

波尔多液的亚慢性毒性及其主要影响因素

张忆楠, 李 雪, 孙 露, 耿建南, 苗 敬, 车会莲*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: **目的** 评价波尔多液的亚慢性毒性并研究影响其亚慢性毒性的主要因素。**方法** 通过 SD 大鼠 30 d 喂养实验, 分别以波尔多液和硫酸铜为受试物, 观察大鼠生理状况, 记录其体重和进食量, 并对各组实验动物血液学指标、血液生化学指标以及脏器病理学指标进行了检测。**结果** 各组大鼠生长良好, 生理状况正常, 各项指标与对照组相比无明显异常。故波尔多液和硫酸铜无明显亚慢性毒性作用, 波尔多液的最大无作用剂量超过 50 mg/kg BW, 作为农药较为安全可靠。**结论** 波尔多液主要成分硫酸铜最大无作用剂量超过 125 mg/kg BW, 对波尔多液的亚慢性毒性无不良影响。

关键词: 波尔多液; 硫酸铜; 亚慢性毒性

Sub-chronic toxicity studies on bordeaux mixture affected by copper sulfate

ZHANG Yi-Nan, LI Xue, SUN Lu, GENG Jian-Nan, MIAO Jing, CHE Hui-Lian*

(Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To evaluate the sub-chronic toxicity of bordeaux mixture and study copper sulfate's impact on bordeaux mixture's sub-chronic toxicity. **Methods** SD rats were fed with bordeaux mixture and copper sulfate for 30 d, respectively. The physiological conditions of rats were observed, body weight and food intake were record, and hematological, biochemical parameters and organ pathology were tested. **Results** Rats grew well, and physiological conditions were normal. The indicators compared with the control group showed no abnormalities. Therefore bordeaux mixture and copper sulfate had no significant sub-chronic toxicity. The observed maximal non-effect dosage of bordeaux mixture was over 50 mg/kg BW and bordeaux mixture was secure as a pesticide. **Conclusion** The observed maximal non-effect dosage of copper sulfate, the main component of bordeaux mixture is over 125 mg/kg BW and copper sulfate has no adverse effects on bordeaux mixture's sub-chronic toxicity.

KEY WORDS: bordeaux mixture; copper sulfate; sub-chronic toxicity

1 引 言

波尔多液是一种应用较广的杀菌剂, 它具有药效持久、不易产生抗药性、杀菌谱广、黏着力强成本

低等优点, 广泛应用于果树、蔬菜和花卉等经济作物。波尔多液的主要成分是 $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}^{[1]}$, 它是由硫酸铜、生石灰和水配制而成, 配制好的波尔多液为天蓝色的胶状悬浮液, 其有

基金项目: 农业部财政专项、农产品质量安全监管(风险评估)项目

Fund: Supported by Ministry of Agriculture Special Finance, and Agricultural Product Quality Safety Supervision (Risk Assessment) Project

*通讯作者: 车会莲, 博士, 副教授, 主要研究方向为转基因食品的毒理与过敏性评价、营养与食品安全。E-mail: 13439115115@163.com

*Corresponding author: CHE Hui-Lian, Associate Professor, China Agriculture University Food Science and Engineering College, No.17, Qinghua East Street, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: 13439115115@163.com

效成分为碱式硫酸铜。药液喷到植物体表后能形成一层水溶性很低的薄膜, 当它受到植物分泌物、空气中的二氧化碳以及病菌孢子萌发时分泌出来的有机酸等物质的作用时, 逐渐游离出铜离子, 铜离子进入病菌体内, 能使病菌细胞中的原生质凝固变性导致病菌死亡, 从而起到防病、治病的作用^[2]。波尔多液中的碱式硫酸铜与酸性物质形成硫酸铜并游离出铜离子, 故硫酸铜的亚慢性毒性是影响波尔多液亚慢性毒性的主要因素。检测表明, 喷洒波尔多液的苹果果皮中的硫酸铜平均含量约为 3.29 mg/kg^[3]。此外, 波尔多液还含有生石灰(CaO)这一成分^[4]。

铜是生物体必需元素, 但体内铜超过一定浓度就会产生毒性^[5]。肝豆类核变性(也称 Wilson 病)起因是由于先天性的铜代谢障碍, 但其铜代谢异常的机制, 迄今尚未完全阐明。目前较为公认的是: 胆道排泄减少、铜蓝蛋白合成障碍、溶酶体缺陷和金属硫蛋白基因或调节基因异常等学说铜离子吸收增加会导致^[6]。研究表明, 该病患者体内铜浓度增加, 达 56%, 同时从胆汁排出铜的过程发生障碍, 引起大量铜在肝内沉着, 肝铜浓度可达正常人的 20~50 倍以上^[6]。肝内铜沉着超过肝脏铜结合力时, 血浆游离铜就上升至正常的 5~10 倍, 这就导致铜在各器官组织中沉着, 造成危害。若在脑中沉着, 则引起的神经系统细胞变性, 导致各种各样的神经系统症状^[6]。此外, 从过多摄入铜的大鼠分离出的肝细胞中显示其脂质过氧化物的增加和寿命的减少^[7], 证实铜致脂质过氧化反应的细胞损害作用, 造成持续的氧化应激和线粒体损伤, 最终触发细胞凋亡机制, 导致神经元凋亡和神经退行性疾病^[8]。波尔多液在食物中的残留以硫酸铜为主, 故铜离子的毒性可能导致波尔多液的毒性, 对波尔多液的使用安全性造成潜在威胁。因此, 评价波尔多液的亚慢性毒性有极大的实际意义, 而硫酸铜是影响波尔多液亚慢性毒性的主要因素, 研究硫酸铜的亚慢性毒性对评价波尔多液的亚慢性毒性至关重要。

有文献报道, 波尔多液喷药后 7 d 内, 果实上残留量均没有发生显著变化; 喷药后 14~60 d, 果实铜残留量呈显著下降趋势, 比原始残留量减少 43%~57%; 故建议果实在喷洒了波尔多液后需经 14 d 以上再采收^[9]。

本实验参照《食品安全性毒理学评价程序和方法》GB15193-2003 进行^[10], 通过对 SD 大鼠进行 30 d

喂养实验, 对波尔多液的亚慢性毒性做出评价, 为进一步探讨其安全性提供可靠的理论依据。此外, 本实验也对影响波尔多液亚慢性毒性的主要因素硫酸铜的亚慢性毒性进行了研究, 分析其对波尔多液亚慢性毒性的影响, 从而对波尔多液的亚慢性毒性及其在果蔬中残留可能造成的安全隐患有更深层的认识。

2 材料与方法

2.1 样 品

(1) 波尔多液粉末的活性成分浓度为 80%, 将波尔多液粉末混入饲料中, 由北京科澳协力饲料公司进行饲料的制作和加工处理。

(2) 硫酸铜粉末, 由福晨化学试剂厂提供。

2.2 实验动物

普通级健康离乳 SD 大鼠 280 只, 体重 60~100 g, 雌雄各半, 由北京维通利华实验动物技术有限公司提供。

2.3 实验方法

参照《食品安全性毒理学评价程序和方法》GB15193-2003 进行实验^[10]。选用清洁健康离乳 SD 大鼠 280 只, 体重 60~100 g, 在实验室适应 7 d, 饲喂对照组饲料, 适应环境后开始实验, 对大鼠进行编号和称重, 按体重和性别随机分成 14 组, 每组 20 只, 雌雄各半。设置高、中、低三个剂量组, 波尔多液受试物剂量分别为 50、16.7、5 mg/kg(相当于人体可能摄入量的 300、100、30 倍), 硫酸铜受试物剂量分别为 125、31.25、7.8125 mg/kg, 按大鼠体重的 10%计算食物摄入量将波尔多液掺入饲料中饲喂大鼠。对照组饲喂基础饲料, 大鼠自由进食和饮水, 连续喂养并观察 30 d。

在实验过程中, 每天观察并记录大鼠的一般表现、行为、中毒表现和死亡情况, 每周称一次体重和 2 次食物摄入量, 并计算食物利用率。实验第 30 d, 取血检验血液学指标和血液生化学指标^[11]。血液学指标包括血红蛋白浓度、红细胞记数、白细胞计数分类, 血液生化学指标包括谷草转氨酶(AST)、谷丙转氨酶(ALT)、尿素氮(BUN)、肌酐(CREA)、总胆固醇(TCH)、甘油三酯(TG)、血糖(Glu)、血清白蛋白(Alb)、总蛋白(TP)。同时对解剖后大鼠进行大体检查, 对肝、肾、脾、睾丸等重要器官称重。固定保存各重要器官进行组织病理学检查, 在对各剂量动物做大体检查未发

现明显病变和生化指标未见异常改变时, 仅对高剂量和对照组动物进行肝、脾、肾、胃肠、睾丸(或卵巢)病理组织学观察, 发生病变后再对较低剂量组相应器官和组织进行组织病理学检查。

实验各组数据用 $\bar{x} \pm s$ 表示, 应用 SPSS 软件进行方差分析和 t 检验, $P < 0.05$ 为差异显著, 有统计学意义。

3 结果与分析

3.1 大鼠一般情况

30 d 喂养实验过程中, 各组大鼠生长良好, 毛色光亮, 活动、进食饮水、排便均无明显异常。

3.2 对大鼠体重和食物利用率的影响

由表 1 可知, 大鼠体重持续增长, 在同一生长周期内(7 d), 波尔多液和硫酸铜高中低剂量组大鼠体重、进食量、食物利用率与对照组之间无显著性差异($P > 0.05$)。

3.3 血液学指标检查结果

血液学指标检查结果见表 2。

波尔多液和硫酸铜各剂量组血液学指标(血红蛋白, 红细胞, 白细胞及其分类计数) 均在正常范围之内, 和阴性对照组比较无明显差异($P > 0.05$)。

3.4 血液生化学指标检查结果

血液生化学指标检查结果见表 3。

波尔多液和硫酸铜各剂量组主要血液生化学指标(TG, ALT, AST, TP, ALB, BUN, CREA, GLU, TCH) 均在正常范围之内, 和阴性对照组比较无明显差异($P > 0.05$)。

3.5 病理组织病理学检查结果

病理组织病理学检查结果见表 4、表 5。

由表 4、5 可知, 波尔多液和硫酸铜高中低剂量组大鼠的肝、肾、脾、睾丸(卵巢)等主要脏器的脏体比与对照组相比无显著性差异($P > 0.05$); 对各组大鼠的主要器官心、肝、脾、肺、肾、睾丸(卵巢)等进行肉眼观察, 发现各剂量组与对照组相比无明显病变; 再对波尔多液和硫酸铜高剂量组及对照组大鼠的主要脏器进行组织病理学检查, 也未见异常变化。

表 1 波尔多液和硫酸铜大鼠体重、进食量、食物利用率试验结果
Table 1 Body weight, food intake and food utilization from rats consuming bordeaux mixture and copper sulfate

性别	分组	第一周大鼠体重 g	第二周大鼠体重 g	第三周大鼠体重 g	第四周大鼠体重 g	体重增量 g	进食量 g	食物利用率 %
雌性	CK 组	110.1±9.1	159.5±10.8	182.6±12.8	206.4±12.1	32±31	707±15	4.4±4.4
	波尔多液 L 组	113.6±8.9	167.0±14.2	189.3±16.3	187.4±11.5	61±15	653±1	9.4±2.3
	波尔多液 M 组	111.5±8.0	160.9±10.4	187.4±8.9	190.4±10.6	59±21	678±1	8.7±3.1
	波尔多液 H 组	114.4±10.8	159.0±10.9	182.0±12.4	192.4±16.1	74±51	679±12	10.8±7.5
	硫酸铜 L 组	112.6±9.4	161.2±12.8	186.5±13.8	189.1±15.7	70±11	668±32	10.5±1.7
	硫酸铜 M 组	112.5±5.5	160.0±10.5	178.5±11.1	186.4±13.7	68±11	669±10	10.2±1.7
	硫酸铜 H 组	108.2±7.6	158.9±10.0	178.2±12.7	182.8±10.0	64±12	680±14	9.4±1.8
雄性	CK 组	319.6±9.6	342.3±13.0	361.8±15.3	347.9±28.7	130±10	656±15	19.8±1.5
	波尔多液 L 组	320.8±14.0	344.5±17.6	365.3±21.8	378.3±23.5	109±12	643±2	17±1.8
	波尔多液 M 组	325.3±9.0	346.9±11.7	365.0±17.0	381.9±18.5	107±13	640±1	16.8±2
	波尔多液 H 组	325.2±18.7	345.7±21.4	364.7±25.0	378.9±26.0	103±8	641±9	16.1±1.3
	硫酸铜 L 组	316.4±11.4	341.6±13.4	364.6±16.2	375.1±17.9	109±12	642±1	16.9±1.8
	硫酸铜 M 组	328.4±13.9	352.2±14.7	368.6±11.1	381.1±21.4	112±12	640±1	17.5±1.9
	硫酸铜 H 组	315.7±18.9	348.3±24.7	369.7±29.1	371.9±51.8	112±11	652±1	17.2±1.7

表 2 波尔多液和硫酸铜大鼠血液学指标检测结果
Table 2 Hematological parameters from rats consuming bordeaux mixture and copper sulfate

性别	组别	红细胞 ($\times 10^{12}/L$)	血红蛋白 (g/L)	白细胞 ($\times 10^9/L$)	中性粒细胞 分类计数%	淋巴细胞 分类计数%	单核细胞 分类计数%
雌性	CK	7.2 $\pm$ 0.8	144 $\pm$ 9	7.7 $\pm$ 1.8	38.9 $\pm$ 9.7	50.1 $\pm$ 8	7.6 $\pm$ 1.5
	硫酸铜 L 组	7.7 $\pm$ 0.5	144 $\pm$ 6	7 $\pm$ 2.1	44.01 $\pm$ 7.67	45.13 $\pm$ 6.74	9.86 $\pm$ 2.02
	硫酸铜 M 组	7.6 $\pm$ 0.7	134 $\pm$ 11	7 $\pm$ 1.9	44.43 $\pm$ 6.33	46.93 $\pm$ 6.23	6.99 $\pm$ 1.02
	硫酸铜 H 组	7.8 $\pm$ 0.7	136 $\pm$ 15	7 $\pm$ 1.9	42.29 $\pm$ 4.61	50.13 $\pm$ 4.37	5.78 $\pm$ 1.73
	波尔多液 L 组	7.2 $\pm$ 1.5	133 $\pm$ 28	6.3 $\pm$ 2.2	47.45 $\pm$ 8.06	41.6 $\pm$ 8.95	6.87 $\pm$ 3.31
	波尔多液 M 组	7.5 $\pm$ 0.6	144 $\pm$ 8	6.2 $\pm$ 2.4	44.9 $\pm$ 9.6	42.8 $\pm$ 8	9.5 $\pm$ 2.8
	波尔多液 H 组	6.9 $\pm$ 0.9	140 $\pm$ 19	7.9 $\pm$ 1.9	36.7 $\pm$ 8.5	52.4 $\pm$ 7.6	8.2 $\pm$ 3
雄性	CK	6.8 $\pm$ 0.4	144 $\pm$ 7	4.1 $\pm$ 1.2	35.6 $\pm$ 6	51.1 $\pm$ 3.7	12.8 $\pm$ 5.1
	硫酸铜 L 组	6.9 $\pm$ 0.6	144 $\pm$ 10	4.1 $\pm$ 1.3	36.9 $\pm$ 9.7	51.5 $\pm$ 9.6	10.1 $\pm$ 2.3
	硫酸铜 M 组	7.4 $\pm$ 0.7	152 $\pm$ 14	5.5 $\pm$ 1.5	33.6 $\pm$ 5.7	56.5 $\pm$ 7.4	8.8 $\pm$ 6.1
	硫酸铜 H 组	7.2 $\pm$ 0.7	147 $\pm$ 16	6.1 $\pm$ 2.4	29.5 $\pm$ 6.1	61.2 $\pm$ 6.6	8.9 $\pm$ 3.7
	波尔多液 L 组	7.5 $\pm$ 0.4	157 $\pm$ 7	7 $\pm$ 3.4	26.6 $\pm$ 4.7	64.7 $\pm$ 6.6	6.5 $\pm$ 1.4
	波尔多液 M 组	7.1 $\pm$ 0.7	149 $\pm$ 14	6.7 $\pm$ 2	28.4 $\pm$ 7.5	63 $\pm$ 8.5	7.4 $\pm$ 3
	波尔多液 H 组	7.4 $\pm$ 0.7	147 $\pm$ 14	6 $\pm$ 1.6	30.5 $\pm$ 7.4	61.2 $\pm$ 7.7	6.4 $\pm$ 1.9

表 3 波尔多液和硫酸铜大鼠血液生化指标检测结果
Table 3 Hematological bio-chemical parameters from rats consuming bordeaux mixture and copper sulfate

性别	分组	ALTZ	ASTZ	TP	ALB	ALP	GLUZ	BUN	CREA	TG
		U/L	U/L	g/L	g/L	U/L	mmol/L	mmol/L	μ mol/L	mmol/L
雌性	CK	29.7 $\pm$ 5.3	197 $\pm$ 27	71.2 $\pm$ 4.7	38.4 $\pm$ 2.4	129 $\pm$ 20	4.83 $\pm$ 1.4	8.83 $\pm$ 1.31	80.44 $\pm$ 5.25	0.62 $\pm$ 0.41
	硫酸铜 L 组	28.4 $\pm$ 5.2	204 $\pm$ 42	73.9 $\pm$ 6.3	40.3 $\pm$ 3.7	124 $\pm$ 31	6.04 $\pm$ 2.53	10.62 $\pm$ 3.64	88.9 $\pm$ 11.09	0.56 $\pm$ 0.22
	硫酸铜 M 组	35.9 $\pm$ 15.1	214 $\pm$ 86	74.3 $\pm$ 5.1	40.4 $\pm$ 2.3	147 $\pm$ 38	5.66 $\pm$ 1.85	10.81 $\pm$ 3.55	90.24 $\pm$ 9.46	0.4 $\pm$ 0.1
	硫酸铜 H 组	37.2 $\pm$ 12.3	216 $\pm$ 70	73.3 $\pm$ 3.9	40 $\pm$ 2	137 $\pm$ 57	4.6 $\pm$ 2.79	10.05 $\pm$ 2.4	87.26 $\pm$ 10.1	0.66 $\pm$ 0.43
	波尔多液 L 组	36.4 $\pm$ 7.7	183 $\pm$ 34	72.2 $\pm$ 6.7	39.3 $\pm$ 3.4	127 $\pm$ 24	6.7 $\pm$ 3.58	10.19 $\pm$ 1.78	81.48 $\pm$ 6.97	0.56 $\pm$ 0.29
	波尔多液 M 组	29.1 $\pm$ 3.9	189 $\pm$ 28	73 $\pm$ 5.1	39.5 $\pm$ 2.5	140 $\pm$ 43	5.86 $\pm$ 2.2	9.46 $\pm$ 2.23	82.9 $\pm$ 10.47	0.63 $\pm$ 0.28
	波尔多液 H 组	37.9 $\pm$ 10.6	186 $\pm$ 22	75 $\pm$ 6.9	40.7 $\pm$ 3.9	136 $\pm$ 33	4.73 $\pm$ 1.57	10.34 $\pm$ 2.94	86.56 $\pm$ 7.44	0.65 $\pm$ 0.4
雄性	CK	73.9 $\pm$ 85.9	299 $\pm$ 122	61.8 $\pm$ 3.5	30.3 $\pm$ 2.1	117.4 $\pm$ 23.3	8.45 $\pm$ 1.98	10.74 $\pm$ 3.02	76.23 $\pm$ 5.27	0.35 $\pm$ 0.13
	硫酸铜 L 组	41.7 $\pm$ 6.3	237 $\pm$ 33	62.8 $\pm$ 5.4	32.4 $\pm$ 2.2	130.1 $\pm$ 30.1	6.42 $\pm$ 2.42	9.66 $\pm$ 1.52	77.71 $\pm$ 9.33	0.3 $\pm$ 0.13
	硫酸铜 M 组	56.4 $\pm$ 39.5	224 $\pm$ 62	64.7 $\pm$ 4.2	32.8 $\pm$ 2.4	115.4 $\pm$ 14.2	8.7 $\pm$ 2.07	10.15 $\pm$ 1.71	76.89 $\pm$ 9.77	0.35 $\pm$ 0.09
	硫酸铜 H 组	42.2 $\pm$ 8.5	219 $\pm$ 28	67 $\pm$ 4	33.4 $\pm$ 3.3	126.2 $\pm$ 19.3	6.23 $\pm$ 1.55	10.3 $\pm$ 2.39	80.85 $\pm$ 9.14	0.3 $\pm$ 0.08
	波尔多液 L 组	45.3 $\pm$ 9.6	233 $\pm$ 43	67.2 $\pm$ 4.7	34.5 $\pm$ 2.7	115.1 $\pm$ 14.2	6.54 $\pm$ 1.53	10.57 $\pm$ 2.17	91.79 $\pm$ 5.41	0.35 $\pm$ 0.15
	波尔多液 M 组	41.2 $\pm$ 10.2	213 $\pm$ 47	66.7 $\pm$ 5.6	35.5 $\pm$ 3.1	133.3 $\pm$ 29.6	6.12 $\pm$ 2.75	10.52 $\pm$ 2.1	87.67 $\pm$ 10.5	0.43 $\pm$ 0.33
	波尔多液 H 组	33.1 $\pm$ 4.4	200 $\pm$ 41	76.2 $\pm$ 5.9	41.4 $\pm$ 3.9	141.3 $\pm$ 42.9	6.76 $\pm$ 3.22	9.38 $\pm$ 1.85	86.64 $\pm$ 8.69	0.74 $\pm$ 0.53

表 4 波尔多液和硫酸铜大鼠脏器比试验结果(雌鼠)
Table 4 Ratio of organ weight to body weight from rats(female rats)consuming bordeaux mixture and copper sulfate

性别	分组	肝脏	脾脏	肾脏	卵巢
雌性	CK 组	4.00%±0.49%	0.34%±0.04%	0.85%±0.07%	0.85%±0.07%
	波尔多液 L 组	3.08%±0.13%	0.25%±0.04%	0.73%±0.06%	0.73%±0.06%
	波尔多液 M 组	3.14%±0.13%	0.27%±0.05%	0.77%±0.08%	0.77%±0.08%
	波尔多液 H 组	3.13%±0.15%	0.25%±0.04%	0.76%±0.04%	0.76%±0.04%
	硫酸铜 L 组	3.88%±0.88%	0.25%±0.05%	0.85%±0.07%	0.08%±0.02%
	硫酸铜 M 组	3.50%±0.40%	0.30%±0.05%	0.82%±0.09%	0.08%±0.01%
	硫酸铜 H 组	3.28%±0.36%	0.27%±0.04%	0.81%±0.10%	0.08%±0.01%

表 5 波尔多液和硫酸铜大鼠脏器比试验结果(雄鼠)
Table 5 Ratio of organ weight to body weight from rats(male rats)consuming bordeaux mixture and copper sulfate

性别	分组	肝脏	脾脏	肾脏	睾丸
雄性	CK 组	2.70%±0.55%	0.30%±0.12%	0.81%±0.11%	0.81%±0.11%
	波尔多液 L 组	2.53%±0.31%	0.22%±0.02%	0.72%±0.16%	0.72%±0.16%
	波尔多液 M 组	3.09%±0.51%	0.21%±0.03%	0.75%±0.06%	0.75%±0.06%
	波尔多液 H 组	2.95%±0.43%	0.22%±0.02%	0.75%±0.06%	0.75%±0.06%
	硫酸铜 L 组	2.58%±0.42%	0.20%±0.04%	0.74%±0.07%	0.87%±0.07%
	硫酸铜 M 组	2.36%±0.23%	0.21%±0.04%	0.70%±0.13%	0.81%±0.28%
	硫酸铜 H 组	2.58%±0.28%	0.22%±0.04%	0.71%±0.02%	0.85%±0.18%

4 结 论

波尔多液是一种优良的保护性杀菌剂，在农业生产中有广泛的应用。波尔多液易在果蔬等食品上残留，其残留对食品安全存在潜在的威胁性，因此，本研究对波尔多液进行了大鼠 30 d 喂养实验来评价其亚慢性毒性，检验其作为农药残留的食用安全性。波尔多液的有效成分为碱式硫酸铜，残留并对植物产生药害的主要形式是铜离子^[12]，故硫酸铜是影响波尔多液亚慢性毒性的主要因素。铜离子在体内过量会对肝脏和神经系统造成损伤，导致肝豆类核变性和神经退行性疾病等，影响人体的正常机能^[13]。故研究硫酸铜的亚慢性毒性对进一步认识波尔多液的亚慢性毒性并分析硫酸铜对波尔多液亚慢性毒性的影响来说是十分必要的。此外，生石灰(CaO)也是波尔多液的组成成分，也会对波尔多液的亚慢性毒性造成影响。本实验分别设置了波尔多液和硫酸铜的亚慢性毒性实验以获得更全面完善的理论结果。

30 d 喂养实验是长期饲喂不同剂量的受试物以

确定受试物对动物引起有害效应的剂量、毒作用性质和靶器官，估计受试物亚慢性摄入的危害性^[9]。

由实验结果可见，波尔多液与硫酸铜均无明显的亚慢性毒性作用，波尔多液作为农药使用残留在果蔬等产品中不会引起人体不良反应，有一定的安全性。波尔多液最大无作用剂量超过 50 mg/kg BW，为人体正常摄入量的 300 倍。硫酸铜为波尔多液中的主要活性成分，它不具有明显的亚慢性毒性表明它不会导致波尔多液的亚慢性毒性，对波尔多液的安全性无不良影响，是一种较为安全可靠的成分。硫酸铜的最大无作用剂量超过 125 mg/kg BW，大于波尔多液的最大无作用剂量，故波尔多液中硫酸铜的浓度对波尔多液的亚慢性毒性无影响。国家标准 GB 15199-1994 中规定食品中铜最大残留量不得高于 10 mg/kg^[14]，人体重按 60 kg 计算，若要食用硫酸铜剂量超过最大无作用剂量，则至少需食用达到最大残留量的食品 750 kg。这显然不符合实际情况，故残留在食物中的硫酸铜对人体不会造成明显危害。

由实验结果可知波尔多液的亚慢性毒性的主要

影响因素硫酸铜无亚慢性毒性不会导致波尔多液的亚慢性毒性, 且波尔多液本身也无亚慢性毒性, 则波尔多液中的其他物质如生石灰也不会导致波尔多液的亚慢性毒性。

生石灰的安全浓度为 17.5×10^{-6} g/mL^[15], 而波尔多液中生石灰的添加量为 100 g 水中加入 1 g 生石灰^[3], 相当于为 10^{-2} g/mL, 超过了生石灰的安全浓度。但由于生石灰不会导致波尔多液的亚慢性毒性, 故生石灰的添加量对波尔多液的亚慢性毒性无明显影响, 不会对波尔多液残留的安全性造成不良影响。

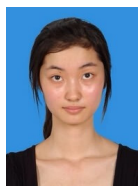
在本实验条件下, 波尔多液与硫酸铜无明显亚慢性毒性, 但要更全面的评价其安全性应进行急性毒性试验和致畸试验等检验其有无急性毒性作用和致畸作用^[16]。

参考文献

- [1] 冷翔鹏, 孙欣, 房经费, 等. 波尔多液作用机理及其在果树生产上的应用与相应药害研究进展[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(2): 97–99.
Leng XH, Sun X, Fang JG, *et al.* Research progress on Bordeaux mixture's mechanism and application and corresponding injury on fruit production[J]. Jiangsu Agric Sci, 2012, 40(2): 97–99.
- [2] 刘丽华, 赵宪中, 侯军铭, 等. 波尔多液药害产生的原因及预防补救措施[J]. 河北林业科技, 2011, 8(4): 52–53.
Liu LH, Zhao XZ, Hou JM, *et al.* Causes and prevention remedies of Bordeaux mixture's injury[J]. Hebei Forestry Sci, 2011, 8(4): 52–53.
- [3] 卜元卿, 石利利, 单正军, 等. 波尔多液在苹果和土壤中残留动态及环境风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(5): 972–978.
Bu YQ, Shi LL, Shan ZJ, *et al.* Residue Dynamic and Environmental Risk Assessment of Bordeaux Mixture in Apple and Soil[J]. J Agro-Environ Sci, 2013, 32(5): 972–978.
- [4] 刘贺祥, 张连翔, 张建林, 等. 波尔多液的配制方法及使用[J]. 防护林科技, 2013, 1(1): 96–102.
Liu HX, Zhang LX, Zhang JL, *et al.* Bordeaux mixture's preparation method and application[J]. Prot Forest Sci Technol, 2013, 1(1): 96–102.
- [5] 易秀. 铜对生物有机体的毒性及抗性机理[J]. 农业环境保护, 1997, 16(4): 187–189.
Yi X. Copper's toxicity and resistance mechanisms on biological organisms[J]. Prot Agric Environ, 1997, 16(4): 187–189.
- [6] Siwek M, Wrobel A, Dudek D, *et al.* The role of copper and magnesium in the pathogenesis and treatment of affective disorders[J]. Psychiatr Pol, 2005, 39(5): 911–920.
- [7] 李琳, 张志强. 脑缺血再灌注损伤中细胞凋亡的研究进展[J]. 中华物理医学与康复杂志, 2005, 27(1): 60–62.
Li L, Zhang ZQ. Research progress on apoptosis of cerebral ischemic injury reperfusion[J]. J Phys Med Rehab, 2005, 27(1): 60–62.
- [8] 蓝秀健, 李莹莹, 叶敏忠, 等. 肝豆状核变性中的神经系统变性与铜毒性的综述[J]. 中山大学学报论丛, 2007, 27(3): 182–187.
Lan XJ, Li YY, Ye MZ, *et al.* Summary of the nervous system degeneration and copper toxicity in Liver degeneration[J]. Sun Yatsen University Forum, 2007, 27(3): 182–187.
- [9] 孙丽敏. 火焰原子吸收法测定苹果中波尔多液的农药残留[J]. 黑龙江环境通报, 2010, 34(3): 75–77.
Sun LM. Determining pesticide residues of bordeaux mixture in apple by flame atomic absorption spectrometry[J]. Heilongjiang Environ J, 2010, 34(3): 75–77.
- [10] 张健全. 中国强制性国家标准汇编医药卫生劳动保护卷 4(第三版)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003, 581–584.
Zhang JQ. Chinese medicine and health mandatory national standards of labor protection compilation volume 4 (the Third Edition)[M]. Beijing: China Standard Press, 2003, 581–584.
- [11] 沈岳奋. 生物化学检验技术[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002, 98–162.
Shen YF. Biochemical testing technology[M]. Beijing: People Sanitation Press, 2002, 98–162.
- [12] 许培磊, 艾军, 李晓红, 等. 波尔多液对山葡萄产生的药害及防控技术研究进展[C]. 农产品质量安全与现代农业发展专家论坛论文集, 2011, 27–31.
Xu PL, Ai J, Li XH, *et al.* The effect of spraying bordeaux mixture on amur grape(*Vitis amurensis* Rupr.) and the research progress of control technology[C]. Quality and Safety of Agricultural Products and the Development of Modern Agriculture Expert Forum Proceedings, 2011, 27–31.
- [13] Arciello M, Rotilio G, Rossi L. Copper-dependent toxicity in SH-SY5Y neuroblastoma cells involves mitochondrial damage[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2005, 327(2): 454–459.
- [14] 刘毓谷主编. 卫生毒理学基础(第3版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001.
Liu YG. Sanitation toxicology foundation(The Third Edition)[M]. Beijing: People Sanitation Press, 2001.
- [15] 史海东. 漂白粉、生石灰对海湾扇贝的毒性试验[J]. 浙江水产学院学报, 1997, 16(4): 307–309.
Shi HD. Study on the toxicity of bleaching powder and quick lime to scallop[J]. J Zhejiang Coll Fisheries, 1997, 16(4): 307–309.
- [16] Anderson D. Experimental Toxicology[M]. Royal Society of Chemistry, 1993.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



张忆楠, 本科, 主要研究方向为营养与食品安全。
E-mail: zyn0567@163.com



车会莲, 博士, 副教授, 主要研究方向为转基因食品的毒理与过敏性评价、营养与食品安全。
E-mail: 13439115115@163.com

“食品的化学安全”专题征稿

食品原料本身含有或食品加工过程中会伴生一些对人体有毒的或具有潜在健康风险物质。随着全球对食品安全问题的关注, 食品的化学安全问题已成为同行关注的热点领域。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品的化学安全”专题, 由中国农业大学**陈芳教授**担任专题主编, 围绕**食品中存在的有毒有害物质的检测方法、产生途径、形成机理、控制方法、及毒性干预等**或您认为本领域有意义的问题展开讨论, 计划在 2014 年 9 月出版。

本刊编辑部及**陈芳教授**特邀请各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2014 年 8 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部