

营养与食品卫生学
(第二版)

刘志诚 于守洋 主编

人民卫生出版社出版
(北京市崇文区天坛西里10号)

北京密云卫新综合印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 21 $\frac{3}{4}$ 印张 5插页 504千字

1981年7月第1版 1987年6月第2版第7次印刷

印数：70,401—90,500

ISBN 7-117-00159-3/R·160 定价：3.60元

统一书号：14048·3987

编写说明

本书是根据 1983 年 8 月卫生部召开的全国医药院校卫生专业教材编审会议的决定，由部聘编委组成的《营养与食品卫生学教材编审小组》编写的，供卫生专业用营养与食品卫生学教材。

遵照卫生部《关于高等医药院校教材的编审原则和注意事项》的要求精神和有关规定，本教材在编写中注意贯彻党和国家的各项要求和指导思想；着眼我国国情，理论联系实际；努力满足专业教材科学性、系统性、逻辑性和先进性的要求；在内容阐述上置重点于基础理论、基本知识和基本技能等。

从我国本学科专业教材建设的历史上看，本教材既是建国以来历届版本的继续，特别是吸取了前版教材(武汉医学院主编：《营养与食品卫生学》，人民卫生出版社，1981)中的许多优点和经验，但由于近几年本学科理论、内容和技术的更新与进展，由于我国食品卫生监督管理和公共营养社会实践成就的反馈，由于卫生专业课程调整影响学科内容的变动以及由于编写人员与分担内容的较大更换等原因，因而本教材从结构到内容，从资料到侧重点，都有了重要改革与发展，同前版教材的面貌已有重大改变，实质上是重新编写的一个新版本。与前版教材的重要不同之处，例如在本教材中关于营养学与食品卫生学是密切联系的两个学科的表述；关于两个学科各自的概念与研究对象、内容和方法的阐述，以及据此对教材内容所作的相应处理；对我国需要迫切而又相对薄弱的食品卫生监督管理和公共营养两部分，在本教材中努力使其集中并加强，期望引起本专业大学生——未来的组织管理和技术骨干们的重视、思考和钻研；本教材也在吸取学科最新成就、扩充学科领域、删繁就简、为教与学双方留有更多学术探讨余地，做了力所能及的最大努力。这些与其说是本教材不同于前版的更新与进展，毋宁说是一种探索，一种在教材建设上致力于改革，致力于提高教育质量的努力方向。切望能同广大教师、专业同行和同学们一道，沿着这个方向继续探索下去，将本学科及其教材的建设，推向一个又一个历史新水平。

本教材在编写过程中，特别是在代部草拟作为本教材的观点、内容和结构规范的教学大纲中，曾得到当时全国二十三个卫生系同行教师们热情赞助与支持，尤其是编委们所在教研室的教师们的具体帮助，使我们受到很大教益。我们谨向一切组织、支持、赞助本教材编写出版工作的领导、专业同行和编辑同志们致以深切谢意！恳切希望得到来自各方面的对本教材的批评指正意见。

《营养与食品卫生学》教材编审小组

目 录

绪论	1
第一篇 营养学	7
第一章 人体对热能和营养素的需要	7
第一节 蛋白质	7
一、蛋白质的生理意义	7
二、必需氨基酸	9
三、食物蛋白质营养价值的评价	11
四、膳食蛋白质的供给量及食物来源	15
第二节 脂类	16
一、脂类的分类和性质	16
二、脂类的消化与吸收	17
三、必需脂肪酸	18
四、膳食脂肪的来源	19
第三节 碳水化物	20
一、碳水化物的分类和生理意义	20
二、碳水化物的消化与吸收	22
三、机体糖的储存及其利用	23
四、碳水化物的食物来源	24
第四节 热能	24
一、影响人体热能需要的因素	24
二、人体热能需要的测定	27
三、热能的食物来源与供给量	28
第五节 无机盐与微量元素	29
一、钙	30
二、磷	32
三、铁	32
四、碘	35
五、镁	36
六、其它微量元素	36
第六节 维生素	41
一、维生素 A 及维生素 A 原	42
二、维生素 D 与维生素 D 原	45
三、维生素 E	47
四、维生素 B ₁	49
五、维生素 B ₂	51
六、尼克酸	53
七、维生素 B ₆	55
八、维生素 C	56

九、叶酸	59
十、维生素B ₁₂	60
第二章 特殊条件人群的营养与膳食	63
第一节 孕妇营养与膳食	63
一、孕妇营养对母婴健康的影响	63
二、孕妇营养特点	63
三、孕妇营养需要	64
四、孕妇合理膳食	68
第二节 乳母营养与膳食	68
一、乳母营养对乳汁质量的影响	69
二、乳母营养需要	69
三、乳母合理膳食	70
第三节 儿童青少年营养与膳食	71
一、儿童青少年的营养特点	71
二、三岁以下儿童的营养	71
三、学龄前儿童营养	72
四、学龄儿童的营养	73
五、青春发育期的营养	73
六、儿童青少年易患的营养缺乏病	73
第四节 老年人营养与膳食	74
一、老年人营养需要	74
二、防治几种老年常见病对营养的要求	76
三、老年人膳食	78
第五节 高温条件下人群的营养和膳食	79
一、高温环境对人体营养代谢的影响	79
二、改善高温作业人员营养的措施	80
第六节 低温条件下人群的营养和膳食	81
一、低温环境对人体营养代谢的影响	81
二、低温环境中的营养需要	82
第七节 接触有毒物质作业人员及矿工的营养和膳食	83
一、铅作业人员的营养和膳食	84
二、苯作业人员的营养和膳食	85
三、磷作业人员的营养和膳食	85
四、矿工的营养和膳食	86
第三章 各类食品的营养价值	87
第一节 谷类食品的营养价值	88
一、谷粒结构及营养素分布	88
二、谷类化学组成及营养价值	89
三、加工、烹调及贮存对谷类营养价值的影响	92
第二节 豆类、油料与坚果类的营养价值	94
一、化学组成与营养价值	94
二、大豆及其它油料蛋白质制品	94

肠道中被消化的蛋白质不仅是来自食物，参与这个过程的消化酶本身也是一种内源性蛋白质，肠粘膜上皮更新中废弃的组织蛋白也被消化。有人估计，如果一个成人每日食入 90 至 100g 蛋白质时，另有约 70g 内源性蛋白质也参与消化过程，其中除约有 10g 在粪便中损失外，每天实际上有 160g 的蛋白质被吸收。被分解的蛋白质所形成的各种氨基酸，在体内发生一系列的反应，其过程是复杂的，但概略地说，它是在下列三个主要方面为机体所利用：①这些游离氨基酸的一部分被合成为组织蛋白质，以补充分解了的同类蛋白质。这些蛋白质崩解后留存下的一部分氨基酸，还可进入氨基酸代谢池而再被利用；②氨基酸进入分解代谢过程，例如分解为甘氨酸或脂肪酸，其含氮部分成为尿素；③一部分游离氨基酸被合成为蛋白质以外的含氮化合物，例如嘌呤、肌酸等。蛋白质在代谢分解中可发出能量，故它和脂肪、碳水化合物一起，是生热营养素。

当膳食蛋白质来源适宜时，机体蛋白质代谢处于动态平衡。此关系以摄入氮和排出氮的关系即以氮平衡 (nitrogen balance) 来表示。用氮平衡的方法，也可以了解机体对特定蛋白质的消化吸收情况，了解蛋白质的总代谢状况，同时也可以了解机体对蛋白质的需要量。氮平衡的表达公式为：

$$B = I - (U + F + S)$$

(I = 摄食氮, U = 尿素氮, F = 粪氮, S = 从皮肤损失的氮, B = 氮平衡)

在特定时间内，若进入机体的氮和排出的氮相等，称为平衡或零平衡；当摄入氮量大于排出氮量时，称为正平衡；若相反时则为负平衡。在生长发育阶段的婴幼儿，其机体所吸收的蛋白质，相当一部分用于机体的生长发育，合成新组织的蛋白质，故处于氮的正平衡，因而在此阶段，足量的蛋白质有特别重要的意义。

影响氮平衡的因素很多，主要有以下几个方面：①如果从原来低氮膳食进入高氮膳食，或是相反，氮的排出量都不会发生立即的相应反应。例如在无氮膳食开始后，人体还排出一定的氮，几日之后才稳定在一个低水平的排出量，故氮平衡试验的时间不能太短，特别是膳食氮含量变动较大时更是这样。②热能的供给可影响蛋白质的利用。热能低于机体需要时，摄入的蛋白质将不可避免地用作热能来源而消耗，影响氮平衡的结果。③机体处于病态、应激状态、甚至精神过度紧张时，也可以增加氮的排泄。④氮平衡试验中，由于难以准确收集和计算人体从表皮脱落的细胞、排汗、各种分泌物、毛发和指甲等一切方面排出的氮，有时收集的粪尿量也会有出入，以致由此而引起误差。此外，⑤试验膳食中氮过高过低也影响相对的吸收利用率，故试验膳食必须适宜。

机体在完全不摄入蛋白质的情况下，体内蛋白质仍然在分解和合成，此时当然处于氮的负平衡状态。这种状态持续几天之后，氮的排出将维持在一个较恒定的低水平。此时机体通过粪、尿及皮肤等一切途径所损失的氮，是机体不可避免要消耗的氮，称为必要的氮损失 (obligatory nitrogen losses)，一般成人按每公斤体重计，每日分别从尿中排出氮 37mg，从粪中排出 12mg，从皮肤排出 3mg，从其他方面，包括分泌物和月经周期中损失的氮，男性为 2mg，女性为 3mg，所以相当每公斤体重每日损失的总计氮量男女分别为 54mg 和 55mg。一个 60kg 体重的男人，每日共损失估计为： $54 \times 60 = 324\text{mg}$ ，再乘以 6.25，相当于 20.3g 蛋白质。

长期氮的负平衡可以引起蛋白质不足或缺乏。可因其程度不同而有不同的临床表现，最常见的症状和体征为疲乏、体重减轻、机体抵抗力下降、伴有血浆蛋白质含量下

霉菌污染食品还可使食品的食用价值降低,甚至完全不能食用。每年全世界平均至少约有2%的粮食因发生霉变而不能食用。此种问题,我国同样存在。对霉菌污染食品的评价可以单位重量或容积的食品或100粒粮食上霉菌总数表示食品带染霉菌的情况。另一方面也可检查食品的菌相构成(或称为霉菌区组)。粮食在田间生长期即带染一些霉菌,称为田野霉,其中主要包括交链孢霉、弯孢霉、芽枝霉以及头孢霉等。它们对粮食并无损害,如果粮食中以此种霉菌占优势则表示粮食新鲜质量良好。在田野霉中,也可能存在一些能侵害粮食的霉菌,例如玉米赤霉、黑曲霉、蠕孢霉等。粮食收割后,往往从外界污染一些霉菌,主要是曲霉、青霉、毛霉和木霉等一些腐生菌。它们利用所含的酶,将粮食成分分解,吸收营养,以致粮食霉变,不能食用。曲霉和青霉在贮藏粮食中最易检出,可占带染霉菌总数50%以上,但并不表明粮食已经霉变,而毛霉、根霉和木霉往往在粮食霉变的后期才能检出,这些霉菌的检出,一般表示粮食已经霉变。

(于守洋)

二、黄曲霉毒素及其它曲霉毒素

(一) 黄曲霉毒素

黄曲霉毒素(aflatoxin)是黄曲霉和寄生曲霉的代谢产物。温特曲霉也能产生黄曲霉毒素,但产量较少。1961年即发现污染了黄曲霉的花生饼能使大鼠诱发肝癌。1962年鉴定了致癌物质,命名为黄曲霉毒素。二十余年来,国内外黄曲霉毒素研究工作开展较多,有大量的科学资料。我国在大量调查研究及科学试验的基础上,已制定出国家黄曲霉毒素B₁的食品卫生标准。

1. 性质和污染情况 黄曲霉毒素是一类结构类似的化合物。

(1) 黄曲霉毒素的基本结构都有二呋喃环和香豆素(氧杂萜邻酮),在紫外线下都发荧光,根据荧光颜色、R_f值及结构等分别命名为B₁、B₂、G₁、G₂、M₁、M₂、P₁、R₁、毒醇(aflatoxicol或称为aflatoxin R)、GM等。目前已明确其结构的共有十多种。其毒性与结构有关,凡二呋喃环末端有双键者毒性较强,并有致癌性,如B₁、G₁和M₁。

黄曲霉毒素耐热,一般在烹调加工的温度下破坏很少,在280℃时,发生裂解。黄曲霉毒素在水中溶解度较低。易溶于油和一些有机溶剂如氯仿和甲醇,但不溶于乙醚、石油醚和己烷中。现在国内一般食品、粮油通用的检测方法系采用薄层层析法。也可用高压液相层析仪测定。

(2) 污染食品的情况 黄曲霉毒素主要污染粮油及其制品如花生、花生油、玉米、大米、棉籽等。非洲某些国家花生和玉米污染较为严重。美国棉籽和玉米也很易受到污染。亚洲的菲律宾和泰国亦有食品受污染的报告,主要是花生及其制品(花生酱)、玉米以及熟食等。香港地区也曾有食品受到污染的报告。

我国大规模普查食品,发现南方高温高湿地区一些粮油及其制品也受到污染。而华北、东北及西北地区除极个别样品外,一般检不出黄曲霉毒素。我国台湾省也曾报告花生制品、甜薯、大米受到污染,花生最严重,可高达730μg/kg。

除粮油等食品外也有报告干果类如胡桃、杏仁、榛子、无花果以及动物性食品如奶

展青霉素的 LD_{50} (mg/kg 体重), 小鼠为 8~15 (皮下), 25 (静脉)、5.7~15 (腹腔); 大鼠 15~25 (皮下)、25.5 (静脉)、4 日龄鸡胚为每胚 $2.35\mu\text{g}$ 。人摄入后可引起呕吐和胃刺激症状。1% 展青霉油膏能引起人皮肤过敏。展青霉素能诱发实验肿瘤, 能使小鼠细胞及枯草杆菌发生突变反应。还可使家畜中毒死亡。

(二) 桔青霉素 (citrinin)

桔青霉素可由多种青霉及曲霉产生。桔青霉素纯品呈柠檬黄色针状结晶, 熔点 $178\sim 179^\circ\text{C}$, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$, 分子量 250, 结构式见图 5-2-6。对荧光敏感, 在酸性及碱性溶液中皆可热解。桔青霉素对大鼠经口 LD_{50} 为 50mg/kg 体重, 小鼠为 112mg/kg 体重。 LD_{50} 可因观察时间长短不同而异。

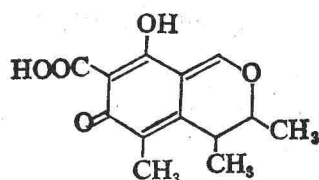


图 5-2-6 桔青霉素

将污染桔青霉的米喂大鼠, 动物生长缓慢, 并且出现肾脏功能和形态改变, 排尿量增加。病理学检查见肾脏明显增大, 灰白色、肾重为对照组的一倍半, 镜检显著变化为汉勒氏袢以下肾单位变性扩张。在皮质与髓质交界处, 肾小管管腔可因变性上皮细胞脱落而闭塞, 曾报告桔素霉素能与入血中白蛋白结合。

粮食和饲料污染桔青霉素的, 往往同时有赭曲霉毒素。在 22 份引起猪患肾脏疾患的大麦样品中都有赭曲霉毒素检出, 其中 3 份含有桔青霉素。印度曾报告在花生中检出。加拿大报告在小麦、大麦、燕麦及黑麦中检出。

(三) 黄绿青霉素 (citreoviridin)

黄绿青霉素主要由黄绿青霉产生。此种霉菌最初由黄变米中分离出来, 当时称为毒青霉 (*P. toxicarium*), 后经鉴定, 实际为黄绿青霉。此外, 尚有数种青霉亦可产生此种毒素。黄绿青霉素纯品为深黄色针状结晶, 熔点 $210\sim 214^\circ\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$, 分子量 402, 结构式见图 5-2-7, 易溶于乙醇、丙酮、苯和氯仿, 不溶于水。目前尚无在粮谷类天然产生黄绿青霉毒素的毒素。急性中毒时, 主要表现为上行性进行性麻痹。最后因循环及呼吸衰竭而死亡。

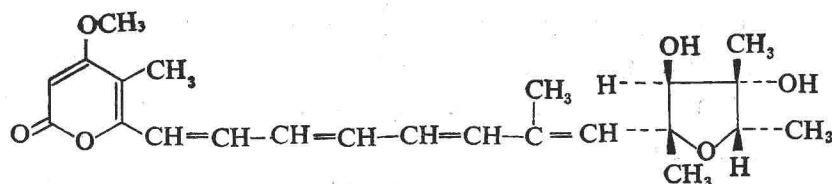


图 5-2-7 黄绿青霉素

(四) 红色青霉毒素 (rubratoxin)

升, 但如给猫每日 0.05mg/kg 体重, 连续 12 日, 则白细胞持续减少。有人用鸡作慢性试验, 饲料中 T-2 毒素为 1~16mg/kg, 除体重降低外, 可见口腔内外炎症, 类似败血性咽喉炎。此乃食物中毒性白细胞缺乏症的一种明显临床表现。T-2 毒素对一些试验动物引起凝血时间延长, 内脏器官出血和骨髓造血组织坏死的作用也很明显。也有报告, T-2 毒素可引起暂时性心率过速, 但随即变慢; 呼吸减慢, 骨骼肌在轻度刺激下即易痉挛性收缩等。②二乙酸蔗草镰刀菌烯醇毒性与 T-2 毒素有相似之处, 如损害动物骨髓等造血器官, 白细胞持续减少, 心肌退变出血。此外, 它还可使脑与中枢神经细胞变性, 淋巴结、睾丸与胸腺受损害。发生胃肠炎、眼和体腔水肿、以及动物抗体减少等。③新茄病镰刀菌烯醇被认为是马驴等的“马霉玉米中毒病”或霉豆荚中毒的病原物质。主要是使中毒动物软脑膜和脑组织充血、出血, 大脑皮层细胞变性。马驴表现痉挛、狂躁、顶槽转圈运动, 呼吸障碍, 心率及反射下降等。④雪腐镰刀菌烯醇与镰刀菌烯酮-X 等 B 型毒素曾引起人的恶心、呕吐、疲倦、头痛, 引起大鼠与小鼠体重下降, 肌肉张力下降与腹泻。此外, 还有与二乙酸蔗草镰刀菌烯醇相似的作用, 如骨髓与中枢神经损害、脑毛细血管扩张以及脑膜、肠道和肺出血等。⑤单端孢毒素可使动物发生后肢麻痹和出现虚脱。单端孢毒素的作用机理, 尚未完全阐明, 现有资料表明, 此类毒素是一种细胞毒, 主要抑制蛋白质和 DNA 合成。关于单端孢毒素类在体内的吸收、代谢转化和排泄过程有少量的研究。此种毒素在人体内 3 小时, 活性仅略有减少, 须经 24 小时才完全丧失; 在猫的血液中也如此。但体外试验在肝匀浆中活性很快消失, 可能是由于酶的消除作用。苯巴比妥等肝微粒体酶诱导物可加速 T-2 毒素在体内活性的消失, 但肝微粒体酶抑制剂 (例如二乙氨基-2, 2-二苯基戊酯) 可使其活性消失过程减慢。有人报告, T-2 毒素至少有一部分以葡萄糖醛酸结合物的形式经肾脏排出。

单端孢毒素类在食品卫生学上的意义比较重要。已经阐明, 它引起食物中毒性白细胞缺乏症; 也基本确定是赤霉病毒中毒的病原物质。此外可能它也和某些地方病以及原因不明的中毒有关。单端孢毒素类涉及的产毒菌种甚多, 产毒的条件较为复杂。所以在食品中出现的机会较多。其急性毒性很强; 慢性毒性作用、特别是致癌作用以及致突变作用等尚未阐明。世界卫生组织认为此类毒素和黄曲霉毒素一样, 是最危险的食品污染物, 应该对其优先进行研究。但总的说来, 到目前为止, 对单端孢毒素类毒性作用认识尚嫌不足。已知毒素中只对 7~8 种有不同程度的了解, 今后应该对其性质、污染食品情况、毒性作用和检测方法进行深入的研究。

(二) 玉米赤霉烯酮

玉米赤霉烯酮又称 F-2 毒素、FES、RAL 等。首先由赤霉病玉米中分离出。其衍生物至少有 15 种以上, 例如玉米赤霉烯醇、8-羟基玉米赤霉烯酮以及 8,8-二羟基玉米赤霉烯醇等。有很多种镰刀菌能产生玉米赤霉烯酮, 主要有粉红镰刀菌、三线镰刀菌和禾谷镰刀菌以及玉米赤霉等。产毒基质以玉米、大米或二者混合为好。合成培养基多用察氏培养基或无机盐全价平衡培养液并补加炭源 (如醋酸盐、葡萄糖等)。用玉米或大米作培养基时, 其水分含量分别为 45% 和 60% 为好, 培养温度为 24~27℃。培养 1~2 周后, 霉菌能大量生长, 然后在 12~14℃ 下 4~6 周, 合成 F-2 的酶即能大量形成, 最后再在 24~27℃ 培养, 即可产生大量毒素。

玉米赤霉烯酮化学名称为 6-(10-羟基-6 氧基-1-十一碳烯基)β-雷锁酸-u-内酯 [6-

(10-hydroxy-b-oxo-1-undecenyl) β -resorcylic acid γ -lactone)。分子式 $C_{18}H_{20}O_5$ ，分子量 318，熔点 $164\sim 165^\circ\text{C}$ 。1966 年 Urry 氏首先确定其化学结构。结构式如下 (图 5-2-13)。玉米赤霉烯酮不溶于水、二硫化碳和氯仿，而溶于硷性水、乙醚、苯、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈和醇类，稍溶于石油醚。可利用这些性质作薄层层析进行玉米赤霉烯酮检测。

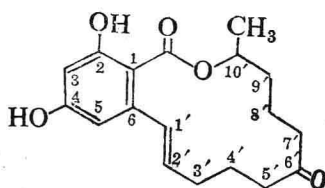


图 5-2-13 玉米赤霉烯酮

玉米赤霉烯酮可使畜、禽与啮齿类发生雌性激素亢进症。在性未熟的雌猫和雌性幼鼠可引起子宫肥大和阴道肿胀以及乳腺隆突。但长期给予可使卵巢萎缩。在雄猪可引起乳房突起。此外，还可引起牛不孕与流产和孕猪流产，与雌酮相比较，其活力较弱，约为雌酮的 $1/1000$ (皮下注射) 和 $1/100$ (经口)。有人建议以小鼠子宫增重为指标，对玉米赤霉烯酮进行生物检测。

(三) 丁烯酸内酯

丁烯酸内酯可引起牛烂蹄病，主要是牛吃了三线镰刀菌污染的牧草而引起。此种牧草俗称酥油草 (学名苇状羊草 *Festuca arundinacea*) 故此病也称为酥油草烂蹄症。丁烯酸内酯的产毒霉菌，主要是雪腐镰刀菌，此外，还有木贼镰刀菌、三线镰刀菌、半裸镰刀菌、砖红镰刀菌、粉红镰刀菌和拟枝孢镰刀菌等，三线镰刀菌在沙氏加麦芽糖液体培养基上， 3°C 暗处培养 $20\sim 30$ 周，或 15°C 8 周，可产生三种毒素，其中丁烯酸内酯为最多。可用三氯甲烷提出，去除溶媒后即得结晶。丁烯酸内酯溶于水及二氯甲烷，不溶于四氯化碳，难溶于三氯甲烷。其结构式如下 (图 5-2-14)：丁烯酸内酯的简易测定法是将产毒菌株培养物经如上提取，在薄板上层析，遇硫酸呈蓝色荧光，喷以 2,4 二硝基苯肼呈黄色。

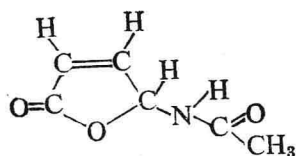


图 5-2-14 丁烯酸内酯

丁烯酸内酯是血液毒，对家兔、小鼠和牛有毒性。由于此物为五员环内酯，故不能排除具有致癌作用的可能。本品除家兔涂皮有明显反应外，小鼠经口 LD_{50} 为 275mg/kg 体重，估计是由于外围血循环障碍而致死。有人以三线镰刀菌接种酥油草，取其 80% 乙醇提取物按不同剂量经口喂牛，有的死亡，有的出现烂蹄症。对于丁烯酸内酯的慢性毒性和致癌性应注意研究。

明食管癌高发区, 维生素C摄入量都较低, 因而提高维生素C摄入量可能也有相当意义。

3. 施用钼肥 已经证明食管癌高发区人体和环境中的钼的含量均较对照区低。蔬菜中硝酸盐亚硝酸盐含量较高。施用钼盐后这些硝酸盐含量下降。

4. 进一步研究人体中亚硝基化合物的实际来源包括体外摄入和体内合成的比例, 最后确定每日人体实际摄入量。近来有的国家已定出食品中亚硝基化合物限量标准。首先从摄取量大需重点监测的食品啤酒先定标准, 一般限制在 $5\mu\text{g/L}$ 以下。

(刘志诚)

二、多环芳族化合物

多环芳族化合物 (polycyclic aromatic compounds) 是食品重要污染物中的一类诱癌因素。已鉴定出数百种。除多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons) 亦可称为 polynuclear aromatic hydrocarbons) 及硝基多环芳烃 (nitropolynuclear aromatic hydrocarbons 或称 nitroarenes) 有致癌性外, 尚有一些杂环化合物 (heterocyclic compounds) 也已证明有致癌性及致突变性, 并且也是有机物燃烧不全的产物。但研究较多的仍为多环芳烃, 其中苯并(a)芘 (benzo(a)pyrene) 研究的最早, 资料最多, 是食品的一个重要污染物。

(一) 苯并(a)芘

1. 理化性质 苯并(a)芘 (B(a)P) 是一种由五个苯环构成的多环芳烃。分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, 分子量 252。在常温下为针状结晶, 浅黄色, 可为单斜晶或斜方晶性质均很稳定。沸点 $310\sim 312^\circ\text{C}$ (10mmHg), 熔点 178°C 。在水中溶解度仅为 $0.5\sim 6\mu\text{g/L}$; 稍溶于甲醇和乙醇。溶于苯、甲苯、二甲苯及环己烷等有机溶剂中。阳光及荧光皆可使之发生光氧化作用。臭氧也可使之氧化。也很易卤化。与NO或 NO_2 作用则发生硝基化。在环己烷中吸收峰为 219、226、254、265、283、296、330、345、363、379、383 和 402 nm。在苯溶液中呈蓝色或紫色荧光, 在浓硫酸中呈现带绿色荧光的桔红色。

2. 食品中苯并(a)芘的污染量及其来源 各种食品都可受到污染在鲜肉、熏肉、烘烤食品、叶菜、根茎类蔬菜、粮谷类、水果、海产品、植物油、奶油、酒类等都能检出。食品中苯并(a)芘由于其生产加工烹调方法、距离污染源的远近、生产地区及食品品种等的差异其含量相差很大。其中烘烤和熏制食品最主要。一般烤肉、烤香肠内 B(a)P 含量为 $0.17\sim 0.63\mu\text{g/kg}$, 而以炭火烤的肉内可达 $2.6\sim 11.2\mu\text{g/kg}$ 。广东叉烧肉和烧腊肠用柴炉加工使 B(a)P 量上升最多, 其次为煤炉及炭炉、电炉烧制的量最少。新疆烤羊肉如滴落油着火后, 则含量为 $4.7\sim 95.5$, 平均 $31.0\mu\text{g/kg}$, 而不着火者仅为 $0.5\sim 8.4$, 平均 $3.9\mu\text{g/kg}$ 。冰岛家庭熏肉为 $23\mu\text{g/kg}$, 如将肉熏制后挂于厨房则高达 $107\mu\text{g/kg}$ 。生红肠为 $1.5\mu\text{g/kg}$, 油煎后为 $14\mu\text{g/kg}$, 而用松木熏的红肠可高达 $88.5\mu\text{g/kg}$ 。工业区生产的小麦含量较高, 而非工业区的则很低。农村生产的蔬菜中的含量较在城市或近城区生产的要低。清洗菠菜及甘蓝只能去掉不到 10%。以 $\mu\text{g/kg}$ 计油脂中含量由 0.2 到 62, 谷类 0.2~6.9, 熏鱼痕量至 78, 熏烤肉及肉制品 $0.05\sim 95.5$, 蔬菜水果 $0.1\sim 48.1$, 咖啡 $0.1\sim 16.5$, 茶叶 $3.9\sim 21.3$, 酒中 $0.03\sim 0.08$ 。

多环芳烃主要由各种有机物如煤、柴油、汽油、原油及香烟燃烧不完全而来。食品

但长期贮存试验后溶出量不超过 10mg/kg, 6 个月溶出试验单体和低聚物溶出量结果在 1mg/kg 以内, 主要是环状三聚体。提取浓缩液长期饮用, 未发现毒性。

7. 尼隆 (nylon) 是聚酰胺树脂, 是二元酸和二元胺的酰胺型共聚物, 既可纺化纤, 也可用其树脂做为成型品, 种类很多。硬度大、韧性强、耐酸碱、便于机械加工, 但由于价格较贵, 故食品领域只用于食品机械设备中做为耐磨、耐腐蚀部件 (阀门等)。

8. 玻璃纸 (cellophane) 是天然纤维素的衍生物, 无臭、无味、无毒性、透明度良好, 由于羟基多无静电现象, 表面不吸尘, 容易印刷, 广泛用于食品包装, 但由于亲水性强, 故不适于包装水分多的食品。用作软罐头的复合薄膜, 其内外层也属于高分子聚合物, 详见第六章第十节。

附: 塑料种类的简单辨认法

用燃烧试验, 水和 15% 盐水中漂浮过虑沉下, 以及用铅笔划痕试验, 由软硬度可以鉴别。聚乙烯, 聚丙烯燃烧时有蜡味, 烟少。聚苯乙烯冒黑烟 (因碳氢比例碳多)。聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯燃烧时, 有氯刺激臭, 离火即灭。而尼隆用 2H 铅笔能划出痕。三聚氰胺、脲醛树脂用 4H 铅笔也不能划出痕迹。燃烧时有甲醛臭。

(二) 塑料容器包装材料的食品卫生标准

由于原料树脂颗粒经热加工成型时有挥发, 而且还加入添加剂, 故应分别规定树脂和成型品的卫生标准。卫生标准的主要指标为溶出试验。选择几种模拟盛装食品条件的溶剂, 用以浸泡, 然后测此浸泡液。常用浸泡液如 3~4% 乙酸 (模拟食醋), 己烷或庚烷 (模拟食用油), 此外还有蒸馏水和乳酸, 乙醇, 碳酸氢钠, 蔗糖等的水溶液。浸泡液用量按浸泡面积算, 一般为 2ml/cm², 长期储存的时间无法模拟, 故一般都提高浸泡温度。

浸泡液的检验项目除少数有针对性的项目 (如氯乙烯单体, 甲醛, 苯乙烯, 乙苯, 异丙苯等) 外, 一般不做单一成分分析而测重金属含量 (按 Pbmg/L 浸泡液计), 溶出物总量 (以高锰酸钾消耗量 mg/L 浸泡液计) 和蒸发残渣 (mg/L 浸泡液)。我国食

表 5-6-1 几种常用塑料卫生标准

项 目		各 种 塑 料 或 成 型 品 标 准			
		聚 乙 烯	聚 丙 烯	聚乙 苯烯	三氯 聚胺
4%醋酸中浸泡	mg/L	≤30	30	30	
蒸发残留物					
蒸馏水浸泡液	mg/L				10
中蒸发残留物					
65%乙醇浸泡液	mg/L	≤30		30	
中蒸发残留物					
正乙烷浸泡液	mg/L	≤60	30		
中蒸发残留物					
水浸液中高锰	mg/L	≤10	10	10	10
酸钾消耗量					
重金属	mg/L	≤1	<1	<1	<1

现将使用较多的木糖醇略加讨论如下。

木糖醇是由木糖 (xylose) 氢化而形成的一种五碳多元醇, 也存在于天然食物中, 甜度与蔗糖相近, 机体可由葡萄糖醛酸合成木酮糖。木糖醇即为其一种正常代谢产物, 对机体完全无害、而且可以产生热能, 故目前已有许多国家用于胃肠外营养和作糖尿病人的甜味剂, 美国 FDA 最近已批准木糖醇可有限制地参入口香糖, 果酱及水果冻中, 但不准大量或广泛使用。因为大剂量木糖醇可引起腹泻。

(三) 食用酸

我国允许使用并订有国家标准的食用酸有柠檬酸、酒石酸、苹果酸、偏酒石酸、乳酸、醋酸及磷酸等。一般不限制用量, 因为这些食用酸能参加体内正常代谢, 在一般使用剂量下, 对人无害。但应注意它们的纯度。其中含砷量不超过每公斤 1.4mg。生产食用酸所使用的盐酸硫酸等原料, 必须纯度较高, 并应保证不使成品中含游离无机酸(磷酸例外)。

我国允许在果酱类、饮料、罐头、糖果和糕点馅中, 使用柠檬酸、乳酸酒石酸及苹果酸, 在罐头中使用偏酒石酸; 在调味品及罐头中使用醋酸及磷酸; 使用量按正常需要决定。

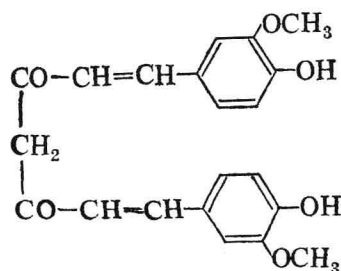
四、食用色素

食用色素可分为两大类, 即食用天然色素与食用合成色素。前者一般较为安全, 后者有些可能具有毒性, 但由于后者的成本低廉色泽鲜艳, 着色力强, 色调多样, 故仍然被广泛应用。现择其要者分别介绍如下。

(一) 食用天然色素

这是直接来自动植物组织的色素, 除藤黄有剧毒不许使用外, 其余对人体健康一般无害, 我国允许使用并制订有国家标准的有姜黄、虫胶色素、红花黄色素、叶绿素铜钠盐、红曲米、酱色、胡萝卜素、辣椒红素及甜菜红等九种。

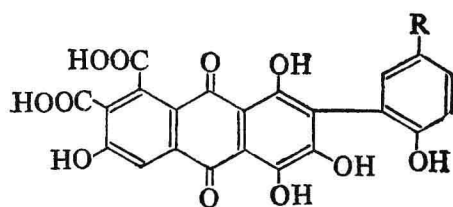
1. 姜黄素 (curcumin) 姜黄素是多年生草本植物郁金或称姜黄 (curcumalonga) 根茎中所含的黄色色素的主要成分, 结构式如下图 5-8-5。



加入。

2. 虫胶色素 虫胶色素是紫胶虫 (*Laccifera Kerr*) 在其寄生植物上所分泌的原胶中的一种色素成分。这种虫主要产于我国四川、云南等地。

虫胶色素分为溶于水和不溶于水两大类，均为蒽酮衍生物。水溶性者名虫胶红酸，有A、B、C、D、E五种，图5-8-6、5-8-7。



虫胶红酸 A: $R = -CH_2CH_2-NHCOCH_3$

虫胶红酸 B: $R = -CH_2-CH_2-OH$

虫胶红酸 C: $R = -CH_2-CH-COOH$
 $|$
 NH_2

虫胶红酸 E: $R = -CH_2-CH_3-NH_2$

图 5-8-6 虫胶红酸 A、B、C、E

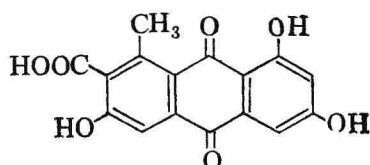
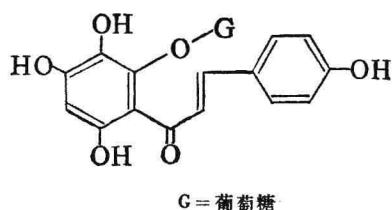


图 5-8-7 虫胶红酸 D

虫胶红酸易溶于水和乙醇。在酸性时对光和热安定。色调随 pH 而变化，在 pH3~5 时为红色；pH6 时为红到紫色；pH>7 时为紫色。毒性试验结果证明基本无毒，可作食用色素。我国规定的最大使用量为 0.5g/kg。

3. 红花黄色素 (carithamine) 此色素是红花 (safflower) 色素中的一种黄色色素，结构式如下 (图 5-8-8)。



G = 葡萄糖

图 5-8-8 红花黄色素

红花黄色素能溶于水和乙醇，不溶于油脂，在 pH2~7 范围内，都呈黄色，在碱性溶液中则带红色。

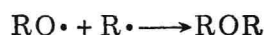
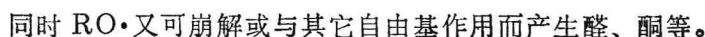
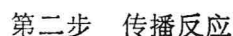
毒性试验证明无毒，可作食用色素。我国规定的除冰淇淋为 0.5g/kg 外，均为 0.2g/kg。

4. 叶绿素铜钠盐 (sodium copper chlorophyll) 本品为叶绿素 a 铜钠盐与

既然人工食用香精是由多种香精单体配合而成的，而香精单体种类繁多，其中有的有毒，有的无毒，因而要控制人工食用香精的使用，必须从控制香精单体着手。为此，国家标准将香精分为三类，即①允许使用的香精单体；②暂时允许使用的香精单体和③禁止使用的单体（见国家标准 GB2760-81），有关单位均应严格遵照执行。

食品中的油脂在长期储存中其气味和味道将逐渐变坏，这些变化即为油脂腐败。防止油脂腐败，关键在于防止其自身氧化。为了达到此目的，常在油脂或含脂肪较高的食品中加入一些抗氧化剂。

第一步 起始反应:


$$2\text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$$

2. 直接与O₂氧化而使油脂的氧化减弱 至于抗氧化剂的协同剂(如柠檬酸、磷酸

直链淀粉老化后组织硬固，加热后不易再糊化；而支链淀粉老化后再加热则易于糊化。由于谷类等食物淀粉中均以支链淀粉占绝对优势（约80%），所以人们常见到的现象是老化食品经加热后可以再糊化（变软）。从感官上人们均不喜欢食物老化，所以老化条件及其防止措施是提高食品质量所必须考虑的。温度在60℃以上，食品决不发生老化，随温度下降老化加快，0℃时（但未冻结）最易老化。这是因为低温下淀粉的氢键结合最安定，因为老化要伴随水的移动，所以不冻结食品才能发生老化。食品水分含量在10~15%时，食品呈干燥状态，其中的水分子比较牢固地吸附于固形成分上，所以不发生老化现象，成品粮、挂面、快餐面等都属此类。水分含量30~60%的食品容易老化，水分含量再高，淀粉浓度降低，老化发生很慢。食品的pH偏碱时，淀粉分子中氢键结合易被破坏，而不易发生老化，在pH为弱酸性时最易发生老化。食品中共同存在的一些物质，凡有脱自由水作用和阻碍淀粉分子间结合者，均有防止老化的作用。例如加入蔗糖酯类可防止面包老化。下列阴离子有抑制老化作用，其作用强弱顺序为： $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。磷酸根改良淀粉性质比较显著。这方面有不少专利。阳离子的这一作用顺序为 $\text{Ca}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ，一般盐类越多越能推迟老化，但 SO_4^{-2} 例外。不同来源的淀粉，老化难易程度也不同。按易于老化的顺序排列为：玉米 > 小麦 > 甘薯 > 马铃薯 > 粘玉米。淀粉在做成熟食时，糊化程度不充分（加热温度、时间不够）的食物易于老化，充分糊化也是防止老化的一个措施。淀粉性食品自然是不希望其老化，但粉条粉丝却是利用老化制成的食品。制粉条以用直链淀粉含量较多的淀粉为好。因其形成的凝胶较硬，烹调后膨润时也不溶出。理想的是绿豆淀粉，其直链淀粉含量达33%，比其他来源的淀粉都高。

② 食品的褐变有非酶反应和酶反应二种：非酶反应系指糖与氨基酸、蛋白质发生的褐变又称美拉德反应（maillard reaction）。又因是由氨基酸、肽、蛋白质和胺类的氨基和糖、醛、酮的羰基或由糖分解以及脂肪氧化生成的羰基所发生的反应，所以也叫氨基羰基反应（aminocarbonyl reaction），生成诸如炼乳（蒸发乳）、果汁制品、脱水水果和酱油、大酱中的棕色物质。如在食品中加氨基酸和糖并加热，会产生较强的非酶褐变。酶反应的褐变，是在多酚氧化酶作用下使食品中酚类物质氧化变成红棕色的现象。这种酶是铜离子与蛋白质相结合的酶，由于铜离子化合价的改变而使酚类氧化。常见的现象是水果、蔬菜等去皮或切开后变成红棕色。所谓酚类物质，苹果、梨、桃和茄子中是单宁（鞣酸），牛蒡、咖啡豆、茄子中是氯原酸等多酚类。食品水分活性 $a_w = 0.6$ 前后，最易发生褐变。铜、铁离子能促进褐变，食盐、氯化钙、硫脲、巯基化物（半胱氨酸等）以及亚硫酸盐等均可阻止褐变。褐变既可增强食品香气，又可使食品颜色恶化，对此反应是利用还是防止，各依所加工的食品及其目的而异。

③ 焦糖化是碳水化合物加热时所发生的一系列连续的复杂反应：是淀粉类食物焙烤化学中研究的重点，它能赋予食品以悦人的色调和香气。其化学反应可分为二个阶段。温度不太高（150℃），糖类开始熔融时，主要是碳链不断，发生一系列的异构化，如 α 、 β 糖的异构化，醛糖酮糖的异构化。其次是分子间和分子内脱水。糖类加热时首先产生的挥发物是水，温度达游离单糖熔点以上，发生分子间脱水聚合产生寡聚糖，分子内脱水产生无水糖等。如果水能自由挥发则可促进这种聚合。同时也可发生分子内糖苷键的转换，如由 α -1.4结合转换为 α -1.6结合， β -1.6结合等。这个阶段的分解产物不安

定,随后在断碳链反应中产生上百种的气体及其他挥发物质。构成焦糖化特有香气的物质是麦芽醇(maltol)和4-羟-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮。在上述反应中,如有酸性物质存在,可促进分子间和分子内脱水而分别生成寡聚糖和无水糖,淀粉则发生糊精化,产生更多的无水糖。连纤维素也可产生无水糖。但酸性物质不促进断碳链,所以对产生低分子物质无影响。碱性物有促进分子内脱水和断裂分解反应的作用,有助于挥发物与气体物质的生成。碱性物质存在时,几乎不产生无水糖。

(二) 加热处理的杀菌消毒

在高温作用下,微生物体内的酶、脂质体(liposome)和细胞膜被破坏,因而死亡。在一定温度和条件下,细菌死亡90%所需的时间,称为该菌在该温度下90%递减时间(decimal reduction time),简称D值或DRT值,通常时间以分计算,并以 $D_t^{\circ}\text{C}$ 表示。现将几种微生物的D值列下:

鼠伤寒沙门氏菌 $D_{55}^{\circ}\text{C} = 10$

枯草杆菌芽胞 $D_{100}^{\circ}\text{C} = 20$

大肠杆菌 $D_{60}^{\circ}\text{C} = 5 \sim 30$

酵母 $D_{50}^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C} = 10 \sim 15$

金黄色葡萄球菌 $D_{63}^{\circ}\text{C} = 7$

肉毒梭菌芽胞(A型、B型) $D_{121}^{\circ}\text{C} = 0.1 \sim 0.2$

梭菌芽胞 $D_{100}^{\circ}\text{C} = 5 \sim 800$

霉菌 $D_{60}^{\circ}\text{C} = 5 \sim 10$

罐头食品高温灭菌时,如酸性不高,杀菌时间可按12D值确定,即理论上允许残留原有菌数 10^{-12} 的菌量。其他食品可采用3~4D或5~6D不等。六十年代开发的、供宇宙航行用的软罐头(retortable pouched food)也是一种经高温高压处理的高温杀菌食品,但其食物厚度不超过15mm,加热时间很短。

食品的加热杀菌条件也可按“加热致死时间曲线(thermal death time curve)”来估测。在半对数纸上,纵轴(对数)表示加热时间(分),横轴表示温度($t^{\circ}\text{C}$),画出所有微生物全部死灭所需的最少加热时间和对应温度的座标,将各座标点连线,大致成一直线,此称为加热致死时间曲线。对于特定温度(例如对耐热芽胞为 121.1°C)所对应的时间称为F值。一个对数周期的加热时间(如由10分到100分)所对应的加热温度变化值,称为Z值。例如肉毒梭菌芽胞加热致死时间 110°C 为33分, 100°C 为330分,故其Z值为 10°C 。

各种微生物对热的抵抗力虽然不同,但大多数细菌与酵母的生长型和霉菌菌丝体,在 60°C 经10~15分钟,即可被杀死,个别耐热菌种也不超过 100°C ,例如嗜热链球菌 $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 10分钟即可被杀死。但细菌芽胞与霉菌孢子耐热力较强,需较高温度和较长时间,才能杀死其中绝大部分;在食品中残留个别芽胞仍为难免。细菌芽胞的耐热力有很大的差异。极为耐热的耐热梭菌芽胞在 100°C 需要520分钟才能被杀死;所以杀灭大部分芽胞非用高温高压灭菌不可。一般酸度低(pH4.5以上)水分活性高($a_w > 0.85$)的罐头(肉鱼类),以杀死A、B型肉毒梭菌芽胞为基本要求,其杀菌程度是否适宜的指示菌,常用嗜热脂肪芽胞梭菌(*Bacillus stearothermophilus*),此菌也是罐头平酸腐败的主要原因菌。兹以肉毒梭菌芽胞为例,列举pH为7时杀灭其芽胞所需的温

食品可按其水分活性分为三类。 $a_w > 0.85$ 者称为高水分食品，多数生鲜食品属于此类。 a_w 为 $0.2 \sim 0.85$ ，实际多指 $0.6 \sim 0.85$ ，称中间水分食品，一般相当水分含量 $20 \sim 40\%$ 的食品， $a_w < 0.2$ 的称低水分食品或干燥食品。高水分食品不易保存，运输和包装也不便；低水分食品不易制取，花费较多。中间水分食品有许多优点，在食品制售业中常为人们所推崇。即这种食品有抑制微生物，尤其是细菌的作用，微生物所致质量恶化极少出现；因比干燥食品含水稍多，有悦人的韧性口感(plastic mouth feel)；不须复水即可食用；无需加热或冷冻即可长期保存；调整(强化)营养价值容易，包装低廉等。工艺技术原则是：添加多元醇、白糖、食盐等“润湿剂”，降低其 a_w ；适当加入防腐剂，控制微生物增殖；用物理或化学手段处理以改良其结构状态和气味。

食品的脱水吸水也会影响食品质量。食品脱水时，水分的蒸发速度并不一致，一般经过预备干燥期、恒率干燥期和减率干燥期等三期。前两期水分可等速蒸散，干燥曲线几乎成一直线，水分约可脱去 90% ，但第三期水分蒸发速度大减，脱去仅有 10% 水分，几乎仍需与前两期相等的时间。并且食品成分随水分运行至食品表层，形成硬壳，内部水分更不易蒸发，从而在干燥后期，造成食品表层成分浓，食品中心部分水分多的状态。如果一定要求彻底干燥，则必须估计长时间加热(如果用热源脱水)食品可能发生的营养、感官以至卫生(产生有害物质)等各方面的可能缺陷。

脱水可使蛋白质变性。脱水前在蛋白质分子间有一定间隙，其容积约相当结晶蛋白质容积的 26% ，其中充满水，脱水后此间隙大约只剩百分之几。干燥食品复水时，蛋白质也不能再恢复原来的水化状态。在等温吸附线上可以明显看出，水分含量相同时，变性蛋白质的 a_w 远大于半变性者，即食品中自由水因蛋白质变性而增多，同时也将影响食品的结构，这对食品质量显然是不利的。

(二) 脱水食品的耐保藏性

为提高食品的耐保藏性，要将食品中水分降至微生物生长繁殖所必要的含量以下，例如对细菌应为 10% 以下，酵母应为 20% 以下，霉菌约为 $13 \sim 16\%$ 以下。如以水分活性(a_w)表示，则在 0.6 以下，一般微生物均不易生长繁殖(表 5-1-1)。为了达到保藏目的，食品中水分含量应达到下列要求：奶粉含水应在 8% 以下、全蛋粉 $10 \sim 11\%$ 以下、面粉 $13 \sim 15\%$ 以下、脱脂奶粉 15% 以下、豆类 15% 以下和脱水蔬菜 $14 \sim 20\%$ 。

脱水食品的保藏期限也受一些因素的影响。如环境相对湿度应在 70% 左右，过高则食品易于吸湿，可使微生物在食品内生长，并可放出代谢水；霉菌可使水果中结合水释放出来，都可为其它微生物繁殖创造条件。

食品脱水时所用的温度，一般不宜过高，因此不能破坏其中酶的活性。所以常在脱水之前进行漂烫，即用热水或蒸气将食品加热到 70°C $1 \sim 3$ 分钟；或用 0.13% 亚硫酸及其盐类处理，通过所产生的 SO_2 将食品中的氧化酶破坏。通过漂烫可保存较多的营养成分。脱水食品在保存中应密封，有时以惰性气体填充容器，或将食品压紧(例如茶砖、脱水蔬菜)，以减少与空气的接触机会。脱水食品应存放在干燥冷暗处。

常用食品脱水方法有日晒法、阴干法(例如干鱼、干菜)、滚筒加热或平面烫干法(例如奶粉、蛋粉)、隧道减压蒸干法以及冷冻减压干燥法等。这些方法都可使食品中营养素遭到不同程度的破坏，尤以日晒和烫干法，破坏最多。从保证食品质量角度，以后两种方法较好。