

农药残留问题的过去、现在和将来

陈宗懋

中国农业科学院茶叶研究所, 杭州 310008

摘要 农产品中的农药残留是食品安全的一个重要方面。化学农药自 1938 年开始在世界上推广应用,20 世纪 50 年代末农药残留问题凸现。1962 年出版的 *Silent Spring* 一书揭开了农药残留问题的序幕。随着农药毒理学的发展,食品中农药残留也越来越引起社会的重视。食品中最大农药残留限量(MRL)标准,从 20 世纪 60 年代到 21 世纪 10 年代的 60 年间下降了 100 倍。本文从急性参考剂量(ARfD)毒性评估标准的出现、农药毒理学的发展、同类农药的累积毒性、农药手性化合物的毒性差异等方面,讨论未来农药残留面临的新挑战。提出风险评估、探明污染源、清洁化生产、无公害治理等可作为农产品中农药残留的主要阻控技术。

关键词 农药残留;最大残留限量;急性参考剂量;风险评估;清洁化生产

中图分类号 S481+.8

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.32.013

Overview on the Problem of Pesticide Residues

CHEN Zongmao

Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China

Abstract Pesticide residue in agricultural products is an important aspect in food safety. The application of chemical pesticide in the agriculture was begun since 1938 and the pesticide residue problem was emerged in the end of 1950's. The publication of the "*Silent Spring*" written by Rachel Carson in 1962 revealed the prologue of pesticide residue. It was paid more attention in the world with the development of pesticide toxicology. The MRL of pesticide residue in food was decreased around 100 times in the 60 years period between the sixties of last century and 2010. The new challenge of pesticide residue in the future was discussed by the author from the aspects of the adoption of acute reference dose (ARfD) in the toxicity assessment, the development of pesticide toxicology, the accumulative toxicology of various pesticides and the difference of toxicology in chiral compounds of pesticide. The risk assessment, the revealing of contamination source and the cleaning production were put forward by the author as the major techniques in controlling of pesticide residue in agricultural products.

Keywords pesticide residue; MRL; ARfD; risk assessment; cleaning production

0 引言

“民以食为天,食以安为先”。古今中外,有识之士都将食品的安全放在国计民生的重要地位。在 2500 年前,孔子就讲过“五不食原则”:“鱼馁而肉败,不食;色恶,不食;臭恶,不食;失饪,不食;不时,不食。”它包括了从食品的内质到外形、从味觉到嗅觉的食品卫生和安全的取舍。随着经济的发展和人民生活水平的提高,中国对食品安全问题也赋予越来越多的重视,人民对食品的安全也予以更多的关注。

农产品和食品安全直接危及公众健康,会给国家造成巨大经济损失,还会引发国际贸易争端、影响政府的公信力。对农产品和食品安全问题的关注重点,在不同国家有所不同。一般而言,发达国家中通常以食品污染为主,发展中国家以

食源性疾病为主,欠发达国家中则以食品短缺和食源性疾病为主。在构成农产品和食品安全的因素中,农药的不合理使用、违规使用添加剂,是当前中国农产品和食品中出现安全问题的 2 个主要方面。本文就农药残留问题的由来、发展、防控作一综述。

1 农药残留问题的由来

1938 年,DDT(又称滴滴涕、二二三,化学名为双对氯苯基三氯乙烷(Dichlorodiphenyl trichloroethane),化学分子式(ClC_6H_4)₂CH(CCl₃))的发明,揭开了化学农药使用的序幕。化学农药在农业生产中的使用,对世界农业的发展、农产品的增产发挥了不可磨灭的作用。DDT 可低成本、高效率地消灭农

收稿日期:2011-10-25

作者简介 陈宗懋,研究员,中国工程院院士,茶学专家,研究方向为农产品质量安全

业害虫、卫生害虫, 使得其发明者——瑞士化学家 P. Muller 获得了 1948 年度诺贝尔化学奖。但是, DDT、六六六(即六氯环己烷, 英文简称 BHC, 化学分子式为 $C_6H_6Cl_6$) 这类有机氯农药的高稳定性、广谱杀虫特性是一把双刃剑, 它们发挥了高生物活性和毒性耐久的效果, 也对环境和食品安全造成了巨大威胁。1962 年, 美国海洋生物学家 Rachel Carson 撰写《寂静的春天》(*Silent Spring*)^[1], 对农药残留的潜在危害敲响了警钟, 引起各国政府、社会和人民的关注。其后, 生态环境发展证明, Rachel Carson 的预言总体上是正确的。从此, 农药除在植物保护上的积极作用外, 它的负面效应也为人们所认识和重视。农药残留作为农药科学的一门分支学科由此诞生。

20 世纪 50 年代末, 世界上制定出 DDT、六六六在农产品和食品上的最大残留标准限量 (MRL)。随着科学技术的发展, 各种农产品、食品上的农药最大残留限量标准被陆续制定出来^[2], 农药残留问题也列入食品安全的检测范围。20 世纪 60—90 年代, 这些标准随着农药毒理学的发展也日益严格化(表 1)。

表 1 不同时期世界农产品和食品中农药残留标准的变化
Table 1 Changes of pesticide residue MRL in world agricultural products and foods in various period of time

时期	占总标准量百分比/%			
	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
20 世纪 50 年代	100			
20 世纪 70 年代	58.4	41.6		
20 世纪 90 年代	18.2	35.6	46.2	
2010 年	2.0	16.4	81.5	0.2

由表 1 可见, 农药残留标准随时期的推移而逐渐严格化。如果说 20 世纪 50 年代全部标准都在 10^{-6} (百万分之一浓度) 的水平, 那么 50 年后, 在 2010 年 80% 以上的标准已处于 10^{-8} (一亿分之一浓度) 的水平, 也就是降低了 100 倍。这表明科学的发展对人类食品安全提出了更高的要求。

2 农药残留面临新挑战

如果说 20 世纪 60 年代揭开了农药残留的序幕, 那么经过 50 年的历程, 农药毒理学取得的科学进展使人们对农药残留的戒备更加严格, 也使得所制定的 MRL 标准日益降低, 所以在应对农药残留问题上面临新的挑战。这些科学进展体现在如下几个方面。

2.1 对残留毒性的评估标准有所改进

在 20 世纪 90 年代以前, 世界上都用每天允许摄入量 (Acceptable Daily Intake, ADI) 来判断 1 种化合物 (包括农药) 对人体的毒性。以往认为, 农药残留一般不会对人体引起急性毒性问题, 而主要是对人体的慢性毒性^[3]。ADI 值用 $mg/(kg \cdot d)$ 表示, 也就是每天每公斤体重摄入的毫克, 如 $0.01mg/(kg \cdot d)$, 表示 1 个人每天平均每公斤体重摄入量低于 $0.01mg$ 时对人体是安全的, 但超过这个数量便有可能对人产

生一定的毒性。

1999 年, 科学家进一步发现农药残留除可能引起慢性毒性外, 同样可能引起急性毒性。2002 年, 科学家提出急性参考剂量参数 (Acute Reference Dose, ARfD), 其定义是: 在一个短时间内, 如 1 天或 1 餐, 通过食品或饮用水而摄入的农药量 (按体重计算), 低于这个量对消费者的健康没有影响^[4], 用 mg/kg 表示。如 $0.02mg/kg$, 就是每个人 1 天或 1 餐每公斤体重的摄入量低于 $0.02mg$ 时对人体是安全的。同时启用 ADI、ARfD 残留毒性的评估标准后, 许多过去认为是安全的农药使用时并不安全, 并在实践中予以证实。这是农药毒理学研究的一个重要进展, 使得人们在进食时更加重视安全。

2.2 对农药安全性有一个新的评价

与 ARfD 参数的引入有关联的是, 对农药的评价也发生改变。如过去有些用 ADI 值评价时被认为是安全的农药, 在用 ARfD 进行评价时发现存在急性毒性问题。如乙酰甲胺磷、灭多威、杀螟硫磷、亚胺硫磷、乐果等对动物的致死中量 (LD_{50}) 不高的农药, 用 ARfD 评价时发现在某些农产品上有些标准有时会表现出不安全。因此, 启用 ARfD 进行食品中农药的安全评价后, 不少农药或农药的 MRL 标准因这一原因而被修改或停止使用。

20 世纪 90 年代发现, 有些农药具有类似生物体激素性质扰乱生物体内分泌系统的作用, 并将这些农药称为“内分泌干扰化合物” (Endocrine Disrupting Chemicals, EDC)^[5]。这类农药如除草醚、六六六、艾氏剂、狄氏剂、DDT、甲萘威、氰戊菊酯、氯氰菊酯、三氯杀螨醇、敌百虫、对硫磷、乐果、毒死蜱、马拉硫磷、代森锌、十三吗啉、多菌灵、西玛津、除草醚。此外发现, 有些有机磷农药具有迟发性神经毒性 (Delayed neurotoxicity)^[6], 如溴苯磷。农药毒理学的发展对农药残留提出了新的挑战。

2.3 对目标化合物的检测范围有所扩大

长期以来, 检测食品中的农药残留时通常只检测母体化合物。但随毒理学的发展, 检测范围扩大, 除原来的母体化合物外, 还包括杂质和代谢产物的检测^[7]。如有的农药在生产过程中会含有一些杂质, 有的杂质和代谢物证明具有一定的毒性。如马拉硫磷产品中含有一定量的马拉氧磷, 毒死蜱中含有硫特普, 三唑酮中含有羟基三唑酮, 代森类农药代谢物中含有乙撑硫脲等。

目前对各种农药残留检测时, 对化合物检测范围有一个定义^[8], 如乐果农药残留检测乐果+氧乐果, 甲基托布津检测包括甲基托布津、苯菌灵、多菌灵, 硫丹的残留检测包括 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯, 吡虫啉残留检测包括吡虫啉、含 6-氯吡啶的代谢物。这意味着农药残留的检测范围有所扩大。

2.4 同类化合物的累积毒性

一个大类的农药类群中包含许多种农药。如有机磷农药和拟除虫菊酯大类中, 就包括几十种作用机理和毒理相同或相似的同类化合物。实际上, 在一种农作物上会同时使用同一类农药类群中的多种农药。2006 年, E. D. Caldas 等^[9]对巴西

水果和蔬菜的抽样检测结果表明,巴西有 83.7%的苹果样品、26.0%的马铃薯样品,含有 2 种或 2 种以上对乙酰胆碱酯酶有抑制活性的有机磷农药。但目前检测时大多分别测定各种农药,即使测定出各种单个化合物,也没有考虑同类化合物的累积毒性问题。这对未来的农药残留研究是一个挑战。

2.5 农药的手性问题

1883 年, Lord Kelvin 首次提出了化合物的手性问题。“手性”即具有手征性,指化合物本身与其镜像不能完全重合的一种特性。在农药中大约有 25% 具有手性特性。进一步的研究表明,同一农药的不同对映体具有不同的活性和毒性。如联苯菊酯类农药的 1R-顺式对映体的生物活性比 1S-顺式对映体明显为高,但神经毒性、激素干扰效应、胚胎毒性方面,1S-顺式对映体明显高于 1R-顺式对映体^[10]。除草剂异丙甲草胺则相反,S-对映体可以除草,R-对映体不但不能杀草,还有致突变作用。六六六、甲胺磷、苯线磷、苯氧羧酸除草剂都存在不同对映体在活性,特别是毒性上有很大差别。因此,对手性农药,除研究其不同异构体的活性、降解速度、毒性,还应研究其不同对映体的活性、降解速度、环境毒性。因不同的异构体和对映体可能具有差异明显的生物毒性和环境毒性,意味着对农药残留检测可能会由化合物水平扩大到异构体和对映体的水平。但目前,中国只是根据单个化合物来考虑它的毒性和安全问题,这对未来的农药残留检测是一个挑战。

3 农药残留的阻控

总体而言,在各级政府的重视下,中国农产品中的农药残留总体水平有显著下降。但随着科学技术的日益发展和人民生活水平的不断提高,对农产品和食品中的农药残留的要求也逐渐提高。这就要求在科学技术上有所前进,防患于未然。

3.1 农产品、食品中的农药残留要用风险评估的方法进行安全评估

零风险是没有的。任何农产品和食品中都或多或少存在有害物质,其中包括农药残留,安全问题主要是一个摄入量的问题。

2006 年,中国北京、上海等地查出多宝鱼含硝基呋喃、孔雀石绿等违禁药物,引起消费者的恐慌。但如果用风险评估的方法进行安全性分析,就可以解除不必要的误解。硝基呋喃类化合物是一种水产养殖中用于防治鱼病的一种药物,有残留是正常的。如果计算其残留的量,300 斤鱼中的硝基呋喃类化合物残留量仅相当于 2 片痢特灵中硝基呋喃类化合物的量,痢特灵是常用的止腹泻的药物,这样公众就不会惊慌了。

又如速煮面中的丙烯酰胺含量问题。丙烯酰胺是一种致癌物,有媒体报道有些速煮面中含有丙烯酰胺,一时引起消费者的恐慌。其实研究表明,人体通过速煮面而摄入的丙烯酰胺量,不到可能引起癌症的剂量的 1/10000。根据国际惯例,这样的微量摄入不属于优先管理范围,也就是“可管可不

管”。因此,速煮面不须制定丙烯酰胺的残留标准,不构成食品安全问题。

这类问题很多,应用科学的方法来进行安全的分析和和管理。作为政府的食品安全管理部门,要尽量减少和禁止在食品中使用这类不安全的有害物质,但这些残留的量是否构成对人体的危害要进行科学分析。另一方面,科学家应从农产品和食品中发现那些对人类有危害的污染物,然后予以及时解决。例如,茶叶是中国人常用的一种饮用食品。茶叶生产中所使用的农药有 2 大类:脂溶性农药、水溶性农药。茶叶中存在的脂溶性农药(如拟除虫菊酯类农药)在泡茶时溶入茶汤中的比例约为 1%—3%;但如果用水溶性农药喷施茶树,用所制成的茶叶泡茶,其中的水溶性农药(如吡虫啉、啉虫啉、乐果)会有 40%—98% 的量进入茶汤^[11]。这么高的浸出率对饮茶人具有潜在的风险。因此,茶叶生产中应停止应用水溶性农药。

3.2 探明污染源是解决农药残留问题的关键

只有探明污染物的污染源,才有可能根据污染源制定关键控制点,进行污染物的控制。以茶叶为例,水体、土壤、大气和其他介质都可能成为茶叶中农药残留的来源,但必有一个主要的污染源。不同的农药由于其不同的物理、化学特性,使得它们可以偏嗜在某一个界面上扩展、转移,最后构成茶叶中的农药残留(表 2)^[12]。

表 2 化合物的不同物理/化学特性与农药的污染源^[12]

Table 2 Various physical and chemical character of compounds and the contamination source of pesticides

化合物的物理、化学特性	通过界面转移实现的农药污染源	实例
高蒸汽压 (10^{-4} — 10^{-6} mmHg)	由气相转移到茶叶片	敌敌畏、二溴磷、马拉硫磷
低蒸汽压 (10^{-7} — 10^{-9} mmHg)	进入气相界面的可能性小。主要来源是农药的直接喷施	拟除虫菊酯类农药
水溶解度高、蒸汽压高	稻田用的农药被雨露淋洗到地下水,再通过地下水转移到茶树上。此外,高的蒸汽压使得农药可通过挥发到大气中,再沉降到茶树上	甲胺磷、马拉硫磷
水溶解度高、蒸汽压低	可通过水系进行转移,但不可能通过气态转移	咪蚜胺
蒸汽压高、光敏性强	可能通过挥发并沉降而实现农药的转移,但直接喷施农药由于光敏性强而不能可能构成残留	辛硫磷、甲胺磷
蒸汽压低、稳定性强	不可能通过挥发而进入气态中,但可以滞留在植物表面,因此直接施药而构成残留的可能很大	拟除虫菊酯类农药

例如,六六六、DDT 等非水溶性或低水溶性的持久性污染物,由于其疏水特性,通过水体作为主要传带载体的有效性不大。即使以饱和的六六六水溶液(丙体六六六在水中的溶解度为 10mg/L)喷施茶树,也只能造成茶树嫩梢上 0.05mg/kg 左右的低残留水平。滴滴涕由于水溶解度更低(0.2 μ g/L),通过水体传带的可能性更小。研究表明,六六六、DDT 在茶园生态系中主要是通过吸附在尘埃上而依靠空气漂移进行转移^[13]。一些在光下易于降解而水溶性又较强的污染物,如一些有机磷农药(如辛硫磷),通过吸附在空气中的尘埃上而远距离传带的可能性不大,而由水体进行短距离传带的成功率较大。一些水溶性的农药会从植物上流入地下水或小河和水塘中,成为污染源,但这种水溶性的农药往往是非持久性的,它们的半衰期会很短。茶树上微量甲胺磷残留就是由水源中的污染源造成的。当然,水源中的污染物根据蒸汽压的高低会不同程度地挥发到气相中进一步进行循环和污染^[12]。又如,茶叶中八氯二丙醚污染源是由于室内蚊香中含有八氯二丙醚在点燃时释放的烟雾,而茶叶对这种烟雾的吸附是构成残留的主要原因^[14]。至于茶叶中存在八氯二丙醚的原因,是由于八氯二丙醚是蚊香中菊酯类农药的增效剂。掌握了农药污染的来源便有可能制定出关键控制点来进行农药残留的防控。

3.3 推行清洁化生产和无公害治理进行防控

2002 年 6 月,中国颁布《清洁化生产法》,标志着中国工农业生产步入一个新阶段。

自 2002 年末提出茶叶清洁化生产理念以来,经过 9 年的探索及实践,中国在茶叶清洁化生产上有了很大进步,内容上有很大的丰富。在种植业中贯彻清洁化生产是减少茶叶中农药残留的根本性措施^[15]。

推行“良好农业实践”(GAP)是实现清洁化生产的具体行为,它包括合理选用农药、禁用高毒、高残留、高水溶解度的农药、推行规定的剂量和浓度、施药后根据与农药残留最大残留限量标准(MRL)相适应的安全间隔期进行采收。

此外,为了尽量减少农药用量,应该推行有害生物的综合治理,协调应用农业防治、生物防治、物理防治、化学生态防治和化学防治。

参考文献 (References)

[1] Carson R L. Silent spring[M]. Arts & Licensing International, Inc., 1962.

- [2] FAO/WHO. 1963–2010, Pesticide residue in food[R]. Rome, 1964.
- [3] Wexler P. Encyclopedia of toxicology[M]. 2 ed. Elsevier Ltd., 2005: 6–8.
- [4] Appendix II. Glossary of Terms, FAO. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed[M]. 2 ed. Rome, 2009: 130–131,147.
- [5] Romberg L, Seeley M. Environmental hormone disruptors[M]// Encyclopedia of toxicology. 2 ed. 2005: 207–210.
- [6] Richardson R J. Organophosphate poisoning, delayed neurotoxicity[M]// Encyclopedia of toxicology. 2 ed. 2005: 290–294.
- [7] 钱传范. 农药残留中的有毒杂质与代谢物: 农药残留研究进展, 第 1 卷[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 85–95.
- Qian Zhuanfan. Progress in pesticide residue research Vol.1 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 85–95.
- [8] Appendix II. Glossary of Terms, FAO. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed[M]. 2 ed. Rome, 2009: 148.
- [9] Caldas E D, Boon P E, Tressou J. Probabilistic assessment of the cumulative acute exposure to organophosphorus and carbamate insecticides in the Brazilian diet[J]. *Toxicology*, 2006, 222: 132–142.
- [10] Kallenborn R, Huhnerfuss H. Chiral environmental pollutants, trace analysis and ecotoxicology[D]. Springer, 2001.
- [11] 陈宗懋. 我国茶产业质量安全和环境安全问题研究[J]. 农产品质量与安全, 2011(3): 5–7.
- Chen Zongmao. *Quality & Safety of Agro-products*, 2011(3): 5–7.
- [12] 陈宗懋, 阮建云, 蔡典雄, 等. 茶树生态系中的立体污染链与阻隔[J]. 中国农业科学, 2007, 40(5): 948–958.
- Chen Zongmao, Ruan Jianyun, Cai Dianxiong, et al. *Scientia Agriculture Sinica*, 2007, 40(5): 948–958.
- [13] 陈宗懋, 韩华琼, 万海滨, 等. 茶叶中六六六、DDT 污染源的研究[J]. 环境科学学报, 1986(6): 278–285.
- Chen Zongmao, Han Huaqiong, Wan Haibin, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1986(6): 278–285.
- [14] 汤富彬, 陈宗懋, 刘光明, 等. 茶叶中八氯二丙醚(S-421)的检测及污染源研究[J]. 农药学报, 2007, 9(2): 153–158.
- Tang Fubin, Chen Zongmao, Liu Guangming, et al. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2007, 9(2): 153–158.
- [15] 孙晓玲, 陈宗懋. 基于化学生态学构建茶园害虫无公害防治技术体系[J]. 茶叶科学, 2009, 29(1): 136–143.
- Sun Xiaoling, Chen Zongmao. *Journal of Tea Science*, 2009, 29(1): 136–143.

(责任编辑 陈广仁)



《科技导报》“书评”栏目征稿

“书评”栏目发表图书评论文章,被评论的图书以高级科普、学术专著及科学文化图书为主,兼顾科学精神、科学方法、科技哲学、科学人文、科学家传记、经典科学著作、科学通俗读物、科学道德等内容。欢迎投稿,择优刊登。每篇书评以 2100 字左右为宜,需配书影,并含书名、作者、出版单位、出版年份、定价等信息。栏目责任编辑:陈广仁,投稿邮箱:chenguangren@cast.org.cn。