

食品安全性

H. D. 格莱翰 著

黄伟坤 译

陈葆新 校

轻工业出版社

食 品 安 全 性

[美] H. D. 格莱翰著

黄伟坤译
陈葆新校



輕 工 業 出 版 社

内 容 简 介

本书比较系统地叙述了食品的安全性。全书共十九章, 1~7章介绍了食品中亚硝酸盐、多氯联苯和多溴联苯、残留农药、有害金属和真菌毒素等有害、有毒物质的来源, 对人体的危害和检测方法, 此外还介绍了辐照食品的安全性与卫生。8~15章介绍了对人体致病性微生物如肉毒梭状芽孢杆菌、葡萄球菌、沙门氏菌及病毒等引起食物中毒的原因、机理、预防办法和检测手段。16~18章介绍了含毒素海产动物、食品添加剂以及美洲各国的食品法规等。作者均为著名学者及教授。本书内容丰富、资料齐全。

本书可供食品生产、管理、科研人员和食品卫生、防疫人员、医务人员及有关院校师生参考。

THE SAFETY OF FOODS

Horace D. Graham, Ph. D. second edition

AVI PUBLISHING COMPANY, INC.

本书根据1980年第二版译出

食 品 安 全 性

H. D. 格莱翰 著

黄伟坤 译

陈葆新 校

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

重庆新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张: 21²⁴/₃₂ 字数: 564千字

1987年2月第一版第一次印刷

印数: 1—4,000 定价: 5.50 元

统一书号: 15042·2059

译者的话

食品是人类生活的必需品，是人类生命的能源。食品卫生与人民健康关系极为密切。随着人们生活的提高，对食品的质量和食品的安全要求越来越高，不仅要求食品营养丰富、美味可口，而且要求卫生经济，因此，人们不但要了解和掌握食品的安全性问题，还要求真正的饮食安全的食品。

《食品安全性》一书，全面地、系统地叙述了食品的安全性问题。书中有一定篇幅介绍了食品中有害、有毒物质，如亚硝胺、多氯联苯和多溴联苯，残留农药，有害金属及真菌毒素的来源，对人体的危害性以及检测方法等，并详细地介绍了对人体致病性微生物，如肉毒梭状芽孢杆菌、葡萄球菌、沙门氏菌以及病毒等引起食物中毒的原因、机制、预防办法和检测手段，最后还介绍了一些国家及地区的有关食品法规和规定。这些都是有利于人们广泛地了解食品的污染，食品的腐败以及食品传播性疾病给人们造成的危害以及防治办法。本书摘译自美国1980年版《食品安全性》一书。其作者大部分是造诣较高的学者和教授，他们对食品的毒理学、食品工艺学、食品卫生学、食品科学、环境生物学、食品营养学、兽医学、海洋资源学、微生物学以及生物工程学等方面知识渊博。

本书内容丰富、原理透彻，能启发人们打开食品安全性的知识宝库。由于目前国内有关这类书籍较少，未能适应于食品生产、卫生和分析工作者的需要，因此我们结合日常工作的需要，摘译了本书以供有关人员参考。

本书由黄伟坤译，还有许慧瑛、赖献桐、钟林文和唐英章等同志提供部分译稿，同时还承蒙邓羽中、叶德仁两同志校阅，谨

此表示致谢。

由于食品安全性所涉范围较广，再加上译者水平有限，谬误之处在所难免，望读者提出宝贵意见。

译 者

再版前言

1967年在波多黎各自由联邦马亚圭斯召开的关于“食品的重要性和安全性”国际会议促成了本书第一版的出版。会议录十分畅销，读者强烈要求修订后再版。

自从会议录发表后，对食品安全性的认识有了引人注目的进展。已经形成了若干个密切关注的消费者集团，制订规章的机构处事更加谨慎和细致了，食品生产者和制造商更加懂得和注意满足消费者正在追求的苛刻要求，并且正在通过全国性的努力使所有的人口营养充足、身体健康，甚至连学校和教堂都已采取措施，使年轻人对食品的营养、卫生 and 安全性有所了解。

讨论会的会议录只有在召开另一次讨论会时才能加以修改，这在过去是不可能实现的。将讨论会的会议录改成教科书是一项更为艰巨的任务。经过多次努力之后，出版者的宿愿得到了实现。

第二版的内容同一部完整的教科书一样，包括了有关食品安全性的主要方面。由许多作者合著的书可保证每一章都由最熟悉该方面的人士写成。这对一般读者来说，有时可能显得过于详细，而对优秀学生、教师和研究人员来说，这会是很有价值的。但这样的书籍也有个缺点，即可能出现重迭和反复。对此，编者已经尽力使之降至最低限度。但是，每个作者由于其专业上的造诣和对各种观点的阐述往往十分热情，对被其他同样有造诣的作者已提到的某些细节总还要强调一下。当然，他们也已花了很大的精力压缩自己的观点，删去了某些重迭的内容。因此，凡是明显重迭之处，概由编者负责，所以如此，一般是为了强调不同的方面或者为了更加详细的说明才以不同的方式提出材料的。可以认为，

这样处理虽然有时会使优秀的学生和科学家生气，但可能对阅读本书的普通学生和一般读者有所补益。

本书可供学习食品科学和工艺学的学生以及与食品安全和卫生有关的领域中的所有人员作参考。希望本书对探讨食品毒理学和食品安全性有关的师生、食品工业的研究人员、公共卫生的研究人员和管理人员有所帮助。

Horace D. Graham

目 录

第一章	亚硝胺	1
第二章	食物中的多氯联苯和多溴联苯	40
第三章	残留农药的来源	104
第四章	用于菜地的工业废料的微量金属问题	122
第五章	食品、饲料和环境中的汞	146
第六章	食品和饲料中的真菌毒素	229
第七章	辐照食品的安全与卫生	303
第八章	食品腐败与食品传播疾病的危害	350
第九章	食品腐败微生物的来源	391
第十章	食品安全性中特别是关于肉毒梭状芽孢杆菌 的微生物问题	407
第十一章	葡萄球菌食物中毒	459
第十二章	沙门氏菌食物中毒	473
第十三章	食品中的病毒	549
第十四章	动物性食物传播的疾病	574
第十五章	食物传播性疾病的控制	595
第十六章	含毒的海产动物	627
第十七章	食品添加剂的合理使用	656
第十八章	美洲国家的食品法规	665

第一章 亚 硝 胺

N. P. Sen

近年来，食品中发现的亚硝胺已引起人们极大的兴趣，并成为争论的一个重要课题，这种亚硝胺是由亚硝酸盐与仲胺或叔胺相互反应而产生的。在不同的实验室里进行的研究工作明确地证实了在某些食品中确实存在着微量的亚硝胺。在某些情况下，在烹饪食品时，由于在食品中添加作为防腐剂的亚硝酸盐与食品中自然形成的胺的相互作用而产生亚硝胺。虽然对亚硝胺在有机化学的早期就已经有过研究，但对它深入细致的研究工作仅是近年来的事情。由Barnes和Magee(1954)所做的工作使人们开始对亚硝胺引起了注意。他们揭示了N-亚硝胺中最简单的分子——二甲基亚硝胺(DMN)是一种对肝脏有剧毒的物质、它能对各类动物和人类的肝脏造成严重损害。后来，作这方面工作的学者(Magee和Barnes, 1956)的研究表明DMN也是一个强烈的致癌物质，它主要在大白鼠的肝脏，有时也可在肾脏中诱发肿瘤。很快地从其它的研究中(Druckrey等, 1961, 1967; Schoental, 1960, Magee等1976; Lijinsky等, 1969)更清楚地表明了这种致癌性质是许多其它的N-亚硝基化合物，如二烷基亚硝胺、亚硝基脲、亚硝基胍和亚硝胺酸等所共有的特性。某些化合物甚至在一次剂量后即能诱发癌肿，而有些甚至能穿过胎盘屏障给后代诱发肿瘤(Magee等, 1976)。

六十年代初，随着挪威所发生的羊和貂类的严重的肝病，人们对亚硝胺问题的兴趣骤然增长(Bohler, 1960, 1962)。经过系统的调查表明，羊摄取了带有亚硝酸盐腌制过的鱼粉后发生了严

重的疾病 (Koppang, 1964)。连续的食用往往会致命。这种疾病引起的原因是DMN, 大概它是由防腐剂亚硝酸盐和鱼中存在的胺相互作用而形成的 (Ender等, 1964)。这一发现使科学界注意到人们的食品中可能有微量亚硝胺存在, 特别是在那些用硝酸盐和亚硝酸盐腌过的食品中, 并且促使人们对人类消费的各种食品中去寻找亚硝胺。由于发现了在各种食品中重要的亚硝胺含量, 有时甚至是相当高的(0.1~25ppm), 证明了人们对亚硝胺的关切是有道理的。后来, 人们认识到, 在人体内胃的酸性环境中, 也能从摄取的胺和亚硝酸盐产生亚硝胺, 从而增加了这一问题的复杂程度 (Sander, 1967, Sen等, 1969)。

由于这一课题早已有一些很好的综述性文章 (Crosby, 1976; Magee等, 1976; Fiddler, 1975, Sen等, 1974) 因此这里就不详细赘述了。人们需要的将是作一些总结和更重要的发现以及讨论对健康危害性的可能含意。

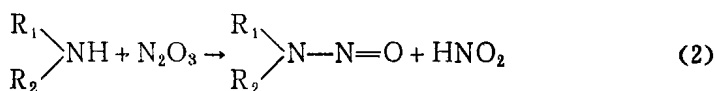
一、亚硝胺的形成

亚硝胺是很容易通过硝酸盐和仲胺或叔胺相互作用而形成的, 特别在酸性条件下更易生成。季胺化物也能与亚硝酸反应生成亚硝胺, 但生成量要比仲胺或叔胺反应所得的低得多 (Fiddler^r等1972)。然而, 其生成量取决于各种因素, 例如, 胺的碱度、反应物的浓度、pH值、温度和有无催化剂及抑制剂等。为此, 搞清楚亚硝化反应的动力学, 对于研究食品及人体胃中亚硝胺的形成是必要的。

1. 动力学

仲胺与亚硝酸反应生成亚硝胺的动力学已由Mirvish (1972) 详细地研究过。根据反应的条件, 实际的亚硝化作用可能是下列类型之一: 亚硝酐、亚硝酸离子、亚硝酐卤化物或亚硝酐硫氰酸盐 (Mirvish 1975)。

大部分仲胺的亚硝化反应按反应方程式 (1) 和 (2) 进行, 反应速率由方程式 (3) 或 (4) 表示:



$$\text{反应速率} = k_1[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}][\text{HNO}_2]^2 \quad (3)$$

$$\text{反应速率} = k_2[\text{总胺}][\text{亚硝酸盐}]^2 \quad (4)$$

式中 k_1 和 k_2 分别为速率常数。

在方程(3)中, 所表示的浓度是未质子化的胺和未离解的亚硝酸(两者随pH值而定), 而 k_1 不受pH值影响。而在式(4)中是使用总的浓度, k_2 随pH值而变化, pH为3.4时其值最大(Mirvish 1975)。在pH 9~5 范围内, pH值每下降一个单位, 二甲胺的亚硝化速率就增加10倍(Mirvish, 1975)。

由于未离子化的仲胺浓度与胺的碱度成反比, 所以弱碱性的胺的亚硝化反应速率常数(k_2) 比强碱性胺的高, 即实际上证实了 Mirvish(1972)对各种仲胺和氨基酸(表1.1)亚硝化反应动力学的研究结果。

表 1.1 一些仲胺与氨基酸亚硝化反应的速率常数

胺	$\text{p}K_a$	最适pH值	反应速率常数* k_2	化学计算的反应速率常数 $k_1 \times 10^{-6}$
哌啶	11.2	3.0	0.027	8.6
二甲胺	10.72	3.4	0.10	8.9
吗啉	8.7	3.0	14.8	15.0
一亚硝基哌啶	6.8	3.0	400	5.0
哌嗪	5.57	3.0	5,000	3.7
L-脯氨酸	—	2.25	2.9	—
L-羟基脯氨酸	—	2.25	23.0	—
肌氨酸	—	2.5	13.6	—

* 在最适pH下的值, $\text{mol}^{-2}\text{l}^2\text{min}^{-1}$ 。

资料来源: MirVish (1972)。

在最适pH时，碱性最弱的仲胺哌嗪 (pK_a , 5.57) 的亚硝化反应的相对速率比哌啶 (pK_a , 11.20) 大约快 185,000 倍，比二甲胺 (pK_a , 10.72) 的亚硝化速率快 50,000 倍。Sander 等 (1968) 也观察到同样的结果。因此，胺的碱度、亚硝酸盐的浓度和 pH 值，是决定在食品中生成亚硝胺的三个最重要的因素。

用氨基酸的亚硝化作用所作的相类似的动力学研究 (Mirvish 1972) 指出，所有在自然界里广泛存在的脯氨酸、羟基脯氨酸、肌氨酸的亚硝化反应速率 (Gray 1976) 与氨基酸的浓度及亚硝酸盐浓度的平方成比例关系，亚硝化作用的最适 pH 值在 2.25~2.5 之间。烷基脲和烷基氨基甲酸乙酯的亚硝化作用 (Mirvish, 1972, Sand 和 Schweinsberg, 1972) 在酸性条件下迅速进行。然而，在任何 pH 下均不显示出一个最大的反应速率。只是当 pH 在 3~1 之间时，pH 每下降一个单位，这些化合物的亚硝化反应速率增加 10 倍。而且，这和胺和氨基酸的情况大大不同，它的反应速率与亚硝酸盐的浓度成正比，而不和它的浓度平方成正比。

如同所有的化学反应一样，温度对亚硝化反应速率具有显著的影响。温度每上升 10°C 反应的速率增加一倍 (Foreman 和 Goodhead, 1975)。Ender 等 (1967) 研究了温度和贮存对盐酸二甲胺

表 1.2 温度对盐酸二甲胺和亚硝酸钠
生成 DMN 的影响*

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	生成的 DMN (ppm)
50	0.2
60	0.4
70	0.75
80	1.55
90	3.0
100	8.3

* 每种溶液中含有盐酸二甲胺和亚硝酸盐各 40mmol，加热回流 15min。这些溶液缓冲在 pH6.5。

资料来源：Ender 等 1967。

**表 1.3 贮存对盐酸二甲胺和亚硝酸钠
生成DMN的影响***

贮存在4℃的天数	生成的DMN (ppm)
2	1.6
8	6.2
18	13.5
30	25
52	42
76	68.5
104	88
128	110
157	133.5

* 每种反应物的浓度为40mmol, pH为6.3。

资料来源: Ender等 1967。

和亚硝酸钠生成DMN的影响, 其结果由表 1.2和1.3 所示。这些结果表明将含有亚硝酸盐的食品加热或即使在低温下长期贮存, 都对亚硝胺的形成有显著的影响。正如以后要讨论的, 某些食品如腌肉, 熏制好的风干火腿和鱼的烹调会加剧亚硝胺的形成。

2. 亚硝胺形成的催化剂及抑制剂

如前所述, 在反应混合物中存在其它的化合物能够影响亚硝化的反应速率。通常弱阴离子, 如 硫 氰 酸 根 离 子、氯 离 子、溴 离 子、碘 离 子 都 已 经 证 明 是 亚 硝 化 反 应 的 很 强 的 催 化 剂 (Boyl-
and, 1972; Fan和Tennenbaum, 1973)。由于硫氰酸根离子是人体唾液的正常成分, 它存在于人体胃内可以明显地加快体内亚硝胺形成的速度(Boyl-
and, 1972)。同样地, 食品中氯离子和碘离子的存在也可以影响亚硝胺的形成。甲醛和其他的碳基化合物, 即使在碱性的条件下, 对亚硝化反应也有催化作用 (Keefer和Roller, 1973)。人们研究的大多数未受阻的仲胺如二乙基胺、四氢化吡咯、哌啶、二正丙基胺和二甲基胺在碱性pH值及有甲醛存在的情况下是很容易被亚硝化作用的。二异丙基胺、叔

胺和季胺，由于位阻现象或它们不能形成亚胺离子，故不受这种催化作用的影响(Roller和Keefer, 1974)。五倍子酸和鞣酸，在低浓度时起着催化剂的作用，但在高浓度时却是亚硝胺形成的有效的抑制剂(Walker等, 1975)。

有一些破坏亚硝酸盐的化合物能作为亚硝胺形成的抑制剂。因此各种抗氧化剂，如抗坏血酸、谷胱甘肽、半胱氨酸、抗坏血基棕榈酸酯、 α -生育酚(维生素E)棕榈酸酯和其他酚的化合物在食品中以及实验动物的体内都表明能抑制亚硝胺的生成(MirVish等1972; Fiddler等1973; Sen等1976; MirVish, 1975; Mergens等, 1977; Walters等, 1976)。在食品或药品中将 这些 化学物质作为配方的一部分加入，可以证实是减少人体接触亚硝胺的有效的方法。

3. 在体外及人体内形成

在人胃内的酸性环境下，可以生成微量致癌物质亚硝胺的这一可能性，已为迄今为止所做的相当数量的实验所证实。Sander等人(1967, 1968)证明了各种仲胺和亚硝酸盐在人体胃液中生成了亚硝胺。Sen等人(1969)研究了二乙胺与亚硝酸盐 在人、家兔、猫、狗、大白鼠的胃液中生成二乙基亚硝胺(DEN)的情况。在人和家兔的胃液中(pH 1~2)生成DEN要比在 大白鼠的胃液(pH 4~5)中更快。由于胃液中含有硫氰根离子，因此在人胃液中，亚硝化作用最适的pH值要比没有硫氰根离子存在时所预计的值3.4更接近于2(Boyland和Walker, 1974, Fan和Tannenbaum, 1973)。最近，Lane等人(1974)已采用气相色谱-质谱技术研究了人胃液中DMN的形成，并获得了类似的结果。Fine等人(1977)和他的合作者(Rounbehler等1977)也分别研究了人和小白鼠体内亚硝胺形成的问题。

同时将各种仲胺或酰胺和亚硝酸盐给动物服用后所发生诱发的肿瘤的实验也证明在胃中确实能出现亚硝化反应的 理论。如Sander和Burkle(1969)将N-甲基苄胺或吗啉和亚硝酸盐 给大白

鼠服用后诱发了大白鼠食道和肝肿瘤。同时将亚硝酸盐和可以N-亚硝基化的化合物如甲基苯胺、哌嗪、氨基苄甲脒与乙脒喂饲实验动物也产生了诱发肿瘤的结果(Sander 和 Schweinsberg, 1972; Greenblatt等1971, Ivankovic和Preussmann, 1970; Lijinsky等, 1973)。当这些化合物(胺与酰胺)或亚硝酸盐单独摄入时会产生阴性结果。应当指出的是上述所有的胺和酰胺都是弱碱性的,因此在实验动物的体内产生的各种N-亚硝基化合物的含量高达足以诱发肿瘤的程度。用亚硝酸盐和强碱胺如二乙胺、二甲胺、四氢吡咯、哌啶等(Druckrey 等1963a, Greenblatt 等1971, Garcia和Lijinsky, 1973, Sen等, 1976b)所作的类似的试验得到了阴性结果。胺的碱度可能是在胃中影响亚硝胺生成的一个最重要的决定性因素。即使给仓鼠喂入一个很低量(5ppm)的弱碱性的胺-吗啉和亚硝酸盐,也会在这些实验动物的胃中诱发肿瘤(Shank和Newberne, 1976)。

4. 细菌合成

人们对亚硝胺的形成过程中细菌的作用已进行了大量的探索研究,现有两种学派:一种认为尽管游离细胞酶系统还没分离出来,但某种细菌确实能通过酶催化反应来合成亚硝胺。第二种学派假设亚硝化反应在本质上是属非酶化作用,细菌仅仅是合成前体,即各种胺和亚硝酸盐(来自硝酸盐),然后通过化学反应形成亚硝胺,或细菌产生能催化生成亚硝胺的代谢物。

人们已经证实由加入的仲胺和硝酸盐形成的亚硝胺出现在低胃酸的人类试验者的胃里(Sander和Schweinsberg, 1972),在细菌培养液或大白鼠盲肠内容物内(Alam等1971; Klubes等1972, Hill 和 Hawksworth, 1972)。Collins-Thompson 等(1972)通过从食品分离的几种细菌研究了亚硝胺的形成,并且断言亚硝化反应本质上是非酶化的,而可能是通过细菌代谢物催化。最近,Archer等(1977)研究了二乙胺在有各种细菌和酵母细胞存在时在轻度酸性条件下的亚硝化作用。亚硝化作用的速率在有煮

沸过的或是未加热的细胞存在时是相似的,但比对照组明显地高。并且提出了胺与细胞成分之间疏水性反应的非酶化机理。他们认为在一些腌过的或风干的鱼中产生高含量的DMN 是因为细菌将硝酸盐(作为制备这些产品时所用的粗制盐的杂质)转化成亚硝酸盐以及亚硝酸盐和鱼中胺相互作用的缘故(Fong和 Chan,1973)。若添加苯甲酸防腐剂或采用纯净氯化钠代替粗制盐,则在产品中的DMN的含量会明显地减少(Fong和Chan, 1976)。

二、亚硝胺形成的前体

从以上的讨论可以清楚地看出任何场合若硝酸盐、亚硝酸盐和可以亚硝化的有机化合物共同存在时就有可能生成N-亚硝基化合物。我们饮食中的亚硝酸盐和硝酸盐有着各种各样的来源。洋白菜、花菜、胡萝卜、芹菜、莴苣、小萝卜、甜菜、菠菜等蔬菜中均发现含有高浓度的硝酸盐(有时高达1000~3000ppm)(Ashton, 1970; White, 1975)在水中也发现有硝酸盐,尤其是一些农村的井水中(Comly, 1945, Burden, 1961)。虽然在贮藏不善的菠菜和甜菜中亚硝酸盐含量较高,但通常在蔬菜和水中的含量还是很低的(Heisler等1974)。

除上述来源外,亚硝酸盐和硝酸盐来源于我们食品中有意识添加的食品添加剂,这些化学药品作为食品添加剂在许多国家中用以保藏鱼、肉和干酪等。各国对这些添加剂在各种食品中允许含量是不同的,通常亚硝酸钠在10~200ppm,硝酸钠在50~1000ppm(美国食品添加剂规定C. F. R. 121.1063,121.1064, 1972; 加拿大食品和药物条例和规则1965; Meester, 1973)。硝酸盐和亚硝酸盐主要用来抑制肉毒梭状芽孢杆菌的芽孢的生长。硝酸盐本身对这些细菌没有任何抑制作用,它的作用是由于食品中的微生物将硝酸盐还原为亚硝酸盐而表现出来的。为了防止属于酪丁酸梭菌的丁酸细菌所引起的不希望的发酵,在干酪奶中添加

加硝酸盐是必需的，这种菌的芽孢可以经受住通常的巴氏加热杀菌而存活(Goodhead等, 1976)。除了它们的防腐作用外，这些药品在改善腌制肉和鱼产品的颜色和滋味方面起着重要作用。在食品中，由于亚硝酸盐和胺能相互作用生成亚硝胺，因此采用硝酸盐和亚硝酸盐作为食品添加剂已受到严厉的指责。许多国家的官方卫生机构正在进行重新检查并试行修改现行规定以使人们受到这些药品的影响减少到最低的限度。

White(1976)已估计了美国居民平均每天饮食中摄取的亚硝酸盐和硝酸盐的含量并计算了各种饮食源的相对含量。表1.4中的数据表明蔬菜是美国日常饮食中硝酸盐的主要来源(86%)，其

表 1.4 美国居民从各种来源中平均每日摄入
的亚硝酸盐、硝酸盐的相对含量

来 源	硝 酸 盐		亚 硝 酸 盐	
	mg	%	mg	%
蔬 菜	86.1	86.3	0.2	1.8
水果、果汁	1.4	1.4	0.00	0.0
牛奶及奶制品	0.2	0.2	0.00	0.0
面 包	2.0	2.0	0.02	0.2
水	0.7	0.7	0.00	0.0
腌 肉	9.4	9.4	2.38	21.2
唾 液	30.0*		8.62	76.8
总 量	99.8	100	11.22	100

* 不包括在总量内。

资料来源：White, 1976。

余的来自唾液分泌和腌制的肉，而所摄取的亚硝酸盐的主要部分来自唾液，其次(21%)来自腌肉，各种研究已经表明，在食用含有丰富的硝酸盐的食物如蔬菜后(Spiegelhalder等1976; Tannenbaum等, 1976)，在人的唾液中的亚硝酸盐含量显著的增加，从而提出人体摄取的硝酸盐在体内转换成亚硝酸盐，然后分泌于唾液中。由于每天唾液的分泌量可能达到很高(高达1000ml)，唾液