

光化学和啤酒

当啤酒暴露在光，特别是太阳光之下时，其味道会发生变化，而且变得非常令人讨厌。啤酒的这种光反应所产生的味，就是人们说的“太阳味”，“太阳照射味”，“光味”或更一般地叫做“光照味”(Light stuck flavor-LSF)。这个现象是一个使人相当感兴趣的，值得重视和探讨的课题，具有极为重要的经济价值。最早记载LSF的文献是1875年c.Lintner的啤酒酿造教科书。近一百年来，许多国家都试图弄清LSF产生的原因。颇有意义的是，关于啤酒光敏性的某些早期观测在光化学历史的发展中一般地被认为是重要的。

啤酒瓶颜色对LSF的影响

当啤酒瓶暴露在光之下一段时间就会产生光照味。因为瓶子的玻璃能透过光，光被啤酒吸收，从而引起LSF的产生。到1888年，关于啤酒的光化学与光波波长依赖关系的可靠的观察结果发表之后，找到了LSF的产生依赖啤酒瓶颜色的根据。在1908年，I.Brand发现一定波长的光，既能引起LSF，也能导致人所共知的草酸铁发生光致氧化还原分解。后一反应就是现今著名的Hatchard和Parker光量测定仪测定吸光度的基础。

$$\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + (\text{C}_2\text{O}_4)^{\cdot -} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$$

第二步反应 现在常用分光光度法，通过测定 Fe^{2+} 的邻二氮菲络合物来测量光化生成物 Fe^{2+} 。而Brand却是加入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，并用普鲁士兰进行比色分析来定量测定 Fe^{3+} 。Brand观察到，相同的实验条件下，普鲁士兰在绿色瓶中的生成要比在棕色瓶中快得多。因此，Brand建议，使用棕色瓶盛啤酒能更好地防止光化作用。现在大家都知道，从紫外光一至到500nm左右的可见光都能使啤酒产生光反应。从图1光的吸收曲线可见，绿色玻

璃能透过400到500nm波长的光，而棕色瓶却能阻止这些光线中的大部分透过。在Brand最初的工作之后，玻璃颜色对LSF的影响已经多次被证实。这些观测结果有着重大的经济意义。现在用绿色瓶贮存啤酒已十分罕见。

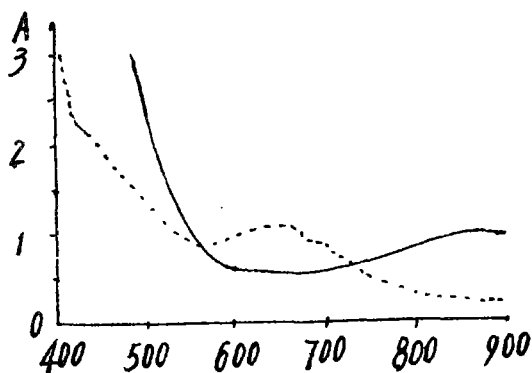


图1 棕色(—)和绿色(---)啤酒瓶玻璃(厚度0.3 cm)的吸光曲线

LSF的感官分析

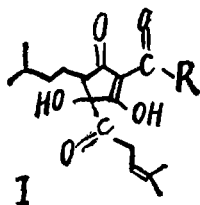
在用经典化学方法和现代光谱学方法来识别和定量确定光化学反应产物的同时，也可以由啤酒品尝方面的内行专家通过品尝来分析说明LSF的形成(感官分析)。为了得到可靠的结果，作为此种分析手段，需要有多达25人组成的啤酒品尝小组。成员越多，由那些啤酒品尝者引进的误差就越小。因为品尝者在分析啤酒的过程中其饮用方法是不一致的。气相层折法或分光光度法不能取代人工分析法的原因在于LSF的成因还难以断定。虽然已经研究了啤酒的某些光化学成分，但还不可能准确地识别引起LSF的光化产物。人们的味觉器官，特别是经过训练的啤酒饮用者的味觉器官，对啤酒中引起LSF的令人讨厌的化合物似乎是一个非常灵敏的和有选择性的探测器。而化学分析法和物理分析法要在种类繁多的啤酒化合物中鉴定出浓度极低的令人讨厌的化合物却有困难。

啤酒的光化学

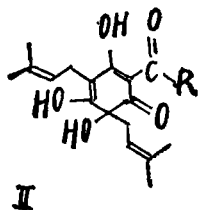
尽管LSF的历史很长,但是涉及LSF生成的光化学原理知道得并不很多。上面已略述了这方面久缺的原因。此外,很可能是在含有许多化合物的啤酒中发生了种类繁多的光化反应。下面我们就要讨论一些与啤酒LSF无关的光化反应。但是我们仍注意LSF的形成,因为它使啤酒酒味变坏,品质降低。我们将讨论的反应相对于那些使啤酒品质降低的光化反应而论可能是次要的,因为它不影响啤酒的质量。

(A) LSF形成的原因

有令人信服的证据表明:LSF与啤酒中含有的异- α -酸密切相关。



异-葎草酮[R=—CH₂CH(CH₃)₂]是异- α -酸最重要的典型成分。异- α -酸是独特的啤酒味的主要成分,并称为啤酒的“苦味素”。它是在啤酒酿造过程中煮沸麦芽汁(wort)时由于 α -酸结构的重排而形成的。

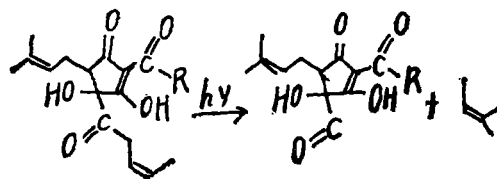


α -酸是啤酒花的最重要的成分。引起LSF的主要原因显然是异- α -酸,而不是其它啤酒花成分。异- α -酸的不饱和的异己烯酰侧链在形成LSF中似乎起了重要作用。当异- α -酸的不饱和侧链催化加氢或者用NaBH₄处理时,就不会产生LSF。为了预防LSF的产生,在美国的啤酒工业生产中已经采用了这样的加氢处理。这种啤酒甚至可以盛装在几乎无色的瓶中出售,大概是市场畅销的原因。在Bavaria禁止这样的化学处理。因为在有关啤酒品位的老

规定(1516年)中,不允许在啤酒酿造过程中加入除了水,麦芽,啤酒花和酵母之外的其它任何东西。

虽然对异- α -酸的光化学性质未曾作过详细地研究,但已证明异- α -酸发生光解作用会形成 α -甲基丁烯(2)。异- α -酸的异己烯酰侧链显然是光化作用形成上述链烯的原因。然而,关于用电子学方法使异- α -酸呈激发态的本质和通过侧链断裂以及最终生成链烯的机理还一无所知。

但是,由于LSF的形成和 α -甲基丁烯-2的形成这两个光化过程都需要有异- α -酸的异己烯酰侧链,故可以假设,该链烯即 α -甲基丁烯-2一价基团是形成链烯的母体,并使得在第二步反应中形成了产生LSF的化合物。该一价基团在下述反应进行侧链均裂时形成:



而且实验已证实该一价基团脱除的现象。

异- α -酸并不是LSF形成所必需的唯一化合物。自1941年以来,积累的资料说明,某些含硫化合物——可能是胱氨酸或其它一些总是存在于啤酒中的化合物也是形成LSF不可缺少的物质。啤酒中令人讨厌的气味可能是由于各种硫醇的生成,而硫醇的恶臭味已为人所共知。因此,有人认为,LSF是由3-甲基- α -丁烯-1-硫醇引起的。而后者则由 α -甲基丁烯-2一价基团同硫化物相作用而形成。但是,这个反应的作用机理还未弄清楚。对于这个特殊硫醇是LSF的起源物已引起了争论。比利时的一个十人鉴定委员会判定,来自啤酒的光照味与加入合成的3-甲基-2-丁烯-1-硫醇的味道截然不同。

(B) 光谱学和主要的光化过程

尽管异- α -酸参与了LSF的形成,但是还很难确定它们是真正的吸光物质。异- α -酸存

在两种主体异构, 且都在麦芽汁煮沸过程中形成。由异葎草酮——一种最重要的异- α -酸, 只能得到纯的反式异构体。而油状的顺位异构体的纯制还未能实现。已经证实, 反式葎草酮能产生LSF, 是白色晶体, 不吸收比350nm更长的光波。由于LSF是由500nm以下的可见光引起, 因而一些使啤酒带色的着色剂(dye)吸收了这些光波就会产生LSF。Brand的早期观测支持了这个设想。Brand发现, 深色的慕尼黑啤酒比淡色的比尔逊啤酒更易于形成LSF。深色啤酒在可见光区比淡色啤酒吸收更多的光, 深色啤酒的颜色是由特种麦芽而不是啤酒花造成的。有人认为: 核黄素和其它着色剂与麦芽相比是更容易产生LSF的真正的吸光物质。用电子学方法激活的着色剂*可以把激活能传递给异- α -酸, 再经光化作用产生LSF:

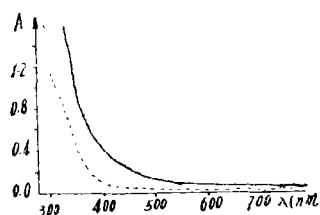
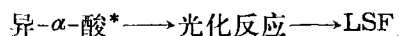
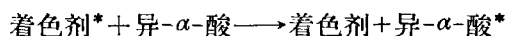
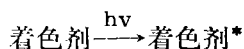


图2 比尔逊啤酒(---)和深色的慕尼黑啤酒(—)的吸收曲线 1 cm比色槽



然而, 形成LSF所需的临介能, 即相当于500nm光波的能量, 通过能量传递是否足以增大异- α -酸激发态的反应性还不清楚。

用另一种方法, LSF的形成则全然不涉及异- α -酸的光化反应。首先由吸附的颜料进行可能的光化反应形成活性中间体。该活性中间体在第二步热反应中袭击异- α -酸最后导致LSF的形成。上述过程是可行的和合理的。

由于上述原因, 所谓氧的存在防止LSF的问题也饶有趣味。氧可以抑制、减少激发态或

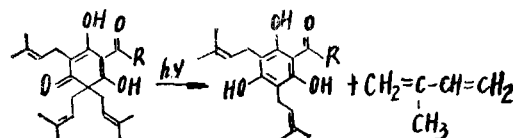
者说能清除、净化光化中间体。但是着色剂的感光可能产生纯氧, 纯氧与啤酒花的苦味成分选择性地反应生成也是苦味的物质。因此, 不能用氧(O_2)来避免LSF的产生。氧能使暗处保存的啤酒质量恶化, 并大大缩短啤酒储存的时间。

(C) 其它的光化反应:

在这里我们要说明啤酒花的两个最重要组成物: α -酸和 β -酸的光化反应, 尽管它们与LSF的产生关系不大。 β -酸能大量存在于啤酒中, 而 α -酸在麦芽汁煮沸过程中绝大部分转变成异- α -酸。

葎草酮是一种 α -酸, 经过规则的光化重排为转变成反式-异葎草酮。而在煮沸麦芽汁的热反应中则生成反式和顺式异构体。这两种异构体具有同等程度的苦味。该光致转化作用仅在350nm激发波长的情况下发生, 主体有选择性的量子产率为0.48。

蛇麻酮和合蛇麻酮是 β -酸的成分。可能发生异戊二烯光化脱除和六元环芳构化作用。



结 束 语

本文对喜爱光化学的读者可能并不满足, 因为许多问题仍未解决。而对饮用啤酒感兴趣的读者却能够从下面的建议中得到益处。如果某些人很喜欢把啤酒装在桶里或瓶子里, 就应该建议他改换棕色瓶。假若把啤酒装在绿色瓶中, 则应该把它贮放在暗处。即使把啤酒盛装在棕色瓶里, 为了长期存放, 也要避免光照。

王天柱 邓朝力译自 美国化学教育杂志 1982第一期P25