


高等职业教育
酿酒技术专业系列教材

黄酒化学

莫新良
胡普信
编



 中国轻工业出版社 | 全国百佳图书出版单位

高等职业教育酿酒技术专业系列教材

中国轻工业出版社

黄酒化学

莫新良 胡普信 编

主任 莫新良

副主任 胡普信

责任编辑 莫新良

封面设计：王德胜
版式设计：王德胜

文字编辑：王德胜
校对：王德胜

印刷：王德胜

装订：王德胜

发行：王德胜

ISBN 978-7-5019-8214-0

定价：30.00元

中国轻工业出版社

地址：北京朝内大街137号

电话：010-65241616

网址：www.clcip.com.cn

电子邮箱：clcip@163.com

印刷厂：北京印刷厂

 中国轻工业出版社

地址：北京朝内大街137号

电话：010-65241616

图书在版编目 (CIP) 数据

特等酒系业守本对配编育其业理学品

黄酒化学/莫新良, 胡普信编. —北京: 中国
轻工业出版社, 2015. 11

高等职业教育酿酒技术专业系列教材

ISBN 978-7-5184-0599-2

I. ①黄… II. ①莫… ②胡… III. ①黄酒 - 食品化
学 - 生物化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①TS262.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 205156 号

编 者 胡 普 信 莫 新 良

责任编辑:王 朗

策划编辑:江 娟

版式设计:锋尚设计

责任终审:唐是雯

责任校对:吴大鹏

封面设计:锋尚设计

责任监印:张 可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印 刷:北京君升印刷有限公司

经 销:各地新华书店

版 次:2015年11月第1版第1次印刷

开 本:720×1000 1/16 印张:15

字 数:300千字

书 号:ISBN 978-7-5184-0599-2

定价:32.00元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网 址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

120430J2X101ZBW

高等职业教育酿酒技术专业（黄酒类）系列教材

编 委 会

主 任 胡普信

副主任 寿泉洪

委 员 （按姓氏笔画排序）

孟中法 陈靖显 邹慧君 俞关松 莫新良

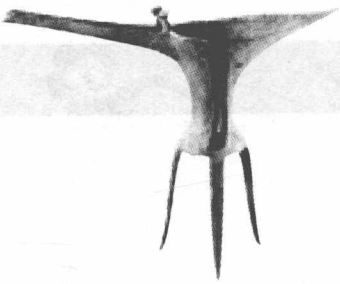
葛松涛 潘兴祥 魏桃英 魏瑞锋

前言

化学作为理工科专业的基础课程，有许多专业细分的教材，如有机化学、无机化学、分析化学、胶体化学、组合化学、生物化学、食品化学等。食品专业甚至开始分糖类化学、脂类化学等，对酿酒工业则是葡萄酒化学、酵母生物化学、酶化学等。化学根据专业的不同是越分越细，越分越深入。酿酒工业是一个以生物化学为基础的微生物发酵工业，化学占据极为重要的地位。黄酒化学是黄酒酿造专业的基础理论课程，是分析与剖析黄酒酿造过程中化学原理的钥匙。因此，根据黄酒酿造专业需要，特别编撰了《黄酒化学》一书。

全书分十四章，除第一章为绪论外，从第二章起全面介绍与黄酒酿造相关的化学基础知识，无论是酒中最多的成分水，还是最有代表性的物质乙醇等醇类物质；无论是含量较少但影响风味的糖、酸、酯，还是含量众多的矿物质；无论是具保健作用的营养因子，还是具风险的可能存在的风险因子，本教材均做了较为详尽的阐述。总之，以化学原理与化学物质成因机理为出发点来阐述黄酒酿造过程中的化学变化与成因，是本教材的特点，也是我国以黄酒为对象的第一本化学教材。它可以作为高职院校食品、酿造、发酵等专业的教材或参考资料，也可作为酒类酿造企业，特别是黄酒酿造企业专业技术人员的参考用书。

由于《黄酒化学》的编写是一项开创性的工作，本教材编写过程中虽广泛吸收了国内外相关资料的优点，并将黄酒化学领域近年来国内外的研究成果进行



了整理汇编,但由于对黄酒化学成分系统研究不够全面,加上编者有限的水平,必然会存在这样那样的问题,恳请使用教材的老师与读者批评指正。

由于化学方面的书籍众多,这里列出主要的参考书籍与公开发表的论文,对所引用的文献大多在书末作了明示,在此对所有参考资料的作者表示衷心的感谢。

编者

二〇一五年七月

于浙江工业职业技术学院黄酒学院



职业专业教育, 强调基础理论知识和实践能力的培养, 注重学生综合素质的提高, 培养学生的创新精神和实践能力, 提高学生的就业竞争力。本专业以市场需求为导向, 以培养高素质技术技能人才为目标, 坚持工学结合、校企合作、顶岗实习的人才培养模式, 注重学生职业素养和综合能力的培养, 使学生具备从事本专业及相关工作的能力。

本专业主要课程包括: 无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、生物化学、食品微生物学、食品营养与卫生、食品包装与贮藏、食品质量与安全、食品法规与标准、食品检测与检验、食品营销与推广等。本专业还开设《食品化学》、《食品微生物学》、《食品营养与卫生》、《食品包装与贮藏》、《食品质量与安全》、《食品法规与标准》、《食品检测与检验》、《食品营销与推广》等课程。

本专业师资力量雄厚, 拥有一流的教学设施和实验条件。本专业与多家企业建立了紧密的合作关系, 为学生提供了丰富的实习和就业机会。本专业毕业生主要从事食品生产、检验、营销、管理等工作, 就业前景广阔。

本专业在长期的办学过程中, 积累了丰富的办学经验, 形成了鲜明的办学特色。本专业坚持以人为本, 注重学生的全面发展, 为社会培养了大批高素质技术技能人才, 得到了社会的广泛认可和好评。

目 录

001	第一章 绪论
007	第二章 水
008	第一节 水的组成及性质
011	第二节 黄酒生产过程中水的存在状态
013	第三节 水分活度
018	第四节 酿造用水
029	第三章 糖类化合物
030	第一节 糖类的概念及分类
031	第二节 单糖
049	第三节 寡糖
053	第四节 多糖
059	第四章 蛋白质
060	第一节 蛋白质的元素组成及分类
062	第二节 组成蛋白质的氨基酸
071	第三节 蛋白质的结构
075	第四节 蛋白质的性质
083	第五章 脂类化合物
084	第一节 脂类的概念及分类
085	第二节 油脂的组成及性质
088	第三节 类脂
093	第六章 矿物质和酶
094	第一节 矿物质
098	第二节 酶
115	第七章 醇、酚类化合物
116	第一节 醇
120	第二节 酚



127	第八章 羰基化合物	
128	第一节 羰基化合物的结构	
130	第二节 羰基化合物的性质	
133	第三节 与黄酒有关的重要的羰基化合物	
137	第九章 羧酸	
138	第一节 羧酸的结构及性质	
143	第二节 黄酒中重要的有机酸及其作用	
149	第十章 酯类化合物	
150	第一节 酯类化合物的结构及性质	
153	第二节 黄酒中重要的酯类化合物及其作用	
157	第十一章 含硫及杂环化合物	
158	第一节 含硫化合物	800
162	第二节 杂环化合物	110
177	第十二章 微生物的发酵化学	810
178	第一节 酵母的发酵化学	820
194	第二节 细菌的发酵化学	080
203	第十三章 黄酒的胶体化学	181
204	第一节 黄酒的胶体现象	040
205	第二节 胶体的分类和性质	820
210	第三节 黄酒的沉淀	020
219	第十四章 化学风险因子	090
220	第一节 农药残留	828
222	第二节 黄曲霉毒素	170
224	第三节 氨基甲酸乙酯	270
225	第四节 生物胺	880
228	参考文献	480
		280
		880
		890
		480
		890
		211
		210
		201



一、化学和黄酒化学的概念

化学是在分子、原子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。世界是由物质组成的，化学则是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一，它是一门历史悠久而又富有活力的学科，它的成就是社会文明的重要标志。而黄酒化学则是化学的一般理论、规律和方法在黄酒酿造中的具体应用，是黄酒酿造学的基础。

众所周知，黄酒的发展与人类文明的进步几乎是同步进行的。在漫长的历史过程中，人们一直尝试揭开黄酒形成的神秘面纱，力图回答谷物中的淀粉质原料是如何转化为黄酒，半成品黄酒又是如何转化成晶莹剔透、芳香馥郁的琼浆玉液等问题，并在此基础上追寻控制黄酒质量的方法，由此才诞生了黄酒化学这门学科。故黄酒化学是研究淀粉质原料、黄酒及其酿造过程中的各种复杂现象以及黄酒的成分及其转化的科学，是黄酒原料控制、黄酒的酿造及其质量控制的基础。

二、黄酒

(一) 黄酒的定义

黄酒又称老酒，是我国的传统酿造酒，是世界上三大古酒之一，是中国独有的一种发酵饮料酒。它是以稻米、黍米等谷物为原料，经加曲、酵母等糖化发酵酿制而成的发酵酒。黄酒作为低度、营养、保健型的酿造酒，由于具有香气浓郁、口味醇厚、营养丰富等特点，深受广大消费者喜爱。

(二) 黄酒的发展史

以微生物制曲用于酿酒，是东亚人的特长，而制曲技术源于我国。采用酒曲酿酒是我国的酿造特征，是我国先民的一项伟大发明，大约有四五千年的历史。我国有悠久的用曲酿酒的历史，从天然曲蘖发展到人工制曲也不晚于商朝，我国劳动人民在长期生产实践中培养了许多不同用途的酒曲，酿制了闻名中外品种繁多的各种酒类。

中国是最早掌握酿酒技术的国家之一。用酒曲酿酒、双边发酵是中国黄酒的特色，区别于西方用发芽的谷物糖化自身淀粉，然后加酵母发酵制酒的酿造方式。曲是我国古代劳动人民的伟大发明，19世纪传入西方，奠定了酒精工业和酶制剂工业的基础，并为现代发酵工业的发展做出了巨大的贡献。日本著名微生物学家坂口谨一郎认为：中国发明酒曲，利用霉菌酿酒，可与中国古代的四大发明相媲美。

酿酒技术在我国周朝时就有明显的发展，其中《礼记·月令》就记载了古代酿酒的方法：“（仲冬之月）乃命大酋，秣稻必齐，曲蘖必时。湛炽必洁，水泉必香，陶器必良，火齐必得，兼用六物，大酋监之，毋有差贷”。这里讲的是酿



制黄酒时必须掌握的六大要点。随着历史的发展,制曲和酿酒技术在不断提高。如人工制酒曲,将谷粒粉碎或蒸熟,使其失去发芽能力,而仅发霉成曲,这是我国制曲史上的重大创新。而秦汉时期曲已由散曲发展到饼曲、块曲,曲的质量不断提高,这是制曲技术的又一次突破,同时也使黄酒生产水平大为提高。古《齐民要术》《北山酒经》《清异录》等对制曲的原料、配方、工艺条件、成品鉴定都有较详细的记载。宋、明、清时期是我国黄酒工艺和风味的定型时期,也是制曲技术和酿酒技术飞速发展阶段。

新中国成立后,特别是近几年,我国黄酒工业在产量、质量、档次、品格、风味、功能性、生产技术等方面均有很大的发展。目前,黄酒产量以每年10%左右的速度递增,到2014年其年产量已经超过300万千升。

三、黄酒生产与化学的关系

在科学技术和生产中,化学起着重要的作用。黄酒生产也不例外,尤其是生物化学和有机化学与黄酒生产密切相关。

黄酒生产所用的原材料中,除了酿造用水和某些过滤介质是以无机物为其主要成分外,其余绝大部分都是生物或生物制品,如大米、小麦、酵母以及商品生物酶制剂等,完成主要的酿酒工艺过程即发酵。所得到的产品黄酒,是一种含有各种各样物质的胶体溶液,其中包括无机物如水、二氧化碳及少量矿物质盐,有机物如乙醇、蛋白质、肽类、氨基酸、糖类、有机酸、酯类以及其他数以百计的多种微量成分。很明显,对于组成生物体及存在于黄酒中各种物质的组成、结构、性质有一个基础的了解,对于掌握黄酒生产是有帮助的。

黄酒生产过程包括制曲、制酒母和黄酒酿造三个重要的生产过程,其中黄酒酿造工艺包括原料大米的筛选、浸米、蒸饭、冷却、加曲、加酒母和水一起落罐、糖化发酵、压榨、煎酒、贮存。从黄酒的原辅料开始,经过制曲、制酒母、糖化、发酵等主要工艺过程,使组成原料的各种物质发生了极为复杂的变化,最终形成了黄酒多种多样的成分,故黄酒生产的工艺过程本质上是一种复杂的化学变化过程。并且大部分的化学变化是在生物催化剂酶的作用下进行的。例如,黄酒原料中数量最多的成分是淀粉,而黄酒酿造实质上就是将淀粉质原料转化为黄酒的过程。它包括以下三个阶段。

第一阶段为物理化学阶段,即在黄酒酿造时,先将淀粉质原料通过浸渍蒸煮,使大分子淀粉吸水膨胀、充分糊化而变成容易被淀粉酶作用的熟淀粉。在这一阶段,由于浸米过程中微生物的存在,不可避免地会进行一些生化反应。

第二阶段是发酵过程,是生物化学阶段,包括淀粉糖化阶段和酒精发酵阶段。同样,在该阶段中,由于生化反应导致体系基质的变化,也会伴随一系列化学及物理化学反应。发酵阶段主要是曲中的霉菌等分泌的淀粉酶将淀粉转化为可发酵性糖,同时酵母等分泌的酒化酶将糖转化为酒精和发酵副产物的生物化学过

程，这两个过程几乎同时进行，即糖化和发酵并行的双边发酵。当糖化剂在黄酒酿造中将淀粉进行糖化时，淀粉不但被降解为酵母可利用的发酵性糖，同时还产生小分子糊精、低聚糖等有利于黄酒风味形成的其他物质。酵母等在将糖转化成酒精时，除了产生乙醇，还产生了一系列副产物如有机酸、醛、酮、酯等香气物质。由于黄酒大多是开放式发酵，微生物纷繁复杂，故发酵阶段除了起主导作用的微生物霉菌、酵母外，同时还有乳酸菌等细菌参与，其中有机酸的产生离不开乳酸菌等细菌的作用。当发酵完成后，淀粉质原料就转化成了黄酒，黄酒的生物化学阶段也就此结束。此后，黄酒再次进入化学和物理化学阶段。这一阶段的作用是将生黄酒转化为可供消费者享用的成熟黄酒。

第三阶段为物理化学阶段，即黄酒的稳定与成熟阶段。刚发酵结束后的黄酒，含有丰富的发酵产物酒精和二氧化碳及各种发酵副产物，而且浑浊。黄酒虽具有发酵酒酒香，但口感平淡，味苦酸涩，且不稳定。若将一瓶生黄酒放入冰箱，几天后，就会出现浑浊和沉淀。这是黄酒在酒坛或酒罐中的成熟过程缓慢出现的正常现象，这一过程可持续几个月或者几年，甚至数十年。研究表明，这些沉淀物主要是蛋白质、多酚类物质及微量的铁盐等。其实质是黄酒既是化学溶液又是胶体溶液。它含有多种小分子化学物质，以溶解状态存在，还含有多种大分子胶体物质如蛋白质、多糖、多酚类物质等。决定黄酒稳定与成熟的主要是离子平衡、胶体反应、氧化、还原等，极少数情况下还存在细菌活动和酶促反应。在这个稳定和成熟过程中，最主要的反应是大分子蛋白质引起的沉淀。黄酒中蛋白质胶体溶液很不稳定，引起蛋白质沉淀主要是以下情况：当黄酒杀菌加热时，蛋白质变性就会凝聚沉降；在酒温较高时，酒液中的 β -球蛋白和醇溶蛋白可以与水形成氢键而呈水溶性，当酒液温度较低时，它们又可与多酚结合，而与水结合的氢键则断裂，使酒浑浊；在长期的存放过程中，由于酒体中大量盐类的电离作用，使蛋白质颗粒上的同性电荷被破坏，而使细微蛋白质颗粒互相吸附、碰撞、絮凝、凝聚而沉降。所以，黄酒在成熟和稳定过程中，通常需通过人为的方式加速这些沉淀和絮凝反应，如低温冷冻处理，即将黄酒的温度降低到接近其冰点，保持数天后，在低温下过滤；然后是加热煎酒处理，即通过煎酒的方法，促使蛋白质凝固沉淀，陈酿后灌装前再澄清过滤。其次是加入澄清剂，即在黄酒中加入促进胶体沉淀的物质，它们或者与黄酒中的胶体粒子相结合，或者与黄酒中的胶体带有相反电荷。如在黄酒中用于去除过多蛋白质和多酚物质的明胶和膨润土，在絮凝过程中，它们不但可除去引起黄酒不稳定的蛋白质和多酚物质，还会带走一部分悬浮物，从而使黄酒澄清。加入澄清剂的机制比较复杂，它会引起蛋白质、多糖、多酚物质之间的絮凝，同时还能吸附一些非稳定因素，所以不仅能使黄酒澄清，还能使黄酒稳定。另外，黄酒在陈酿过程中，就进入还原条件下的贮存阶段，这一阶段是将新鲜的酒香转化为醇香的必需阶段，但目前尚未完全研究清楚其原理。



因此，对于黄酒生产中的各类物质的化学变化过程及其变化规律的了解是非常有益的。尤其是因为这些化学变化过程中的大部分反应是在酶的催化作用下完成的。而酶的催化作用需要一定的条件，反应在生产中就是适宜的工艺条件。例如，糖化发酵工艺中，需控制合适的 pH、温度、时间等，这就要求对酶的特性有基本的了解。又如，黄酒的浑浊及酒脚的产生，往往是影响黄酒质量的主要问题，因此，对引起其沉淀的因素和相关的物质如大分子蛋白质性质有一个全面的了解，将会有助于提高黄酒的胶体稳定性。另外，作为黄酒生产风向标的黄酒分析检验，更是直接与化学有关。

如此种种，均说明了黄酒生产与化学的密切关系。虽然几千年前的古代人们在最初酿造黄酒时，并未意识到与化学的关系，但是他们的实践经验以及其他人千百年来的实践经验推动了包括化学在内的酿酒科学的发展。现代酿酒需要传承先人长期积累的丰富经验，更要发扬包括化学在内的各种科学知识，只有扎实的理论基础和具体的实践相结合，才能科学地生产出高品质的黄酒。

思考题

一、名词解释

1. 化学
2. 黄酒化学

二、简答题

简述黄酒生产与化学的关系。

黄酒是个多组分体系，主要成分是水 and 乙醇。水的含量在黄酒组分中占 80% 以上，其余的成分为葡萄糖、麦芽糖、氨基酸等。由此可见，水在黄酒生产过程中是一种非常重要的原料，它是制曲和原酒的酿造等必需的原料。黄酒生产用水包括酿造用水（直接进入产品中的水如浸米、蒸饭、淋饭用水、糖化发酵用水）和洗涤、冷却用水及锅炉用水等。成品黄酒中水的含量最大，俗称黄酒的“血液”，水质的好坏将直接影响黄酒的质量，因此酿造优质的黄酒必须有优质的水源。酿造用水的水质好坏主要取决于水中溶解盐的种类与含量、水的生物学纯净度及气味，这些因素将对黄酒酿造、黄酒风味和稳定性产生很大影响，因此必须重视酿造用水的质量。

第一节 水的组成及性质

一、水的组成

水是由氢、氧两种元素组成的无机化合物，其分子式为 H_2O ，相对分子质量为 18。水分子呈角状，两个 $O-H$ 键间形成 104.5° 的夹角，当中氢原子位于末端而氧原子则在顶点（图 2-1），由于氧的电负性比氢高，所以分子中有氧原子的一边电荷会偏负， $O-H$ 的共用电子对强烈地偏向于氧原子这边，使得氢原子几乎成为带有一个正电荷的裸露质子，带这样一个电荷差的分子被称为偶极子，所以，水是极性分子。电荷差使得水分子互相吸引（偏正电的区域会被偏负电的区域吸引），同时使它们和其他极性分子互相吸引，这种吸引力被称为氢键。氢原子极易与另一水分子氧原子外层的孤电子对形成氢键，水分子间便构成氧氢氧键 $O-H\cdots O$ 而缔合在一起，水分子间通过这种氢键产生较强的缔合作用。 H 与原来水分子中的氧以共价键结合，相距较近（99pm），而与另一水分子中的氧则以氢键结合，相距较远（177pm）。所以， $O-H\cdots O$ 之间的距离共 276pm。氢键属于静电引力作用，它的键能一般在 41.84kJ/mol 以下，同分子间作用力的数量级相近，所以，通常说氢键是较强的有方向性的分子间作用力。

每个水分子最多能够与另外 4 个水分子通过氢键结合（图 2-2），由于每个水分子具有的氢键供体和受体的数目相等，故能够在三维空间形成氢键网络结构。因此，水分子间的吸引力比同样靠氢键结合在一起的其他小分子要大得多。

纯水是具有一定结构的液体，虽然它没有刚性，但它比气态水分子的排列有规则得多。在沸点时测定水蒸气的相对分子质量是 18.64，表明这时除单分子 H_2O 外，还有约 3.5% 的双分子水 $(H_2O)_2$ 存在。液态水的相对分子质量则更大，说明在液态水中，水的分子并不是以单个分子形式存在，而是有若干个分子以氢键缔合形成水分子簇 $(H_2O)_n$ 分子（ $n \geq 2$ ）。因此，水分子的取向和运动都将受到周围其他水分子的明显影响。

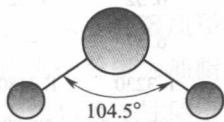


图 2-1 水分子结构

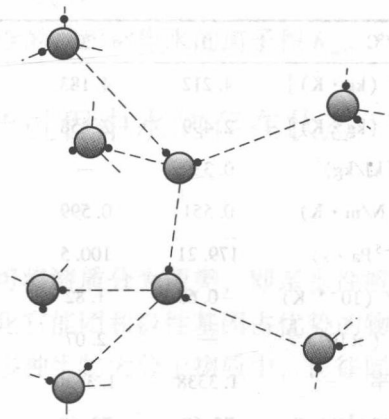


图 2-2 水分子通过氢键形成四面体构型

(大圈和小圈分别代表氧原子和氢原子, 结合虚线代表氢键)

由于氢键的缔合, 物质的介电常数增大。氢键的形成对化合物的物理、化学性质有各种不同的影响。

二、水的物理性质

在自然界中, 水是一种可以在液态、气态和固态之间相互转化的物质。固态的水称为冰, 气态称水蒸气。水通常以液态形式存在, 冻结后则转变为冰。水在常温常压下为无色无味的透明液体。水与一些具有相近分子质量以及相似原子组成的分子 (HF 、 NH_3 等) 的物理性质相比较, 其性质均有显著差异 (黏度除外)。水的密度较低, 水的密度在 3.98°C 时最大, 为 $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 温度高于 3.98°C 时, 水的密度随温度升高而减小, 在 $0 \sim 3.98^\circ\text{C}$ 时, 水不遵循热胀冷缩的规律, 密度随温度的升高而增大。水在 0°C 时, 密度为 $0.99987 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 冰在 0°C 时, 密度为 $0.9167 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。因此, 冰可以浮在水面上, 水结冰时体积增大 (约增大 9%), 表现出异常的膨胀特性, 这会导致食品冻结时组织结构的破坏。冰的熔点、水的沸点比较高, 介电常数 (介电常数是溶剂对两个带相反电荷离子间引力的抗力的度量)、比热容和相变热 (熔化热、蒸发热和升华热) 等物理常数也较高, 这对食品加工中冷冻和干燥过程有重大影响。水一些的物理常数见表 2-1。

表 2-1

水的一些物理常数

温度/ $^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
蒸汽压/kPa	0.611	2.337	7.375	19.918	47.356	101.35
密度/ (kg/m^3)	999.9	998.2	992.2	983.2	971.8	958.4
焓/ (kJ/kg)	0.00	83.90	167.50	251.10	334.90	419.10