

# 白酒中四大酸与酯平衡常数及其特定酒度下平衡比值的研究

穆文斌,方颂平,李加运,麻玉侠

(安徽古井贡酒股份公司,安徽 亳州 236820)

**摘要:** 白酒中酸与酯之间存在着动态平衡,低度白酒中由于在货架期内酸与酯之间重新平衡,对理化指标和口感质量都有较大影响。通过对酒中酸与酯的平衡常数及不同酒度下酸与酯的平衡比值的研究,为科学勾兑尤其是解决低度白酒在货架期内出现质量问题提供了理论依据,旨在把酸酯平衡问题引向理论研讨领域。

**关键词:** 浓香型白酒; 酸与酯; 平衡常数; 平衡比值; 研究

中图分类号:TS262.31;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2005)04-0042-03

## Study on Equilibrium Constant & Equilibrium Ratio of Four Main Acids & Esters in Liquor of Specific Alcohol Content

MU Wen-bin, FANG Song-ping, LI Jia-yun and MA Yu-xia

(Anhui Gujing Gongjiu Co. Ltd., Bozhou, Anhui 236820, China)

**Abstract:** Dynamic equilibrium came into existence among esters and acids in liquor. As for low alcohol liquor, the reequilibrium of esters and acids during shelf period had unfavorable effects on liquor physiochemical indexes and liquor taste. In this paper, the study of equilibrium constant and equilibrium ratio of acids and esters in liquor of different alcohol content could provide theoretical evidence for scientific blending to settle the quality problem in low alcohol liquor during shelf period. Besides, the study also expanded acid ester equilibrium into theoretical investigation. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** Luzhou-flavor liquor; esters and acids; equilibrium constant; equilibrium ratio; study

浓香型低度白酒在货架期内由于酸与酯的动态反应,使酯含量降低,酸含量增加等,造成酒体的口感质量随着时间的延长,出现口味变淡、酸、涩味增强以及诸味不协调的现象。为解决低度白酒在货架期内出现的质量问题,从化学反应的平衡原理,对白酒中四大酸与酯的平衡常数以及不同酒度下酸与酯的平衡比值进行了研究。

### 1 酸与酯平衡常数和平衡比值研究的理论依据

#### 1.1 白酒中酸与酯的化学反应平衡

酸与酯在白酒中存在着一个动态平衡,酯+水→酸+醇的水解反应,酸+醇→酯+水的水解反应,其平衡方程式如下:



反应平衡常数 K 为:

$$K = \frac{[\text{RCOOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{RCOOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

(1)式是理想溶液中反应平衡常数的计算公式,实际上白酒为一种非理想的溶液,介于真溶液和胶体溶液之间的一种特殊体系<sup>[1]</sup>,所以当酒体内各物质在达到平衡时,各物质的浓度应以活度表示,即平衡常数 K 为:

$$K = \frac{\alpha_{\text{酸}}[\text{RCOOH}]\alpha_{\text{醇}}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{\alpha_{\text{酯}}[\text{RCOOC}_2\text{H}_5]\alpha_{\text{水}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

若令

$$K_1 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

则有;

$$K = K_a \times \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOC}_2\text{H}_5]} \times K_1 \quad (3)$$

收稿日期:2004-09-23

作者简介:穆文斌(1963-),男,工程师,安徽省十大杰出科技人员,享受省政府特殊津贴,获省科技进步一等奖。

其中  $K$ ——可逆反应的平衡常数；

$[\text{RCOOH}]$ ——酸的摩尔浓度；

$[\text{RCOOC}_2\text{H}_5]$ ——酯的摩尔浓度；

$K_1$ ——与酒度有关的常数；

$K_a$ ——活度系数比。

从(3)式可以看出,如果考虑到所有的细节,计算反应平衡常数是复杂的。为了由简到繁,逐步掌握白酒中酸与酯的平衡关系,在研究中统一设定温度为 $25^\circ\text{C}$ ,特定酒度下乙醇含量恒定不变,把酒体当成理想溶液,酒体中的微量成分按一个恒定值计算,按上述条件,那么(3)式可以简化为:

$$K = \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOC}_2\text{H}_5]} \times K_1 \quad (4)$$

### 1.2 与酒度有关的常数 $K_1$ 的计算方法

研究酸酯平衡的主要目的是为了解决低度白酒在货架期内出现的质量问题,高度白酒虽然同样存在酸与酯的平衡问题,但对白酒口感质量负面影响较小。为了使得出的结果对勾兑过程更有指导作用,在研究中我们把酸与酯的反应平衡常数转化为特定酒度下酸与酯的平衡比值(以色谱分析结果  $\text{mg/L}$  为单位)。根据(4)式要得出酸与酯的平衡比值,就必须对不同酒度下的  $K_1$  值进行计算, $K_1$  的计算方法以 38 度白酒为例:

38 度白酒中乙醇的质量 =  $1000 \times 0.9549 \times 0.3153 = 301.08(\text{g})$  (酒的体积乘以 38 度酒的比重再乘以 38 度酒的重量百分比)

38 度白酒中乙醇的摩尔浓度 =  $301.08/46 = 6.545 (\text{mol/L})$

38 度白酒中水的质量 =  $1000 \times 0.9545 - 301.08 - 3 = 650.42 (\text{g})$  (酒的体积乘以 38 度酒的比重减去乙醇的质量再减去杂质的含量,按前面的设定条件,把白酒中的微量成分按一个恒定的量处理,总酸、总酯、杂醇油按 3 g 计算)

38 度白酒中水的摩尔浓度 =  $650.4/18 = 36.13(\text{mol/L})$

38 度白酒的  $K_1 = 6.54/36.13 = 0.18$

### 2 38 度白酒中酸与酯的平衡常数及酸与酯的平衡值计算

对贮存多年的成品 38 度白酒进行研究,假设酒体中酸与酯已经接近平衡,通过色谱对其中的酸与酯的含量进行分析,计算出 38 度白酒中酸与相应酯之间的反应平衡常数  $K$ ,然后计算出不同酒度的  $K_1$  值,根据(4)式

把酸与酯的反应平衡常数转化为在特定酒度下酸与酯的平衡比值(以色谱分析结果  $\text{mg/L}$  为单位)。

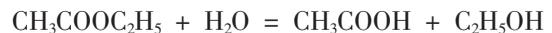
### 2.1 38 度酒中己酸与己酸乙酯、乳酸与乳酸乙酯、丁酸与丁酸乙酯的反应平衡常数及平衡比值的研究

利用色谱对 38 度白酒进行全面的色谱分析,酸和酯的分析结果取多次分析的平均值,酸与酯的反应平衡常数及酸与酯平衡比值结果见表 1。

### 2.2 38 度白酒中乙酸和乙酸乙酯的反应平衡常数及其平衡比值计算

对任何一个反应来说,当反应处在一个平衡状态时,平衡常数  $K$  为一个定值,其为反应生成物摩尔浓度幂的积与反应物摩尔浓度幂的积的比值。平衡常数除了通过特定平衡对象得出之外,还可通过热力学公式计算得出。为了使乙酸和乙酸乙酯的平衡常数更准确,二者之间的平衡常数通过以下方法得出。

在酒体中,乙酸乙酯和乙酸的反应平衡如下:



根据热力学公式,可以得出计算反应的平衡常数  $K$  的公式<sup>[2]</sup>如下(假设为理想溶液):

$$\Delta G = -RT \ln K$$

各物质的标准自由焓如下:

乙酸乙酯:  $-331.2 \text{ kJ/mol}$       水:  $-237.2 \text{ kJ/mol}$

乙醇:  $-174.9 \text{ kJ/mol}$       乙酸:  $-390.0 \text{ kJ/mol}$

根据上面数据可以得出,乙酸乙酯和乙酸反应平衡常数  $K = 0.25$ ,38 度白酒中乙醇和水的摩尔比  $K_1 = 0.18$ ,通过转换就可以得出 38 度白酒中乙酸和乙酸乙酯的平衡比值为 0.94(乙酸、乙酸乙酯的单位为  $\text{mg/L}$ )。

### 3 不同酒度下四大酯与相应酸之间的理论平衡比值

由于物质的反应平衡常数只和温度及物质本身的特性有关,所以,可以从 38 度白酒中研究得出的酸与酯的反应平衡常数  $K$  值,除以特定酒度下的  $K_1$  值(当微量成分按恒定值简化处理且忽略酒度的变化, $K_1$  值只和酒体的酒度有关,不同酒度下的  $K_1$  值均可先计算出来),就可以得出特定酒度下酸与酯的平衡比值,具体的结果见表 2。

表 1 38 度白酒酸与酯的反应平衡常数及酸与酯的比值

名称	(mg/L)							38 度酒酸/反应平衡比值	平衡常数 $K$
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值		
己酸乙酯	1125.87	1128.18	1121.86	1125.15	1120.63	1109.11	1121.80	0.40	0.09
己酸	452.31	457.99	466.41	436.53	451.25	451.12	452.60		
乳酸乙酯	457.83	457.93	478.01	475.98	449.27	461.45	463.41	0.71	0.17
乳酸		330.3			332.8		331.55		
丁酸乙酯	159.30	158.05	157.32	156.98	156.15	159.05	157.81	0.75	0.18
丁酸	115.36	112.59	124.73	128.55	114.34	119.28	119.11		

注:乳酸采用液相色谱进行分析,反应平衡常数以摩尔浓度计算,酸与酯平衡比值以  $\text{mg/L}$  计算。

表2 不同酒度下酸与酯的平衡比值计算结果

酒度 (%, v/v)	丁酸/丁酸	乳酸/乳酸	己酸/己酸	乙酸/乙酸
	乙酯	乙酯	乙酯	乙酯
55	0.39	0.36	0.21	0.48
52	0.43	0.41	0.23	0.54
50	0.47	0.44	0.24	0.59
45	0.57	0.53	0.30	0.71
38	0.75	0.71	0.40	0.94
30	1.05	0.99	0.56	1.33

注:不同酒度下酸与酯的平衡比值计算结果建立在以下条件的基础上:①忽略酸本身的离解;②乙醇含量变化忽略不计;③酒体中微量成分按一个恒定值处理;④白酒按理想溶液进行处理;⑤研究的温度为25℃。

#### 4 结果与讨论

4.1 在勾兑时可以根据以上数据指导勾兑,比如当酸与酯实际比值与平衡比值相差较大时,在对口感质量影响不大的前提下,可以通过适当改变酸或酯的方法,使酸和酯尽可能地接近平衡,从而减少由于酸与酯不平衡导致的酒体在货架期内口感质量发生变化的现象产生。

4.2 低度白酒中酸和酯的含量受国家标准、口感质量、低温失光浑浊的限制,具体的每一种酸和酯的含量都会有一定的限制。根据研究得出的酸与酯的平衡比值,可以进行低度白酒中最适酸和酯以及总酸、总酯含量高限的研究。

4.3 以上数据建立在理想溶液的基础之上,但实际上白酒并非理想溶液。通过对不同种类酒体中活度系数比进行初步研究,发现新型白酒中的活度系数比和传统固态勾兑白酒的活度系数比是不相同的,所以为了更准确地把握白酒中酸与酯的平衡,需要考虑到活度这个因素,进一步深入研究。

#### 参考文献:

- [1] 庄名扬.中国白酒的溶胶特性及其应用原理与方法[J].酿酒, 2002(1):22-26.
- [2] 宋世谟.物理化学(上)(第2版)[M].北京:高等教育出版社, 1982.

(上接第41页)

有多种营养物质和合成酯类的前体物质,又有促使己酸乙酯合成的酯化酶,在微生物和酯化酶的作用下,不仅使己酸乙酯产量增加,而且使其他酯类和微量成分也随之增加,这样生产出的酒窖香浓,香气协调,酒体丰满,醇香自然<sup>[2,4,5,7]</sup>。

3.4 在浓香型大曲酒提高质量的生产实践中,要注意香泥的质量,若泥变硬或没有窖香味,应及时更换质量好的窖泥重新和配。

#### 参考文献:

- [1] 夏海华,等.提高液态法白酒质量的新途径的研究[J].酿酒, 2003,30(2):24-26.

- [2] 陈晓春,等.根霉酯化酶用于双轮底强化发酵工艺技术研究[J].酿酒, 2003,29(2):74-76.
- [3] 罗惠波,等.TH-AADY和酯化酶对黄水酯化作用的条件优化[J].四川食品与发酵, 2002,38(3):24-26.
- [4] 信春晖,等.复合酯化酶生态菌剂在浓香型大曲酒中的应用[J].酿酒科技, 2002,(6):55-56.
- [5] 武建国,等.香醋袋在浓香型大曲酒生产中的应用[J].酿酒科技, 2003,(1):53-54.
- [6] 王福荣,等.工业发酵分析[M].北京:中国轻工业出版社, 1978.
- [7] 樊琪,等.复合酯化酶生态菌剂在浓香型白酒生产中的应用[J].酿酒科技, 2003,(1):52-53.

## 《酿酒科技》获第三届国家期刊奖百种重点期刊

《酿酒科技》经过多年的努力和广大编者、作者、读者的支持,2005年获第三届国家期刊奖百种重点期刊。

为了深入贯彻党的十六大和十六届三中、四中全会精神,进一步推动期刊出版事业繁荣发展,新闻出版总署于2004年举办了第三届国家期刊奖评选活动。本次评选活动共收到全国各地、各有关部门推荐的参评期刊976种(其中社科类期刊485种,科技类期刊491种)。这些参评期刊,经过评选工作办公室的参评资格审查、出版规范审查、编校质量审查和广告内容审查后,由专家组和评选工作委员会进行了认真、严格的评选。2004年12月21日产生初评入围期刊名单,并在《中国新闻出版报》、《中国图书商报》和中国记者网上进行了为期一个月的公示,接受全社会的监督,最终评出获本届国家期刊奖的期刊60种,国家期刊奖提名奖100种,百种重点期刊197种。《酿酒科技》获第三届国家期刊奖百种重点期刊。(小砂)