

食品卫生化学检验

(内部资料)

湖北省卫生防疫站

一九七七年七月

食 品 卫 生 化 学 检 验

湖 北 省 卫 生 防 疫 站

一 九 七 七 年 七 月

前 言

为了贯彻落实英明领袖华主席抓纲治国的战略决策，认真执行国务院〔1974〕82号关于防止食品污染，加强检验和监督工作的指示，提高我省食品卫生检验工作水平。我们在一九六三年编印的《饮食品卫生检验（化学部分）》一书的基础上，根据中央各部的有关规定，收集了近年来国内的检验资料和食品卫生工作中出现的一些新问题，重新编印了这本《食品卫生化学检验》，初稿完成后，召集部分地、市卫生防疫站担负化学检验工作的同志进行了讨论修改，吸取了各地的经验，作为我省开展食品卫生化学检验的依据。今后全国统一检验方法颁发后，即按中央颁布的方法执行。

本书编印仓促，错漏之处，请使用、参阅者批评指正。

编 者

一 九 七 七 年 七 月

說 明

一、本资料系食品卫生质量与食品中有害物质的理化检验法，共分两个部分：

（一）食品卫生检验：主要根据1975年12月全国食品卫生标准会议所提出的各类食品卫生质量指标应检项目，参考该次会议提供的检验方法整理而成。对目前尚未订定卫生标准的食品，根据实际需要，补增了若干检验项目与方法。按照卫生标准的要求，这部分检验方法，主要为定量测定法，定性检验均不列入。

（二）食品中有害物质的检测：主要包括食品本身具有或由外界污染的常见有害物质的检验。为了适应实际工作中对这部分检验的时间要求要短，因此多为定性检验法，或快速简易法。

二、采用的名词：

采用已有统一规定和现时适用者。化学药品原则上采用化学系统名称，过于冗长的名称，和较复杂的有机试剂，也根据实际情况使用简名，或补充化学式。含有结晶水的化学物质，一般均加注化学分子式。

三、采用的标准与单位：

1、度量衡一律使用国家规定的现行米制，其换算比例参见附录五。

2、温度以摄氏温标（ $^{\circ}\text{C}$ ）表示。“微温”或“微热”指 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，室温指 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ，水浴温度如未经特别指明，均指 100°C 沸水浴。

3、液体的滴是指蒸馏水在 15°C 时自标准滴管流下的一滴为标准。标准滴管的流出口外径为3毫米，内径为0.6毫米。通常以每毫升相当20滴计算。

4、试验用水除特殊指明者外（如无氨水、无铅水、无碘水等），均应用蒸馏水。配制溶液未指明溶剂时，均为蒸馏水制成的溶液。

5、试验用试剂，除标准溶液标定指明用基准物质外，应用分析纯品（二级）或优级纯品（一级）。

6、溶液的百分浓度（%）系指100毫升溶液含溶质的克数（固体）或毫升数（液体）。溶液的比例浓度，如1:10，是指溶质1克（固体）或1毫升（液体）加溶剂10毫升的溶液，余此类推。

7、检验结果常用表示方法为：

固体检样：%（W/W），毫克/公斤（ppm），微克/公斤（ppb）

液体检样：%（W/V，V/V），毫克/升（ppm），微克/升（ppb）

目 录

第一部分 食品卫生检验

第一章 概述	(1)
一、采样要求	(1)
二、采样方法	(1)
三、检验技术的一般要求	(2)
第二章 粮食	(4)
一、感官	(4)
二、水分	(4)
三、熏蒸剂——氰化物	(5)
四、熏蒸剂——磷化物	(6)
五、熏蒸剂——氯化苦	(10)
六、熏蒸剂——溴甲烷：比色法	(11)
滴定法	(12)
七、熏蒸剂——砷化物	(13)
八、熏蒸剂——二硫化碳	(15)
九、有机磷农药：薄层酶抑制法	(16)
酶化学法	(19)
铜盐法	(22)
茚乙二胺比色法	(24)
气相色谱法	(26)
十、有机氯农药：薄层层析法	(27)
气相色谱法	(29)
比浊法	(30)
滴定法	(31)
十一、汞：双硫脲比色法	(32)
汞蒸气测量法	(34)
蒸馏法	(35)
十二、黄曲霉毒素 B ₁	(37)
第三章 食用油脂	(39)
一、感官	(39)
二、水分及挥发物	(39)
三、杂质	(39)

四、酸价	(40)
五、加热试验	(41)
六、过氧化值	(41)
七、酸败试验	(42)
八、溶剂残留：二氧化硒法	(43)
气相色谱法	(45)
九、黄曲霉毒素 B ₁	(46)
十、3,4-苯并芘：简易薄层法	(46)
荧光分光光度法	(48)
十一、棉酚：三氯化锑法	(50)
苯胺法	(51)
十二、砷：砷斑法	(52)
银盐法	(53)
十三、汞	(53)
十四、有机氯农药	(54)
十五、矿物油：荧光法	(54)
薄层法	(55)
第四章 肉与肉品	(56)
一、感官	(56)
二、水分	(56)
三、酸价	(57)
四、氯化钠	(58)
五、总挥发性盐基氮：半微量凯氏蒸馏法	(58)
微量扩散法	(59)
六、亚硝酸盐：萘乙二胺法	(61)
格氏试剂法	(62)
七、有机氯农药	(63)
第五章 水产食品	(64)
一、感官	(64)
二、挥发性盐基氮：微量扩散法	(64)
半微量凯氏法	(65)
三、三甲胺氮：光电比色法	(66)
微量扩散法	(67)
四、有机氯农药	(67)
第六章 蛋与蛋品	(69)
一、感官	(69)
二、水分	(69)
三、含油量	(70)
四、游离脂肪酸	(71)

五、溶解指数	(72)
六、 α —淀粉酶活力	(73)
七、总碱度	(74)
八、铅	(75)
九、有机氯农药	(76)
第七章 乳与乳品	(78)
一、感官	(78)
二、比重	(78)
三、酸度	(80)
四、水分	(81)
五、脂肪：盖勃氏法	(82)
巴布科克氏法	(83)
罗紫——哥特里法	(84)
六、总固体与非脂固体	(84)
七、溶解度	(85)
八、蔗糖	(86)
九、铅	(87)
十、铜	(88)
十一、锡	(89)
十二、食盐（奶油）	(90)
十三、有机氯农药	(91)
第八章 酒类	(92)
一、感官	(92)
二、乙醇	(92)
三、总醛	(92)
四、杂醇油	(107)
五、甲醇	(108)
六、铅	(110)
七、氰化物	(111)
八、挥发酸	(112)
第九章 冷饮食品	(113)
一、感官	(113)
二、苯甲酸钠：滴定法	(113)
比色法	(114)
三、糖精	(115)
四、食用色素：纸层析法	(116)
薄层层析法	(118)
五、砷	(121)
六、铜	(112)

七、铅	(123)
第十章 酱油与酱	(125)
一、感官	(125)
二、比重	(125)
三、水分	(125)
四、总酸	(126)
五、氨基氮	(126)
六、铵盐	(127)
七、氯化钠	(128)
八、4—甲基咪唑	(129)
九、苯甲酸	(130)
十、黄曲霉毒素B ₁	(132)
十一、砷	(132)
十二、铅	(133)
第十一章 味精	(135)
一、感官	(135)
二、麸酸钠：凯氏定氮法	(135)
甲醛法	(136)
旋光计法	(137)
三、氯化钠：比浊法	(137)
滴定法	(138)
四、锌	(139)
五、硫化物	(140)
六、砷	(141)
七、铅	(142)
第十二章 醋	(143)
一、感官	(143)
二、酸度	(143)
三、游离矿酸	(143)
四、砷、铅	(144)
第十三章 糖与糖果	(145)
一、感官	(145)
二、水分	(145)
三、蔗糖：旋光法	(145)
容量法	(146)
四、二氧化硫	(147)
五、砷	(149)
六、铅	(149)
七、糖果色素	(149)

第十四章 食盐	(151)
一、感官	(151)
二、水分	(151)
三、水不溶物	(151)
四、硫酸盐	(152)
五、钙	(153)
六、镁	(153)
七、钡	(154)
八、氟	(155)
九、碘	(157)
十、氯化钠	(159)

第二部分 食物中有害物质检测

第一章 金属毒物	(161)
一、有机质破坏	(161)
二、砷化合物	(162)
铜片试验	砷斑试验 简易法
二氯化锡反应	硫酸铜反应 碘化钾淀粉反应
三、汞化合物	(166)
铜片试验	碘化亚铜反应 二苯胺基脲试验
碘化汞试验	铝片试验
四、铅化合物	(168)
硫酸铅反应	铬酸钾试验 硫化铅反应
双硫脲反应	四羟醌反应 碘化铅反应
五、钡化合物	(171)
硫酸反应	铬酸钾反应 碳酸铵反应
硫代硫酸钠反应	玫瑰红酸钠反应
六、铋化合物	(173)
罗丹明B反应	硫化氢反应 钼兰反应
七、铬化合物	(174)
二苯胺基脲试验	铬酸铅反应 过铬酸反应
八、锌化合物	(176)
亚铁氰化钾反应	双硫脲反应 钴氰化钾反应
九、铜化合物	(177)
铜试剂法	亚铁氰化钾法 安息香酮脒反应
第二章 非金属毒物	(179)
一、氰化物	(179)
普鲁士兰反应	硫氰酸反应 苦味酸试纸法
对硝基苯甲醛法	吡啶吡唑啉酮试纸法 吡啶联苯胺反应

二、磷化物.....	(184)
试纸法 钼兰反应	
三、氟化物.....	(185)
玻璃腐蚀法 茜素锆反应	
四、亚硝酸盐.....	(186)
格氏法 联苯胺反应 安替比林反应	
硫酸亚铁反应 淀粉碘化钾反应 硫脲反应	
五、硝酸盐.....	(189)
酚二磺酸反应 二苯胺反应 格氏法 马钱子反应	
六、硼酸盐.....	(191)
姜黄试纸法 焰色反应	
第三章 挥发性有机毒物.....	(193)
一、苯酚.....	(193)
4-氨基安替比林法 氰亚胺二溴醌法 三氯化铁法	
溴水试验 亚硝酸钾试剂法 硝酸汞反应	
二、亚硝胺.....	(196)
三、苯胺.....	(198)
兰靛酚反应 异脲反应 铬酸试验	
四、硝基苯.....	(200)
萘乙二胺反应 间苯二酚反应	
第四章 生物碱与甙类.....	(202)
一、生物碱.....	(202)
一般检测法 薄层层析法 溴麝香草酚兰法	
二、强心甙.....	(206)
凯勒氏反应 凯德氏反应 贝氏反应 利哥尔试验	
三、皂甙.....	(208)
泡沫试验 溶血试验 冰醋酸——浓硫酸试验	
四、氰甙.....	(208)
第五章 有机磷杀虫剂.....	(209)
一、一般检验法.....	(209)
溴麝香草酚兰试纸法 2,6-二氯酚靛酚法 纸上斑点法 刚果红法	
二、对硫磷 (1605)	(212)
对硝基酚反应 偶氮色素反应 兰靛酚反应	
三、内吸磷 (1059)	(214)
亚硝酰铁氰化钠法 亚硝酸法	
四、甲拌磷 (3911)	(216)
五、马拉硫磷 (4049)	(217)
六、敌敌畏与敌百虫.....	(218)
间苯二酚法 二硝基苯肼法 吡啶法	

七、亚胺硫磷.....	(219)
第六章 有机氯杀虫剂.....	(220)
一、一般检验法.....	(220)
荧光黄试纸法 亚铁氰化银试纸法 焰色法	
二、六六六.....	(222)
三、滴滴涕.....	(223)
硝化反应 重铬酸钾硫酸反应	
四、五氯酚钠.....	(224)
藏红T法 对、对——4 甲二氨二苯甲烷反应	
五、氯化苦.....	(225)
二甲基苯胺法 勒伯脱氏反应	
六、2,4——滴	(225)
第七章 其他杀虫杀鼠剂.....	(226)
一、氟乙酰胺.....	(226)
羟肟酸反应 茜素锆反应	
二、敌鼠.....	(227)
三、赛力散与西力生.....	(227)
碘化钾反应 硝化反应	
第八章 植物与动物性毒物.....	(230)
一、桐油.....	(230)
二、巴豆油.....	(230)
三、梓油.....	(231)
四、马铃薯毒素.....	(231)
五、蜂蜜中雷公藤碱.....	(232)
六、酒中苦楝素.....	(233)
七、鱼藤酮.....	(234)
八、麦角.....	(234)
九、河豚毒素.....	(235)
十、组织胺.....	(236)

附 录

一、常用原子量表.....	(237)
二、常用酸碱浓度及其稀释换算表.....	(238)
三、乙醇稀释表.....	(239)
四、溶液浓度稀释表.....	(240)
五、常用的单位及符号.....	(241)
六、指示剂的配制及其变色范围.....	(241)
七、常用当量溶液的配制与标定.....	(243)

八、常用试剂的提纯与精制.....	(247)
九、常用农药的毒性.....	(250)
十、标准农药的制备.....	(251)
十一、食品用化工产品标准及检验方法（试行）	(254)

第一章 概 述

一、采 样 要 求

1、所采取的检样应有代表性，即检样应反映出食品的全部性质。如食品污染有有害物质，而有害物质在食品中的分布又不均匀，所采取的检样则应反映其个别部分或部位的污染情况。

2、如为外地进口食品，应先审阅该食品的有关证件（如运货单、兽医卫生证明书、商品检验机关或卫生检验部门的检验报告单等），并查明其来源地点、起运日期、品质及包装方式是否完整等等。如食品在运输途中污染有害物质，则应查明原装车船的运输记载，找出污染源的线索，以利进行针对性检验。

3、如发现同一批食品中有部分包装或容器破损不完整，可能影响食品质量时，则应对其专门采样。

4、采得的检样一般不应加入防腐剂。

5、采样工作应由食品卫生专业人员进行，必要时检验人员也应到现场共同进行。

6、检样采得后应尽快送至检验室进行检验。

7、采得的检样在获得检验结果以前，应保持原有的包装及性质，不应使其发生变化。采得检样应立即进行检验，如不能在短时期内完成检验，则应保存于低温（0°~5°C）。

8、所有关于食品采样的原始记录，包括采样日期、时间、食品所属单位、食品数量、包装方式及检验目的等，均应详细记载清楚。

9、在检验结束并作出检验报告后，一般可保存的检样，可保留1~2个月，以备万一需要时进行复验；易于腐败的检样，可酌情处理。

二、采 样 方 法

食品检验的检样采取，一般分为两种。

1、原始检样，或称送验检样。这是由生产单位、供应部门或卫生人员在现场从大量大批食品中采得的检样。采样方法一般应混合均匀后取样。对大量不易混合均匀的食品，或对整车、整船、整仓、整堆的食品，则将整堆看成若干有规则的几何立体（立方形、圆柱形、圆锥形等），将各个立体分为若干等体积部分，然后从各个立体分别取体积相等的检样，加以混合，即得初级检样。将初级混合检样再按“几何法”取样，得二级检样。如此重复采样几次，最后使大量检样逐步缩减，得到为检验实际需要量的3~4倍的检样，即可送验。

2、检验检样。将取得的原始检样经过适当混合，从中采取少量进行检验。液体检样应充分振摇或搅拌，或从一容器倾入另一容器，反复倾倒数次；但对测比重的检样，应注意勿使空气混入产生气泡；测定二氧化碳的检样，应防止其挥散。固体检样应加以粉碎，通过

60目筛，然后用“四分法”采取检验需要的数量。

“四分法”是将细碎检样置于洁净纸上，提起一角使检样流向对角，再提起对角使其流回，如法反复提起四角使检样反复移动，然后将检样铺平于纸上，从当中划一“十”字，将检样分为四等份，除去对角两份，将剩余两份如上述重复再分，直到剩余检样足供检验之用为止。

采样时，还应根据食品的包装情况，采用具体的正确采样方法。

小量包装（1斤左右）的食品，如罐头食品、瓶装饮料，盒装或纸包食品，有批号的，则按批分别采样；没有批号，但经调查已知系同批生产的，则分批采样。

如大量食品分装在若干大桶或箱包中，可在总桶数“X”中，选择其中 $\sqrt{X}$ 数桶或箱包数，打开均匀取样，再将所得样品混合取适量送验。如发现打开的桶或箱包内的食品感观状态不一致，或有特殊时，则应将全部（X数）打开加以观察，按具体情况分类取样。

有些可疑变质食品，应根据可疑变质程度，或将食品按变质部位采样送验。被污染的食品或可疑污染食品，则应根据与污染源的距离分别采样。

盛检样的容器必须干燥清洁，必要时还须消毒灭菌，考虑避光等问题，以免检样在送验和检验过程中变质。

三、检验技术的一般要求

1、食品卫生检验是一项严肃的工作，它对保障人民身体健康，维护劳动生产的物质成果，避免国家物资的损失，具有重要的实际意义。因此，必须在思想上具有高度为人民服务的责任感，以严肃认真一丝不苟的态度，在技术上精益求精从事此项工作。

2、国家对各类食品大都订有一定的卫生标准或质量规格，随着这些标准或规格，都附有一定的检验方法。按国家卫生标准检查食品卫生质量时，均应按照规定的检验方法进行检验；如确因条件限制，不能按规定检验方法进行时，可采用近似可靠的方法检验，但在作出结果报告时，对所采用的方法应加以注明。

3、对各种检验方法，在实践中应逐步了解其检出最低限度和误差范围，从而知道本检验方法的灵敏程度，在检验工作中，即可根据具体情况和需要，选用适当的检验方法。

4、一般定量分析，应同时至少作两份平行测定，结果的误差不能超过0.2%，否则应重复检验。在定性检验中，如一种方法检验为阴性，则应选择其他定性方法重复检验，或按照指明为确证的方法进行，直至反复检验确证或否定为止。必要时应同时进行阳性与阴性对照试验。

5、检验方法中所规定的试剂种类与浓度，反应温度与时间，使用仪器的种类等，均应按检验方法规定执行，一般不宜任意修改或更动。如因条件不足，必须作某项更动时，则应多次实验，有足够数据验证，切实可行，误差范围明了或结果肯定可靠，始得作出必要更改。

6、检验人员应尽量熟悉了解食品原料及其生产工艺，或环境对食品的可能污染，从而对食品除其正常成分以外的异常物质的存在，有一概略的估计，这对检验工作中如何避免干扰物质，或分别测定其共存物质，有很大的帮助。

7、使用精密仪器进行分析时，应事前详细阅读仪器使用说明书，深切了解仪器性能，

保管方法，使用范围及操作规程，然后进行正式检验，以免在不熟练情况下，浪费样品、试剂及时间。

8、检验人员应查阅有关资料，熟悉某些试剂的精制和提纯的方法，也应熟悉重要试剂（如有机溶剂）的回收方法，以节省试剂的消耗。

9、检验人员应熟悉某些毒物的毒性，在工作中预防中毒的方法；同时也应充分了解某些化学反应的剧烈程度，防止着火、爆炸等危及安全的事故。

10、检验人员除能正确地按照检验方法进行操作外，还应理解检验操作所涉及的理论，以便在发生差错、故障时，能及时找出原因，采取措施，解决问题。

第二章 粮 食

一、感 官

色泽应正常，颗粒整齐，坚实丰满，无发霉异味、异臭及异物，并应无虫蛀及变质现象。

如为麦粒，应无赤霉病麦夹杂其中；如有，则应检查千粒中赤霉病麦的数量，计算其感染率。

如查出有麦角，或其他有毒杂草子如毒麦等，应作这些物质的专门检验。

如为米粉、面粉，除色泽应正常外，置手指间捏和不可有粗粒感，也不可有结块、粘湿、发霉、生虫及其他夹杂物（如加工机械的金属碎屑等）。

〔注〕

1.赤霉病麦的外观特点为：病麦皱缩，灰白，干瘪，胚芽或全粒带粉红色，千粒重减轻。检验时应取千粒，逐粒观察，记录病粒数，计算感染率。

据我们实验证实，含5~6%病麦粒的面粉不会使人产生急性中毒，含9~10%病麦粒的面粉可使部分食用者在15~30分钟内发生中毒症状：头晕、胃部不适、呕吐、面潮红等。目前尚未订定限量标准。

2.加工粮食中的夹杂物，除由加工机械而来的金属机械碎屑以外，目前尚有一新的发展应当注意。粮食部门正在少数地区，试用酚醛塑料碾滚，在加工过程中酚醛塑料粉末可能会由机械磨损原因进入加工粮内，必要时应予检查。检验方法可参照各类食品中有关苯酚及醛的检验。

二、水 分

〔原理〕

食物中的水分有两种形态存在：游离水和结晶水。游离水系指动植物细胞中流动的水和吸附于食物表面的水，这种水分比较易于通过干燥法除去。结晶水是指与食物组织结合的水，这种水分需要较高温度始能排出。食物中的水分测定，一般是指在100°~105°C条件下干燥释出的游离水。

〔仪器〕

- 1.广口称量瓶。
- 2.烘箱，100°~105°C。
- 3.分析天平。

〔操作〕

- 1.取洁净有盖玻璃广口称量瓶，置于烘箱内，将盖斜支于瓶边；调节烘箱温度至105°C，

在此温度烘30分钟。取出加盖放干燥器中，冷却30分钟，称重。

2.将检样粉碎（指原粮）过40目筛。准确称取5~10克（称至0.001克）放入已称重的称量瓶中，粉碎检样在瓶内的厚度不超过5毫米，加盖称重。

3.将称量瓶连同检样置105℃烘箱中，瓶盖斜支于瓶边，在此温度加热干燥2~4小时。取出放入干燥器内，冷却30分钟后加盖称重。

4.以后每烘半小时，冷却称重一次，如此反复进行，直至两次重量之差不超过0.002克为止，即认为已干燥至恒重。

〔计算〕

$$\text{水分}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_3} \times 100$$

W_1 ——称量瓶+检样重量(克)

W_2 ——干燥后称量瓶+检样重量(克)

W_3 ——称量瓶重量(克)

〔注〕

1.测定水分时，应先从60°~70℃烘起，然后再升至105℃烘干。

2.在称量过程中若发现重量增加时，表明干燥加热时间过长已使粮食中若干成分氧化以致增重，则以前次重量为准。

3.谷类食品中的水分，比较难以除去，需较长时间。如需要很准确结果，一般须在真空烘箱中（95°~100℃）干燥4~5小时。

三、熏蒸剂——氰化物

吡啶盐酸联苯胺法

〔原理〕

氰化物在酸性条件下生成挥发性氰氢酸，经水蒸汽蒸馏随水蒸汽逸出，被氢氧化钠溶液吸收形成氰化钠。氰化钠在酸性条件下，又转变为氰氢酸，再经溴水处理成为溴氰化物，用硫酸肼除去过量的溴，溴氰化物与吡啶联苯胺作用，生成红色化合物与标准比色。

