

毛水和
余登年
康 臻
编 著



粮油食品卫生检验

中国商业出版社

中国标准
出版社
■ 第
■ 第



粮油食品卫生检验

中国标准出版社

粮油食品卫生检验

毛水和 余登年 康臻 编著

✱

中国商业出版社出版发行
武汉市中山美术印刷厂印刷

✱

787×1092毫米 32开 11.19印张 251千字

1991年8月第1版 1991年8月武汉第1次印刷

印数：1—5000册 定价：5.10元

ISBN 7—5044—1261—9/R·11

编写说明

本书是为适应粮油食品卫生检测工作的需要,根据商业部中等专业学校《粮油食品卫生检验》课程教学大纲编写的。在内容上,它包括了到目前为止我国已发布的粮油卫生标准中规定的全部法定检测方法,还收编了近年来有关粮油食品检测技术研究的新成果,增加了仪器分析和食品添加剂检验内容,并在部分章节附有示意图,以加深直观理解。全书文字力求深入浅出,言简意明,理论联系实际,主要章节除在分析原理上作了详细说明外,并附有实验注意事项和复习参考题。

本书可作为中等专业学校粮油食品卫生检验课教材,还可作为粮油食品、外贸、供销、农业等部门的培训教材及有关人员学习参考。

本书由湖北省粮油卫生检测站和湖北省粮食学校合编。湖北省粮食学校康臻同志编写第一、三、六章;湖北省粮油卫生检测站毛水和同志编写第二、四章及附录;湖北省粮油卫生检测站余登年同志编写第五、七、八章。全书由湖北省粮食局王德民同志主审定稿。由于编者水平所限,书中难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

湖北省粮食局基层教育处

1991年8月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 粮油食品卫生检验的意义与任务.....	(1)
第二节 毒物与粮油污染的来源.....	(2)
第三节 样品的采取、保存与处理.....	(4)
第四节 粮油食品卫生检验的基本要求.....	(7)
第二章 仪器分析	(14)
第一节 比色分析法.....	(15)
第二节 气相色谱分析法.....	(27)
第三节 原子吸收光谱法.....	(48)
第四节 荧光分析法.....	(58)
第三章 粮食熏蒸剂残留量检验	(67)
第一节 氯化苦测定.....	(67)
第二节 磷化物测定.....	(71)
第三节 马拉硫磷测定.....	(79)
第四节 二溴乙烷测定.....	(83)
第五节 溴甲烷测定.....	(88)
第六节 二硫化碳测定.....	(93)
第七节 氰化物测定.....	(96)
第四章 粮油食品中农药残留量检验	(106)
第一节 有机氯测定.....	(106)
第二节 有机磷测定.....	(118)
第三节 西维因测定.....	(130)

第四节	溴氰菊酯测定.....	(136)
第五章	粮油食品中其它有害物质检验.....	(141)
第一节	黄曲霉毒素测定.....	(141)
第二节	苯并(a)芘测定.....	(161)
第三节	杂色曲霉毒素测定.....	(171)
第四节	亚硝胺测定.....	(177)
第六章	植物油中有害物质检验..	(192)
第一节	游离棉酚测定.....	(192)
第二节	过氧化值测定.....	(196)
第三节	羰基价测定.....	(199)
第四节	溶剂残留量测定.....	(201)
第五节	食油中非食用油的鉴别.....	(209)
第七章	微量元素检验.....	(214)
第一节	汞测定.....	(214)
第二节	砷测定.....	(226)
第三节	铅测定.....	(236)
第四节	镉测定.....	(243)
第五节	氟的测定.....	(250)
第六节	硒测定.....	(260)
第七节	铜的测定.....	(266)
第八节	锌测定.....	(270)
第八章	食品添加剂检验.....	(278)
第一节	防腐剂测定.....	(279)
第二节	抗氧化剂测定.....	(287)
第三节	发色剂测定.....	(295)
第四节	着色剂测定.....	(302)

附 录	一、中华人民共和国食品卫生法 (试行) (308)
	二、中华人民共和国粮油食品卫生标准… (319)
	三、国际制 (SI) 基本单位及有关换算表 (335)
	四、常用元素原子量表…………… (338)
	五、常用酸碱浓度表…………… (339)
	六、常用指示剂的配制…………… (339)
	七、标准溶液的配制与标定…………… (341)

第一章 绪 论

第一节 粮油食品卫生检验的意义与任务

自《食品卫生法（试行）》颁布以来，我国食品卫生工作有了明确的法律依据，食品卫生质量有了迅速的改善和提高。

食品包括各种食品、饮料的成品和原料。粮油是人们生活的必需品，是食品的主要部分，粮油卫生是食品卫生的重要内容，因此，做好粮油食品卫生检验，防止有毒有害物质污染，预防食物中毒，是关系到人民身体健康的重大问题。

粮油食品卫生检验的对象是粮食、油料及其制品中对人体有毒有害的物质。

粮油食品卫生检验工作的性质是：粮油食品卫生检验工作是一项由实际调查和行政管理相结合的具有法令性和政策性的工作。

粮油食品卫生检验的主要意义是：经常对粮油及其制品的各项卫生指标进行监督性的、责任性的检验工作，以鉴别粮油食品的卫生品质是否符合标准。

粮油食品卫生检验工作者的具体任务是：通过化学或物理化学检测方法，对于处在购、销、调、存、加工和进出口各流通环节的原粮、油料及其制成品进行分析鉴定，确定它是否含有某项毒物，含量多少，是否符合卫生标准，并提出

书面检验报告，为粮油的正常使用或处理提供可靠的依据。从而杜绝不符合卫生标准的粮油流进市场，防止食物中毒事故发生、保护人民健康。

第二节 毒物与粮油污染的来源

一、毒物的定义

凡一种物质，仅微量侵入机体，在一定条件下，由于该物质的化学或生物化学性质而引起的机体代谢障碍，功能失调以至疾病或死亡，则这种物质称为毒物。

这里应当指出：毒物的概念是相对的，在一定条件下，毒物可以转化为药物。譬如有些毒物（如砷）的某种制剂在一定条件下却是具有很好疗效的药品，而某些普通食物（如食盐、维生素）若使用不当也会引起毒害作用。总之，事物都是可以相互转化的，既没有任何情况下都有毒性的毒物，也没有任何情况下都有良好作用的药物和食物。毒物与非毒物的区别主要看它在通常情况下的作用和后果。

二、允许量

允许量是根据动物毒理试验，结合可能摄入量等因素计算出来的相对安全量。它是按照每一种毒物的最大安全量，加上一定的安全系数后用法定形式规定出来的允许含有界限。

根据1976年世界卫生组织公布资料中提出的允许量分为以下两项：

（一）人体每日容许摄入量，即日许量，以毫克每公斤

每日表示（代号ADI）。其具体含义是：人体每公斤体重终生每日摄取这种物质对健康没有任何已知的急性、慢性毒害作用等不良影响的最多允许剂量。

（二）食品（粮油）中允许残留量。一般以毫克每公斤表示（即ppm），是指在每公斤粮油食品中的表面和内部最多允许残留有毒物质的含量。意即超过这一指标则有可能发生致毒的界限量。在我国粮油卫生管理办法中即以这一指标来区分是否合于卫生标准。我国现行粮油中毒害物质允许量的规定，已于1978年5月颁布，并在1985年作了部分修订。

三、粮油污染的来源

在粮油的生产、管理、加工和运输过程中，毒物无论以任何方式或途径混入粮油之中，就叫粮油污染。粮油的污染，绝大部分是由外界因素造成的，根据粮油被毒物污染的基本原因或途径，大致可概括为以下几个方面。

（一）农药污染

粮食作物在生长过程中为了防止农业病虫害，常使用滴滴涕、六六六、砷、汞制剂等农药。实践证明，合理施用农药是保证农业获得丰收的一项重要措施，但这些农药有的本身就是毒物，有的其中含有有毒杂质，这样便可能通过作物吸收或直接接触对粮油造成污染。

（二）工业污染

现代工业特别是化学工业排出的三废（水、渣、气）较多，其中毒物含量往往超过排放标准。由于利用这种超标废水灌溉农田，或利用含毒废渣平整土地，以及大气和漂尘中的有毒因子被农作物吸收或沉降在粮油作物表面等情况，都可以造成对粮油的污染。

此外，在粮油加工工业中，用浸出法制油所用的溶剂；粮油机械上的润滑油；粮食烘干时的烟道煤气以及某些粮油工业上的工艺辅助剂等，都能直接造成污染。

（三）贮运污染

在储粮过程中，为了防治储粮害虫，常使用熏蒸剂——磷化铝、氯化苦等，为防治储粮霉变使用防霉剂——山梨酸等，还有杀鼠用的灭鼠剂如磷化锌等，这些药剂如果使用不慎或善后处理不当，或由于粮食的吸附作用，在粮食中常有残毒。此外，运输中也有可能通过未经净化处理的包装容器，车体、存放场地等造成交叉污染。

（四）霉变污染

指粮油由于受到温度、湿度、氧气等因素影响而使霉菌繁殖，分泌毒素，或粮油本身氧化分解产生毒素等情况。如花生、玉米发霉后，会产生毒性很强的致癌物质——黄曲霉素及其代谢产物。又如油脂氧化酸败后羰基值增高，产生的具有毒性的醛、酮等物质。

（五）蓄意污染

指在个别事例中，由于刑事犯罪分子有意制造的投毒事件。

（六）意外污染

由于各种偶然的差错事故而引起的污染（如食用油中误掺非食用油等），以及其它不属于以上各种情况的粮油含毒事例。

第三节 样品的采取、保存与处理

采样是检验工作的首要环节，在现代卫生检验方法中，

往往只凭几克、甚至几微克小样的分析结果去说明数万公斤计的粮油卫生品质，因此采取的样品必须具有代表性。否则，即使以后各项分析操作无论怎样严格，精确，也将毫无价值。

一、采样的目的与要求

（一）采样的目的

粮油样品是从一批受检粮油中，按规定扦取一定数量具有代表性的部分。它是决定一批粮油卫生质量的主要依据，样品的采取，应根据检验工作的目的而有所要求。一般的粮油食品卫生检验，都是以预防性卫生监督为目的的常规检验。采样时要注重代表性、客观性、经常性，以切实控制粮油卫生质量，达到“把关”的目的。

根据有关的粮食、薯类、和油料、油品检验操作规程和关于加强普及粮油卫生检测工作的文件精神，对于粮油的购、销、调、存、加工中的各个变动环节，都要分别及时采样。采样设点要求分布均匀合理，照顾到各种不同因素，以使检出机率均等。在每个点上，要不加挑选地扦取代表局部状态普通样品为样品。

扦样时以同种类、同批次、同等级、同货位、同车船（舱）为一个检验单位。一个检验单位的代表数量，中、小粒粮食和油料一般不超过200t，特大粒粮食和油料一般不超过50t。如果在采样前，已经由感官得知同一批粮油中的某一部位的卫生品质存在问题，这时应对该部分单独扦样另行处理（包括货位实物），而不要将这一部分包括在大批样品之中，以免稀释后不易发现污染物的存在。

此外，在卫生检验里，有时也有为了检查粮油污染情

况、加工工艺效率，或为了发现和证实某种污染物的存在以及为了专题科学研究等目的而进行的采样。对于这种特殊目的的采样，则可按照不同需要各有侧重地拟订采样方案，这里不做详细讨论。

总之，采样要结合实验的目的。

（二）采样用具与容器

为了保证卫生检验质量顺利进行，所采用的用具和容器必须符合下列要求：

1．扦样用具和容器都必须十分清洁、干燥和坚固，不含任何污染物和可溶解于样品中的任何化学物质。固体样品扦样时可用一般粮食扦样器，但使用前必须充分清洗干净。

2．盛样容器要能防潮、密闭、便于包装和加封携带，容积不宜过大过小。一般粮食样品最好使用广口玻璃瓶，无毒塑料袋，或铁质盒、罐，不宜使用棉、麻布袋。油类可用干燥的小口棕色玻璃瓶。

3．气体样品，常用各式气体吸收管或气体采样器，在现场直接吸取。

4．若样品还需要作微生物检验时，采样用具要洗净包装好，经过高温灭菌处理后才能使用。

二、样品的保存

采取的样品在分析前应按不同的检验项目妥善包装、运输、保存，不使样品发生受潮、挥发及风干、变质等现象，以保证其中的成分不发生变化。送检验室后，应立即检验。制备好的样品应装入具磨口玻璃瓶中。易腐易变的样品应放在冰箱中保存。特殊情况下，可允许加入适量不影响结果的防腐剂。

专供卫生检验的样品，检验完毕后，在常温下保存备查样，酌情保留一段时间便于复检及追查责任。凡需保留的样品要包装完好、密封、贴签、编号，专门登记，注明品名、来源、送检及检定日期、检验者姓名及其它情况。

对于失去保留意义的样品应及时、妥善处理，以免交叉污染或造成危害、

三、样品的处理

粮油中有害物质的检验由于粮油本身（如蛋白质、脂肪、糖类等）对分析测定常产生干扰，因此在分析测定前必须进行样品处理。样品在处理过程中，既要排除干扰因素，又要不致于使被测物质受到损失，还能使被测物质达到浓缩，从而使测定得到理想的结果。所以在分析测定时，样品的处理是整个分析的重要步骤。

第四节 粮油食品卫生检验的基本要求

一、检验方法的要求

同一检测项目如有两个或两个以上检验方法时，各地可根据不同条件选择使用，但以第一法为仲裁法。

二、计量的要求

粮油食品卫生检验工作中使用的度量衡，应根据国家计量要求，统一采用国际制（SI）基本单位。

检验方法中所使用的砝码、滴定管、移液管、容量瓶、

刻度吸管及分光光度计等均须按国家有关规定及规程进行校正。

称量精度的要求：在检验方法中，“精密称取”是指在称量操作中必须按所列数值称取；“精密称取约”是指必须称至0.1毫克，但称取量可接近所列的数值；“称取”；是指要求称至0.1克。

溶液量取的要求：在检验方法中，采用有效数字来表示吸取液体时所要达到的精密度。液体的滴，以蒸馏水自标准管流下的一滴的量，在20℃时20滴相当于1毫升。

三、对试剂的要求

常用化学试剂，一般分为四级，见表1—1。

表1—1 常用化学试剂

试剂等级	名 称	代号	包装志标	用 途
一级品	保证试剂，简称优级纯。	G.R	绿 色	供做基准物质，精密的科学研究和分析鉴定用。
二级品	分析试剂，简称分析纯。	A.R	红 色	用于一般科学研究和定性，定量分析。
三级品	化学纯粹试剂，简称化学纯。	C.P	蓝 色	用于要求较高的有机和无机化学实验，也常用于要求较低的分析实验。
四级品	实验试剂	L.R	棕黄色	主要用于普通实验和要求较高的工业生产中。
特殊规格品	如指示剂、生化试剂及光谱纯、分光纯、基准品等高纯度试剂，各适应于不同用途。			

配制溶液的试剂及所用的溶剂应符合分析项目的要求，正确合理的选择试剂。

(一) 配制微量物质的标准溶液时，所用的试剂纯度应在分析纯以上。

(二) 作为标定当量标准溶液或摩尔标准溶液浓度用的试剂纯度应为基准级或优级纯。

(三) 本书中所用化学试剂，除说明者外，均为分析纯级。

(四) 检验方法中所用的水，在没有注明其它要求时，均指其纯度能满足分析要求的蒸馏水或去离子水。

四、器皿的要求

实验中使用的试剂瓶和一切容器要求都用硬质玻璃制品。软质玻璃有较强的吸附力，能吸附试剂或被测液体中的某些离子，并有钠离子溶入液体中。一般玻璃容器不耐碱，若长期储存强碱液及其它易腐蚀玻璃的试剂时，应选用聚乙烯塑料瓶。塑料瓶不宜储存油样及苯、酮等有机溶剂，也不宜盛装供测试有机物项目的试样。

卫生检验中所用的器皿必须清洗得十分干净，这是实验成功的基本条件，否则极易造成误差。这一点在微量分析中尤为重要。器皿的洗涤可采用洗衣粉、铬酸洗液、有机溶剂等来清洗，再用大量自来水冲洗，最后用蒸馏水淋洗干净后烘干备用。

五、检验结果

(一) 检验结果的表示方法

1. 毫克百分含量。每百克（或每百毫升）样品中所含被测物质的毫克数。

2. 百分含量（%）。每百克（或每百毫升）样品中所

含被测物质的克数。

3. 千分含量 (‰)。每公斤 (或每升) 样品中所含被测物质的克数。

4. 百万分含量 (ppm)。每公斤 (或每升) 样品中所含被测物质的毫克数, 或每克 (或每毫升) 样品中所含被测物质的微克数。

5. 十亿分含量 (ppb)。每公斤 (或每升) 样品中所含被测物质的微克数, 或每克 (或每毫升) 样品中所含被测物质的毫微克数。

6. 万亿分含量 (ppt)。每公斤 (或每升) 样品中所含被测物质的毫微克数,

在粮油食品卫生检验中常用毫克每公斤 (即ppm) 和微克每公斤 (即ppb) 来表示检验结果。

(二) 实验结果的选取

在粮油食品卫生检验中, 对每个项目的测定须做平行试验, 平行试验结果的相对误差符合要求时, 取平均值作为报告数据; 不符合要求时应该重新另做。

在粮油食品卫生检验中, 对平行试验结果的相对误差允许范围, 还有待全国统一规定。一般可按这样的原则来要求: 1. 几次平行实验结果的绝对值差, 应该接近资料记载的该方法和仪器本身的误差范围; 2. 对高含量的检测项目允许误差范围要求应该严格些, 对低含量的允许误差范围可稍宽; 3. 在未知样品中加入已知量的标准物质, 叫加标样品。同时测定未知样品, 可计算加入的标准物质回收率。

加入的标准物质的回收率可按下式计算:

$$(P\%) = \frac{X_1 - X_0}{m} \times 100$$