

麦芽与啤酒生物化学

[英] R. H. 霍卜金斯 著
B. 克劳斯

轻工业出版社

麦芽与啤酒生物化学

(英) R. H. 霍卜金斯 著
B. 克劳 斯

王悟我 朱宝鏞 译

轻工业出版社

1960年·北京

内 容 介 紹

我国啤酒工業，在制酒工業历史上不像其他酒有悠久的历史，这个工業在我国为时还不长，解放后，它發展得很快。为配合工業的發展，关于啤酒釀造的書籍，我社曾陸續出版了些書籍，但是在生物化学方面对于發酵工業上，麦芽制造和啤酒釀造上的基本理論等書还没出版过。因此，选譯了霍卜金斯和克劳斯合著的这本书。

这是一本中等教材的参考書。其主要内容有：①若干重要的物理化学原理的概述，②麦芽和啤酒的原料的普通化学，③麦芽制造，④釀造过程，⑤發酵与成品。关于原料的性質及其在加工过程中的变化叙述較詳，对糖化的煮沸法及浸出法，以及頂面發酵和底面發酵等也有說明，但很少涉及純粹化学性質和結構，亦未談到工厂设备和工艺技术，这与一般書有所不同也就正是它的特点。可供專業院校的师生及工程技術人員、研究工作者的閱讀和参考。

R. H. HOPKINS AND B. KRAUSE
BIOCHEMISTRY APPLIED TO
MALTING AND BREWING
GEORGE ALLEN & UNWIN LTD. LONDON

本書根据英国乔治爱倫和恩溫公司倫敦1951年第三版譯出

麦芽与啤酒生物化学

[英] R. H. 霍卜金斯 B. 克劳斯 著

王悟我 朱宝鏞 譯

輕工業出版社出版

(北京市广安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 99 号

北京市印刷一厂印刷

新华書店科技發行所發行

各地新华書店經銷

850×1168 毫米 1/32·8^{1/2} 印張·180,000 字

1960 年 4 月第 1 版

1960 年 4 月北京第 1 次印刷

印数：1—2,800 定价：(10) 1.48 元

統一書号：15342·043

目 录

序 言

第一章 若干重要物理化学原理的概述

1. 混合物、扩散及渗透压	8
2. 电离作用	10
3. 氢离子浓度和 pH	12
4. 缓冲液	14
5. 水解	16
6. 两性电解质	16
7. 化学反应速度	18
8. 氧化作用和还原作用	19
9. 表面和界面	25
10. 胶体状态	28

第二章 麦芽与啤酒原料的普通化学

11. 碳水化合物及有关的物质	34
12. 脂肪类及有关的物质	51
13. 蛋白质及其分解产物	52
14. 单宁	63
15. 芳香油、苦味酸、树脂及植酸盐	64
16. 酶, 一般性质	65
17. 酶, 特殊的性质	74
18. 维生素	87

第一、二章 参考文献

第三章 麦芽制造

19. 大麦的化学成分	94
20. 发芽必需的一般条件	96

21. 呼吸作用·····	98
22. 呼吸系数·····	101
23. 干燥和貯藏·····	102
24. 浸漬·····	104
25. 酶的形成·····	108
26. 新陳代謝变化或化学組成的变化·····	112
27. 新組織的構成·····	119
28. 大麦种类及質量对發芽过程及成品麦芽的影响·····	120
29. 溫度对發芽过程及麦芽成品的影响·····	125
30. 其他因素对發芽过程及麦芽成品的影响·····	129
31. 大麦的評等定級·····	131
32. 各种發芽方法·····	141
33. 在干燥过程中的生理及化学的变化·····	143
34. 成品麦芽，其成分和分析·····	148
35. 麦芽的評等定級·····	152

第四章 釀造过程、糖化、煮沸、冷却

36. 糖化用水·····	156
37. 糖化过程·····	160
38. 溫度对浸出物数量与質量的影响·····	166
39. pH 对浸出物数量和質量的影响·····	171
40. 時間和濃度对浸出物的数量与質量的影响·····	179
41. 各种糖化方法·····	183
42. 加酒花煮沸。一般的特点·····	188
43. 酒花的苦味酸及树脂·····	190
44. 在麦芽汁煮沸中的蛋白質沉淀作用·····	195
45. 麦芽汁煮沸时各种条件的影响·····	201
46. 麦芽汁的冷却·····	206
47. 制成的麦芽汁·····	208
48. 麦糟·····	211

第五章 發酵与成品

49. 酵母及其成份	213
50. 酒精發酵的化学历程	216
51. 酒精發酵概論	221
52. 酵母的發酵作用	228
53. 酵母的新陈代谢作用	232
54. 基質对于酵母生長及發酵的影响	235
55. 啤酒厂中的發酵	242
56. 啤酒的“后熟作用”	247
57. 啤酒的过滤	251
58. 巴斯德杀菌法	253
59. 成品啤酒、其成分和性質	256
60. 啤酒的稳定性	266
参考文献	273

序

需要这么一本关于制造麦芽及啤酒的科学理论与工艺技术的教科書，乃是从事本工業者多年来的宿願。本書即是为滿足部分人的此种需要。这不是一本酿造啤酒的教科書，因为其中沒有关于工厂設備及構造材料的說明，且很少涉及到工艺技术。当然关于制造麦芽及啤酒的一般工艺知識，無論是煮沸法或是浸出法，無論是頂面或底面發酵都談到了。

本書的重点是，生物化学在發酵工業上的应用，以及这些基本原理在制造麦芽及啤酒工艺方面的应用。或者讀者已經熟悉普通物理与化学，然而在开始几节对于这方面的有关問題，仍从淺近处入手，也許对那些很久以前从事本業的人們，能把过去学过的再溫習一下。若將基本概念用其他适当的講授方式加以补充，这几节也能适合于学生的需要。不仅如此，生物化学正在大大的發展，酿造化学家們將發現前面的兩章能幫助他們跟上近代的發展。关于酿造原料物質的說明主要是从其性質及在酿造过程中所起的变化加以闡述的，而不在于它們的純粹化学性質和結構的反証来写的。

本書主要部分，第三、四、五章，分別敘述近代生物化学在制麦芽，酿造啤酒和發酵方面的应用。本書的第一个目的在于指出“外界因素”的影响，而另一目的还在于帮助熟練的酿造者們能從大麥、麦芽、酒花、麦芽汁等的分析結果中获得可靠的結論。虽然限于我們目前的知識水平，在某些方面还不能作出最終的結論，但是通过提供大量的有关論据后，已竭力帮助讀者去認識那些論点是值得贊許的，或那些方法是值得推荐的。已力圖直接引証事实根据來說明各章中一切事例或意見，但仍多只列举參考文献作为补充。書尾所附參考文献同时也可

用为作者索引。总論部分末尾所附書刊目录，只不过建議对这些一般生化理論的进一步鑽研，事实上主要的仍限于近来获得最大成就的那些方面。

糖化的两种方法煮沸法与浸出法，假使所考慮的理論是兩者一致的，就安排在一起，如需要个别处理的，就分开討論。

本書溫度是采用公制(攝氏)，虽然大家知道在有些国家中是采用华氏与列氏的。

本書基本上是从 B. 克劳斯的“制造麦芽与酿造啤酒的理論教科書”(丹麦，哥本哈根，1935)增补而成，因此很多章节是相同的。作者对于圖保格啤酒厂總經理允許采用該厂实验记录的分析数据，对于各种科学杂志的有关作者同意由他們的作品引証数据，以及对于卡尔·雅科布遜 (Karl Jacobsen) 和奥拉一詹森 (Orla-Jensen) 兩教授的幫助，表示感謝。

1936年7月。

第一章

若干重要物理化学原理的概述

1. 混合物、扩散及渗透压

如果一种純气体的一部分被凝結或者是一部分溶于一种液体中，其剩下的气体仍然具有与原来相同的性質。假使，剩下部分的性質与原来的不同时，則原来的气体不是純粹的，而是一种均匀的混合物。此种体会同样适用于液体方面。如果將純水逐漸冷却至 0°C 直到开始結冰，或者是加热煮沸直至一部分开始蒸發，在此两种情况下剩余下来的水仍具有与冷却或煮沸前同样的性質。在另一方面，假使將啤酒加以冷却，如果不是冷却过度，則約在 -1.8° 时很容易出現結冰現象。与几乎是無色的結冰啤酒相比較，其剩下的一部分具有較深的顏色，並含有更多的浸出物及酒精，这一部分只有更进一步冷却，才能結冰。如果將啤酒进行蒸發則殘余的部分將含有更多的浸出物並且具有比原来啤酒較高的沸点。因此可以証明啤酒是一种均匀的混合物。

在混合物中，各种不同混合成份的比例是用其濃度来表示。此濃度在化学上經常是用每公升中克分子数来表示。純物質的克分子是与它分子量相同的克数重量。

如果將两种气体或者是两种可混合的液体放在一起，它們能够全部自由的互相混合，在气体則混合較快而液体則較慢。此种自由的混合，即是扩散，是由于分子的連續运动* 所引起的。此种运动对于平衡濃度上的差別是起着重要的作用，而在气体中是比在液体中更为强烈。任何物質溶解于一种液体中，

* 最后形成不同型分子在媒質中的均匀分佈。

就像另外一種可混合的液體與之相接觸而進行擴散一樣，分子小的擴散作用將比分子大的為快，同樣對於黏度較低的液體其擴散作用也較黏度較高者為快。擴散也是構成動植物生理過程中物質輸送的基础。

一部分氣體及絕大部分的液體混合物可以用半滲透膜來進行全部或是部分的分離，這主要是由於膜的本身對於某種成份是可以通過而對於另外的不能通過的關係。例如，用氈所構成的滲透膜既不容許氮氣又不容許其他氣體而只有氫氣才能通過。鉄氰化銅也能構成一種半滲透膜只能容許水及其他小分子的液體通過而對於大分子的液體及物質的溶液則不能通過。因為氫是不能對氈膜壁產生一種壓力，也就是說，氈膜壁對氫是不存在的。但是氮，由於其分子撞擊這一不能通過的膜壁而形成一種固定的壓力。同樣，水分子對鉄氰化銅膜壁不可能產生壓力，但是在水中溶解的大分子將撞擊膜壁而不能通過，於是產生一種壓力——滲透壓。例如，把一個內盛濃糖溶液的、密閉的有彈性的半滲透膜的容器置於純水中它就要膨脹，這就是因為糖分子從裡面壓迫膜壁的關係。假若沒有此容器存在時，糖分子將按其規律借擴散作用而平均分佈於容器里外的溶液中。此種效應，在某些範圍內，是從外面通過膜壁滲入膨脹容器而得的，且將繼續到糖分子壓力與彈性膜的阻力相平衡時為止。這樣也可以理解到滲透壓如何轉變為流體靜力壓，這是對前者的間接測定。有一種用來研究與溶液滲透壓有關定律的儀器，叫作蒲菲爾氏池(Pfeffer's Cell)。

活細胞原生質的外膜是半滲透性的，因此能阻止溶解的顏料及其他物質進入細胞中；所以只有死的細胞，在顏料加入培養液時，才能被染色。對於某些分子，如能供給細胞營養的物質，却屬例外，這是由於它們具有對組成原生質外膜物質(phosphatides 磷脂類)的特殊溶解度的關係。細胞液的滲透壓使細胞保持膨脹正如上述在蒲菲爾氏池中一樣。如果細胞死亡，

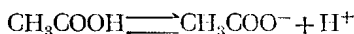
其原生質即變成完全可滲透性，則細胞的內容物即將擴散入周圍的媒質中，細胞即行萎縮，於是其內溶物即可為顏料所染。如果將活細胞放置在一個比細胞液的滲透壓較高的溶液中，則將產生“細胞質滲析”現象，即水份自濃度較低的內溶液中流（滲透）至濃度較高的外溶液中，結果是原生質自細胞膜壁脫離而聚結成團。當細胞質滲析作用較輕時細胞還可以由調節細胞液對其周圍環境的滲透壓而繼續生存及全部恢復。當植物施肥過量及酵母由糖及鹽而引起自己分解時，細胞質滲析作用也可見於實際生活中。

通過研究稀溶液的滲透壓可以發現它是符合氣體的定律。即是同等濃度的溶液是具有相同的滲透壓；即所謂“等滲壓”的。如果其濃度是0.1（即每公升溶液中含有0.1克分子物質）其滲透壓在 0° 時將是2.24大氣壓。因此，滲透壓可以用來測定分子量。這只能應用於非電解物質，所謂電解物質是（鹽、酸或鹼）。如果是電解質溶液，則將顯示不正常的較高的滲透壓，這是因為所溶解的分子的一部分或是全部分裂，每個成為兩個或更多的帶電荷部分（離子），而每一個部分都具有同整個分子同樣的滲透活性。

2. 電 離 作 用

當酸、鹼及鹽類，在溶解於水（或是其他具有較高介電常數的液體）中時，即或多或少地離解成為帶有正電荷的陽離子及負電荷的陰離子，並與殘留的未離解的分子達成平衡狀態。此種離解作用一般是因稀釋而增強，但是鹽類、強酸及鹼類，即使是在較濃的溶液中也幾乎全部離解。如果由於化學作用而取出其中的一種離子或其他離子（或是兩者同時），則離解作用可更深入一步；同樣也可以由於加入一定量的同樣的離子而使離解作用阻滯或逆行。在這種不同的情況下其平衡狀態仍然遵循質量作用定律。此定律指明化學反應的速度，即在單位時間內每

公升中轉移的克分子數是每一種參加作用物質濃度的函數。在反應式 $A + B \rightarrow C + D$ 中在任何階段的速率是與 $[A]$ 及 $[B]$ 成比例的並 $= k[A] \times [B]$ 。此處的 $[A]$ 及 $[B]$ 分別表示在該階段的 A 及 B 的濃度， k 表示反應速度常數〔同時參照第 7 節〕。例如應用於醋酸的電離作用時，我們可得到平衡反應式



此反應在任何角度上都是相等的。引用上列關係，

$$k_1[\text{CH}_3\text{COOH}] = k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]$$

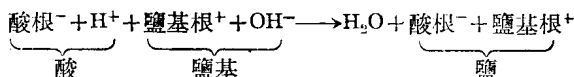
此處的 k_1 及 k_2 是代表速度常數，所以

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

即表示質量作用定律的公式。

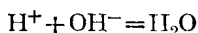
在這種情況下質量作用公式的常數 (K) 叫作離解常數，是用來衡量離解傾向的。如前所述，多數的鹽類及強酸和鹽基類在水溶液中都幾乎全部離解，但是在這種情況下，由於兩種離子間的電荷互相影響* K 並不是一個常數而是隨其濃度而變。

酸類和鹽基，互相中和產生鹽類及水：



由上面可以見到在反應中只包括由 H^+ 及 OH^- 結合成水而酸根及鹽基根並沒有參加反應。

即



必須着重指出，這種反應並非完全是自左往右進行；即使

* 在第 2—6 節中所簡述的酸與碱的經典理論自 1923 年以來即成為近代的理論 (Brønsted, Bjerrum)。由於它的必要性現在已為一般化學家們所採納 (見附錄 II)。雖然尚未能普及所有的國家中 為使讀者便利起見，將此經典理論列在此處。

有超过量的 H_2O ，在 H^+ ， OH^- 及 H_2O 之間仍然可以自己达到平衡。如果將上式写成 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，即表示水的离解作用，像其他平衡式一样的可以按照質量作用定律写成：

$$\frac{[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{在指定溫度下的一个常数}$$

这里， $[\text{OH}^-]$ 是表示 OH^- 的濃度，依此类推。濃度的意义是指每公升中的克分子数或是克离子数，克离子是表示相当其离子量的离子克数，如—克离子氫則 $[\text{H}^+]$ 相当于一克氫离子，而—克离子羟 $[\text{OH}^-]$ 相当于 17 克羟离子，依此类推。在稀溶液中水的濃度几乎是不变者，即接近于 $1000:18 = 55.6$ 克分子数/升。于是上列公式可以写成 $[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = \text{一个常数值 } [k_w]$ ，在 20° 时是 10^{-14} 。

3. 氫离子濃度和 pH

生理上（及部分化学上）变化的速度是依赖于游离酸度，更正确些說，或是取决于变化所在的溶液的氫离子濃度。在純水及中性溶液中其氫离子及羟离子数是相等的。根据前节所述的公式，每一种离子在 20° 时的数量是每升 10^{-7} 克实际上某一个生理变化的速度与离子濃度之間的关系是不可能用圖表来表示的。然而氫离子濃度和它对数的关系却是比較簡單的。这个对数实际上是一个負值。邵林遜(S. P. L. Sørensen)將其負号改变並以 PH^+ 符号来代替此对数值。現在用 pH 表示氫离子濃度的方法已普遍地被化学家們所采用，下表是其相互間的关系：

	氫离子濃度	羟离子濃度	pH
水及“中性”溶液	10^{-7}	10^{-7}	7
0.1N 全部离解的酸	10^{-1}	10^{-13}	1
0.1N 全部离解的鹽基	10^{-13}	10^{-1}	13
0.01N 全部离解的酸	10^{-2}	10^{-12}	2
0.05N 全部离解的酸	$5 \times 10^{-2} = 10^{-1.3}$	$10^{-12.7}$	1.3

由此可見所有的酸溶液的 pH 值都低於 7，亦即隨着酸度的增高而 pH 值降低。下表是一些經常接觸的物質的 pH 值：

1/10N 鹽酸	1.04
胃液	1.5~2
檸檬汁	約為 3
酸性土壤(泥炭)	約為 4
頂面發酵啤酒(英國)	約為 4
底面發酵啤酒	4.5
大多數植物的漿液	4~6
糖化鍋麥芽汁	5.2~5.7
牛乳	6.6
唾液	6.4~6.8
血液	7.34
飲用水	約為 7.4
泥灰石懸浮液	約為 8
胰液	8~8.5
肥皂水	約為 9
經石灰軟化的水	9~10
鍋爐用水(用軟化劑處理者)	} : 11~13
洗瓶機排出的鹼液	

pH 值既可以用靜電計來測量(為準確起見)(見附錄 III)，也可以通過指示劑用色度計來測量(不夠準確但是簡易的)，因為某些物質在一定的 pH 範圍內將顯示其特有的顏色，例如：

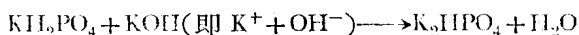
甲基橙	紅—黃	自 pH=3.0	至 pH= 4.4
甲基紅	紅—黃	自 pH=4.6	至 pH= 6.1
溴百里香酚藍	黃—藍	自 pH=6.0	至 pH= 7.6
酚酞	無色—深桃紅色	自 pH=7.8	至 pH=10.0

這是由邵林遜介紹的很適用的方法(見附錄 III)。

4. 緩 冲 液

所謂緩冲液即是溶液中含有一些物質可以防止由于加入酸或鹽基而引起 pH 值的急剧变化。所有的碳酸鹽都具有明显的防止 pH 向酸性变动的緩冲作用，因为由于加入强酸而增加的氫离子将与溶液中碳酸鹽离子結合，生成几乎完全不可离解的碳酸，所以 pH 值仅有微弱的下降。实际上，加入的 H⁺ 离子的当量随 CO₂ 而失去，有时 CO₂ 甚至以气体状态逸去。只有全部碳酸鹽的离子在这种情况下被結合后，pH 值才会适应所加入强酸的数量而变化。

磷酸的鹽类是很明显的緩冲剂。單磷酸鹽如 KH₂PO₄ 在溶液中的 pH 約为 4.5；在加入一定量的强碱之后即生成相当数量的二磷酸鹽而其 pH 值則向上移动。当其全部的單磷酸鹽都轉变为二磷酸鹽时，則溶液的 pH 值即逐漸轉变为 9 左右。



于是加入的 OH⁻ 是从此反应中被除出。

反过来，当將酸(H⁺)加入 K₂HPO₄ 时，即轉变为 KH₂PO₄ 几乎在此变化中所加入的氫离子全部被除去。从实验中看出磷酸鹽的緩冲作用几乎全表现在不同类型的混和方式上。例如：

Na ₂ CO ₃ 和 K ₂ HPO ₄	在 pH 值大于 9 时
K ₂ HPO ₄ 和 KH ₂ PO ₄	在 pH 值在 9 及 4.5 之間
KH ₂ PO ₄ 和 H ₃ PO ₄	在 pH 值少于 4.5 时

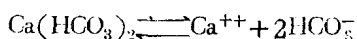
單一的未混合的个别的磷酸鹽的緩冲作用比較混和者为低。因此無机磷酸鹽在 pH 5—6 时（糖化鍋及煮沸鍋麦芽汁的反应）是显著有效的緩冲剂，但是在 pH 值 4.5 时（發酵液）則效用較低。

在实际中碳酸鹽是經常被用来作为緩冲剂的；例如，在制造乳酸时，乳酸菌是不太适合于生存在 pH 值低于 2.5~3 时，即相当于 1.8~2% 的乳酸含量的情况下。因此，加入碳酸鈣鹽，

使其 pH 值增至6~7。在农业上，也同样的使用石灰来缓冲土壤中的霉及细菌所产生的酸，使其 pH 由3~4升至6~7。这个范围是更适合于绝大多数的高级植物并且也同样适合于土壤中有益的微生物。

天然水的“硬度”系由于某些钙盐类的存在而造成的，其中往往包括有碳酸氢盐。此盐很易溶解并且产生一种不需要的缓冲作用来对抗糖化室中麦芽汁的弱“酸”。

碳酸氢钙的缓冲作用是一个很典型的，同时也是使酿造家特别感兴趣的问题。这一点将加以详细的叙述。在溶液中其盐类将按下式离解：



当加入氢离子(酸类)时，将发生下列的反应：

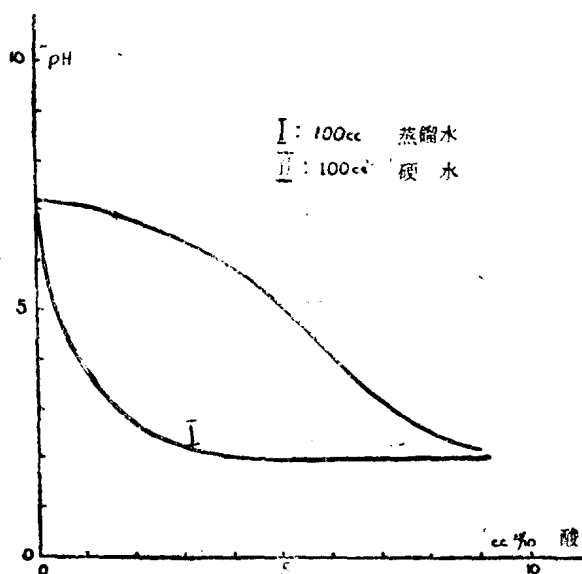
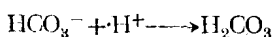


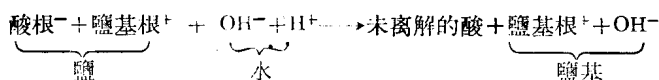
圖 1

由于氢离子受到了束缚而防止了 pH 的逐步下降, H_2CO_3 弱酸只能引起轻微的下降。与随同加入的酸量相应的 pH 变化可以绘成一个曲线, 即溶液的滴定曲线(见图 1)。

从这一个中等硬度碳酸盐水的曲线表可以看出这种水能够中和比较多量的酸。

5. 水 解

几乎所有的盐类, 在溶解于水中时, 都起显著的离解作用, 但是如果此盐是由弱酸(即只有轻微离解作用的酸)和强盐基所合成的, 其酸根的离子是很容易与水的氢离子(氢离子的供应是远远超过其需要的)相结合, 因而形成未离解的酸:



同时盐基根与羟根离子结合形成强盐基, 并保持着离解的状态。从而看出由于 OH^- 的过剩, 会使反应呈碱性。此种过程即称为盐的水解并且在实际中会经常遇到的。如肥皂溶液呈弱碱性, 即因为其弱脂肪酸离子与水的 H^+ 结合形成未离解的脂肪酸而留下剩余的碱; 至于极微弱的碳酸将与强盐基类如钠或钾的氢氧化物结合, 形成盐类, 此盐类又被强烈地水解而产生强碱性的溶液。相对的, 由强酸及弱盐基所合成的盐类则会造呈酸性反应的溶液。这是由于水的 OH^- 离子与盐类的盐基根离子化合而形成未离解的盐基所致。如氢氧化铝和氢氧化铵类的盐基, 与强酸作用所形成的盐类, 其水溶液将呈现显著的酸性反应, 例如氯化铝或硫酸铵便是如此。

6. 两性电解质

某些物质可以呈现如(弱)酸的作用同样也能呈现如(弱)盐基的作用视环境情况而定。氢氧化铝悬浮液与酸类作用可以形成盐类如: