

酒的辐射化学

Ⅲ. 薯干白酒辐照时过氧化物生成

戚生初 苑绍华 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本文对比研究了 pH 和酒精度对乙醇水溶液和薯干白酒辐照时过氧化物生成的影响。结果表明, 乙醇水溶液辐照时, H_2O_2 是唯一的过氧化物产物, 酒辐照时产生两类过氧化物—— H_2O_2 和有机过氧化物。它们相对含量随 pH 而变化, 在 pH 9—4 范围内, H_2O_2 占 92%, 有机过氧化物为 8%。随 pH 降低, H_2O_2 含量增加, 有机过氧化物含量下降, 至 pH < 2.5 时, H_2O_2 含量增至 100%。实验求得 0.2° 酒精度 (含 0.2% 乙醇, V/V) 的乙醇水溶液中 $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.6 \pm 0.3$, 在 0.2° 酒精度的酒中 $G(\text{过氧化物}) = 2.9 \pm 0.2$ 。当酒精度为 57° (即含 57% 乙醇, V/V) 时, 乙醇的 $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.3 \pm 0.1$, 酒的 $G(\text{过氧化物}) = 3.6 \pm 0.3$ 。由于在很大浓度范围内辐照乙醇水溶液时没有有机过氧化物生成, 这表明有机过氧化物不是由乙醇辐解形成, 而为酒中其它有机组分的自由基所生成。

关键词 酒, 辐解, 过氧化物, 乙醇

γ 辐照可以提高某些酒的品质, 改善酒的风味, 但在氧气氛中辐照酒时, 过氧化物 (H_2O_2 和有机过氧化物) 和乙醛是主要辐解产物^[1-3], 且某些酒辐照时生成的过氧化物十分稳定^[3]。在人体中过氧化物可能诱发细胞癌变, 这是酒辐照改性遇到的主要问题之一。

本工作研究了乙醇-水模式体系和薯干白酒辐照过程中过氧化物生成及其变化规律, 这对探求合理的辐照条件和寻求控制过氧化物的方法将是十分重要的。此外, 在实验基础上对过氧化物生成机理进行了讨论。

实 验 方 法

1. 薯干白酒

使用的薯干白酒为天然发酵过程生产的商品酒。酒精含量 57% (体积百分含量, V/V), 合酒精度 57°。pH = 9.04。不同酒精度酒样是用三次重蒸蒸馏水稀释商品酒制得。用优级纯 NaOH 或 H_2SO_4 稀水溶液调节所需 pH 值。

2. 57% (V/V) 乙醇水溶液 (合 57° 酒精度)

优级纯乙醇使用前蒸馏一次, 收集中间的 1/3 馏分。用三次重蒸蒸馏水配制不同酒精度的乙醇溶液。用优级纯稀 H_2SO_4 溶液或 NaOH 溶液调节 pH 值。

实验试剂均为分析纯, 除特殊说明外。

3. H_2O_2 和有机过氧化物测定

在含氧条件下辐照酒时, 除 H_2O_2 外, 酒的其它成分也可能与水辐解的原初自由基产物反应形成多种有机过氧化物。在辐照酒中, 可能存在的有机过氧化物有 RO_2R 、 RO_2H 、 $\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ 和

$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 等。 H_2O_2 含量可在低温 (< 10℃) 下用 Ce^{4+} 滴定求得。在此条件下 Ce^{4+} 定量地与 H_2O_2

反应而不与体系中其它过氧化物反应^[4]。总过氧化物(H_2O_2 和有机过氧化物)含量(以 H_2O_2 计)用分光光度计测定。在钼酸铵存在时,过氧化物将 I^- 氧化为 I_2^- ,在波长350 nm处测定释放的元素碘^[6]。 H_2O_2 和总过氧化物测定在样品辐照后立即进行。

4. 辐照装置

实验使用 $0.66 \times 10^{14} \text{Bq}^{60}\text{Co}$ 装置,用 FeSO_4 剂量计测定剂量率,取 $G(\text{Fe}^{3+})_{0.2} = 15.5$ 。使用的剂量率范围为 $8.1 - 108.5 \text{Gymin}^{-1}$,在此范围内总过氧化物产额 G (总过氧化物)与剂量率无关。

5. 样品辐照

样品在两种条件下辐照:(1)将10 ml样品置于25 ml比色管中,用磨口塞塞紧,样品体积和样品上层游离空气体积比约为1:3。在辐照过程中消耗的溶解氧可从上层空气中得到某种补充,(2)将样品注满辐照容器,用磨口塞塞紧。样品上层无游离空气空间,照射过程中消耗的溶解氧得不到补充。

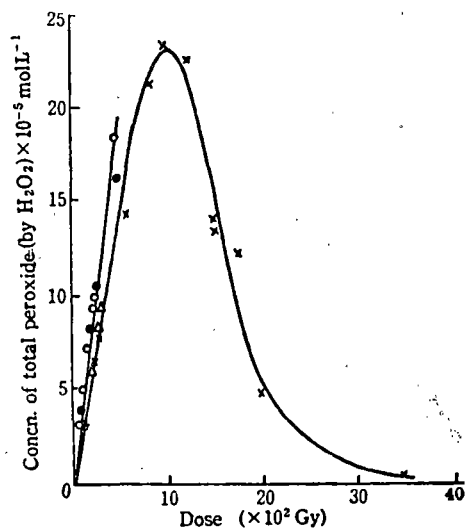


Fig 1. Dependence of the concentration of total peroxide on absorbed dose
Dose rate: $9.3 - 31.2 \text{Gy min}^{-1}$
57% (V/V) ethanol aqueous solution (pH 9.04) o Irradiation under the condition without O_2 supply
● Irradiation under the condition with a little O_2 supply
Liquor sample (containing 57% (V/V) ethanol) pH: 9.04 × without O_2 supply
Δ with a little O_2 supply

2. pH对 G (总过氧化物)值影响

图2展示了辐照薯干白酒和乙醇水溶液时 G (总过氧化物)与pH关系。从总体上看,总过氧化物 G 值随pH降低而增加,但这种影响在较低pH值时更为显著,在pH 6—9区域,pH对 G (总过氧化物)值几乎没有影响。

图3为薯干白酒辐照时总过氧化物中 H_2O_2 含量与体系pH的关系曲线。从图3可以

实验结果

1. γ 辐照乙醇水溶液和薯干白酒总过氧化物 G 值

图1为 γ 辐照pH 9.04酒精度为57°的乙醇水溶液和薯干白酒时总过氧化物浓度(以 H_2O_2 计)和吸收剂量的关系曲线。图1曲线表明,体系中 O_2 较充分时,无论是酒或是乙醇水溶液,有氧和无氧补充条件下辐照时,总过氧化物形成的速率相同。若吸收剂量用体系的电子密度校正,则按体系吸收能量从直线部分求得57°酒精度乙醇水溶液的 G (总过氧化物) = 4.3 ± 0.1 ;对于57°酒精度的薯干白酒, G (总过氧化物) = 3.6 ± 0.3 。辐照过程是耗氧过程,随着溶解氧消耗,图1总过氧化物浓度出现最大值,它表明体系由含氧向缺氧转变。随溶解 O_2 浓度进一步降低,总过氧化物浓度累积,它们和水辐解产物 e_{aq}^- ,H和OH基等)间发生逆反应^[3]导致总过氧化物浓度迅速下降。这就解释了总过氧化物浓度随吸收剂量的变化规律。当吸收剂量为 $35 \times 10^2 \text{Gy}$ 时,辐照酒中总过氧化物含量降至约0.1 ppm(以 H_2O_2 计)。

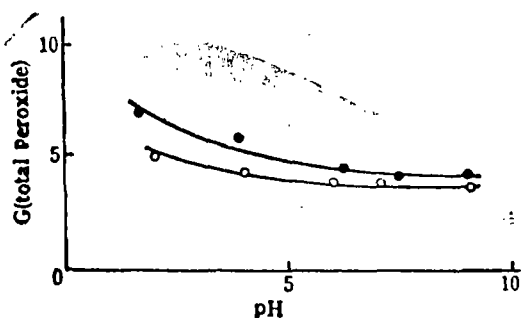


Fig 2. Effect of pH on G(total peroxide)
(Irradiated samples under the condition with air supply)
Dose rate $11.7\text{--}28.3\text{ Gy min}^{-1}$
Dose $2.8 \times 10^2\text{ Gy}$
● 57% (V/V) aqueous solution of ethanol
○ Liquor sample (containing ethanol) 57% (V/V)

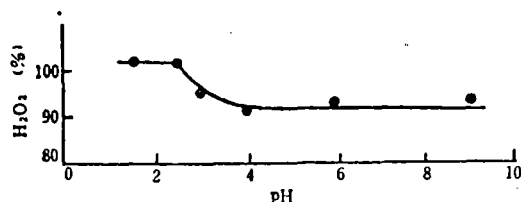


Fig 3. Effect of pH on H_2O_2 fraction in total peroxide for liquor sample
(Irradiated liquor under the condition without O_2 supply)
Dose rate 18.9 Gy min^{-1}
Dose $8.5 \times 10^2\text{ Gy}$
ethanol content in liquor, 57% (V/V)

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2}(G_{\text{H}} + G_{\text{e}^-} + G_{\text{OH}} + G_{\text{HO}_2})$$

相一致^[1,2]。酒精度为 0.2° 的薯干白酒 (0.2% 乙醇, V/V), $G(\text{总过氧化物}) = 2.9 \pm 0.2$, 这表明酒中的某些次要成分也可与水辐解生成的活性粒种反应。这类反应并不导致过氧化物生成。

从图 4 可以看出, 酒精度 0.2—57° 范围内, 总过氧化物 G 值变化

$$\Delta G_{\text{乙醇}} = \Delta G_{\text{总}} = 0.7$$

$G(\text{总过氧化物})$ 值增加可能 归因于乙醇分子的直接作用和乙醇分子清除刺迹中的 H 和 OH 自由基。

从图 5 可以看出, 酒精度变化并不影响总过氧化物中 H_2O_2 的含量。在研究的酒精度范围内, 辐照 pH 9.04 的乙醇水溶液 没有有机过氧化物生成, 但是辐照 pH 9.04 的薯干白酒时, 则有约 92% 的 H_2O_2 和约 8% 的有机过氧化物生成。

讨 论

1. 乙醇水溶液的辐解

γ 辐解 pH 9.04 的不同酒精度的乙醇水溶液时, $G(\text{总过氧化物})$ 值随乙醇浓度增加线性增加

看出, pH 在 4—9 间变化时, H_2O_2 含量保持不变, 约占总过氧化物量的 92%。当 $\text{pH} < 2.5$ 时, H_2O_2 含量为 100%, 这表明在较低 pH 值辐照薯干白酒时没有有机过氧化物生成。

3. 酒精度对 $G(\text{总过氧化物})$ 值影响

辐照 pH 9.04 不同酒精度的薯干白酒和乙醇水溶液时, $G(\text{总过氧化物})$ 值随酒精度增加而增加 (见图 4)。0.2° 酒精度 (含 0.2% 乙醇, V/V) 的乙醇水溶液, $G(\text{总过氧化物}) = 3.6 \pm 0.3$, 这与按乙醇稀水溶液的辐解机理求得的 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$

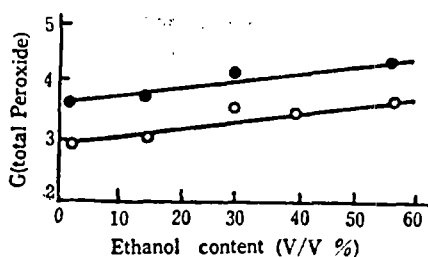


Fig 4. Effect of ethanol content on G(total peroxide) in liquor and ethanol aqueous solution (Irradiated samples under the condition with a little air supply)
○ pH 9.04 liquor
● pH 9.04 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aqueous solution
Dose rate $11.7\text{--}28.3\text{ Gy min}^{-1}$
Dose $2.8 \times 10^2\text{ Gy}$

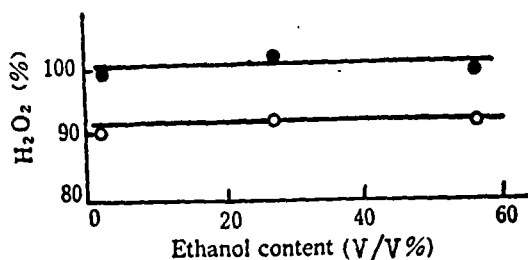
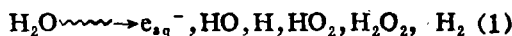
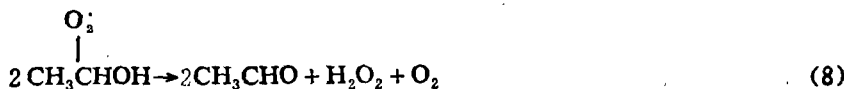
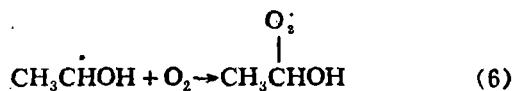
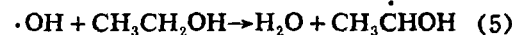
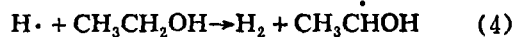


Fig 5. Effect of ethanol concentration in liquor and aqueous solution of ethanol on H_2O_2 fraction in total peroxide (Irradiated samples under the condition without air supply)
Dose rate 18.9 Gy min^{-1}
Dose $8.5 \times 10^2 \text{ Gy}$
● pH 9.04 aqueous solution of ethanol
○ pH 9.04 liquor

(见图4)。当乙醇浓度为0.2% (V/V, 合 $3.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) 时, G (总过氧化物) $= 3.6 \pm 0.3$ (按体系吸收能量计)。从图5可知, pH 9.04 的乙醇水溶液(酒精度从0.2°—57°变化) γ 辐照时, H_2O_2 是唯一的过氧化物产物, 因此, pH 9.04 乙醇稀水溶液中的辐射化学过程可用下列反应描述



O_2 存在时

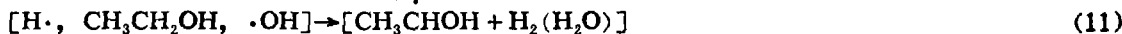


在吸收剂量较小时, 体系中 H_2O_2 与水辐解生成的原初活性粒种间的逆反应可以忽略。因此可得:

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2} (G_H + G_{e_{aq}^-} + G_{OH} + G_{HO_2}) \quad (10)$$

取 $G_{H_2O_2} = 0.68$, $G_H = 0.55$, $G_{e_{aq}^-} = 2.63$, $G_{OH} = 2.72$ 和 $G_{HO_2} = 0.026^{[8]}$, 并代入式(10), 得 $G(H_2O_2) = 3.6$, 这与实验值一致。

随着乙醇浓度增加, 除由水辐解的原初产物(e_{aq}^- , $H \cdot$, $\cdot OH$, $HO_2 \cdot$ 和 H_2O_2)导致 H_2O_2 生成外, 还必须考虑射线与乙醇分子的直接作用和刺迹中的乙醇分子清除自由基过程对 H_2O_2 生成的贡献, 如在刺迹中



[] 表示反应在刺迹中发生。

γ 辐照纯净的液体乙醇时, 按体系吸收能量计算求得 $G(H_2O_2) = 2.4 \pm 0.2^{[3]}$ 。对于 57% (V/V) 乙醇水溶液, 由水辐解的原初产物和乙醇直接作用生成的总 H_2O_2 产额 $G(H_2O_2)_T$ 为

$$G(H_2O_2)_T = \frac{[3.6 \times 0.459 + 2.4 \times 0.541] \times \frac{D}{100}}{D} \times 100 \quad (12)$$

式中, 值 3.6 为 γ 辐照乙醇稀水溶液时由水的原初辐解产物生成的 H_2O_2 产额, 值 2.4 为 γ 辐照纯液体乙醇(空气饱和)生成的 H_2O_2 产额, 0.459 D 和 0.541 D 分别为 57% 乙醇水溶液中水和乙

醇吸收的能量; D 为体系吸收的能量。体系每吸收 100 eV 能量, 由水辐解生成的原初产物和乙醇直接作用形成的 H_2O_2 产额分别为 1.7 和 1.3, $G(H_2O_2)_T = 3.0$ 。实验测得 57% 乙醇水溶液辐照生成的 H_2O_2 产额 $G(H_2O_2) = 4.3 \pm 0.1$, 差值 $\Delta G = G(H_2O_2) - G(H_2O_2)_T = 1.3$ 可能来自乙醇分子的刺迹反应(反应 11)。由于富氧时没有 2,3-丁二醇生成, 因此刺迹反应生成的 CH_3CHOH 自由基可能主要通过扩散在刺迹外与 O_2 结合生成 H_2O_2 和乙醛, 即反应(6)和(7)。

2. 薯干白酒辐照时过氧化物形成

比较 γ 辐照乙醇水溶液和薯干白酒的结果(见图 2, 图 4 和图 5), 可以认为在薯干白酒中, 乙醇的辐射化学过程与在乙醇水溶液中类似, 即在薯干白酒中, H_2O_2 主要由水辐解的原初产物通过反应(2)~(9)生成。乙醇含量为 0.2% ($3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) 的酒辐照时, $G(\text{总过氧化物}) = 2.9$, 其中 H_2O_2 产额占 92% ($2.9 \times 92\% = 2.7$), 有机过氧化物产额占 8% ($2.9 \times 8\% = 0.2$), 此值低于 0.2% 乙醇水溶液中的 $G(H_2O_2)$ 值(3.6)。它表明水辐解的原初产物部分可与酒的次要成分反应, 这些反应并不导致 H_2O_2 和有机过氧化物生成。从图 4 可知, 在所研究的乙醇浓度变化范围内, $G(H_2O_2)_{\text{酒}} - G(\text{总过氧化物})_{\text{酒}} = 0.7$ 。这表明水辐解生成的原初活性粒子 ($\cdot H$, e_{aq}^- , $\cdot OH$) 有 1.4 G 单位与酒次要成分反应。因此在酒的稀水溶液中有

$$G(\text{总过氧化物}) = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2}(G_H + G_{e_{aq}^-} + G_{OH} - 1.4 + G_{H_2O_2}) = 2.9$$

这与在酒精度为 0.2° (含 0.2% 乙醇, V/V) 的薯干白酒中测得的值一致。

随着酒中乙醇含量增加, 乙醇与射线的直接作用以及乙醇分子在刺迹中清除自由基过程(如反应 11)将影响 $G(\text{总过氧化物})$ 值。根据式(12), 用上述酒的稀水溶液中水辐解的原初产物提供的 $G(\text{总过氧化物})$ 值(2.9)替代乙醇稀水溶液中的 $G(H_2O_2)$ 值 3.6, 可以求得含 57% 乙醇的酒每吸收 100 eV 能量由水辐解原初产物和乙醇直接作用生成的过氧化物产额都为 1.3, 两者的和为 2.6, 与实验测得的 $G(\text{总过氧化物})$ 值差 1.0 大致可归因于乙醇的刺迹过程。

在酒精度为 57° 的薯干白酒中, 乙醇浓度约为 10 mol/L 。气相色谱法测得酒中低沸点成分的含量为: 甲醇 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 乙酸乙酯 $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 乙醛 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 正丙醇 $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 己酸乙酯 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 异丁醇 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 乳酸乙酯 $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 此外还有两个未知成分。化学法测得总酸(以甲酸计) $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。在 $0-4.2 \times 10^3 \text{ Gy}$ 剂量下辐照酒时, 未知成分的峰面积不变, 它们参与竞争水辐解生成的活性粒子的作用可以忽略。乙醇与 $\cdot OH$ 和 $H\cdot$ 原子反应的速率常数分别为 $k_{CH_3CH_2OH+\cdot OH} = 1.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $k_{H+C_2H_5OH} = 1.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 虽然一些成分(如醇)与 $\cdot OH$ 和 $H\cdot$ 反应的速率常数有相同的数量级, 但是它们的浓度远比乙醇小得多, 因此无法与乙醇竞争 OH 自由基和 H 原子(溶解 O_2 除外), 乙醛和乙酸乙酯大约可分别清除 6% 和 2% 的 e_{aq}^- , 乙醛的电子加成反应并不影响 H_2O_2 生成, 因为:



至此, 与酒的次要成分反应的 1.4 G 单位的活性粒子中尚有 1.35 G 单位 ($1.4 - 2.63 \times 2\%$) 没有找到。根据辐照酒的浓缩样品比未辐照酒的浓缩物(浓缩同样倍数)对梨形四膜虫生长有更强的抑制作用(这部分内容未发表), 可以认为 1.35 G 单位的活性粒子可能与酒中高沸点成分反应。

由于在很大浓度范围内辐照乙醇水溶液时没有有机过氧化物生成(见图 5), 这表明有机过氧化物不是乙醇辐解的产物。根据以上讨论和图 3 所示结果, 有机过氧化物可能是酒中高沸点成分与 e_{aq}^- 反应生成的自由基与 O_2 反应的产物。在较高 pH 值时, 这些高沸点成分与溶解 O_2 竞争

e_{aq}^- 最终形成有机过氧化物。在 pH 较低时, e_{aq}^- 按下式被转换为 $H\cdot$ 原子



因此观测到有机过氧化物产额下降, H_2O_2 产额增加。当 $pH < 2.5$ 时, 几乎所有的 e_{aq}^- 被转换成 $H\cdot$ 原子, H_2O_2 产额增至 100% (见图 3)。

参 考 文 献

- [1] A. Hummel and A. O. Allen, *Radiat. Res.*, 17, 302 (1962).
- [2] J. W. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2 ed., A Wiley-Interscience, 1976 p. 319.
- [3] 吴季兰, 潘宪明, 戚生初, 曲凌波, 哈鸿飞, *辐射研究与辐射工艺学报*, 7(1), 61 (1989).
- [4] 张志贤, *实用有机定量分析*, 上海科学出版社, 1965, p. 780.
- [5] C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.*, 56 587 (1952).
- [6] J. W. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2 ed., A Wiley-Interscience, 1976, p. 258.

(稿件收到日期: 1990 年 4 月 17 日)

RADIATION CHEMISTRY OF LIQUOR Ⅲ. THE FORMATION OF PEROXIDE ON THE IRRADIATION OF LIQUOR MADE FROM DRIED SWEET POTATO

Qi Shengchu, Yuan Shaohua and Wu Jilan

(Technical Physics Department, Peking University, Beijing)

ABSTRACT The effect of pH and ethenol concentration on the formation of peroxide has been studied on the irradiation of liquor made from dried sweet potato and the aqueous solution of ethanol. Hydrogen peroxide (92%) and organic peroxide (8%) are produced when the liquor is irradiated in the range of pH from 4 to 9 but no organic peroxide at the pH less than 2.5 and in the aqueous solution of ethanol over a wide concentrations of ethanol. $G(H_2O_2)$ and $G(\text{total peroxide})$ are equal to 3.6 ± 0.3 and 2.9 ± 0.2 for 0.2% (V/V) aqueous solution of ethanol and the liquor containing 0.2% ethanol and 4.3 ± 0.1 and 3.6 ± 0.3 for 57% aqueous solution of ethanol and the liquor (containing 57% ethanol), respectively. Over a wide ethanol concentration range, there is no organic peroxide in the irradiated aqueous solution of ethanol, it shows that organic peroxide does not formed from ethanol and it could result from the other composition radicals in the liquor.

KEYWORDS Liquor, Radiolysis, Peroxide, Ethanol