[農化 第 35 卷, 第 7 号, p. 633~636, 1961]

ボルドウ液に関する研究 (第 4 報)*

ボルドウ液中に存在する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について

佐 藤 久 隆 (北興化学工業株式会社中央研究所)

昭和 35 年 12 月 3 日 受 理

緒 論

筆者は既にボルドウ液に関する研究 第 1 報, 第 2 報, 第 3 報において本剤を調製する際の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応機構について細詳に検討を加え, 両者の反応比・反応式・有効成分と考えられる反応生成物・反応速度などを解明した. すなわち反応比はモル比として 20:17 ないし 20:21 であり, もし $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がこの比率より以上に使用されたときには反応液中には常に遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在することを報じた. しかればボルドウ液に脱水ないしは乾燥という操作が加えられてボルドウ液有効固形分が極端に, あるいは完全に水分を失った場合, 有効成分と考えられる反応生成物と混在している過剰の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 及び同時に副生せる $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は果していかなる状態として有効固形分中に存在するであろうか. この点を明確にすることは「ボルドウ液は本来きわめて付着性・固着性などの物理性が優れている薬剤であるが, このものが脱水・乾燥・粉碎などの物理的操作(機械操作)が加えられると明らかにこのような特性が劣化する」という経験的によく知られている事実は果して従来から 2, 3 の研究者によって主張されているように単に成分粒子の粗大化にのみ原因があるや否やを知ることになる. 以上の考え方と目的に従って次の如き実験を行った.

実 験 の 部

方法: 純度 99.40% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,000 g を精秤し, CO_2 を含まぬ蒸溜水を用いて正確に 4,000 cc とし, 一方純度 91.00% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 650 g, 550 g, 450 g, 350 g, すなわち純 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ としてはそれぞれ 592 g, 501 g, 410 g, 319 g に相当する量を精秤し, いずれも CO_2 を含まぬ蒸溜水を用いて正確に 2,000 cc とし, 両者を反応温度 30° にて常法に従って反応せしめる. ここに得られるボルドウ液, ボルドウ液を濾過して得られるペースト状有効固形分(以下ペーストと略称する), ボルドウ液を濾過して得られる濾液(以下濾液と略称する), ペーストを乾燥温度その他の条件をいろいろ変えて乾燥・粉碎して得た粉体(以下乾燥粉体と略称する)のすべてについて, 一定量の試料を採取してそれぞれ含有する $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4^{--} , Ca^{++} を分析定量した.

なお $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分析方法としては安息香酸法を採用し, SO_4^{--} は試料を塩酸酸性とした溶液に塩化バリウムを加えて硫酸バリウムとして重量法によって定量を行い, Ca^{++} はアルカリ性溶液から蓚酸アンモニアによって蓚酸カルシウムとして定量的に沈澱するから, これを稀硫酸によって分解し生成する蓚酸を過マンガン酸カリ液で滴定し間接的に定量した. ただし下記の数値は各試料についていずれも数回くり返して得られた分析値の平均であるが, 各分析値間のバラツキは小さく十分信頼に値するものであった.

実験結果: 上記の如く $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の配合比を変えて反応せしめたものをそれぞれ実験 I, II, III, IV と略称する.

第 1 表はボルドウ液中に含有されている遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, SO_4^{--} 量, Ca^{++} 量の各分析値, およびこれらの値から計算によって求めた反応消費された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に換算せる値を示した. 本表によって $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結合比は既にしばしば述べた如くその配合比や反応条件には関係なく常にモル比として 20:21 (重量比として 1,000:311) であることが判る. なお, Ca^{++} の分析値から計算によって求めた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が実際に使用された純 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量よりも多い理由は, 使用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中に不純分として 7~9% 含まれている CaCO_3 の Ca^{++} に基因するものである. SO_4^{--} の分析値から換算せる $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 量は当然のことであるが, 反応時使用された量とよく一致する. 以上要するにボルドウ液中には予想される量と一致する $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ca^{++} , SO_4^{--} が定量的に求められる.

* Studies on Bordeaux Mixtures. Part IV. On the Existence State of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Bordeaux Mixtures.

By Hisataka SATO (Research Laboratory, Hokkō Chemical Industry Co., Ltd.)

第 1 表 ボルドウ液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4^{--} , Ca^{++} 分析値

	実験 I	実験 II	実験 III	実験 IV
純 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使用量	592 g	501 g	410 g	319 g
遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値	280	190	98	5
反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 計算値	312	311	312	314
SO_4^{--} 分析値	382	384	383	383
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ として	993	997	995	995
Ca^{++} 分析値	338	283	233	180
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ として	625	523	431	333

第 2 表 濾液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4^{--} , Ca^{++} 分析値

	実験 I	実験 II	実験 III	実験 IV
濾 液 量	3,600cc	3,700cc	3,800cc	3,900cc
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値	4.3 g	4.4 g	4.3 g	4.5 g
Ca^{++} として	2.3	2.4	2.3	2.4
SO_4^{--} 分析値	6.0	6.3	6.5	6.6
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として	10.7	11.2	11.5	11.7
Ca^{++} として	2.5	2.6	2.7	2.8
Ca^{++} 分析値	5.0	5.2	5.2	5.5

第 3 表 ペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値

	実験 I	実験 II	実験 III	実験 IV
遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値	278 g	193 g	99 g	7 g

第 4 表 乾燥粉体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値

	実験 I	実験 II	実験 III	実験 IV
第 1 回抽出液	35mg	30mg	25mg	5mg
第 2 回 "	30	30	20	5
第 3 回 "	25	20	15	0
第 4 回 "	25	20	10	0
第 5 回 "	20	15	10	0
第 6 回 "	20	15	10	0
第 7 回 "	15	10	10	0
計	170	140	100	10

第 5 表 乾燥粉体中の SO_4^{--} 分析値

	実験 I	実験 II	実験 III	実験 IV
第 1 回抽出液	740mg	750mg	760mg	930mg
第 2 回 "	630	700	730	810
第 3 回 "	560	600	650	690
第 4 回 "	40	85	80	80
第 5 回 "	20	10	30	30
第 6 回 "	0	0	30	10
第 7 回 "	0	0	0	0
計	1,990	2,145	2,280	2,550
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として	3,550	3,850	4,080	4,560

第 6 表 乾燥粉体中の Ca^{++} 分析値

	実 験 I		実 験 II	
	分析値	計算値	分析値	計算値
第 1 回抽出液	325mg	310mg	330mg	315mg
第 2 回 "	275	260	310	290
第 3 回 "	240	230	265	250
第 4 回 "	30	15	50	35
第 5 回 "	20	10	20	5
第 6 回 "	10	0	10	0
第 7 回 "	10	0	10	0
計	910	825	995	895

	実 験 III		実 験 IV	
	分析値	計算値	分析値	計算値
第 1 回抽出液	340mg	320mg	400mg	390mg
第 2 回 "	320	300	340	340
第 3 回 "	280	270	280	285
第 4 回 "	45	35	35	35
第 5 回 "	20	10	10	10
第 6 回 "	20	10	5	5
第 7 回 "	10	0	0	0
計	1,035	945	1,070	1,065

上記各反応液を濾過し濾液 3,600~3,900cc を得るが、この濾液中に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4^{--} , Ca^{++} を分析定量した値を第 2 表に示した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値は 10~20° における飽和溶解量に一致している。濾液中に含まれる SO_4^{--} はすべて $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に由来するとして計算した量はその飽和溶解量にほぼ一致している。濾液中に含まれる Ca^{++} 分析値は前述した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および SO_4^{--} より計算によって求めた $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Ca^{++} 量の和とよく一致する。

なお、本実験においては分析を行わなかったが濾液中にはボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物が、その飽和溶解量に等しい量が溶解しており、これは可溶性銅として測定される。以上要するにボルドウ液を濾過して得られる濾液中には有効成分と考えられる反応生成物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 3 化合物は互に干渉されることなくそれぞれ自らの飽和溶液として存在していることが認められる。

第 3 表にはボルドウ液を濾過して得られるペースト中に含まれている $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値を示したが、この値は第 1 表に記述したボルドウ液中に含まれる遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と全く一致している。すなわち $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水に対する溶解度はきわめて小さいから、第 2 表に記述せる如く濾液に流亡移行する量は僅少であり、そのほとんど全量はペースト中にそのままの状態で存在することを知ることができる。次に反応液を濾過して得たボルドウ液有効成分からなるペースト状沈澱物を箱型乾燥器中で 30~35°, 55~60°, CO_2 気流中で 75~80° の如く、それぞれ乾燥温度・乾燥条件を変えて含有水分 4.0% 以下とせる粉体について、次の方法に従って $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4^{--} , Ca^{++} を分析定量した。すなわち乾燥粉体 10.00 g を精秤し、 CO_2 を含まない蒸留水 500 cc を用いて常温で十分に振盪・抽出・濾過を行い、その濾液について常法にしたがって $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4^{--} , Ca^{++} を分析定量した。ついでこの濾過をして得たペーストを再び CO_2 を含まない蒸留水 500 cc を用いて同様に振盪・抽出・濾過を行った。この操作を第 1 回抽出、第 2 回抽出、第 3 回抽出の如く呼称する。なおこの操作によって分析定量された各

成分量はペーストの乾燥温度・乾燥条件に関係なく常にほとんど同一の値を得た。

第 4 表には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析値を示すが、もし乾燥粉体中にもボルドウ液ないしはペースト中に存在するのと全く同じ遊離の状態で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在するならば、その量は別の計算によれば、実験 I の場合は乾燥粉体中の約 22%，実験 II の場合は 16%，実験 III の場合は 9%，実験 IV の場合は 1% を占めるはずである。一方、水に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度から考えると、蒸溜水 500 cc 中には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 600~800 mg 前後は抽出されるはずである。こうした点からこのデータを眺めると、定量された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は明らかに不当に少いことになり、ペーストは一旦水分を失うと遊離の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は水にきわめて抽出され難い性状に変化することが判る。

第 5 表には同様に振盪・抽出・濾過を行って得られた濾液中に含まれる SO_4^{--} 分析値および SO_4^{--} がすべて $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に由来すると考えて計算した値を示した。ただし、前報⁽¹⁾に筆者が主張したボルドウ液の生成反応式より計算すると、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は実験 I の場合は全体の 35%，実験 II の場合は 38%，実験 III の場合は 40%，実験 IV の場合は 44% を占めるはずであるが、実際に濾液中の SO_4^{--} を分析定量した値から計算によって求めた $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の量はこの数値によく一致した。しかもこれは 3~4 回の洗滌によりほとんど完全に抽出されることを知った。すなわちボルドウ液を調製する際同時に生成する $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はボルドウ液においても、ペーストにおいても、乾燥粉体においてもその乾燥条件の如何に関係なく容易に水に抽出されやすい状態として存在するものであることが判明した。

第 6 表には各回洗滌液より実際に分析定量した Ca^{++} 量（分析値）と、前記第 5 表において得た SO_4^{--} がすべて $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に由来するとしてこの量から再度計算によって求めた Ca^{++} 量（計算値）とを併記した。両者の値はほとんど一致する。

なお、以上の実験を正当に評価するために予備実験を行い次のことを確めた。

(イ) それぞれ調製した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和水溶液と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和水溶液とは任意の割合に混合することができるし、この混液は温度を変えたり CO_2 と接しない限り沈澱を生ずることはない。

(ロ) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを任意の割合に混合した粉体を CO_2 を含めぬ蒸溜水を用いて十分抽出し濾過をすると、濾液中には各成分が常にそれぞれの飽和溶液になる如く溶解している。この混合粉体に適量の水を加えペースト状としたものを 100° 前後に加熱乾燥した場合についても同様である。

要 約 お よ び 考 察

(1) 農業用保護殺菌剤として用いられるボルドウ液は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル比として 20 : 21 よりも過剰に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が使用される場合が多いが、ボルドウ液、ボルドウ液有効固形分からなるペースト状沈澱物においては、過剰の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も副生せる $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も共に容易に水に抽出流亡されやすい遊離せる状態としてボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物と混在している。

(2) ボルドウ液を濾過して得た濾液中には有効成分と考えられる反応生成物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 3 成分が相互に全く干渉されることなく、その温度におけるそれぞれの飽和溶液に相当する量が溶解している。

(3) ボルドウ液有効固形分からなるペースト状沈澱物が乾燥されると、その乾燥条件の如何を問わず、ボルドウ液の諸調製条件にも関係なく有効成分と考えられる反応生成物と混在している $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はきわめて水に抽出されにくい状態に変化する。しかしながら $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にはこのような現象は全く認められない。この $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の異常現象はボルドウ液の調製条件・有効固形分の乾燥条件などに関係なく常に認められることから考えて、正確な意味の化学変化というには難点がある。この現象について筆者は次のように解釈をしている。すなわち、セメント及びコンクリート化学の分野において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と共に気硬性セメントとして知られており、実用にも供されている物質であるが⁽²⁾、この中で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は単用ではほとんどその性質は認められにくいけれども、これが粘土質その他の不純物を含む時にはかりに低温で処理された場合であっても相当の水硬性を有することが知られている。ただし $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にはこのような性質は認められてはいない。結局、ボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物・ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ からなるボルドウ液有効固形分のペースト状沈澱物は乾燥操作を受けて含有水分を失うにつれて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物を媒介成分として一種の水硬性セメントを形成してはなはだ水に抽出されにくい状態に変化するが、一方 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にはこのような性質は乏しいから乾燥後も依然として水に抽出されやすい状態のままで乾燥粉体の中に存在していることになる。この現象を“cementation”と仮に名づけたと考えている。なお、ボルドウ液有効成

分を主剤とする農業用殺菌剤を工業的に製造する場合、ペースト状沈澱物の乾燥装置・粉砕装置の選定によって、得られる製品の主として物理性にいろいろ問題が生ずることがあるが、その原因の大半は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の気硬性に関係するものである。この点については章をあらためて詳述したい。

以上要するにボルドウ液は本来、付着性・固着性その他の物理性がきわめて優れた薬剤であるにもかかわらずその有効固形分を濾過・乾燥・粉砕して得られる粉体はかかる性質が明らかに劣化するのが普通であるが、この経験的によく知られている事実は、その原因は単に有効固形分単位粒子が乾燥操作によって粗大化するという理由のみによるものではなく、有効成分と混在している遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の異常化 (cementation) によるところが大きいであることを明らかにすることができた。

本研究の一部は昭和 35 年 7 月 18 日、日本化学会北海道大会において発表した。終りに臨んで本研究に対し終始御指導を賜りました北海道大学理学部丹羽教授、入江教授、野村鉱業株式会社常務取締役矢島博士、北興化学工業株式会社中央研究所石山博士、兼子博士の恩師・先輩の方々に厚く感謝致します。

(1) 佐藤久隆：本誌，35，6 (1961)。

(2) 伊木貞雄：セメント並びにコンクリート化学。

〔農化 第 35 卷，第 7 号，p. 636~641，1961〕

鶏卵卵白の泡立ちに関する研究 (第 4 報)*

Ovomucin の調製法について

中村 良, 吉川和一**, 佐藤 泰 (名古屋大学農学部農芸化学科)

昭和 35 年 12 月 7 日 受理

緒

言

著者らは前報⁽¹⁾において卵白の泡立ちに及ぼす卵白構成蛋白質の役割を知るために、個々の卵白構成蛋白質を分別し、その泡立ちの測定を行なった。しかし ovomucin については、その調製法が確立されていないために泡立ちの測定のための試料調製が不可能であった。

これまで水または希薄塩類溶液で卵白を数倍に希釈する際に生ずる沈殿物が ovomucin と呼ばれてきた⁽²⁻⁴⁾。しかしこの ovomucin の卵白中における含有率については研究者によって異なり、4~7%^(2,3,5)、或いは 1~2%⁽⁶⁻⁸⁾といわれている。また Lanni らはインフルエンザウイルスによる赤血球の凝固を阻止する作用が卵白では強く、かつこの作用の最も強力な部分は ovomucin 区分にあることを見出している⁽⁶⁾。彼等はさらにこの作用の強い区分を卵白より分別し、このものが電気泳動的に 3 成分より成ることを示し、このものが ovomucin と同一物質であると考えている⁽⁹⁾。

しかし、Lanni らの扱った物質が ovomucin であるとしても、これまでに研究されてきた卵白中における ovomucin の量が研究者によって種々異なる点、あるいはその組成上での異同等の点についてはなお明らかでない。よって著者らは卵白の泡立ちにおける ovomucin の役割を調べるに当り ovomucin の調製法を定める目的をもって、これまでに報告されている ovomucin の調製法について検討を行い、これまでに報告されている ovomucin には 2 種類のものがあることを認めた。次にその結果につき報告する。

実験方法及び結果

I. 実験方法

(1) 供試卵白 産卵後 24 時間以内の一定品種の無精卵より、卵白を分離し泡立たないように注意して均

* Studies on the Foaming Property of the Chicken Egg White. Part IV. On the Method of Preparing Ovomucin.

By Ryo NAKAMURA, Kazuichi YOSHIKAWA and Yasushi SATO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Nagoya)

** 現在、旭電化株式会社勤務