

# 酯水解行为与其烷基极化效应指数关系和 酯与阿拉伯胶缔合行为的研究和应用

王东新, 张生万\*, 胡永钢, 寇建仁, 马司玺  
(山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006)

**摘要:** 本文运用电导法测定了不同浓度的乙醇溶液中脂肪酸酯的水解速率常数( $k$ ), 并对脂肪酸乙酯类化合物的分子结构、水解条件与 $k$ 的关系进行了相关分析, 并推导出酯类化合物 $k$ 与烷基极化效应指数 $PEI(R)$ 及体系介电常数( $\epsilon$ )间的关系表达式:  $\lg k = a + b \lg PEI(R) + c \lg \epsilon$ , 为研究酯水解机理主要影响因素、预测其 $k$ 和判断酯的结构提供了一定的理论依据。同时研究了38% (V/V)乙醇溶液中阿拉伯胶(简称GA)与脂肪酸酯之间的缔合行为, 并建立了定量确定缔合常数( $A$ )的方法, 推导并验证了定量表达酯水解速率常数 $k$ 与GA浓度( $M$ )关系的数学表达式:  $k' = k / (1 + AM)$ , 得出了GA对脂肪酸酯水解起禁阻作用的结论。其研究结果用于38°清香型汾酒稳定性的提高取得了令人满意的效果。

**关键词:** 脂肪酸酯; 烷基极化效应指数; 介电常数; 阿拉伯胶; 缔合常数

Study on Hydrolysis of Fatty Acid Esters and Their Combination Behavior with Gum Acacia and Application

WANG Dong-xin, ZHANG Sheng-wan\*, HU Yong-gang, KOU Jian-ren, MA Si-xi  
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** By the method of electrical conductance, the hydrolysis rate constants ( $k$ ) of a series of fatty acid esters have been measured in different contents of ethanol solution, and some correlative analyses have been done about the relationship among the molecular structure of a series of fatty acid esters, the conditions of hydrolysis and hydrolysis rate constants ( $k$ ). A good linear relationship among the hydrolysis rate constants ( $k$ ), the polarizability effect indices ( $PEI$ ) of alkyl group  $R$  and dielectric constant ( $\epsilon$ ) is deduced and this behavior can be expressed as  $\lg k = a + b \lg PEI(R) + c \lg \epsilon$ . Simultaneously, how the gum acacia affects the hydrolysis rate constants ( $k$ ) of fatty acid esters in 38.6% (V/V) ethanol solution, and the combination behavior between gum acacia and fatty acid esters have been found. And the way to determine the combination constants ( $A$ ) between them quantitatively is also found. In addition, the validated quantitative mathematic expression between hydrolysis rate constants ( $k$ ) of ester and the concentration of gum acacia ( $M$ ):  $k' = k / (1 + AM)$  is verified. The result shows that the gum acacia can inhibit the hydrolysis reaction of fatty acid ester.

**Key words** fatty acid esters; polarizability effect index; dielectric constant; gum acacia; combination constants

中图分类号: 0644.19

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)05-0044-05

酯类化合物是酒类产品的的主要香味成分<sup>[1~3]</sup>, 也是化妆品、饮料、食品中主要呈香物质, 故研究其水解的反应机理、影响因素及提高其稳定性对上述产品质量的提高, 特别是解决酒类低度化过程中存在的质量下降问题具有非常重要的意义。对酯的水解反应机理及动力学研究, Bender<sup>[4]</sup>与Marlier<sup>[5]</sup>等用同位素交换和动力

学效应试验为羧酸酯 $B_{Ac}2$ 皂化机理提供了重要证据, 隋华等<sup>[6]</sup>人用UV-vis法对水杨酸酯在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中水解反应进行了一些动力学研究; 对酯皂化反应溶剂效应的研究, 胡新根等<sup>[7]</sup>用热力学方法测定了苯甲酸乙酯25℃时在不同组成的乙醇水混合溶剂中的皂化反应速率常数, 并对溶剂效应和反应机理二者的

收稿日期 2005-07-29

\*通讯作者

基金项目: 山西省自然科学基金(20041013); 山西省科技攻关课题(021171)

作者简介: 王东新(1978-), 男, 硕士研究生, 研究方向为应用化学。



关系进行了一些探讨。曾宪诚等<sup>[8,9]</sup>应用紫外分光光度法和热力学方法研究了芳香酸酯和脂肪酸酯在表面活性剂及其复配混合胶束中的碱性水解反应。但对酯分子中烷基的极化效应指数PEI(R)、体系介电常数( $\epsilon$ )与其酯水解行为关系的研究未见报道。本工作采用电导法测定了醇—水体系中脂肪酸乙酯类化合物的水解速率常数 $k$ ,并对部分结构常数及 $\epsilon$ 与其水解行为的关系进行了系统的研究,推导出表达酯水解行为的关系式: $\lg k = a + b \lg \text{PEI}(R) + c \lg \epsilon$ 。在此基础上,通过前期研究<sup>[10,11]</sup>,筛选了抑制酯水解的添加剂阿拉伯胶(简称GA),揭示了GA与酯类化合物的缔合行为,得出了GA对脂肪酸酯水解反应起禁阻作用的结论。将GA应用于38°清香型汾酒稳定性的提高取得了满意的结果。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

DDSJ-308A型电导率仪 上海雷磁厂;501型超级恒温槽 上海实验仪器厂;双管电导池;GC-16A型气相色谱仪 日本岛津;FID检测器;1 $\mu$ l进样器。

无水乙醇、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、NaOH、GA均为分析纯,所用水为二次蒸馏水。

### 1.2 GC条件

色谱柱为DNP(20%)+吐温80(7%)混合不锈钢柱(3m $\times$ 3mm),柱温100℃,汽化室、检测器温度均为150℃。载气为高纯氮气,柱前压为0.6kg/cm<sup>2</sup>,进样量0.7 $\mu$ l,内标法定量。

### 1.3 电导率值 $G_0$ 的测定

移取40ml不同浓度乙醇溶液配制的0.01mol/L NaOH溶液,分别置于双管电导池中,放入超级恒温槽中25℃恒温后,测其电导率值,记为相应条件下的 $G_0$ 。

### 1.4 电导率值 $G_t$ 的测定

将双管电导池固定于25℃恒温槽中,分别将20ml 0.02mol/L NaOH乙醇水溶液和含0.02mol/L酯的乙醇水溶液移入双管电导池的不同管中,恒温后用洗耳球通过管上口,将酯溶液压入盛碱溶液的管中使之混合,当压入一半时,开始记录反应时间,反复压几次,使溶液混合均匀,并立即开始测量其电导率值,每隔5min读一次数据,记为 $G_t$ ,2h后停止测量。

### 1.5 水解速率常数 $k$ 的求算

酯类化合物的皂化反应是一个二级反应,其速率常数的测定原理及速率方程的推导见文献[12],速率方程为:

$$G_t = [1/(kC_0)] \times [(G_0 - G_t)/t] + G_0 \quad (1)$$

按1.3、1.4节方法测定酯在不同浓度的乙醇溶液下的 $G_0$ 、 $G_t$ 值,代入式(1),用 $G_t$ 对 $(G_0 - G_t)/t$ 作图,由

回归直线的斜率即可求出反应速率常数 $k$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酯水解速率常数与烷基极化效应指数的关系

极化效应是取代基的四种基本效应(场效应、电负性效应、极化效应和共轭效应)之一。Taft<sup>[13,14]</sup>等曾计算出某些取代基的极化势,并成功地揭示了含N、O、S等有机物的气相酸、碱性。曹晨忠<sup>[15]</sup>在此基础上从自由旋转模型推导出烷基极化效应的通用方程式—极化效应指数(Polarizability Effect Index,简写成PEI),并验证了它的合理性。乔洁等<sup>[16]</sup>对羰基化合物中羰基碳的<sup>13</sup>CNMR化学位移与烷基(R)极化效应的内在关系进行了研究,进一步说明该指数在某些方面能定量的表示取代基的极化效应。本工作首先测定了不同浓度醇溶液中脂肪酸乙酯类化合物的水解速率常数 $k$ ,并将 $k$ 与相应酯分子的PEI(R)进行回归分析,结果列于表1。从表1可见,不同浓度醇溶液中各系列酯的 $k$ 与PEI(R)之间均有良好的线性关系,由回归方程计算其 $k$ 计值与测定值 $k$ 测符合得较好,因而回归方程式 $k = a' + b' \text{PEI}(R)$ 可很好地表达同一浓度醇溶液中 $k$ 和PEI(R)间的关系。同时从表1还可以看出:在同一浓度醇溶液中随着PEI(R)值得不断增大,其 $k$ 值不断减小。这是由于随着PEI(R)值得不断增大,烷基给电子效应增强,使得酯分子中羰基碳上所带的正电荷减弱,这样不利于OH<sup>-</sup>的进攻,从而使得 $k$ 值减小。

### 2.2 酯水解速率常数与介电常数的关系

溶剂效应最重要的表象之一是溶剂对反应速率的影响,介电常数( $\epsilon$ )可作为溶剂极性大小的一个量度<sup>[17]</sup>,将脂肪酸乙酯类化合物在不同浓度醇溶液中水解速率常数 $k$ 与 $\epsilon$ 进行回归分析,结果列于表2。

从表2可见,对同一种酯,在不同浓度醇溶液中 $\lg k$ 与 $\lg \epsilon$ 之间均有良好的线性关系,由回归方程计算其水解速率常数 $k_{\text{计}}$ 与测定值 $k_{\text{测}}$ 符合得较好,因而式 $\lg k = a' + b' \lg \epsilon$ 可较好地表达 $k$ 与 $\epsilon$ 的关系。同时从表2也可以发现:各种酯的 $k$ 值均随醇含量增大(溶剂介电常数减小)而呈减小的趋势,这一结论表明:酯的皂化过程是通过图1所示反应历程进行的,其反应速率是由生成具有sp<sup>3</sup>杂化构型的四面体中间体(II)决定的。由于介电常数大的溶剂易于使带负电荷的中间体(II)溶剂化而稳定性增强,从而使整个皂化反应易于进行,导致反应速率常数增大;同时进一步证明羧酸酯皂化反应是按羰基加成生成中间体再消除烷氧基的B<sub>AC</sub>2机理进行的。

### 2.3 $k$ 、PEI(R)及 $\epsilon$ 三者间的关系

将 $k$ 、PEI(R)及 $\epsilon$ 这三者间的关系用统计分析系统(SAS)软件进行了回归分析,结果见图2,同时通过计算得出其最优回归方程为:



表1 各系列酯 k、PEI(R)和回归分析结果  
Table 1 The k, PEI(R) and regress analysis result for some ester series

化合物系列	介质	PEI (R)	$k_{测}$	$k_{计}$	$k_{测} - k_{计}$	回归方程
$CH_3CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	1.0000	3.102	3.188	-0.086	$k = -10.687PEI(R) + 13.875$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	1.1405	2.025	1.686	0.339	$r = 0.9767$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	1.1887	0.920	1.171	-0.251	$n = 5$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	1.2122	0.917	0.920	-0.003	$s = 0.2485$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	1.2260	0.776	0.773	0.003	
$CH_3CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	1.0000	2.082	2.128	-0.046	$k = -7.7493PEI(R) + 9.8775$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	1.1405	1.228	1.039	0.189	$r = 0.9853$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	1.1887	0.515	0.666	-0.151	$n = 5$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	1.2122	0.479	0.484	-0.005	$s = 0.1422$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	1.2260	0.390	0.377	0.013	
$CH_3CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	1.0000	1.261	1.290	-0.029	$k = -4.5964PEI(R) + 5.886$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	1.1405	0.752	0.644	0.108	$r = 0.9879$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	1.1887	0.360	0.422	-0.062	$n = 5$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	1.2122	0.282	0.314	-0.032	$s = 0.07675$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	1.2260	0.266	0.251	0.015	
$CH_3CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	1.0000	1.064	1.039	0.025	$k = -3.7346PEI(R) + 4.7732$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	1.1405	0.463	0.514	-0.051	$r = 0.9879$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	1.1887	0.291	0.334	-0.043	$n = 5$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	1.2122	0.261	0.246	0.015	$s = 0.05212$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	1.2260	0.248	0.195	0.053	

表2 各系列酯 k、 $\epsilon$  和回归分析结果  
Table 2 The k,  $\epsilon$  and regress analysis result for some ethanol-water system series

化合物系列	介质	$\epsilon$	$k_{测}$	$k_{计}$	$k_{测} - k_{计}$	回归方程
$CH_3CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	52.66	3.102	2.890	0.212	$lgk = 3.18671g\epsilon - 5.025$
$CH_3CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	48.13	2.082	2.195	-0.113	$r = 0.9798$
$CH_3CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	42.84	1.261	1.419	-0.158	$n = 4$
$CH_3CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	37.44	1.064	1.026	0.038	$s = 0.0518$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	52.66	2.025	1.908	0.117	$lgk = 4.27831g\epsilon - 7.0845$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	48.13	1.228	1.298	-0.07	$r = 0.9955$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	42.84	0.752	0.789	-0.037	$n = 4$
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	37.44	0.463	0.443	0.02	$s = 0.03199$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	52.66	0.920	0.793	0.127	$lgk = 3.25471g\epsilon - 5.7037$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	48.13	0.515	0.592	-0.077	$r = 0.955$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	42.84	0.360	0.405	-0.045	$n = 4$
$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	37.44	0.291	0.261	0.03	$s = 0.07942$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	52.66	0.917	0.758	0.159	$lgk = 3.64741g\epsilon - 6.3991$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	48.13	0.479	0.546	-0.067	$r = 0.9278$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	42.84	0.282	0.357	-0.075	$n = 4$
$CH_3(CH_2)_3CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	37.44	0.261	0.219	0.042	$s = 0.1152$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	38.6% 醇溶液	52.66	0.776	0.627	0.149	$lgk = 3.20681g\epsilon - 5.7235$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	46.6% 醇溶液	48.13	0.390	0.469	-0.079	$r = 0.9064$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	56.6% 醇溶液	42.84	0.266	0.323	-0.057	$n = 4$
$CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5$	67.7% 醇溶液	37.44	0.248	0.210	0.038	$s = 0.1174$

$$lgk = -5.533911 + 3.5164051g\epsilon - 7.5123561gPEI$$

相关系数  $r = 0.9559$ 。  $lg\epsilon$  和  $lg PEI(R)$  前的系数分别表示  $\epsilon$  和 PEI(R) 对 k 的敏感程度。

从图 2 可以看出：随着  $\epsilon$  得不断增大，PEI(R) 的不断减小，其速率常数 k 值不断增大；反之则不断减小。

#### 2.4 GA 对酯水解速率的影响

按 1.3、1.4、1.5 节方法测定酯在 38.6(V/V)% 乙醇溶液中 GA 不同浓度下的水解速率常数 k，见表 3。

由表 3 可以看出，随着 GA 浓度的增大，各种酯的水解速率常数均减小，说明 GA 对酯的水解反应起禁阻



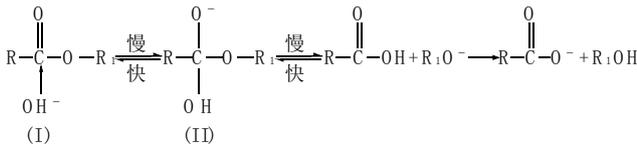


图1 酯的水解过程  
Fig.1 The process of ester hydrolysis

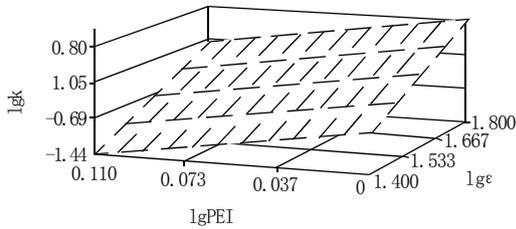


图2 lgk 与 lgPEI(R)及 lgε 的关系  
Fig.2 The relationship of lgk, lgPEI(R) and lgε

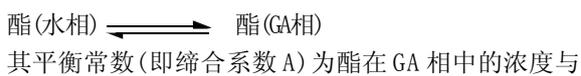
表3 GA 浓度不同时酯的水解速率常数  
Table 3 The hydrolysis rate constants of esters in different concentration of gum acacia [k(L/mol·min)]

化合物	GA(mg/L)					
	0.000	0.501	1.002	2.004	3.006	4.008
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.102	3.051	3.008	2.892	2.731	2.682
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.025	1.976	1.925	1.871	1.786	1.745
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.920	0.913	0.902	0.890	0.864	0.837
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.917	0.906	0.896	0.872	0.841	0.809
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.776	0.768	0.761	0.743	0.714	0.709
CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42.204	39.33	36.417	28.151	22.715	20.013

作用。

### 2.5 k 与 GA 浓度之间定量关系的推导

定量关系式的推导以 Perdue 假设<sup>[18]</sup>为基础, 即酯与 GA 缔合物的量不变; 并且其结合与解离是一个快速平衡的过程:



自由溶解的浓度之比。

设 X 为自由溶解的酯摩尔数, Y 为与 GA 缔合的酯摩尔数, V 为溶液的体积, M 为 GA 的浓度,  $C = (X+Y)/V$  为酯的总浓度(mol/L), k、k' 分别为酯在含 GA 和不含 GA 时溶液中的水解速率常数。酯和 GA 的缔合系数:  $A = (Y/VM)/(X/V) = Y/(XM)$ 。对符合水解反应为二级动力学方程的酯类化合物, 在含 GA 的醇-水溶液中其水解方程为:  $dC/dt = -kCC_{\text{碱}}$  或  $d(X/V)/dt = -k' C_{\text{碱}} X/V$ 。由于  $C = (X+Y)/V$ , 且与 GA 缔合后的部分 Y 总量不变, 则有:  $dC/dt = d[(X+Y)/V]/dt = d(X/V)/dt$  由此得出  $kC = k' X/V$ , 将  $A = Y/(XM)$  代入  $C = (X+Y)/V$  中, 得到  $C = (X+XAM)/V = X(1+AM)/V$ 。则酯水解速率常数 k 与 GA 浓度(M)间的定量关系式为:  $k = k' / (1+AM)$ 。

### 2.6 定量关系的验证

由于在整个实验过程中, 溶液的温度不变, 故定量关系式中 k' 可认为是常数, 以 1/k 对 GA 浓度(M)做回归分析, 其结果见表 4。

由表 4 可以看出, 1/k 与 M 有良好的线性关系, 即:  $1/k = a + bM$ , 也可变为  $k = a' / (1 + b' M)$ , 与前面推导的定量关系相符, 从而验证了定量关系的正确性, 式子右边的分子 a' 即为 k', M 前的系数 b' 即为 A, 由表 4 可知, 根据回归方程计算得 k' 计值与实测值 k' 测吻合的较好。

### 2.7 禁阻作用的判断

由式  $k = k' / (1+AM)$  可见, 在 38%(V/V) 乙醇溶液中, 酯水解反应速率的增加或降低, 取决于酯反应速率常数 k、k', 以及酯与 GA 的缔合系数 A。一般以无 GA 时酯的水解速率常数 k' 为标准, 与有 GA 时酯的水解速率常数 k 相比较, 若  $k/k' > 1$ , 起催化作用;  $k/k' < 1$ , 则起禁阻作用。在本实验中, 由于 k 小于 k', 即  $k/k' < 1$ , 起禁阻作用。这是由于 GA 与酯形成包结物, 抑制了酯的水解。

表4 各种酯的水解速率常数与 GA 浓度间定量关系的验证及回归方程

Table 4 The validation and regressive equation of relation between the ester's hydrolysis rate constants and concentration of gum acacia

化合物	K <sub>测</sub> *	K <sub>计</sub>	K <sub>测</sub> - K <sub>计</sub>	回归方程	标准偏差
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.892	2.875	0.017	$k = 3.1153 / (1 + 0.0417M)$ $r = 0.9914; A = 0.0417; \text{回归点: } n = 6$	S = 0.00353
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.871	1.865	0.006	$k = 2.0149 / (1 + 0.0401M)$ $r = 0.9955; A = 0.0401; \text{回归点: } n = 6$	S = 0.00378
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.890	0.882	0.008	$k = 0.9246 / (1 + 0.0243M)$ $r = 0.9873; A = 0.0243; \text{回归点: } n = 6$	S = 0.00845
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.872	0.865	0.007	$k = 0.9227 / (1 + 0.0333M)$ $r = 0.993; A = 0.0333; \text{回归点: } n = 6$	S = 0.00846
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.743	0.740	0.003	$k = 0.7777 / (1 + 0.0251M)$ $r = 0.9861; A = 0.0251; \text{回归点: } n = 6$	S = 0.01108
CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28.151	27.757	0.394	$k = 45.045 / (1 + 0.3108M)$ $r = 0.9944; A = 0.3108; \text{回归点: } n = 6$	S = 0.00146

\*GA 的浓度 M 为 2.004mg/L 时的水解速率常数, k 的单位为 L/mol·min。



## 2.8 提高和稳定低度白酒质量方法的建立

表5 GA对38°清香型白酒中酯的稳定作用

Table 5 The stabilization of GA on ester of 38° fen-flavor liquor

贮存时间 (月)	乙酸乙酯(mg/100ml)		乳酸乙酯(mg/100ml)	
	对照	样品	对照	样品
1.5	93.82	95.49	94.43	96.53
4.5	82.54	84.67	80.10	86.68
8.5	71.28	76.62	70.81	75.29
12	65.80	72.82	64.39	68.33

基于上述研究结果,在不影响白酒色、香、味、格的前提下,将一定量GA加入38°清香型白酒中,每隔一定时间用气相色谱仪测定对照样与处理样中的乙酸乙酯、乳酸乙酯的含量,其结果见表5。从表5可以看出:GA对38°清香型白酒中主要香味成分乙酸乙酯、乳酸乙酯均有较好的稳定作用,同时对其进行感官品评,发现处理样明显优于对照样。将GA应用于提高和稳定低度清香型白酒质量的生产实践,取得了令人满意的结果。

## 参考文献:

- [1] 钱松,薛惠茹.白酒风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
- [2] 张丽敏,胡永钢,穆丽璇,等.清香型白酒陈酿过程探微[J].山西大学学报(自然科学版),2002,(3):235-237.
- [3] 黄树林.试论微量成分含量与清香型白酒质量的关系[J].酿酒,1997,(1):17-18.
- [4] Bender ML. Oxygen exchange as evidence for the existence of an intermediate in ester hydrolysis[J]. J Am Chem Soc, 1951, 73: 1626-16929.
- [5] O'leary M H, Marlier J F. Heary-atom isotope effect on the alkaline hydrolysis and hydrazinolysis of methyl benzoate[J]. J Am Chem Soc, 1979, 101: 3300-3306.
- [6] 隋华,李干佐,杨博.在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中水杨酸酯水解反应动力学研究[J].化学学报,2000,58(1):50-55.
- [7] 胡新根,林瑞森,宗汉兴.苯甲酸乙酯皂化反应的溶剂效应和活化热力学性质研究[J].化学学报,1996,54:1060-1064.
- [8] 曾宪诚,李启麟,秦自明.阳、阴、非离子表面活性剂胶束对酯碱性水解的影响[J].高等学校化学学报,1995,(6):937-942.
- [9] 曾宪诚,李启麟,陈民助.表面活性剂复配混合胶束对酯碱性水解反应的影响[J].高等学校化学,1995,(10):1605-1609.
- [10] 王东新,张生万,等.羟丙基-β-环糊精与脂肪酸酯缩合行为的研究及应用[J].食品科学,2005,26(4):59-61.
- [11] 王东新,胡永钢,张生万,等.β-环糊精与脂肪酸酯缩合行为的研究及应用[J].山西大学学报(自然科学版),2005,(1):65-68.
- [12] 复旦大学,等.物理化学实验[M].北京:高等教育出版社,1999.127-131.
- [13] Taft RW, Topsom RD. The nature and analysis of substituent effect[J]. Prog Phys Org Chem, 1987, 16: 1-83.
- [14] Taft RW, Koppel I A R D, Topsom, et al. Acidities of OH Compounds, Including Alcohols, Carboxylic Acids and Mineral Acids[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2047-2052.
- [15] 曹晨忠.烷基极化效应的研究[J].化学通报,1995,10:48-51.
- [16] 乔洁,李美萍,张生万,等.烷基极化效应与羰基<sup>13</sup>C化学位移[J].波谱学杂志,2002,19(4):391-394.
- [17] 王其华,孙祥玉,赵瑶兴.有机反应机制导论[M].北京:高等教育出版社,1991.105.
- [18] Perdue EM. Modification of pollutant hydrolysis kinetics in the presence of humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1982, 16: 847-852.

