

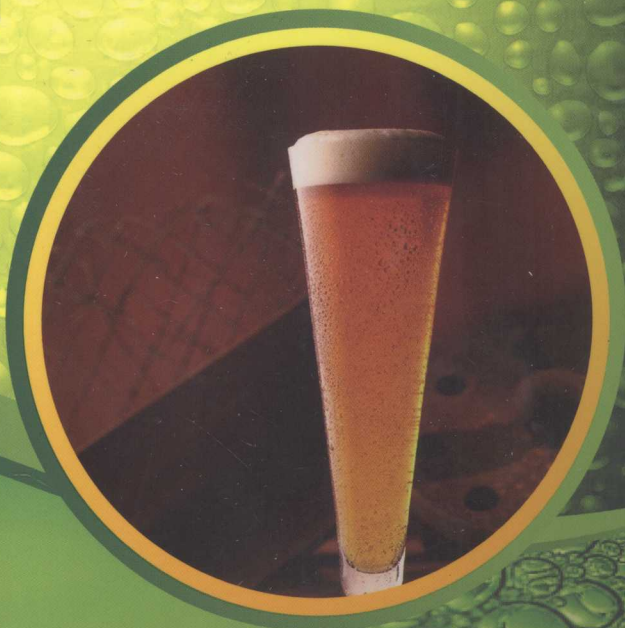
啤酒酿酒师系列丛书

啤酒生物化学

周广田 主 编

董小雷 崔云前 韩春超 副主编

PIJIU
SHENGWU
HUAXUE



化学工业出版社

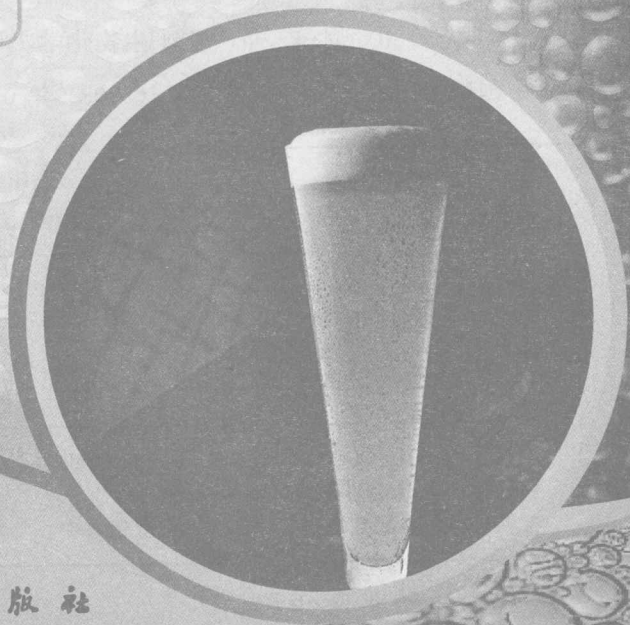
啤酒酿酒师系列丛书

啤酒生物化学

周广田 主 编

董小雷 崔云前 韩春超 副主编

BEER
BIOCHEMISTRY



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

啤酒生物化学/周广田主编. —北京: 化学工业出版社,
2008. 6

(啤酒酿酒师系列丛书)

ISBN 978-7-122-02995-9

I. 啤… II. 周… III. 啤酒-生物化学 IV. TS262.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 078939 号

责任编辑: 赵玉清
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 李 瑾
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市彩桥印刷有限责任公司

装 订: 北京市顺板装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 282 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

本书编审人员

主 编 周广田

副主编 董小雷 崔云前 韩春超

参 编 李姗姗 岳宗翠

主 审 于同立

言 序

近年来,我国的啤酒工业正以前所未有的速度飞速发展,产量直线上升。1993年我国啤酒产量以1225万千升首次超过德国,成为世界第二啤酒生产国,仅次于美国。2002年,我国啤酒产量再创新高,达到创纪录的2386.83万千升,成为世界最大啤酒生产国。2005年,中国啤酒产量达到3061.55万千升,较去年同比增长5.21%,连续四年居世界首位。青岛啤酒和燕京啤酒更是历史性地闯入世界前十强,分列第9名和第10名。

在啤酒产量快速增长的同时,我国的啤酒工业也引进了国外大量的先进生产装备、工艺技术和经营理念,并积极地进行消化吸收,新建了一批装备精良的高素质企业,创办了几个国家级科研技术中心。中国酿酒工业协会啤酒分会也审时度势于2004年推出了《啤酒酿造工》的技能培训和等级鉴定,极大地提高了啤酒工业的整体素质和形象。但是,涵盖目前先进生产装备和工艺技术的啤酒酿造专业书籍并不多,也没有一套完整的啤酒酿造技术丛书。正因如此,山东轻工业学院中德啤酒技术中心在与德国啤酒工业界的密切合作与交流的基础上,结合多年来在培训、教学、科研开发工作中的经验,编写了这套《啤酒酿酒师系列丛书》。丛书共7册,包括《啤酒生物化学》、《微型啤酒酿造技术》、《现代啤酒工艺技术》、《啤酒酵母和工厂卫生》、《啤酒分析检测技术》、《啤酒厂三废处理及综合利用》和《啤酒感官品评》。本丛书内容翔实,图文并茂,雅俗共赏,理论与实践紧密结合,生产工艺和设备技术并重,并收入了近二、三年来出现的新技术、新工艺、新设备、新材料等前沿信息,是一套比较全面、有较高实用价值的啤酒酿酒师系列专著。

此书不仅适用于啤酒工业的酿酒师、生产人员阅读,也可供从事啤酒科研开发以及有关大专院校师生参考,也是酒店微型啤酒酿酒人员的好助手。希望本丛书能提高从业人员的专业知识水平,推动我国啤酒工业的全面发展。

樊 伟 工 编
2007年4月23日

山东轻工业学院中德啤酒技术中心

田 凡 编

2007年4月

前 言

中国啤酒工业发展迅猛，2006年啤酒产量已超过3000万千升，是世界最大的啤酒生产国。在质量稳步提高的同时，啤酒产量仍持续增长。我国已经拥有国际著名品牌，工艺、设备技术日新月异。今天，中国啤酒工业已成为一个现代化的工业体系，在我国国民经济中占有举足轻重的地位。

自1997年7月11日山东省政府和德国巴伐利亚州政府联合创办山东轻工业学院中德啤酒技术中心以来，中德啤酒技术中心与德国杜门斯啤酒学院和德国啤酒工业界进行了广泛的合作与交流，德国啤酒界专家和学者经常到中心讲学，举办各种学术讲座，与中方合作举办了国际啤酒技术研讨会；我中心的人员也频繁到德国访问，与德国杜门斯啤酒学院在科研与技术培训方面进行了长期的合作与交流。在交流的过程中，我们也深切地体会到，具有现代化理论知识和实践技能的酿酒师对于中国啤酒工业发展的重要性。根据我们多年的培训经验，基础理论在培训工作中是极其重要的，尤其是生物化学，它是微生物学和工艺技术的基础。为了满足广大酿酒师的需求，我们根据啤酒工艺的特点编写了《啤酒生物化学》，内容有糖类化合物、蛋白质、维生素与辅酶、酶、代谢总论、生物氧化、糖代谢、微生物的代谢调节、啤酒原料与生物化学、麦汁制备过程与生物化学、啤酒发酵过程与生物化学及啤酒稳定性。在编写过程中，我们力求理论联系实际，注重实践和应用，因此，此书内容简明实用，通俗易懂，是啤酒酿酒师学习生物化学知识的好教材。

本书的编写工作得到了中国啤酒工业界、德国啤酒工业界、德国慕尼黑啤酒学院和威尔史蒂芬大学的大力支持和协助。德国慕尼黑啤酒学院院长史坦佛(H. Stempf)博士、副院长史密特(H. Schmidt)先生、啤酒技术中心的德国专家硕士酿酒师汤姆(H. Thamm)先生和豪夫曼(H. Hofmann)先生，以及德国克朗斯(Krones)公司为此书的出版提供了大量的帮助。在此，谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者给予指正，以便在今后的再版工作中加以更正。

山东轻工业学院中德啤酒技术中心

周广田

2008年5月

目 录

第 一 部 分

第一章 糖类化合物	1
第一节 概述	1
一、糖类化合物的概念	1
二、糖的种类	1
第二节 单糖的结构和性质	3
一、单糖的分子结构	3
二、单糖的理化性质	7
三、重要的单糖	13
第三节 重要的寡糖	14
一、双糖	14
二、三糖	16
第四节 重要的植物多糖——淀粉	16
一、分布和结构	16
二、淀粉的糊化和凝沉	18
三、淀粉的重要化学反应	20
第二章 蛋白质	23
第一节 概述	23
一、蛋白质的概念	23
二、蛋白质的化学组成	23
三、蛋白质的分类	24
四、蛋白质的分布和生物学意义	26
第二节 氨基酸	27
一、蛋白质的水解	27
二、氨基酸的结构和分类	28
三、氨基酸的理化性质	31
四、氨基酸的分离制备和分析鉴定	36
第三章 维生素与辅酶	39
第一节 概述	39

第二节 水溶性维生素及有关辅酶	39
一、维生素 B ₁ 和焦磷酸硫胺素 (TPP)	39
二、维生素 B ₂ 和 FAD、FMN	40
三、维生素 B ₅ 和辅酶 I、辅酶 II	42
四、维生素 B ₆ 和磷酸吡哆醛、磷酸吡哆胺	43
五、维生素 B ₃ 和 4'- O -PaSH 及 CoASH	44
六、生物素与羧化酶辅酶	45
七、叶酸与辅酶 F(CoF)	46
八、维生素 B ₁₂ 及维生素 B ₁₂ 辅酶	48
九、硫辛酸	49
十、维生素 C	50

第三节 脂溶性维生素	50
一、维生素 A	51
二、维生素 D	52
三、维生素 K	53
四、维生素 E	54

第四章 酶	57
-------------	----

第一节 概述	57
一、酶的概念	57
二、酶的历史发展	57
三、酶学的重要性	58

第二节 酶催化作用的特点	58
--------------------	----

一、酶与非生物催化剂的共性	58
二、酶作为生物催化剂的特点	59

第三节 酶分子的组成与结构	60
---------------------	----

一、单成分酶和双成分酶	60
二、酶分子的空间结构及非活性中心	61
三、酶原和酶原激活	62
四、寡聚酶、同工酶和变构酶	63
五、多酶复合体	64

第四节 酶促反应动力学	64
-------------------	----

一、底物浓度对酶促反应速度的影响	65
二、酶浓度对反应速度的影响	69
三、pH 对酶促反应速度的影响	69
四、温度对酶促反应速度的影响	70
五、抑制剂对酶促反应速度的影响	71
六、激活剂	72

第五章 代谢总论	74
----------------	----

第一节 新陈代谢的有关概念	74
---------------------	----

一、新陈代谢	74
二、物质代谢和能量代谢	74
三、分解代谢和合成代谢	74
四、代谢途径	75
五、生物的营养类型	75
第二节 代谢的发生过程	76
一、分解代谢的一般过程	76
二、合成代谢的一般过程	77
第三节 中间代谢的实验研究方法	78
一、体内实验和体外实验	78
二、代谢途径的探讨方法	79
第四节 微生物的代谢特点及其与发酵生产的关系	82
一、生物新陈代谢的共性	82
二、微生物的代谢特点	82
第六章 生物氧化	84
第一节 概述	84
一、生物氧化的涵义	84
二、生物氧化的化学本质和特点	84
三、有氧氧化和无氧氧化	85
第二节 三羧酸循环 (TCA 循环)	85
一、TCA 循环的反应历程	86
二、TCA 循环的生理意义	89
三、TCA 循环的调节控制	91
第七章 糖代谢	92
第一节 多糖的酶促降解	92
一、淀粉水解酶类	92
二、纤维素的生物降解及纤维素酶	96
三、果胶质降解酶类	97
第二节 葡萄糖的酵解 (EMP 途径)	98
一、酵解与发酵的涵义	98
二、酵解途径的反应历程	99
三、酵解的生理意义	103
四、无氧条件下丙酮酸的去路	104
第三节 葡萄糖的有氧分解代谢	108
一、有氧氧化途径 (EMP-TCA 途径)	108
二、丙酮酸氧化脱羧	108
三、葡萄糖有氧氧化分解的生理意义	110
四、回补途径	111

五、发酵生产柠檬酸的生化机理	113
第四节 单磷酸己糖支路 (HMP 途径)	115
一、HMP 途径的生化过程	115
二、HMP 途径的生理意义	117
第五节 磷酸解酮酶 (PK) 途径	117
一、磷酸解酮酶途径的生化过程	117
二、异型乳酸发酵	119
第六节 脱氧酮糖酸途径 (ED 途径)	119
一、ED 途径的生化过程	120
二、细菌酒精发酵	121
第七节 葡萄糖分解代谢途径的相互联系	122
一、各种途径在不同生物中的分布	122
二、各代谢途径间的相互联系	124
第八章 微生物的代谢调节	125
第一节 概述	125
一、细胞内各种代谢之间的联系及代谢调节的涵义	125
二、细胞调节体系的概况	126
三、研究细胞调节的意义	127
第二节 细胞结构对代谢途径的分隔控制	128
第三节 酶活性调节机理	129
一、调节酶	129
二、调节酶的种类和酶活调节机理	129
三、变构酶及酶活变构调节机理	130
四、共价修饰酶及酶活共价修饰调节机理	136
五、解聚、聚合作用调节机理	137
第四节 代谢控制与发酵工业生产	138
一、代谢调控发酵	138
二、以代谢调控理论指导微生物的定向育种	139
三、改善细胞膜的通透性	142

第二部分

第九章 啤酒原料与生物化学	143
第一节 酿造用水的质量要求	143
一、水的硬度及分类	143
二、水中离子对啤酒酿造的影响	144
三、对酿造用水的基本要求	145

四、不同啤酒品种对水的残碱度 RA 值的要求	145
五、其他要求	148
第二节 麦芽的生物化学指标	148
一、大麦发芽的物质变化	148
二、麦芽的生物化学指标	156
三、麦芽质量与啤酒质量的关系	158
第三节 酒花与生物化学	161
一、酒花花朵的结构	161
二、酒花的组成和性质	161
第四节 酵母的新陈代谢	163
一、碳水化合物的代谢	164
二、蛋白质的代谢	164
三、矿物质的新陈代谢和生长因素	165
四、酵母的能量代谢	165
第十章 麦汁制备过程与生物化学	167
第一节 粉碎	167
第二节 糖化过程中的物质变化	167
一、淀粉的分解	168
二、蛋白质的分解	172
三、 β -葡聚糖的分解	174
四、磷酸盐的分解	175
五、多酚物质的分解	175
六、脂类的分解	175
七、糖化时锌的游离	176
第三节 麦汁煮沸过程中生物化学性质的变化	177
一、酒花苦味物质的溶解和转化	177
二、可凝固性蛋白质——多酚复合物的形成和分离	180
三、酶的彻底破坏	181
四、麦汁酸度的增加	181
五、美拉德产物的形成	181
六、还原物质的形成	182
七、麦汁煮沸期间硫化物的变化	182
第十一章 啤酒发酵过程与生物化学	184
第一节 发酵机理	184
第二节 发酵过程中物质的转化	185
一、糖类的代谢	185
二、氮类物质的代谢	187
第三节 其他代谢产物	189

一、双乙酰(连二酮)	189
二、高级醇	193
三、酯	194
四、硫化物	196
五、有机酸	197
六、醛类	198
七、啤酒中具有指示意义的风味物质	199

第十二章 啤酒稳定性 201

第一节 啤酒的生物稳定性 201

一、影响啤酒生物稳定性的因素	201
二、影响啤酒生物稳定性的有害菌	202
三、保证啤酒生物稳定性的方法	202

第二节 啤酒的胶体稳定性 203

一、胶体混浊的特点	203
二、改善啤酒胶体稳定性的主要方法	203

第三节 啤酒的口味稳定性 209

一、老化反应的机理	209
二、啤酒口味稳定性的测定方法	210

参考文献 212

第一部分

第一章 糖类化合物

发酵工程与生化的关系非常密切，尤其对于啤酒工业更是如此。不学习生化就不懂发酵，不研究生化就不能推动发酵技术进步。

糖类化合物是自然界中最丰富的有机物。目前，发酵工业多以糖类为主要原料。本章的重点即是从发酵工程角度讨论某些重要多糖。

第一节 概述

一、糖类化合物的概念

糖类是生物界最重要的有机化合物之一，也是与发酵工业关系最为密切的一类化合物，它广泛分布于动物、植物、微生物中。糖类含量在植物体中最为丰富，一般占植物体干重的80%左右。在微生物中，占菌体干重的10%~30%。在人和动物体中含量较少，占人和动物体干重的2%以下，但也有个别组织含糖丰富，例如，肝脏贮存糖原占到组织湿重的5%，人奶中乳糖达5%~7%。核糖和脱氧核糖则存在于一切生物的活细胞中。

糖类化合物主要是由碳、氢、氧三种元素构成的。因为早期研究发现，糖分子中氢与氧的比例是2:1，正好与水分子的组成相同，故糖类有“碳水化合物”之称。分子通式表示为： $C_n(H_2O)_n$ 。随着研究的深入和人们知识领域的扩展，发现将糖类化合物称为碳水化合物并不恰当，只是历史沿用已久，现在仍常常这样称呼。我国曾用“醣”代表碳水化合物，1952年根据许多醣都有甜味这一特性，又把“醣”改为“糖”。

糖类化合物包括单糖、单糖的聚合物及衍生物。单糖分子都是带有多个羟基的醛类或酮类，因此，糖类化合物的化学概念为：单糖是多羟醛或多羟酮及它们的环状半缩醛或衍生物。多糖则是由单糖缩合的多聚物。

糖类化合物的生物学作用主要有：①作为生物能源；②作为其他物质如蛋白质、核酸、脂类等生物合成的碳源；③作为生物体的结构组织，如纤维素是植物茎秆等支撑组织的结构成分，甲壳质是虾、蟹等动物硬壳组织的结构成分；④糖蛋白、糖脂等具有细胞识别、免疫活性等多种生理活性功能。

二、糖的种类

根据分子能否水解，以及水解产物组成情况，可将糖类化合物分为：单糖、寡

糖、多糖和复合糖四种类型。

单糖是不能再水解成更小分子的多羟基醛或多羟基酮。含醛基者常称之为醛糖，含酮基者为酮糖。结构通式都是 $C_n(H_2O)_n$ 。根据分子中碳原子数目可将单糖分为丙糖、丁糖、戊糖，或者三碳糖、四碳糖。单糖中以戊糖和己糖最为重要。常见的重要单糖在第二节中介绍。

寡糖是由 2~6 个相同或不同的单糖分子缩合而成的低聚糖分子，水解时得到相应数目和种类的单糖分子。

多糖是由很多个单糖分子脱水缩合而成的生物大分子，是自然界中糖类化合物存在的主要形式，根据分子组成特点，可将多糖分为均质多糖和非均质多糖。均质多糖又叫同型多糖，是由同一种单糖分子通过相同或不同的糖苷键连接而成的多聚物。例如淀粉、纤维素、右旋糖酐，以及动物体中的糖原等都是由葡萄糖聚合成的均质多糖。非均质多糖又叫异型多糖或杂多糖，是由不止一种单糖或单糖衍生物及某些非糖物质参加组成的生物大分子。例如果胶、透明质酸、黄原胶等。它们的完全水解产物都有两种以上的单糖或单糖衍生物，以及某些非糖小分子化合物。一些多糖的组成见表 1-1 所示。

表 1-1 一些多糖的组成

类别 来源	均 质 多 糖		杂 多 糖	
	名 称	组 成	名 称	组 成
植物多糖	阿拉伯聚糖	L-阿拉伯糖	琼脂糖	β -D-半乳糖、 β -3,6-脱水-L-半乳糖
	木聚糖	D-木糖	果胶	D-半乳糖醛酸及其甲酯、L-鼠李糖、葡萄糖醛酸
	淀粉	α -D-葡萄糖		
	纤维素	β -D-葡萄糖	阿拉伯胶	半乳糖、L-阿拉伯胶糖、L-鼠李糖、葡萄糖醛酸
	菊糖	β -D-果糖		
动物多糖	糖原	α -D-葡萄糖	黏多糖	己糖胺、糖醛酸
			脂多糖	多种己糖、辛酸衍生物、糖脂等
微生物多糖	葡聚糖	α -D-葡萄糖	肽聚糖	肽、N-乙酰氨基葡萄糖、N-乙酰氨基半乳糖
	环糊精	α -D-葡萄糖	菌壁酸	β -D-葡萄糖、N-乙酰氨基葡萄糖
			透明质酸	β -D-葡萄糖、N-乙酰氨基葡萄糖
			黄原胶	D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、丙酮等

复合糖是糖和非糖物质共价结合成的复合物，例如，糖与脂类结合成糖脂或脂多糖，糖与蛋白质结合成糖蛋白或蛋白聚糖。糖蛋白是以蛋白质分子为主体，共价结合许多短链（2~10 个糖残基）杂多糖所成的复合物。它的分子性质更接近蛋白质。蛋白聚糖则是以一种长而不分支的黏多糖为主体，在一定部位上共价结合若干肽链所形成的复合物，其糖含量超过 95%，总体性质更接近黏多糖。与此类同，糖脂的组成和总体性质以脂为主体，脂多糖则以多糖为主体。

多糖分子都很大,有些多糖结构稳定,不溶于水,如纤维素、甲壳质等。有些多糖能溶于水,成为胶体溶液,如褐藻胶、果胶、黄原胶等。多糖的胶体溶液具有很强的胶凝性质、黏结性和特殊的流变性,可作为黏结剂、增稠剂、赋形剂、分散剂、悬浊液稳定剂等,在食品、纺织、印染、制药、搪瓷、陶瓷、造纸、塑料、铸造、石油钻探等领域有广泛的用途。因此,从生物材料制备多糖产品,早已形成产业。像淀粉、改性纤维素、槐豆胶、加拿大树胶、各种海藻胶及它们的化学改性衍生物等,都是历史已久的植物多糖产品。

近 20 多年来,微生物多糖的发酵生产应运而生,某些应用领域已经形成取代植物多糖的趋势。研究开发微生物多糖资源和发酵生产技术,已经成为发酵工程和微生物工作者的重要课题。

第二节 单糖的结构和性质

有机化学中有比较系统地糖化学,这里仅对单糖的结构和性质进行讨论。

一、单糖的分子结构

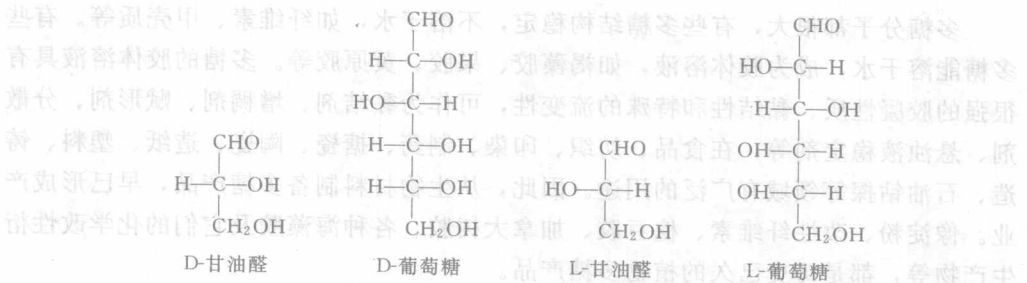
在单糖的名称前面常常冠有符号 D-或 L-, α -或 β -,“+”或“-”以及“吡喃”或“呋喃”等字样,例如 α -D(+)-吡喃葡萄糖, β -D(-)-呋喃果糖等。这些符号和字样除“+”或“-”是代表旋光性之外,其余的都代表单糖分子特定的结构。D-或 L-代表构型, α -或 β -代表异头物,“呋喃”或“吡喃”则代表环状半缩醛的成环方式。熟悉这些符号的含义并掌握它们的表现方法,单糖分子的结构就会一目了然。现以葡萄糖为例加以讨论。

葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$,其结构式的表示方法有开链结构式、环状半缩醛结构的投影式、哈沃斯透视式及构象式。

1. 葡萄糖分子的开链结构及构型

手性分子中,因有不对称碳原子,可形成互为镜像关系的两种异构体,分别用 D-型或 L-型表示,此为手性分子的两种构型。换言之,构型是手性分子由于不对称碳原子上各原子或原子团的空间排布关系所形成的立体化学结构形式。当手性分子从一种构型变为另一种构型时,需要通过共价键的断裂和再生成。

构型的划分常以甘油醛分子作为基准,单糖分子也不例外,在其开链结构式投影图中,将氧化程度高的基团(醛基或酮基)写在上方,其余碳原子依次写在下方,最下面是伯醇基($-CH_2OH$),在与伯醇基相连的一个不对称碳原子上,羟基的排列方位决定单糖分子的构型。例如,葡萄糖分子的构型决定于第 5 个碳原子上羟基(C_5-OH)的方位。羟基在右边者为 D-型,在左边者为 L-型。



自然界中的葡萄糖都是 D-型结构。

在 D-(或 L-) 甘油醛分子基础上，每增加一个不对称碳原子，都要产生两种立体结构不同的醛糖。因此，丁醛糖有 $2 \times 2 = 4$ 种；戊醛糖有 $2^3 = 8$ 种；己醛糖应有 $2^4 = 16$ 种，其中 D-型 8 种，L-型 8 种，D-葡萄糖与 L-葡萄糖仅为其中的一对镜像异构体，其余异构体是另外一些构型的己醛糖，计有 D-型及 L-型的塔罗糖、半乳糖、艾杜糖、古洛糖、甘露糖、阿卓糖及阿洛糖。

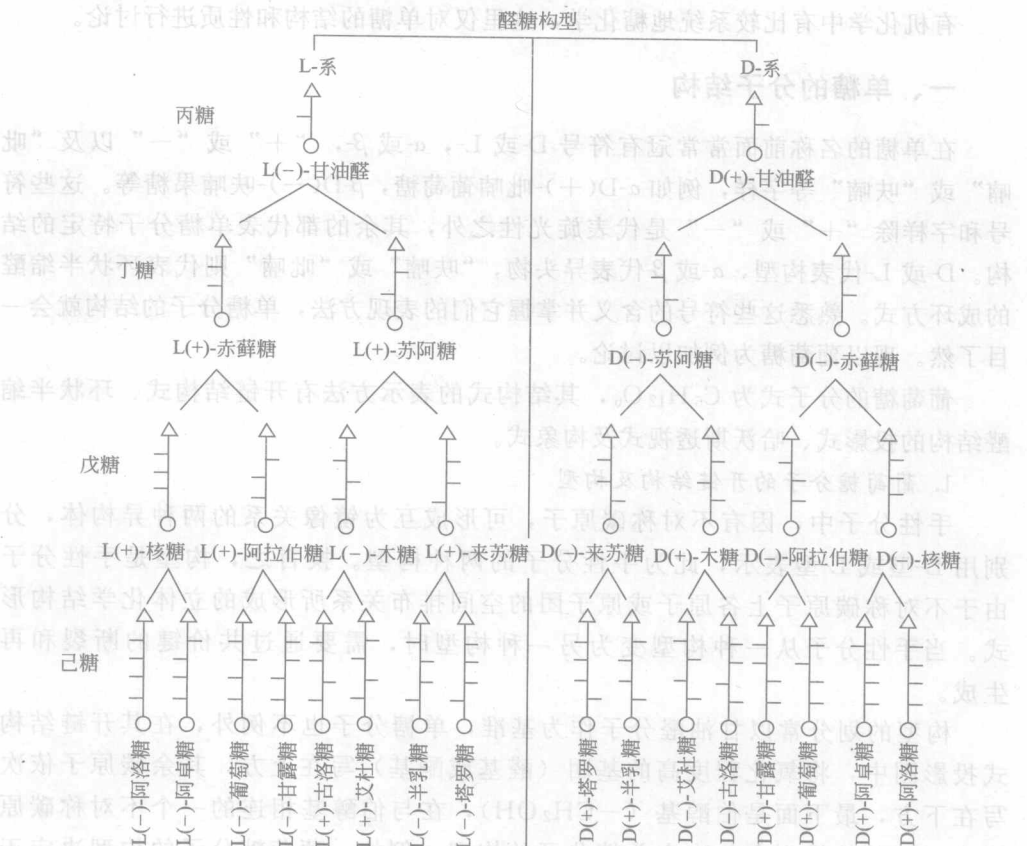


图 1-1 醛糖的构型谱系

简化的开链分子结构式中“△”代表醛基，“├”表示碳链及不对称碳原子上一OH 的方位，“○”表示伯醇基（—CH₂OH）

己酮糖分子有 3 个不对称碳原子，故有 8 种异构体，分别成 4 对镜像异构体。由丙糖到己糖的构型谱系见图 1-1、图 1-2 所示。

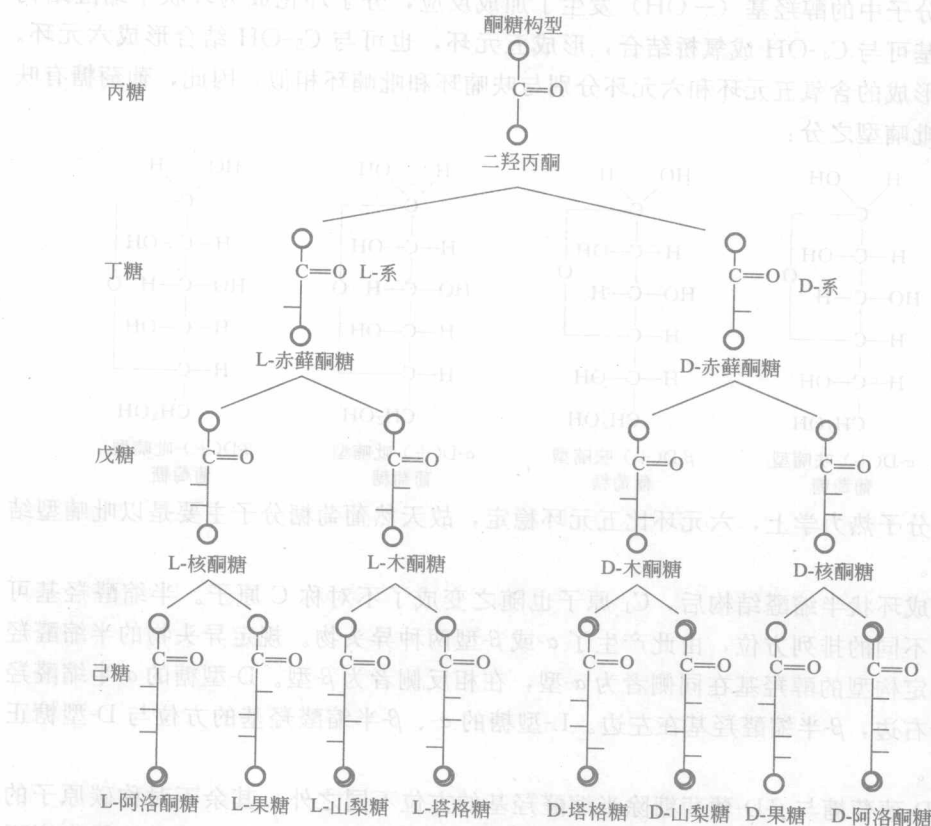


图 1-2 酮糖构型谱系

图中“—”及“○”的含义同图 1-1

含不对称碳原子的化合物有一个重要的物理性质，即能够使透过其水溶液的平面偏振光的振动平面发生偏转，即所谓旋光性。一种化合物的 D-型与 L-型异构体的旋光方向不同，因此又称其为旋光异构体。能使偏振光平面发生顺时针方向偏转者，称为右旋，用“+”号表示；发生逆时针方向偏转者，称为左旋，用“-”号表示。旋光性与 D-或 L-构型没有必然联系，例如 D-葡萄糖是右旋糖（+），D-果糖则为左旋糖（-）。但是，同一种化合物的 D-型和 L-型异构体旋光方向相反，比旋光度（见单糖的性质）相同。当其 D-型和 L-型等量混合时，旋光互相抵消，这种现象称为外消旋。外消旋产品用 DL-表示。

2. 葡萄糖分子的环状结构和 α -或 β -型异头物

研究发现，葡萄糖的一些理化性质与其开链分子结构不符，它不具有醛类的某些典型反应性能。例如，不能使被 H_2SO_3 漂白了的品红呈现红色；不能与 NaHSO_3