸カルシウム発明、テナント（Charles Tennant1768 - 1838, 英国化学者）
1834	石炭酸発見、ランゲ（Runge,F.F.1795-1867, ドイツ人心理・化学者）
1859	ホルマリン発明、バトレロフ（Aleksander Butlerow, 1826-1886 ロシアの化学者）
1867	石炭酸による消毒法の確立、リヒター（Lister,J.1827-1912 英国医者）
1873	森鼻宗次“新薬摘要”刊行
1874	東京司薬場開設
1880	腸チフス菌の発見、エーベルト（Karl Joseph Eberth 1835 - 1926 ドイツ医学者）
1883	コレラ菌の発見、コッホ（Robert Koch,1843-1910 ドイツの医者・細菌学者）
1885	東京瓦斯電気工業設立
1889	大隈重信遭難
1893	下瀬火薬の発明（下瀬雅允,1859-1911, 海軍軍属化学者）
1894	日清戦争
1898	赤痢菌の発見、志賀潔（1871-1951、医学者）
1904	日露戦争
1914	第1次世界大戦
1915	山極勝三郎コールタールの発癌性発見 東京衛試、石炭酸の分留法を官報報告
1916	東京衛試、石炭酸の化学合成法を官報報告
1923	関東大震災

本館から50メートル以上も離れた敷地の隅に30坪の小屋を建てて保存した。タール油と言ってもほとんどは軽油成分であったので、火気を恐れたのであろう。

試験は1バッチ100Lで、製造に必要な混和器、水蒸気蒸留装置、中和器、精製蒸留釜を設計製造して、効率良く製造できるように工夫がなされた。純度を高めるために、蒸留したあと、その留出分を混和器に入れ、アイスクリーム製造器で外から混和器を冷却、再結晶させた。これを遠心分離し、粗石炭酸を取り出した。

このとき用いられた精製蒸留釜に設置された分留器（幾つかの化合物の混合物を沸点の差で、それぞれの化合物に分ける装置）は10プレートの段数であったが、粗石炭酸の留出分（180～185℃）と粗クレゾールの留出分（185～205℃）を分離するのがやっとなので、粗クレゾール留分には、多くの石炭酸が含まれていたという。そこで、その粗クレゾール留分を再三再四蒸留して、石炭酸を分離し、収量の増大を図ったという。

結果、原料タール油100Lを用いた試験を5回繰り返し、それぞれの収量の平均は粗製石炭酸2.68kg、粗製クレゾール6.34kgであった。この粗製石炭酸の融点は25-30℃で、防疫用石炭酸の35℃以上と比較して低く、純度が悪いので、さらに精製が必要となった。

試験製造であるので、十分な粗製石炭酸量がなく、5Lのガラス製蒸留装置を用いて、常圧蒸留を行い、再結晶、遠心分離、再蒸留（178-183℃の留分）により精製し、ようやく融点35-36℃をもつ日本薬局方防疫用石炭酸を得ることが出来たという。さらに精製を繰り返した結果、2kgの粗製石炭酸から、1.25kgの石炭酸（40-41℃）が得られた。（当時の日本薬局方石炭酸の融点は38℃以上）

【その後】

このような努力が払われているあいだに、

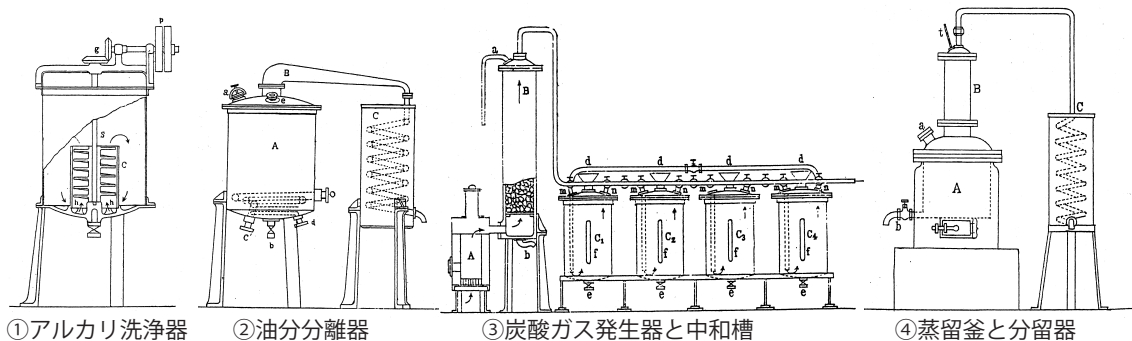


図3 東京衛生試験所発明の新石炭酸製造装置

①アルカリ洗浄器 外側の円筒容器にタール油とナトリウム（天然炭酸ナトリウム）溶液を入れ、中央のアルキメデスのポンプを利用した攪拌装置でかき混ぜ、石炭酸ナトリウムとした。②油分分離器 Aの容器に粗石炭酸ナトリウムを入れ一晩放置。bのcockを開き、分離した下層を取り出した。残りの上層にcから水蒸気を導入し、さらに粗石炭酸ナトリウムの分離を促した。③炭酸ガス発生器と中和槽 Aで発生させた炭酸ガスをBで乾燥させ、4つの粗石炭酸ナトリウム溶液を入れた中和槽に導き、中和して粗石炭酸を得た。④蒸留釜と分留器 Aの釜を下から加熱しBの分留塔で精製し、流出する粗石炭酸をCの冷却器で捕集した。（半沢清助ら, 1949）

ベンゼンを原料とする有機合成による純石炭酸の製法が編み出され、試験所では同様に製造機械の設計製造から検討し試験製造がなされた。これによって、タール油から石炭酸が製造される事は少なくなったようだ。

しかし、これで試験所が石炭酸と縁が切れたわけではなかった。此の官報が発行されてから8年後の1923年に東京は関東大震災に見舞われた。震災による衛生状態の悪化を防止するため、井戸水に投入するクロールカルキの使用法の指導と同時に、臨時震災救護事務局から支給された石炭酸を使って、流動石炭酸（10%含水石炭酸）、4%石炭酸水を調製し、警察や町内会などに配布した（東京衛生試験所1924）。

石炭酸は水やクレゾール類と共沸混合物を形成するらしく、彼らが用いた分留法では十分な純度と収量が得られない。それを補うために分留・再結晶という単調だが細心の注意が必要な果てしない作業が必要となった。タール油は1915年山極勝三郎によりウサギの耳に癌を発生させることが発見され、当時としても発がんが疑われていた。発がん物質を含む原料を扱うだけでなく、石炭酸は強烈な臭気を有し、これを皮膚に付けると化学やけどする危険があるにもかかわらず、敢然と彼ら

はこの試験に立ち向かった。病に苦しむ人の数を減らすため、少しでも多く、少しでも純度の高い石炭酸を安価に供給できないかと精魂を注いだ当時の化学者たちの姿から、国民の健康を守りたいという一途な気持ちが伝わってくる。このようにして培われた技術と伝統は、現在の当研究所の礎となっている。

【参考文献】

- ・朝日新聞 1879年6月27日記事（毎日コミュニケーションズ出版部編 明治ニュース事典Ⅱ pp.266）
- ・村田春齡 「サリシール」酸の製造実験説 薬学雑誌 1886, No 2, 546-549.
- ・半沢清助, 中土清之助, 山村正治, "石炭酸製造報告", 厚生省衛生試験所互恵会 実験薬品製造法全集 4巻 佐々木図書出版 東京 1949 pp.152-164.
- ・酒井シズ 病気が語る日本史 講談社 2008
- ・東京衛生試験所 衛生試験所彙報 1924, 23, 335-348
- ・米沢市企画調整部 "城下町ふり歴史探訪" 42: 原典広報よねざわ 1996年11月1日号 <http://www.city.yonezawa.yamagata.jp/kanko/rekishu/pg/r42.html>



虎列刺菩薩碑

山形県米沢市の羽黒神社境内で撮影 2011年

1879年コレラが大流行し、全国で10万人の死者を出し、都会から離れたこの東北の村にも持ち込まれた。ここでもコレラは死の病と恐れられ、死者の出た家は知らせも出さずに、近親者だけの葬式を行い、夜になって橋の下や村から離れた山の麓に埋葬したという（米沢市, 1996）。この碑を建てコレラの早期終息と死者の冥福を祈ったのだろう。