

石灰硫黄合剤の毒性試験の概要

トモノ農業株式会社 日本農業株式会社

薬剤の概要

硫黄に殺菌作用のある事は、紀元前より知られていた様であるが、1821年にイギリスの Robertson 氏が桃のうどんこ病に卓効のある事を発表している。その後19世紀中頃までにフランスでブドウのうどんこ病に広く用いられる様になった。又、1851年にはフランス Verseilles の篤農家 Grison 氏が、硫黄に消石灰と水を加え加熱した液の上澄みをブドウのうどんこ病の殺菌剤として用いたが、これが、現在の石灰硫黄合剤の始めと考えられている。その後、1880年にアメリカの Fresno で桃の休眠期防除に用いられて以来、リンゴの黒星病や果樹のカイガラムシの防除に広く用いられる様になった。

日本国内では、1907年(明治40年)にカイガラムシ駆除剤として紹介され、1910年(明治43年)より、「硫曹液」、1913年(大正2年)より「酸曹液」の名前で製造販売された。サビ病、うどんこ病等市広く病害に殺菌作用があり、一方、ハダニ、カイガラムシに殺虫効果のある事から、特に果樹関係に用いられ、その効果と経済性より、休眠期防除剤として広く定着した。大正末期から昭和初期にかけて、石灰硫黄合剤の製造が全国的に盛んになり、戦後、農業取締法が制定されたからは、多くの農業メーカーが農業登録を取得した。

石灰硫黄合剤の化学構造および物理化学的性質は以下に示す通りである。

一般名：石灰硫黄合剤

化学名：多硫化カルシウム(全硫化態硫黄として22%、または36%、試験には22%を用いた)

化学構造：CaSn

性 状：暗赤色液体

比 重： ≥ 1.28

pH : > 11

急性毒性試験

石灰硫黄合剤のラット、マウスにおける急性毒性試

験の結果は表1に示す通りである。

表1 石灰硫黄合剤の急性毒性試験

動物種	投与経路	性別	LD ₅₀ 値 (mg/kg体重)	試験機関 報告書作成年
ラット	経口	♂	442	セーフファーム ラボラトリーズ (英 国) (1992年)
		♀	603	
マウス	経口	♂	332	
		♀	332	
ラット	経皮	♂	>2000	
		♀	>2000	

刺激性試験

1. ウサギにおける眼一次刺激性試験

(臨床医科学研究所 1985年)

石灰硫黄合剤の10倍あるいは100倍希釈液0.1mlをそれぞれ9匹の右眼に投与し、3匹は2分後に洗眼し、6匹は洗眼しなかった。角膜、虹彩および結膜について72時間観察し、その後も刺激性の残っている動物については、症状が消失するまで観察した。

その結果、石灰硫黄合剤10倍希釈液では、中程度の眼一次刺激性を有するが、洗眼により刺激性は著しく軽減し、非洗眼群では8日後、洗眼群では72時間後に回復した。100倍希釈液では、軽微な刺激性がみられたが、72時間以内に回復し、眼一次刺激性を有しないと判断された。

2. ウサギにおける皮膚一次刺激性試験

(臨床医科学研究所 1985年)

1群6匹のウサギの背部皮膚を刈毛し、2×3cmの試験部位を左右2か所設けた。右側には、石灰硫黄合剤の10倍あるいは100倍希釈液0.5mlを浸したガーゼを適用し、左側にはガーゼのみを適用した。塗布時間は4時間とし、塗布終了後、刺激性変化(紅斑、痂皮、浮腫)の有無を14日間観察した。

その結果、石灰硫黄合剤10倍希釈液では紅斑および浮腫が認められ、その後漸次回復したが、1匹では14日後にも軽微な紅斑がみられ、中程度の刺激性と判断

された。100倍希釈液では10倍希釈液と同様の刺激性が認められたが、14日後には回復した。

石灰硫黄合剤の中枢神経系、呼吸・循環器系、自律神経系、消化器系、骨格筋、および血液に及ぼす影響を調べた結果は、表2に示す通りである。

生体機能に及ぼす影響

表2 石灰硫黄合剤の生体機能に及ぼす影響

(アニマル リサーチ、1992年)

検 査 項 目	供 試 動 物 投 与 経 路	投 与 量 (mg/kg)	結 果
中枢神経系 脳 波	ウサギ (静脈内投与)	0.13、1.3、6.4、12.9	影響なし
呼吸・循環器系 呼吸・血圧・心拍数 心電図	ウサギ (静脈内投与)	0.13、1.3、6.4	1.3mg/kg以上で一時的な呼吸興奮、 血圧上昇、心拍数減少 6.4mg/kgで不整脈
自律神経系 摘出回腸 (マグヌス装置)	モルモット (Tyrode 液へ添加)	$5.1 \times 10^{-6} \sim 10^{-3} \text{g/ml}$	$5.1 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ 以上で収縮作用 $5.1 \times 10^{-4} \text{g/ml}$ 以上でアセチルコリン、 ヒスタミン収縮の抑制
消化器系 小腸輸送能	マウス (皮下投与)	38.6、128.7、257.4、 643.5	128.7mg/kg以上で輸送能の低下
骨格筋 前脛骨筋収縮	ウサギ (静脈内投与)	0.64、1.3、6.4、12.9	影響なし
血液 溶血性	ウサギ (採取血液に添加)	$1.3 \times 10^{-10} \sim 10^{-2} \text{g/ml}$	$1.3 \times 10^{-6} \text{g/ml}$ 以上で溶血作用

要 約

石灰硫黄合剤の急性毒性は比較的強く、普通物相当であった。眼一次刺激性は、10倍希釈液で中程度の刺激が認められ、100倍液では陰性と判断された。皮膚一次刺激性は10倍液で中程度、100倍液で軽度の刺激性を有した。石灰硫黄合剤は“強アルカリ性”で10倍液でpH11.5、100倍液でpH11.0程度なので、本剤の眼や皮膚に対する刺激性には、この性格が寄与している事が推定される。

石灰硫黄合剤の生体機能に及ぼす影響については、脳波(中枢神経系)、前脛骨筋収縮(骨格筋)に影響は

認められず、呼吸・循環器系に対し、静脈内投与で、一時的ショック様症状を示し、呼吸興奮、血圧上昇、心拍数減少が認められたが回復した。その他、小腸の炭末輸送能抑制作用(消化器系)、回腸の緊張性収縮作用とアセチルコリンあるいはヒスタミン収縮に対する抑制作用(自律神経系)、血液への直接添加による溶血作用が認められた。

石灰硫黄合剤は、ヨーロッパ、アメリカでは100年以上前、日本でも50年以上前から広く使用され、多数の農薬メーカーが農薬登録を取得しているが、定められた使用基準を遵守すれば、安全性の高い農薬であり、有用な農薬資材の一つとして好評を得ている。

問合せ

トモノ農薬株式会社 研究開発部
〒420-19 静岡市春日2丁目12番25号
日本農薬株式会社 登録薬事部
〒103 中央区日本橋1丁目2番5号 栄太楼ビル

石灰硫黄合剤研究会

株式会社アグロス、海野製薬株式会社、塩山農薬工業所、キング化学株式会社、サンケイ化学株式会社、三洋貿易株式会社、有限会社高橋桜桃園、帝国化学工業株式会社、トモノ農薬株式会社、日本農薬株式会社、フマキラー株式会社、北硫産業株式会社、北興化学工業株式会社、細井化学工業株式会社、宮内硫黄合剤株式会社、柳井化学工業株式会社、余市町農業協同組合