

蒋力力, 田露琴, 尚煜豪, 等. 不同种类高温大曲功能特性与成分差异比较 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(14): 362-370. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024080244

JIANG Lili, TIAN Luqin, SHANG Yuhao, et al. Comparison of Functional Characteristics and Compositional Differences of Different High-temperature daqu[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(14): 362-370. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024080244

· 分析检测 ·

不同种类高温大曲功能特性与成分差异比较

蒋力力^{1,2,3}, 田露琴^{1,2,3}, 尚煜豪^{1,2,3}, 孙优兰^{1,2,3}, 黄 魏^{1,2,3}, 王 佳¹, 胡建锋^{1,2,3}, 尤小龙^{1,2,3,*}

(1. 贵州习酒股份有限公司, 贵州遵义 564600;

2. 贵州省白酒制造业创新中心, 贵州遵义 563000;

3. 中国轻工业酱香型白酒智能酿造工程技术研究中心, 贵州遵义 564600)

摘要: 为了解不同种类高温大曲功能特性及成分差异, 利用仪器分析、感官评价及多元统计等方法对高温黑曲、白曲及黄曲理化酶活、感官特征和成分差异进行综合分析。结果显示黑曲酸度、水分较高, 酶活力较低; 游离氨基酸含量为 7.69 ± 1.21 g/kg, 检出挥发性成分 104 种, 吡嗪及醛酮类物质种类较多, 焙烤香、酱香突出。白曲酸度、水分较低, 酶活力较高; 游离氨基酸含量为 12.00 ± 2.62 g/kg, 检出挥发性成分 115 种, 吡嗪及酯类物质种类较多, 香味丰富, 有轻微果香、粮香。黄曲理化特性、酶活力与白曲相近; 游离氨基酸含量为 9.90 ± 0.78 g/kg, 检出挥发性成分 110 种, 酸类, 杂环类物质种类较多, 曲香、豆豉香突出。多元统计分析发现不同大曲聚类清晰, 其中 28 种挥发性成分及 10 种氨基酸 VIP>1, 是三种大曲关键差异成分。上述分析为不同种类高温大曲的区分及使用提供理论支持。

关键词: 高温大曲, 不同种类, 理化指标, 挥发性成分, 感官评价

中图分类号: TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)14-0362-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024080244

本文网刊:



Comparison of Functional Characteristics and Compositional Differences of Different High-temperature daqu

JIANG Lili^{1,2,3}, TIAN Luqin^{1,2,3}, SHANG Yuhao^{1,2,3}, SUN Youlan^{1,2,3}, HUANG Wei^{1,2,3}, WANG Jia¹, HU Jianfeng^{1,2,3}, YOU Xiaolong^{1,2,3,*}

(1. Guizhou Xijiu Co., Ltd., Zunyi 564600, China;

2. Guizhou Province Baijiu Manufacturing Innovation Center, Zunyi 563000, China;

3. Engineering Technology Research Center of Jiang-flavor Baijiu Intelligent Brewing, China National Light Industry Council, Zunyi 564600, China)

Abstract: To understand the functional characteristics and compositional differences among different types of high-temperature daqu, the physicochemical properties, enzyme activities, sensory characteristics, and compositional differences of high-temperature black daqu, white daqu, and yellow daqu were comprehensively analyzed by means of instrumental analysis, sensory evaluation and multivariate statistics. The results showed that black daqu was characterized by higher acidity and moisture content but lower enzyme activity. The free amino acid content was measured at 7.69 ± 1.21 g/kg, and 104 volatile components were identified, including various furan and aldehyde ketone compounds, contributing to prominent baking and sauce aromas. White daqu was observed to have lower acidity and moisture content but higher enzyme activity. The free amino acid content was determined to be 12.00 ± 2.62 g/kg, and 115 volatile components were detected, with a high abundance of pyrazines and esters, resulting in a rich aroma featuring fruity and grainy notes. Yellow daqu was found to exhibit physicochemical properties and enzyme activity similar to those of white daqu. The free amino

收稿日期: 2024-08-23

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合成果[2023]一般145,黔科合支撑[2023]一般343,黔科合支撑[2023]一般342)。

作者简介: 蒋力力(1993-),男,硕士,工程师,研究方向:白酒风味化学研究,E-mail: 492121530@qq.com。

* 通信作者: 尤小龙(1989-),男,硕士,高级工程师,研究方向:白酒酿造与风味,E-mail: 371994571@qq.com。

acid content was quantified at 9.90 ± 0.78 g/kg, and 110 volatile components were identified, including numerous acids and heterocyclic compounds, leading to a distinct aroma dominated by Qu and Douchi notes. Through multivariate statistical analysis, clear clustering among different daqu types was revealed, with 28 volatile components and 10 amino acids (VIP > 1) identified as key differential markers. The findings of this study provide theoretical support for the differentiated use of various high-temperature daqu.

Key words: high-temperature daqu; different types; physicochemical indexes; volatile constituent; sensory evaluation

大曲是中国白酒酿造过程中不可或缺的糖化发酵剂和原料,其菌系、酶系、物系丰富,是白酒酿造的核心微生物来源,对白酒产量、质量及风味成分的形成有重要影响^[1]。固态发酵制备的大曲按发酵温度可分为低温大曲(40~50 ℃),中温大曲(50~60 ℃)及高温大曲(60~70 ℃)^[2];其中高温大曲是酿造酱香型白酒的原料,在高温发酵过程中,形成了独特的嗜热微生物群落,进而产生多种酶和挥发性化合物,对酱香型白酒独特风格的形成有重要意义^[3]。高温大曲发酵过程中,受到曲堆不同位置环境因子的影响,呈现三种不同发酵状态,一般以生产经验按其颜色分为黄曲、白曲、黑曲三类^[4-5],不同种类高温大曲微生物生态显著不同,拥有复杂且差异化的酶系和代谢物组成^[6-7]。

目前,关于不同种类高温大曲的研究主要聚焦于理化特性及微生物群落结构差异等方面^[8-9],有关大曲挥发性成分的研究最早可追溯到 2006 年,赵东等^[10]利用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用分析不同等级大曲挥发性成分,发现大曲中含有多种白酒中基础香气成分,如己酸、乙酸乙酯、己酸乙酯等;WANG 等^[11]从高温大曲成功分离出一株枯草芽孢杆菌,并发现其孢子中的 2,6-吡啶二羧酸(或其衍生物)能够通过美拉德反应转化为吡啶类化合物,是酱香型白酒中重要的特征香气成分。上述研究表明,大曲成分能直接或间接地进入酒体,是白酒成分的重要组成部分,可影响酒体典型风格特征的形成。此外,在酱香型白酒酿造过程中,不同种类高温大曲配比使用也会影响酱香型白酒出酒率及其独特酱香风味的形成^[12],因此,深入研究不同种类高温大曲功能特性及成分差异对企业生产实践具有指导意义。

本研究采用箭型顶空固相微萃取 (arrow-shaped headspace solid-phase microextraction, HS-SPME-ARROW) 结合气相色谱质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry) 对产自贵州某大型企业的不同种类高温大曲挥发性成分进行分析,结合大曲理化酶活、感官及氨基酸等指标,比较了不同种类高温大曲功能特性及成分差异,有助于理解不同种类高温大曲在酱香型白酒酿造中的发酵性能;利用多元统计学分析不同种类大曲成分差异,为不同种类高温大曲的客观判别及强化曲的使用提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

高温黄曲、白曲、黑曲 各 9 份,贵州习酒股份

有限公司;氨基酸标准品 Sykam GmbH;磺基水杨酸 分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、氯化钠 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;茚三酮、缓冲液 A、缓冲液 B、再生液、维生素 C、钠/钾缓冲液 分析纯,赛卡姆(北京)科学仪器有限公司;甲醇 色谱级,德国默克公司;2-乙基丁酸 色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司。

8890-5977B 气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司;SYKAM S433D 全自动氨基酸分析仪 德国 SYKAM 公司;PL3002 电子天平 瑞士 Mettler Toledo 公司;TUBE-MILL 100 研磨机 德国 IKA 公司;SI-T256 可调速计时漩涡混合器 美国 Scientific Industries;Centrifuge 5810R 离心机 德国艾本德股份公司;Aquaplore 3S 超纯水系统 美国艾科浦国际有限公司;Branson 8800 超声波清洗机 美国 Emerson 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集 贵州某酱香型白酒企业制曲车间随机采集不同发酵仓同一批次高温黄曲(Y1-Y6、D1-D3)、白曲(W1-W6、D4-D6)、黑曲(B1-B6、D7-D9)各 9 份,在低温下粉碎,取每种大曲各 100 g 混合成综合样进行感官、挥发性成分全扫;每种大曲各 4 份独立样品用于理化指标、酶活、挥发性成分以及氨基酸分析;每种大曲各 9 份样品用于偏最小二乘分析。

1.2.2 曲样品理化、酶活检测 大曲水分、酸度等理化指标的检测参照 QB/T 4257-2011《酿酒大曲通用分析方法》^[13],大曲氨基酸态氮检测参照 GB 5009.235-2016 食品安全国家标准《食品中氨基酸态氮的测定》^[14],大曲果胶酶、脂肪酶检测参照邓灿等^[15]和胡宝东等^[16]的方法。

1.2.3 大曲样品感官评价 从贵州某酱香型白酒公司选拔 8 名具有 3 年以上从事白酒、大曲感官审评经验且获得省级评酒师的专家成员,参照 Tang 等^[17]的方法,将 100 g 不同类型大曲综合样分别置于 A4 纸并随机编号,审评人依次对 3 种大曲样品进行感官评价,间隔 10 min 后重复上述操作一次;审评专家分别从 8 个维度(曲香、酱香、焙烤香、豆豉香、花果香、甜香、酸香及其他香)按照 0~10 分(0 无,1~2 弱,3~4 稍弱,5 一般,6~7 稍强,8~9 强,10 极强)对大曲香气属性强度进行评分,结果取得分平均值。

1.2.4 大曲样品氨基酸检测 样品预处理:大曲前处

理参照张巧玲等^[18]的方法进行优化,准确称取1.0 g待测大曲粉状样品至15 mL塑料离心管中,加入10.0 mL超纯水,涡旋振荡5 min,4 ℃冰箱浸提12 h;取出后恢复至室温,适当振荡混匀,10000 r/min离心5 min,取上清液5.0 mL置于新的15 mL离心管,加入10%磺基水杨酸5.0 mL涡旋振荡5 min,10000 r/min离心5 min,取适当上清过0.22 μm微孔滤膜得到待测样液,并置于进样小瓶,待检。若浓度过高,用样品稀释液稀释。

氨基酸分析仪检测条件:色谱柱 LCA K06/Na;流动相:柠檬酸钠 A=0.12 N, pH3.45; B=0.2 N, pH10.85;再生液;衍生剂为茚三酮溶液。洗脱泵流速:0.45 mL/min;衍生泵 0.25 mL/min;反应器温度:130 ℃;检测波长为 570 nm、440 nm;仪器检测时间:47 min;总时间:58 min。

定量分析:以17种氨基酸标准品为外标,利用Clarity Amino软件对17种氨基酸定量分析。

1.2.5 大曲样品挥发性成分检测 样品前处理:HS-SPME前处理参照Fan等^[19]优化,准确称取3.0 g大曲样品置于20 mL顶空瓶,加入5.0 mL含2-乙基丁酸饱和食盐水,密封,涡旋5 min,超声浸提30 min;采用HS-SPM-ARROW提取大曲中挥发性成分,在60 ℃下均衡30 min后,萃取头(Smart SPME Arrow 1.5 mm DVB/CarbonWR/PDMS)萃取30 min,GC-MS进样口解析5 min后进样。

检测条件1(SCAN):色谱柱 DB-FFAP(60 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为氦气,流量1.0 mL/min;不分流;升温程序:初始温度40 ℃,保持5 min,以5 ℃/min升至150 ℃,保持10 min,再以5 ℃/min升至230 ℃,保持10 min;电子轰击电离(EI)离子源,电子能70 eV,离子源温度230 ℃,四级杆温度150 ℃,接口温度250 ℃,传输线温度250 ℃,采集模式为scan,扫描范围30~350 amu。

检测条件2(SIM):参照王金龙等^[20]的方法,毛细管柱 DB-FFAP(60 m×0.25 mm×0.25 μm),载气氦气,流量1.0 mL/min;不分流;升温程序:初始温度40 ℃,保持3 min,以3 ℃/min升至150 ℃,保持10 min,再以10 ℃/min升至250 ℃,保持10 min;电子轰击电离(EI)离子源,电子能70 eV,离子源温度230 ℃,四级杆温度150 ℃,接口温度250 ℃,传输线温度250 ℃,采集模式为SIM,离子参数详见文献。

大曲挥发性成分定性、定量分析:每种大曲综合样品平行检测两次,经Masshunter及NIST 20鉴定,取平行样鉴定物交集且得分大于80分的化合物进行人工校准;以2-乙基丁酸为内标对66种挥发性成分进行半定量分析;

1.3 数据处理

IBM SPSS Statistics 23对数据进行方差分析(ANOVA)和事后检验(Post-hoc Test),通过字母标

记法(Duncan's test)分析显著性差异,其中*表示 $P<0.05$,**表示 $P<0.01$,***表示 $P<0.001$;不同字母表示组间存在显著差异($P<0.05$),所有数据均使用平均值±标准差表示;使用Origin 2022、RStudio进行数据可视化,SICMA进行偏最小二乘分析。

2 结果与分析

2.1 不同种类高温大曲功能特性差异分析

2.1.1 理化特性差异分析 大曲在发酵仓中因发酵位置和环境的不同,使得其发酵程度不一,进而在理化特性方面呈现差异,这些理化差异可以反映大曲成熟情况和品质^[21]。不同高温大曲理化指标如图1所示,水分、温度与大曲种类的成型密切相关。黑曲水分含量及曲心温度均最高,黄曲次之,白曲最低,差异显著($P<0.05$)。受发酵位置影响,白曲位于发酵堆外层及四周,通风条件较好水分流失快;黑曲位于内层保湿效果好,水分流失较少^[22]。温度是影响大曲成型的关键因素,大曲发酵仓中部保温保湿效果好、热曲时间较长、发酵程度高,易形成黑曲,约占总收率的10%;发酵仓四周溶氧好、升温迅速、水分挥发较快,热曲时间短,易形成白曲,约占总收率的10%;而其余部分温湿度较适宜,易形成黄曲,约占总收率80%^[23]。

大曲中氨基酸态氮主要由蛋白酶、肽酶等分解而成,可衡量原料发酵及蛋白质水解程度^[24],黑曲中氨基酸态氮含量最高(4.66±0.27 g/kg),黄曲次之(4.46 g±0.53g/k),白曲最低(4.07±0.07 g/kg),黑曲与白曲氨基酸态氮含量差异极显著,两者的发酵程度存在一定差异。大曲酸度、pH与原料有机物的降解和产酸微生物代谢相关^[2],三种大曲中白曲酸度最低(2.40±1.08 mmol/10 g),黄曲酸度次之(2.61±0.34 mmol/10 g),黑曲酸度最高(3.45±0.84 mmol/10 g),pH指标与大曲酸度呈负相关,不同大曲均呈酸性,与曲仓高湿微氧环境有关,适宜的酸性条件可以抑制杂菌生长并为风味物质的形成提供条件^[21]。

理化特性差异是不同大曲功能特性差异的基础,高温高湿下大曲发酵程度高,发生褐变形成黑曲,利于特定微生物群落的形成,美拉德反应及酸性化合物的生成,产生独特香气^[25];温湿度低,热曲时间短、发酵相对不完全,形成白曲,其淀粉含量高可作为原料,微生物种类多样且产生多种酶及风味成分,发酵力强,可有效增加出酒率^[23];温湿度适宜,大曲发酵程度适中,表皮呈黄色或金黄色,断面呈灰白色,称为黄曲,发酵能力较强,曲香浓郁^[26]。

2.1.2 酶活力差异分析 高温大曲中微生物多样且复杂,在发酵过程中会产生丰富酶系,主要功能为分解原料中营养成分并促进大曲风味物质的形成,对白酒产质量有重要影响,因此酶系种类和数量是影响大曲品质的重要因素^[27]。三种大曲酶活力分析如图2a所示。白曲在糖化酶、液化酶、脂肪酶活力上呈现优势,发酵能力强;黄曲酶活力略低于白曲,发酵能力较

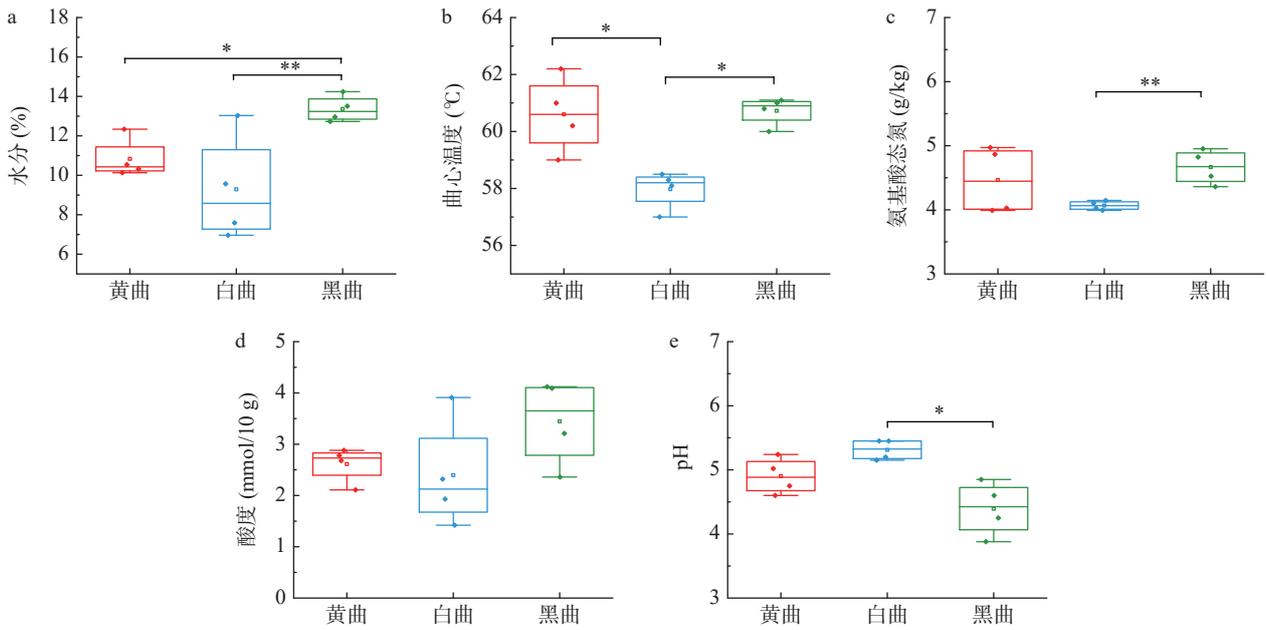


图 1 三种高温大曲理化指标分析

Fig.1 Physicochemical indexes analysis on three types of high-temperature daqu

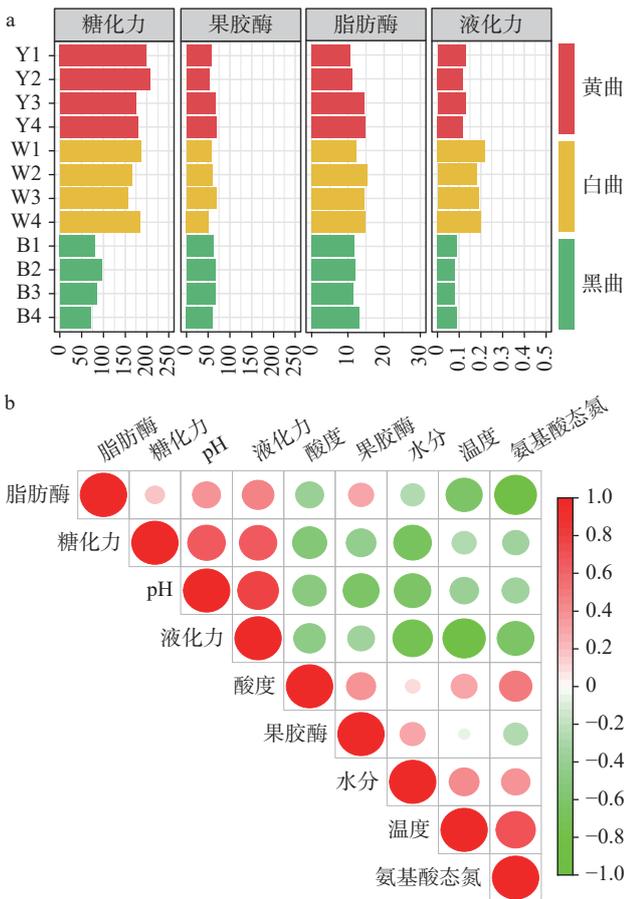


图 2 三种高温大曲酶活力及酶活力与理化指标相关性分析
Fig.2 Enzyme activity of three types of high-temperature daqu and correlation analysis between enzyme activity and physicochemical characteristic

注: a. 大曲酶活力; b. 酶活力与理化指标相关性分析。

强; 黑曲在果胶酶活力上较高, 其他酶活性均较低, 发酵能力弱。淀粉酶、糖化酶能将淀粉转化为葡萄糖, 有助于原料糖化进一步产生乙醇, 液化力、糖化力是

其酶活力的具体体现^[28]。脂肪酶属于三酰基甘油酰水解酶, 可水解脂肪为脂肪酸, 能提高白酒中总酯的含量, 促进白酒酸、醇和酯的平衡^[29]; 果胶酶主要作用是将果胶质中的糖苷键分解, 转化成半乳糖醛酸, 能有效提高原料利用率^[30]。

大曲酶系由微生物代谢或次级代谢产生, 受大曲温度、水分等理化因素影响。不同大曲理化特性与酶活力相关性分析如图 2b 所示, 脂肪酶、糖化力与 pH 呈正相关, 与水分、酸度、温度负相关; 液化力与 pH 呈正相关, 与水分、酸度、温度负相关, 果胶酶与 pH 呈负相关, 与酸度正相关、与水分、温度相关性较弱。理化因子是影响大曲微生物群落结构的重要因素, 因大曲理化特性的不同, 其酶系分布与数量也会发生改变^[30], 白曲、黄曲温度适宜、溶氧高, 适于霉菌、芽孢杆菌等多种产水解酶的微生物生长, 因此呈现出较高酶活力^[28]。

2.2 不同种类高温大曲成分差异分析

2.2.1 感官及成分差异分析 三种高温大曲综合样感官评定结果见图 3a, 白曲有轻微花果香、甜香, 在其他香中闻到了麦香; 黄曲曲香、豆豉香尤为突出; 黑曲有明显酱香、酸香, 在焙烤香中闻到了突出的巧克力味。在实际生产中, 对整块大曲进行嗅闻, 发现白曲香味十分丰富, 在部分区域有浓烈的花香、果香和甜香, 但是在本研究中, 对花果香的描述较少, 可能是由于该类气味集中在大曲的局部位置, 在均质大曲的过程中被其他更浓烈香味遮盖。

采用 HS-SPME-ARROW 对三种高温大曲综合样进行成分分析, 结果见图 3b。白曲挥发性成分种类最丰富, 共 115 种, 主要由于白曲发酵温度较低、微生物群落结构多样, 因此产生丰富的化合物种类^[31], 其中吡嗪类 (20 种)、酯类 (10 种)、醇类

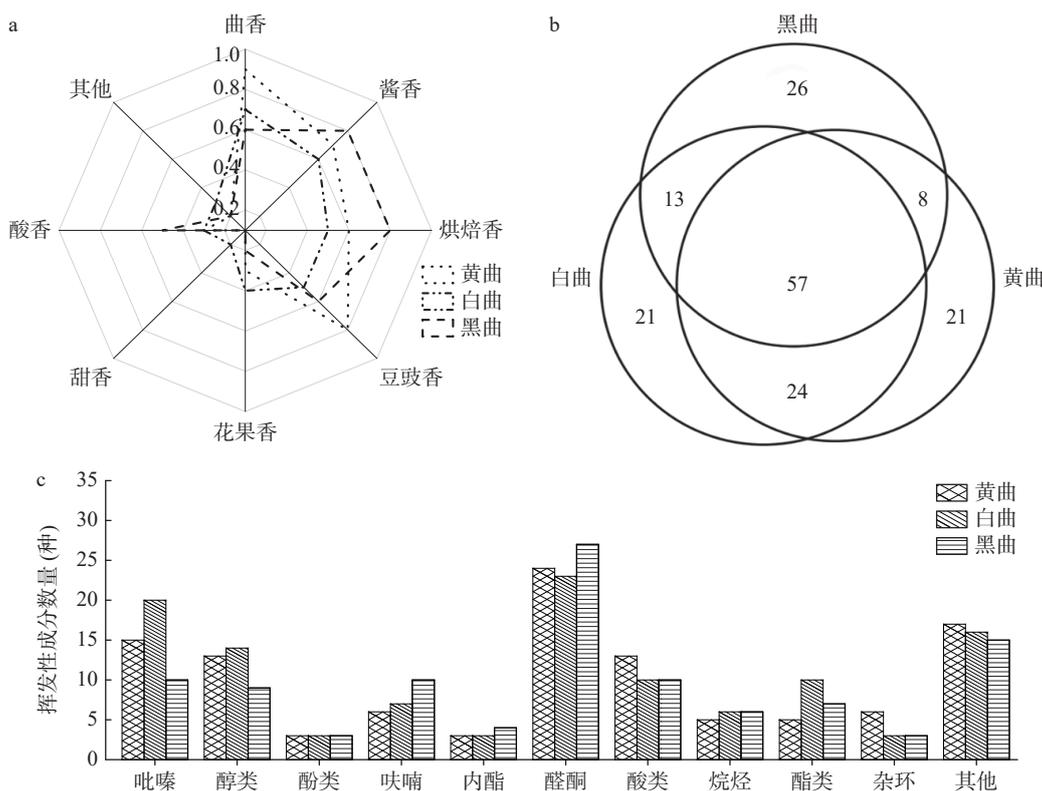


图3 三种高温大曲挥发性成分比较分析

Fig.3 Analysis of volatile component of three types of high-temperature daqu

注: a. 感官分析; b. 挥发性成分韦恩图; c. 挥发性成分种类。

(14种)化合物种类最多,如2,6-二乙基吡嗪、1-辛烯-3-醇、正戊醇、苯乙酸苯乙酯、异戊酸苯乙酯等;吡嗪类化合物由氨基酸降解和美拉德反应生产,一般呈现焙烤香和坚果香^[32-33];酯类化合物主要由酯化反应生成,也可以来源于醇酰基转移酶和醇的缩合反应,主要贡献果香、甜香^[34-35]。黄曲检测到挥发性成分为110种,其中酸类(12种)、杂环类(6种)较多,如2,3,5,6-四甲基吡嗪、3-糠醛、甲基己酸、2-乙基丁酸等,酸类是酯类化合物的前体,主要由细菌产生,呈现酸香;杂环化合物主要由微生物和美拉德反应产生,量微香大,在酱香型白酒中种类多且含量高^[36]。黑曲挥发性成分种类最少,共104种,但特有挥发性成分最多,有26种;黑曲中呋喃类(10种)、醛酮类(27)物质种类最多,呋喃类化合物的前体物包括氨基酸、碳水化合物等,高温能促使呋喃类化合物生成,通常呈坚果香、焙烤香,是贡献大曲焦香的重要物质;醛类化合物的形成与醇的氧化有关,酮类化合物可能是由微生物参与的脂肪酸β-氧化途径生成,醛酮类化合物呈果香、甜样的焦糖气味,对大曲风味起到协调作用^[37-38]。黑曲酸度较大可以促进醛酮类物质生成^[39]。

利用氨基酸分析仪测定不同种类高温大曲混合样品游离氨基酸,共检出17种氨基酸,结果如表1所示。白曲中17种游离氨基酸总含量最高,为12.00±2.62 g/kg,黑曲最低,为7.69±1.21 g/kg;白曲与黑曲游离氨基酸含量呈显著差异,白曲中蛋白酶活性

高是造成游离氨基酸含量高的直接因素^[25]。黄曲、白曲中含量最高的3种氨基酸分别为丙氨酸、谷氨酸和脯氨酸;黑曲含量最高的3种氨基酸为丙氨酸、脯氨酸和缬氨酸。研究表明,氨基酸对白酒口感及风味的形成有重要作用,其中白曲、黄曲中含量最高的

表1 三种高温大曲游离氨基酸含量(g/kg)

Table 1 Content of free amino acid in different kinds of high-temperature daqu (g/kg)

氨基酸呈味情况	氨基酸类别	黄曲	白曲	黑曲
鲜味	天冬氨酸(Asp)	0.49±0.10 ^a	0.57±0.09 ^a	0.35±0.01 ^b
	谷氨酸(Glu)	1.18±0.26 ^b	2.02±0.11 ^a	0.57±0.15 ^c
	苏氨酸(Thr)	0.44±0.04 ^b	0.54±0.10 ^a	0.28±0.01 ^c
甜味	丝氨酸(Ser)	0.56±0.10 ^{ab}	0.62±0.22 ^a	0.40±0.06 ^b
	甘氨酸(Gly)	0.24±0.03 ^{ab}	0.36±0.07 ^a	0.20±0.03 ^b
	丙氨酸(Ala)	1.02±0.06 ^{ab}	1.31±0.30 ^a	0.87±0.15 ^b
	脯氨酸(Pro)	1.28±0.09 ^b	1.93±0.72 ^a	1.25±0.50 ^b
	蛋氨酸(Met)	0.08±0.010 ^b	0.09±0.010 ^a	0.06±0.004 ^c
苦味	缬氨酸(Val)	0.85±0.05 ^a	0.90±0.22 ^a	0.75±0.17 ^a
	组氨酸(His)	0.87±0.12 ^a	0.65±0.38 ^a	0.64±0.07 ^a
	异亮氨酸(Ile)	0.42±0.02 ^a	0.46±0.12 ^a	0.38±0.11 ^a
	亮氨酸(Leu)	0.76±0.07 ^a	0.71±0.16 ^a	0.69±0.25 ^a
	苯丙氨酸(Phe)	0.52±0.04 ^a	0.57±0.10 ^a	0.35±0.09 ^b
	赖氨酸(Lys)	0.39±0.04 ^b	0.43±0.02 ^a	0.33±0.01 ^c
	精氨酸(Arg)	0.42±0.11 ^a	0.32±0.07 ^b	0.30±0.04 ^b
硫化物味	酪氨酸(Tyr)	0.39±0.02 ^b	0.50±0.07 ^a	0.23±0.03 ^c
	胱氨酸(Cys)	0.01±0.001 ^b	0.03±0.010 ^a	0.01±0.004 ^b
合计	9.90±0.78 ^a	12.00±2.62 ^a	7.69±1.21 ^b	

注: 同行不同小写字母表示不同种类高温大曲游离氨基酸含量具有显著性差异($P<0.05$)。

三种氨基酸均呈鲜味、甜味;而黑曲中的亮氨酸则呈现苦味^[40]。此外大曲中游离氨基酸经多种脱氨方式后形成酮酸,进一步生成羰基类、高级醇等风味物质,酱香型白酒中重要的吡嗪类化合物所含的杂环氮原子也来自于 α -氨基酸^[41-42]。

2.2.2 聚类分析 感官判别不同种类高温大曲类型是最常用的方法,但黄曲和黑曲在颜色上易于混淆,通常会结合现场嗅闻的方式加以区分,因此以挥发性成分来判别大曲类型是一个重要手段。为进一步明晰不同大曲成分差异,对大曲样品 17 种游离氨基酸含量进行定量分析、66 种挥发性成分进行半定量分析,结果如图 4 所示;三种大曲中共检出醛酮类 12 种、酯类 18 种、酸类 12 种、醇类 10 种、吡嗪类 9 种、其他类 5 种;白曲挥发性成分总含量最高(142.07 mg/kg \pm 4.62%),黄曲次之(106.77 mg/kg \pm 9.63%),黑曲最低(88.77 mg/kg \pm 47.34%),与 Yang 等^[31] 研究结果相似。其中苯乙醛、乙酸乙酯、乙酸、异戊酸、苯乙醇、2,3,5-三甲基吡嗪、四甲基吡嗪等物质含量在不同高温大曲中含量均较高(≥ 10 mg/kg),

以挥发性成分含量进行聚类热图分析,不同大曲聚类清晰。在游离氨基酸方面,黑曲中游离氨基酸含量最低,且与黄曲聚类更相近,不同种类高温大曲能够清晰聚类。进一步的将大曲挥发性成分和氨基酸集成为一个数据集,利用主成分(PCA)进行分析,PC1 与 PC2 累计方差贡献率为 64.0%,数据解释能力可接受,三种大曲聚类清晰,表明其氨基酸及挥发性成分在大曲类型区分上有一定指导意义。

2.2.3 关键差异物分析 偏最小二乘法判别法(PLS-DA)具备将模型内部不同组别之间的差异最大化的能力,进而可以被用来对样本类型进行有效的区分与识别^[43]。通过采集大曲成分(挥发性成分及游离氨基酸),以每种大曲 6 个样品作为“测试集”,每种大曲 3 个样品作为“训练集”,共计 27 个样品开展 PLS-DA 分析,如图 5 所示。图 5a 为 PLS-DA 散点得分图,其横坐标为预测主成分,显示组间差异;纵坐标为正交主成分,显示组内差异,每种大曲的样品组间差异远大于组内差异,在区间内聚类。模型经 200 次置换检验次数预测后解释能力 R^2X 为 0.83, R^2Y 为

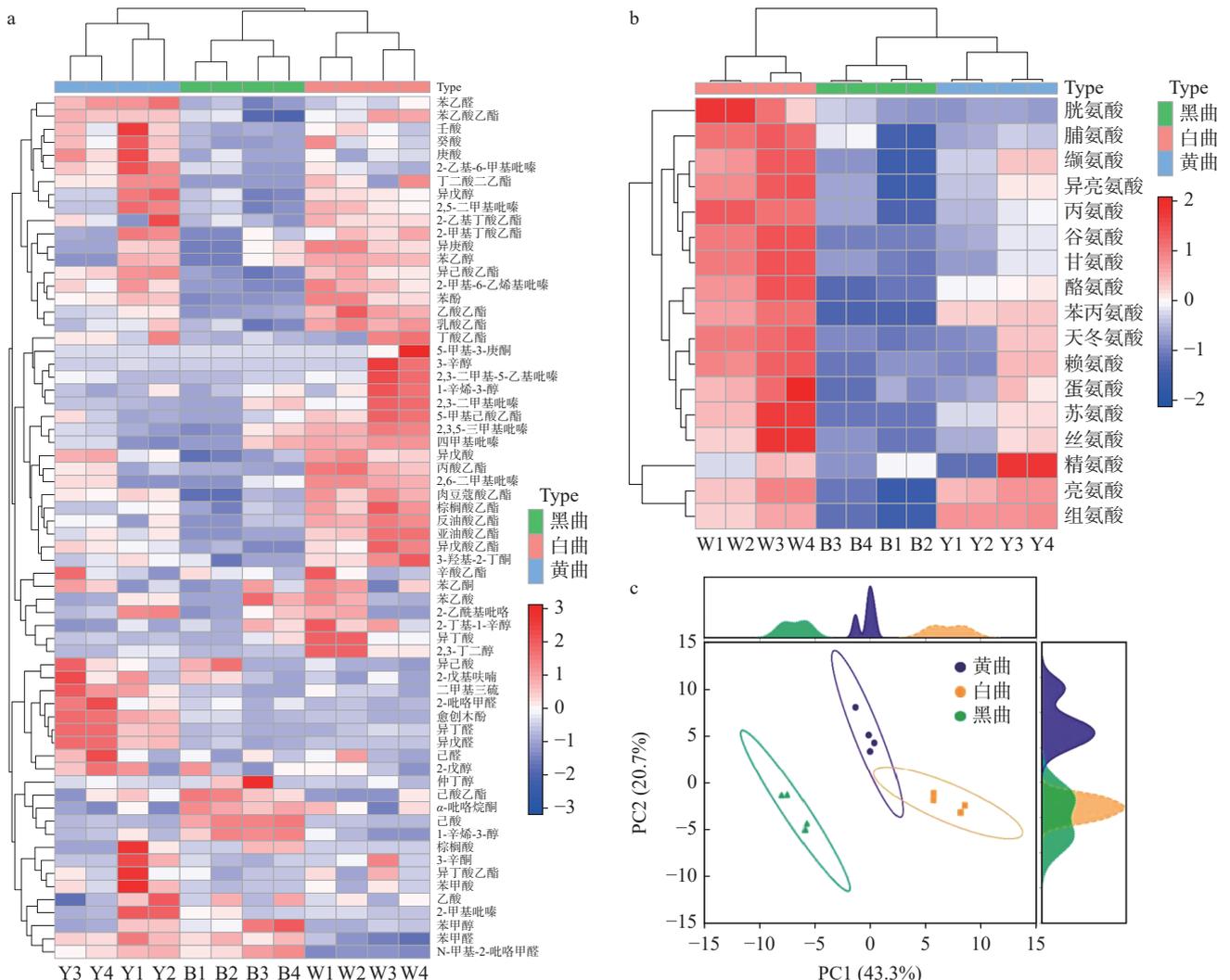


图 4 三种高温大曲挥发性成分及氨基酸聚类分析

Fig.4 Clustering analysis of volatile component and amino acids of three kinds of high-temperature daqu

注: a. 挥发性成分聚类热图; b. 氨基酸聚类热图; c. 挥发性成分及氨基酸主成分分析。

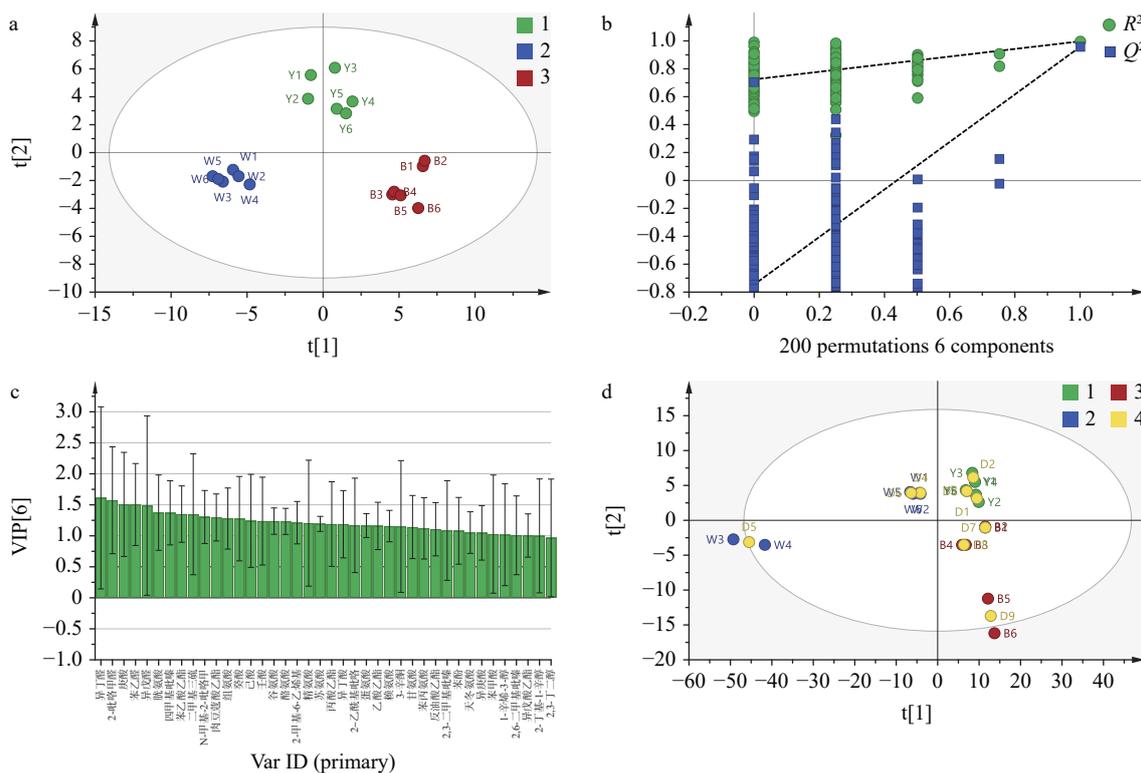


图5 三种高温大曲 PLS-DA 分析

Fig.5 PLS-DA analysis of three kinds of high-temperature daqu

注: a. 测试集模型 PLS-DA 得分图; b. 200 次模型预测结果; c. VIP>1 物质; d. 训练集模型 PLS-DA 得分图。

0.99, 模型预测能力 Q^2 为 0.96, 均大于 0.5, 模型数据解释能力可接受, R^2 和 Q^2 回归线呈向上的趋势(图 5b)。通过 PLS-DA 代谢物分析筛选到重要差异化合物 38 种 (VIP>1), 包括 28 种挥发性成分及 10 种氨基酸(图 5c)。最后, 将构建的模型用于“训练集”大曲判别, 结果见图 5d 和表 2。9 个判别组样品均准确判定为黄、白、黑大曲, 与专业人员感官判别结果较为一致。

表 2 三种高温大曲判别结果

Table 2 Results of three high-temperature daqu discriminations

样品	数量	正确率(%)	黄曲	白曲	黑曲	判别组	未分类组
1(黄曲)	6	100	6	0	0	0	0
2(白曲)	6	100	0	6	0	0	0
3(黑曲)	6	100	0	0	6	0	0
4(判别组)	9	0	3	3	3	0	0
未分类组	0	0	0	0	0	0	0
样品数量	27	66.67	9	9	9	0	0
费歇尔分析			1.1×10^{-6}				

3 结论

本研究全面解析三种不同颜色高温大曲(黑、黄、白)的理化特性、挥发性成分及游离氨基酸组成, 揭示了它们在酱香型白酒生产中的特性和品质差异。其中, 黑曲酸度、水分等理化特性较高而酶活性低; 挥发性物质种类较少含量较低, 但是却存在独特的物质体系, 呋喃类、醛酮类较多, 其焙烤香、酸香、酱香突出, 对酱香型白酒酿造有特殊的风味贡献。白

曲酶活力突出, 发酵能力强; 挥发性成分种类多, 如吡嗪类、酯类、醇类等, 香味丰富, 能够增加出酒率, 使酒体风味丰盈。黄曲理化特性及酶活力更接近白曲, 发酵能力较强; 醇类, 杂环类化合物种类多, 曲香、豉香突出。相关性分析进一步验证了大曲理化与酶活力的对应关系。聚类热图、PCA 分析显示了不同大曲在成分上的含量差异及聚类特性; 采用 PLS-DA 判别模型能够将 3 种大曲聚类, 并准确判别 9 个“训练集”大曲样品。通过对不同种类高温大曲理化特性和成分差异的比较分析, 揭示了不同大曲理化性质及酶活力差异及其潜在联系, 初步比较了不同大曲的挥发性成分及氨基酸组成, 为明晰不同高温大曲的功能特性及判别提供参考。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

[1] LI W W, FAN G S, FU Z L, et al. Effects of fortification of Daqu with various yeasts on microbial community structure and flavor metabolism[J]. *Food Research International*, 2020, 129: 108837.

[2] SAKANDAR H A, HUSSAIN R, FARID KHAN Q, et al. Functional microbiota in Chinese traditional Baijiu and Mijiu Qu (starters): A review[J]. *Food Research International*, 2020, 138: 109830.

[3] XIAO X, YUAN L H, NAN F Y, et al. PCR-DGGE analysis of the microbial communities in three different Chinese "Baiyuanbian" liquor fermentation starters[J]. *Journal of Microbiology and*

- Biotechnology*, 2014, 24(8): 1088–1095.
- [4] GAN S H, YANG F, SAHU S K, et al. Deciphering the composition and functional profile of the microbial communities in chinese moutai liquor starters[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10. doi:10.3389/fmicb.2019.01540.
- [5] HUANG Y H, YI Z L, JIN Y L, et al. New microbial resource: microbial diversity, function and dynamics in Chinese liquor starter[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 14577.
- [6] ZHOU Q F, MA K, SONG Y, et al. Exploring the diversity of the fungal community in Chinese traditional Baijiu daqu starters made at low-, medium- and high-temperatures[J]. *LWT*, 2022, 162: 113408.
- [7] WANG Y R, CAI W C, WANG W P, et al. Analysis of microbial diversity and functional differences in different types of high-temperature Daqu[J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(2): 1003–1016.
- [8] PANG Z M, LI W W, HAO J, et al. Correlational analysis of the physicochemical indexes, volatile flavor components, and microbial communities of high-temperature daqu in the northern region of china[J]. *Foods*, 2023, 12(2): 326.
- [9] SHI W, CHAI L J, FANG G Y, et al. Spatial heterogeneity of the microbiome and metabolome profiles of high-temperature Daqu in the same workshop[J]. *Food Research International*, 2022, 156: 111298.
- [10] 赵东, 李扬华, 向双全, 等. 顶空固相微萃取气相色谱质谱法测定曲药中的香味成分[J]. *酿酒科技*, 2006, 2006(5): 92–94. [ZHAO D, LI Y H, XIANG S Q, et al. Study on flavoring components of daqu by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)[J]. *Liquor-making Science & Technology*, 2006, 2006(5): 92–94.]
- [11] WANG W Y, LIU R L, SHEN Y, et al. The potential correlation between bacterial sporulation and the characteristic flavor of chinese maotai liquor[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 1435.
- [12] 梁二宏, 李金洋, 李微微, 等. 3 种高温大曲功能特征与微生物群落结构差异性分析[J]. *食品科学*, 2024, 45(21): 166–175. [LIANG E H, LI J Y, LI W W, et al. Differences in functional characteristics and microbial community structures of three types of high-temperature daqu[J]. *Food Science*, 2024, 45(21): 166–175.]
- [13] 中华人民共和国工业和信息化部. QB/T 4257-2011 酿酒大曲通用分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011. [Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. QB/T 4257-2011 General analytical methods for Daqu of alcoholic beverages[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.]
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.235-2016 食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.235-2016 National food safety standard—determination of amino acid nitrogen in foods[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.]
- [15] 邓灿, 高瑞杰, 赵永威, 等. 高温大曲感官指标与理化指标、微生物群落和挥发性物质的关联[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(23): 78–85. [DENG C, GAO R J, ZHAO Y W, et al. Relationship between sensory indexes, physicochemical indexes, microbial community and volatile compounds in high-temperature Daqu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(23): 78–85.]
- [16] 胡宝东, 邱树毅, 周鸿翔, 等. 酱香型大曲的理化指标、水解酶系、微生物产酶的关系研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(2): 99–106. [HU B D, QIU S Y, ZHOU H X, et al. Relationships among physicochemical indices and hydrolyzing enzyme systems and enzymes-produced-ability in jiangxiang daqu[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(2): 99–106.]
- [17] TANG P, WANG L Q, ZHAO Q, et al. Characterization of key aroma compounds and relationship between aroma compounds and sensory attributes in different quality of high temperature Daqu[J]. *LWT*, 2024, 194: 115801.
- [18] 张巧玲, 吕锡斌, 秦兴, 等. 酱香型白酒高温大曲游离氨基酸比较分析[J]. *中国酿造*, 2019, 38(4): 53–57. [ZHANG Q L, LÜ X B, QIN X, et al. Comparative analysis of free amino acids in high temperature Daqu of Moutai-flavor Baijiu[J]. *China Brewing*, 2019, 38(4): 53–57.]
- [19] FAN G S, SUN B G, FU Z L, et al. Analysis of physicochemical indices, volatile flavor components, and microbial community of a light-flavor daqu[J]. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 2018, 76(3): 209–218.
- [20] 王金龙, 尹延顺, 田栋伟, 等. 高温大曲挥发性风味成分检测方法建立及应用[J]. *食品与发酵工业*, 2025, 51(4): 345–353. [WANG J L, YIN Y S, TIAN D W, et al. Establishment and application of a method for determination of volatile flavour components in high-temperature Daqu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2025, 51(4): 345–353.]
- [21] 唐佳代, 刘力萍, 龙亚飞, 等. 不同感官特性酱香大曲真菌群落结构与理化特性[J]. *食品科学*, 2022, 43(14): 193–198. [TANG D J, LIU L P, LONG Y F, et al. Physicochemical characteristics and fungal community structure of different colored jiang-flavor daqu[J]. *Food Science*, 2022, 43(14): 193–198.]
- [22] WENDT L M, MURPHY J A, SMITH W A, et al. Compatibility of high-moisture storage for biochemical conversion of corn stover: storage performance at laboratory and field scales[J]. *Front Bioeng Biotechnol*, 2018, 6: 30.
- [23] 丁润月, 李姝, 魏阳, 等. 不同颜色高温大曲形成机理及特性差异研究进展[J/OL]. *食品与发酵工业*: 1–11[2024-09-29]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040518>. [DING R Y, LI S, WEI Y, et al. Research progress on formation mechanism and characteristic differences of high-temperature Daqu of different colors[J/OL]. *Food and Fermentation Industries*: 1–11[2024-09-29]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040518>.]
- [24] 潘慧青, 曹钰, 石慧媛, 等. 黄酒酿造后酵工艺对氨基酸态氮生成的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2016, 35(2): 144–150. [PAN H Q, CAO Y, SHI H Y, et al. Effect of post-fermentation technology on amino acid nitrogen generating during Chinese rice wine brewing[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2016, 35(2): 144–150.]
- [25] 罗帅. 酱香型大曲中黑曲形成机制及抑菌性能解析[D]. 无锡: 江南大学, 2022. [LUO S. Formation mechanism and antibacterial properties of black koji in Maotai-flavor Daqu[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.]
- [26] CHEN Y R, LI K M, LIU T, et al. Analysis of difference in microbial community and physicochemical indices between surface and central parts of chinese special-flavor baijiu daqu[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 14(11): 592421.
- [27] 柳习月. 蛋白组学解析酱香大曲核心酶系及关键功能酶[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [LIU X Y. Proteomics analysis of core enzyme composition and key functional enzymes of sauce-flavor Daqu[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]
- [28] WANG B W, WU Q, XU Y, et al. Synergistic effect of multiple saccharifying enzymes on alcoholic fermentation for chinese baijiu production[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2020,

86(8): 13-20.

[29] 印丽, 邱树毅, 曹文涛, 等. 酱香型白酒核心产区大曲的酶系分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(3): 89-96. [YIN L, QIU S Y, CAO W T, et al. Analysis of daqu enzymes from the core production area of maotai-flavor liquor[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(3): 89-96.]

[30] 翁鹏, 张建敏, 彭志云, 等. 大曲酶系的研究现状及展望[J]. 酿酒科技, 2023(6): 112-117. [WENG P, ZHANG J M, PENG Z Y, et al. Research progress in enzyme system of daqu[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2023(6): 112-117.]

[31] YANG L, FAN W L, XU Y. GC×GC-TOF/MS and UPLC-Q-TOF/MS based untargeted metabolomics coupled with physico-chemical properties to reveal the characteristics of different type daqus for making soy sauce aroma and flavor type baijiu[J]. *LWT*, 2021, 146: 111416.

[32] 朱艳美, 陈亨业, 邓高琼, 等. 高温大曲白酒中吡嗪类化合物的检测、来源、香气和功能活性研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(5): 420-428. [ZHU Y M, CHEN H Y, DENG G Q, et al. Research progress of the detection, source, aroma and functional activity of pyrazine compounds in high temperature daqu baijiu[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(5): 420-428.]

[33] 孟维一, 黄明泉, 孙宝国, 等. HS-SPME 结合 GC-O-MS 技术分析不同大曲中的香气活性化合物[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 54-61. [MENG W Y, HUANG M Q, SUN B G, et al. Identification of aroma-active compounds in Daqu by HS-SPME-GC-MS/O[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(6): 54-61.]

[34] 王高伟, 曹润洁, 陈双, 等. 采用顶空固相萃取结合全二维气相色谱飞行时间质谱解析不同等级中高温大曲的挥发性组分差异特征[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(2): 285-292. [WANG G W, CAO R J, CHEN S, et al. Analysis of volatile compounds differences in different grades medium-high temperature Daqu by headspace solid-phase microextraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2025, 51(2): 285-292.]

[35] ZHAO D, SHI D, SUN J, et al. Characterization of key aroma compounds in Gujinggong Chinese Baijiu by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, and sensory evalua-

tion[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 616-627.

[36] WU Y S, HOU Y X, CHEN H, et al. "Key Factor" for Baijiu quality: Research progress on acid substances in baijiu[J]. *Foods*, 2022, 11(19): 2959.

[37] 韦露露, 张宗启, 陆伦维, 等. 基于白酒风味的现代分析技术及其生物活性研究进展[J]. 中国酿造, 2021, 40(9): 12-18. [WEI L L, ZHANG Z Q, LU L W, et al. Research progress on modern analysis technology and biological activity based on Baijiu flavor[J]. *China Brewing*, 2021, 40(9): 12-18.]

[38] XU Y Q, ZHAO J R, LIU X, et al. Flavor mystery of Chinese traditional fermented baijiu: The great contribution of ester compounds[J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 130920.

[39] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of important sulfur and nitrogen compounds in Lang baijiu by application of gas chromatography-olfactometry, flame photometric detection, nitrogen phosphorus detector and odor activity value[J]. *Food Research International*, 2020, 131: 109001.

[40] HUFNAGEL J C, HOFMANN T F. Quantitative reconstruction of the nonvolatile sensometabolome of a red wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56, 19: 9190-9199.

[41] 乔敏莎, 王凡, 山其木格, 等. 超高效液相色谱质谱法测定酱香型酒曲原料中氨基酸含量[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(12): 278-284. [QIAO M S, WANG F, SHAN Q M G, et al. Direct determination of 19 amino acids in raw materials of Moutai-flavor Jiuqu by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(12): 278-284.]

[42] 聂元皓, 徐岩, 吴群, 等. 芳香族化合物前体物质酪氨酸和苯丙氨酸在白酒中的来源解析[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(10): 1-6. [NIE Y H, XU Y, WU Q, et al. Analysis on source of tyrosine and phenylalanine as precursors of aromatic compounds in Baijiu (Chinese liquor) [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(10): 1-6.]

[43] 孙优兰, 骆红波, 王金龙, 等. 酱香型白酒不同轮次基酒风味特征分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(17): 343-355. [SUN Y L, LUO H B, WANG J L, et al. Analysis of flavor characteristics of different rounds base liquor for Jiangxiangxing Baijiu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(17): 343-355.]