

新型广谱果蔬农药残留降解酶制剂项目简介

一、我国果蔬等农产品农药残留问题非常严重

化学农药作为现代农业必不可少的生产资料，为保护农业生产、保障我国乃至世界粮食安全发挥了重要作用。但因我国人多地少、农田复种指数高，化学农药大量使用，目前，我国每年使用的化学农药量超过 130 多万吨，平均每亩施用 931.3g，比发达国家高出一倍，且由于施药技术落后等原因，农药利用率仅 20%-30%左右，70%-80%的农药进入环境或农产品中，导致我国土壤、水体和农产品中农药残留污染严重。

一方面，我国果蔬农产品中农残检出率和超标率非常高，2017-2020 年农药残留平均检出率高达 30-60%，超标率也达到 1.5-6.5%。其中，农残检出率和超标率较高的农产品有苹果、草莓、香蕉、茄子、番茄、黄瓜、葡萄、青菜、韭菜、菠菜、豇豆和茶叶等。另一方面，我国农产品中往往含有多种不同的农药残留，呈现复合污染的特征。农产品中比较普遍的农药残留主要有有机磷类杀虫剂（水胺硫磷、毒死蜱、甲胺磷、甲基对硫磷等）、菊酯类杀虫剂（氯氟氰菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、溴氰菊酯等）和酰胺类农药（乐果、氧乐果、敌稗、氟铃脲、氯苯胺灵和多菌灵等）。国际绿色和平组织的抽检结果表明，我国有农药残留的农产品样品中，66%残留着至少 5 种以上不同的农药，著名的沃尔玛超市（北京宣武门店）一颗草莓身上竟含有 13 种农药残留。虽然也许检出的多种农药残留单种没有超标，但多种农药残留的毒性往往具有叠加效应，从而使长期食用含多种农残的农产品的消费者慢性中毒。

我国每年农药中毒事故达 10 万人次，死亡 1 万多人。随着人们生活质量的不断提高，对农产品质量安全意识不断增强，对农药残留的关注度在提高，在百度用关键词“农药残留”搜索，能找到约 1 亿个结果，搜狐网调查显示，有 92%的网友担心蔬果农药残留问题。由此可见，农产品农药残留已成为一个重要的广受关注的社会问题，农产品质量安全得不到保证，威胁人民身体健康，影响了我国农产品的国际竞争力，严重制约了我国农业的可持续发展。

二、现有农药降解酶的不足之处

大部分农药都是脂溶性的，不溶或难溶于水，沾在果蔬农产品表面很难用水洗脱下来。目前，已有的清除果蔬农产品上农药残留的方法和技术有以下几种：水洗、削皮、果蔬清洗剂和农药降解酶，这些方法均存在明显的不足之处（见表1）。其中，用水冲洗清除速度慢、效果差，仅能去除30%左右的农残；削皮虽然能去除大部分农药，但也浪费了果蔬表皮丰富的营养元素，而且很多果蔬如叶菜无法削皮；果蔬清洗剂是化学品，有一定的毒性，带来二次污染，危害健康。而**农药降解酶**是一种利用生物工程技术制备的新型酶制剂，本身没有毒性，可在常温下快速将农药残留分解为可溶于水的无毒小分子物质，对农产品本身无毒无害无损伤，是理想的消除果蔬农药残留技术。

表1 消除农药残留的几种技术和方法比较

方法	原理和效果	不足之处
反复水洗	最为传统的方法，能清除农产品表面的泥沙污垢，农药残留去除效果不佳	脂溶性农药残留仅能去除30%左右，水洗时间过长会增加硝酸盐含量、破坏营养成分，消耗大量水资源
削皮	农药主要残留在农产品表皮，能去除大部分农药残留和泥沙污垢	浪费表皮中微量元素和营养成分，很多农产品如叶菜无法削皮
果蔬清洗剂	靠表面活性剂的乳化作用使农药从农产品表面进入水里，农药去除不彻底	含有化学洗涤剂成分，有二次污染问题，对身体健康有较大危害
农药降解酶	生物酶在常温条件下特异性地将不溶性的农药分解为可溶于水的小分子无毒物质，绿色环保、无二次污染	市场已有产品只含有机磷水解酶，只能降解有机磷类农药，对其它常用有毒农药残留无法消除。

国内最早研发农药降解酶的是中国农科院生物技术研究所伍宁丰研究员，她从假产碱假单胞菌中克隆到的有机磷水解酶基因 *ophc2*，并已在中试水平上确立了利用酵母表达系统表达 *ophc2* 生产有机磷降解酶的发酵工艺，该项技术已转让给北京佳农新贸易发展有限公司，开发的产品商品名为“比亚蔬菜瓜果农药降解酶”，是第一个成功研发并进入市场的农药降解酶。目前，国内有6个品牌的农药降解酶在销售，均为有机磷水解酶。

上述农药降解酶最大的缺点在于仅含一种农药降解酶（即有机磷水解酶），对我国农产品中常见的其它果蔬残留严重的农药如菊酯类、酰胺类等农药无法降解。此外有机磷水解酶 *OPHC2* 对靶标农药的降解效率较低，因此对果蔬农药

残留去除并不彻底。因此,针对果蔬农产品中往往含有多种农药残留污染的状况,迫切需要研发能快速降解多种农药残留的新型广谱农药降解酶制剂。

三、本产品特色

和市场已有农药降解酶产品相比,本产品含有4种农药降解酶,降解谱显著扩大,能更彻底地消除果蔬农产品中的农药残留。对于保证农产品品质安全和人民身体健康、提高农产品品质和市场竞争力及促进农业可持续发展具有非常重要的意义。

多年来,我们团队致力于农产品质量安全管控技术创新,在农药降解技术的研发和应用方面具有扎实的基础,取得了许多成果,已筛选出性能优良的农药降解菌株1500余株,能高效降解目前常用的各种有机磷、有机氯、菊酯类、酰胺类和氨基甲酸酯类等农药。于2000年克隆到一个新的有机磷水解酶基因 mpd ,并在此后十多年连续克隆到40多个新的农药降解酶基因,占国际已报道农药降解酶基因60%以上,获得国家发明专利35个、国家PTC专利6个。这些具有自主知识产权的农药降解基因资源为研制能降解多种农药的广谱高效农药降解酶奠定了基础。

本产品所用的4种农药降解酶及其编码基因均为项目团队自主获得,具有完全知识产权。

1.有机磷农药水解酶基因 mpd , Mpd 能广谱降解11种有机磷农药:毒死蜱、对硫磷、甲基对硫磷、水胺硫磷、杀螟硫磷、丙溴磷、久效磷、敌敌畏、三唑磷、甲胺磷、辛硫磷、马拉硫磷和倍硫磷,且对主要有机磷农药降解效率显著高于已上市的有机磷水解酶 $OPHC2$ (如比亚蔬菜瓜果农药降解酶)(表2)。

2.拟除虫菊酯类杀虫剂水解酶基因 $pytH$, $PytH$ 能广谱高效降解8种菊酯类杀虫剂:氯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、联苯菊酯、三氟氯氰菊酯。

3.降解乐果、氯苯胺灵和敌稗的酰胺酶基因 $dimtH$ 及其编码的蛋白质及其应用, $DimtH$ 能广谱降解7种酰胺类农药:氟铃脲、除虫脲、苯胺灵、氯苯胺灵、乐果、氧乐果、敌稗。

4.多菌灵降解酶 $CbmA$ 及其编码基因和应用, $CbmA$ 能高效降解多菌灵。

表 2 Mpd 和 OPHC2 对不同有机磷农药比酶活比较 (单位: $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$)

农药种类 [Ⓔ]	Mpd (本项目产品所用有机磷水解酶) [Ⓔ]	OPHC2 [*] [Ⓔ]	酶活提高倍数 (Mpd/OPHC2) [Ⓔ]
毒死蜱 [Ⓔ]	48.7 [Ⓔ]	不能降解 [Ⓔ]	- [Ⓔ]
对硫磷 [Ⓔ]	59.2 [Ⓔ]	9.4 [Ⓔ]	6.3 [Ⓔ]
甲基对硫磷 [Ⓔ]	71.3 [Ⓔ]	12.2 [Ⓔ]	5.8 [Ⓔ]
水胺硫磷 [Ⓔ]	21.5 [Ⓔ]	4.7 [Ⓔ]	4.6 [Ⓔ]
杀螟硫磷 [Ⓔ]	63.5 [Ⓔ]	14.1 [Ⓔ]	4.5 [Ⓔ]
丙溴磷 [Ⓔ]	13.5 [Ⓔ]	7.2 [Ⓔ]	1.9 [Ⓔ]
久效磷 [Ⓔ]	23.7 [Ⓔ]	10.1 [Ⓔ]	2.4 [Ⓔ]
敌敌畏 [Ⓔ]	24.4 [Ⓔ]	9.1 [Ⓔ]	2.7 [Ⓔ]
三唑磷 [Ⓔ]	18.5 [Ⓔ]	不能降解 [Ⓔ]	- [Ⓔ]
甲胺磷 [Ⓔ]	14.6 [Ⓔ]	3.1 [Ⓔ]	4.7 [Ⓔ]
辛硫磷 [Ⓔ]	21.3 [Ⓔ]	6.7 [Ⓔ]	3.2 [Ⓔ]
马拉硫磷 [Ⓔ]	5.6 [Ⓔ]	3.5 [Ⓔ]	1.6 [Ⓔ]
倍硫磷 [Ⓔ]	25.2 [Ⓔ]	5.4 [Ⓔ]	4.7 [Ⓔ]
乐果 [Ⓜ] [Ⓔ]	不能降解 [Ⓔ]	5.1 [Ⓔ]	- [Ⓔ]
氧化乐果 [Ⓜ] [Ⓔ]	不能降解 [Ⓔ]	4.2 [Ⓔ]	- [Ⓔ]

*本试验所用有机磷水解酶 OPHC2 为本实验室从一株有机磷降解菌 *Stenotrophomonas* sp. SMS-1 (Biodegradation, 2010, 21:785-792) 中克隆到, 和已上市产品中的有机磷水解酶 OPHC2 的核酸序列同源率为 98%, 氨基酸序列完全相同。[Ⓔ]

[Ⓜ]Mpd 不能降解乐果和氧化乐果, 但本产品中酰胺酶 DimtH 能高效降解乐果和氧化乐果。[Ⓔ]

四、本产品竞争优势

目前, 我国农产品中常见的有毒农药残留主要为有机磷、菊酯类、氨基甲酸酯类和酰胺类, 随着国家农产品安全生产管理越来越严格, 高毒的有机磷类农药将禁用和淘汰, 逐步由毒性相对较低的其它种类农药如菊酯和酰胺类农药替代, 相应地, 农产品中残留农药将主要是菊酯和酰胺类农药。

市场已有产品 (如比亚蔬菜瓜果农药降解酶) 只含有有机磷水解酶, 不能降解其它种类的农药残留。本产品的显著特点是含有 4 种高效广谱的有机磷水解酶、菊酯水解酶、多菌灵水解酶和酰胺水解酶, 除能降解有机磷类农药外, 还能降解菊酯和酰胺类农药, 因而优势明显, 代表了农药降解酶技术发展的方向。本产品所用的酶和基因均为研发单位的独有技术, 受到专利保护, 技术上可达到领先水平, 具有非常强的竞争优势。

五、产业化前景

随着我国国民经济发展和人民生活水平的提高，生态环境和农产品污染也日益严重，已经引起了社会和党委政府的高度重视。特别是习近平总书记提出“绿水青山就是金山银山”的发展理念以来，党和政府更加重视生态文明建设，这无疑为本产品带来了广阔而久远的市场。本产品的目标市场主要定位在高端消费者，主要目标客户为富裕家庭和绿色安全食品生产商。

1.家庭蔬菜瓜果农药残留清洗

农药残留降解酶制剂可以作为商品进入千家万户，也可以作为洗涤用品添加剂，快速消除蔬菜、水果等农产品表面的各种农药残留。目前，全国年蔬菜产量达到 7.5 亿吨、水果产量达 2.8 亿吨，以每 10 公斤蔬菜水果需要 1g 酶制剂计算，全国每年需要 8 万吨酶制剂来进行农药残留清洗，即使只有十分之一的果蔬使用降解酶，其市场容量也达到 8000 吨。

农药降解酶的主要潜在消费者为收入更高、更关注自身健康、环境质量和农产品安全的富裕家庭，据西南财经大学中国家庭金融调查与研究中发布的《中国家庭金融调查报告》，目前中国年收入 25 万以上的家庭占 25%，总数达到 6700 万户，这些家庭将是农药降解酶的最大潜在用户，如果其中 1/100 的家庭即 60 多万户家庭每年购买 1 公斤农药降解酶，市场年需求将达到 6000 吨。

2.绿色农产品深加工过程的农药残留降解

高附加值的珍稀农产品、特色农产品、绿色农产品、有机农产品和出口农产品等生产发展迅速。目前我国农产品出口额已经达到 400 亿美元的规模，但近年来，中国农产品出口因农药超标而被退回的事件每年都有五、六百起，造成的经济损失超过 70 亿元。目前，我国绿色食品企业总数达到 7000 多家，绿色食品年销售额 4000 多亿元，且年均增长 30% 以上。高附加值农产品市场售价高，但对品质要求也高，在加工过程中使用农药残留降解酶制剂可保证农产品农药残留指标达标，因此，高附加值农产品深加工是农药残留降解酶制剂的重要潜在市场。

3.受到农药残留污染的农田土壤修复市场

据统计，全国受农药污染的农田土壤约 2.4 亿亩(1600 万公顷)，随着我国经济实力的提升和人民生活水平的提高，受农药污染农田土壤的修复工作已经提上议事日程。预计我省在“十四五”期间发展绿色与有机食品 500 万亩以上，需要 5000 吨以上的农药降解制剂对农药污染土壤进行修复，如果放大到全国，对农药降解制剂的需求量可达到 4-5 万吨。