

酒的辐射化学 I.

辐照酒中过氧化物生成的研究

吴季兰 潘宪明 戚生初 曲凌波 哈鸿飞

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本工作研究了酒及其模式体系乙醇水溶液辐照时过氧化物的生成。从过氧化物浓度对剂量曲线的起始线性部份求得了酒和乙醇体系中过氧化物的G值。从辐照酒求得过氧化物G值在1.0~3.6之间, 60%(V/V)乙醇水溶液, $G(\text{过氧化物}) = 3.6$ 。溶解氧参与辐射引发的化学作用过程, 并对过氧化物形成起主要作用。在一些酒中, 过氧化物呈现较大的稳定性, 辐照酒在存放20天后, 过氧化物含量仍高达6~7 ppm, 因此, 确定辐照酒中 H_2O_2 的允许限量是极待解决的问题。

关键词 酒辐照, H_2O_2 和过氧化物, 乙醇辐解, H_2O_2 消失速率

引 言

辐照加工处理某些酒有增加醇香和可能缩短陈化时间的优点, 但是醇和醇水体系的辐射化学研究表明, 在含氧体系中, 过氧化物(主要为 H_2O_2)和醛是主要的辐解产物^[1,2]。在酒中, 乙醇和水是主要成分, 因此可以预测在辐照含氧酒时, 过氧化物仍然是主要辐解产物之一。 H_2O_2 被认为是一种有害物质, 它可能引起十二指肠癌^[3]。一些国家的专家倾向将 H_2O_2 从食品中完全除去, 例如日本厚生省告示(第24号), 用于食品的 H_2O_2 必须最终除去^[4]。为了使 γ 辐照加工酒商品化, 必须研究酒辐照形成的辐解产物(包括过氧化物)的变化规律及其卫生安全性。本工作主要研究乙醇-水模式体系和酒辐照过程中过氧化物生成及其变化, 这对探求合理的辐照条件和评价辐照酒的安全性是必要的。

实 验 方 法

1. 试剂

除特殊说明外, 使用的试剂均为分析纯, 酒样为商品酒。

2. 过氧化物和过氧化氢测定

在辐照酒体系中, 可能存在的过氧化物有 RO_2R , RO_2H , $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{O}_2\text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ 和 H_2O_2 等。过氧化物含量(以 H_2O_2 计)用分光光度法测定^[5], H_2O_2 含量可在低温($<10^\circ\text{C}$)下用 Ce^{4+} 滴定求得, 在此条件下 Ce^{4+} 可定量与 H_2O_2 反应而不与其它过氧化物反应^[6]。过氧化物和 H_2O_2 通常在样品辐照后立即测定。

3. 辐照装置

实验使用 $0.66 \times 10^{14} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 装置, 用硫酸亚铁剂量计测定剂量, 取 $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ 。实验的剂量率为16~160 Gy/min, 在此范围内过氧化物G值与剂量率无关。

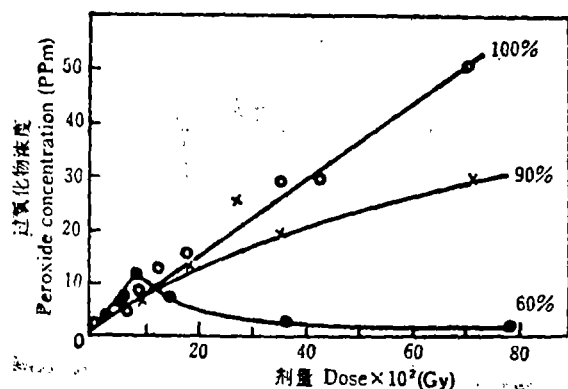


图 1 不同浓度乙醇水溶液辐照时过氧化物浓度与剂量关系

Fig. 1 The dependence of peroxide concentration on dose under γ -irradiation of the ethanol aqueous solution with different concentrations

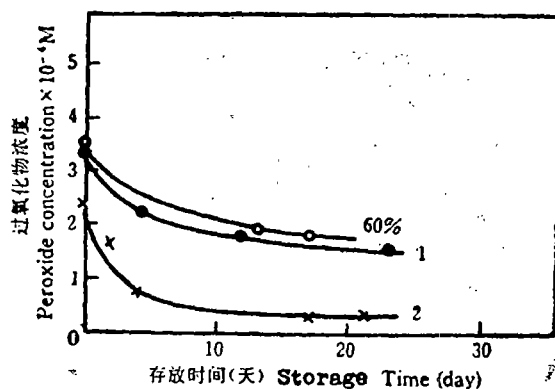


图 2 不同酒中过氧化物浓度与存放时间关系

Fig. 2 The dependence of peroxide concentration on storage time in the various liquors

结果和讨论

1. γ 辐照乙醇-水模式体系和酒的过氧化物 G 值

图 1 为 γ 辐照不同体积比的乙醇-水体系测得的过氧化物(含 H_2O_2)浓度随剂量变化的曲线。从图 1 看出: (1) 60%(v/v)乙醇水溶液在剂量小于 10^3Gy 时, 过氧化物浓度随剂量线性增加, G 值为 3.6 ± 0.2 ; (2) 无水乙醇在使用的剂量范围内, 过氧化物浓度与剂量关系为直线, G 值为 2.4 ± 0.2 ; (3) 乙醇含量增加, 过氧化物浓度的最大值向剂量增大方向后移, 这可能与体系中溶解氧浓度和氧消耗速率不同有关。 γ 辐照饮用酒时, 过氧化物浓度随剂量的变化曲线与 60% 乙醇水溶液相似。表 1 所列 G 值系根据相应的浓度剂量曲线线性部分求得的不同饮用酒的过氧化物产额。从表 1 可知, 不同饮用酒的过氧化物 G 值相差很大, 辐照酒的过氧化物 G 值的差异可能与酒是一个复杂混合物有关, 因为不同酒有不同的组成, 因此酒成分的变化可能影响体系中各组分竞争活性粒子的过程, 或者在某种酒的诸多成分中某一个或几个成分更易于形成过氧化物。

2. 辐照酒在存放过程中过氧化物浓度的变化

辐照酒在室温($25 \pm 5^\circ\text{C}$)存放时, 过氧化物浓度衰减规律见图 2。从图 2 可以看出, 不同辐照酒在存放过程中, 过氧化物浓度变化规律不同, 2 号辐照酒中过氧化物含量随存放时间迅速下降, 20 天后过氧化物含量(以 H_2O_2 计)由起始 9 ppm 下降至约 1 ppm。相反 1 号和 60% 的样品中: 过氧化物衰减缓慢, 20 天后过氧化物浓度趋于恒定, 这时酒中过氧化物含量约分别为 6 和 7 ppm。不同酒中过氧化物消失速率不同与酒中含有的还原性成分的量及其还原能力有关。它清楚表明, 即使是同类食品, 在将一种辐照食品的研究结果应用到另一种食品时也应持谨慎态度。

3. 体系中氧含量对过氧化物生成的影响

图 3 为不同含氧条件下辐照同一种酒时, 过氧化物浓度对剂量的变化曲线。由图 3 可知, N_2 体系几乎没有过氧化物生成。空气酒样体积比(指酒上层游离空气体积与酒样体积之比)为 4:1 和 1:4 时, 两者的过氧化物浓度随剂量变化曲线相似, 但较大空气酒样体积比时, 过氧化物浓度的最大值向剂量增大方向后移, 这说明在辐照过程中, 酒中溶解氧可不同程度地得到补充, 空气酒

表 1 不同来源酒样中过氧化物 G 值
Table 1 The yields of peroxide in the different liquors

酒 样 Samples ^a	酒 精 度 Concentration of alcohol	G (过氧化物) G(Peroxide)
1	57-60°	1.0±0.3
2	45-50°	2.7±0.4
3 ^b	95°	6.7±0.5
4	60°	3.6±0.2
5	未测定 Unmeasured	2.6±0.2

剂量率(Dose rate): 16~160 Gy/min; 吸收剂量(Absorbed Dose): 0~6.0×10³Gy
a: 酒样选用不同来源和不同酒精度的市售酒
a: Samples were taken from market liquors of different species in a variety of concentrations.
b: 3 号酒样为饮用酒精
b: No. 3 sample was drinking alcohol

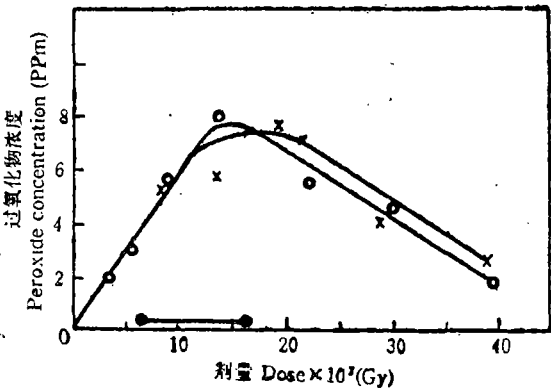


图 3 氧对过氧化物形成的影响
Fig.3 Effect of oxygen on the peroxide formation
●: N₂ 体系(N₂ System);
○: 空气酒样体积比 1 : 4 (Vair/Vethanol = 1:4);
×: 空气酒样体积比 4 : 1 (Vair/Vethanol = 4:1).

0.1 ppm。日本厚生省告示规定用于食品的 H₂O₂ 必须最终除去^[4]。在辐照酒中 H₂O₂ 含量高达 12 ppm。即使存放 20 天其含量仍远大于某些国家的允许限量，因此研究控制过氧化氢形成的条件，建立 H₂O₂ 的最高允许限量是亟待解决的重要问题之一。

本实验提供了一个重要事实：一些食品(如酒)即使在 10 kGy 剂量下辐照处理，其卫生安全性也必须由实验来证实。因此当吸收剂量大于 1 kGy 时，在推广和使用国际原子能署辐照食品专家委员会(JEFC)的结论时应持谨慎态度。

结 论

酒辐照过程中，溶解氧参与 γ 射线引发的化学作用过程，并对过氧化物形成起主要作用。在所研究的酒中，G(总过氧化物)在 1.0~3.6 之间。在一些酒中，过氧化物呈现较大的稳定性，辐照酒在存放 20 天后，过氧化物含量仍高达 6~7 ppm。

样体积比较大时，得到补充的氧也较多。
随着吸收剂量增大，体系中 H₂O₂ 量逐渐累积，溶解氧不断消耗，发生下列次级反应
$$H_2O_2 + e_{aq}^- \rightarrow OH + OH^-$$
$$k_{12} = 1.2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1} \tag{1}$$
$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$$
$$k_{13} = 2.7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1} \tag{2}$$
$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$$
$$k_{14} = 9 \times 10^7 M^{-1} s^{-1} \tag{3}$$

由于氧的不断消耗，次级反应(1—3)最终导致 H₂O₂ 浓度下降。

关于食品中 H₂O₂ 最高允许限量，各国规定并不一致。据美国 FDA 报道^[3]美国用 H₂O₂ 消毒包装牛奶容器后，牛奶中 H₂O₂ 的含量约为

参 考 文 献

- [1] A. Hummel and A. O. Allen, *Radiat. Res.*, 17, 302 (1962).
[2] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2 ed., P 319, A Wiley-Interscience, 1976.
[3] *Federal Register*, 51, 13379, April 18, 1986.
[4] 日本“食品卫生营养便览”1981年中央法规编.
[5] C. J. Hochanadel, *J. Phy. Chem.*, 56, 587(1952).
[6] 张志贤, 实用有机定量分析, 上海科学技术出版社, p 780, (1965).

(稿件收到日期: 1987年2月16日)

RADIATION CHEMISTRY OF LIQUORS I. INVESTIGATING THE FORMATION OF PEROXIDE IN IRRADIATED LIQUORS

Wu Jilan, Pan Xianming, Qi Shengchu, Qu Linbo and Ha Hongfei

(Department of Technical Physics, Beijing University, Beijing)

ABSTRACT In the paper, the formation of peroxide has been studied in the liquors and the model systems of ethanol aqueous solution under gamma irradiation. The G values of peroxide in irradiated liquor and ethanol systems have been gotten from the initial linear part of the curve. They are 1.0-3.6 for the different liquors and 3.6 for 60% ethanol aqueous solution respectively. It has been shown that oxygen plays an important role in the formation of peroxide. It has also been found that peroxide is rather stable in some liquors and its content remains higher up to 6-7 ppm after storage of 20 days. So, it is a urgent task to provide a H_2O_2 safety limit in the irradiated liquors.

KEY WORDS Irradiation of liquor, H_2O_2 and peroxide. Radiolysis of ethanol. Decay rate of peroxide