

食品中农药最大残留限量的制定准则(综述)

张莹 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)

为防治病、虫、草、鼠害,保证农业丰收,使用化学农药是必须的。据统计,由于使用化学农药,全世界每年可挽回价值 1000 多亿美元的农产品损失,我国每年可挽回约 3219 万吨粮食的损失,相当于 1.6 亿人口的口粮。但广泛大量使用农药也会对食品和环境造成污染。人体遭受农药的危害 80%~90% 是通过进食被农药污染的食品造成的。食用作物中农药的残留是一般消费大众所普遍关心的问题,为确保食用作物上的农药残留在安全范围之内,应当积极制定标准加以限制。我国已经对 119 种常用农药制定了在不同作物及食品中的残留限量标准。本文将论述农药最大残留限量的含义、制定准则、制定方法及在我国的研究现状。

1 农药最大残留限量,简称 MRL(Maximum Residue Limit)

农药残留 施用农药后,会有一部分农药残留在作物上,同时由于作物代谢、环境降解等因素,会生成农药的反应产物,所以农药残留是指使用农药后,在动植物体内、食品、土壤和环境中的农药及其有毒的代谢物、降解转化产物和杂质的量。应当根据代谢研究和代谢物的毒性决定哪些代谢物在残留研究中是必须注意的。

农药最大残留限量 为了保证合理使用农药,控制污染,保障公众身体健康,需制定允许农药残留于作物及食品上的最大限量,通常称为 MRL,以 mg/kg 表示,即每 kg 食品中含有农药残留的量(mg)。MRL 是指在良好的农田作业过程中,按照《农药合理使用准则》,以最大使用浓度,最多使用次数,检出残留量的范围的上限。利用 MRL,可以检验农民是否严格遵守合理使用农药的规定。如未遵守,残留量超出 MRL,该作物即为不合格,不准出售或出口。但残留量超出 MRL 并不一定会对健康造成危害,因为 MRL 不仅仅是一种保证健康的安全水平。由此可知,制定

MRL 需具备三方面重要的资料:1. 农药毒性的评估,人每日可接受摄取农药的量(ADI)。2. 采用平均每日食品消费量(居民膳食结构)预测农药残留摄入量。3. 田间实际残留量。

食品中农药的污染成为国际上日益关注的问题,各国均将农药残留标准的制定列为重要的工作。由于农产品进口国对农药残留要求严格,出口国要求较松,加之各国人民膳食结构不同,因此各国制定的残留限量值往往不同。为了减少国际贸易间的纠纷,做到互相兼容,FAO/WHO 食品法典委员会(CAC)下设两个专门负责制定和协调农残法规和食品中农药最大残留限量的组织:农药残留专家联席会议(JMPR: Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)和农药残留法典委员会(CCPR: Codex Committee on Pesticide Residues)。JMPR 负责农药安全性毒理学评价,制修订农药的每日容许摄入量 ADI,仅从学术上评价各国政府、农药企业、公司提交的农药残留试验数据、市场监测数据,提出 MRL 推荐值。CCPR 负责提交进行农药残留和毒理学评价的农药评议优先表,审议 JMPR 提交的农药最大残留限量草案,制定食品(和饲料)中农药最大残留限量法典。JMPR 和 CCPR 至今已评价 183 种农药,提出 183 种农药的限量标准(含 ADI、残留存在形式与计量方法)。^[1]183 种农药中,在我国使用的有 76 种。

2 MRL 的制定准则

2.1 制定 MRL 的农药排序优先原则

卫生部食品卫生监督检验所做为全国农药残留标准协作组组长单位,通过走访化工部、商业部农资公司和农业部,向全国 15 个省食检所发函,调查了我国农药生产、使用情况。我国农药(以有效成分计)年产量 25 万吨左右,国产品种 170 种左右,加上进口农药,可能 250 种农药。生产、使用量均占世界第二位。制定限量标准优先选择毒性大、产量高、使用面广、基

础资料全的农药。现已制定 MRL 的农药分类表如表 1。

2.2 制定 MRL 的选择食品种类的原则

世界各国制定农药的残留限量依食品分类的不同大致分为两种类型。如 CAC 国际标准、日本、加拿大、英国等国,将食品细分为一个个具体的品种,制定农药在每一种食品中的残留限量, MRL 数值很多。CAC 至今已制定 2439 个 MRL 指标。另一类型如中国大陆、中国的台湾省、德国、俄罗斯、欧共体,将食品大致分为几个类别,制定农药在各类食品中的残留限量。

表 1 各类农药限量标准制定情况

品种划分	数量	结构划分	数量
杀虫/杀螨剂	77	有机氯	8
杀菌剂	19	有机磷	31
除草剂	21	拟除虫菊酯	10
生长调节剂	2	氨基甲酸酯类	10
		其他	60

我国将食品大致分为粮食、水果、蔬菜、食用油、肉制品、奶制品等几类,根据农药在农作物上的作用机理及在不同作物上的残留状况的区别,自 1993 年起,又将食品种类下设几个类别:将粮食分为原粮、成品粮,蔬菜分为果菜、叶菜、块茎菜,水果分为梨果、柑桔、小粒水果、香蕉,食用油分为棉籽油、菜籽油、花生油等。使 MRL 指标更科学,更具有针对性。这种分类方法与 CAC 对食品的归类及我国对田间残留试验作物的分类相吻合。

一种农药,制定其在哪些食品中的限量取决于农药的登记作物。我国自 1982 年实施农药登记制度,农药登记制度是农药管理的根本保证,凡农药登记允许使用的作物,我国即制定农药在这一作物(有时扩延至相应的食品种类)上的残留限量。例如单甲脒登记允许在苹果、柑桔上使用,我国就制定单甲脒在梨果类水果及柑桔中的残留限量。其他食品中未制定 MRL,不是无须控制,而是按照农药登记及农药合理使用准则,单甲脒不得用于苹果、柑桔以外的作物。对于高毒农药,为避免产生错误的理解,有时在标准中特别制定了这种农药在不得使用的作物上的限量(不得检出)。

3 MRL 的制定方法

制定 MRL 是以毒理学评价、居民膳食结构和田间残留试验数据为依据的。

3.1 农药毒性的评估—每日可接受摄入量

评估一种农药安全与否,需进行大量毒理学试验。我国于 1991 年颁布了《农药安全性毒理学评价程序》,法规规定了对农药登记必须进行的毒理学评价项目。正式登记的农药品种需要进行四个阶段的毒理学试验:急性毒性试验,蓄积毒性和致突变试验,亚慢性毒性和代谢试验,慢性毒性(包括致癌)试验;临时登记或用于药效试验的农药,先进行一、二阶段试验,补充登记做第一阶段试验。^[2]

由急性毒性试验可以将农药的毒性分为剧毒(经口 $LD_{50} < 5\text{mg/kg}$)、高毒(经口 $LD_{50} 5 \sim 50\text{mg/kg}$)、中等毒(经口 $LD_{50} 50 \sim 500\text{mg/kg}$)、低毒(经口 $LD_{50} > 500\text{mg/kg}$)。

由慢性毒性试验得出供试动物的无毒害药物剂量,确定农药的最大无作用剂量 NOEL(no - observed - effect level),以做为制定日容许摄入量的基准。动物慢性试验中饲料的农药剂量浓度(mg/kg)换算为供试动物每日每 kg 体重的取食量,换算系数见表 2。^[3]

上述无作用剂量是对动物而言,而评估对人类健康的影响,必须把此数值转化为人类每日可接受摄入的量—日容许摄入量 ADI(acceptable daily intake),这需要除以安全系数。安全系数依据人类与供试动物对药物敏感度的差异,通常取 100,若农药有致畸、致癌、致突变作用,安全系数有时取数百至 1000 倍。

$ADI(\text{mg/kg} \cdot \text{BW} \cdot \text{d}) = \text{最大无作用剂量}(\text{mg/kg}) / \text{安全系数}$,是指人类每日摄入某物质直至终生,而不产生可检测到的对健康产生危害的量,以每 kg 体重可摄入物质的量(mg)数表示。

ADI 值是制定 MRL 的最重要的依据。JMPR 至今已评价 183 种农药,提出 ADI 值。常常需要对一种农药进行多次评价,每年评价都汇集为毒理学报告出版,有详尽的毒理学试验资料,ADI 有时会因不断认识、多次评价而修改。世界各国一般均采用 JMPR 评价的 ADI 值。对于 JMPR 已评价的农药,我国也同世界其他国家一样,接受 ADI 值,有时为验证农药的纯度、质量,需做第一、二阶段毒理学试验(如溴氰菊酯)。对于国际上未评价过的农药,我国要做完整的毒理学试验,以确定 ADI 值(如杀虫双、灭幼脲)。

表 2 饲料中农药剂量浓度(mg/kg)与动物进食量(mg/kg. BW·d)的大致关系

实验动物	体重 kg	每日进食饲料量 g(干重)	换算系数	
			mg/kg→mg/kg. BW·d	mg/kg. BW·d→mg/kg
小鼠	0.02	3	0.0150	7
鸡	0.40	50	0.125	8
大鼠(幼鼠)	0.10	10	0.100	10
大鼠(成鼠)	0.40	20	0.050	20
豚鼠	0.75	30	0.040	25
兔	2.0	60	0.030	33
狗	10.0	250	0.025	40

3.2 居民膳食结构—农药残留摄入量评估

了解了每日容许摄入量,那么人类进食含该种残留农药的食物,允许食物上残留的最大值可达到多少,才不至于超过容许摄入量呢?即理论 MRL 的计算。为解决这一问题,必须了解居民的每日膳食结构:每日各类食物各进食多少?膳食摄入因地域、人群(男女老幼、轻重体力劳动)各有不同。我国关于膳食结构有过几次大的调查统计,如 1982 年全国营养调查,1988 年中国中长期食物发展战略研究。《农药安全性毒理学评价程序》采用的我国居民每月食品结构为:^[2]谷物 12.5kg,薯类 3kg,干豆 1.25kg,食油 0.75kg,糖类 0.5kg,肉禽类 2kg,鱼类 0.75kg,蛋 1.0kg,奶 0.75kg,蔬菜 10.0kg,水果 1.5kg,总计 34kg,每人每日总摄入量则为 1.13kg。各种食品所占比例为:谷物 0.37(36.76%),薯类 0.09(8.82%),干豆 0.04(3.68%),食油 0.02(2.21%),糖类 0.01(1.47%),肉禽类 0.06(5.88%),鱼 0.02(2.21%),蛋 0.03(2.94%),奶 0.02(2.21%),蔬菜 0.29(29.41%),水果 0.04(4.41%)。

如果摄入农药全部来源于农药登记允许使用的作物,理论 MRL 的计算为:

$$\text{理论 MRL} = \frac{\text{ADI} \times 60}{1.2 \times \text{某种食品所占比例}}$$

式中:60—人体标准体重,kg

1.2—每人每日食品摄入总量

例如三氟氯氰菊酯 ADI: 0.02 mg/kg(JMPR 1984 年确定),在我国农药登记允许使用的作物品种为棉花、柑桔、苹果、梨、果菜、叶菜,^[4]计算三氟氯氰菊酯在水果、蔬菜和棉籽油中的理论 MRL:

$$\begin{aligned} \text{理论 MRL} &= \frac{0.02 \times 60}{1.2 \times (0.29 + 0.04 + 0.02)} \\ &= 2.86 \text{mg/kg} \end{aligned}$$

显然理论 MRL 是不现实的,因为人类接受的污染不是全部来源于食品;人类承受的不仅仅是一种农药污染物;将理论 MRL 制定为 MRL,肯定会对人类造成危害。所以 MRL 的制定还要看施药后作物的实际残留水平。但是理论 MRL 意义很大,如果一种农药使用后,实际残留数据小于理论 MRL,说明对人体是安全的。如果实际残留数据大于理论 MRL,这种农药应当淘汰,杀虫脒(ADI: 0.001mg/kg. BW)就属于这种情况。

3.3 作物上农药实际残留水平—田间残留试验数据

为获得作物上农药的实际残留水平,需要进行田间农药残留试验。它是根据某种供试农药防治作物病虫害草害的使用情况,按残留试验需求设计的试验。以不同施药量、施药次数、最后一次施药距采摘的时间(安全间隔期),分别测试作物的残留水平,评价不同施药因素对农药残留量的影响。制定的最大残留限量值应是满足防治病虫害需要的田间残留试验的最大值,且低于理论 MRL 值。这需要由毒理学家和农药残留专家根据慢性毒理与田间试验数据进行综合评议。MRL 数字选择的间距自 1982 年国际上规定为 0.1、0.2、0.5、1、2、5,因为残留量数据受田间试验、取样及分析方法等方面的影响,小数点第二位数字已无意义。

4 我国农药残留限量标准的研制情况

近年我国政府对农药污染问题相当重视,1991 年国务院办公厅发布关于加强农药、兽药管理的文件,其中明确指出“卫生部负责制定食品中农药残留限量标准,要在‘八五’末期全面完成主要农药品种的残留限量标准的制定工作”。从此该项工作有了长足进步。至今已制定完成 119 种农药的残留限量标准,

几乎覆盖我国常用农药品种,农药产量覆盖 86%。

我们研究借鉴国外及国际组织制定农药残留限量标准的方法,建立了我国制定农残限量标准的基本方法,依据对各种农药占有资料的不同,确立了不同的制标技术路线:

(1) 对于 JMPR 评价的我国使用的农药,接受其 ADI 值,结合我国居民膳食结构,我国自己进行的田间残留试验数据,参照采用国际标准,制定既符合我国国情又与国际标准接轨的国家标准。

(2) 对于具有完整农药登记资料的农药,与农业部门合作制定限量标准。

(3) 对于缺乏完整资料,但产量高、使用广的农药,补做毒理试验,建立检验方法,普查残留水平,再制定限量标准。

事实证明这一技术路线科学合理,切实可行,为多快好省地制定标准提供保证。

大批农药残留标准的颁发、实施,对加强农药管理,控制农药污染,保护生态环境,保障人民身体健康,促进农副产品出口贸易和加强国际学术交流都具有重要意义,也提高了我国的国际地位。

(本文限于篇幅关系,难以具体介绍我国农药残留限量标准的具体指标及编制资料,卫生部食品卫生监督检验所备有这方面的完整资料。)

5 参考文献

- 1 FAO/WHO•Codex Alimentarius Volume 2 - 1994 Pesticide Residues in Food. Rome: FAO and WHO, 1994.7
- 2 中华人民共和国卫生部、农业部. 农药安全性毒理学评价程序. 1991:1
- 3 FAO/WHO, Safety evaluation principle on food additives. Environmental Health Criteria 70
- 4 农业部农药检定所•农药登记公告•1994:8

河鲀鱼含毒状况研究进展(综述)

张旭东 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)

河鲀鱼广泛分布于温带、亚热带及热带海域。关于河鲀鱼的毒性和河鲀中毒在世界各国的古书上都有记载,特别是食用情况普遍的中国、日本和韩国。本文就河鲀鱼的毒性物质,含毒状况及河鲀毒素的产生、毒化等方面的研究作一综述。

1 河 鱼的毒性物质

人们早就认识到河鲀鱼含有剧毒,日本的 Tahara 从河鲀鱼卵中提取了纯度为 0.2% 的粗毒,并命名为“河鲀毒素”(Tetrodotoxin, TTX),由此开创了河鲀毒素的化学研究。1950 年 Yokoo 从红鳍东方鲀的肝脏和卵巢中得到 TTX 的结晶单体。1964 年,TTX 的化学结构由 X 线衍射得以确定。TTX 是一种生物碱,分子式为 $C_{11}H_7O_8N_3$, 分子量为 319, 对小鼠的最小致死量为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 。^[1,2] 然而,TTX 并不是河鲀鱼中的唯一毒性物质,Kodama^[3] 用酸化乙醇提取豹纹东方鲀的肝组织,通过色谱柱纯化,分离到了蛤蚌毒素(STX)和另一种未明毒性物质,Nakanura^[4] 从小纹河鲀、虫纹东方鲀的肝组织、卵巢和消化道内检测出 STX;Shiomi^[5] 发现月腹刺鲀和星点东方鲀的皮和肝

组织的毒素中,TTX 的含量占 90% 以上,其它毒素为 TTX 的类似物,在豹纹东方鲀和小纹东方鲀中还发现了 4-epiTTX 和脱水 TTX,在菊黄东方鲀中发现含有未明的 TTX 类似物 Toxin D。^[6] 可见,河鲀鱼中除主要含有的 TTX 外,还有 STX 等其它毒素。

2 天然河 鱼的毒性

40 年代前期,谷严^[7] 调查了日本北九州近海产 19 种河鲀的毒性情况(见表 1)。

调查结果显示 器官组织中以卵巢和肝脏的毒性最强,精巢和肌肉无毒或弱毒,不同的河鲀种系间毒力有很大的差异,河鲀鱼的毒性的特征是季节之间毒性差异很大,一般在产卵期(12 月~次年 6 月)间毒性最强,个体间毒力差异显著。

2.1 东方 属河 鱼的毒性

东方鲀属鱼类在鲀毒鱼类中具有代表性,该属鱼类的食用情况在各国都很普遍,故对它们毒性的研究开展得最为深入,研究者们对它们进行了广泛的调查,结果列于表 2。

从表 2 可以看出河鲀鱼带毒的一般规律,但也有