

## 塩基性硫酸銅の毒性試験の概要

トモノ農薬株式会社

### 薬剤の概要

フランスのボルドー大学教授 Millardet 氏は、1882年に硫酸銅と石灰の混合物がぶどうのべと病に有効である事を発見し、1885年に、これを殺菌剤として完成させた。後に、これがボルドー液と呼ばれる様になり、果樹・野菜等の病害防除に広く用いられた。日本では、ボルドー液が、1897年（明治30年）に初めて茨城県牛久のぶどう園で用いられてから、1899年（明治32年）に山梨のぶどう、1901年（明治34年）に岡山の梨、1906年（明治39年）に静岡の温州蜜柑に用いられ、その後、全国的に使用される様になった。

しかし、ボルドー液は、使用の都度調合しなければならないという煩わしさのため、簡易化を目指した製剤の研究が行われた。その結果、戦後は、各種の難溶性無機銅塩（塩基性硫酸銅、塩基性塩化銅、塩基性水酸化銅）を主成分とする銅製剤が開発された。この中で塩基性硫酸銅を主成分とする、Zボルドー（水和剤）、Zボルドー粉剤、Zボルドー粉剤 DL が昭和37年頃より順次農薬登録され、病害防除に広く使用されている。

バクテリアに依る病害に対しては、抗生物質以外には銅剤しか有効な農薬もなく、無機銅剤は、果樹・野菜等の病害防除には欠かせない存在である。又、銅は、ほ乳動物や植物の微量要素として必須な元素であるが、Zボルドーは、その他にも動植物に必要な亜鉛、マグネシウム塩を薬害軽減および微量要素補給の目的で添加している。

塩基性硫酸銅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：銅
- 化学名：塩基性硫酸銅
- 化学構造： $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$
- 分子量：452.3
- 外 観：青緑色粉末
- 溶解性：有機溶剤に不溶、酸に可溶

### 急性毒性試験

塩基性硫酸銅の原体、水和剤および粉剤のラットおよびマウスにおける急性毒性試験の結果は、各々表1～3に示す通りである。

表1 塩基性硫酸銅原体の急性毒性試験

動物種	投与経路	性別	LD <sub>50</sub> (mg/kg体重)	試験機関 報告書作成年
ラット	経 口	♂	3900	静岡薬科大学 (1985年)
		♀	4100	
マウス	経 口	♂	5200	HRC (英国) (1987年)
		♀	6300	
ラット	経 皮	♂	>5000	静岡薬科大学 (1985年)
		♀	>5000	

表2 銅32%水和剤（Zボルドー）の急性毒性試験

動物種	投与経路	性別	LD <sub>50</sub> (mg/kg体重)	試験機関 報告書作成年
ラット	経 口	♂	>5000	静岡薬科大学 (1985年)
		♀	>5000	
マウス	経 口	♂	>5000	IRI (英国) (1992年)
		♀	>5000	
ラット	経 皮	♂	>2000	IRI (英国) (1992年)
		♀	>2000	

表3 銅3%粉剤（Zボルドー粉剤 DL）の急性毒性試験

動物種	投与経路	性別	LD <sub>50</sub> (mg/kg体重)	試験機関 報告書作成年
ラット	経 口	♂	>5000	IRI (英国) (1992年)
		♀	>5000	
マウス	経 口	♂	>5000	
		♀	>5000	
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

#### 1) 銅32%水和剤 (Z ボルドー)

検体0.1mlを9匹のウサギの一方の眼に投与し、もう片方の眼は無処置とした。3匹は2分後に30秒間洗眼し、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、観察を継続した。

その結果、一部の動物(非洗眼群4/6、洗眼群1/3)で軽～中程度の角膜混濁が認められ、非洗眼群で3～21日後、洗眼群で4日後までに消失した。非洗眼群の1匹においてのみ、1～2日後に軽度の虹彩の炎症が認められた。総ての動物で軽～中程度の結膜浮腫と発赤が認められたが、発赤は非洗眼群で4～21日後、洗眼群で7日後までに消失した。このことから、銅32%水和剤はウサギの眼粘膜に対して刺激性はあるが、洗眼により、刺激性がやや軽減されると判断された。

(Huntingdon Research Centre Ltd., 1990年)

#### 2) 銅32%水和剤希釈液 (Z ボルドー、300倍液)

検体0.1mlを6匹のウサギの一方の眼に投与し、もう片方の眼は無処置とした。角膜、虹彩および結膜について72時間観察した。

その結果、角膜や虹彩への影響は認められなかった。総ての動物で軽度の結膜発赤が観察されたが、24～72時間後までに消失し、陽性反応は認められなかった。このことから、銅32%水和剤の300倍希釈液(実使用濃度は400～1000倍)の、ウサギの眼粘膜に対する刺激性は陰性と判断された。

(Huntingdon Research Centre Ltd., 1991年)

#### 3) 銅5%粉剤 (Z ボルドー粉剤 DL)

検体100mgを6匹のウサギの右眼に投与し、左眼は無処置とした。角膜、虹彩および結膜について72時間観察した。

その結果、投与1時間後に、6例中4例に軽度の虹彩の炎症と6例中5例に軽度の結膜発赤を認めた。このうち、結膜発赤の1例のみが24時間後にも継続して観察され、48時間後には総て回復した。このことから、銅5%粉剤は、ウサギの眼粘膜に対して軽度の刺激性があると判断された。

(Inveresk Research International Ltd., 1992年)

### 2. ウサギにおける皮膚一次刺激性試験

#### 1) 銅32%水和剤 (Z ボルドー)

検体0.5gを蒸留水で湿らせたガーゼ(2.5cm×2.5cm)に適用し、刈毛した6匹のウサギの背中皮膚に4時間貼付した。塗布終了30分後及び24、48、72時間後に塗布部分の刺激性変化(紅斑、痂皮、浮腫)の有無を観察した。

その結果、投与した総ての動物は処置に対する反応を示さず、銅32%水和剤は、ウサギの皮膚に対して刺激性を有しないと判断された。

(Huntingdon Research Centre Ltd., 1990年)

#### 2) 銅5%粉剤 (Z ボルドー粉剤 DL)

検体0.5gを蒸留水で湿らせたガーゼ(2.5cm×2.5cm)に適用し、刈毛した6匹のウサギの背中皮膚に4時間貼付した。塗布終了1時間後及び24、48、72時間後に塗布部分の刺激性変化(紅斑、痂皮、浮腫)の有無を観察した。

その結果、投与した総ての動物は処置に対する反応を示さず、銅5%粉剤は、ウサギの皮膚に対して刺激性を有しないと判断された。

(Inveresk Research International Ltd., 1992年)

## 要 約

塩基性硫酸銅の原体、水和剤および粉剤の急性毒性は、いづれも低く、普通物相当であった。眼一時刺激性は水和剤で軽～中程度、粉剤で軽度の刺激性が認められたが、水和剤300倍希釈液は陰性と判断された。皮膚一次刺激性は、水和剤、粉剤共に全く影響が認められなかった。

塩基性硫酸銅は、ボルドー液として、世界的には100年以上前、日本でも80年以上前から、又、塩基性硫酸銅製剤としても30年以上前から広く使用されているが、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

〒420-91 静岡県春日2丁目12番25号