

食品中的化学毒物 系統檢查法

高 鶴 娟 編 著

人民卫生出版社

內 容 提 要

本书共分六章，介紹四十余种可能在食品中發現的化学毒物的系統分析法，其中农用药剂一章，系作者在此次再版修訂时增添。书中对每个毒物分別叙述其簡捷的預試法及灵敏的确証試驗，并重点介紹操作步驟及其注意点；在理論方面亦作适当的說明。为中級檢驗人員的必要参考书。

食品中的化学毒物系統檢查法

开本：787×1092/32 印張：3 ¼ 插頁：1 字数：73 千字

高 鶴 娟 編著

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

• 北京崇文區橫子胡同三十六號 •

人民卫生出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 • 各地新华书店經售

統一書号：14048·0652

定 价：0.36 元

1955年5月第1版—第1次印刷

1961年3月第2版—第4次印刷

(北京版)印数：7,001—13,600

目 录

第一章 概述	1
第二章 挥发性毒物	6
黄磷、氰化物	7
氰化物的定量試驗法	14
水合氯醛	18
甲醇	19
甲醛	21
石炭酸	22
硝基苯	23
第三章 普通金屬性毒物	24
砷、銻、鉍、汞的預試驗	24
砷、銻、鉍、汞的确証試驗	26
砷的定量試驗法	29
第四章 其他金屬性毒物	
(附氰化物、亚硝酸盐)	36
样品初步处理~燒成灰分	37
氟化物	37
硼酸盐	38
可溶性鎂盐	39
鉛、鉍、銅、錳、鋅、鈹	39
鉛、銅、鋅的微量定量法	43
亚硝酸盐	50
第五章 非揮发性有机毒物	53
毒物的分离	55
毒物分离原理說明	57
从酸性水溶液中用醚提	
取毒物	57
印防己毒素	58
秋水仙碱	59
巴比妥衍生物	60
从强硷性水溶液中用醚	
提取毒物(生物硷)	60

毒芹硷	63
菸硷	64
士的宁	64
馬錢子硷	65
茄科植物生物硷	65
古柯硷	66
烏头硷	66
毛果芸香硷	67
毒扁豆硷	67
鈣物硷	69
可待因	69
海洛因	70
奎宁	71
从弱硷性水溶液中用氯	
仿与乙醇提取毒物	71
嗎啡	72
(附) 草酸盐	73
第六章 农用藥剂	73
滴滴涕的定量試驗法	74
六六六的微量定量試驗法	77
除虫菊素与拟除虫菊素	81
E605(1605)的定量試驗	
法	83
馬拉松(4049)的定量試	
驗法	86
氯化苦	88
2,4-D	90
附录	92
(一)試剂与溶液的配制	92
(二)参考书目录	104
(三)食品中的化学毒物系	
統檢驗法簡要步驟表	

第一章 概 述

在日常生活中，往往能遇見各种不同的食品中毒現象，分析其原因，可能为下列几种：

一、誤食有毒物質，如药杀啮齿类动物用的毒物、杀虫剂、消毒剂、防腐剂，或处理上述药品后手未洗净而致中毒。

二、遭致謀害，吃入他人故意掺入毒物的食品。在集体食堂中，更須注意敌人有意謀害而暗地将毒物掺入食品里。

三、有意服毒以图自尽。

四、由于医务人员之疏忽大意，使病人誤服了过量藥物或竟錯給毒药而致中毒。

五、吃入存在于动植物組織中的有毒物質，如吃河豚中毒者，吃蟹后全身发生肿块者，吃入毒蕈或其他有毒植物而中毒者。

六、吃入經微生物作用已产生毒物的食品，如已經腐敗的魚肉或罐頭食物。

七、无意中服食含有金属毒物的食品，例如酸性食物在劣質搪瓷鍋中烹煮可致錫中毒；酸性食物在鍍鋅鉄鍋內烹煮可致鋅中毒；酸性食物在銅鍋內烹煮可致銅中毒；长期用含鉛水壶煮水，用含鉛酒壺裝酒，可致鉛中毒；久藏之酸性罐頭食物可致錫中毒等。

以上所述各种食品中毒的原因，以吃入化学毒物的作用为最烈，往往在吃入后短時間內即有致命的危險，在中毒現象发生时必須立即进行檢驗。本书所述化学毒物系統檢驗法，不仅可以檢驗食品中是否含有化学毒物，同时也可以檢查血，

尿、嘔吐物、糞便中是否含有化學毒物。用這種系統檢驗法可以節省樣品的消耗，重要而常見的化學毒物也不致被遺漏。

為了便於對未知的毒物作系統分析，茲按理化性質的不同，將毒物分類如下（其中可用水提取的酸、鹼和鹽類毒物造成中毒的可能性極少，書中不加討論）：

一、揮發性毒物；此類毒物在酸性溶液中能隨水汽蒸溜而出，如黃磷、氫氰酸、鹵素化合物、醇類、醛類、酚類。

二、普通金屬性毒物；砷、銻、汞、鉍（銀）。

三、其他金屬性毒物；鉛、銅、鋅等。

四、非揮發性有機毒物；此類毒物，在酸性溶液中，不能隨水汽而揮發，包括非生物鹼類與生物鹼類。

五、可用水提取的酸、鹼和鹽類；

六、其他須用特殊方法分離或無適當化學方法可以鑑別的毒物。

在檢驗開始前，必須設法了解具體情況，並從各種可能性及樣品的形狀作周密的考慮，擬定檢驗步驟，然後開始操作。避免死搬教條，不擇要點。如有中毒現象發生，必須了解中毒者個人及家庭的情形，社會關係，中毒時吃過那些藥物？是否吃過可疑食品？在何時何地與何人同食？同食者是否有同樣症狀？並尽可能取得其剩餘食品加以檢查。如曾經醫生診斷，應向醫生了解中毒者症狀。這些資料，對檢驗工作有很大幫助，往往從中可以覓得化驗的線索，或竟順利地得到正確的結果。

對送驗樣品必須注意包裝情形。最好為玻璃瓶裝或瓷罐裝，封妥並加蓋送驗者機關章或由負責人簽名蓋章，以免在送驗過程中樣品發生意外變化（如調換、污染等）。如系化驗者自己取樣，須選擇可疑或外表特殊者。如無上述情況，須將樣

品混勻後取樣。倘送驗樣品量甚少，更須仔細找重點檢驗；并須保留 $\frac{1}{4}$ 至 $\frac{1}{2}$ 的樣品作為對証試驗之用。每一試驗操作完畢後，必須立即將操作過程中發生的現象及結果詳細記入記錄簿中。

毒物檢驗所用的玻璃儀器必須特別仔細洗淨，以免因儀器不潔影響結果。所用試藥均需品質良好，如不能確定其品質是否良好時，必須先作空白試驗，以證明試藥本身不含有被檢查之物質，方可應用。例如試驗樣品內是否含砷時，所用鹽酸不能含砷。如條件可能，最好使用分析試劑或保證試劑，化學純粹及合乎藥典規格者也可勉強使用。使用試藥必須注意保持瓶中試藥的純度（包括溶液在內），因此，取用時，只准將試藥倒出，不要將用剩的試藥倒回原瓶中。萬一取多了，可裝于另一瓶中留待以後再用。也不要用药匙往試藥瓶中挖掘，以免染污瓶中試藥。

樣品在正式開始檢驗以前，應先作物理觀察：

一、外表 用肉眼、放大鏡或顯微鏡仔細觀察樣品有無夾雜物，如玻璃屑、單毛斷片、霉菌、或其他可疑結晶或粉末。若有明顯的發酵現象與分解現象，一般為含有細菌及可能有毒的特征。如為酒類及清涼飲料，應將瓶倒置，在透過光線下或反射光線下進行檢查（用 100 支燭光以上的燈泡），觀察瓶內有無夾雜物。一般氣泡向上跑，夾雜物往下沉。如為罐頭食物，應注意容器上的物理現象；罐頭兩端是否隆起或凸出，如已隆起或凸出，則表示罐頭食物內已有細菌作用而腐敗；有無生銹腐蝕的地方或裂縫，容器里面是否有銹蝕現象等；并仔細觀察罐頭是否有重焊現象，如有重焊現象，可能罐頭內的物品已被調換，須特別注意。

樣品中可含有色物質，如：

黑色：可能为氧化銅、硫化銅、硫化亞銅；

黃紅色：可能为氧化汞、氧化鉛、碘化鉛；

褐紅色：可能为硫化銻；

綠色：（嘔吐物中）可能为銅、鉻及砷的化合物；

白色細粒：可能为砒霜，昇汞，碳酸鉛，嗎啡或土的寧。

須測定它們的熔點、昇華物的結晶形狀和焰色反應。

二、嗅 如有黃磷、硝基苯、酚类等毒物存在，即使濃度很小，也常放出它們的特殊氣味。也可因細菌作用的結果發生惡臭或酸敗氣味。

三、味 如果樣品沒有顯著的變質現象及腐敗的臭味，嘗試樣品的味，對如何進行檢驗是有幫助的。嘗時應先將口漱淨，將樣品放在舌上嘗試，立即吐出并漱口，千萬不可咽下。從味的是否正常，可幫助辨別是否含有毒物；若味甚苦，可能含有生物鹼，味酸時，則可能含有游离酸或酸性鹽類。中毒者講述吃入時的不正常滋味，有時也可作為參考。如懷疑可能有極毒物存在，千萬不要嘗味。

四、酸鹼性 取切碎的樣品 0.5 克，放置於試管中，用 2 毫升水浸漬，攪拌後放置，使懸浮物下沉，傾出上層液數滴於白色斑點反映板上，加萬用指示劑 1 滴，觀察其顏色變化，求得大概的 pH 值；或用標準緩沖溶液加萬用指示劑 1 滴，在反映板上與樣品的顏色相比較，決定其 pH 值。樣品的酸鹼性也可用石蕊試紙試之。如呈強酸性或強鹼性反應，表示樣品可能含有酸鹼性物質。

五、燒灼試驗 如發現有與樣品顯然不同的物質存在，取出此物質數毫克作燒灼試驗；如未發現與樣品不同的物質，直接取樣品作燒灼試驗。樣品如為液體或嘔吐物，取出少量先在水浴上蒸干，然後作燒灼試驗。

(一) 在磁坩堝的盖內加热。

1. 受热无显著的变化, 为不含水而安定的无机物。
2. 受热时熔融, 可能是一些盐类(包括氰化鉀、氰化鈉)。
3. 受热时炭化, 为有机物质。
4. 受热时变色, 表示金属性化合物存在。

(1) 色变深, 表示金属盐类轉变为氧化物, 如 $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{CuO}$, $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

(2) 色变浅, 表示高級氧化物分解为低級氧化物, 如 $\text{PbO}_2 \longrightarrow \text{PbO}$ 。

(3) 在高温时显不同的顏色, 冷却时又复原; 如氧化鋅, 高温时为黃色, 冷却后又变白色。

(二) 在燃燒管或硬質試管内加热。先加微温, 随后加强热, 將燃燒管斜持, 以避水滴流下, 管内上部发现有小水滴时, 須在加强热前用滤紙吸去, 以免管破裂。如有昇华物, 观察其形状并作簡單試驗以帮助推测。

1. 带光彩結晶, 白色昇华物, 用显微鏡观察为八面体, 可能为三氧化二砷。

2. 白色昇华物, 用氢氧化鈉溶液潤湿, 变为黃紅色, 可能为高汞盐。

3. 白色昇华物, 用氢氧化鈉溶液潤湿, 变为黑色, 可能为低汞盐。

4. 灰黑色昇华物, 在显微鏡下观察有汞球状, 可能为汞。

(三) 焰色反应。先将鉑絲用稀盐酸洗淨至在无色火焰上不显顏色为止; 然后沾取用稀盐酸潤湿过的样品少許, 放在无色火焰旁先干燥, 再插入火焰中燒灼, 观察所呈顏色。

藍色 可能为砷、汞、銻的化合物。

綠色、可能為銅、硼酸。

以上觀察可以不消耗样品或消耗少量的样品幫助發現問題。但不能根據觀察結果斷定某種毒物是否存在。

今就較普通的三十余种毒物，按照上述化學分析系統，將其靈敏的鑒別法及確証法分章敘述于后。

為節省人力物力起見，應尽可能先作預試驗。如預試驗結果呈負反應，表示某種毒物不存在，即可略去不再檢驗；如預試驗結果呈正反應，表示可能有某種毒物存在，但尚不能肯定，此時必須再以確証試驗証實它。

第二章 揮發性毒物

此類毒物的共同特點是：在酸性情況下，能隨水汽揮發。屬於這類的毒物，重要者為：磷、氰化物、醇類、醛類、酚類、酸類和芳香族硝基化合物等。

其中氰化物毒性甚大，在照相和冶金上也常應用，並用以作殺虫劑或殺鼠劑，易入常人之手；某些植物體內含有含氰甙，如苦杏仁、杏仁、枇杷仁、木薯等，經酵素或加熱分解產生氫氰酸，食用不當時，也易發生中毒甚至死亡，須特別注意。

本類毒物的致死量和中毒症狀見附表。

毒物名稱	致死量	急性中毒現象
黃磷	0.1—0.2克	咽喉及食道有燒灼感，旋即嘔吐、泄瀉，吐出物在暗處現磷光，有蒜臭
氫氰酸	0.05克	眩暈、昏迷，呼吸急促，很快死亡
氰化鉀或氰化鈉	0.2—0.3克	粘膜腐蝕、嘔吐，眩暈、驚厥，終因窒息而死

毒物名称	致死量	急性中毒现象
苦杏仁甙	1克	眩晕、昏迷，以致死亡
杏仁水(0.1%)	50毫升	同上
水合氯醛	4—5克	呕吐、昏迷、呼吸慢、瞳孔缩小，血压及体温降低，终因呼吸中枢麻痹而死
甲醇	8—20毫升失明 20—100 毫升致死	头痛、恶心、呕吐、呼吸困难、目盲
甲醛	90毫升	口腔、胃肠之粘膜有腐蚀现象，硬化，内服仅一小时即可死亡
石炭酸	鲁文(Lewin)氏谓 8.5—60 克	胃、咽喉、口腔有烧灼感，呼吸及吐出物有酚臭，严重时腹部痠痛以致虚脱
硝基苯	20滴	外貌青腫，眩晕、呕吐及显著衰弱，腦及神經系統障碍，心臟及脾臟活动不規則，无意識状态下經藥而死

黃磷、氰化物

許來爾 (Scherer) 氏改良式預試驗法 取切碎的样品約 20—30 克，用約 50 毫升水浸漬与研磨后，傾入 200 毫升三角燒瓶中(如样品干燥可多加水)。加酒石酸溶液約 10 毫升(混合物液必須呈酸性反应，如不显示酸性反应，須再加酒石酸)。瓶口上塞一三孔軟木塞，每一孔中装一玻璃管，各个玻璃管中預先分別插入硝酸銀試紙条，硷性醋酸鉛試紙条，用飽和碳酸鈉潤湿过的苦味酸試紙条，裝置如图 1。

瓶上套一黑紙套或放置于暗处以避光綫，在水浴上加熱，保持 50°C，經 15 分鐘后，观察試紙变色情形如下表：

試紙名称	变色情形	可能存在的化合物
硝酸銀試紙条	黑 色	黃磷、硫化氫、甲醛、甲酸
硷性醋酸鉛試紙条	黑 色	硫化氫
苦味酸碳酸鈉試紙条	玫瑰紅色	氢氰酸

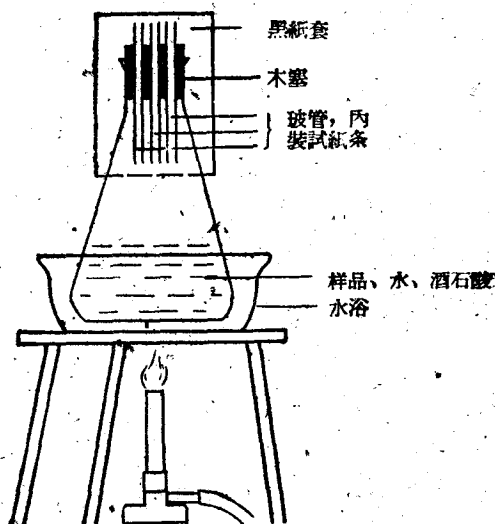
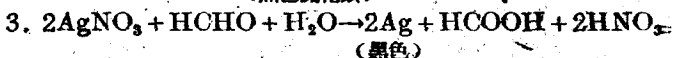
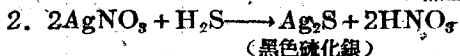
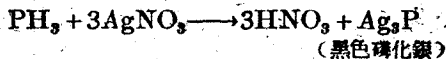
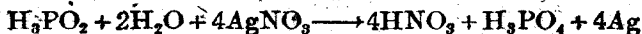
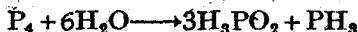


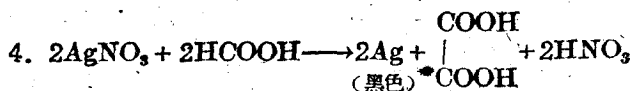
图1 黄磷及氯化物的預試驗

以上試驗，如呈負反应即試紙条不变色时，是可靠的。如試紙条变色，必須做确証試驗才能断定。在三角燒瓶中的混合物应保留作雷因須氏法試驗砷、銻、汞、鉍之用。

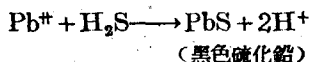
硝酸銀試紙条变色的說明。

1. 黄磷在潮湿空气中被氧化成亚磷酸，在黑暗处发綠色光，能和緩的燃燒，生成 H_3PO_2 与 PH_3 。

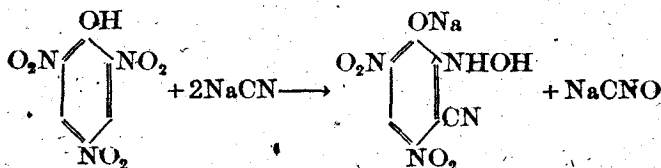
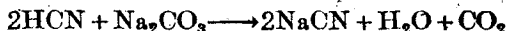




硷性醋酸鉛試紙条变色的說明。



苦味酸碳酸鈉試紙条变色的說明。



異性紫醮鈉 (玫瑰紅色)

黃磷的磷証試驗 取切碎样品 15 克, 使悬浮于 150 毫升水中, 加硫酸数滴使成弱酸性, 置于 500 毫升圓底燒瓶中, 燒瓶与冷凝管用弯成兩度直角的玻管相連 (如图 2)。最理想的仪器为全部玻璃磨口相接, 否則只好用軟木塞或橡皮塞連接, 軟木塞与玻瓶相接处須涂火棉胶以防漏气, 橡皮塞須預先用氢氧化鈉溶液处理, 以除去硫化物, 冷凝管的末端須插入受器的水中。受器为一小三角燒瓶, 內裝 3—5 毫升水, 在暗室中进行蒸馏。如在玻管弯曲处或冷凝管上部有磷光圈 (必須避免光綫的反射作用), 表示确有黃磷存在。若預試驗时可能有磷存在, 磷証試驗未見磷的話, 可能是沒有黃磷, 也可能因其他物質的存在, 使磷光不能显现。此时須再試驗馏出液中

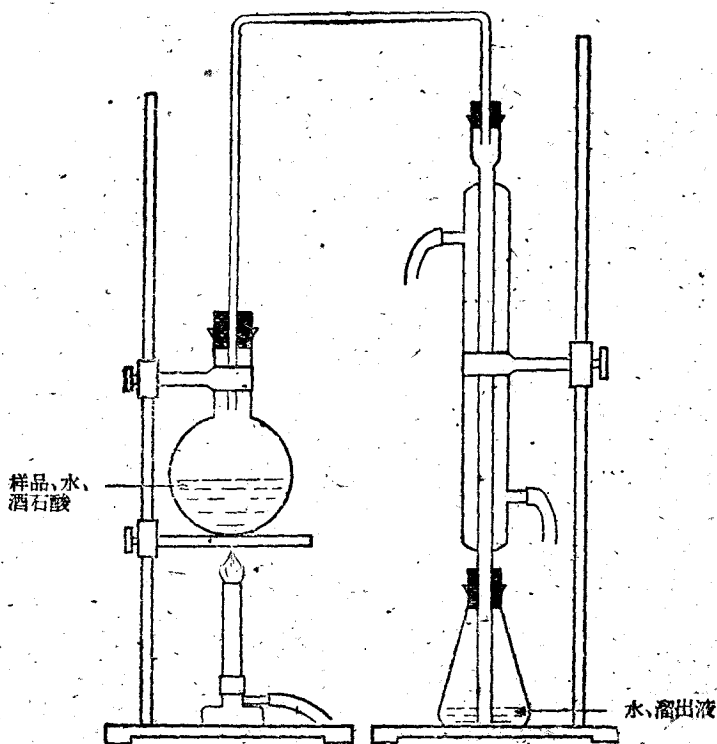
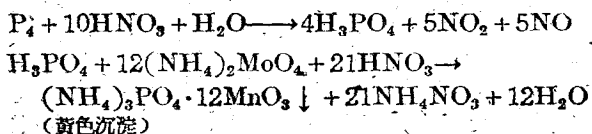


图2 磷之确証試驗

是否有磷的化合物。溜出液收集于数毫升的稀硝酸中，将溶液置水浴上濃縮，使磷或磷化氢被氧化为磷酸，磷酸再遇鉬酸銨溶液，經 50°C 左右溫熱即生黃色沉淀。作用过程如下式：



水汽蒸馏：磷以外的各种挥发性毒物的試驗法必須經過水汽蒸馏，取溜出液供試驗用。其操作方法如下：取 1000 毫升三角燒瓶作为水汽发生器，适当大小的圓底燒瓶作为蒸馏瓶，与一直形冷凝管相連，先作空白蒸馏以試驗仪器是否洁淨。蒸馏液加硝酸銀溶液如不生白色沉淀，表示此仪器洁淨可用。

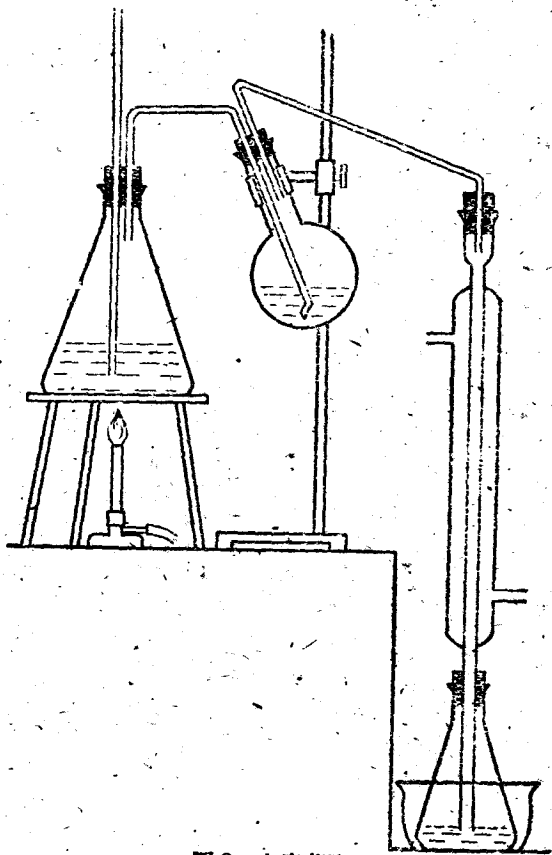
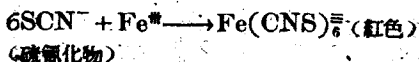
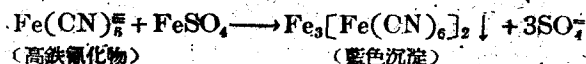
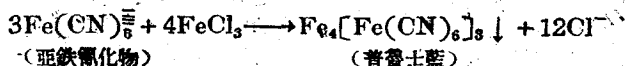


图3 水汽蒸馏

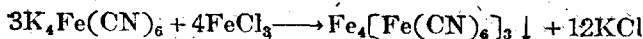
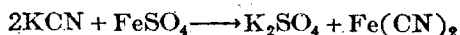
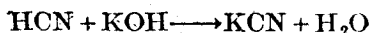
取上述作过空白試驗認為潔淨的儀器，把圓底燒瓶中的水傾出，取切碎的样品 30 克放入，加水使成糜粥狀，再加酒石酸溶液使成明顯之酸性為止。然後進行水汽蒸溜。裝入的样品與水之量不得超過燒瓶的 $\frac{1}{2}$ 容積。冷凝管的末端再接一玻管。使插入裝有少量蒸溜水的小三角燒瓶中，三角燒瓶放在冰浴中以防止易揮發性物的逸散。溜出液分三個受器接受，分為 20、25、30 毫升，備氰化物的確証及鑒別其他揮發性毒物之用。

取切碎样品 5—10 克，用水浸渍，浸出液加盐酸使成弱酸性，分别作以下试验。



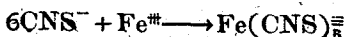
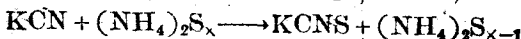
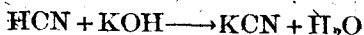
如有上述氰复盐或硫氰化物的反应，須另取样品加过量的碳酸氢鈉进行蒸馏，然后試驗溜出液中是否含有氢氰酸。如无上述氰复盐或硫氰化物，氰化物的預試驗又呈正反应，取上述水汽蒸馏所得溜出液的第一部分，作下列試驗。

(一) 普魯士藍試驗：取溜出液 3 毫升于試管中，加氢氧化鉀溶液数滴，繼加新配的硫酸亚鉄溶液 1—2 滴及三氯化鉄溶液 1 滴，搖匀后加微温，然后加稀盐酸使成酸性。如有氢氰酸存在，立即出現普魯士藍的沉淀。如含量甚少，先变藍色，繼又变藍綠色，放置 10—24 小时后，生成普魯士藍的輕松沉淀。反应灵敏度为 1:50,000。



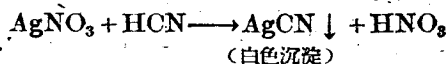
(普魯士藍)

(二) 硫氰酸盐試驗：取溜出液 2—3 毫升，加氢氧化鉀溶液 2—3 滴及黃色硫化鉍溶液适量，放入磁蒸发皿中蒸发至干，加水少許使溶解，再加少量稀盐酸使成酸性，在水浴上加热并攪拌，然后用双层滤紙反复过滤以除去析出之硫黃。滤液移入一小磁蒸发皿中，加稀三氯化鉄溶液 2—3 滴后，如有氢氰酸存在，此时生成硫氰酸高鉄呈血紅色。如含量較少，則呈紅色。加数滴二氯化汞溶液，紅色即褪去。溶液若为黃色，表示不含氢氰酸。反应灵敏度为 1:4,000,000。



(血紅色)

。(三) 硝酸銀試驗：取溜出液 2 毫升，用稀硝酸使呈酸性，加硝酸銀溶液 2—3 滴，溜出液中如有氫氰酸，此時生成白色沉淀。此沉淀溶解於氫氧化鈉溶液。此反應不可能因含有鹽酸而起，因極稀之鹽酸溶液經蒸溜後在溜出液中已不存在了。反應靈敏度為 1:200,000。



氰化物的定量試驗法

(一) 氰化物的分離：如已確証樣品中含有氰化物，需作定量試驗時，照水汽蒸溜項下操作進行水汽蒸溜。先將儀器進行空白蒸溜，溜出液用裝有 2 毫升 1% 氫氧化鈉溶液的試管吸收，試管置冰浴中，溜出液用下面所述的比色法進行試驗。如不顯色或微顯黃色，認為儀器潔淨可用。另取切碎樣品 20 克(隨樣品多少酌量增減)，加水使成糜粥狀，加酒石酸溶液使成明顯酸性，再多加 1—2 毫升，然後進行水汽蒸溜，冷凝管下端的玻管插入裝有 2 毫升 1% 氫氧化鈉溶液的試管中，試管置冰浴中，試管上預先作好 10 毫升及 15 毫升容積的記號，至溜出液與氫氧化鈉液總體積為 10 毫升或 15 毫升時，另換一含有 1% 氫氧化鈉液 2 毫升的試管吸收，如此更換直至氰化物全部蒸出為止(取溜出液 5 毫升，用下面所述的比色法試之)。氰化物以第一、二管為最多，依次減少。如用二氧化碳氣流代替水汽，蒸溜瓶置於熱水浴中(不超過 60°C)，緩緩通二氧化碳氣流，將氫氰酸趕出，更為穩妥。

(二) 比色法：取上述溜出液每管取 1—5 毫升或將溜出液全部合併并使成一定體積，取出 1—5 毫升(約相當於氫氰酸 0.3—3 微克)於適當大小的試管或納氏比色管中，滴加稀醋