



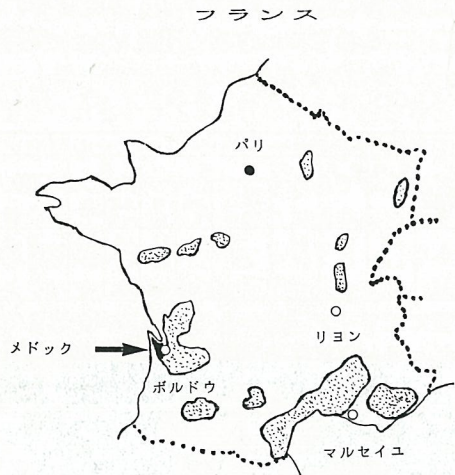
ボルドウ液の発見

はじめに

1885年ボルドウ液が発見されて、本年でちょうど100年目を迎える。発見場所はフランス、ボルドウ市郊外のブドウ園で、その発見ゆかりの地で記念祭が開催された。その記念祭のもとにフランス植物病理学会、植物保護協会、イギリス植物病理学会、イギリス植物保護会議および欧州地中海域植物防疫機構の共同主催による“作物保護の殺菌剤：100年の進歩”というテーマで国際シンポジウムが催された。

この記念すべき100周年記念祭に銅剤の研究発表の機会を与えられ出席したので、ボルドウ液発見にまつわる小咄や私見として銅剤の必要性を加えて述べさせていただく。

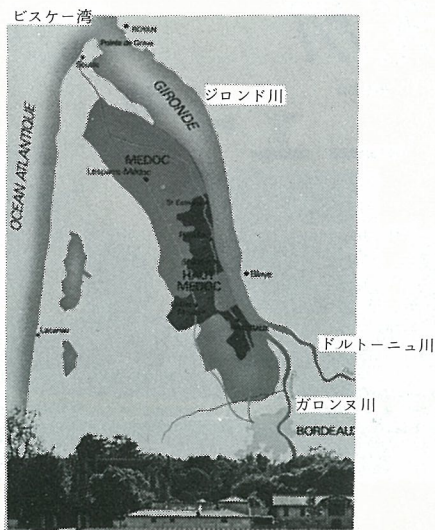
ボルドウ液発見の舞台となったところはボルドウ市近郊のメドック地区である。フランスは世界の酒庫といわれるが、その酒庫の中でも最高の宝庫はボルドウ地方である。フランスのブドウ栽培面積は125万ヘクタールといわれる。日本の稲作面積の約半分、ミカン栽培面積の約7倍である。第1図に示したのはフランスのブドウ栽培地帯であるが、この中のボルドウ地区ではフランスワインの約10分の1が生産される。しかも政府免許登録証（Appellation Controllee）のある上質ワインが出荷される。ブドウ畑は太西洋岸に面した地区のガロンヌ川、ドルトーニュ川の合流点



第1図 フランスのブドウ栽培地帯

付近や両川が合してビスケー湾に注ぐジロンド川の両岸に広がる地域だけでも15万ヘクタールあり、ここに出来る酒が、すなわち世界の銘醸といわれる（第2図）。

我々は研究集会の期間中最高級の酒庫2カ所、ブドウ園1カ所を見学した。酒庫の1つはボルドウから東40kmにあるサンテミリオン村のシャトー・ヴィルモーリヌ（グラン・クリュ・クラッセ最高級）である。ここで公式晩さん会がもたれた。夕暮に石灰岩の丘に立った時は、幻想的な雰囲気



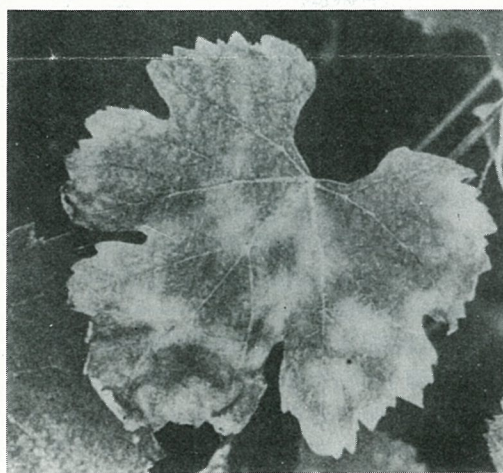
第2図 ボルドウ地方のワイン産地

気に包まれる思いであった。また地下の石倉に案内され、さらに驚いた。順路はろうそくの明りで照され、それらを手さぐりに数十メートル進むと奥はレストランになっていた。道々には酒庫（cave）があり、熟成中の酒樽が何十個となく積みあげられているのである。このあたりは昔建築用石材の産地だったそうで、その跡を酒庫に利用しているのであろう。ここでフランス料理に逸品のワインを多量にごちそうになったことは言うまでもない。もうひとつはメドック地区でも屈指の酒庫、シャトー・ラトゥルである。シャトー内地下室にはワイン醸造からビン詰にいたるまで、

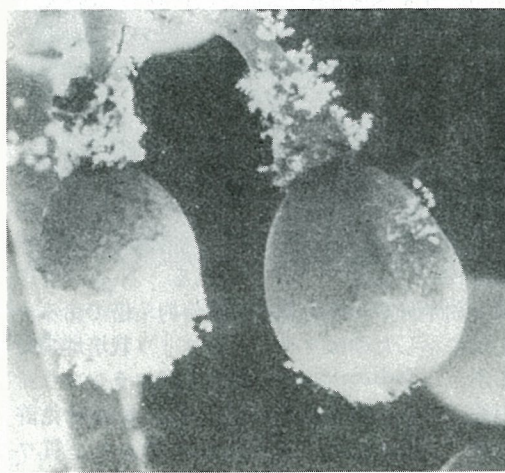
すべて近代的に機械化されていたが、それでも大量生産の工場ではなく、それぞれのシャトーは一国一城の風格を保っている様子がかがいが知れた。最後にボルドウ液発見の功績者、Millardet, Davit 両氏の100周年記念碑除幕式が、当時ボルドウ液の圃場試験の行われたシャトー・ドウザック前庭で行われた。南仏の秋の透き通るような、雲一つない青空の下で、100年祭の幕はとどされた。

ボルドウ液の発見

1882年10月の終りごろ、フランス全土にブドウべと病（第3図 a, b）が大発生した。ある日、ボルドウ大学の植物学教授、Alexis Millardet がメドック地方のサン・ジュリアン（Saint Julian）村へ向う途中、道路沿いのブドウ畑を通りかかった。そのとき、べと病のためほとんどのブドウは葉を落し、壊滅状態になっていた。その中で彼は道路沿いのブドウだけが緑の葉をふさふさとつけているのに気付いた。注意してみると、葉の上側は青白い粉末の層になっており、彼には何か特別に散布しているとすぐにわかった。シャトー・ヴィウカイロンに着くやいなや農場管理人、Ernent David にこのことを尋ねた。David いわく“ブドウが紫に色付く頃になると、ブドウ泥棒が頻発するので、泥棒よけに緑青を散布しておく、こそ泥は果実や葉の上にある汚れを見て気味悪くなり、味見も泥棒もなくなり、大いに効果をあげている”という。Millardet はこの話を聞



a



b

第3図 ブドウに大被害をあたえるべと病

いて閃くものがあった。彼は水溶性銅がブドウベと病菌の孢子発芽を阻害することをすでに実験した。彼の実験結果とブドウ畑での観察とは一瞬にしてつながったのである。フランスで猛威をふるったべと病を防ぐ方法を考え続けていたからこそつながることができたのであろう。この青白い付着物こそ彼が求めつづけていた治療薬そのものであった。べと病の大発生で大きな被害を受けたという社会的重大問題とその防除対策を一心に考えつづけて、地道に病原体の菌学的、疫学的研究やその阻害実験に取組んでいた努力が、彼をしてボルドウ液発見につなげてくれたのである。

この発見を契機にして、A. Millardet のボルドウ液に関する研究が本格的に開始された。水溶性銅はブドウベと病菌孢子発芽を阻害するが、メドック地区のブドウ園にまかれた銅塩の組成は不明のままであった。彼は硫酸銅を主体としたいくつかの組成を考えて、ブドウ園で実験を試み、さらには E. David にも彼の考えた処方箋で試験を依頼した。

1884年11月29日、David が Millardet に送った手紙にこそボルドウ液の鍵があった。すなわち、その手紙にはすぐれたべと病防除結果を得た処方箋が次の通り記されていたのである。

- 1) 水100ℓに硫酸銅8kgを溶かす
- 2) 水30ℓに粒状生石灰15kgを溶かす、ミルク状になったのち
- 3) 両水溶液を混合する注)

これが最高の結果を生み出した Medoc Mixture (Bordeaux Mixture : ボルドウ液は最初こういわれた) であった。その後、ボルドウ大学 Ulysse Gayon 教授(化学)がこの研究に加わった。彼は当時猛毒と考えられていた緑青や硫酸銅がブドウにどれだけ入っているか調べた。現在の作物残留試験である。ボルドウ液を数回散布するとブドウ果実や汁液中には銅がふえてくるが、発酵後のワインには銅はほとんど入らないと判断されたのであった。Gayon により、硫酸銅3部 : 生石灰1部の割合が定められた。後に硫酸銅2%の処方箋が確立され、それ以来あまねく用いられることになって、世界各国に広がった。ちなみに我国でボルドウ液が最初に用いられたのが明治30年(1897年)である。神谷伝兵衛がブドウベと病予防のため茨城県牛久のブドウ園で試みている。ボルドウ液の発見はその後の合成農薬研究の口火

ともなった。今日、合成農薬研究は華やかであるが、100年の歳月を経た今もなおボルドウ液は病害防除薬剤として使用されている。

注) 硫酸銅などの水溶液や多量の水に生石灰を入れても、まったく溶けないので、生石灰に少量の水を加え少しずつ溶かし、最後に硫酸銅水溶液などを混合する。現在でもこの調合が行われている。

問題となった銅欠乏症

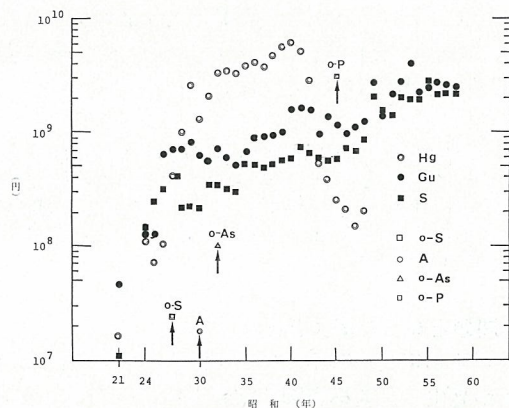
昭和43年(1968年)秋三重県下のミカン園に奇病が発生し、農林省園芸試験場において、ミカンの葉芽など組織の元素分析を行った結果、Cu 含量のきわめて低いことがわかった。第1表は三重県下の Cu 欠乏園の分析結果である。欠乏樹は春葉、夏秋葉とも軽症、重症いずれも Cu 4 ppm 以下で、健全樹の2分の1以下の値を示している。葉以外に芽、果皮、果肉、細根および土壌でも同様の結果であった。その後、徳島、香川、奈良の各県でも似た症状が現われ、分析の結果、Cu 欠乏限界 4 ppm 以下と出て、いずれも Cu 欠乏症

第1表 Cu 欠乏のウンシュウミカンの Cu 分析

供試樹	Cu 含量 (ppm, 平均値)								
	葉		芽			果皮	果肉	細根	土壌
	春	夏秋	春	夏秋	夏秋・ゴムボケツト状				深さ20~30cm 20% HCl 可溶
健全樹	7.8	8.1	4.8	4.8	—	6.0	5.1	14.0	10.1
欠乏樹(軽)	3.6	2.7	1.9	2.1	1.8	3.3	3.4	4.2	3.9
欠乏樹(重)	3.2	3.7	2.1	2.1	1.9	3.0	3.1	8.1	3.0

と認められた。銅欠乏症にはウンシュウミカンはかかり易い。その他グレープフルーツ、レモン、オレンジなどカンキツ類をはじめとして、リンゴ、ブドウ、モモ、アンズなどの果樹類、エンバク、ムギ、トウモロコシ、タバコ、トマト、タマネギ、チャなど多くの農作物が銅欠乏症にかかり易い。昭和21年以降の殺菌剤の散布量を調べてみると、昭和30年代初めまでは銅剤のそれは急激に上昇したが、30年中頃から鈍化し、有機水銀剤や他の有機合成薬剤が多く使用されるようになった(第4図)。また銅剤が多く用いられるミカンの栽培面積が昭和37年に比べ、昭和44年には約倍近い18万ヘクタールにも及んだ。これらの病害防除には水銀剤や他の有機合成薬剤に依存したようで、これも銅欠乏症の一因と解釈される。

銅欠乏症の発生は植物だけの現象ではなかった。



第4図 昭和21年以降の銅剤、無機硫黄剤、水銀剤、生産額の推移

最近では乳幼児を母乳で育てる例が少なくなって、粉ミルクを用いる頻度が増加している。我国の調整粉乳100 KCal 当り、銅は4.6~10.96 μg 、100 ml 当り、3.11~7.2 μg である。ところがFAO・WHOの勧告値は前者で60 μg 以上、後者で40 μg であって、我国の例はその約10分の1である。こうした実情が原因して、乳児の銅欠乏症が発生し、そのために昭和58年8月から、グルコン酸銅、硫酸銅が食品添加物として認可された。植物だけでなく、人間でも銅の欠乏症が問題になっていたのである。

いま、改めて銅剤を考える

銅欠乏症を呈したミカン園で、殺菌剤としての銅剤処理を行って、その後、植物体の銅含量を測定した。用いた銅剤は(1)ボルドウ液 (BM)、(2)オキシ銅: $\text{Cu} - 8 - \text{hydroxyquinolinat}$ (O-Cu)、(3)硫酸銅: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I-Cu) の3種である。BMとO-Cuは年1回および3回の樹上散布を、またI-Cuは1樹当り、10g、30g、50gのそれぞれ土壌施用を試み、これらのそれぞれを3年間連続処理を行って、その秋にミカンの各組織におけるCu含量を分析して、得られた結果が第2表である。無処理のCu含量は細根を除くと、すべて4 ppm以下で、いずれも欠乏症と判定される。ところが処理区ではいずれもCu含量が増加し、中でもBM3回処理区が最も多く、ついでBM1回処理区が多かった。I-Cu土壌処理区では細根のCu含量は著しく増加したが、その他の組織ではO-Cu散布

第2表 銅剤処理したCu欠乏ウンシュウミカンのCu分析結果

処 理 区	Cu 含 量 (ppm)					
	葉	芽	細根	果皮	果肉	果汁
Cont	3.0	3.9	7.8	2.4	2.9	0.29
ボルドウ液 1回散布	11.1	6.8	45.6	4.1	5.6	0.46
ボルドウ液 3回散布	55.5	11.3	59.9	4.9	5.4	0.46
オキシ銅 1回散布	4.6	2.4	26.2	3.9	3.4	0.53
オキシ銅 3回散布	5.5	4.5	34.0	3.5	4.0	0.28
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10g/樹	52	5.6	29.3	4.1	3.5	0.33
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 30g/樹	4.4	4.0	38.5	3.9	3.9	0.41
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50g/樹	4.5	4.8	71.0	3.4	4.3	0.31

1969~1971年に処理し、1971年分析
散布1回区5月、3回区4~7月
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 施用 10、30区は毎年3・4月、50区は1969年、'71年の2年間のみ。

区とはほぼ同程度のCu含量を示した。しかし銅剤処理区では、いずれもミカン樹のCu含量を回復させる働きがある。銅剤は本来、カンキツ黒点病やかいよう病など、ナシ黒斑病、リンゴ斑点落葉病などや、キュウリ、野菜など糸状菌や細菌性の病害防除の目的で用いられている薬剤である。この銅殺菌剤の散布をおこたることによって、病気以外にも植物本来の正常な生育に支障を来たすという大変重要な事例がミカン地帯で発生したことは、今後の農薬のあり方を考える上で、大きな教訓をもたらしたものと解釈したい。

さて、ここにあげた銅剤が殺菌剤として完璧なものとはいえない。殺菌剤には病気が出る前にあらかじめ散布しておき、植物体を病気から保護するもの、“保護殺菌剤”と、病気が発生しはじめてから散布し、病気を抑えあるいは発生部位を治癒する治療殺菌剤に分けられる。前者は現代の多様な農業形態の中では好まれない、出来れば後者の方が望ましいことになる。残念ながら一般に銅剤は前者のタイプであり、とくにボルドウ液はその長たるものである。私共は後者のタイプの銅剤を開発しようとかかなりの時日をかけて検討してきた。その可能性がいまようやく出始めている。今回の記念すべき会議にその一例を発表した次第である。ボルドウ液が100年間の歴史を刻み、なお使われ続けてきた。その必要性は形を変えてもなお続きそうである。とくに新生銅剤として必要性は強調されていくであろう。100周年を機に1人でも多くの方々に、ワインの里で生れ、育ったボルドウ液について、その歴史の一端を知っていただきたいと敢えて小文を記した次第である。

微生物薬理研究室
副主任研究員 本間保男

昭和61年度後期理研シンポジウム開催予定表

	テ ー マ	担当研究室	共催予定 (交渉中を含む)	開 催 予 定 日
16	表面の性質と計測の問題点	プラズマ物理	日本分光学会	11月
17	第4回「細胞表層糖鎖の化学」	農薬化学第1		11月
18	理研SSCでの超ウラン元素の研究	リニアック		12/10
19	第8回「加速器利用の原子衝突」	原子過程	原子衝突研究協会	12/10
20	第9回「レーザー科学」	レーザー科学研究グループ		12月
21	第2回生命現象のダイナミクス —生体膜における物質透過機構—	太陽光エネルギー科学研究グループ 生物物理学 微生物学		1/10
22	リングサイクロトロン の物性・材料 科学利用	金属物理	日本物理学会 金属学会	1/30
23	関数プログラミング	情報科学	ソフトウェア科学会	1/30
24	分離型反応器	化学工学	発泡体培養技術研究会 化学工学協会関東支部	1/30
25	非晶質と準結晶の構造モデル	結晶物理		1月
26	加速器研究成果発表会	加速器運営委員会		2/10
27	第3回「重イオンと物質の相互作用」	放射線化学	応用物理学会 放射線化学会 日本化学会	2月上旬
28	加速器利用軽元素分析による材料研究	核化学	電子通信学会	2/25
29	代数的計算法と数式処理	情報科学	ソフトウェア科学会	2/28
30	第18回「イオン注入とサブミクロン加工」	半導体工学	応用物理学会 電子物性分科会 日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会	3/10
31	第4回「ジョゼフソン・エレクトロニクス」	情報科学 マイクロ波物理		3/18

連絡先 研究業務部図書・発表課編纂係

0484-62-1111 内線2392-3



理研サイクロトロン の 投棄に対するアメリカ人 科学者の反応と意見

終戦直後、理研の歴史的なサイクロトロンが MacArthur の指令で東京湾に投棄されたことは、皆さんもよくご存知のことであるが、これに対するアメリカ人科学者の反応はどうだったのだろうか。

今から6年前の4月8日に、丁度来日中だったノートルダム大学の Radiation Laboratory の前所長 Milton Burton 教授を理研にお迎えしてエネルギー問題について講演をお願いした。Burton 教授は放射線化学のいわば Godfather 的存在で、戦時中は Manhattan 計画にも参加された物理化学者であり、彼の下で Postdoc をやった日本人も多く、大の親日家でもあった。

私も何度となくお会いしたり、私が理研のサイクロトロンで行った研究の学会発表のときの座長をしていただいたこともあったのだが、この時、理研サイクロトロンのことを初めて、突然堰を切ったように話出されたのは、最後の訪日になることを予想されていたのだろうか、事実、教授は昨年11月18日に83才の天寿を全うされたことを New York Times で知ったのである。

Burton 教授のその時の話を要約すると次のようになる。サイクロトロンの撤去は、アイソトープ協会の横山すみ女史によれば、昭和20年11月24日に始まり、29日に終わっているのだから、29日に東京湾に沈められたと思われるが、この頃オークリッジの Johnson 教授の家での会合に参加されていた Burton 教授のところはこの知らせが届いたのである。参会者一同はこの報に驚き (almost exploded with indignation)、すぐに知り合いの新聞 (New York Tribune か Herald Tribune かを思い出せなかったが) の

editor に電話して、一同の憤激の意を statement として掲載してくれるように依頼された。

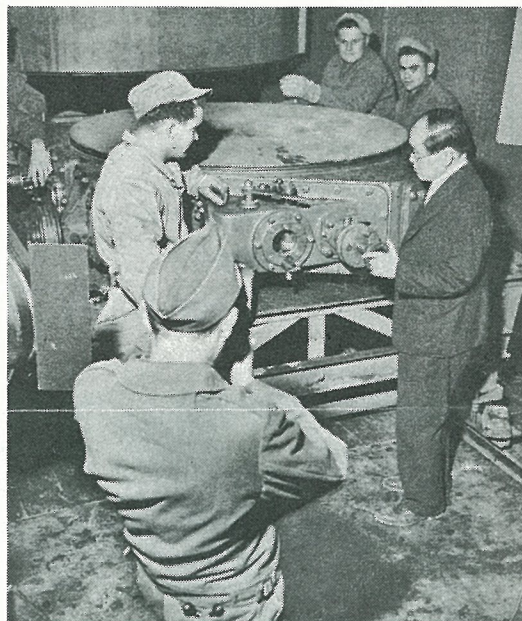
statement はすぐシカゴ大学、ノートルダム大学、MIT などの代表的教授によって書かれ、翌日上記の新聞のどれかの Editorial Page に掲載されたそうである。

この新聞はまだ見つからないが、これによってアメリカの科学者はある程度 'a sense of personal guilt' から解放され、また軍といえども全知全能ではないことをアメリカ国民にも分らせることが出来たと述べておられる。

教授はさらに、Coryell 教授の書かれた文の中に、『アメリカはこの捨てられたサイクロトロンを補償 (replace) する道義的義務がある』という一節に強烈な印象を受けたとも言っておられる。

科学の発展と武器の発達の関係がいよいよ密接になりつつあるこの頃、科学の研究に一生を捧げられた Burton 教授の言葉を忘れてたくないと思う。

名誉研究員 今村 昌



米軍によるサイクロトロン解体と仁科博士

理化学研究所ニュース No. 86, May 1986

発行日・昭和61年5月31日

編集発行・理化学研究所

編集責任者・中根良平

問合せ先・開発調査室 (内線 2304)

〒351-01 埼玉県和光市広沢2番1号

電話 (0484) -62-1111 (代表)