

紫外分光光度法快速测定引起食物中毒的食用菜籽油中桐油的掺杂

朱炳辉^① 劳耀然

广州市粮食科学研究所(广州 510100)

食用油在生产、运输、贮存和使用过程中都有可能受桐油的污染。人食入受桐油污染的食物后可引起中毒^[1,2],因误食含桐油的食物而引起的中毒事故时有发生。目前食用油脂的国家标准规定,食用油在上市前需作桐掺定性试验,即三氯化锑法和亚硝酸钠法^[3]。这两种方法只能作定性分析,且灵敏度较低,当桐掺量小于 1% 时反应现象不明显。为了确定中毒事故的原因和责任,往往需要对现场检材作定性和定量分析。本文利用桐油在 274nm 处有强的吸收而菜籽油在此波长下只有弱的吸收的特性,建立了紫外分光光度法快速测定食用菜籽油中桐油掺杂的方法。该法具有灵敏度高,手续简便,结果准确可靠等优点,用该法对发生桐油引起的食物中毒事故现场检材进行测定,结果令人满意。作者未见有用紫外分光光度法测定食用油中桐油掺杂的报道。

1 食物中毒事故简介

1989 年 9 月 22 日上午,广州市某饭店发生群体食物中毒事故,有 154 人在当日饮早茶(食早点)后发生腹泻、呕吐、腹痛等急性症状,发病时间最快为 20min,最迟为 4.5h,属急性中毒。上述症状与文献^[1]报道的相同,故怀疑与食油含桐油有关。该饭店在事故发生当天使用的食油是从粮食部门购进的桶装食用菜籽油,每桶装油 190Kg,其中的 2/3 在事故发生前 5 天用去,未见异常现象。事故发生时,桶内剩余油约 60Kg。事故现场还有回锅油一盆(盆盛,俗称万年油,反复用于炸炒食物,重约 10Kg)。

上述桶装油和回锅油经用文献^[3,4]的方法检验,前者呈弱阳性反应,后者呈强阳性反应。据此检验结果,初步意见认为事故的责任应由供应该油的粮食部门承担,理由是桶装油里检出桐油。至于为什么桶装油呈弱阳性而回锅油呈强阳性,有意见认为桶装油在反复炸食物的过程中发生了桐油浓缩现象,故回锅油中桐油浓度较高,呈强阳性反应。经用本文介绍的方法进行检验,结果否定了上述观点。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器:岛津 UV240 分光光度计(日本产),石英比色皿, $b=1\text{cm}$ 。

2.1.2 试剂:氯仿,分析纯,作溶剂和参比液。

2.1.3 对照品:桐油和不含桐油的食用菜籽油,均为本所对照油样。

2.2 检材

桶装油和回锅油,均由广州市食品卫生监督检验所在发生食物中毒事故的广州市某饭店现场取样并提供。

2.3 试验方法

2.3.1 桐油吸收曲线和吸光系数的测定:用氯仿作溶剂,配成浓度为 0.8mg/100ml 的桐油对照品溶液,在 190~400nm 范围内扫描,其吸收曲线见图 1—1,274nm 处的吸光度为 0.901,对应的吸光系数 $E_{1\%}^{1\text{cm}}=1.13\times 10^3$ 。

2.3.2 不含桐油的菜籽油的吸收曲线和吸光系数的测定:用氯仿作溶剂,配成浓度为 6.7mg/100ml 的菜籽油对照品溶液,在 190~

^① 作者现在广东省药品检验所工作

400nm 范围内扫描,吸收曲线见图 1—2, 274nm 处的吸光度为 0.067,对应的吸光系数 $E_{1\%}^{1\text{cm}}=10$ 。

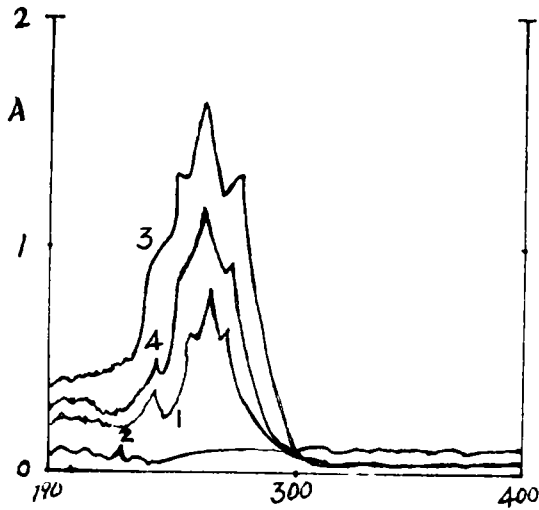


图1 对照品和检材紫外光谱图
1—1—桐油对照品 1—2—菜籽油对照品
1—3—桶装油 1—4—回锅油

2.3.3 检材的测定:用氯仿作溶剂分别配成每 100ml 含桶装油 82mg 和回锅油 3.5mg 的溶液,分别在 190~400nm 范围内扫描,吸收曲线分别见图 1—3 和图 1—4,274nm 处的吸光度分别为 1.594 和 1.284。

2.3.4 模拟油炸食品试验:为了了解含桐油的菜籽油在油炸食品过程中是否会发生桐油浓缩现象,特做此试验。

取桶装油 500g 用于炸馒头,油温为 180~190℃。炸后剩余油重量约为 200g。称取剩余油 30mg,氯仿溶解定容至 100ml。该溶液的吸收曲线见图 2—1,274nm 处的吸光度为 0.532。

油炸过的馒头用氯仿浸提,减压蒸馏除去溶剂得提取油。称取提取油 50mg,氯仿溶解定容至 100ml。该溶液的吸收曲线见图 2—2, 274nm 处的吸光度为 0.753。

3 结果与讨论

3.1 桐油含量的计算方法

根据比尔定律有下式:

$$A=A_1+A_2\cdots(1)$$

$$A_1=C\times E_1\cdots(2)$$

$$A_2=C(1-X)E_2\cdots(3)$$

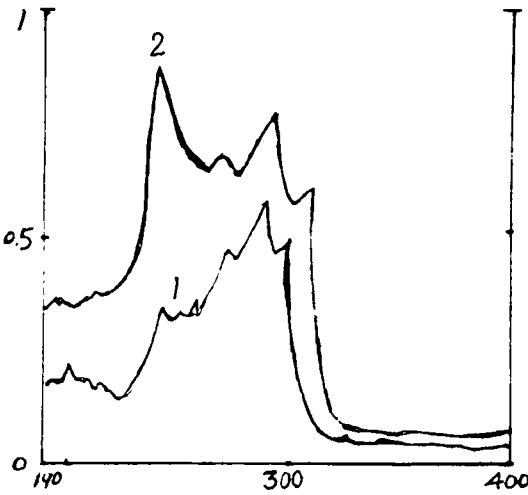


图2 模拟试验样品紫外光谱图
2—1—炸食物后的剩余油样
2—2—从馒头中提取得到的油样

由(1)-(3)式得:

$$X=\frac{A-CE_2}{C(E_1-E_2)}\times 100\%\cdots(4)$$

式中符号的意义:

- X——桐油在检材中的百分含量
- A——检材在 274nm 处的吸光度
- A₁——检材中桐油在 274nm 处的吸光度
- A₂——检材中菜籽油在 274nm 处的吸光度

- C——检材的浓度,单位:g/100ml
- E₁——桐油在 274nm 处的吸光系数,E₁=1.13×10³
- E₂——菜籽油在 274nm 处的吸光系数,E₂=10

3.2 检材测定结果

检材中桐油含量的测定结果见附表:

表 不同检材中桐油的百分含量

检材	桶装油	回锅油	炸馒头 剩余油	炸馒头 提取油
桐油含量 (%)	0.84	32	0.69	0.45

3.3 回收率测定结果

配成每 100ml 含菜籽油 79.6mg 桐油 0.402mg 的混合溶液,相当于桐掺量为 0.5%,测得桐油的回收率为 94.7%。

配成每 100ml 含菜籽油 0.951mg 桐油 0.402mg 的混合溶液,相当于桐掺量为 30%,测得桐油的回收率为 98.8%。

回收率测定结果表明,桐掺量低至 0.5% 时,本法仍有较可靠测定结果,灵敏度高。

3.4 讨论

3.4.1 桐油中含有较多的 α -桐酸,文献报道桐油中 α 桐酸的含量为 83%,此外还含有少量的油酸、亚油酸、饱和脂肪酸^[4]。 α -桐酸是共轭三烯酸,最大吸收波长较油酸、亚油酸和饱和脂肪酸等脂肪酸的最大吸收波长高,且吸光系数也较大。根据化学结构理论可以推断桐油的紫外光谱图 274nm 处的吸收峰主要是由 α -桐酸产生的,桐油中的其他脂肪酸在此处的吸收较弱。各种食用植物油中均不含共轭三烯酸,故它们在 274nm 处不产生强的吸收。本法是基于桐油与食用菜籽油在 274nm 处的吸光系数相差悬殊这一特性而建立的。

3.4.2 由图 1—3 和 1—4 可见桐油特征吸收峰,肯定桶装油和回锅油中含有桐油。从油炸馒头中提取油样的紫外光谱图中也可见到桐油特征吸收峰,。桐油在 274nm 处有最大吸收峰,在 284nm 处有一肩峰,利用这一特征对检材中是否含有桐油作定性鉴别,检出限低于 0.5%。

3.4.3 测定结果表明回锅油中桐油浓度远远大于桶装油中桐油浓度。模拟试验结果表明含

桐油的菜籽油在炸食品过程中,其桐油含量变低,有部分桐油进入食品中。因此认为桐油在炸食品的过程中发生浓缩,从而使回锅油中桐油浓度高于桶装油中桐油浓度这种观点是错误的。根据该桶油在事故发生之前的使用情况以及回锅油中桐油浓度高于桶装油中桐油浓度这一事实,可以肯定回锅油和桶装油是在油桶开启使用后,事故发生前这段时间内受桐油污染的,事故的责任与该油的供应部门无关。

3.4.4 本文采用背景扣除法计算桐油的掺杂量,必须知道背景油的吸光系数,而实际检测时背景油的吸光系数往往无法知道。我们对不同种类以及种类相同但来源不同的食用植物油进行测定,发现它们在 274nm 处的 $E_{1\%}^{1cm}$ 变化在 7.3~46 范围。由百分含量计算式(4)可知,当桐掺量较低时,背景油吸光系数 E_2 选择不当将会使测定结果产生较大误差,当桐掺量较高时,这种影响可以忽略。采用双波长法和一阶导数光谱法则可以避免因 E_2 选择不当而给测定结果带来的较大误差。这两种方法将另文报道。

3.4.5 本法具有快速、简便、灵敏、准确等优点,还可作为花生油、豆油和棕榈油等食用植物油中桐油掺杂的定性定量检验方法,推广使用。

参考文献

- 1 黄德典,天津医学杂志,1961;3(4):238
- 2 刘年贵等,中华内科,1964;12(7):676
- 3 中华人民共和国国家标准·粮食、油料及植物油检验,北京:中国标准出版社,1986:125~126
- 4 江苏新医学院主编:中药大辞典,上海科技出版社,1979:1779

Rapid Determination of Tung Oil Adulterated in Rape Seed Oil in Food Poisoning by UV Spectrophotometry

Zhu Binghui, Lao Yaoran

Guangzhou Cereals Scientific Research Institute, Guangzhou, 510100

The Tung Oil has strong and special UV absorbance while the Rape seed oil has weak UV absorbance at 274nm. The absorbance coefficients($E_{1\%}^{1cm}$) of Tung oil and Rape seed oil were 1.13×10^3 and 10 respectively at 274nm. These characters have been applied to the rapid detection of Tung oil adulterated in Rape seed oil which had caused food poisoning by UV spectrophotometry. The method was simple, sensitive and accurate. The spectrogram

could be applied to identify qualitatively whether the Rape seed oil has been adulterated with Tung oil. The recovery rates of Tung oil were 94.7% and 98.8% respectively when the content of Tung oil in Rape seed oil is 0.5% and 30%. The method has been applied to analyse the samples with a satisfactory result.

Key words: Tung oil food poisoning UV spectrophotometry