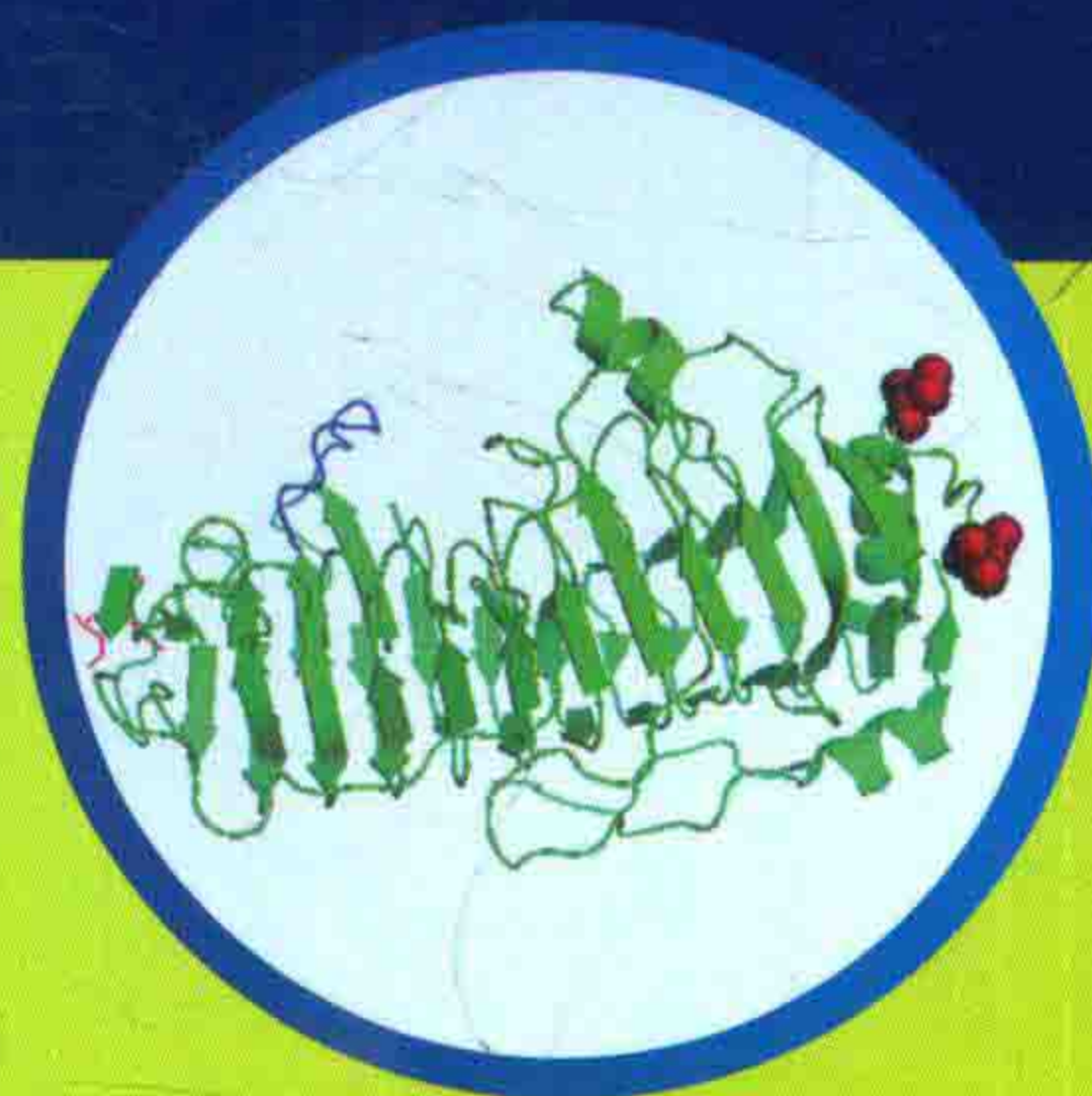
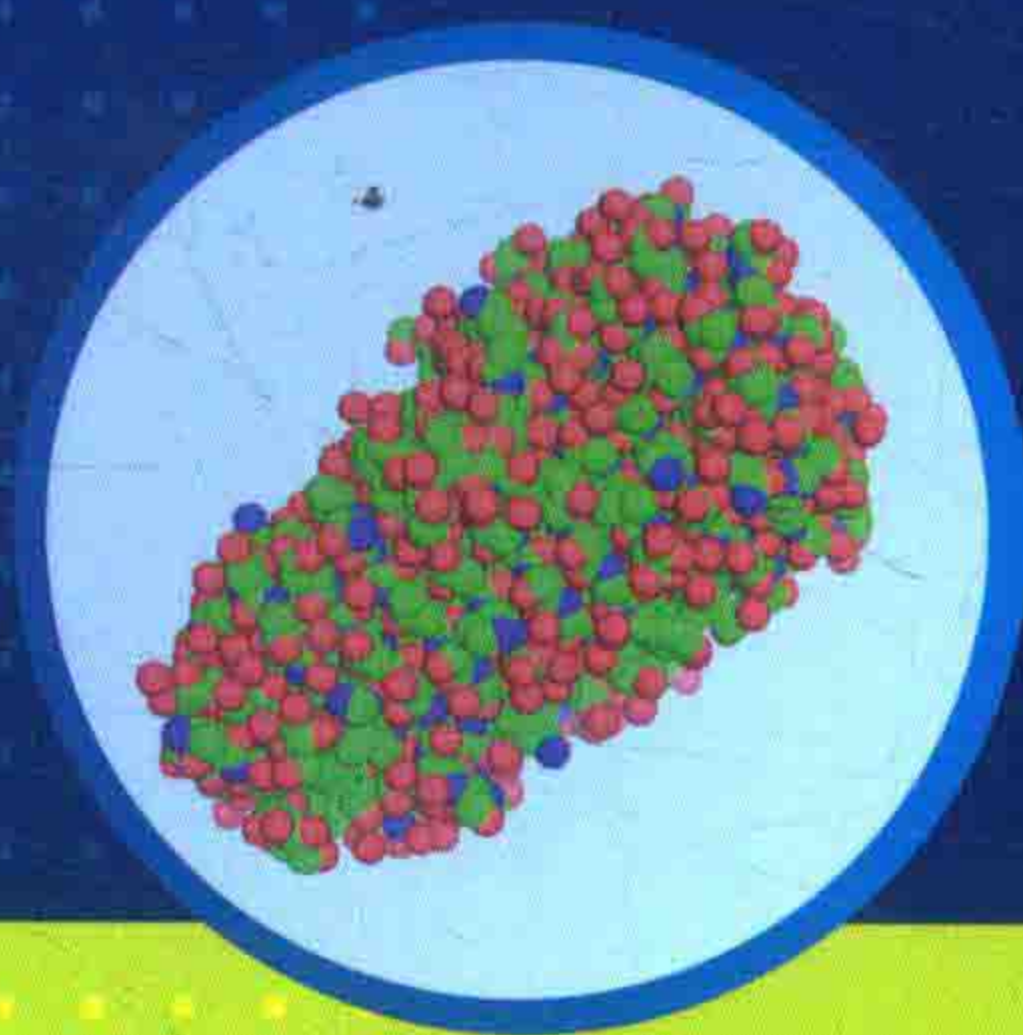
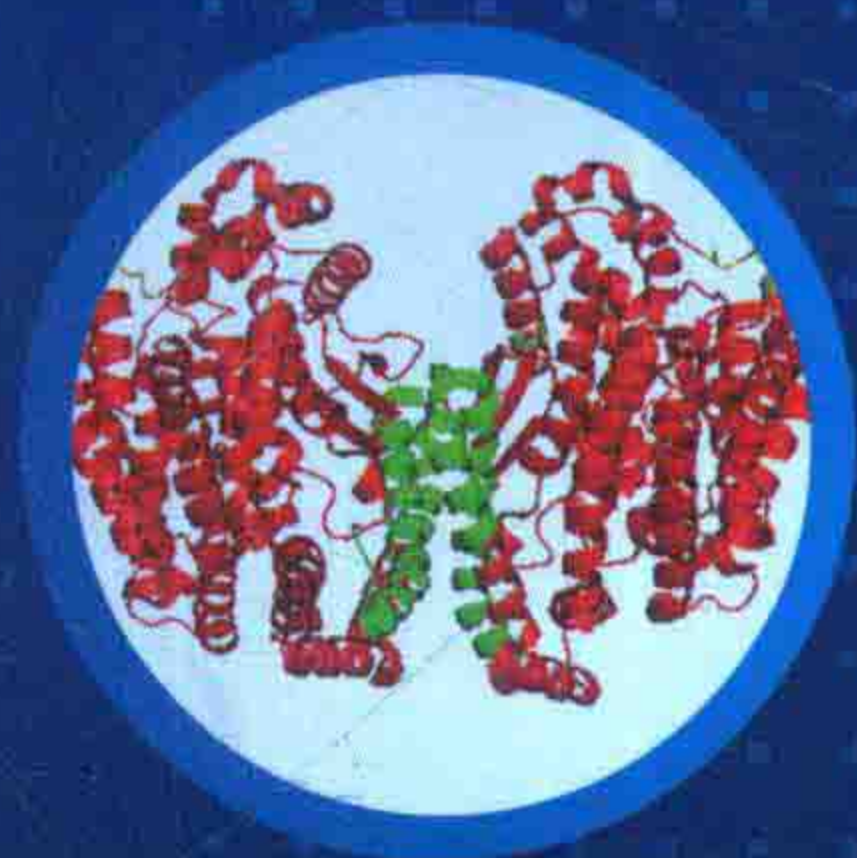


NIANGJIUMEI YU MEIZHIJI

酿酒酶 与酶制剂

薛栋升 著



化学工业出版社

酿酒酶 与酶制剂

薛栋升 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共八章，系统论述了酿酒酶与酿酒技艺发展的辩证关系；酿酒酶的种类和酿酒酶的催化机制及其在酿酒中的功能；新型酿酒工艺适配的新型酶和酶制剂；新型淀粉酶及其酶制剂的高效制备；新型耐受酒精的蛋白酶及低温丝氨酸肽酶的催化特性；新型果香味酯化酶及低温酯化酶生成酒体酯类物质的催化性质；高活性新型纤维素酶及耐受酒精或高盐的纤维素酶酶学特性和酶制剂制备；脲酶制剂、葡萄糖氧化酶制剂、淀粉酶制剂、纤维素酶制剂、蛋白酶制剂、柚苷酶制剂、果胶酶制剂、葡糖苷酶制剂等在酒类酿造中的应用。

本书可供高校和科研院所等酿酒或酶制剂领域的科研人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

酿酒酶与酶制剂/薛栋升著. —北京：化学工业出版社，2017.12

ISBN 978-7-122-31271-6

I. ①酿… II. ①薛… III. ①酶制剂-应用-酿酒-研究 IV. ①TS261.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 316006 号

责任编辑：魏巍 洪强 甘九林
责任校对：王素芹

文字编辑：周 侗
装帧设计：关 飞

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 装：中煤（北京）印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 314 千字 2018 年 9 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：68.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着经济的发展，消费者的结构群体发生变化，消费理念也发生变化。酒类保健功能的提升，口感风味时尚化和个性化，新品种的开发等都需要白酒创新性开发来应对这种变化。已有酿酒的创新性开发主要从“料”“曲”“艺”“器”四个方面着手，此四个方面的创新虽有所进展，但相对于市场对白酒的创新要求仍然不足。进一步加大酿酒的创新力度，可助推酿酒产业进一步发展，已达成共识。

白酒酿造的生化过程是一个多种酶共同催化的过程，酒体的风味和品质主要取决于酿造过程中酶的种类、酶的性质、酶催化的效率等。改变酿造过程中酶的种类、调控酶的催化效率是白酒创新性开发的重要途径。新品种酶在酿酒中的应用更是白酒创新的一个重要思路。

本书共8章。绪论主要从历史发展角度论述酶的应用对酒品质提升的重要作用。第一章论述酿酒所用酶的种类、分子结构和催化机制，以及酶催化对酒体品质和风味形成的作用。第二章论述酿酒工艺发展的趋势，酿酒工艺创新对酶性质的新需求。第三~第六章主要论述新型酿酒酶生产菌株的筛选和构建，新型酿酒酶的分子改造或高效表达。第七章主要论述酶在酿酒中创新性的应用实例。

著者集自己多年的酶学研究成果，撰成此书。期望通过此书的出版，能使著者“新酶酿新酒”的思路得到更多酿酒研究者的关注，从而促进白酒行业的创新。“新酶酿新酒，好酶酿好酒”，以好酒“飧吾国民，惠吾国民”是著者志之所愿。

薛栋升

于湖北工业大学

2017年10月

目 录

绪 论	1
第一节 酒之溯源	1
第二节 现代酒技之雏形	2
第三节 酒之现状	3
第四节 酒之未来	4
第五节 酶与酒质和酒率的辩证关系	5
第六节 未来之酒需求的酿酒酶	5
第一章 酿酒酶的种类和催化机制	7
第一节 源于酿酒酵母的酶	7
第二节 酶的概念	8
第三节 酿酒中酶的功能	9
第四节 酿酒原料的酶催化转化	9
第五节 酿酒酶的种类和作用	12
第二章 酿酒新工艺适配的酶	47
第一节 酿酒工艺的传承与创新	47
第二节 酿酒工艺创新对新型酶的需求	60
第三章 新型酿酒淀粉酶	76
第一节 低温淀粉酶	76
第二节 淀粉酶基因工程菌株构建	80

第三节	液化和糖化双功能淀粉酶	86
第四节	低温淀粉酶高效表达菌株的构建	90
第四章	新型酿酒蛋白酶	99
第一节	耐酒精酸性蛋白酶	99
第二节	耐低温丝氨酸肽酶	103
第五章	新型酿酒酯化酶	109
第一节	果酒风味酯酯化酶	109
第二节	香蕉风味酯酯化酶	114
第三节	固定化的果酒风味酯酯化酶	122
第四节	海洋近平滑假丝酵母产生的酯化酶	128
第六章	新型酿酒纤维素酶	135
第一节	高外切酶活性的纤维素酶生产菌株构建	135
第二节	耐受乙醇的纤维素内切酶催化特性	140
第三节	高盐环境下降解纤维素的纤维素酶	147
第七章	酶制剂在酿酒中的应用	154
第一节	脲酶在黄酒生产中的应用	154
第二节	葡萄糖氧化酶在干型葡萄酒生产中的应用	158
第三节	新型淀粉酶和纤维素酶在浓香型白酒生产中的应用	163
第四节	低温淀粉酶和酯化酶在清香型白酒生产中的应用	168
第五节	新型淀粉酶和纤维素酶在苦荞酒酿造中的应用	172
第六节	低温蛋白酶和淀粉酶在豆香多肽液态酒生产中的应用	176
第七节	柚苷酶和果胶酶在柚子酒生产中的应用	181
第八节	酒精耐受葡糖苷酶在多萜类葡萄酒生产中的应用	185
参考文献		190

绪 论

追溯酿酒历史，可以发现酿酒的发展史，是一个技艺不断创新的发展史。酿酒的发展史是一个对更优酒质追求的发展史，是一个酒的品种不断拓展的发展史，是一个不断与特定时代的文化背景和科技背景融合的发展史。

查阅大量的历史文献、考古资料和民族学资料都得出这样的结论：我国酒的起源和发展经历了从自然酒到人造酒，从自然发酵到人工蒸馏，从原始低劣的自然酒到种类多样的现代酒的漫长的发展过程。

古法酿酒的创新最初是酿酒技法的创新，通过对酿酒原料和酿酒工艺的改进来获得更优质的酒。现代酿酒的创新主要体现在酿酒设备的创新，以及新品白酒的创新开发。这一阶段，利用复配曲和新工艺生产优质白酒和新品白酒具有最鲜明的创新特色。未来，白酒的创新将主要集中于健康白酒的创新，小品种白酒的创新，智能化生产的创新。未来生产健康白酒、个性化白酒、优质小品种白酒需要开发特种酒曲和新型的酶。

酿造过程中的酶系对酒的风味、酒的格调等有显著影响。新型曲含有的微生物种类及微生物产生的酶系与传统酒曲的微生物种类和酶系有差别，这些差别是利用新型酒曲生产新品优质白酒的基础。

将来开发的特种曲，要实现所生产酒的健康效益和个性化效益都达到最大化，必须含有或在酿造过程中产生新的酶系。新的酶系是实现健康效益和个性化效益的基础。

酿酒的创新，以往局限于原料、工艺、设备等的创新。产生新型酿酒酶系的微生物筛选，生产含有或在酿造过程中产生全新酶系的酒曲是白酒酿造迎合未来消费需求的一个具有挑战性的创新方向。

第一节 酒之溯源

最早的酒是自然酒，就是指自然界中自然而生、自然存在的原始酒。在远古时代，富含糖分的水果、蜂蜜、兽乳等在自然界中发酵微生物的作用下而产生酒。在洪荒时代，果树繁多，果实盈野，野果落地或野猿将吃剩的果肉弃之于洞洼之中，在温度适宜时，果实中的糖分经自然发酵，便酝酿成原始的自然酒。

在中国古代文献典籍中，对野果天然发酵成酒的记载很多，如《新修本草》、《旧唐书》、《癸辛杂识》、《粤西偶记》等均有记载。《粤西偶记》云：“平乐等府山中，猿猴极多，善采百花酿酒。樵子入山得其巢穴，其酒多至数石。饮之香美异常，曰猿酒。”诗人元好问在《蒲桃酒赋》中也记述过葡萄天然成酒的情况：“贞柘中，邻里一民家避寇自山中归，见竹器所储蒲桃在空盎上者，枝蒂已干而汁流盎中，薰然有酒气，饮之良酒也，盖久而腐败，自然

成酒耳。”

自然酒到人工酿酒，经历了一个漫长的历史过程。人类发现并品尝自然酒后，便觉得自然酒滋味独特。在这种无意间发现的启发下，经过无数次的反复尝试，人们才开始有意识地用含糖类的、甜的东西进行人工造酒。我国最早人工酿酒的确切时间应在距今约一万年到八千年之间。当时人类正从旧石器时代向新石器时代的跨越，相对充裕的生活资料，奠定了人工造酒的基本条件。将含有糖分且最易获取的野果、兽乳放置在容器中，经过自然发酵成含有乙醇的果酒、奶酒。最早的人工饮料酒是不添加任何糖化酶，只是将原料简单收贮后，在适当温度下令其天然发酵而产生的。

最早的人工酿酒起源于远古时代的证据虽然缺乏，但周秦以后的众多史籍以及大量的民族学资料却完全可以证实它的存在。奶酒，古称“醴酪”（《周礼·礼运篇》）。据《史记·匈奴列传》称：“其攻战，斩首虏赐一卮酒”，可见酒已经在当时大量制造。《汉书·李广苏建传》也记载匈奴人曾“持牛酒劳汉使，博饮”。《隋书·突厥传》中也有关于突厥人“饮马酪取醉，歌呼相对”的文字。唐代颜师古注解：“以马乳为酒，撞捫乃成也。捫音动。马酪味如酒，而饮之亦可醉，故呼马酒也。”元代刘因有《黑马酒》诗，许有壬有《马酒》诗，对此皆有吟咏。

蒙古、柯尔克孜、哈萨克等民族自古至今都非常喜欢饮用马奶酒。柯尔克孜族民间还流传着一个有趣的关于马奶酒的起源。很早以前，一个小部落经过一天奔波以后，人们又渴又累，从马背上取下肉和马奶食用。在一个牧民打开了装有半袋子马奶的羊皮袋时，一股清馥的酒香扑鼻而来，香气四溢。他赶快把其他人叫来，他们小心而胆怯地尝着。被这香气四溢的马奶所吸引，都忍不住大口大口地喝起来。一些尚未喝够的人打开自己装马奶的皮袋，但他们皮袋中的马奶并没有一点香气。他们以为这个产奶酒的羊皮袋是个“宝袋”，就给它又装满一袋奶，由牧民们轮流抱在怀里。但几天过去了，这个袋中的马奶再未发生那样奇迹般的变化。正当人们大失所望的时候，另一位牧民的马奶袋中产生了同样的香气。这回，聪明的牧民们并未急着喝光马奶酒，而是在一起仔细研究马奶酒形成的原因。他们经过反复琢磨之后发现，只有挂在马镫附近的马奶才能变成马奶酒。在马急行时，骑马人的脚不停地踢打挂在马镫附件的奶袋，奶袋在运动、撞击中产生了马奶酒。为此他们做了个试验，每天用脚踩上一羊皮袋子，踩了几天之后，再打开羊皮袋，清香醉人的马奶酒真的产生了。这样制作马奶酒的方法，很快就传遍了整个柯尔克孜草原。也不知过了多少年，用脚踩的办法才改成为用木棍搅动，而且一直沿用至今。

史籍记载果酒的自然发酵更为翔实。《隋书·赤土国传》记载，赤土国“以甘蔗作酒，杂以紫瓜根，酒色赤黄，味亦香美”。这是用甘蔗和蔗汁自然发酵酿酒的记载。唐代苏敬的《新修本草》说：“作酒醴以曲为，而蒲桃（即葡萄）、蜜独不用曲。”《旧唐书》载：“俗以椰树花为酒，其树生花，长三尺余，大如人膊，割之取汁以成酒，味甘，饮之亦醉。”南宋周密在《癸辛杂识》中曾记载：“山梨者，味极佳，意颇惜之。漫用大瓮储数百枚，以缶盖而泥其口，意欲久藏，旋取食之。久则忘之。及半岁后，因至园中，忽闻酒气熏人，疑守舍者酿熟，因索之，则无有也。因启观所藏梨，则化而为水，漓冷可爱，湛然甘美，真佳酿也，饮之辄醉。”以上的酿酒虽有人为因素，但其仍处于质朴的天然酿造阶段。

第二节 现代酒技之雏形

现代酒一般意义上所指的是谷物（粮食）酿造的酒。此种发酵酒的酿造工艺与自然酒的

不同之处是在酿酒原料中添加了糖化发酵剂，即曲蘖。现代酿酒工艺经历了天然曲蘖酿酒和人工曲蘖酿酒两个阶段。谷物酿酒与野果自然成酒不一样。谷物的淀粉在糖化以前不能直接用于酿造，因而用谷物酿酒比用含糖野果酿酒的工艺复杂很多，必须有糖化酶才能把谷物转化为可发酵的糖类。根据考古资料，距今近 6000 年前的新石器时代，我国开始用谷物酿酒。

最开始具有糖化功能的酒曲是天然曲蘖。江统（晋朝）的《酒诰》记载：“有饭不尽，委余空桑，郁积成味，久蓄气芳。本出于此，不由奇方。”人们对自然糖化和发酵现象长期的观察和揣摩，逐渐掌握了人工制造曲蘖的方法。《魏书·勿吉传》记载的“失韦”人能够“嚼米酝酒，饮能至醉”。《稗海纪游》描述了中国台湾省的高山族，“其酿酒法，聚男女老幼共嚼米，纳筒中，数日成酒，饮时入清泉和之。”《台湾纪略》载：高山族“人好饮，取米置口中嚼烂，藏于竹筒，不数日而酒熟，客至出以相敬，必先尝而后进。”

曲和粮食混合在一起，发酵的酒精度低。后来曲开始单独制造，实现了曲与发酵粮食的分离。曲单独制备，有利于优化曲的微生物组成，有利于提升酒质，这是酿酒工艺的一个显著进步。

我国唐宋以前的酒都属于黄酒的范畴。“蒸馏酒”，现多称“白酒”或“烧酒”，标志着我国酿酒技术的一大飞跃，是酿酒史上的一个里程碑。通过蒸馏改变了酒体色泽，使酒体清冽透亮；通过蒸馏，提高了酒度，赋予酒体更饱满浓烈的口感。

曲与蘖分离，蒸馏技术的创新，使酒的酿造技艺逐渐具备了工业化生产的雏形，以后的酿酒工艺都是在这两种工艺基础上的改进。从自然酒，到最初的人工酒，到蒸馏酒，逐渐形成了现代酿酒的工艺雏形。

第三节 酒之现状

根据 2015 年数据，国内酒企达到 18000 多家，有生产执照的大约 7000 多家，前 100 家酒企的生产规模占整个酒行业的约 90%。地方性小酒种不断涌现，新风格或品味的酒异军突起已经成为一种常态。

酿酒行业的机械化不断推进。在国家推进机械化和智能化生产政策的导向下，在人力成本大幅度增加的市场环境下，一些规模较大的酒企都在积极推广机械化生产。例如，劲牌枫林酒厂实现了小曲白酒的全程机械化生产，湖北白云边实现了压砖、粉曲、拌曲等工段的机械化生产，六尺巷酒业实现了浓香型粉曲、蒸煮、摊凉、拌曲、蒸馏等工段的机械化。白酒机械化市场的需求也刺激了白酒机械化生产设备的研发。一些研究白酒机械化、智能化生产的研发企业相继出现。例如武汉奋进机器人有限公司开发的全自动上甑机器人在劲牌等酒企得到大规模应用，在工业化生产规模下能提高酒质和酒率。

原料供应寻求本土化。在生产原料方面，一些酒企从海外购买高粱，一些酒企慢慢在国内打造自己的原料供应基地。由于中国传统的非机械化小面积耕种和耕地所有权过于分散的限制，原料本土化的阻力较大。农村土地流转政策的出台，为酿酒原料本土化提供了一定的便利条件。

中国大型酒企生产所用的酒曲一般有三种方式：全部自己生产，部分购买和部分自己生产，全部购买。中国有几家大型的酒曲生产企业，如山东的徐坊大曲有限公司等。酒曲对酒质和酒率具有重要的意义。总体看来，中国酒曲的生产，总体工艺水平相对较低，酒曲的创新步伐相对较慢，许多制曲厂的机械化程度较低。

中国白酒产品的生产除了传统的十二大香型外，市场上的地方性酒种，或者新型风味的酒种在局部地域逐渐占据了一定市场份额。随着保健意识的增强，保健性能好、口感好的酒的市场份额逐步扩大。例如，劲牌的苦荞酒，市场份额近几年一枝独秀，一路飙升。无论是大型企业，还是小型企业，积极开发新品白酒，适应白酒消费多样性的需求，是白酒产业持续发展的关键所在。

中国白酒的生产最终要满足白酒消费者的需求，消费者的需求随着经济和文化的发展而不断变化，中国白酒生产企业必须迎合这种变化，才能在未来白酒生产的竞争中占据主动。

第四节 酒之未来

酒的未来是指未来市场对酒的品质和种类的需求，以及酒企对白酒未来需求的导向或迎合所采用的生产策略。未来市场对白酒品质的需求是多种因素综合作用的结果。这些因素包括：社会文化、科技、经济发展水平等。尽管市场具有一定不确定因素，但是总的趋势是在一定程度可以预见的。

酒的未来是健康之酒的未来。随着经济发展，健康逐渐成为人们关注的热点和重点。越来越多的人把健康放在生活的首位。从最初的“用口和胃吃饭”到“用心和脑吃饭”。在食品、医疗、国家文化等舆论正确引导下，健康观念日益深入人心，健康成为食品各个领域产品评价的重要指标。同样，酒的健康功能被日益重视，保健效果好、保健价值高、口感好的白酒会逐渐受到市场青睐。

白酒品种的推陈出新。未来传统的精品白酒还具有一席之地。由于白酒消费行为受地域、风俗、文化思潮、时尚理念等影响，将来风格独特、口感别致、时尚前卫的新品白酒会脱颖而出，崭露头角。特别是青年一代消费者逐渐成为市场消费的主力，其消费观念更加前卫、更独特。这种消费心理不能用传统的消费理论去解释和预测。例如，江小白品牌的白酒，迎合了部分消费者的心理，依靠一个好的名字和酒体的精准定位就获得巨大市场份额。

白酒品种必定会突破传统经典香型的束缚，白酒品种也必定会突破传统的白酒品质评定的束缚。将来的白酒产业必将是新型白酒品种不断出现、产品更新频率更高的时代。市场导向作用更大，传统的概念和理念对酒创新的束缚越来越小。消费量必将成为酒体好坏评定的一个重要内容，传统的品评理念逐渐被现代的品评理念所取代。

个性化白酒生产是未来白酒发展的一个大趋势。未来的白酒市场消费，是一个崇尚个性化消费的时代。随着科技的发展，市场已经有一定能力为消费者提供个性化的产品。例如，3D打印技术的出现，已经能够根据每个消费者脚的扫描信息，制造出最适合消费者的鞋子。根据消费者个体的需求而生产的产品，能最大限度满足消费者个体。同样，不同消费者在消费时，对白酒的酒精度、酸度、颜色、风味、格调等有不同的个性化需求，能满足个性化需求的酒企未来发展空间巨大。

未来的酒是一个科学的复合体。现在的酒，更多的是一种酒精饮料。未来的酒的发展方向是健康化、时尚化、个性化、艺术化。所以未来的酒必定是保健品、时尚品、艺术品、个性化产品、创新产品五品的集合体或复合体。未来的酒是多种市场需求的复合体。未来酒的竞争力还有性价比，但是消费者对酒的价值的评价已经不仅局限于“好喝”“喝了舒服”，对酒品质具有更多的维度，这个维度随着市场的变化而变化。对酒品质评判的维度越多，实际上对酒的创新提出了更高的要求。所以，未来的酒，是多维度市场需求的创新集合体或复合体。

第五节 酶与酒质和酒率的辩证关系

酒质和酒率是企业最重视的效益指标。酒质和酒率的影响因素是：酿酒原料、酿酒设备、酿酒工艺。酿酒原料包括酿酒用的谷物、果实等物料，酒曲和水也是原料的重要组成部分。酿酒设备为从原料储存到成品储存整个环节所用的工具或器具。酿酒工艺为从原料处理到成品储存的所有工段的操作条件。酿造酒的过程也可以这样理解：好的酿酒工艺是酿酒原料、酿酒设备、酿酒工艺等三者相互适应，使酿造过程中的酶催化反应整体耦合，整体耦合的结果是生产出性价比高的酒。

酒曲对酒质和酒率有重要影响。一般认为是酒曲中微生物的种类和含量差异导致了酒的风味和产量不同。实际上，导致酒的风味和产量不同的是酿酒酶。酿酒过程中酶的种类、酶的性质和量、酶催化相互之间的关联关系等在很大程度上决定了酒质和酒率。原因很简单，原料是在酶催化作用之下，辅以物理变化和少量的化学变化而形成酒。酶的催化在原料转变成酒的过程中发挥了最为重要的作用。

在原料相同的条件下，表面看是工艺条件决定了酒质和酒率，实际上仍然是整体酶催化决定了酒质和酒率。工艺条件决定了酿酒微生物的生长状况和理化反应的状况。实际上，微生物的生长，仍然取决于细胞内部的酶和细胞外部的酶。酿造过程中的化学反应，不管是胞内还是胞外的化学反应，大部分是微生物酶所催化的反应。当然，确实有一些物理变化和化学反应不是酶催化的，但是物理变化和化学反应的前体或产物是酶催化的产物或底物。所以，工艺条件与酿造过程中的多种酶的系列反应相互适应，匹配度高，酒质和酒率就相对高。在一定程度上可以这样说：酶决定了最优的酿酒工艺，而不是酿酒工艺决定酿造过程中酶的催化作用。

酶对酒质和酒率的影响是非线性的。由于酶的产生、酶的催化效率、酶相互之间催化的关联关系受多种因素的影响，这种影响在复杂的酿酒微生物体系下很难与某个因素建立线性的对应关系。非线性的对应关系决定了相同的酒曲可以与多个酿造工艺匹配，从而生产出不同品种的优质白酒。

酿造过程中酶对酒质和酒率有重要影响，但不是唯一决定性因素。除了酿造环节之外，比如蒸馏、储存、勾调等对酒产品的酒质和酒率也有重要影响。酿酒是一个复杂的过程，前后工艺的衔接也影响酒质和酒率。

酶对酒质和酒率的影响是可控的。酶催化本身是可以调控的。通过控制影响酶催化的工艺条件，例如温度、pH等都可以调控酶的催化，进而调控酒质和酒率。当然，在酿酒复杂的发酵体系下，调控温度等工艺条件对酒质和酒率的影响并不局限于影响酶催化，还可能影响了一些非酶催化的反应，酶催化和非酶催化的反应共同决定了酒质和酒率，酶催化是一个相对更显著影响酒质和酒率的因素。

第六节 未来之酒需求的酿酒酶

从酒的起源追溯，现代酒技雏形成型。从酒的生产现状和未来酒的发展趋势可以看出，酒的生产历史，是一部不断创新的历史。未来的酒的生产同样要通过创新，来实现酒的健康

化、个性化、时尚化、艺术化等。未来酒品质的创新需要新型的酿酒酶和酶制剂。

从生化角度看酿酒的本质为：原料在胞内酶和胞外酶的催化作用下，辅以物理变化或化学变化，转变成具有特定风味的酒。在一定程度上，酿酒过程中酶的种类、性质、表达量、酶的相互作用等决定了酒的品质。例如，清香型小曲白酒的传统酿造过程中，由于糖化酶产量远远高于浓香型白酒和酱香型白酒酿造过程中的酶量，所以其糖化速率快，发酵周期相对较短，而且由于糖分供应充足，酵母繁殖速度快，增殖量大，其结果就是杂醇油的含量相对较高。浓香型白酒酿造过程中，糖化酶的量相对较少，所以发酵周期相对较长，而且浓香型白酒的酯化酶酯化形成己酸己酯的能力相对高于酯化形成其他酯类的能力，所以浓香型白酒中己酸己酯的含量高。

未来的白酒，需要在风味、口感、颜色、保健功能等方面大幅度创新。酒的创新一般有以下途径：原料更新、新的酒曲、新的工艺等三个方面。目前，原料不管是单一物料，还是复合物料都研究得较多，从物料上走创新之路，开发创新产品的可能性目前不是很大。新的酿酒工艺，如果酒曲不进行创新型开发，单纯依靠工艺创新，生产出全新产品或者截然不同的产品的可能性也不是很大。原因很简单，一个令人耳目一新的产品，必须具有全新的产品骨架。“水为酒之血，粮为酒之肉，曲为酒之骨”，要打造具有全新骨架的酒，必须开发新型的酒曲。新型酒曲的新在于酒曲在酿造过程中产生新的酶，新酶的性质、酶的表达量和酶的相互作用等都不同于已有酒曲的酶。

未来之酒需新的酿酒酶，新的酿酒酶是未来之酒创新酿造的重要元素之一。新的酿酒酶包括几个层面：传统酒曲中已有酶的改性或以新的酶混合得到新的复合酶系，从而为工艺创新奠定基础；酶为传统酒曲中不含或不产生的酶类，从而为生产品质独特的酒奠定基础。

综上所述，未来酒行业面临的挑战仍然是白酒的创新，应用新型酶和酶制剂酿酒，是突破创新瓶颈的关键因素之一。

新型酶在酿酒中的应用面临以下挑战：酿酒传统观念的挑战；新酶酒曲与酿造工艺匹配的挑战；新品白酒开拓市场阻碍的挑战。毫无疑问，新酶的应用会有巨大阻力，但是其促进白酒产业发展的动力不会减弱，新酶在新工艺或新品白酒生产中的应用会越来越广泛。

第一章

酿酒酶的种类和催化机制

酶在酿酒中具有非常重要的作用，酶最初就是从酿酒的酵母中发现的。产生糖化酶的糖化曲应用到酿酒中，实现了从自然酿造到人工酿造的真正跨越。在传统酿酒和现代酿酒技艺中，多种酶类复合协同催化作用赋予了酒特定的格调和风味。

不同种类的酶，具有不同的催化分子结构，具有不同的催化机制，从而形成不同的产物。酶催化具有一定的共性：条件温和、效率高、具有底物专一性。不同种类的酶，具有相同或相似功能的酶的催化过程具有个性不同的催化性质。不同催化个性多种酶的协同催化使酿酒原料转变为具有特定风味的酒体。

第一节 源于酿酒酵母的酶

酶，德语：enzym，源于希腊语：ενζυμον，“在酵里面”。一个非常有意思的现象，酶的发现与酿酒的主要功能微生物——酵母菌有最直接的关系。最早的酶就是从酿酒功能菌——酵母中发现的。

古人在生活中发现酵母能使果汁和谷类转化成酒，把这种转化过程叫发酵。发酵的原因引起了当时科学家的兴趣。1680年，荷兰列文·虎克用显微镜首先发现了酵母。一个半世纪以后，法国物理学家卡格尼亚尔·德拉图尔用复式显微镜观察到酵母的繁殖过程，确定酵母是活体。

法国化学家帕扬和佩索菲发现麦芽提取物中有一种物质能使淀粉转变成糖，变化速度比酸解速度快，他们称这种物质为“淀粉酶制剂”（希腊语“分离”）。德国博物学家施旺从胃液得到了一种浓度高的消化液，他把这种物质叫作“胃蛋白酶”（希腊语中的消化之意）。科学家们把酵母细胞一类的活体酵素和像胃蛋白酶一类的非活体酵素作了明确的区分，德国生理学家库恩提出把后者叫作“酶”。

1897年，德国化学家毕希纳用砂粒研磨酵母细胞，把所有的细胞全部研碎，并成功地提取出一种液体。结果发现这种液体依然像酵母细胞一样能完成发酵任务。这个实验证明了

非活体酵素与活体酵素的功能是一样的。对酿酒的发酵现象的研究,使得“酶”的概念被提出。现在“酶”的概念得到拓展,它是生化反应的催化剂。

第二节 酶的概念

生物化学对酶的定义为:酶是具有催化功能的生物大分子,其组成为两类——蛋白质和核酸。大多数酶为蛋白质,少数的酶为核酸。酶具有以下特性:

- ① 高效性:酶具有比无机催化剂更高的催化效率。
- ② 专一性:一种酶只能催化一种或一类底物,具有绝对专一性或相对专一性,如蛋白酶只能催化蛋白质水解成多肽。
- ③ 多样性:酶的种类很多,已经发现的有 4000 多种,催化同一种反应的酶也可能是几种不同的酶。
- ④ 温和性:是指酶所催化的化学反应一般是在较温和的条件下进行的,相对于化学反应的高温、强酸或强碱条件更为温和。
- ⑤ 活性可调节性:包括抑制剂和激活剂调节、反馈抑制调节、共价修饰调节和变构调节等,同时外界的条件如温度、酸度等也可影响酶的活性。
- ⑥ 有些酶的催化性与辅因子有关,有些酶相互聚集形成复合体。
- ⑦ 易变性,由于大多数酶是蛋白质,因而会被高温、强酸、强碱等破坏。

一、酶的分类

国际酶学委员会(IEC)根据酶催化反应的性质,把酶分成六大类。

(1) 氧化还原酶类(oxidoreductases):指催化底物进行氧化还原反应的酶类。例如,乳酸脱氢酶、细胞色素氧化酶、琥珀酸脱氢酶、过氧化氢酶等。

(2) 转移酶类(transferases):催化底物之间进行转移或交换某些基团的酶类。如转甲基酶、转氨酸、己糖激酶、磷酸化酶等。

(3) 水解酶类(hydrolases):水解催化底物的酶类。例如,淀粉酶、纤维素酶、蛋白酶、脂肪酶、磷酸酶等。

(4) 裂解酶类(lyases):指催化一个底物分解为两个化合物或多个化合物的酶类。例如柠檬酸合成酶、醛缩酶等。

(5) 异构酶类(isomerases):催化各种同分异构体之间相互转化的酶类。例如,磷酸丙糖异构酶、消旋酶等。

(6) 合成酶类(连接酶类,ligases):指催化两分子底物合成为一分子化合物,同时还必须偶联有 ATP 的磷酸键断裂的酶类。例如,谷氨酰胺合成酶、DNA 聚合酶等。

另外,根据酶的亚基数,分为单体酶、寡聚酶、多酶体系等。

二、酶的命名

(一) 习惯命名法

- (1) 根据催化的底物命名:如蛋白酶、蔗糖酶、胆碱酯酶等。

(2) 依据其催化反应的类型命名：如水解酶、转氨酶等。

(3) 结合催化的底物和反应的类型来命名：如琥珀酸脱氢酶、乳酸脱氢酶、磷酸己糖异构酶等。

(4) 有时在底物名称前冠以酶的来源或其他特点：如唾液淀粉酶、血清谷氨酸-丙酮酸转氨酶、酸性磷酸酯酶和耐热淀粉酶等。

习惯命名法简单，应用历史长，但缺乏系统性，有时出现一酶数名或一名数酶的现象。

(二) 系统命名法

国际酶学委员会规定了一套系统的科学命名法，一种酶只有一种名称。它包括酶的系统命名和 4 个数字分类的酶编号。例如对催化下列反应的酶的命名： $\text{ATP} + \text{D-葡萄糖} \longrightarrow \text{ADP} + \text{D-葡萄糖-6-磷酸}$ 。酶的系统命名是 ATP：葡萄糖磷酸转移酶，表示该酶催化从 ATP 中转移一个磷酸到葡萄糖分子上的反应。此酶分类编号是 EC 2.7.1.1；EC 表示是国际酶学委员会规定的命名，第 1 个数字 (2) 代表酶催化反应的类型名称 (转移酶类)，第 2 个数字 (7) 代表反应的亚类 (磷酸转移酶类)，第 3 个数字 (1) 是亚亚类 (羟基为受体的磷酸转移酶类)，第 4 个数字 (1) 表示该酶在亚亚类中的排号 (磷酸基的受体是 D-葡萄糖)。

第三节 酿酒中酶的功能

酿酒的核心是“微生物和酶”。微生物的新陈代谢产生初级代谢产物和次级代谢产物。初级代谢产物主要是菌体，次级代谢产物包括一些小分子物质和酶类。微生物产生的酶在酿酒中的作用可以分为两大类：催化功能和酶降解后作为氮源。酶降解后的氨基酸作为氮源，氮源的种类和浓度影响微生物的代谢，进而影响酒体风味。

微生物产生酶的催化功能包括胞内催化和胞外催化。胞内催化的作用是新陈代谢的基础，是菌体吸收营养、合成菌体、进行菌体增殖的过程。胞外催化包括原料的降解、酯类物质的合成、蛋白酶的降解、菌体裂解物等的降解。

胞内催化和胞外催化是相互影响的。胞外催化是微生物吸收营养物质的基础，是代谢产生醇类、醛类、酸类、酚类等物质的基础。胞内催化的氧化、酯化、裂解、合成等是胞外催化的物质基础。

不同香型白酒典型风味呈现与微生物的种类，以及酶的性质、多种酶催化的相互影响等直接相关。换句话说，酿造过程中酶的种类、酶的性质、酶量、酶催化相互之间的作用对不同白酒典型风味的呈现具有重要决定作用。

第四节 酿酒原料的酶催化转化

一、酿酒原料各组分的作用

酿酒工艺控制的目的是高效利用粮食中的淀粉，尽可能多地产出优质酒。白酒的酿造是利用酿酒微生物代谢及其酶分解和利用酿造原料中的营养成分，达到产酒、生香的目的。微生物的生长、繁殖和代谢，酶的产生及酒的质量提高、酒体风格形成等是要考虑的因素。用

于酿酒的粮谷原料或原料的混合体系应具有高淀粉含量、适宜的蛋白质含量、相对较低的脂肪含量及适量的无机元素等特点。

粮谷类一般是酿造传统白酒的首选原料，高粱酿造的酒不仅出酒率较高，而且口感醇厚浓郁，风味香正甘冽，在酿造白酒上独具优势，是主要的酿酒谷类原料。

小麦的营养成分相对于其他谷类较为丰富，含有较多的无机元素和维生素，最适宜酿酒微生物的生长繁殖，并且黏度适宜，无疏松失水之弊，是非常理想的制曲原料。

大米质地纯正，脂肪及纤维素含量相对较少，用以酿酒口感纯净。但蒸煮后黏度大，用量多非常容易导致发酵不正常。因此，在酿酒中仅作辅料使用。

糯米几乎全是支链淀粉，发酵制造的酒体优美香甜，口味醇厚，口感绵柔。但蒸煮后易发黏，不利发酵。因此，在发酵中仅以少量作辅料用。

小米粒小粒圆，蒸煮后不黏不糊，酿造的酒呈现宜人米香味。用以酿酒，对增加酒体香及后味提升具有重要作用。

玉米蒸煮后疏松，较适宜酿酒，有利发酵。但玉米的脂肪含量较其他原料高，在发酵中不被微生物所利用。高脂肪含量会导致白酒的异杂味重。

从表 1-1 中可以看出，各种适宜酿酒的原料中都含有碳水化合物、纤维素、蛋白质和脂肪。碳水化合物、纤维素和蛋白质等高分子量的物质不能被微生物吸收利用，必须被降解为小分子才能被酿造微生物吸收利用。

表 1-1 主要酿酒用粮谷原料有机成分
Table 1-1 Organic components of the main wine making grain material %

原料	碳水化合物	纤维素	蛋白质	脂肪
高粱	71.1	3.5	13.6	2.7
小麦	75.2	10.8	11.9	1.3
大米	77.9	0.7	7.4	0.8
糯米	78.3	0.8	7.3	1.0
小米	76.7	8.0	8.8	1.2
玉米	66.6	6.4	8.7	3.8

从表 1-2 可以看出，各类酿酒原料中都含有种类丰富的无机盐和磷元素。磷是微生物细胞中重要的成分，是微生物新陈代谢所必需的。

钾、钠、镁等元素是细胞中酶的活性所必需的，具有调节和控制细胞质的胶体状态、细胞质膜的通透性和细胞代谢活动的功能。玉米、小麦、小米中钾的含量较高；高粱、玉米、小米中镁的含量比其他酿酒原料都高；钠的含量则是小麦、小米的较高。

钙是某些酶（如蛋白酶）的激活剂，还参与细胞膜通透性的调节。小麦、高粱、糯米中钙的含量较高。

铁是过氧化氢酶、过氧化物酶、细胞色素氧化酶的组成元素。高粱、小麦中含有较多的铁。

铜是多酚氧化酶和抗坏血酸氧化酶的成分。锌是乙醇脱氢酶和乳酸脱氢酶的活性基团。铜在小米中的含量特别高。

这些无机盐和磷元素都被淀粉、蛋白质和纤维素等高分子的物质吸附和包埋。酿酒原料中的无机盐和磷只有在淀粉、蛋白质和纤维素等高分子被降解或溶解后才能游离出来，被微生物吸收利用。因此，酿酒原料中大分子组分：淀粉、蛋白质、纤维素、半纤维素、果胶质等的有效降解或溶解等对无机盐和磷的吸收利用有重要的影响。

表 1-2 主要酿酒粮谷原料无机成分

Table 1-2 Inorganic components of the main wine making grain material									
mg/100g									
原料	磷	钾	镁	钙	铁	锌	钠	锰	铜
高粱	244.00	201.00	116.00	30.00	5.70	3.05	1.70	1.50	0.57
小麦	325.00	289.00	4.00	34.00	5.10	2.33	6.80	3.10	0.43
大米	110.00	103.00	34.00	13.00	2.30	17.00	3.80	1.29	0.30
糯米	113.00	137.00	49.00	26.00	1.40	1.54	1.50	1.54	0.25
小米	436.00	223.00	80.00	3.00	2.40	2.31	5.20	1.08	13.66
玉米	218.00	300.00	96.00	14.00	2.40	1.70	3.30	0.48	0.25
均值	241.00	208.83	63.16	20.00	3.21	4.65	3.71	1.49	2.57

从表 1-3 可以看出，酿酒原料中都含有生长因子，生长因子对微生物的生长和代谢具有重要的作用。

硫胺素在小麦、小米、高粱等酿酒原料中含量相对较高。硫胺素以羧化酶、转羟乙酰辅酶系统的辅酶参与糖类代谢，是微生物进行物质能量代谢的关键性物质。硫胺素参与生物的氧化脱羧作用，是微生物进行支链氨基酸代谢所必需的物质。

玉米、小麦、高粱中核黄素的含量较高。核黄素是许多酶催化所必需的，当核黄素缺乏时许多酶的活性降低，影响能量代谢。

烟酸在小麦、玉米、糯米中含量较高。烟酸是 CoA 和 Co I、Co II 等的主要成分。而较多的细菌和酵母菌不能合成烟酸，需要从外源供给。

表 1-3 主要酿酒粮谷原料维生素

Table 1-3 Vitamin of the main wine making grain material				
mg/kg				
原料	硫胺素	核黄素	烟酸	维生素 E
高粱	3.0	0.9	14.0	17.9
小麦	4.0	1.0	40.0	18.2
大米	1.1	0.5	19.0	4.6
糯米	1.1	0.4	23.0	12.9
小米	3.7	0.2	16.0	12.8
玉米	2.1	1.3	25.0	38.9

二、酿酒原料酶解的必要性

酿酒的实质是微生物产生的酶和微生物的胞内代谢作用，形成一个复杂的生物转化体系，在这个复杂的生物转化体系的转化作用之下，酿酒原料中的组分被转化成乙醇，以及酒体风味成分和其他副产物。

酿酒原料中的高分子物质，例如淀粉、蛋白质等不能进入到微生物细胞内部，不能进入到微生物的新陈代谢体系。所以，淀粉、蛋白质等大分子物质必须被降解成微生物能够吸收和利用的碳源及氮源。在酿酒较温和的环境下，淀粉和蛋白质等大分子的物理降解微乎其微，只有酶催化的降解效率才能满足高效降解的要求。酶催化的降解具有反应条件温和、降解效率高等特点。这些特点是酶和底物形成的复合物，改变了反应的途径，降低了反应的活化能而实现的。

微生物对无机盐和生长因子的需求量虽然很小，但是无机盐和生长因子是微生物新陈代谢所必需的，对代谢有重要的影响。酿酒原料中含有无机盐和生长因子，这些无机盐和生长因子并不是游离态的。无机盐和生长因子被淀粉、蛋白质、纤维素、半纤维素、果胶等酿酒