

# 粮油化学检测

LIANGYOUHUAXUEJIANCE

下 册

湖南省粮油科学研究所汇编

# 目 录

(下 册)

第四章 粮油中化学有毒物质的测定·····	(1)
第一节 粮油中化学毒物残留量允许标准及管理 办法·····	(1)
一、国家标准及管理辦法·····	(1)
二、一九七二年十一月联合国粮农组织和世界 卫生组织提出的(有关粮油的)农药残留 标准·····	(7)
第二节 农药残留量的测定·····	(9)
一、有机磷农药残留量的测定·····	(9)
(一)有机磷农药简介·····	(9)
(二)一般检验方法·····	(13)
1. 纸层分析法·····	(13)
2. 酶化学法·····	(15)
3. 钼兰法·····	(19)
(三)薄层层析——酶抑制法·····	(22)
(四)个别有机磷农药的测定·····	(32)
1. 马拉硫磷(4049)·····	(32)

2.1059 (内吸磷) .....	(35)
3.1605 .....	(42)
4.3911 .....	(52)
5.敌百虫和敌敌畏 .....	(54)
6.乐果 .....	(59)
二、有机氯农药残留量的测定 .....	(61)
(一)有机氯农药简介 .....	(61)
(二)一般检验方法 .....	(62)
(三)薄层层析法 .....	(67)
(四)个别有机氯农药的测定 .....	(74)
1.六六六 .....	(74)
2.滴滴涕 .....	(77)
3.五氯酚及五氯酚钠 .....	(80)
三、有机汞农药残留量的测定 .....	(83)
四、氟化物残留量的测定 .....	(86)
五、农药的薄层层析 .....	(94)
六、稻谷、大米中甲基1605残留量的测定 .....	(111)
七、气相色谱法测定农药残留量 .....	(120)
(一)样品的前处理 .....	(121)
(二)测定有机磷农药 .....	(135)
(三)测定有机氯农药 .....	(137)
(四)食油中有机磷分析 .....	(143)
第三节 贮粮熏蒸剂残留量的测定 .....	(150)

一、粮食中磷化氢残留量的测定	(150)
二、粮食中氯化苦残留量的测定	(155)
三、粮食中溴甲烷残留量的测定	(159)
四、粮食中氰化物残留量的测定	(163)
1.吡啶盐酸联苯胺法	(163)
2.快速定性试验——苦味酸试纸法	(167)
五、粮食中二硫化碳残留量的测定	(169)
六、粮食中溴甲烷、二硫化碳、四氯化碳、氯化苦残留量的气相色谱分析	(174)
七、磷化氢浓度测定	(181)
八、粮食中磷化物及磷化氢快速检查法	(184)
第四节 粮油中金属毒物的测定	(185)
一、粮食中微量砷的测定	(185)
(一)银盐法(比色法)	(185)
(二)古蔡氏法	(190)
(三)铜片法或铜丝法	(196)
二、食品中汞的测定	(197)
甲、双硫脲法	(197)
乙、汞蒸气测定仪法	(203)
三、食品中镉的测定	(207)
四、食物中铬的测定(二苯基碳酰二肼比色法)	(210)
五、食品中铅的测定(双硫脲比色法)	(213)

六、食品中锌的测定	(218)
第五节 粮油中植物毒素的测定	(220)
一、棉籽油中棉酚的测定	(220)
甲、三氯化铋比色法	(220)
乙、游离棉酚的测定	(222)
丙、棉酚的快速检查法	(224)
二、菜籽饼芥子甙的测定(硫酸钡重量法)	(225)
三、皂甙的定量分析	(229)
四、马铃薯毒素的测定	(230)
五、麦角的测定	(233)
第六节 其他毒物的测定	(235)
一、食品中亚硝胺的薄层定量测定	(235)
二、食品中酚的测定	(243)
三、浸出油中残留溶剂的测定	(248)
四、粮油中3.4—苯并芘的测定	(251)
1. 粮油中3.4.——苯并芘的测定	(251)
甲、萤光分光光度法	(251)
乙、乙酰纸层半定量简易测定法	(266)
2. 食用植物油中3.4——苯并芘的测定	(272)
甲、萤光分光光度法	(272)
乙、3.4.——苯并芘的简易测定(薄层层析法)	(278)
3. 粮油中3.4.——苯并芘的测定	(281)

## **第五章 粮食微生物分析和粮食中霉菌毒素的测定(290)**

### **第一节 粮食微生物的基本形态与生长因素……(293)**

#### **一、粮食微生物的基本形态和特征……(293)**

#### **二、微生物生长的环境因素……(330)**

### **第二节 粮食微生物的显微镜检查……(336)**

### **第三节 粮食微生物的分析方法……(346)**

### **第四节 微生物培养基的制备和灭菌……(354)**

### **第五节 粮油中黄曲霉毒素B<sub>1</sub>的测定……(365)**

#### **附：粮油食品中黄曲霉毒素允许量及防止黄曲**

#### **霉毒素污染食品卫生管理办法……(387)**

### **第六节 粮食中几种霉菌毒素的提取……(389)**

#### **一、杂色曲霉毒素的提取……(389)**

#### **二、黄变米毒素的提取……(393)**

#### **三、镰刀菌毒素的提取……(401)**

#### **四、棕曲霉素的提取……(405)**

## **第六章 粮油综合利用产品的检测……(406)**

### **第一节 白酒质量的检测……(406)**

### **第二节 酱油质量的检测……(422)**

### **第三节 食醋质量的检测……(438)**

### **第四节 酱类质量的检测……(440)**

### **第五节 饴糖品质的测定……(447)**

### **第六节 植酸钙质量的测定……(451)**

### **第七节 肌醇质量的测定……(457)**

第八节	谷维素及成品中其它物质的分析	(466)
第九节	皂脚中含脂肪酸总量的测定	(483)
第十节	精糠脂含量测定	(483)
第十一节	丙酮及糠醛含量的测定 (生脬法)	(484)
第十二节	皂素含量的测定	(488)
第十三节	鞣质 (单宁) 含量的测定	(488)
第十四节	干酪素的分析	(489)
第十五节	核黄素的测定	(494)
<b>附录:</b>		(496)
一、	实验室的一般规则	(496)
二、	标准酸碱溶液的配制及标定	(499)
三、	标准缓冲溶液的配制	(507)
四、	常用酸碱浓度表	(516)
五、	指示剂的配制	(516)
六、	洗涤液的配制及使用时的注意事项	(517)
七、	几种有机溶剂的回收	(518)
八、	化学烫伤的急救法	(520)
九、	酸碱溶液的比重 (20°C)	(521)
十、	乙醇浓度稀释表 (20°C)	(525)
十一、	常用溶剂的物理常数	(526)
十二、	常用试剂的分子量和当量	(530)
十三、	国际原子量表	(540)
十四、	国际单位制	(549)

## 第四章 粮油中化学有毒物质的测定

粮油是国民经济中的重要物资，关系着军需民食。但往往在田间、在收晒、运输、贮藏和加工过程中，被污染有害有毒物质，如农药、粮食杀虫剂、工业“三废”以及霉菌毒素等等。如果粮油中污染了有毒物质，将对人民身体健康带来极大影响。为了保证粮油的卫生质量，必须对粮油是否污染有害有毒物质以及污染程度进行检测，以便采取措施加以防止或消除污染。本章只介绍粮油中污染化学毒物的测定。

### 第一节 粮油中化学毒物残留量 允许标准及管理辦法

#### 一、国家标准及管理辦法

##### (一) 原粮卫生标准



表4—1

有害物 质 允 许 量		
项	目	指标(每公斤中毫克数)
马拉硫磷	不得超过	8
磷化物(以 $\text{PH}_3$ 计)	不得超过	0.05
氰化物(以HCN计)	不得超过	5
氯化苦	不得超过	2
二硫化碳	不得超过	10
砷(以As计)	不得超过	0.7
汞(包括加工粮)	不得超过	0.02
六六六(包括加工粮)	不得超过	0.3
滴滴涕(包括加工粮)	不得超过	0.2
黄曲霉毒素		按GBn51—77规定 (见后)

## (二) 粮食卫生管理办法

第一条 粮食是国计民生的重要战略物资，为了有效防止污染，搞好粮食在生产、征购、供应、运输、贮存和加工等各个环节的卫生管理，改善提高原粮、油料和成品粮的卫生质量，保障人民身体健康，特制定本办法。

第二条 搞好粮食卫生管理，必须在各级党委的领导下，各有关部门要大力协作，认真贯彻“预防为主”的方针，采取综合防治措施，协助农村社队，发动和依靠群众，不

失时机地把粮食收好、管好、用好。

第三条 防治粮食病虫害要积极推动生物防治等无毒无害的办法；使用农药时要严格遵守规章制度，合理使用农药；并尽快发展、推广使用高效低毒农药，逐步取代高残留农药；要积极治理三废，不用有毒、有害废水施灌农田，认真预防有毒农药和三废污染农作物。

收获粮食要及时收割、脱粒、晒干、扬净，防止在收获过程中生霉变质；同时要清除有害杂草种子，保证食用安全。

第四条 切实做好国家、集体和社员的粮食安全保管工作。提倡科学保粮，积极推广无虫、无霉、无鼠雀、无事故的“四无”粮仓；认真执行安全贮粮的各项规章制度和操作规程；推广缺氧保管、低温保管等保证质量、防治虫霉的办法；尽量不用或少用药剂熏蒸，如果用药剂熏蒸，熏蒸后的粮食其药剂残留量超过国家规定标准者，不得出库供应。

严禁拌过农药的种子混入国家、社、队粮库和分给群众食用。对严重污染不能食用的粮食，应单独保管另行处理。禁止粮食与农药及其它有毒、有害物质同库混存，严防扩大污染和食用中毒事故。

第五条 搞好粮食运输和包装的卫生管理。各级铁路、交通和粮食等部门，要认真执行安全运输岗位责任制。装运粮食应有专用车、船，如无专用车、船，铁道、

交通部门必须按规定拨配清扫洗刷、消毒干净的车、船，确保装粮的车厢、船仓清洁卫生、无异味。车体内门窗要完好，运输中要盖好苫布，防雨防潮。粮食部门要认真检查，发现不合乎卫生要求的车、船等交通工具时应与铁道、交通部门协商调换或清扫干净。装卸粮食的站台、码头、货场、仓库必须保持清洁卫生。粮食包装袋具力求专用，不得染毒。包装袋口应缝牢固，防止撒漏。

**第六条** 各粮食加工厂和粮店，要切实搞好成品粮卫生和环境卫生，经常清除加工下脚及垃圾，保持各类袋具清洁卫生，做到不加工、不出售霉烂变质和不符合卫生标准的粮食。

**第七条** 加强粮食检验工作。粮食部门对征购入库以及省间调拨粮食，要坚持卫生质量标准，积极创造条件建立、健全检验机构，培养检验人员，逐步开展对有毒、有害物质的检验。卫生部门应经常进行抽查检验，监督并积极协助粮食部门提高检验技术，把好粮食卫生质量关。

**第八条** 对进口粮食，卫生、外贸、农业部门要加强口岸的检疫和检验工作，进口粮食必须符合我国规定的粮食卫生标准。

**第九条** 个别地区和某些特殊情况下，粮食暂时不能达到卫生标准时，在既不损害人民健康，又合理利用粮源的原则下，可由地方党委按具体情况决定食用、处理后食用或作其它利用等。

### (三) 食用植物油卫生标准

#### 1. 感官指标:

具有正常植物油的色泽、透明度、气味和滋味;无焦臭、酸败及其他异味。

#### 2. 理化指标见下表:

表4—2

项	目	指 标
酸价	不得超过	5
浸出油溶剂残留量 (每公斤中毫克数)	不得超过	50
棉籽油中游离棉酚(%)	不得超过	0.03
砷(每公斤中毫克数,以As计)	不得超过	0.1
过氧化值(%)参考指标	不得超过	0.15
汞(mg/kg,以Hg计)	不得超过	0.05
黄曲霉毒素		按GBn51—77规定

### (四) 食用植物油卫生管理办法

第一条 为贯彻“预防为主”的方针和执行国务院批转的《食品卫生管理试行条例》,加强对食用植物油(以下简称食油)的卫生管理,保证食油卫生标准的切实执

行，提高食油质量，保障人民身体健康，特制定本办法。

第二条 本办法管理范围系指花生油、豆油、棉籽油、菜籽油等，其它食用植物油可参照本办法。

第三条 各食油生产加工部门要对成品进行检验，符合卫生标准者方可供食用。

第四条 贮存及出售食油应有专用油桶（池）。为防止与非食用油桶相混，食油桶应有明显标记。贮存时应避免日晒雨淋。

第五条 生产食油的原料中发现有毒杂草籽必须清除。生产中使用的水必须符合现行的TJ20—76《生活饮用水卫生标准》。用浸出法生产食油的溶剂应符合卫生标准。运输、贮存、转缸与使用溶剂时，应有专用车（或特洗槽车）、专用罐及专用管道，以防止污染。

第六条 用浸出法生产食油的单位必须制订和执行生产操作规程，使食油中溶剂残留量符合卫生标准。浸出油车间空气中有害物质浓度应符合现行的《工业企业设计卫生标准》的有关规定。严防溶剂跑、冒、滴、漏。

第七条 生产棉籽油必须采取有效措施，使游离棉酚含量符合卫生标准。各产棉地区的粮食、卫生管理部门应在当地党委的领导下，与有关部门密切协作，共同协助集体经济单位对小型生产的毛棉油采取措施，除去棉酚，做好检验，确保食用安全。

第八条 生产新品种食油或在生产工艺改革中涉及食

油卫生质量问题时，须经当地卫生部门审查同意后方可投产，产品须经检验合格后方可供作食用。

## 二、1972年11月联合国粮农组织和世界 卫生组织联合提出的（有关粮油中） 农药残留标准

表4—3

农药名称	ADI mg/kg 体重	食品种类	残留 限度 PPm	备 考
溴甲烷		花生	100b	限于不变化的熏蒸杀虫剂
		谷类，可可豆	50b	”
		制粉用谷类	10b	”
溴硫磷	0.006	菜籽、菜油、小麦	0.2	小麦的允许量是根据收获期所测得的残留量制定的杀虫剂
二硫化碳		制粉谷类	10b	熏蒸杀虫剂
		面包及其它加工谷类	2b 0.5b	
四氯化碳		谷类	50b	熏蒸杀虫剂
		制粉谷类	10b	
		面包及其它加工谷类	0.05b	
二噻农	0.002	甜玉米（去掉外皮的谷粒及轴穗）	0.7	

农药名称	ADI mg/kg 体重	食品种类	残留 限度 PPm	备 考
2,4— 滴 1,2— 二溴乙 烷	0.3	棉籽, 红花籽、向日葵籽	0.5	2,4.—PA除草 剂 二溴化乙烯熏蒸 杀虫剂
		花生	0.5	
		白米、大麦、小麦	0.1	
		大麦、燕麦、裸麦	0.02	
		小麦 谷类	20	
敌敌畏	0.004	制粉谷类	5	杀虫剂
		面包及其它谷类加工品	0.1	
		咖啡豆, 大豆, 扁豆, 花生	2	
狄氏剂	0.0001	谷粒、小麦、燕麦、玉米、裸麦, 高粱等	2	按异狄氏剂及 $\delta$ -酮式异狄氏 剂的合计含量计 算杀虫剂
		制粉谷类	0.5	
异狄氏 剂	0.0002	稻谷	0.02	按异狄氏剂及 $\delta$ -酮式异狄氏 剂的合计含量计 算杀虫剂
		谷类(不包括稻米)	0.02	
七 氯	0.0005	棉籽、毛棉油	0.1	按异狄氏剂及 $\delta$ -酮式异狄氏 剂的合计含量计 算杀虫剂
		甜玉米、玉米、大麦、小麦米, 食用棉油	0.02	
		谷类、棉籽、大豆、食用豆油	0.02	
磷化氢		粗制大豆油	0.5	本品易挥散, 如 使用时不能在被 检查出来的
		小麦和其他制粉谷类	0.01	

农药名称	ADI mg/kg 体重	食品种类	残留 限度 P <sub>in</sub>	备 考
林 丹	0.0125	花生、可可豆及其 它干燥食品	0.01	按甲基1605及其氧 化衍生物的总量计 算杀虫剂 杀虫剂
		谷类	0.1	
		干燥豆类	1	
马拉硫 磷	0.02	谷类	0.5	
		谷类	8	
甲基一 六〇五	0.001	全粉及稞麦粉、小 麦粉	2	
		棉籽油	0.05	
增效醚	0.03	干燥谷类	20	
除虫菊 酯	0.04	谷类、油料种籽	3	
敌百虫	0.01	小麦	0.2	
		大麦, 玉米棉籽	0.1	
		亚麻籽、菜籽、大豆	0.1	
		花生等	0.1	

## 第二节 农药残留量的测定

### 一、有机磷农药残留量的测定

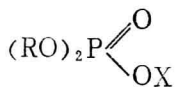
#### (一) 有机磷农药简介

有机磷农药是人工合成的磷酸酯类化合物，是杀灭农业害虫的主要农药之一，它具有效能高、品种多、应用范

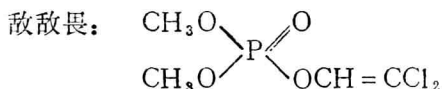
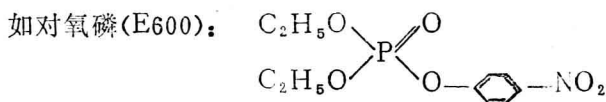


围广、对农作物作用期短等特点。按其结构大体可以分为六类：

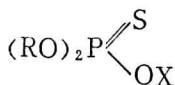
①磷酸酯类：



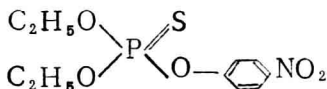
X——主要是不饱和烃基衍生物。



②硫代磷酸酯类：



X——芳烃及杂环衍生物较多，也有的是脂烃。如对硫磷(1606)：



二嗪农：

