

# 酒的辐射化学 II.

## 辐照酒形成的2,3-丁二醇光学异构体的分布

戚生初 李钟哲 周玉荣 吴季兰 魏金山

(北京大学技术物理系, 北京)

**摘要** 本工作主要研究了辐照酒形成的2,3-丁二醇光学异构体的分布, 并与商品酒中2,3-丁二醇异构体分布作了比较。结果指出, 虽然某些商品酒中2,3-丁二醇含量高于4000 Gy吸收剂量辐照酒样-1时形成的2,3-丁二醇量, 但是两者有不同的光学异构体分布。在辐照酒中, 2,3-丁二醇以dl(外消旋体)和meso(内消旋体)形式存在; 在商品酒中则以l和meso形式存在。辐照酒样-1中d-2, 3-丁二醇含量随吸收剂量增加而增加, 在吸收剂量为4330 Gy时, d-2, 3-丁二醇的量达7.6 ppm, 因此其卫生安全性是亟待研究的问题。

在N<sub>2</sub>饱和的乙醇体系中,  $G_{(2,3-丁二醇)} = 2.23$ ; 在缺氧条件下辐照酒样-1时,  $G_{(2,3-丁二醇)} = 1.46$ ; 在溶解氧可得到某种程度补足的条件下辐照酒样-1时,  $G_{(2,3-丁二醇)} = 0.35$ , 这不仅表明酒中溶解氧抑制2, 3-丁二醇生成, 而且酒中其它成分还能与乙醇分子竞争水解形成的活性粒子并形成新的辐解产物, 因此在评估辐照酒的卫生安全性时必须予以注意。

**关键词** 酒的辐照, 2, 3-丁二醇光学异构体分布, 乙醇的辐解

### 引言

1和meso-2, 3-丁二醇是商品酒的天然成分, 有增加酒的甜味作用, 来源于某些糖类物质的生物发酵过程。2, 3-丁二醇有三种光学异构体, 即: l-2,3-丁二醇, d-2, 3-丁二醇和meso-2,3-丁二醇。Postel<sup>[1]</sup>用气相色谱方法测得白酒和葡萄酒中的2,3-丁二醇以l和meso形式存在。乙醇和乙醇水溶液的辐射化学研究已经指出: O<sub>2</sub>存在时, 过氧化物和醛为主要辐解产物, 无O<sub>2</sub>时2,3-丁二醇为主要产物<sup>[2,3]</sup>, 因此可以预测在缺O<sub>2</sub>条件下辐照酒样时, 2, 3-丁二醇也将是主要辐解产物。由于光学异构体不仅在光学活性上表现出不同的性质, 而且在生理活性上也常呈现出不同作用, 因此辐射作用下生成的2, 3-丁二醇以何种异构体形式存在, 将是辐照食品和食品卫生专家们所关注的问题。

Myron<sup>[4]</sup>借助meso-和dl-2, 3-丁二醇标样, 用气相色谱法测得辐照液体乙醇形成的2,3-丁二醇是两个接近等量的非对映异构体的混合物, 但是他们没有进行旋光性测定或将d, l异构体分离, 因此不能知道辐照乙醇形成的2, 3-丁二醇的存在形式。本工作将气相色谱法和旋光性测定相结合, 测定了辐照酒中2, 3-丁二醇异构体的分布, 研究了不同辐照条件对2, 3-丁二醇形成的影响。

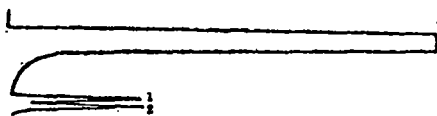


Fig 1. Gas chromatogram of the irradiated liquor sample-1

Dose rate, 29.0 Gy/min; Dose,  $69.6 \times 10^2$  Gy

1. 14.732 分 dl-2, 3-丁二醇;

2. 15.952 分 meso-2, 3-丁二醇

## 实 验 方 法

试剂 无水乙醇 优级纯的无水乙醇 (99.95%) 用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 常压蒸馏收集 78—79℃ 馏份, 气相色谱测得纯度为 99.96%。

酒样 酒样选自不同产地和不同生产厂。

酒样-1 为薯干白酒, 用蒸馏法浓缩 29 倍

后气相色谱仍未检出到 2, 3-丁二醇。

2, 3-丁二醇分析及旋光性测定 辐照和未辐照酒样中 2, 3-丁二醇含量用 GC-9 A 气相色谱仪测定, 使用 FID 检测器和自制的 Ucon LB-550 X 玻璃毛细管柱 (20m × 0.28 mm) 得到两个色谱峰, 它们的保留时间分别为 14.732 min 和 15.952 min, 与标准试样色谱峰比较, 它们分别属于 dl-和 meso-2, 3-丁二醇 (图 1)。因为分析条件不能使 d 和 l 异构体分离, 因此不能直接根据气相色谱结果求得 2, 3-丁二醇光学异构体分布。为此, 将样品水汽蒸馏使内含的 2, 3-丁二醇与糖类物质分离, 浓缩后用 241 MC 自动旋光仪测定样品的旋光性。

辐射源和酒样辐照 实验使用的辐射源为  $7.3 \times 10^{10} \text{Bq}$  的  $^{60}\text{Co}$  源。辐射剂量用硫酸亚铁剂量计测定,  $G(\text{Fe}^{3+})$  取 15.5。酒样-1 分别在两种条件下  $\gamma$  辐照: (1) 将 10 ml 酒样-1 置于 25 ml 比色管中, 用磨口塞塞紧, 于剂量率为 52.8 Gy/min 辐照, 在照射过程中消耗的溶解氧可以得到某种补充; (2) 将酒样-1 注满 100 ml 比色管, 用磨口塞塞紧 (使无游离空气空间), 于剂量率为 29.0 Gy/min 处照射, 照射过程中溶解氧得不到补充。辐照液体乙醇是在  $\text{N}_2$  饱和条件下进行的。

$^{32}\text{P}(\text{Na}_3^{32}\text{PO}_4 \text{ 水溶液})$  作为内辐照源。实验时将已知量的  $^{32}\text{P}$  加入 5 ml 液体乙醇中, 冰冻下通  $\text{N}_2$  除  $\text{O}_2$  和封管, 在照射过程中经常摇动样品使照射均匀。5 个月后取样分析。

乙醇气相放电实验的装置和条件参看文献 [5]。乙醇气体由水浴 (40℃) 加热装有 100 ml 液体乙醇的底部烧瓶获得。

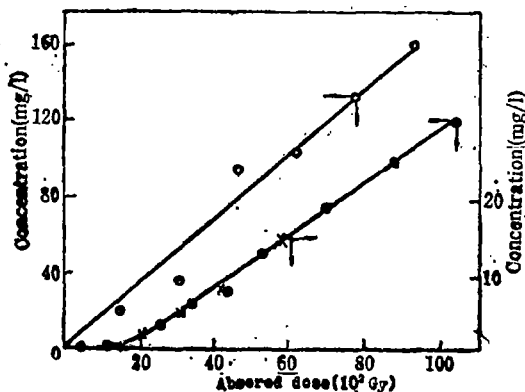


Fig 2. The dependence of 2, 3-butanediol concentration on absorbed dose for liquor sample-1

- : Irradiated ethanol saturated with  $\text{N}_2$ ,
- : Irradiated liquor sample-1 under the condition of no air supply,
- ×: Irradiated liquor sample-1 under the condition of air supply.

## 结 果 和 讨 论

### 1. $\gamma$ 辐照酒中 2, 3-丁二醇浓度与吸收剂量关系

图 2 为酒样-1 辐照时形成的 2, 3-丁二醇浓度与吸收剂量的关系曲线。从图 2 可以看出: (1)  $\text{N}_2$  饱和的纯乙醇体系在研究的吸收剂量范围内, 2, 3-丁二醇浓度随剂量线性增加, 若吸收剂量用电子密度校正, 则从直线求得  $G_{(2,3-\text{丁二醇})} = 2.23$ , 此值与文献值一致。(2) 辐照酒样-1 时, 2, 3-丁二醇的浓度与吸收剂量的关系曲线有一诱导期, 这是因为起始酒样中的溶解氧清除 2, 3-丁二醇的前体所致, 因此氧抑制 2, 3-丁二醇生成。(3) 辐照酒过程是一个耗氧过程, 随着体系吸收能量增大, 溶解氧逐渐消耗。在无氧补足的辐照条件下, 当吸

收剂量为  $1.5 \times 10^3 \text{ Gy}$  时,体系的溶解氧已基本耗尽,而后 2,3-丁二醇浓度随吸收剂量线性增加,从线性部分求得  $G_{(2,3\text{-丁二醇})} = 1.46$ 。当辐照过程中溶解氧可不同程度地得到补充时,随吸收剂量增加,2,3-丁二醇浓度增加缓慢,从曲线的近似线性部分得到  $G_{(2,3\text{-丁二醇})}$  约为 0.35。

在酒精度为 57° 的酒样-1 中,乙醇的浓度约为  $10 \text{ mol/m}^3$ ,因此 2,3-丁二醇有两个过程生成:(1) 辐射直接作用,在纯乙醇体系,  $G_{(2,3\text{-丁二醇})} = 2.23$ ; (2) 间接作用,即水辐解产生的活性粒子 ( $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ) 与乙醇分子相互作用导致 2,3-丁二醇生成。在缺氧时辐照酒样-1 生成的 2,3-丁二醇的  $G$  值仅为 1.46,这表明酒的其它成分可与乙醇竞争水辐解形成的活性粒子,生成其它的辐解产物,因此评估辐照酒的卫生安全性时必须对这些产物予以注意。

## 2. 辐照酒生成的 2,3-丁二醇光学异构体分布

Tab 1. 2,3-butanediol content in some nonirradiated liquors

| 酒 样 | 2,3-丁二醇量(mg/l) | 备 注        |
|-----|----------------|------------|
| 白 酒 | 酒样-1           | 未检出        |
|     | 酒样-1           | 32.00±0.05 |
|     | 酒样-2           | 35.00±0.10 |
|     | 酒样-3           | 40.00±0.02 |
|     | 酒样-4           | 88.00±0.01 |
| 葡萄酒 | 酒样-5           | 99.00±0.05 |

Tab 2. Distribution of 2,3-butanediol isomers in the irradiated and the nonirradiated liquors determined by GC

| 酒 样     | meso/dl(2,3-丁二醇) | 备 注          |
|---------|------------------|--------------|
| 辐 照     | 酒样-1             | 1.09±0.04    |
|         | 酒样-1             | 1.02±0.03    |
|         | 液体乙醇             | 1.05±0.03    |
|         | 液体乙醇             | 1.02±0.03    |
|         | 液体乙醇             | 1.01±0.02    |
| 未辐照     | 酒样-3             | 0.29±0.01    |
|         | 酒样-4             | 0.51±0.01    |
|         | 酒样-5             | 0.34±0.01    |
| * 未辐照白酒 | No 1             | 0.47(meso/l) |
|         | No 2             | 0.42(meso/l) |
|         | No 3             | 0.40(meso/l) |
|         | No 4             | 0.45(meso/l) |
|         | No 5             | 0.41(meso/l) |
|         | No 6             | 0.47(meso/l) |
|         | No 7             | 0.51(meso/l) |
| * 葡萄酒   | No 8             | 0.46(meso/l) |
|         | No 9             | 0.45(meso/l) |
|         | No 10            | 0.45(meso/l) |

\* 结果取自文献[1]。

表 1 列出了未辐照商品酒中测得的 2,3-丁二醇含量,酒样选自不同产地。表 2 是用气相色谱测得的辐照和未辐照酒中 2,3-丁二醇异构体分布。由于实验条件不能将  $d$ -和  $l$ -2,3-丁二醇分离,因此表中只给出了 meso-和 dl-2,3-丁二醇之比。从表 2 可以看出,在  $\gamma$  辐射,电子(来自  $^{32}\text{P}$ )和放电能作用下生成的 2,3-丁二醇光学异构体分布不同于生物发酵形成的 2,3-丁二醇,前者 meso/dl 接近 1,后者则因酒的种类和产地而变化,在研究的酒中 meso/dl  $\leq 0.5$ 。为了比较,表中也列出了 Postel 的结果<sup>[1]</sup>。这些结果表明,在酿酒过程中,微生物发酵合成 2,3-丁二醇异构体有选择性,而  $\beta$  电子即使可以产生圆偏振光,它和  $\gamma$  射线,放电能一样对生成 2,3-丁二醇没有选择作用。

表 3 为旋光仪测得的辐照和未辐照酒中 2,3-丁二醇的旋光性。表 3 表明,  $\gamma$  辐照酒样-1 和乙醇体系生成的 2,3-丁二醇无旋光性,而市售白酒和葡萄酒中的 2,3-丁二醇呈 1 旋光性。根据表 2、3 结果可以认为,辐照酒样-1 和乙醇体系生成的 2,3-丁二醇为 meso 和 dl 的混合物,而市售白酒和葡萄酒中的 2,3-丁二醇则以 meso 和  $l$  形式存在。

由上可知,酒辐照形成的 2,3-丁二醇其光学异构体分布不同于发酵酒。在辐照加工处理的酒样-1 中,  $d$ -2,3-丁

Tab 3. Optical activity of 2, 3-butanediol formed in some irradiated and nonirradiated liquors

| 酒           | 样    | 2,3-丁二醇旋光性 | 备 注                               |
|-------------|------|------------|-----------------------------------|
| 辐<br>照      | 酒样-1 | 无旋光性       | 吸收剂量 $34 \times 10^2 \text{ Gy}$  |
|             | 酒样-1 | 无旋光性       | 吸收剂量 $85 \times 10^2 \text{ Gy}$  |
|             | 液体乙醇 | 无旋光性       | 吸收剂量 $104 \times 10^2 \text{ Gy}$ |
| 未<br>辐<br>照 | 酒样-3 | l-旋光性      |                                   |
|             | 酒样-4 | l-旋光性      |                                   |
|             | 酒样-5 | l-旋光性      |                                   |

二醇随吸收剂量增加而增加, 当吸收剂量为  $43.3 \times 10^2 \text{ Gy}$  时, 其量达 7.6 ppm。因此根据卫生部 1986 年颁发的“辐照食品卫生管理暂行规定”第 11, 12 和 13 条, 对 d-2, 3-丁二醇的卫生安全性必须进行毒理试验。

## 结 论

酒辐照加工过程是一耗氧过程, 开始时酒中溶解氧抑制 2, 3-丁二醇生成, 随溶解氧的耗尽, 2, 3-丁二醇浓度随吸收剂量线性增加, 酒样-1 的 G 值为 1.46。在一些商品酒中, 2, 3-丁二醇含量大于  $43.3 \times 10^2 \text{ Gy}$  辐照剂量照射酒样-1 时生成的 2, 3-丁二醇量, 但是两者中 2, 3-丁二醇异构体的存在形式不同, 在商品酒中它们以 meso 和 l 形式存在, 在辐照的酒样-1 中则以 meso 和 dl 形式存在。在辐照的酒样-1 中, d-2, 3-丁二醇含量随吸收剂量增加, 在吸收剂量为  $43.3 \times 10^2 \text{ Gy}$  时, 其含量达 7.6 ppm, 因此根据卫生部 1986 年颁发的“辐照食品卫生管理暂行规定”第 11, 12 和 13 条必须进行 d-2, 3-丁二醇的毒理试验。

## 参 考 文 献

- [1] W. Postel, L. Adam and M. Rustler, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 78, Jahrg, 1 Heft 5 1, 1982.
- [2] A. Hummel and A. O. Allen, Radiat. Res., 17, 302 (1962).
- [3] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry, 2 ed., p. 319, p. 417, A Wiley-Interscience, 1976.
- [4] J. J. Myron and G. R. Freeman, Can. J. Chem., 43, 381 (1965).
- [5] 戚生初, 孙平侠, 李 苏, 王文清, 赵永和, 张茂良, 吴季兰, 化学学报(待发表).

(稿件收到日期: 1987 年 11 月 9 日)

## RADIATION CHEMISTRY OF LIQUORS (II). DISTRIBUTION OF 2,3-BUTANEDIOL ISOMERS FORMED ON THE IRRADIATION OF LIQUORS

Qi Shengchu, Li Zhongzhe, Zhou Yurong Wu Jilan and Wei Jinshan  
(Department of Technical Physics, Beijing University, Beijing)

**ABSTRACT** In this paper, the yield and distribution of 2, 3-butanediol isomers formed during the irradiation of liquors have been investigated and compared with that of the isomers in some ordinary liquors. It has been found that some commercial liquors also contain 2, 3-butanediol, but there is difference in the distribution of their optical isomers. 2, 3-butanediol is in the forms of meso and dl for irradiated liquor and its ratio(meso/dl) = 1. In commercial liquors, 2, 3-butanediol is in the forms of meso and l and its ratio(meso/l)  $\leq 0.5$ .

G(2, 3-butanediol) values have been determined in various systems. For liquid ethanol saturated with  $\text{N}_2$  G(2, 3-butanediol) = 2.23, 1.46 for the irradiated liquor sample-1 without oxygen and 0.35 for the liquor specimen-1 irradiated under the condition of limited air supply. The results show that (1) the soluble oxygen in liquor can inhibit the formation of 2, 3-butanediol; (2) the other compositions in the liquor can compete with ethanol molecules in reacting with active species( $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{e}^-_{aq}$ ,  $\text{OH}^\cdot$  etc.) and form some unknowns. Therefore, we must pay attention to the hygienic safety of those unknowns in the irradiated liquor.

**KEY WORDS** Liquors, Irradiation of liquors, 2, 3-butanediol, Distribution of optical isomers of 2, 3-butanediol, Radiolysis of ethanol