

# 浓香型白酒贮存过程中酯减少途径的研究

李家民

(四川沱牌曲酒股份有限公司,四川 射洪 629209)

**摘要:** 根据酯水解途径以及相关化学反应,对浓香型白酒在贮存过程中酯减少途径进行分析,得出了酯减少主要为挥发损失和化学变化损失。

**关键词:** 浓香型白酒; 贮存; 挥发损失; 化学变化损失

中图分类号:TS262.31;TS261.4 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2009)06-0062-03

## Research on the Loss Pathway of Esters During the Storage of Luzhou-flavor Liquor

LI Jia-min

(Tuopai Yeast Liquor Co.Ltd.,Shehong,Sichuan 629209, China)

**Abstract:** The loss pathway of esters during the storage of Luzhou-flavor liquor was analyzed in this paper based on enzyme hydrolysis pathway and the related chemical reaction. It was concluded that volatilization loss and chemical reaction loss were the main pathway for ester loss.

**Key words:** Luzhou-flavor liquor; storage; volatilization loss; chemical reaction loss

浓香型白酒贮存过程中质量变化的主要实质是酯减少、酸增加的变化。研究酯减少途径是找出抑制质量变化速度的有效方法的关键。浓香型白酒中微量成分种类繁多,化学结构差异很大,但构成白酒风味特征的物质主要是四大酸、四大酯,占酸酯成分的98%以上<sup>[1]</sup>,研究四大酯的减少途径就能进一步掌握质量变化的机理。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验材料

不同酒精度(28%vol、35%vol、38%vol、45%vol、50%vol)优级浓香型成品酒(瓶装),存放于室内货架上。每个品种样酒60瓶,每次实验各2瓶,贮存期3年。

#### 1.2 理化分析

总酸、总酯测定:分别按GB/T10345.4-89、GB/T10345.5-89。

检验结果精确度:符合GB/T10345-1989要求。

### 2 结果与分析

#### 2.1 酯的减少途径

成品酒在贮存期内,酯类物质总体含量变化呈下降趋势。表1为成品酒贮存36个月的酯含量变化结果。

经过36个月的贮存,28%vol优级酒总酯(以乙酸乙酯计)从贮存前的2.284g/L减少到0.757g/L,总酸(以乙酸计)从0.883g/L增加到1.519g/L,其变化结果为:总酯减少量为1.527g/L,总酸增加量为0.636g/L。

总酸的增加可以近似看成是总酯化学变化的结果,根据酯、酸变化关系:



1mol酯水解可以生成1mol酸,由于总酸、总酯分别以乙酸、乙酸乙酯计,乙酸乙酯与乙酸摩尔质量之比(88.12/60.06)为1.467。

总酯化学变化减少量应为:0.636×1.467=0.933g/L,这个值远小于总酯实际减少量(1.527g/L),其原因是白

表1 成品酒贮存36个月酯减少分析结果

(g/L)

分析项目	贮存前		贮存36个月				酯水解 损失量	酯挥发 损失量	酯水解损失比例 (%)	酯挥发损失比例 (%)
	总酸	总酯	总酸	总酯	总酸变化量	总酯变化量				
28%vol 优级酒	0.883	2.284	1.519	0.757	+0.636	-1.527	-0.933	-0.594	61.10	38.90
35%vol 优级酒	0.876	2.425	1.511	1.163	+0.635	-1.262	-0.932	-0.330	73.85	26.15
38%vol 优级酒	1.108	2.611	1.594	1.528	+0.486	-1.083	-0.713	-0.370	65.84	34.16
45%vol 优级酒	1.090	3.130	1.525	2.189	+0.435	-0.941	-0.638	-0.303	67.80	32.20
50%vol 优级酒	1.203	3.637	1.589	2.820	+0.386	-0.817	-0.566	-0.251	69.28	30.72

收稿日期:2009-03-03

酒贮存过程中,香味物质(酯类)有挥发损失。

总酯挥发损失量 = 总酯实际减少量 - 总酯化学变化减少量 = 1.527 - 0.933 = 0.594(g/L)

$$\text{酯挥发损失比例}(\%) = \frac{\text{酯的挥发损失量}}{\text{总酯减少量}} \times 100\% \\ = 0.594 / 1.527 \times 100\% = 38.90\%$$

$$\text{酯化学变化损失比例}(\%) = \frac{\text{酯的化学变化损失量}}{\text{总酯减少量}} \times 100\% = 0.933 / 1.527 \times 100\% = 61.10\%$$

贮存3年,38%vol、45%vol、50%vol 优级酒羧酸乙酯挥发损失比例分别为34.16%、32.20%、30.72%。也就是说,低、中、高度白酒贮存过程中,羧酸乙酯减少量的1/3左右属于挥发损失。

同时,从表1可以看出,高、中、低度白酒在贮存过程中,酯的减少均有挥发损失和化学变化损失。

有学者认为酯类减少途径之一为挥发损失,但无法证明,但是,我们通过大量实验可以从3个方面证明有酯类挥发损失存在。第一,瓶装白酒,瓶口与瓶盖之间总有微小间隙,由于酒液表面张力,在出厂检查时虽然倒置不漏酒,但封口间隙远大于羧酸乙酯分子直径,羧酸乙酯分子(酒体香味物质等)可以通过这些微小间隙逸出而产生挥发损失。第二,我们同样对市售的整件酒做了试验,开启酒箱有浓浓的香气扑鼻而来,这也证明酒的香味物质挥发损失。第三,经过贮存38%vol乙醇溶液加羧酸乙酯试验,也说明己酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯具有挥发损失现象。

通过大量试验也证明:不论是高、中、低度白酒,还是高、中、低档白酒,在贮存过程中,酯的减少途径包含物理损失和化学反应损失(见图1)。

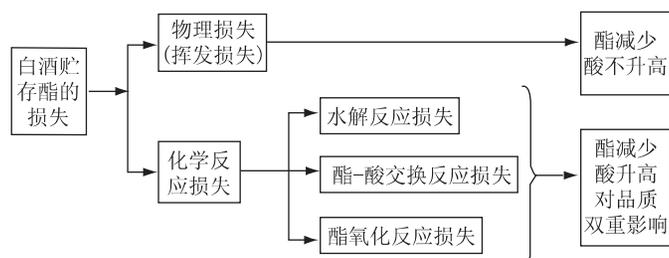


图1 白酒贮存过程中总酯减少的途径

## 2.2 贮存过程中所发生的化学反应

前面已说明酯减少主要为挥发损失和化学变化损失,化学变化损失占减少量的60%~70%。在研究过程中,发现微量成分之间发生许多化学反应,而影响酯含量变化的主要反应为:酯的水解反应、酸的酯化反应(水解反应的逆反应)、酯-酸交换反应(酯的酸解反应)、酯的氧化反应、酯醇解反应<sup>[2]</sup>,正是这些反应使浓香型白酒贮存过程中品质呈现逐渐下降的变化。其中,酯水解反应、

酯-酸交换反应是白酒贮存过程中酯减少、酸升高的主要反应。

### 2.2.1 酯的水解反应

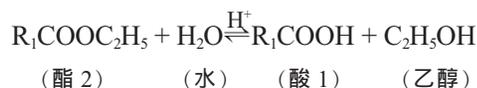
白酒中的酯在有机酸(如:乙酸、乳酸、丁酸、己酸等)电离生成的 $H^+$ 催化作用下,缓慢水解生成相应的酸和乙醇的过程即为酯的水解反应,这是白酒贮存过程中酯下降、酸增加的主要原因之一。

酒精度不同,水解反应速度不一样。酒精度越高,水解反应速度相对较慢;酒精度越低,水解反应速度相对较快。其反应为:



### 2.2.2 酯-酸交换反应

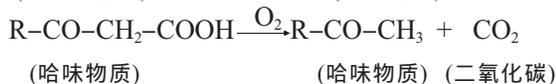
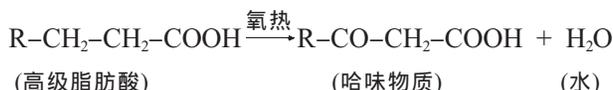
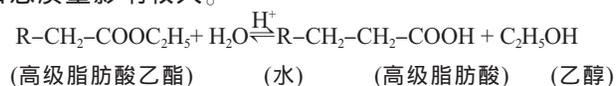
在白酒贮存过程中,一种酯与一种酸发生交换反应生成另一种酸和另一种酯,生成的酯在酸的催化作用下水解成酸,这个反应在成品酒贮存过程中普遍存在,其结果是酯减少、酸升高、品质下降,这也是白酒贮存过程中酯减少的重要因素之一。其原理为:



酒体中部分羧酸乙酯在有机酸作用下生成相应的羧酸,这也是三大酯损失的途径之一。

### 2.2.3 酯的氧化反应

白酒中的微量高级脂肪酸乙酯,在贮存过程中受环境的光、热、空气作用,发生氧化,生成低级的醛和酮,产生一种油哈味物质,虽然对总酯减少影响较小,但对产品口感质量影响较大。



成品酒中主要存在的高级脂肪酸乙酯有:

油酸乙酯( $C_{17}H_{33}COOC_2H_5$ ); 亚油酸乙酯( $C_{17}H_{31}COOC_2H_5$ ); 棕榈酸乙酯( $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$ ); 月桂酸乙酯( $C_{11}H_{23}COOC_2H_5$ )。

在成品酒中,高级脂肪酸乙酯的含量为3~10 mg/L。若含微量氧的白酒,或者是未装满瓶(瓶内空间较大)的白酒,或瓶口密封性不好,氧气易进入的白酒,在贮存过程中易发生氧化反应生成哈味物质,这些物质在货架期中容易出现沉淀,不但影响了白酒的感官质量,也影响了

酒体口感质量。所以,成品酒贮存前要尽量避免光照和高温的条件,选用密封性良好的瓶盖包装,克服外界因素对酒质的影响。

#### 2.2.4 酯的醇解反应

贮存过程中,酒体中的酯在其有机酸的作用下,与其他醇(除乙醇外)发生反应,生成一种新的酯的过程。

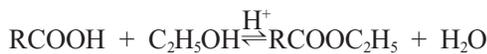


如:乙酸乙酯与酒体中异戊醇发生缓慢化学反应生成少量的乙酸异戊酯。



#### 2.2.5 酸的酯化反应

酒体中酸与乙醇在  $\text{H}^+$  作用下生成酯的过程,是水解反应的逆反应。其反应式为:



实验证明:酯对相应酸的酯化反应有明显的抑制作用,在酒体贮存过程中,酸与醇很难发生酯化反应。

以上这些反应中,以酯的水解反应、酯-酸交换反应、氧化反应对酒质的稳定性影响最大,也是酯减少的重要途径。这些反应都直接或间接地与水解反应有关,后面的实验分析中将这此反应也归并于水解反应来研究和分析。

### 2.3 酒体中酸、酯的物理特性与酒质稳定性的关系

浓香型白酒中的四大酸、四大酯是酒体香味的主要成分,在酿酒行业内却很少研究它们在浓香型白酒中的物理性质,酯类、酸类由于化学结构不同,在水和乙醇组成的二元分散系中呈现的物理特性就不一样,白酒质量的稳定性与其物理性质有着密切联系。所以,研究掌握酸、酯的物理特性对提高酒质的稳定有积极意义。

#### 2.3.1 酒体中己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯的挥发损失

这些物质的分子结构式为:  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , 烷基 R- (如:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ ) 是疏水基团,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$  基团在白酒中不易与水和乙醇分子形成氢键,与白酒的亲合力差,微溶于白酒中。所以,在白酒贮存过程中它们易于挥发损失,特别是在低度白酒中,挥发损失较大。

在白酒中的亲合力或溶解度由大到小排列顺序为: 乙酸乙酯 > 丁酸乙酯 > 己酸乙酯。其中,己酸乙酯在中、低度白酒中的溶解度为最小,亲合力最差。己酸乙酯的挥发损失所占的比例大,这是风味特征物质损失的一个重要途径。

#### 2.3.2 贮存过程乳酸乙酯变化

乳酸乙酯结构式为:  $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , 其物理性质不同于己酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯。

乳酸乙酯  $\alpha$  碳上有羟基,也称为  $\alpha$ -醇酸乙酯,在化学性质上具有一些醇的特征。在白酒溶液中能与水分子、乙醇分子形成氢键,在白酒中溶解度大,与溶剂的亲合力高,在白酒贮存过程中不易挥发损失。

#### 2.3.3 浓香型白酒中的有机酸不易发生挥发损失

酸的分子结构为:  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ , R-为烷基 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ )。如:乙酸、丙酸、乳酸与水,水-乙醇溶液混溶,随着酸分子量增加(烷基  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$  疏水基团所占的比例及空间增大),溶解度减少。

在白酒贮存过程中,酸总是随着贮存期的延长呈不等速增加,从未发现总酸减少的酒样。所以,一些白酒企业采取提高成品酒酸的含量来增加酒体陈味感、厚实感或抑制酯的水解的做法,就不可避免地缩短了白酒贮存过程中质量变化的空间,缩短了白酒质量稳定的时间。

## 3 讨论

以前白酒质量研究将白酒贮存过程中酯的减少全部归并于酯的水解反应是不完全正确的,它未全面揭示白酒质量下降的真正原因。全面地了解和掌握白酒贮存过程中酯的减少方式和特点,对于企业找到有效的抑制白酒质量变化速度和延长白酒品质的方法有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 徐朝晖,周春红.有机酯在低度酒精水溶液中的贮存变化分析[J].酿酒,2004,7(4):52-53.

(上接第61页)

- (5):31-32.
- [2] 陈顺玲,曾黄麟.一种浓香型白酒模糊综合评判方法[J].酿酒科技,2008,172(10):23-25.
- [3] 程劲松.气相色谱法测定白酒中的香味组分研究进展[J].酿酒科技,2006,146(8):104-107.
- [4] 余开华.气相色谱技术与白酒分析[J].酿酒科技,2005,138(12):90-91.

- [5] 柴政强.白酒气相色谱分析方法及误差分析[J].酿酒科技,2005,134(8):81-83.
- [6] 谢季坚,刘承平.模糊数学方法及其应用[M].武汉:华中科技大学出版社,2000.132-135.
- [7] 秦含章.国产白酒的工艺技术和实验方法[M].北京:学苑出版社,2000.624-628.