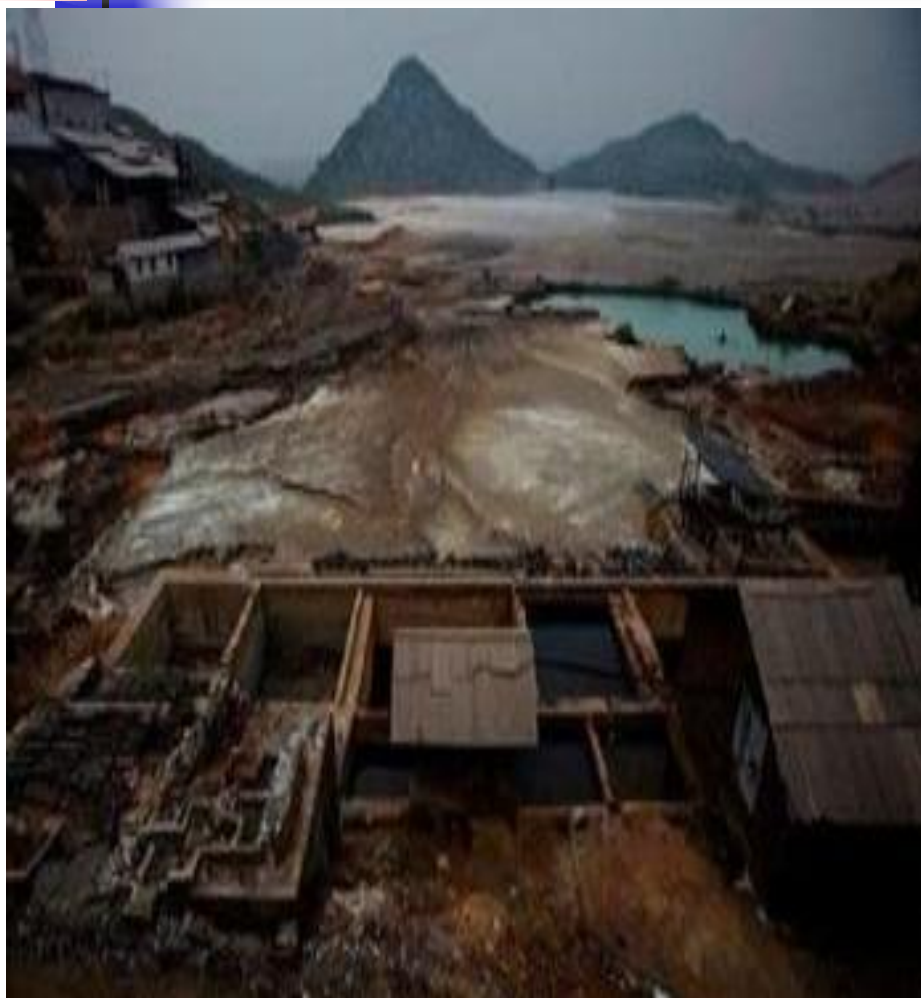


三、有毒金属污染及其预防





(一) 概述

1、有毒金属的定义

自然界中的多种金属元素可通过食物进入人体，其中部分金属元素是人体所必需，但过量摄入可对人体产生危害；某些金属元素即使在较低摄入量情况下，也可干扰人体正常生理功能，并产生明显毒性作用，如砷、铅、镉、汞等，常称为有毒金属。



2、有毒金属污染食品的途径

- ✿ 某些地区特殊自然环境中的高本底含量；
- ✿ 人为的环境污染造成；
- ✿ 食品加工、储存、运输和销售过程中的污染；



3、食品中有毒金属污染的毒性特点

- ❖多数情况下为低剂量长期摄入后在体内产生强蓄积毒性，进入人体后排出缓慢；
- ❖通过食物链的生物富集作用可在生物体内和人体内达到很高浓度；
- ❖对人体危害以慢性危害和远期效应（如“三致”作用）为主；



4、影响有毒金属毒性强度的因素

- ◆金属元素的存在形式
- ◆机体的健康状况
- ◆食物中某些营养素的含量和平衡情况
- ◆金属元素间或金属与非金属元素间的相互作用

(二) 常见有毒金属对食品的污染及毒性

1、汞 (mercury, Hg)

(1) 理化特性

- ❖ 银白色液体金属，原子量**200.59**，比重**13.59**，熔点**-38.87°C**，沸点**356.58°C**
- ❖ 具有易蒸发特性，常温下可以形成汞蒸汽
- ❖ 在自然界中有单质汞（水银）、无机汞和有机汞等几种形式
- ❖ 环境中被微生物作用可转化成甲基汞等有机汞



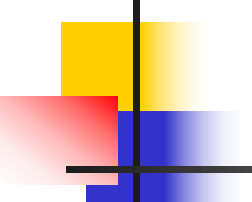
(2) 食品中汞污染源

- ◆ **通过废水、废气、废渣等污染环境，进而污染食物；**
- ◆ **以鱼贝类食品甲基汞污染最为重要；食物链的生物富集作用，在鱼体内达到很高含量；**
- ◆ **含汞农药的使用和废水灌溉农田等途径污染农作物和饲料；**



(3) 体内代谢

- ◆ **食品中的金属汞几乎不被吸收；**
- ◆ **无机汞吸收率低；**
- ◆ **有机汞消化道吸收率高，甲基汞可达95%；**
- ◆ **吸收的汞迅速分布到全身组织和器官，以肝、肾、脑等含量最多；**

- 
- ◆ 甲基汞主要与蛋白质的巯基结合。在血液中90%与红细胞结合，10%与血浆蛋白结合；
 - ◆ 甲基汞具有亲脂性以及巯基的亲合力很强，其可通过血脑屏障、胎盘屏障和血睾屏障；
 - ◆ 人体内的生物半衰期平均为70 d，在脑内的滞留时间更长，其半衰期可达180~250 d；
 - ◆ 体内的汞可通过尿、粪和毛发排出；



(4) 毒性

- ◆ 进入大脑后导致脑和神经系统损伤；
- ◆ 甲基汞并可致胎儿和新生儿的汞中毒；
- ◆ 公害病：水俣病（神经系统损害的症状）



2、镉（cadmium, Cd）

（1）理化特性

- ◆银白色金属，原子量112.41，比重8.64，熔点320.9℃，沸点765℃；
- ◆在自然界中多以锌矿、硫镉矿形式存在；
- ◆常与锌、铅、铜、锰等共存，在这些金属冶炼过程中，会排出大量的镉而污染环境；



(2) 食品中镉污染源

- ◆ **工业含镉“三废”的排放对环境和食物的污染；**
- ◆ **食品包装材料和容器含有的镉迁移至食品：用作玻璃、陶瓷类容器的上色颜料、金属合金和镀层的成分以及塑料稳定剂；**
- ◆ **一般环境中镉含量相当低，可通过食物链富集；**
- ◆ **海产食品、动物性食品（尤其是肾脏）含镉量通常高于植物性食品；**



(3) 体内代谢

- ◆ 主要以消化道摄入为主：吸收率1%~12%；
- ◆ 大多数镉与低分子硫蛋白结合，形成金属硫蛋白，主要蓄积于肾脏、肝脏；
- ◆ 人体内的半衰期约15~30年，通过粪、尿和毛发排出；
- ◆ 低蛋白、低钙和低铁、低维生素D的膳食有利于镉的吸收；

(4) 毒性

- ❁ 对体内巯基酶有较强的抑制作用
- ❁ 镉中毒主要损害肾脏、骨骼和消化系统
- ❁ 肾脏是镉慢性中毒的靶器官：主要损害肾近曲小管，使其重吸收功能障碍，引起蛋白尿、氨基酸尿、糖尿和高钙尿
- ❁ 高钙尿导致体内出现负钙平衡，造成软骨症和骨质疏松
- ❁ 公害病：痛痛病（骨痛病）



3、铅（lead）

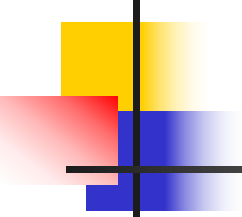
（1）理化特性

- ◆ 银白色重金属，原子量207.2，比重11.34，熔点327.5℃，沸点1620℃；
- ◆ 在铅的无机化合物中，铅通常处于+2价状态；
- ◆ 除乙酸铅、氯酸铅、亚硝酸铅和氯化铅外，大多数+2价铅盐不溶于水或难溶于水；
- ◆ 环境中某些微生物可将无机铅转变为毒性更大的有机铅；



(2) 食品中铅污染源

- ◆含铅废水废渣的排放可污染土壤和水体，然后经食物链富积、污染食品；
- ◆以有机铅作为防爆剂的汽油使汽车等交通工具排放的废气中含有大量的铅，造成公路干线附近农作物的严重铅污染；
- ◆含铅农药（如砷酸铅等）可造成农作物的铅污染；

- 
-
- ◆使用含铅的食品添加剂或加工助剂；
 - ◆以铅合金、马口铁、陶瓷及搪瓷等材料制成的食品容器和食具；
 - ◆印制食品包装的油墨和颜料；
 - ◆食品加工机械、管道和聚氯乙烯塑料中的含铅稳定剂；



(3) 体内代谢

- ◆ 非职业性接触人群体内铅主要来自于食物；
- ◆ 吸收率为5~15%，平均10%，儿童高于成人；
- ◆ 大部分（90%以上）与红细胞结合后转运至全身，主要贮存于骨骼；
- ◆ 人体内血铅半衰期25~35d，软组织30~40d，如果以骨骼计达10年；
- ◆ 主要经尿和粪排出，尿铅、血铅、发铅是反映体内铅负荷的常用指标；

(4) 毒性

- ◆ 主要损害造血系统、神经系统和肾脏
- ◆ 常见症状和体征为贫血、神经衰弱、失眠、食欲不振、口有金属味、腹泻或便秘等，严重者可致铅中毒性脑病
- ◆ 慢性铅中毒可致凝血时间延长、免疫系统损害
- ◆ 儿童对铅较成人更敏感，可影响生长发育，导致智力低下



4、砷 (arsenic, As)

(1) 理化特性

- ◆ 非金属元素，但由于其许多理化性质类似于金属，故常将其归为“类金属”之列
- ◆ 原子量为74.92，比重5.73，熔点81.4℃
- ◆ 无机砷：剧毒的三氧化二砷 (As_2O_3 ，俗称砒霜)、砷酸钠、砷酸钙和强毒的砷酸铅
- ◆ 有机砷：如杀菌剂一甲基砷、二甲基砷和农业用制剂甲基砷酸锌（稻谷青）、甲基砷酸钙




(2) 食品中砷污染源

- ◆ **含砷工业废水对水体的污染以及灌溉农田后对土壤的污染**
- ◆ **水生生物，尤其是甲壳类和某些鱼类对砷有很强的富集能力，但其中大部分是有机砷**
- ◆ **含砷农药过量使用或未遵守安全间隔期**
- ◆ **食品加工过程中使用的原料、化学物和添加剂质地不纯，可能含有较高量的砷**



(3) 体内代谢

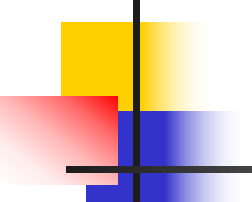
- ◆ 有机砷和无机砷的吸收率为70%~90%
- ◆ 元素砷几乎无毒，砷的硫化物毒性亦很低，而砷的氧化物和盐类毒性较大
- ◆ As^{3+} 毒性大于 As^{5+} ，无机砷毒性大于有机砷
- ◆ 砷化物为原浆毒，与机内蛋白质有很强的结合能力

- 
- ◆经消化道吸收入血后主要与Hb中的珠蛋白结合，24h内即可分布全身组织，以肝、肾、脾、肺、皮肤、毛发、指甲和骨骼等蓄积量较多
 - ◆砷与头发和指甲中角蛋白的巯基有很强的结合力，故头发和指甲也是其排泄途径之一
 - ◆测定发砷和指甲砷可反映体内砷水平
 - ◆生物半衰期约80~90d，主要经粪和尿排出



(4) 毒性

- ◆ **As³⁺与巯基有较强的亲和力**，尤其是对含双巯基结构的酶（如蛋白酶、**ATP酶**等）有很强抑制作用，当与其结合后，可导致体内氨基酸、葡萄糖代谢等的异常
- ◆ 与丙酮酸氧化酶的巯基结合，使酶失去活性，妨碍细胞正常的呼吸与代谢，引起细胞的死亡
- ◆ **致毛细血管通透性增高**，引起多器官的广泛病变

- 
- ◆ **急性砷中毒**主要是胃肠炎症状，严重者可致中枢神经系统麻痹而死亡，并可出现口、耳、眼、鼻出血现象
 - ◆ **慢性砷中毒**主要表现为神经衰弱综合征，皮肤色素异常（白斑或黑皮症），手掌和足底皮肤过度角化
 - ◆ 多种砷化物具有致突变性
 - ◆ 砷酸钠可透过胎盘屏障，对小鼠有一定致畸性
 - ◆ 流行病学调查亦表明，无机砷化合物与人类皮肤癌和肺癌的发生可能有关

（三）预防有毒金属污染食品的措施

- ✿ 严格监管工业生产中的“三废”排放
- ✿ 农田灌溉用水和渔业养殖用水应符合要求
- ✿ 禁止使用有毒金属农药，并严格控制有毒金属和有毒金属化合物的使用；控制食品生产加工过程有毒金属的污染
- ✿ 妥善保管有毒金属及其化合物，防止误食和意外污染食品
- ✿ 完善食品中有毒金属的允许限量标准（GB2762-2022），并加强监督检验

四、N-亚硝基化合物污染及其预防

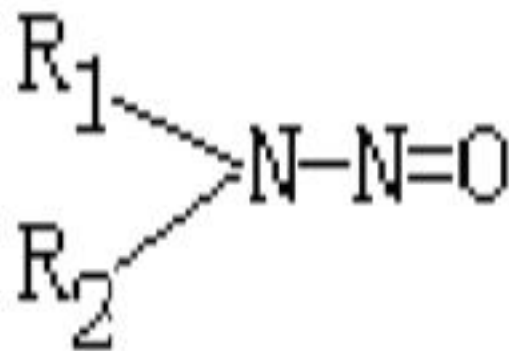
(一) 分类、结构与理化特性

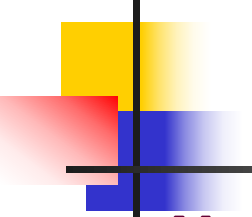
1、N-亚硝胺 (N-nitrosamine)

◆ R_1 、 R_2 可以是烷基或环烷基，也可以是芳香环或杂环化合物

◆ R_1 和 R_2 相同，称为对称性亚硝胺

◆ R_1 和 R_2 不同时，则称为非对称性亚硝胺





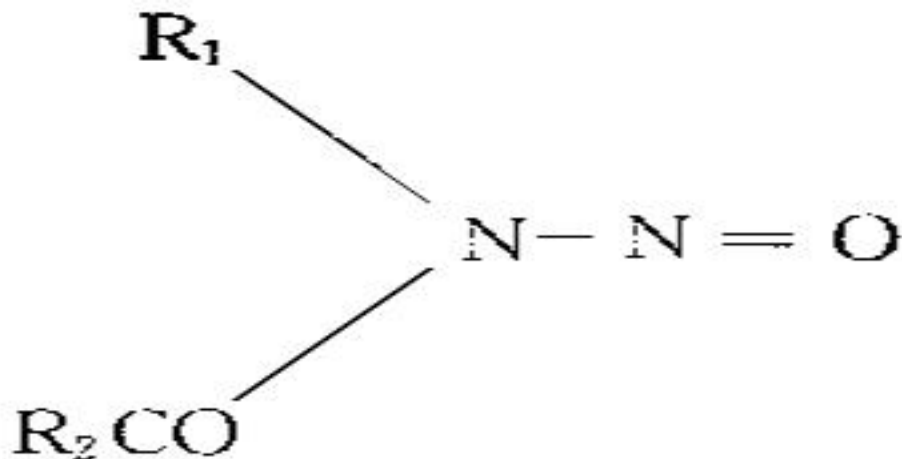
◆N-亚硝胺在中性和碱性环境中较稳定，在通常条件下不易发生水解。但在特殊条件下也可发生水解、加成、转亚硝基、氧化还原和光化学反应等。

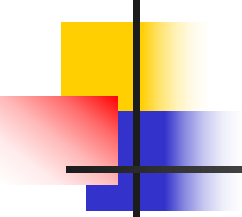
◆低分子量亚硝胺为黄色油状液体，高分子量亚硝胺多为固体；二甲基亚硝胺可溶于水，其他亚硝胺不溶于水，只溶于有机溶剂。



2、N-亚硝酰胺 (N-nitrosamide)

- ◆ R_1 和 R_2 可以是烷基或芳香基
- ◆ R_2 也可以是 NH_2 、酰胺基、或酯基



- 
-
- ◆ 亚硝酰胺的化学性质活泼，在酸性或碱性条件下（甚至在近中性环境下）均不稳定。在酸性条件下可分解为相应的酰胺和亚硝酸，在碱性条件下可迅速分解为重氮烷。



(二) 食物污染的来源

1、N-亚硝基化合物的前体物

- ◆ **硝酸盐、亚硝酸盐和胺类物质**
- ◆ 环境和食品中的**N-亚硝基化合物**系由亚硝酸盐和胺类在一定的条件下合成。作为**N-亚硝基化合物前体物**的硝酸盐、亚硝酸盐和胺类物质，广泛存在于环境和食品中，在适宜条件下，这些前体物可通过化学或生物学途径合成各种各样的**N-亚硝基化合物**。



(1) 植物性食品（蔬菜）中的硝酸盐和亚硝酸盐

- ◆ **土壤、肥料中的N在硝酸盐生成菌作用下可转化为硝酸盐。蔬菜在生长过程中，从土壤中吸收硝酸盐等营养成分，在植物体内酶作用下硝酸盐还原为氨，并进一步与光合作用合成的有机酸生成氨基酸和蛋白质。当光合作用不充分时，植物体内可积蓄较多的硝酸盐。**
- ◆ **新鲜蔬菜中亚硝酸盐含量通常远低于其硝酸盐含量，腌制、不新鲜的蔬菜中亚硝酸盐含量明显增高。**



(2) 动物性食品（肉）中的硝酸盐和亚硝酸盐

- ◆ 作为食品防腐剂和发色剂在食品生产中使用；
- ◆ 作用机制是通过细菌将硝酸盐还原为亚硝酸盐，亚硝酸盐与肌肉中的乳酸作用生成游离的亚硝酸，亚硝酸能抑制许多腐败菌（肉毒梭菌）的生长而达到防腐目的；
- ◆ 亚硝酸分解产生的NO与肌红蛋白（Mb）结合，形成NO-Mb，可使腌肉、腌鱼等保持稳定的红色，从而改善此类食品感官性状；

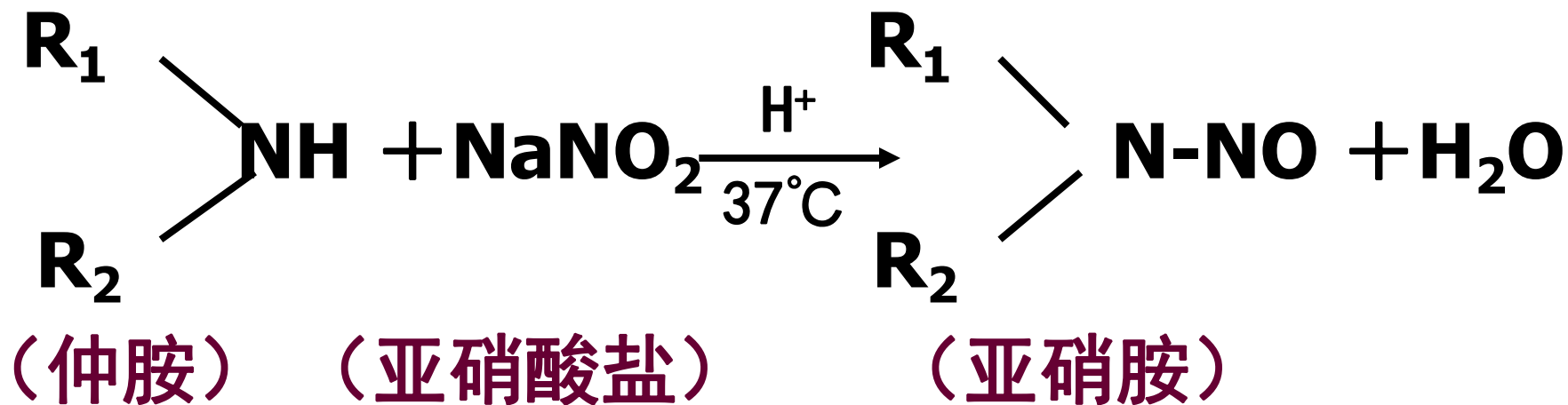


(3) 环境和食品中的胺类

- ◆ 食品天然成分的蛋白质、氨基酸和磷脂，都可以是胺和酰胺的前体物
- ◆ 肉、鱼等动物性食品中在其腌制、烘烤等加工处理过程中，尤其是在油煎、油炸等烹调过程中，可产生较多的胺类化合物
- ◆ 药物、化学农药和一些化工产品的原料中含有胺类

(4) N-亚硝基化合物的合成

以上两种前体物在适宜条件下可合成N-亚硝基化合物，其反应式如下：





2、食品中的N-亚硝基化合物

- 动物性食品肉、鱼等蛋白质分解物，尤其这些食品腐败变质时，仲胺等可大量增加。在弱酸性或酸性的环境中，能与亚硝酸盐反应生成亚硝胺；
- 蔬菜、乳制品中含有；
- 传统的啤酒生产过程中，大麦芽在窑内加热干燥时，其所含大麦芽碱和仲胺等能与空气中的氮氧化物（NO_x）发生反应，生成二甲基亚硝胺；



3、亚硝胺化合物的体内合成

- ★机体在特殊情况下，可在胃内合成少量亚硝胺。如胃酸缺乏时，胃液pH升高，细菌繁殖，硝酸还原菌将硝酸盐还原为亚硝酸盐，腐败菌等杂菌将蛋白质分解为胺类，使得前体物增加，有利于胃内N-亚硝基化合物的合成。
- ★唾液中的亚硝酸盐和食物残渣产生的胺类，在硫氰酸根离子作用下也能合成一定量的亚硝胺。



(三) 毒性特点


1、急性毒性

- ◆各种N-亚硝基化合物的急性毒性差异较大
- ◆对称性烷基亚硝胺而言，其碳链越长，急性毒性越低
- ◆肝脏是主要的靶器官
- ◆损伤骨髓与淋巴系统



2、致癌作用

- ◆ 已证实N-亚硝基化合物为强的动物致癌物
 - ✿ 能诱发各种实验动物肿瘤
 - ✿ 能诱发多种组织器官肿瘤
 - ✿ 多种途径摄入均可诱发肿瘤
 - ✿ 一次大量给药或长期少量摄入均有致癌作用
 - ✿ 可通过胎盘对仔代产生致癌作用

- 
-
- ◆ 代谢产生的烷基偶氮羟基化合物，与DNA分子上的碱基形成加合物，诱发基因突变、染色体异常
 - ◆ 抑制修复DNA损伤的60-烷基脱氧鸟嘌呤烷基转移酶，导致DNA修复障碍，最终引起肿瘤



❁ 两类N-亚硝基化合物在致癌作用的差异

- ★ 亚硝胺相对稳定，进入体内后，主要经肝微粒体细胞色素P450酶的代谢活化，生成烷基偶氮羟基化合物才有致突变、致癌性，为间接致癌物；
- ★ 亚硝酰胺类不稳定，能够在作用部位直接降解成重氮化合物，与DNA结合发挥其直接致突变和致癌作用，为直接致癌物；

3、致畸作用

- ◆亚硝酰胺有致畸性，甲基（或乙基）亚硝基脲可诱发胎鼠的脑、眼、肋骨和脊柱等畸形，并存在剂量-效应关系
- ◆亚硝胺的致畸作用很弱。

4、致突变作用

- ◆亚硝胺和亚硝酰胺均有致突变作用

5、与人类健康的关系

- ◆流行病学调查显示，某些地区癌症的发生可能与食物中N-亚硝基化合物或其前体物有关



（四）预防措施

- ◆ 防止食物被微生物污染；
 - ◆ 控制食品加工中硝酸盐或亚硝酸盐用量；
 - ◆ 施用钼肥；
 - ◆ 阻断亚硝基化反应；
 - ◆ 制定食品中允许量标准（GB2762-2022）并加强监测（检测肉类、水产食品中的N-二甲基亚硝胺）；
- 总原则：不吃或少吃不新鲜食品、腌制食品、发酵食品，多吃新鲜食品，尤其是绿色蔬菜和水果。