

# 四大乙酯水解行为的初步研究

韩兴林,张五九,王异静,王永伟

(中国食品发酵工业研究院,北京 100027)

**摘要:** 测定了四大乙酯在不同酒精度的乙醇-水体系中随贮存时间的变化情况。结果表明,四大乙酯在酒精溶液中水解率为:乙酸乙酯>丁酸乙酯>己酸乙酯>乳酸乙酯,随酒精度的降低,各酯的水解率增加,四大乙酯水解后产生了相应的有机酸,如乙酸、己酸、乳酸、丁酸等。

**关键词:** 白酒; 乙酸乙酯; 水解; 气相色谱

中图分类号:TS262.3;TS261.7;O657.7

文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2009)04-0017-04

## Preliminary Research on Hydrolysis Reaction of Four Main Kinds of Ethyl Esters

HAN Xing-lin, ZHANG Wu-jiu, WANG Yi-jing and WANG Yong-wei

(China Food Fermentation Industry Research Institute, Beijing 100027, China)

**Abstract:** The change rules of four main kinds of ethyl esters in ethanol-water system of different alcoholicity during the storage were studied. The results showed that the hydrolysis rate of the four main ethyl esters ranked in decreasing sequence as follows: ethyl acetate>ethyl butyrate>ethyl caproate>ethyl lactate; the hydrolysis rate of each ethyl ester increased with the decreasing of the alcoholicity; and after the hydrolysis, the corresponding organic acids such as acetic acid, caproic acid, lactic acid and butyric acid etc. were produced. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** liquor; ethyl acetate; hydrolysis; gas chromatography

酯是具有芳香性气味的挥发性化合物,是白酒中的主要香味成分,对形成各种酒的典型性起着关键性作用。

白酒中的酯类大多具有水果型芳香,如乙酸乙酯似苹果、香蕉香,味辣带涩;己酸乙酯似菠萝香,味甜爽口;乳酸乙酯的香气较弱,微甜,适量时有醇厚感,较多则呈苦涩味;丁酸乙酯似菠萝香,带脂肪臭。乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯被称为白酒中的四大酯,其各自含量的多少以及相互之间的量比关系从一定程度上决定着白酒的香型和风格。例如乙酸乙酯占优是清香型白酒的典型风格,而浓香型白酒则以己酸乙酯为主<sup>[1]</sup>。

白酒在酿造完成后,进入到贮存陈酿过程,以及经勾兑成型后放上货架待售,在酒体中存在诸如氧化、还原等大量的化学反应。前人研究证明,在酒体中存在酯化水解的平衡过程,尤其当白酒从原度酒加浆降度后,酯水解趋于明显,严重影响了成品白酒的风味和口感。本文在不同酒精度下配定了四大酯的溶液,应用气相色谱测定四大酯的变化,用离子色谱测定酯水解后生成有机酸的变化,初步探讨了四大酯的水解行为。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

无水乙醇(色谱纯,99.9%),超纯水以及乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯均为色谱纯。

#### 1.2 试验方法

##### 1.2.1 不同酒精度溶液的配制

用超纯水来稀释无水乙醇(99.9%vol),分别配成体积浓度为36%vol、40%vol、53%vol、60%vol、65%vol、70%vol的酒精溶液各200mL。

##### 1.2.2 四大乙酯在不同酒精度溶液中的配制

按乙酸乙酯、己酸乙酯各150mg/100mL、乳酸乙酯80mg/100mL、丁酸乙酯15mg/100mL配制,并在称量时准确记下具体浓度。

将配好的每瓶溶液分装在5个50mL三角瓶中,做5个平行样,每瓶装40mL酒液,分别标号。每个月检测一次,分5次测完。

##### 1.2.3 四大乙酯及有机酸变化的测定

四大乙酯的变化由气相色谱测定。检测条件,载气:

基金项目 科技部十一五科技攻关“优势传统白酒、黄酒类制造业关键技术与应用”(编号 2007BAK36B02)。

收稿日期:2009-02-11

作者简介:韩兴林(1983-),男,湖北省十堰市人,在读硕士研究生。

$N_2$ (1 mL/min);检测器:FID,280 °C; $H_2$ :45 mL/min;空气:450 mL/min。

有机酸变化由离子色谱(ICS-3000系统)测定。检测条件,淋洗液:NaOH 梯度淋洗,流速 1 mL/min;阴离子交换柱,自动进样。

## 2 结果与分析

### 2.1 四大乙酯变化情况

#### 2.1.1 四大乙酯在不同酒精度下水解情况分析(图1~图4)

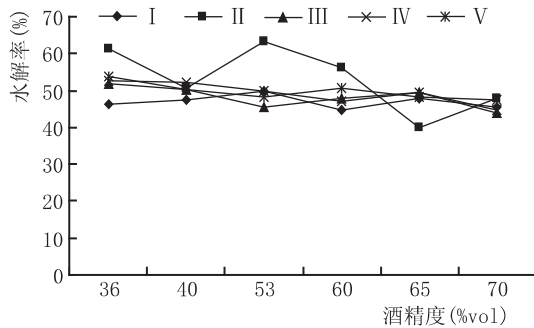


图1 乙酸乙酯在不同酒精度下水解率

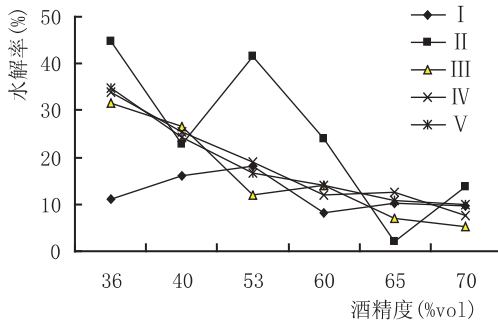


图2 己酸乙酯在不同酒精度下水解率

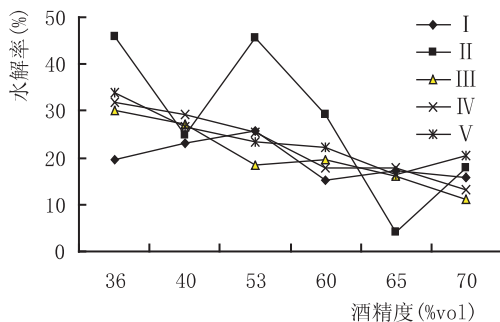


图3 丁酸乙酯在不同酒精度下水解率

注:图1~图4中所有水解率均以初始添加量为基数计算得到,表示到第1个月计算水解率;表示到第2个月计算水解率;表示到第3个月计算水解率;表示到第4个月计算水解率;表示到第5个月计算水解率。

从图1~图4分析可知,四大乙酯均随酒精度的升高,水解率呈现下降的趋势,己酸乙酯和丁酸乙酯尤为明

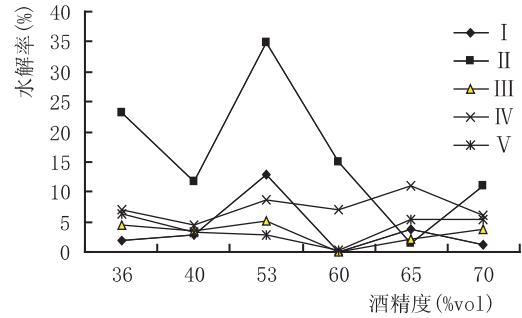


图4 乳酸乙酯在不同酒精度下水解率

显。这也是目前白酒尤其是低度白酒易发生酯水解的问题。由于酯类均属于有机物,醇溶性好而水溶性较差,当酒度降低后,酒体中水量上升醇量下降,使得酯发生水解。

从图1可以看出,乙酸乙酯水解率较高,但随酒精度的变化不大,且各条水解曲线趋于一致,说明乙酸乙酯水解主要发生在前期,由于前期水解太快,迅速达到新的平衡,使得后期乙酸乙酯水解较慢。

从图4可看出,乳酸乙酯水解率较低,且随酒精度升高无明显变化,说明酒精度的变化对乳酸乙酯的水解影响不大。这在我们跟踪低度酒酯水解中也发现这一现象。

同时从图1~图4中也可以看出,四大乙酯随着不同酒精度、不同贮存时期的水解率并不是像我们想象的出现规律性变化,而是很复杂的波动,但是在这些复杂的波动中又存在一些共同的规律。这反映了中国白酒酒体特有的复杂性,如何揭示这些复杂的波动,只有通过继续深入研究,掌握白酒的本质。

#### 2.1.2 四大乙酯在相同酒精度下水解情况(图5~图10)

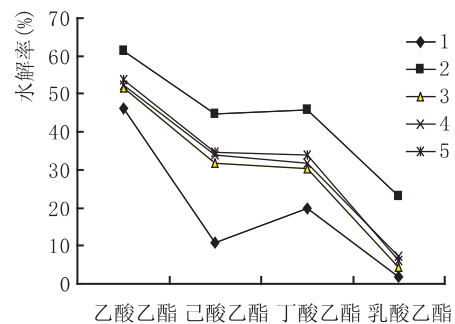


图5 四大乙酯在36%vol酒精溶液中水解率

注:图5~图10中所有水解率均以初始添加量为基数,1表示到第1个月计算水解率;2表示到第2个月计算水解率;3表示到第3个月计算水解率;4表示到第4个月计算水解率;5表示到第5个月计算水解率。

从图5~图10可以看出,四大乙酯在相同酒精度下的水解速度明显不同,且趋势一致。乙酸乙酯水解率最高,远高于其他三大酯;乳酸乙酯水解率最低;己酸乙酯与丁酸乙酯水解率接近,整体来看,己酸乙酯水解率低于

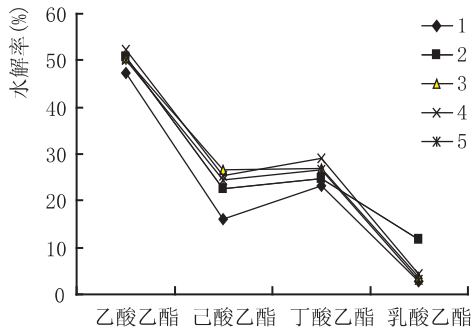


图 6 四大乙酯在 40 %vol 酒精溶液中水解率

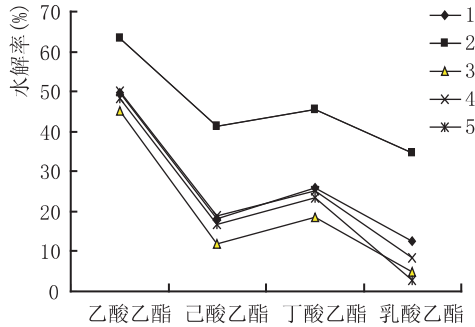


图 7 四大乙酯在 53 %vol 酒精溶液中水解率

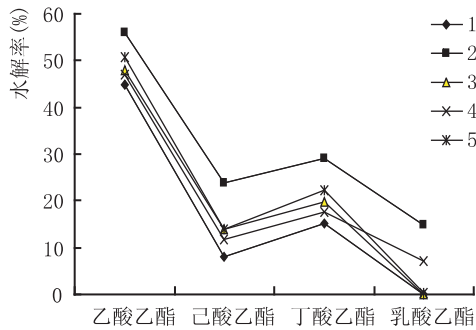


图 8 四大乙酯在 60 %vol 酒精溶液中水解率

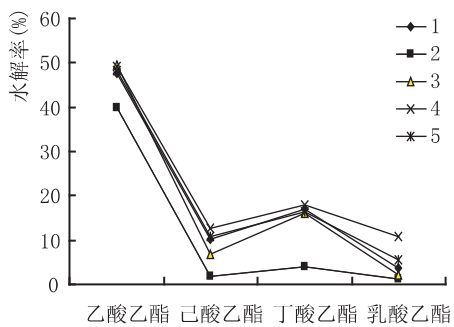


图 9 四大乙酯在 65 %vol 酒精溶液中水解率

丁酸乙酯。

水解率比较：乙酸乙酯>丁酸乙酯>己酸乙酯>乳酸乙酯

图 5~图 10 中各条水解率曲线相互趋向越紧密,说明酯水解越稳定。从图 5~图 10 中看出,在酒精度为 36 %vol 时水解率曲线最分散,说明酯在低酒度下最不

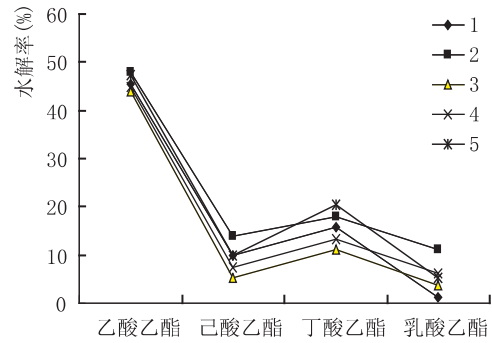


图 10 四大乙酯在 70 %vol 酒精溶液中水解率

稳定,而酒度越高,酯越稳定。

## 2.2 有机酸变化情况

### 2.2.1 不同酒精度下有机酸(乙酸、乳酸、己酸)的变化情况(图 11~图 13)

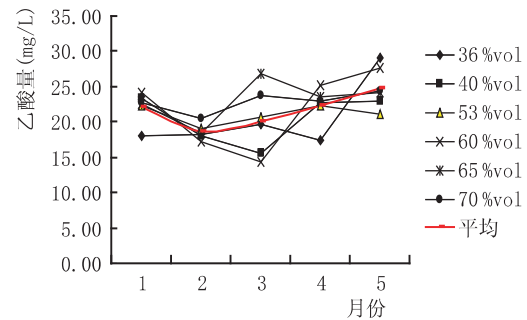


图 11 不同酒精度下乙酸的变化情况

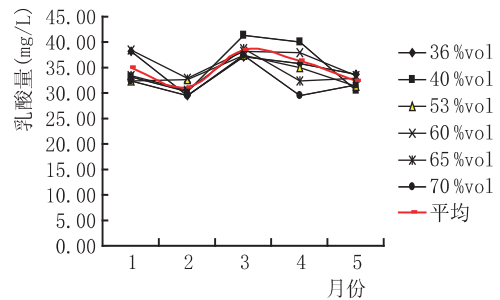


图 12 不同酒精度下乳酸的变化情况

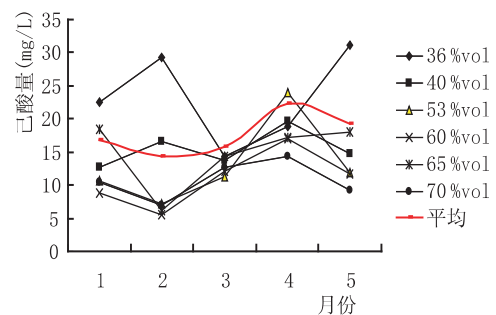


图 13 不同酒精度下己酸的变化情况

注：图 11~图 13 中加粗的线为每月中不同酒精度溶液中各有机酸量取平均值绘制得的曲线。

从图 11~图 13 结果分析可知,经检测,在配制的四

大酯的酒精溶液中,均有一定的乙酸、乳酸和己酸等有机酸的存在,验证了酒体中发生的酯水解反应,即酯水解产生了相应的酸及醇。

图 11~图 13 中不同酒精度下乙酸、乳酸、己酸随贮存时间变化的上下波动。图 11~图 13 中乙酸和己酸均是起初量高,随后稍有降低,然后又开始缓慢升高。分析原因是刚开始酒精溶液中乙酸乙酯和己酸乙酯量高,而相应的乙酸和己酸含量低,反应迅速向酯水解方向进行。当体系中生成有一定的乙酸和己酸后,达到平衡,酯化与水解同时进行,开始稍有向酯化进行的趋势。随着贮存时间的延长,水解大于酯化,乙酸和己酸量再次上升。这与白酒在货架期发生酯水解的过程一致。

与乙酸和己酸相比,乳酸出现了上下波动的变化趋势,这与乳酸乙酯在酒体中水解率随时间变化升高不明显相一致。

2.2.2 乙酸、乳酸和己酸在不同酒精度下的变化情况(图 14~图 16)

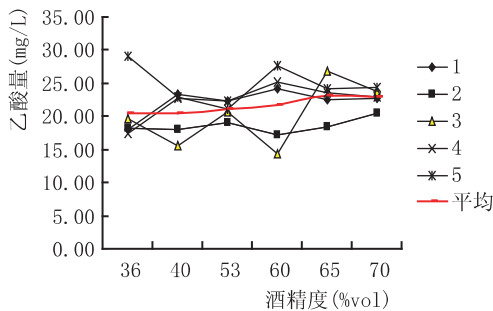


图 14 不同酒精度下乙酸的变化情况

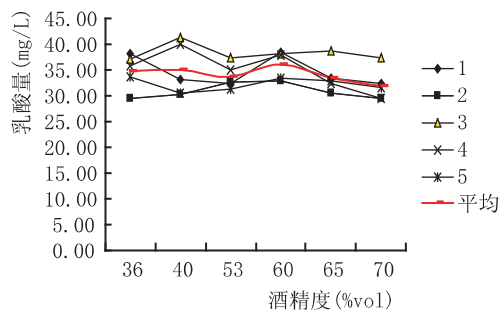


图 15 不同酒精度下乳酸的变化情况

注:图 14~图 16 是各酒精溶液中有机酸的生成情况,由于各

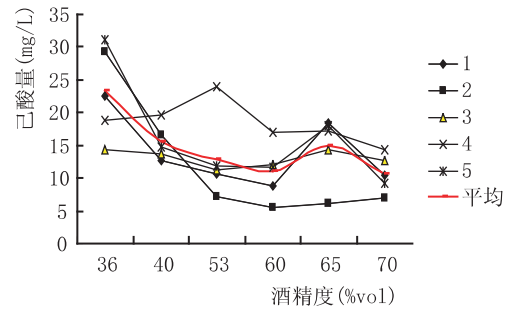


图 16 不同酒精度下己酸的生成情况

溶液酒精度的不同,生成有机酸的情况也不同。标注中 1、2、3、4、5 表示月份,粗线表示在每个酒精度下各月生成有机酸的平均值。

乙酸和乳酸随着酒精度的升高,其生成量没有明显的变化(降低),这与前面乙酸乙酯和乳酸乙酯随酒精度的升高其水解率并不呈现明显的下降趋势相一致。而己酸生成量随着酒精度的升高显著下降,这与前面己酸乙酯随酒精度升高水解率明显下降一致。

### 3 讨论

3.1 四大乙酯在酒精溶液中水解率比较:乙酸乙酯>丁酸乙酯>己酸乙酯>乳酸乙酯。且随着酒精度的降低,各酯的水解率变大。

3.2 乙酸乙酯水解率高,但水解主要发生在前期,后期趋于平衡,酯水解稳定;乳酸乙酯水解率较低,且酒精度的升高对乳酸乙酯的水解影响不大;己酸乙酯和丁酸乙酯的水解随酒精度的变化较明显,高酒精度能抑制己酸乙酯和丁酸乙酯的水解。

3.3 四大酯水解后生产了相应的有机酸,如乙酸、己酸、乳酸、丁酸等。

#### 参考文献:

- [1] 穆文斌,方颂平,李加运,麻玉侠.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[J].酿酒科技,2005,(4):42-44.
- [2] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [3] 李大和.白酒勾兑技术问答[M].北京:中国轻工业出版社,1995.
- [4] 李建东.低度白酒货架期水解机理的探讨及相关技术装备的设计[J].酿酒科技,2007,(8):125-126.

## 国酒茅台首批上榜“国家名片”

本刊讯:为授予一批企业建国 60 周年特别荣誉,由中国品牌研究院主办的“国家名片”评定工作于 2009 年 2 月 18 日正式启动,国酒茅台进入公示名单,贵州企业进入公示名单的还有神奇(神奇药业股份有限公司)、黄果树(贵州黄果树集团贵阳卷烟厂)、益佰(贵州益佰制药股份有限公司)。

“国家名片”的评定是中国企业界的“品牌奥运会”,也是建国 60 周年中国企业界的一次“阅兵仪式”。“国家名片”初定评出 100 个品牌,原则上每个行业不超过 3 个。(小小)