

污灌大米异味的研究——GC/MC 测定法

马家骧 姜树秋 李念平 侯萃酚

(辽宁省卫生防疫站)

(辽宁省测试中心)

在沈阳·抚顺之间,有二十余万亩稻田,利用抚顺市排出的以石油污水为主的污水进行灌溉,已有三十年以上的历史。灌区群众曾反映大米有特异气味。近年来,鞍山某地区也使用化工厂排出的废水进行灌溉,致使大米有不良气味,甚至不能食用。关于正常谷物的气味,虽有过研究^[1,2],但对于利用污水灌溉引起大米特异气味的研究,尚未见报道。为此,我们对污水灌溉的大米异味,进行了初步探讨。据食用者反映,这样的大米,在煮熟后打开锅时可以嗅到特异气味,冷后即嗅不到,可推测这种气味是来自与水蒸气一同蒸发的半挥发性物质。

本实验采用水蒸汽蒸馏分离挥发性成份,然后经 XAD-2 富集,洗脱后经 GC/MS 测定,比较污水灌溉与清水灌溉的大米的测定结果。

一、实验方法

1. 样品来源见表 1

2. 挥发性成份的富集,取米样 1 公斤,用除去有机物的水浸泡一小时。将米分两次用水蒸汽蒸馏,共收集馏出液 2000ml。馏出液以 10—20 ml/min 流速流经内径 6 mm 装有 6g XAD-2 的层析柱。待水排尽后,用乙醚 30 ml 分两次洗脱,收集洗脱液于分液漏斗

中,静置,弃去水层,在常温下挥发,定容为 1.0ml。

3. 化合物的分离与鉴定,用 GC/5A 气相色谱仪,氢火焰监测器,48×φ0.33 mm 玻璃毛细管柱,涂 PEG-20 M 固定液,程序升温 100—180℃,升温速度 8℃/min。取洗脱浓缩液 2 μl 进样,若有明显色谱峰出现,继续浓缩至 0.1ml,进行 GC/MS 测定。质谱仪为 JMS-D300-JMA-200 色谱/质谱/计算机联用仪。离子源温度: 200℃,电离电压: 70eV,电离电源: 300μA,发射电流: 0.34mA,倍增器电压: 1.3kV,程序升温: 100~180℃,8℃/min,分流比: 1/20,毛细管色谱柱同前。

二、结果及讨论

在所有米样中 GC/MS 测得组份达 100 多种,在 PEG-20M 色谱柱上定性的有 66 种见表 2。在 SE-52 柱上定性的有 9 种烃类,见表 3。

从辽中、开源两个不同品种的清灌米中共检出 51 个组份,其中在不同品种中均能检出的有 22 种,见表 4。

表 4 中的这些组分可以认为是构成大米固有气味的主要组份。其余非共有组分,因品种不同而有差异,这种差异可能导致不同品种大米在气味上有轻微的不同。我们将沈

表 1 样 品 来 源

灌溉类型	污 灌				清 灌		参 考
地 点	抚顺李石公社			鞍山宋山公社红旗大队	辽中四方台大队	开源八棵树大队	铁岭龙山公社七里屯
	三宝屯大队	河夹信大队	四方台大队				
品 种	丰锦	177	丰锦	177	丰锦	177	177

表 2 大米挥发及半挥发有机物测定结果

序号	化合物名称	序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	辛醛	23	棕榈酸甲酯	45	2,3,5-三甲基萘
2	正壬醛	24	棕榈酸乙酯	46	1,2-二甲基萘
3	4,4-二甲基-1-戊醛	25	亚油酸乙酯	47	正己基呋喃
4	正癸醛	26	油酸乙酯	48	2-戊基呋喃
5	反式-2-癸烯醛	27	苯酚	49	二苯并呋喃
6	2-十二烯醛	28	邻甲酚	50	4-甲基二苯并呋喃
7	2-十一烯醛	29	对甲酚	51	二氢苯并呋喃
8	反顺-2,4-癸二烯醛	30	间甲酚	52	6-十三烯
9	醛	31	2,5-二甲酚	53	β -榄香烯
10	1-庚醇	32	2,4-二甲酚	54	蒎烯
11	1-辛醇	33	3-乙基-5-甲酚	55	蒎
12	反式-2-癸烯醇	34	3,4-二甲酚	56	蒎
13	2L,4D-二甲基庚醇	35	间特丁基酚	57	1-甲基蒎
14	1-壬醇	36	2,6-二特丁基酚	58	二苯并噻吩
15	1-2烯-3-醇	37	邻烯丙基酚	59	菲
16	2-十一酮	38	萘	60	2-甲基蒎
17	2-甲基-辛酮-3	39	1-甲基萘	61	(E)-6-甲基-3,5-庚烯酮-2
18	醋酸正壬酯	40	2-甲基萘	62	支链酮
19	4-羟基壬酸内酯	41	2-乙基萘	63	正十二碳-2,4-二烯醛
20	苯甲酸异戊酯	42	2,6-二甲基萘	64	氯化物
21	邻-二乙基酞酸酯	43	1,6-二甲基萘	65	1,2苯并噻唑
22	邻-二丁基酞酸酯	44	1,3,6-三甲基萘	66	2,4,6-三甲基吡啶

表 3 大米样品半挥发烷烃测定结果

序号	化合物名称	序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	2,5-二甲基辛烷	4	十三碳烷	7	5-丙基十二烷
2	正十一烷	5	正十四碳烷	8	正十七烷
3	正十二烷	6	十五碳烷	9	2,6,10-三甲基十四烷

表 4 不同品种大米中检出的共有组分

序号	化合物名称	序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	正壬醛	8	邻-二丁基酞酸酯	15	1,3,6-三甲基萘
2	正癸醛	9	对甲酚	16	2,3,5-三甲基萘
3	反式癸烯醛	10	萘	17	正己基呋喃
4	2-十二烯醛	11	1-甲基萘	18	4-甲基二苯并呋喃
5	1-辛醇	12	2-乙基萘	19	二氢苯并呋喃
6	2,6-二特丁基酚	13	2,6-二甲基萘	20	β -榄香烯
7	4-羟基壬酸内酯	14	1,6-二甲基萘	21	蒎
				22	菲

表 5 污灌与清灌检出组分数差异

	污灌多于清灌米的组分数	污灌少于清灌米的组分数
三宝屯	5	13
四方台	4	10
河夹信	3	5
鞍山	8	1

表 6 污灌与清灌同品种米检出组份数的比较

	污灌多于清灌米组份数	污灌少于清灌米组份数
三宝屯	8	22
四方台	8	17
河夹信	8	16
鞍山	15	7

抚灌区、鞍山灌区米样中检出的组分与清灌共同检出的 22 个组分进行比较, 结果见表 5。

从上述比较中可以看出, 沈抚灌区中三宝屯米样少于清灌米的组份最多, 四方台及河夹信次之, 这与三宝屯位于沈抚灌区上游, 灌溉年限最久, 污染最严重有关。鞍山米样是以化工废水为主的污水灌溉的, 与以石油污水为主的沈抚灌区不同, 少于清灌米组份只有一个, 但多于清灌的组份却多达 8 个, 远远多于三宝屯。

表 7 污灌多于清灌大米的组份

序 号	化 合 物 名 称
1	辛醛
2	醋酸正壬酯
3	2,5-二甲酚
4	间甲酚
5	2,4-二甲酚
6	1-己烯-3-醇
7	2-甲基-3-辛酮

注: 两个清灌米都未检出而污灌检出的组分

将污灌米分别与同品种清灌米相比较, 它们的差异列入表 6。可以看出三宝屯的差异最大, 缺少的组份最多, 鞍山污灌米缺少的组份虽少, 但多出的组份最多。影响气味的不仅是组分数目, 更主要的是化学成份。污

灌米与清灌米各组分的化合物种类比较见表 7, 8。

表 8 污灌比清灌少的组份

序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	4,4-二甲基1-戊烯醛	9	2-6二特丁基酚
2	2-十一烯醛	10	2-乙基萘
3	甲醛	11	2,3,5 三甲基萘
4	1-庚醇	12	β -榄香烯
5	棕榈酸乙酯	13	1-甲基萘
6	棕榈酸甲酯	14	6-甲基 3,5 庚烯酮
7	油酸乙酯	15	2, 4, 6 三甲基吡啶
8	3-乙基5-甲酚	16	正十二碳2,4-二烯醛

注: 两个清灌米样, 其中有一个检出而污灌均未检出的组分

污灌米中增加了二甲酚、间甲酚等不良气味的物质, 缺少 β -榄香烯等芳香物质。特别是鞍山污灌米, 酚的种类不仅多于清灌米, 而且也多于沈抚污灌米, 除了间甲酚外还有二甲酚的三种异构体, 这可能是大米有异味的主要原因。

通过上述分析初步可以说明大米的气味主要是各种有机物质的综合气味。由于污灌米中多出一些有异味的组分, 而又少一些芳香组分, 从而人们食用感到有特殊气味。

为了确定灌溉水与大米异味的相关性, 对取样点的灌溉水进行测定。取污灌水样 10 升, 清灌水样 20 升, 分别经 XAD-2 富集水中的有机物质, 用 GC/MS 定性。在测试中, 首先选用 PEG-20M 毛细管柱, 但分离效果不好。说明水中的有机物质与稻米中半挥发份的组成不同。故改用 SE-30 玻璃毛细管色谱柱, 得到了较好的分离效果。沈抚灌区灌溉用水气相色谱分离出 100 多个组份, 质谱定性有十一碳至二十四碳烷烃及烯烃 36 种, 另有芳香族化合物十三种见表 9。而辽中清灌水尽管取样量二倍于污灌水, 经气相色谱分离出数十种组分, 但质谱定性仅有醋酸丁酯, 2,6-二特丁基甲酚, 苯并噻唑及部分少量烷烃, 两个氯化物(因条件所限, 鞍山、开灌水

表 9 沈抚灌区污水中有机化合物成份表

序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	乙苯	8	氯化物
2	二甲苯	9	丙基酚
3	三甲苯	10	蒎
4	丙基吡啶	11	二甲基萘
5	二甲酚	12	三甲基萘
6	二甲基乙基吡啶	13	酞酸二丁酯
7	苯甲酸甲酯	14	烷烃

质均未测定)。由此可见,清灌水中的有机物质无论是量上还是数上都比污灌少得多。除 2,4-二甲酚外,大米中其它组份均未见与水的直接相关性。沈抚灌区污水中石油烷烃类较多,辽中清灌水中未检出石油烷烃。而辽中清灌米中检出的烷烃类却多于沈抚灌区污灌米。更值得注意的是鞍山大米未检出烷烃、沈抚灌区河夹信大米仅检出一种烷烃,而它们又均属 177 品种大米,这是否和大米品种有关尚需探讨。当然,大米中微量成分的差异,也不能排除生长条件(土壤、气候、施肥等)不同的影响。

由此可以推断,水中的有机组份能够影响植物的某些组份的改变,但并不是被植物直接吸收,而是经过植物本身的代谢作用,转化为另一种物质。

三、结 论

初步可以说明如下几点: 1. 灌田水是影响大米组成的重要因素,但不是唯一因素。其它条件,如土壤、空气等环境也影响稻米组成。稻子生长过程中,灌田水中的有机物质经过植物本身的代谢作用,生成植物本身的固有成份,或者影响植物的正常的生化作用,使其微量组份有所改变。但并不是被稻米直接吸收成为稻米的组成部分。2. 稻米的品种不同,半挥发性物质的组成也有差异。3. 稻米的气味主要是许多化合物的综合气味,污灌米比清灌米多一些有特异气味的酚类等物质,而又缺少一些芳香物质,因而污灌大米有异味。

辽宁省测试中心程光荣等同志,省卫生防疫站周桦、张晓伟同志参加了部分工作,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Flath, R. A., *J. Agric. Food. chem.*, **25**(1), 99 (1977).
- [2] Maga, J. A., *J. Agric. Food chem.*, **26**(1), 175 (1978).

低层大气二氧化硫浓度与气象条件的关系

吴 忠 祥 郝 瑞 甫*

(河南省气象科学研究所)

城市地区低层大气中, SO_2 浓度与近地层气象条件的关系十分密切。为了了解它与气象条件的关系,为污染潜势预报提供依据,1983年2月1日—6日我们在郑州市进行了为期5天的 SO_2 浓度和低空气象条件的平行观测。该时段处于两次冷空气活动之间,天气

晴好,正是郑州地区低层辐射逆温较强,污染超标易于发生的时段,具有一定的代表性。

郑州市工业区主要在西部,大部分为轻纺工业,主要污染源为离地不高的工厂烟囱,民用煤炉,这些源散布整个市区,为一面源。

* 参加观测工作的还有李在俭、胡鹏、閻巧云、郭建喜。