

基于主成分分析法的中高温大曲香气物质 评价模型的建立

崔新莹^{1,2}, 吕志远², 张梦梦², 刘玉涛², 秦炳伟², 赵巧珍²,
李小杰², 李丕武^{1*}

(1. 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 济南 250353; 2. 济南趵突泉酿酒有限责任公司, 济南 250115)

摘要: **目的** 基于主成分分析法构建大曲香气质量评价模型, 为中高温大曲的质量评价提供可量化的香气评价方法。 **方法** 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法对中高温大曲样品进行香气检测, 利用主成分分析法对大曲香气品质进行综合评价, 并通过感官品评与聚类分析验证此模型的可行性。 **结果** 本研究从中高温大曲样品中检测出 117 种挥发性成分, 主要包括酯类、芳香类、吡嗪类、醛酮类化合物等, 通过主成分分析法, 鉴定出对中高温大曲香气品质优劣起关键性作用的成分有 19 种, 包括苯乙醇、戊酸乙酯、己酸乙酯、四甲基吡嗪等, 由此构建的香气质量评价模型, 可将中高温大曲样品分成 3 簇, 与对应大曲感官品评与聚类分析结果相一致。 **结论** 本研究通过主成分分析法构建的中高温大曲香气品质评价模型, 可以客观地反映大曲香气品质, 为大曲香气质量的判断和分类提供了一个新的方法。

关键词: 中高温大曲; 主成分分析; 聚类分析; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法

Establishment of aroma substance evaluation model of medium-high temperature Daqu based on principal component analysis

CUI Xin-Ying^{1,2}, LV Zhi-Yuan², ZHANG Meng-Meng², LIU Yu-Tao², QIN Bing-Wei²,
ZHAO Qiao-Zhen², LI Xiao-Jie², LI Pi-Wu^{1*}

[1. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking (LBMP), Jinan 250353 China;
2. Jinan Baotuquan Distillery Co., Ltd., Jinan 250115, China]

ABSTRACT: Objective To build an aroma quality evaluation model based on the principal component method, provide a quantifiable aroma evaluation method for quantitatively evaluate the aroma quality of the medium-high temperature Daqu quantifiably. **Methods** The headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrography was used to detect the aroma of the medium-high temperature Daqu samples, and the aroma quality of Daqu was comprehensively evaluated by principal component analysis, the feasibility of this model was verified by sensory tasting and cluster analysis. **Results** Totally 117 kinds of volatile components were detected in the samples of medium-high temperature Daqu, mainly including esters, aromatics, pyrazines and

基金项目: 2022 年度山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2022CXGC020206)、齐鲁工业大学(山东省科学院)重点创新项目(2022JBZ01-06)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province in 2022 (Major Science and Technology Innovation Project) (2022CXGC020206), and the Key Innovation Project of Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences) (2022JBZ01-06)

***通信作者:** 李丕武, 博士, 教授, 主要研究方向为微生物酶工程。E-mail: piwuli@126.com

***Corresponding author:** LI Pi-Wu, Ph.D, Professor, State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking (LBMP), No.3501, University Road, Changqing District, Jinan 250353, China. E-mail: piwuli@126.com

aldehydes and ketones in this study. Through principal component analysis, 19 kinds of key aroma components were identified in the medium-high temperature Daqu, including phenylethanol, ethyl valerate, ethyl caproate and tetramethylpyrazine. The aroma quality evaluation model constructed as a result could divide the medium-high temperature Daqu samples into three groups, which were consistent with the results of sensory tasting and cluster analysis of the corresponding Daqu. **Conclusion** The aroma quality evaluation model of medium-high temperature Daqu constructed by principal component analysis in this study can objectively reflect the aroma quality of Daqu and provide a new method for judging and classifying the aroma quality of Daqu.

KEY WORDS: medium-high temperature Daqu; principal component analysis; cluster analysis; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry

0 引言

大曲是以谷物为原料通过生料发酵得到的粗酶制剂^[1],在白酒酿造过程中起着糖化发酵、提供菌源、投粮作用以及生香作用^[2]。大曲中含有众多酶类及微生物,酶解产物及微生物代谢产物丰富,有的可以直接带入酒中,成为白酒香气物质的直接来源,有的也可以成为酒中香气产物的前体物质^[3]。浓香型白酒多用中高温大曲酿造。因此,研究中高温大曲香气对浓香型原酒酒质的稳定与提升有着重要的作用。

目前常用的大曲香气成分提取的前处理方法有直接进样法、液液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)、液液萃取-辅助溶剂蒸发法(liquid-liquid extraction-solvent assisted flavor evaporation, LLE-SAFE)、搅拌棒吸附萃取法(stir bar sorptive extraction, SBSE)及顶空固相微萃取法(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)^[4]。LLE、LLE-SAFE 存在提取步骤复杂、耗时长、需要消耗大量有机溶剂等问题;直接进样法及 SBSE 存在提取香气物质种类少、无法萃取微量物质的问题^[4]; HS-SPME 采用涂有固定相的熔融石英光导纤维来提取、吸附、富集样品中的待测物质^[5],具有无溶剂、操作简单、灵敏度高、成本低的优点^[6],克服了传统前处理方法的缺点,已经广泛应用于酒类^[7-8]、食品^[9-11]、环境^[12]等方面。主成分分析法(principal component analysis, PCA)是一种多元统计分析方法,可以通过正交变换,将一组可能具有相关性的原始变量转换成少数几个线性不相关的综合变量,具有降维和简化数据结构的作用^[13-14]。综合变量即主成分,可以代表原始变量的绝大多数信息,此方法已广泛应用于茶叶^[15-17]、粮食^[18]、水果^[19-20]、白酒^[21]等香气分析及香气模型的构建。目前,研究学者对大曲香气的研究主要集中在大曲产香微生物的筛选与鉴定^[22-24],对大曲香气物质检测方法优化^[25],以及大曲对产品风味影响的研究^[26]。在目前传统酿造行业正面临向智能化、数字化企业转型的趋势下,对大曲香气评价方法为感官评价法,存在主观性强、结果难以量化的缺点,无法满足企业数字化转型及大曲标准化生产的需求。

为客观评价中高温大曲香气质量,探索中高温大曲香气可量化的评价方法,本研究采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS),对中高温大曲样本进行挥发性风味物质的检测,并利用 PCA 构建中高温大曲香气质量综合评价模型,通过对大曲香气的客观统计分析,为大曲香气评价提供一种比传统感官评价更客观的评价方法,对大曲的质量鉴别以及提高原酒品质具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大曲样品:由山东某酒厂制曲车间提供。由有经验的制曲车间工人及酿酒工程师,在同一批次中高温大曲成品曲中,挑选 10 块具有代表性的感官质量不同的大曲样品,代表性即外观、断面、香气、皮张 4 个方面感官质量区分明显的优质曲、普级曲及三级曲,分别编号为 Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6、Q7、Q8、Q9、Q10。随机挑选 3 块模型验证样品 YQ1、YQ2、YQ3。将样品整块粉碎,过 40 目筛,样品混合均匀,采用四分法取样,样品于-20℃冰箱储存备用。

无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);C₇-C₃₀ 直链正构烷烃标准品、2-辛醇标准品(纯度≥99.9%,百灵威科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头、SPME 手动进样手柄(美国 Supelco 公司);7890A/5975C 气相-质谱联用仪、CP-WAX 弹性石英毛细管柱(50 m×250 μm, 0.2 μm)(美国 Agilent 公司);FA2004 精密电子天平(精度 0.0001 g,天津天马衡基仪器有限公司);CJJ79-1 加热磁力搅拌器(金坛市大地自动化仪器厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 感官评价方法

由 8 位经验丰富的制曲车间工人和 15 名国家级、省级品酒师,共同组成的大曲感官评价小组。对 10 个中高温大曲样品进行感官评价,将样品分成优质曲、普级曲及三

级曲3类。本研究在沈世明等^[27]高温大曲风味轮的基础上,结合中高温大曲香气的感官特点,将曲香、粮香、焦糊香、霉味、酸味5个中高温大曲典型香气特征作为评价指标。采用嗅闻强度法,对中高温大曲香气进行综合感官评价。香气强度分成5个等级,“5”表示香气非常浓郁、“4”表示香气浓郁、“3”表示香气较浓郁、“2”表示香气较弱、“1”表示香气弱。每个样品嗅闻3次,以各位品评员感官评分的平均值来评价大曲香气质量。

1.3.2 中高温大曲挥发性风味成分的检测方法

(1)顶空固相微萃取方法

称取0.5000 g大曲样品与20 mL顶空瓶,加入内标溶液50 μ L, 50℃水浴,平衡15 min后,插入50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取纤维头直接顶空萃取吸附50 min,于250℃解析5 min,进行GC-MS分离鉴定,每个样品均平行检测3次。

(2) GC-MS 分析条件

GC条件: CP-WAX 弹性石英毛细管柱(50 m $\times$ 250 μ m, 0.2 μ m); 升温程序: 起始柱温40℃, 保持4 min, 以3℃/min升至60℃, 再以10℃/min升至130℃, 再以18℃/min升至220℃, 保持20 min; 载气为高纯氮气(纯度 $\geq$ 99.999%), 流速为1 mL/min; 进样口温度250℃, 不分流进样。

MS条件: 电子电离(electron impact, EI)离子源, 电子能70 eV, 离子源温度230℃, 四极杆温度150℃, 传输线温度250℃; 质量扫描范围: 30~450 amu。

(3)定性半定量分析

定性: 检测出来的香气物质通过NIST库和Wiley库检索对比鉴定, 正向和反向匹配度大于800; 筛选相似度大于80%的鉴定结果; 通过相同色谱条件下检测出来的正构烷烃C₇~C₃₀的保留时间计算相应物质的保留指数(retention index, RI), 对文献报道中差值小于50的化合物予以定性。

半定量: 选择2-辛醇为内标(加入样品终质量浓度为1000 μ g/kg), 采用面积归一化法对各挥发性风味成分进行半定量分析。各检测物相对含量占比通过各香气物质含量与总香气物质含量之比表示^[28]。

计算公式(1)和(2)如下:

$$\text{峰面积归一化: } X_i\% = \frac{A_i}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{半定量: } C_i\% = \frac{A_i}{A_s \div M_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_i ——组分*i*的百分含量;

A_i ——组分*i*的峰面积;

$A_1, A_2, \dots, A_n$ ——组分1, 2, ..., *n*的峰面积;

C_i ——组分*i*的质量浓度;

A_s ——加入内标物的峰面积;

M_s ——加入内标物的质量浓度。

1.3.3 大曲香气质量评价模型的建立

以中高温大曲的挥发性风味物质占比为变量, 对其进行PCA, 将其转换成几个综合指标*F*来代替原始指标。按不同主成分的线性组合与贡献率之积的和来排序^[15], 判别大曲香气质量, 并结合感官评价结果对模型进行验证。

具体操作方法如下:

(1)将原始数据进行标准化处理。

(2)提取特征值大于1的主成分, 计算各主成分的特征值及贡献率。

(3)建立成分矩阵。成分矩阵中的载荷系数表示的是主成分*F_i*与原始变量的相关系数。载荷系数表示原始变量与主成分之间的相关性, 其绝对值越接近1, 相关性越强。

(4)主成分*F*值的计算。以不同特征值的方差贡献率*F_i* (*i*=1, 2, ..., *k*)作为权重系数, $F = \beta_1 F_1 + \beta_2 F_2 + \dots + \beta_k F_k$ (3), 由公式(3)计算各样本的综合得分^[29], 进而对不同大曲的香气质量做出综合评价。

(5)通过感官评价结果及聚类分析结果对大曲香气评价模型进行验证。

1.4 数据处理

本研究采用IBM SPSS Statistics 26软件对大曲的香气成分进行标准化处理、PCA及聚类分析, Origin Pro 2022b作图。

2 结果与分析

2.1 中高温大曲的感官评价结果

由表1可得, 10块中高温大曲分成3类, Q1、Q5、Q10为优质曲, Q2、Q3、Q4、Q6、Q7为普级曲, Q8、Q9为三级曲。香气品质最好的为Q1, 最差的为Q8。图1为大曲香气感官评价的雷达图, 优质曲Q1、Q5、Q10曲香、粮香浓郁, 焦糊香、酸味、霉味香气弱; 三级曲Q8、Q9曲香、粮香弱, 焦糊香、酸味、霉味较重; 普级曲Q2、Q3、Q4、Q6、Q7曲香、粮香比优质曲弱, 比三级曲强, 焦糊香、酸味、霉味比三级曲香气强度弱, 比优质曲香气强度高。

综上, 不同质量中高温大曲香气特征差别明显。曲香、粮香越浓郁, 大曲香气品质越好; 焦糊香是大曲培菌期由美拉德反应等生化反应形成的, 该香气越弱, 大曲香气品质越好; 酸味、霉味为大曲中的杂异味, 香气越弱, 大曲香气品质越好。

2.2 中高温大曲挥发性风味物质分析

采用顶空固相微萃取联合GC-MS技术对10块中高温大曲样品进行挥发性风味物质检测, 每个样品均平行检测3次, 取3次GC-MS检测结果归一化后的平均值绘制成热图, 结果如图2所示。从样品中一共检测出117种挥发性风味组分, 可分为酯类(43种)、芳香类(9种)、烃类(17种)、醛酮类(17种)、吡嗪类(16种)、醇类(9种)、酚类(2种)、

其他(4 种)8 个类别。不同样品检测出来的香气物质种类和数量上有一定的不同,如图 3 所示。酯类物质种类最多,其次是烃类、醛酮类、吡嗪类、芳香类、醇类。其中 Q1 样品检测出来的香气物质种类丰度最高,Q9 检测出来的香气物质种类丰度最低。

表 1 大曲感官评价表
Table 1 Organoleptic quality evaluation table of Daqu

编号	香气感官得分	感官排名	感官分类
Q1	10.0	1	优质曲
Q2	8.0	4	普级曲
Q3	7.0	5	普级曲
Q4	8.0	4	普级曲
Q5	9.0	3	优质曲
Q6	8.0	4	普级曲
Q7	7.0	5	普级曲
Q8	6.0	7	三级曲
Q9	6.5	6	三级曲
Q10	9.5	2	优质曲

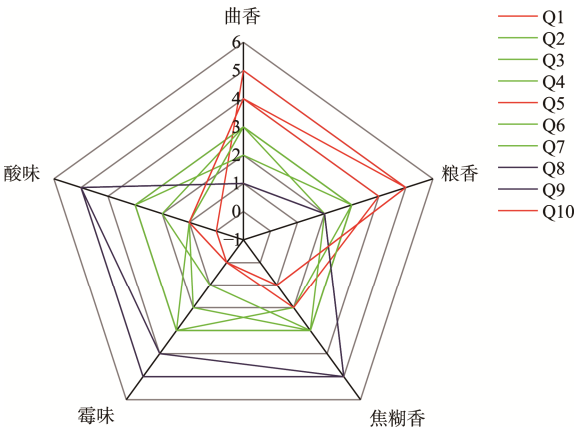


图 1 大曲香气雷达图
Fig.1 Aroma radar map of Daqu

由图 3、4 可知,酯类在中高温大曲中占比最高,物质种类丰度最高。大曲中的酯类物质主要是在培菌期和贮存期生成。在酵母菌与霉菌、细菌等微生物的相互作用下,大曲中的酸类物质与醇类物质通过酯酶的酯化作用生成酯类^[2]。酯类物质在大曲中主要呈香作用,为曲香的形成有重要的贡献作用。由图 2 可知,中高温大曲中有棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、十五酸乙酯、月桂酸乙酯、亚麻酸乙酯、反油酸乙酯等长链脂肪酸乙酯。研究发现,某些高级脂肪酸乙酯具有防止老年性痴呆^[30],降低血胆固醇及血脂^[31]等健康功效。同时也是白酒后味悠长、酒体醇厚饱满的原因之一。主要呈油脂香和奶油香气,部分物质也呈花果香。中高温大曲中也有己酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯、己酸己酯、乙酸乙酯等在浓香

型白酒中常见的短链脂肪酸酯。在白酒酿造过程中,可直接带入到酒中,对浓香型白酒风味具有重要贡献作用。己酸乙酯在中高温大曲中含量较高,是浓香型白酒的最重要的特征风味成分,呈强烈的果香和窖香,可赋予浓香型白酒独特的风味。辛酸乙酯似菠萝香,并有甜味,对白酒呈香、呈味均有贡献作用。壬酸乙酯、乙酸乙酯等呈水果香,具有呈香作用。 γ -壬内酯,浓时呈椰子香,稀时有杏仁香或桃花香,也是白酒中起重要呈香作用的内酯。

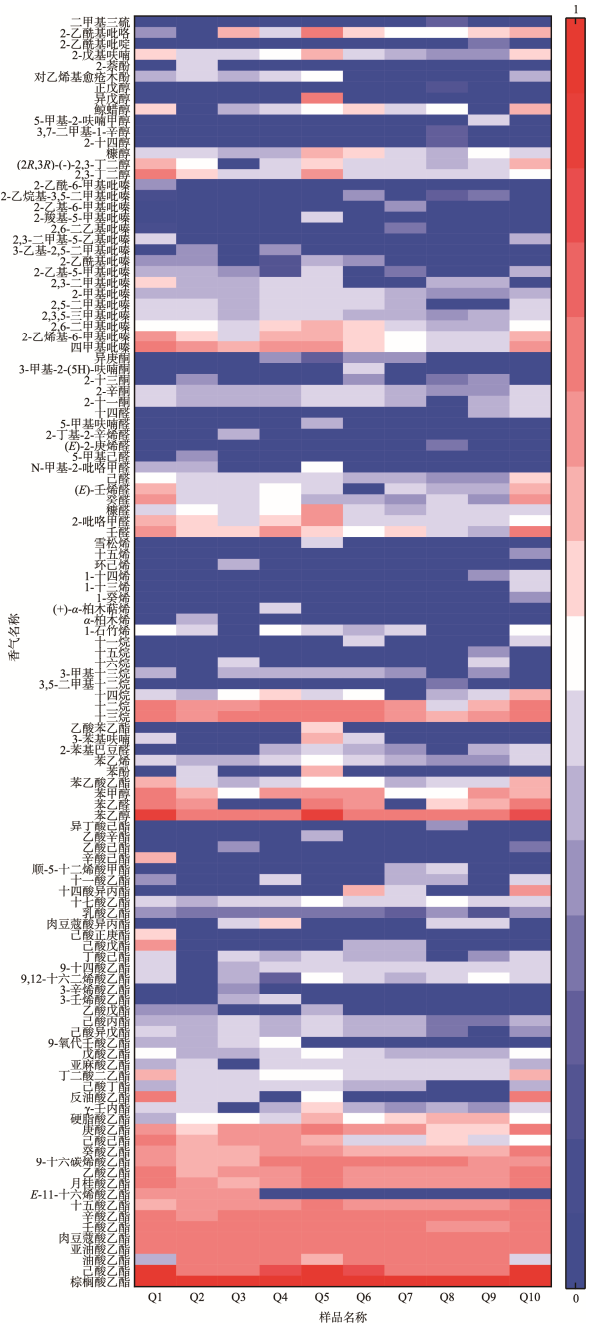


图 2 10 块中高温大曲挥发性风味物质占比热图
Fig.2 Heat map of the percentage of volatile flavor substances in 10 blocks of medium and high-temperature Daqu

由图 4 可知, 芳香族化合物在中高温大曲中占比仅次于酯类。苯乙醇在大曲芳香族化合物中含量最高, 具有重要呈香作用, 呈玫瑰花香, 是酿酒酵母的重要代谢产物^[32]。吡嗪及醛酮类化合物, 在大曲香气中占比相差不多。大曲中吡嗪类化合物主要通过美拉德反应产生, 当培菌期顶温达 55℃左右时, 有利于大曲中的含氮化合物通过美拉德反应合成吡嗪^[33]。由图 2 可知, 四甲基吡嗪、2-乙烯基-6-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪含量较高, 呈烘焙坚果香。醇类、酚类及其他类物质含量较少, 对中高温大气风味的形成具有贡献作用。

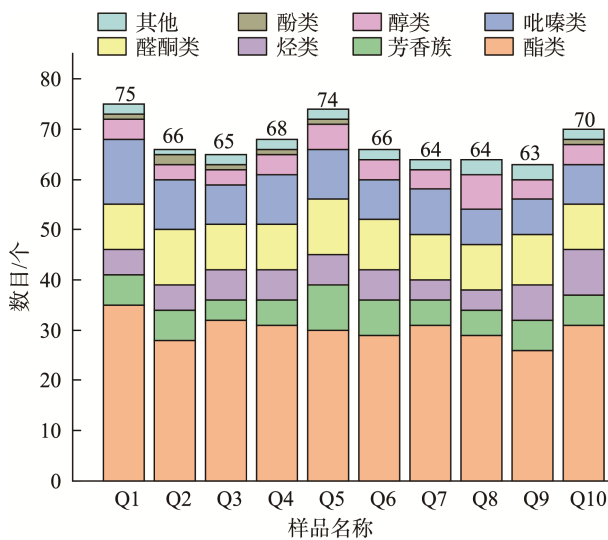


图 3 10 块中高温大曲香气种类及数目
Fig.3 Aroma types and numbers of 10 blocks of medium and high temperature Daqu

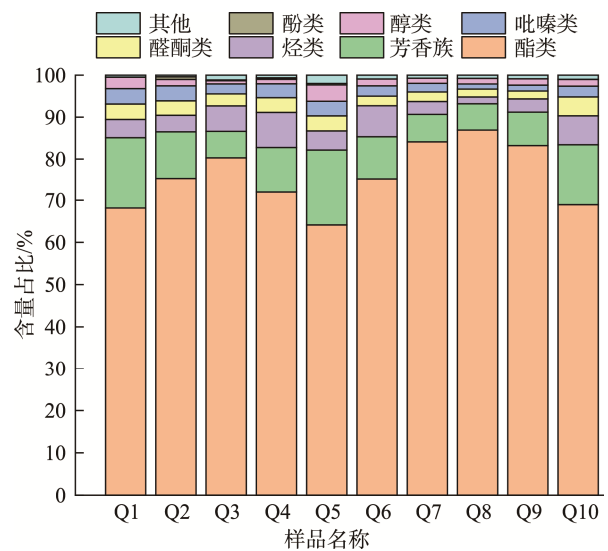


图 4 10 块中高温大曲各类香气物质含量占比
Fig.4 Percentage of various aroma substances in 10 blocks of high-temperature Daqu

2.3 中高温大曲挥发性风味物质的 PCA

以中高温大曲的 117 种挥发性风味成分的相对百分含量为变量, 通过 SPSS 26 软件对数据进行标准化处理, 再对其进行 PCA。

表 2 表示提取的主成分特征值与贡献率, 描述了初始值对原有变量总体描述情况。一共提取了特征值大于 1 的主成分 5 个, 前两个主成分的特征值分别为 86.542%、5.863%, 方差贡献率分别为 85.147%、5.768%, 累积方差贡献率达 90.915%。图 5 表示的是 PCA 的碎石图。由图 5 可知, 第 1 个主成分的特征值很高, 对原有香气成分的贡献率最大, 前两个主成分的趋势呈断崖式下跌, 从第 2 个主成分之后趋势变得平缓, 即第 2 个主成分是碎石图的拐点。主成分的选取一般由主成分的特征值、累积贡献率以及碎石图拐点等因素来确定。且 PCA 通常以信息累计方差贡献率大于 80% 为判断指标^[18]。综上, 提取前两个主成分较为合理, 前两个主成分特征值均大于 1, 并且是碎石图的拐点, 解释了所有挥发性风味成分 90.915% 的信息, 信息损失较少, 可以充分地综合反映中高温大曲的香气信息。

表 2 主成分的特征值与贡献率 Table 2 Eigenvalues and contribution rates of principal components			
成分	特征值/%	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	86.542	85.147	85.147
2	5.863	5.768	90.915
3	3.553	3.496	94.411
4	2.205	2.170	96.581
5	1.263	1.243	97.824
6	0.876	0.862	98.685
7	0.697	0.686	99.372
8	0.426	0.419	99.791
9	0.212	0.209	100.000

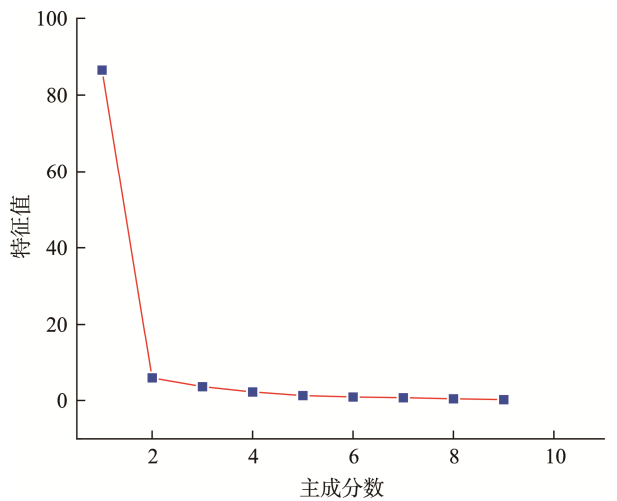


图 5 PCA 碎石图
Fig.5 PCA gravel plot

通过 SPSS 软件对原始数据进行标准化处理, 消除 PCA 过程中因各指标量级、量纲差异造成的误差。表 3 为前两个主成分载荷系数绝对值大于 0.700 的香气成分。由表 2 可知, 第一主成分的贡献率为 85.147%, 对中高温大曲的香气贡献度最高。由表 3 可知, 第一主成分与苯乙醇(0.955)、戊酸乙酯(0.931)、己酸乙酯(0.902)、壬酸乙酯(0.870)、2-戊基呋喃(0.863)、四甲基吡嗪(0.804)、月硅酸乙酯(0.751)、庚酸乙酯(0.746)、反油酸乙酯(0.729)、苯乙烯(0.724)、2-十一酮(0.712)呈正相关, 与油酸乙酯(-0.993)、棕榈酸乙酯(-0.984)、亚油酸乙酯(-0.937)、肉豆蔻酸乙酯(-0.824)、硬脂酸乙酯(-0.822)、十五酸乙酯(-0.728)呈负相关。主要指向酯类、吡嗪类、芳香族化合物及呋喃类。由表 2 可知, 第二主成分的贡献率为 5.768%, 方差贡献率贡献较高。由表 3 可知, 第二主成分与 2-甲基吡嗪(0.769)、3-甲基十三烷(0.762)呈正相关, 主要指向吡嗪类、烃类。因此可以初步判断以上 19 种挥发性风味物质是对中高温大曲风味贡献度比较大的风味成分, 其中低级脂肪酸乙酯、吡嗪化合物、芳香族化合物等对大曲香气贡献呈正相关, 高级脂肪酸乙酯呈负相关。

2.4 基于 PCA 结果建立香气质量综合评价模型

前 2 个主成分的累计方差贡献率达 90.915%, 可以表达中高温大曲绝大多数的香气信息, 用前 2 个主成分来构建中高温大曲的香气质量模型具有一定的客观性。根据方法 1.3.3, 得出如下中高温大曲挥发性风味成分的线性关系式, 式中 $X_1 \sim X_{17}$ 为原始变量标准化后的值, F_1 、 F_2 分别表示前 2 个主成分的得分。具体主成分函数表达式如公式(4)、(5)所示:

$$F_1 = -0.106X_1 + 0.097X_2 - 0.107X_3 - 0.101X_4 + \dots - 0.047X_{115} + 0.002X_{116} - 0.047X_{117} \quad (4)$$

$$F_2 = 0.058X_1 + 0.166X_2 + 0.017X_3 - 0.136X_4 + \dots - 0.197X_{115} - 0.053X_{116} - 0.154X_{117} \quad (5)$$

以不同特征值的方差贡献率 β_i ($i=1, 2, \dots, k$) 作为加权

系数与对应的前两个主成分方差贡献率做内积, 得到主成分综合得分, 即 F 值, F 值的表达式如公式(6)所示: $F = 0.937F_1 + 0.063F_2$ (6)。根据各式计算得到的主成分得分及排名, 综合得分越高说明中高温大曲风味越好, 由此可对中高温大曲香气质量进行排名。计算结果如表 4 所示。在第 1 主成分上, Q1 得分最高, 其次是 Q10, 得分最低的是 Q8。在第 2 主成分上, Q4 得分最高, Q8 得分最低。综合得分最高的是 Q1, 香气质量最好, 得分最低的是 Q8, 香气质量最差。

图 6 是中高温大曲样品的主成分散点图, 以其第一主成分为横坐标, 第二主成分为纵坐标做散点图而得。散点图的空间散点距离越近, 样本越相似, 反之, 样本差异越大。由图 6 可知, 10 块中高温大曲样品在香气上差异较大, 可以分为 3 簇。Q1、Q5、Q10 在散点图上距离较近, 样品香气相似度较高, 命名为 1 簇; Q2、Q3、Q4、Q6、Q7 距离较近, 命名为 2 簇; Q8、Q9 距离较近, 命名为 3 簇。

2.5 中高温大曲挥发性风味物质的聚类分析

采用组间联接法和平均欧式距离法对中高温大曲 117 种挥发性风味物质进行系统聚类, 建立聚类树状图, 如图 7 所示。当平均欧式距离为 10 时, 可将 10 块大曲样品分成 3 类, 其中 Q1、Q5、Q10 聚为一类, Q2、Q3、Q4、Q6、Q7 聚为一类, Q8、Q9 聚为一类。与 PCA 分类结果一致。

2.6 结果验证

中高温大曲的感官评价结果与模型评价结果对比, 如表 5 所示。根据感官评价可将 10 块中高温大曲分成 3 类, Q1、Q5、Q10 为优质曲, Q2、Q3、Q4、Q6、Q7 为普级曲, Q8、Q9 为三级曲。与中高温大曲 PCA 及聚类分析分类结果一致。感官得分最高的为 Q1, 其次是 Q10, 得分最低的为 Q8。感官评价结果与模型评价具有较好的一致性。

表 3 两个主成分载荷系数绝对值大于等于 0.700 的物质组分
Table 3 Substance components with absolute values of two principal component loading coefficients greater than or equal to 0.700

第一主成分			第二主成分		
化合物名称	载荷系数	化合物名称	载荷系数	化合物名称	载荷系数
油酸乙酯	-0.993	硬脂酸乙酯	-0.822	2-甲基吡嗪	0.769
棕榈酸乙酯	-0.984	四甲基吡嗪	0.804	3-甲基十三烷	0.762
苯乙醇	0.955	月桂酸乙酯	0.751		
亚油酸乙酯	-0.937	庚酸乙酯	0.746		
戊酸乙酯	0.931	反油酸乙酯	0.729		
己酸乙酯	0.902	十五酸乙酯	-0.728		
壬酸乙酯	0.870	苯乙烯	0.724		
2-戊基呋喃	0.863	2-十一酮	0.712		
肉豆蔻酸乙酯	-0.824				

表 4 10 块中高温大曲香气的主成分综合得分
Table 4 Combined principal component scores of the aroma of 10 blocks of medium and high temperature Daqu

编号	F_1 主成分值	F_2 主成分值	F 主成分值	排名
Q1	4.073	-0.127	3.808	1
Q2	-0.079	0.270	-0.057	6
Q3	-0.849	0.569	-0.760	7
Q4	1.166	0.600	1.130	4
Q5	3.055	-0.037	2.861	3
Q6	0.032	0.129	0.038	5
Q7	-1.786	0.065	-1.670	8
Q8	-4.970	-0.665	-4.699	10
Q9	-4.025	-0.594	-3.809	9
Q10	3.383	-0.210	3.157	2

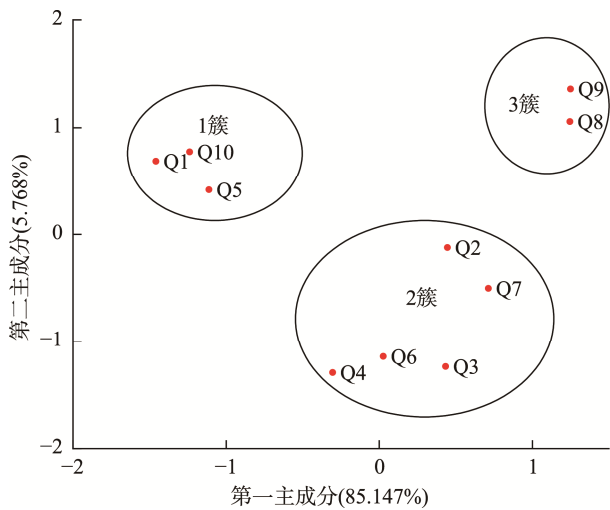


图 6 10 块中高温大曲主成分散点图
Fig.6 Scatter plot of principal components of 10 blocks of medium and high temperature Daqu

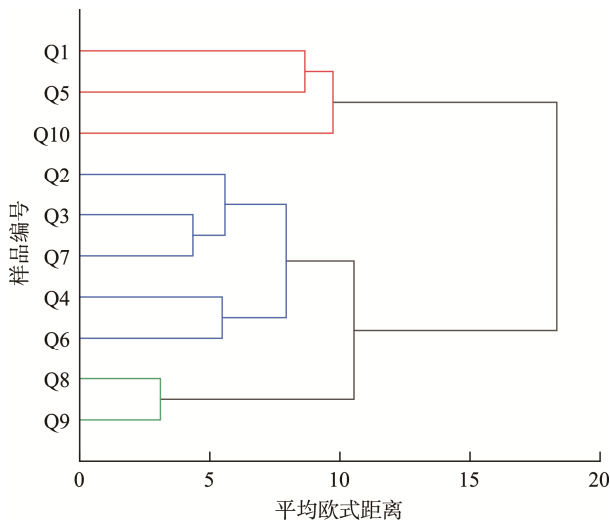


图 7 10 块中高温大曲聚类树状图
Fig.7 Cluster tree diagram of 10 blocks of medium and high temperature Daqu

表 5 大曲感官评价与模型评价对比
Table 5 Comparison between sensory evaluation and model evaluation of Daqu

编号	模型得分	模型排名	感官得分	感官排名	感官分类
Q1	3.808	1	10.0	1	优质曲
Q2	-0.057	6	8.0	4	普级曲
Q3	-0.760	7	7.0	5	普级曲
Q4	1.130	4	8.0	4	普级曲
Q5	2.861	3	9.0	3	优质曲
Q6	0.038	5	8.0	4	普级曲
Q7	-1.670	8	7.0	5	普级曲
Q8	-4.699	10	6.0	7	三级曲
Q9	-3.809	9	6.5	6	三级曲
Q10	3.157	2	9.5	2	优质曲

感官评价将 10 块大曲样品评出 7 个分值, 对香气质量相近的 Q2、Q4、Q6 样品感官得分相同。香气模型客观精确地将香气质量相近的 Q2、Q4、Q6 样品评出不同的分值, 并对其进行香气质量排名。感官评价与模型评价相比具有便捷、快速的优点, 但是受评审人员的经验、个人喜好、身体条件等因素影响较大, 很难做到客观性、标准性及精确性。香气评价模型通过对微量的香气物质进行的多元统计学分析, 可对中高温大曲的香气质量进行客观、精确的评价。

为了进一步验证模型的准确性, 又选取了 3 个大曲样品 YQ1、YQ2、YQ3, 将检测出的香气物质数据带入到主成分方程式(公式 4、5), 计算出各主成分分值, 再根据模型综合评价函数(公式 6)计算模型综合得分。结果如表 6 所示。结果显示, YQ1 香气质量最好, 其次是 YQ2, 最差的是 YQ3, 模型评价与感官评价结果一致。

表 6 大曲香气质量评价模型的检验
Table 6 Model test for the evaluation of aroma quality of Daqu

编号	主成分		香气分数	
	F_1 主成分值	F_2 主成分值	模型得分	感官得分
YQ1	3.892	-0.192	3.635	10.0
YQ2	1.217	0.639	1.181	8.0
YQ3	-4.824	-0.531	-4.554	6.0

3 结 论

利用顶空固相微萃取联合气质联用技术对 10 块不同质量的中高温大曲进行香气检测, 检测出 117 种挥发性风味成分, 包括酯类 43 种、芳香族 9 种、烃类 17 种、醛酮类 17 种、吡嗪类 16 种、醇类 9 种、酚类 2 种、其他 4 种。根据内标法对这些香气物质进行半定量分析, 发现酯类占比最高, 其次是芳香族化合物。

以 10 块中高温大曲的挥发性风味成分的相对百分含量为变量, 对其进行 PCA, 选取前两个主成分建立中高温大曲香气评价模型。鉴定出对中高温大曲贡献度高的风味组分有 19 种, 包括苯乙醇、戊酸乙酯、己酸乙酯、壬酸乙酯、2-戊基呋喃、油酸乙酯、棕榈酸乙酯、四甲基吡嗪等。得到主成分综合得分 F 的表达式为: $F=0.937F_1+0.063F_2$ 。通过建立的大曲香气质量评价模型排序为: $Q1>Q10>Q5>Q4>Q6>Q2>Q3>Q7>Q9>Q8$, 即 $Q1$ 香气得分最高, 香气质量最好, $Q8$ 得分最低, 香气质量最差。香气模型评价结果与感官评价结果及聚类分析结果具有一致性。本研究选取 3 个盲样对此模型进行验证, 模型评价与感官评价结果一致。由此可知, 本研究构建的中高温大曲香气评价模型具有可行性。通过构建中高温大曲香气质量评价模型, 为大曲香气质量的判断和分类提供了一个新的方法。由于中高温大曲的香气质量与生产季节、贮存期等因素有关, 本研究下一步将扩大样品量, 对不同生产季节、不同贮存期的大曲样品进行数据补充, 完善模型, 提高中高温大曲香气评价模型的普适性、准确性和实用性。

参考文献

- [1] 张春林, 敖宗华, 炊伟强, 等. 顶空固相微萃取-气质联用快速测定大曲中的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 137-140.
ZHANG CL, AO ZH, CHUI WQ, *et al.* Rapid determination of volatile flavor components in daguerreotypes by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. Food Sci, 2011, 32(10): 137-140.
- [2] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
SHEN YF. The complete book of white wine production technology [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998.
- [3] 韩素娜, 牛姣, 侯建光, 等. 仰韶陶香型高温大曲中挥发性香味物质分析[J]. 酿酒科技, 2017, (2): 49-53.
HAN SN, NIU J, HOU JG, *et al.* Volatile flavoring components in Yangshao-flavor high-temperature Daqu [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2017, (2): 49-53.
- [4] 周晨曦, 郑福平, 李贺贺, 等. 白酒大曲风味物质研究进展[J]. 中国酿造, 2019, 38(5): 6-12.
ZHOU CX, ZHENG FP, LI HH, *et al.* Research progress on flavor compounds of Baijiu Daqu [J]. Chin Brew, 2019, 38(5): 6-12.
- [5] XU K, YI Y, DENG J, *et al.* Evaluation of the freshness of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) filets by the NIR, E-nose and SPME-GC-MS [J]. Rsc Adv, 2022, 12: 11591-11603.
- [6] GE L, WU Y, ZOU W, *et al.* Analysis of the trend of volatile compounds by HS-SPME-GC-MS and the main factors affecting the formation of rancid odor during the oxidation process of infant nutrition package [J]. J Food Sci Technol, 2022, 59: 3367-3378.
- [7] WILLIAMS C, BUICA A. Comparison of an offline SPE-GC-MS and online HS-SPME-GC-MS method for the analysis of volatile terpenoids in wine [J]. Molecules, 2020, 25(3): 657.
- [8] 郭云霞, 李娜, 程伟, 等. 液液萃取与顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法分析金种子馥合香白酒香气成分的比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(23): 9056-9061.
GUO YX, LI N, CHENG W, *et al.* Comparison of volatile aroma components of Jinzhongzi Fuhe-xiang Baijiu by liquid-liquid extraction and headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(23): 9056-9061.
- [9] GUO Q, ADELINA NM, HU J, *et al.* Comparative analysis of volatile profiles in four pine-mushrooms using HS-SPME/GC-MS and E-nose [J]. Food Control, 2022, (134): 134.
- [10] 张文娟, 周考文. HS-SPME-GC-MS 在食品挥发性物质分析中的应用[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(17): 218-224.
ZHANG WJ, ZHOU KW. Application of HS-SPME-GC-MS in the analysis of volatile components in food [J]. Food Res Dev, 2021, 42(17): 218-224.
- [11] SUN YW, FU MJ, LI ZC, *et al.* Evaluation of freshness in determination of volatile organic compounds released from pork by HS-SPME-GC-MS [J]. Food Anal Method, 2018, 11: 1321-1329.
- [12] 李洪达. 新型固相微萃取纤维结合气相色谱检测环境样品中的多环芳烃类和硝基苯类污染物[D]. 保定: 河北农业大学, 2021.
LI HD. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrobenzene pollutants in environmental samples by solid-phase microextraction fiber combined with gas chromatography [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2021.
- [13] LU C, FENG J, CHEN Y, *et al.* Tensor robust principal component analysis with a new tensor nuclear norm [J]. IEEE T Pattern Anal, 2020, 42(4): 925-938.
- [14] CHENG P, CHEN D, WANG J. Research on prediction model of thermal and moisture comfort of underwear based on principal component analysis and genetic algorithm-back propagation neural network [J]. Int J Nonlin Sci Num, 2021, 22(6): 607-619.
- [15] 郭丽, 蔡良绥, 林智, 等. 基于主成分分析法的白茶香气质量评价模型构建[J]. 热带作物学报, 2010, 31(9): 1606-1610.
GUO L, CAI LS, LIN Z, *et al.* Construction of a model for aroma quality evaluation of white tea based on principal component analysis [J]. Chin J Trop Crop, 2010, 31(9): 1606-1610.
- [16] 陈婧, 毛启培, 孙成均, 等. SPME-GC/MS 结合主成分分析检测竹叶青茶挥发性香气成分[J]. 现代预防医学, 2019, 46(21): 3969-3976.
CHEN J, MAO QP, SUN CJ, *et al.* Determination of volatile flavor components of Zhuyeqing Tea by SPME-GC/MS coupled with PCA [J]. Mod Perv Med, 2019, 46(21): 3969-3976.
- [17] 杨停, 雷攀登, 周汉琛, 等. 顶空固相微萃取-气质联用结合主成分分析法对太平猴魁茶香气成分的研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(10): 1-11.
YANG T, LEI PD, ZHOU HC, *et al.* Studies on aroma components in Taiping Houkui tea by HS-SPME-GC-MS coupled with principal component analysis [J]. Food Ind Sci Technol, 2017, 38(10): 1-11.
- [18] 荆瑞勇, 卫佳琪, 王丽艳, 等. 基于主成分分析的不同水稻品种品质综合评价[J]. 食品科学, 2020, 41(24): 179-184.

- JING RY, WEI JQ, WANG LY, *et al.* Comprehensive quality evaluation of different rice varieties based on principal component analysis [J]. Food Sci, 2020, 41(24): 179–184.
- [19] 周立华, 牟德华, 李艳, 等. 7种小浆果香气物质的GC-MS检测与主成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 184–190.
- ZHOU LH, MOU DH, LI Y, *et al.* GC-MS detection combined with principal component analysis to study the aroma compounds of seven small berries [J]. Food Sci, 2017, 38(2): 184–190.
- [20] 马会芳, 刘义军, 徐行浩, 等. 基于主成分分析法构建牛油果油香气质量评价模型[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2020, 49(5): 600–607.
- MA HF, LIU YJ, TU XH, *et al.* Evaluation model for the aroma quality of avocado oil from different extraction methods based on principal component analysis [J]. J Fujian Agric Forest Univ (Nat Sci Ed), 2020, 49(5): 600–607.
- [21] 杜晋叶, 史畅, 马立娟, 等. 主成分分析研究白酒基酒香气成分[J]. 中国酿造, 2020, 39(7): 62–68.
- DU JY, SHI C, MA LJ, *et al.* Study on aroma components of Baijiu base liquor by principal component analysis [J]. Chin Brew, 2020, 39(7): 62–68.
- [22] 谢军, 罗惠波, 边名鸿, 等. 酒曲中产香微生物的筛选及其生长特性研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(1): 22–25, 86.
- XIE J, LUO HB, BIAN MH, *et al.* Study on screening of aroma-producing microbe and growing characters [J]. Food Mach, 2016, 32(1): 22–25, 86.
- [23] 张春林, 蒲春, 白从广, 等. 高温大曲中产酱香味细菌的筛选及其产香特性研究[J]. 食品科技, 2022, 47(5): 1–6.
- ZHANG CL, PU C, BAI CG, *et al.* Screening and identification of moutai flavor producing bacteria from high-temperature daqu and its aroma producing characteristics [J]. Food Sci Sci Technol, 2022, 47(5): 1–6.
- [24] 陈桂芳, 王晓慧, 赵琦, 等. 洋河浓香型大曲产香细菌的筛选、鉴定及香气成分分析[J]. 酿酒科技, 2022, (5): 30–34.
- CHEN GF, WANG XH, ZHAO Q, *et al.* Screening, identification and aroma component analysis of aroma-producing bacteria in Yanghe Daqu [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2022, (5): 30–34.
- [25] 王松, 陈璐, 刘国英, 等. 多次顶空固相微萃取在大曲挥发性化合物定量中的应用[J]. 精细化工, 2020, 37(2): 346–355, 390.
- WANG S, CHEN L, LIU GY, *et al.* Application of multiple headspace solid-phase microextraction for the quantification of volatile compounds in daguerreotypes [J]. Fine Chem, 2020, 37(2): 346–355, 390.
- [26] 吕云怀, 王莉, 汪地强, 等. 不同香型白酒大曲风味物质与其产品风格特征关系的分析[J]. 酿酒科技, 2012, (7): 72–75.
- LV YH, WANG L, WANG DQ, *et al.* Analysis of the relations between flavoring substances of Daqu of different flavor type and its styles and characteristics [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2012, (7): 72–75.
- [27] 沈世明, 梁明锋, 张娇娇, 等. 酱香高温大曲风味轮的初步构建及其香气特征分析[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(1): 73–78.
- SHEN SM, LIANG MF, ZHANG JJ, *et al.* Preliminary construction and aroma characteristics analysis of high temperature Daqu flavor wheel [J]. Food Ferment Ind, 2023, 49(1): 73–78.
- [28] 叶国注, 江用文, 尹军峰, 等. 板栗香型绿茶香气成分特征研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(5): 385–394.
- YE GZ, JIANG YW, YIN JF, *et al.* Study on the characteristic of aroma components in green tea with chestnut-like aroma [J]. Tea Sci, 2009, 29(5): 385–394.
- [29] 张雪波, 肖世青, 杜先锋, 等. 基于主成分分析法的安溪铁观音香气质量评价模型的构建[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 225–230.
- ZHANG XB, XIAO SQ, DU XF, *et al.* Modeling for aroma quality evaluation of anxi tieguanyin tea based on principal component analysis [J]. Food Sci, 2012, 33(22): 225–230.
- [30] FAN WL, QIAN MC. Identification of aroma compounds in Chinese “Yanghe Daqu” liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry [J]. Flav Frag J, 2006, 21(2): 333–342.
- [31] KOCH M, COSTANZO S, FITZPATRICK AL, *et al.* Alcohol consumption, brain amyloid- β deposition, and brain structural integrity among older adults free of dementia [J]. J Alzheimer's Dis, 2020, 74(2): 509–519.
- [32] CHEN S, XU Y. The influence of yeast strains on the volatile flavour compounds of Chinese rice wine [J]. J Inst Brew, 2010, 116(2): 190–196.
- [33] 张春林. 泸州老窖大曲的质量、微生物与香气成分的关系[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- ZHANG CL. Application of HS-SPME-GC-MS in the analysis of volatile components in food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



崔新莹, 硕士, 助理工程师、省级品酒师, 主要研究方向为白酒酿造工艺技术。
E-mail: 17862979976@163.com



李丕武, 博士, 教授, 主要研究方向为微生物酶工程。
E-mail: piwuli@126.com