

$$\times \frac{100 \times 50}{E(\text{克})}$$

此处 E(克) = 样品重量克

### 3. 特性

胆固醇氧化酶、氧化胆固醇和其他固醇，这里固醇的第3个碳原子的 OH 基在  $\beta$  位置上(羊毛甾醇除外)，因此植物固醇，如豆甾醇和谷甾醇，在化验中也起反应，当计算蛋含量时，应予以考虑。

### 4. 错误来源

市售甲醇酸氢氧化钾溶液常含有稳定剂，该剂可隐蔽胆固醇氧化酶，因此由用户自行制备甲醇酸氢氧化钾溶液。

即：1 体积液态 KOH(10 当量/升，分析纯)用 9 体积的甲醇(分析纯)来稀释。

### 5. 其他用途：

本法也适用于测定化妆品内胆固醇，测定“蛋”——Shampoos 中胆固醇，见 Konig, H. & Walldorf, E. (1979) Fresenius Z. Anal Chem 299, 11；测定用木蜡或木蜡醇制造的化妆品中的胆固醇。见 Orlick, B. & Montag, A. (1982) Mitt, Lebensm. Chemie U gerichtl Chemie 36, 30—31.

### 参考文献

王国俊译自《Methods of Enzymatic

Food Analysis》P.11~13

## 气相色谱法测定蜂蜜和蜂蜡中溴螨酯和杀螨剂

### 前言

1977年，在德意志联邦共和国首次发现了一种蜜蜂寄生虫壁虱。它可能是由于养蜂研究所为了科研目的从印度输入蜜蜂而被传入的。这种寄生虫主要是袭击雄蜂的幼虫，甚至可能完全扑灭蜂群。由于它增长很快，曾经几乎在整个联邦地区发生了蜜蜂流行疾病的蔓延。为了克服这种壁虱流行病，1982年经联邦卫生局批准使用新的乙酯杀螨醇(Folbex VA)。该药品是以烟雾形式应用。在气化时生物活性物质溴螨酯对壁虱起接触毒杀作用。

除了要检测蜂蜜中溴螨酯和二溴二苯甲酮外，还应该检测对人的健康可疑的 Amitraz 和其它杀螨活性物质，如杀虫脒、乙硫磷、马拉硫磷、芬硫磷和啉啉啉。

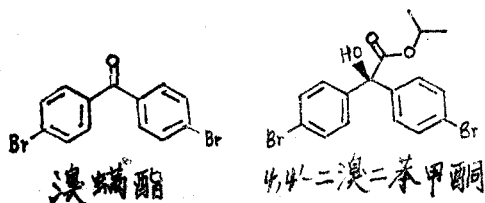


图 1

### 实验方法

#### 1. 蜂蜜样品

为了能够检测溴螨酯、二溴二苯甲酮、其他杀螨剂 Akariziden 和 Amitraz, 在大约 35°C 将蜂蜜溶于 1N 氢氧化钠溶液中，然后用丙酮提取。通过添加氯化钠和二氯甲烷达到相的分离。

有机相经浓缩后，残留物溶于 1:1 的醋酸乙酯/环己烷中，用凝胶色谱净化。使用电子俘获和氮磷检测器气相色谱法测定。

#### 2. 蜂蜡样品

用己烷提取蜂蜡，接着利用适合于蜂蜜的凝胶色谱法净化提取液，以气相色谱法测定溴螨酯和二溴二苯甲酮(使用电子俘获检测器)。注解：为了在试样渗透较快时避免凝胶渗透色谱柱顶上滤料的粘附作用，醋酸乙酯/环己烷的提取液，在通过柱子净化前，需在 -20°C 保持 20 分钟。

### 化学药品

丙酮、环己烷、二氯甲烷、醋酸乙酯和己烷，都适用于残留分析。

氯化钠: 分析纯

溴螨酯(Ehrensiofer, Nr. E 1307)

4,4'-二溴二苯甲酮(Fa. Proniochem)

#### 仪器

离心机(Hentch Roto stlenta 111)

匀化棒(Janke & Kunkel Ultra Turrax

T18/10)

旋转蒸发器(Janke & Kunkel RV03)

#### 凝胶色谱法

色谱仪: 凝胶渗透色谱仪 Autoprep 1002  
(N Foss Electro)

柱子: 内径 25mm, 长400mm, 内填25×  
320mm Bio Beads S-X3 大约 50 克, 200~400  
目, 用 1:1 醋酸乙酯-环己烷混合溶剂浸泡过  
的。

洗脱速度: 5ml/分。

分离参数: 倾卸22, 收集14, 洗涤10

#### 气相色谱法

色谱仪: HP5880A(Hewlen-packard)

检测器: 电导检测器用于检测溴螨酯和二  
溴二苯甲酮;

氯磷检测器用于检测 Amitraz、杀虫脒、  
乙硫磷、马拉硫磷、芬硫磷和呋噻嗪。

石英毛细管柱: 30m DB-1701; 25m 和  
50m SE-54(HP)。

载气: Ar、CH<sub>4</sub>(2ml/分), 以电子俘获检

测; He(2ml/分), 以氮磷检测器检测。

注射体积: 1μl(无分流注射)

#### 气相色谱-质谱法

色谱仪: HP5710A(50mSE-54 Kap 柱)

质谱仪: HP5980A

离子源温度: 180°C

电子碰撞电离: 70eV

溴螨酯: m/e=341, 185 和 183

4,4'-二溴二苯甲酮: m/e=340, 185 和 183

#### 操作规程

##### a) 蜂蜜

称取 20g 蜂蜜, 在大约 35°C 溶于 20ml 1N  
氢氧化钠溶液, 加入 50ml 丙酮, 用 Ultra-  
Turrax 均化 2 分钟, 然后用少许丙酮冲洗均  
化棒。

将溶液转入分液漏斗, 并加入大约 4.5g 氯  
化钠使至饱和状态。

加入 50ml 二氯甲烷, 摇动 4 分钟后, 得  
到清楚的相分离。分离有机相。再将 20ml 1N  
氢氧化钠和 50ml 丙酮加入水相。在加入 1g 氯  
化钠和 50ml 二氯甲烷后, 经摇动实现相分  
离。

合并的有机相转入旋转蒸发器, 蒸发至将  
近发干, 残余的溶剂用氮气吹干。

将残留物溶于 10ml 醋酸乙酯/环己烷 (1:

图 2A

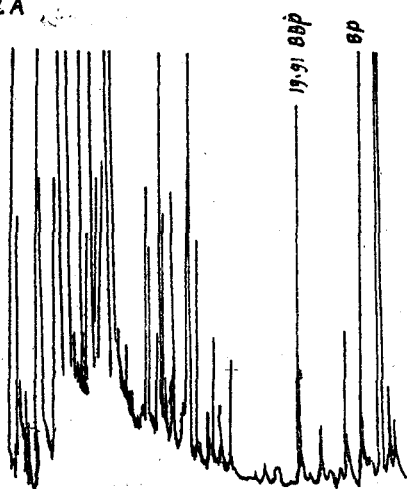


图 2B

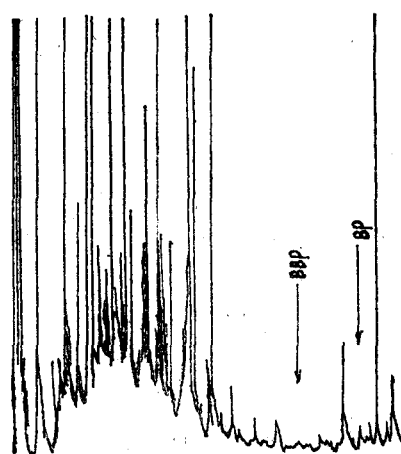


图 2 蜂蜜提取液的气相色谱图(用电子俘获检测器)  
A 含 112ppb 溴螨酯和 59ppb 4,4'-二溴二苯甲酮的蜂蜜  
B 无溴螨酯和 4,4'-二溴二苯甲酮残留蜂蜜的温度程序 (25mSE  
1-54) 50°C (1 分钟), 20°C/分 到 180°C (1 分钟), 5°C/分 至 280°C  
(10 分钟)

1)中,然后用凝胶色谱净化。

流出液经浓缩后溶于1ml已烷中。使用气相色谱法(电子俘获和氮磷检测器)测定杀螨剂Akarizide。见图2。

#### b)蜂蜡

使用大约35°C的温水,溶解蜂蜡上可能粘附的蜂蜜,然后用空气干燥蜂蜡。再在蜂蜡表面不同位置削下总共1g,放入离心管中,加入50ml已烷,用Ultra-Turrax均化2分钟,以少许已烷冲洗均化棒。

接着进行离心分离5分钟(4000转/分)。离心液倾析在园底烧瓶中并重复提取。

浓缩合并的已烷相,其残留物溶解于10ml醋酸乙酯/环已烷(1:1)中。残留物只溶解一部分,将溶液转入试管,在-20°保持20分钟后进行离心分离。

溶液经凝胶色谱净化后,浓缩流出液,然后溶于1ml已烷中,用气相色谱法(电子俘获

检测器)测定溴螨酯(BP)和4,4'-二溴二苯甲酮(BBP)。

#### 方法评价

将100ng、200ng和600ng溴螨酯和4,4'-二溴二苯甲酮加入20g蜂蜜中,相当于5ppb、10ppb、30ppb,重现性为80~100%。在样品称量20g时,溴螨酯和4,4'-二溴二苯甲酮的检出极限是0.5~1ppb,而对蜂蜡中残留物的检出极限大约为10ppb。

#### 结果与讨论

为了研究取了130种蜂蜜和蜂蜡样品,其中33种蜂蜜样品和20种蜂蜡表现出有很高的溴螨酯及其代谢物4,4'-二溴二苯甲酮残留量。

由于溴螨酯和4,4'-二溴二苯甲酮的亲脂性,所以在蜂酯中的含量是蜂蜜中的许多倍。

陈春芳译自《Deutsche Lebensmittel Rundschau》6,185~187(1986)

## 机械损伤时对马铃薯中抗坏血酸含量的影响

本文研究切割和碰伤这两种机械损伤对马铃薯中抗坏血酸含量变化的影响。这类机械损伤很可能在收割、贮存、加工过程中发生。目前研究表明,马铃薯碰伤是由于在收割、运输和(或)包装过程中人为粗暴处置所致。

将两种不同类型的机械损伤(切割和碰伤)对Belrus栽培品系的马铃薯中抗坏血酸含量的影响进行比较。切割指切成片(1mm)和切成条(10×20mm)。马铃薯切割后,马铃薯片和条的抗坏血酸含量均有极显著增加( $P<0.01$ )。2天后,马铃薯片抗坏血酸含量均达到最高(400%)贮存2、6、10和12小时马铃薯片中抗坏血酸蓄积量变化表明,贮存6小时,抗坏血酸上升有一个特有的延缓过程,而在10和12小时以后,抗坏血酸有一个上升过程(分别上升28%和53%)。马铃薯条的抗坏血酸含量则无变化,甚至贮存12小时以后也无变化。尽管

马铃薯片和条同样表明有合成抗坏血酸趋势,但马铃薯条合成量较少。马铃薯片和条中抗坏血酸蓄积量2天后达到最高(400%和250%)。

将半边碰伤的马铃薯与半边半碰伤的马铃薯相比较,抗坏血酸含量显著降低( $P<0.05$ )。碰伤组织在5°C下贮存2天,抗坏血酸量下降至最大(347%)。与对照(碰伤组织)比较,未碰伤组织能合成抗坏血酸。在5°C下贮存2天,抗坏血酸量最大可增至144%。目前研究表明:碰伤组织中抗坏血酸显著降低是由于细胞被破坏后或由于马铃薯黑斑区内蓄积的酸类物质与抗坏血酸反应后,抗坏血酸被抗坏血酸酶氧化。半边未碰伤的马铃薯抗坏血酸蓄积情况与马铃薯切割后抗坏血酸蓄积相类似。人们认为,黑斑反应是由于天然生成的酸类化合物(酪氨酸和绿原酸)通过多酸氧化酶的氧化作用所致。