

中等粮食学校试用教材

粮油食品卫生检验



贵州人民出版社

R1555.1

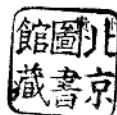
12

中等粮食学校试用教材

粮油食品卫生检验

贮藏专业用

辽宁省粮食学校 合编
黑龙江省粮食学校



人民出版社

A 948567

编 审 说 明

本书是根据中等粮食学校《粮油食品卫生检验》课程教学要求编写的。鉴于目前粮食学校没有开设《仪器分析》课程，本书酌加《基本分析方法》一章，专为配合各项卫生检验方法教学之用。

本书由辽宁省粮食学校和黑龙江省粮食学校共同主编。参加编写的有：辽宁省粮食学校邢紫衡、张宝珍同志，黑龙江省粮食学校窦基龙同志，江西省粮食学校吴自侠同志。邢紫衡同志负责总纂。书中插图由邢紫衡、张宝珍同志绘制。粮食部姜文琪同志、郑州粮食学院魏云陆同志和南京粮食经济学院王兆慈同志负责本书的审阅工作。

本书在编写过程中曾得到辽宁省防疫站、沈阳市防疫站、粮食部四川粮食科学研究所等单位的支持和帮助，谨此致谢。

经我们审定，本书可作为中等粮食学校的试用教材，也可供在职粮油食品卫生检测人员学习参考。

本书只限国内发行。

中 华 人 民 共 和 国
粮 食 部 教 材 编 审 委 员 会

一 九 八 二 年 一 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 粮油中的毒害物质 (4)

第三节 粮油卫生检验样品的采集与管理 (9)

第四节 粮油食品卫生检验工作的统一要求 (13)

第二章 粮油食品卫生检验的基本分析方法 (21)

第一节 比色分析法 (21)

第二节 薄层色谱法 (43)

第三节 气相色谱法 (68)

第四节 荧光分析法 (110)

第三章 粮食熏蒸剂残留量的检验 (121)

第一节 氯化苦 (121)

第二节 氰化物 (126)

第三节 磷化物 (136)

第四节 二硫化碳 (145)

第五节 溴甲烷 (151)

第六节 马拉硫磷 (161)

第四章 有害元素污染的检验 (167)

第一节 砷 (167)

第二节 汞 (178)

第三节 镉	(190)
第四节 铅	(199)
第五节 铬	(207)
第六节 氟	(212)
第五章 农药污染的检验	(224)
第一节 有机氯	(224)
第二节 有机磷	(235)
第六章 粮油中其它毒害物质的检验	(262)
第一节 黄曲霉毒素B ₁	(262)
第二节 棉籽油中的棉酚	(285)
第三节 3,4-苯并芘	(293)
第四节 食用植物油中残留溶剂	(317)

附 录

一、国家标准	(329)
二、有关卫生管理办法	(334)
三、国际制(SI)基本单位及有关换算表	(339)
四、常用元素原子量表	(342)
五、常用酸碱当量溶液的近似配法	(343)
六、层析纸的规格	(344)
七、实验室内中毒的简易急救法	(345)

第一章 绪 论

第一节 粮油食品卫生检验的意义与任务

一、粮油食品卫生检验的意义

根据中华人民共和国宪法总纲第十一条中关于“国家保护环境和自然资源，防止污染和其他公害”及“逐步改善人民物质生活和文化生活”的规定精神，加强食品卫生管理，提高食品卫生质量，防止有毒有害物质污染，预防食物中毒，增进人民身体健康，更好地为社会主义现代化建设服务，这是每一个粮油工作者的光荣责任，为此建立粮油食品卫生检验这门学科。

按照我国发布的有关食品卫生法令中所指出的“食品”，包括各种食品、饮料的成品和原料。这样，有关粮油的卫生检验工作就成为食品卫生检验的一个组成部分而称为粮油食品卫生检验。这项检验工作的对象是：粮食、油料及其制成品中所含有或造成污染的毒害物质。

粮食和油料的正常生理成份中，本来是很少含有毒物的（特殊品种如木薯、山厘豆、箭舌豌豆等除外）。在个别粮油作物的籽实里，虽然也有在常态下就含有某些重金属类或其他似毒元素的情况，但是其数量极其微少，一般不致为害。同时过去外界对于粮油的污染机会也较少，因而没有对粮油

进行经常性的卫生检验工作。

随着现代工业对农作物环境的影响日愈加深；各种药剂在农业和粮油贮运、加工过程中的使用逐渐广泛；再加上国际贸易不断扩大，近几年来粮油遭受污染的机会愈来愈多。此外粮油在贮运过程中，由于自身霉变和环境接触等原因也可能感染上一些化学的或生物化学的毒素。

处在这样一些客观情况下，为了切实把好粮油卫生质量关，确保广大人民用粮安全和畜禽的无害饲养，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，这就是粮油食品卫生检验的主要意义。

二、粮油食品卫生检验工作者的任务

在我们社会主义国家里，对粮油污染问题历来十分重视。国家卫生、粮食部门曾多次颁发和修订粮油卫生管理办法和粮油卫生标准以控制污染。如在一九七八年五月国家发布的粮食卫生管理办法第七条中就曾指出：“粮食部门对征购入库以及省间调拨的粮食要坚持卫生质量标准”；又如，有些文件指示各地“在安全保粮防治害虫的同时，要严格限制熏蒸药剂的使用，熏蒸后残毒量不得超过限量标准”；“在调运过程中要注意防止经过车体、装具、存放场所等环节带来的掺杂污染”等。

为了认真贯彻国家的这些指示精神，有效地防止通过粮油给人们带来的一些危害因素，保证粮油卫生质量，必须以粮油卫生指标为根据，对检验结果超标的粮油采取措施，严格管理。这样就给粮油检验工作者提出了新的要求和任务。

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、加工和进出口各流转环节的原粮、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，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科学依据。

实际上各地区需要开展的粮油食品卫生检验工作，是由实验调查和行政管理相结合的一项具有法令性和政策性的工作，所以遵照国家颁布的有关粮油食品卫生法令，贯彻执行各项（目前是十四项）粮油食品卫生标准和粮油食品卫生管理办法（见附录一、二），按照粮食部、卫生部有关文件规定进行严格管理，也是粮油检验人员的主要任务和职责。

开展粮油食品卫生检验工作，应结合本地区的实际情况和实验条件，有计划有重点地进行。在检验次序上，应先成品粮油，后原粮；先检验当地污染严重的项目，后检验一般粮油卫生项目。粮食部门对征购入库的以及省间调拨的粮食、油料油品要坚持卫生质量标准。

总之，认真贯彻执行国家粮油食品卫生标准；按照规定对处在各环节的粮油进行经常性的卫生项目检验并出具签证；控制超标粮油，不经处理不准外调和投放供应，做到节节把关，保证粮油卫生品质，保障食用安全，是粮油食品卫生检验工作者的中心任务。

三、《粮油食品卫生检验》课程学习要求

粮油检验工作者今后将面临卫生检验这项较为繁重的工作任务。我们不仅要熟练掌握各项卫生检测实验技术，还要熟悉一切有关法令政策和关于污染物的一些基本概况。

本课是一门以分析化学为基础的综合应用性技术课。要求在具备一般化学分析技能的基础上，进一步掌握好微量或痕量分析方法。由于这项工作具有关系到千百万人民身体健康甚至影响到民族世代体质的重要性，因而学习本课时要求：深刻理解、熟练掌握、准确判断、精益求精，树立严肃认真的高度责任感；要求理论与实践相结合，课堂学习与实验操作并重，树立实事求是的辩证唯物主义的科学态度。

第二节 粮油中的毒害物质

一、毒物的含义和它与粮油的关系

粮油食品卫生检验工作既然是以有毒物质为检验对象，那么让我们在研究其具体检验方法之前，首先对于什么是“毒物”、粮油中的毒物从何而来等问题作些探讨，从而对它们有个确切的概念，以便充分地认识它和掌握检验它的方法。

(一) 毒物的定义

人们在生活实践中很早就有“毒物”这个概念。过去笼统地认为：凡是一种物质少量侵入人体后，能损害健康或造成死亡的便是毒物。但事实上，许多物质虽然少量侵入人体而影响了健康，却不能都算作毒物；而有些本来是没有毒性的普通食物，在某种情况下也会造成毒害后果。另外，过去还常认为“毒物”总是化学性质激烈的，但是近代却常发现许多强烈致毒性物质往往是来自生物体产物（如霉菌毒素、细菌毒素、生物碱等），它们的化学性质并不激烈，仅由于它

们的生物化学特性便能对人类造成极大的危害。就目前来讲，可以把毒物的定义相对地概括如下：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。这里应该指出：毒物的概念是相对的，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）若使用不当也会起到毒害作用。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）粮油中的毒物

粮食和食油从来就是人类赖以生存的主要食物，是维持正常生理代谢的必需品。经验证明，正常的粮油是不含有毒物的。虽然个别品种也能含有某些似毒元素，如有的大豆含有 0.09~0.14ppm 的砷，有的玉米含有 6ppm 左右的铜、锌等，这不但没有达到致毒程度而且有时甚至是生理上所需要的。这里所说粮油中的毒物，主要是指那些混杂在原粮、成品粮、油料、油品中的非粮油籽实正常生态所含的有毒物质而言。

二、粮油中毒物的来源与分类

（一）粮油中毒物的来源

粮油中的毒物，绝大部分是由外界因素造成的。由已发生过的中毒事例和经实验调查的资料来分析，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：

1. 农业污染 近代农业生产常常施用化肥、农业杀虫剂、杀菌剂、除莠剂等。这些东西有的本身就是毒物，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食造成污染。

2. 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，如浸出法制油的溶剂；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。

3. 贮运污染 在粮油贮藏运输过程中（包括进口粮）经常使用熏蒸杀虫剂、防霉剂、毒鼠剂等，若使用不慎或善后处理不当也会发生直接污染。另外，贮运中也有可能通过未经净化处理的包装容器、车体、存放场地等而造成交叉污染。

4. 霉变污染 霉变污染是指粮油受到温度、湿度、氧化等因素影响而致霉菌繁殖分泌毒素，或粮油本身氧化分解产生毒素等情况而言。

5. 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。这种事例虽是少数，但在现实生活中却是不能不加警惕的一种粮油污染原因。

6. 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），以及其他不属于以上各种情况的粮油含毒事例。

综上所述，粮油中毒害物质的出现大多属于人为的而非自然的，是可控的而非难免的，只要我们高度重视是完全可以防止的。以上列举的这些污染原因或途径可供检测工作及调查研究时的思考线索。

（二）粮油中毒害物质的分类

由于上述情况得以知道，粮油中的毒物多数是来自外界污染而非自身所固有，所以它一般没有必然的规律性，不能作独立的科学性分类。但为了研究或叙述上的方便，常把它按来源分类如下：

1. 农药类 如有机氯、有机磷、有机汞等农业杀虫消毒剂。

2. 熏蒸剂类 如氯化苦、磷化铝、二硫化碳、四氯化碳、氰化物等粮仓熏蒸杀虫剂。

3. 工业毒物类 如工业三废中的铅、铬、镉、汞等重金属类或石油化工废水中的酚、醛、砷、苯以及烟道直接烘干粮食或浸出法制油中的芳香烃类污染物等。

4. 生物毒素类 如棉籽酚、麦角毒素、赤霉菌毒素、黄曲霉毒素、杂色曲霉毒素等。

5. 填充剂类 如食油中填充的抗氧化剂等。

三、关于毒物的量

（一）中毒量

侵入人体的毒物必须达到一定量才能引起中毒。这种能使机体发生代谢障碍的最小剂量称为中毒量。中毒作用是由多种因素相互影响而形成的，这些因素包括摄入量、入侵途径、体质状态、性别、年龄、体重、敏感性、耐药性和药物拮抗

性等。“量”虽不是其中唯一的因素，却是一个非常重要的因素。有的毒物一次吸收后虽然没有达到中毒量，但可能由于不易及时排除而有积累性，一旦逐渐达到中毒量时仍然可以形成暴发性中毒。这是在考虑中毒量问题时应该注意到的。

（二）致死量

凡能使机体中毒而达到死亡的最小剂量称致死量。在一般毒理研究中，常用动物试验方法测得的半数致死量—LD 50 值来表示某毒物毒性的大小。任何毒物的中毒量和致死量都不是绝对值，它只表明达到该剂量的近似范围，即有中毒或致死的危险。实际上造成真正危害的量可能小于或大于规定量，这要看上述各种中毒因素综合影响的具体情况而定。各种文献中所刊载的中毒量和致死量是根据已发生过的实例和实验资料综合推算出来的数值，应看做是有实际评价意义的依据。

（三）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。粮油中含有毒物的允许量不能理解为无害量而丝毫不加警惕。

根据一九七六年世界卫生组织公布资料中提出的允许量分为以下两项：

1. 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。

2. 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。意即超过这一指标即有发生致毒可能的界限量。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,已在一九七八年五月颁布,详见附录一。

第三节 粮油卫生检验样品的采集与管理

采样是检验工作的首要环节,一般常认为这项工作简单易行而没有给予足够的重视,然而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以万斤计的粮油卫生品质。因而原始样品的拣取,是整体检测工作中十分重要的关键。若不能按照既定的目的、要求正确对待而造成采样失误时,那么即使各项分析操作作得非常严格、也将失去精确意义。现将样品的采集与处理要点分述如下:

一、采样目的及要求

从一批原粮、油料及其成品中,按照要求抽取极小一部分实物供作检验使用,以说明原批量粮油品质的情况,这一小部分实物称为样品。所以作为样品,首先要具有充分的代表性,要足以反映出所代表的原物的本来面目。样品的采集工作,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。为了切实控制粮油卫生质量,达到“把关”的目的,采样时要注意代表性、客观性和经常性。

根据有关的部颁粮食、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的普通品为样品。

有关部颁检验操作规程指出“……同品质、同货位为一批。一批作一个检验单位。一个检验单位的数量最多不超过500吨”。这一规定在卫生检验中是更应该强调的。譬如在采样前，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，采样要切合实验的目的。

二、采样用具和容器

供卫生检验用的样品，其采集容器和工具要符合下列要求，以保证检验工作质量和顺利进行。

第一，要求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理

干净。

第二，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，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。

第三，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。

第四，若所采样品，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。

三、扦样与分样方法

以常规检验为目的的扦样及分层设点方法和采样数量与平均样品（分样）的制备等操作办法，在“卫生检验”的采样办法还未做专门规定前，应统一沿用《部颁粮食、薯类和油料、油品检验操作规程》中的具体规定（参见《粮油检验》教材）。

四、样品管理

（一）送验与受验

供卫生检验用样品的送验，要专人负责及时送验，以免发生质的变化。若需中途转送时，应将详情交代清楚。另外，样品包装标签要保持完整无损，特别要注意防止外界污染和样品间相互混淆感染。对某些检验项目的样品，必要时需同时选送同品种的无污染对照样。

卫生检验样品，一经接受检验后，应立即着手进行检测，不宜拖延。

（二）保管与废弃

一时不能检验的样品和检后剩余备检样品，都要放置在冰箱或低温处妥善保管。专供卫生检验的样品，检验完毕后，在常温下保存备查样，要酌情保留一段时间（一般为3~6个月），便于复验或追查责任。凡保留样品要包装完好，密封贴签编号专门登记，记明品名、来源、送检及检完日期、检验人员及其他情况。

对于失去保留意义的样品，应及时处理，以免交叉污染或造成混乱。卫生检验样品的废弃处理要慎重妥善，不能随意供人、畜食用，应集中销毁或供非食品工业用。

五、采样记录和手续制度

（一）记录

卫生检验采样，要随时做出采样情况记录。送检样品要在送样单上注明：样品存放处所；过去和现在的简明情况；提出需要检验或怀疑被污染的具体因由。凡卫生检验样品其包装外加贴封签，送验单上明确记出以下各项及其他需要说明的情况：

- 1.品名；
- 2.代表原采样范围的总数量；
- 3.来源(或地点)；
- 4.贮存场地和包装形态；
- 5.采样点编号；
- 6.送验原因、目的；
- 7.要求检验项目；
- 8.送样单位；
- 9.采、送样者；
- 10.采样时间。

（二）手续制度

准备进行卫生检验的样品，往往关系重大，牵涉面广，必须严肃对待。在采样、送验、受验三方面都要建立一定的手续制度。采样时要填写采样单，交付采样收据；送验时要填写送验单（一式两份），由收验人员签收。对于记录不完全