

翻曲时间对高温大曲理化性质及风味的影响

魏 阳¹,王松涛^{1*},杨 阳¹,涂荣坤¹,张立强¹,冉茂芳¹,孙 丽¹,李 姝¹,邓 波¹,沈才洪¹,赵秋伟²

(1.泸州品创科技有限公司(国家固态酿造工程技术研究中心),四川 泸州 646000;

2.中国科学院 微生物研究所 微生物多样性与资源创新利用全国重点实验室 微生物生理与代谢工程研究室,北京 100101)

摘要:该研究系统解析了提前翻曲(ET)、正常翻曲(NT)和延后翻曲(DT)对高温大曲品质的影响。结果表明,延后翻曲会使曲坯降温点和二次升温点下移。高温大曲的水分、酸度、还原糖和淀粉含量受翻曲时间影响;提前翻曲组的曲坯酸度[(0.2~2.6) mmol/10 g]和还原糖含量[(0.8~4.1) g/100 g]最高;曲样中糠醇、苯乙醇、三甲基吡嗪、糠醛等醛类物质含量较高,且烘焙香和酱香特征更突出。基于变量投影重要性值(VIP)>1.5,筛选出异戊酸、糠醛、三甲基吡嗪等11种物质为大曲的关键差异风味物质。提前翻曲曲样糖化力最高[149 mg/(g·h)],延后翻曲发酵力最高[0.22 g/(0.5 g·72 h)],正常翻曲酯化力最高[127 mg/(50 g·7 d)],提前翻曲组曲块白曲占比最低(5.68%)。Mantel检验结果表明,酸度、曲坯温度、醇类物质对大曲质量有极显著的影响($P<0.01$),Pearson相关性分析结果表明,曲坯还原糖含量与曲坯温度、醇类物质含量呈高度显著正相关($P<0.001$);曲坯温度与曲房相对湿度、醇类、醛类和酚类物质含量呈高度显著正相关($P<0.001$)。综上,翻曲时间是调控大曲理化特性和风味谱系的关键控制点,且在夏季生产时,提前翻曲效果最好。

关键词:高温大曲;翻曲时间;发酵过程;理化性质;风味组分

中图分类号:TS261.2

文章编号:0254-5071(2025)12-0074-08

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.12.011

引文格式:魏阳,王松涛,杨阳,等.翻曲时间对高温大曲理化性质及风味的影响[J].中国酿造,2025,44(12):74-81.

Effect of turning time on the physicochemical properties and flavor of high-temperature Daqu

WEI Yang¹, WANG Songtao^{1*}, YANG Yang¹, TU Rongkun¹, ZHANG Liqiang¹, RAN Maofang¹, SUN Li¹, LI Shu¹, DENG Bo¹, SHEN Caihong¹, ZHAO Qiuwei²

(1.Luzhou Pinchuang Technology Co., Ltd. (National Solid State Brewing Engineering Technology Research Center), Luzhou 646000, China;

2.Department of Microbial Physiological & Metabolic Engineering, State Key Laboratory of Microbial Diversity and Innovative Utilization, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: The effect of early turning (ET), normal turning (NT), and delayed turning (DT) on the quality of high-temperature Daqu was systematically analyzed. The results indicated that prolonging the turning lowered both the cooling point and the secondary temperature-rise point of Qupi. The moisture, acidity, reducing sugar and starch content of high-temperature Daqu were affected by Daqu turning time. The early turning group exhibited the highest acidity [(0.2-2.6) mmol/10 g] and reducing sugar content [(0.8-4.1) g/100 g]. The content of aldehydes such as furfuryl alcohol, phenylethanol, trimethylpyrazine, and furfural in the yeast sample was relatively high, and the characteristics of baking and sauce aroma were more prominent. Furthermore, based on variable importance in the projection (VIP) value > 1.5, 11 substances including isovaleric acid, furfural, and trimethylpyrazine were screened as key differential flavor compounds for Daqu. The early turning group had the highest saccharification power (149 mg/g·h), the delayed turning group showed the highest fermentation power [0.22 g/(0.5g·72 h)], and the normal turning group demonstrated the highest esterification power [127 mg/(50 g·7 d)]. The proportion of white Daqu in the early turning group was the lowest (5.68%). The Mantel test results showed that acidity, Qupi temperature, and alcohols content had a extremely significant effect on the quality of Daqu ($P<0.01$). The Pearson correlation analysis results showed that there was a highly significant positive correlation between the reducing sugar content and the temperature, alcohol content of Qupi ($P<0.001$). There was a highly significant positive correlation between the Qupi temperature and the room relative moisture, as well as the content of alcohols, aldehydes, and phenols ($P<0.001$). This study demonstrated that turning time was a critical control point for regulating the physicochemical properties and flavor profile of Daqu, and the early turning was more effective during summer production.

Key words: high-temperature Daqu; turning time; fermentation process; physicochemical property; flavor component

高温大曲是酱香白酒酿造的原料、糖化剂、发酵剂和生香剂,是酿酒过程中重要的微生物、酶类、香气物质及其前体物质的主要来源,对白酒品质有着重要贡献^[1-2]。高温

大曲质量受多种因素影响,主要包括原辅料^[3-4](小麦、稻草)、工艺参数(小麦粉碎度^[5-6]、曲坯标准、拌和水分^[7]、培菌温度^[8]、安曲^[9]等)、环节控制(翻曲、开窗通风)、储存条

收稿日期:2025-03-19

修回日期:2025-08-06

基金项目:泸州市科技计划(2024JYJ103);中央引导地方科技发展专项资助(2024ZYD0252)

作者简介:魏 阳(1995-),女,硕士,研究方向为食品微生物与发酵。

*通讯作者:王松涛(1977-),男,高级工程师,博士,研究方向为食品微生物与发酵。

件^[10-11]以及环境因素(曲虫^[12]、区域差异^[13])等。“高温制曲”作为酱酒生产“四高”工艺之首,曲坯发酵过程中品温可达63~65℃^[14]。传统酱香高温大曲以夏季曲生产为主,端午前后最适宜制曲,有“伏天踩曲”之说,但随着白酒产能扩增,工艺的优化改进,很多酱酒厂已经开始进行四季全年生产,但大曲质量参差不齐^[15]。在曲坯的保温培菌阶段,通过翻曲来调节发酵房内温湿度的变化,使有益微生物更好地生长繁殖。翻曲是高温大曲制作中重要的工序之一,对大曲质量有重要影响^[16]。王永辉等^[17]对不同季节生产的酱香高温大曲翻曲次数进行研究,结果表明,根据季节的变化合理调节翻曲次数可提升酱香高温大曲品质,夏季适合三次翻曲,冬季适合二次翻曲。值得注意的是,目前翻曲时间的管控主要依据制曲经验丰富的师傅主观决定,而不同翻曲时间工艺下大曲发酵过程中内源环境变化和微生物群落演替异同规律依旧不明晰。

因此,本研究监测了提前翻曲(ET)、正常翻曲(NT)、延后翻曲(DT)三种不同翻曲时间下大曲发酵过程中曲坯理化指标(曲坯温度、水分、酸度、还原糖、淀粉、拆曲样的糖化力、发酵力、酯化力、液化力及白曲率)和环境理化指标(曲房温度、相对湿度、CO₂)的变化趋势;运用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用(headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术解析了大曲挥发性风味物质演变规律;采用定量描述分析法对大曲进行了感官评价。此外,利用Mantel检验分析了不同翻曲时间下各理化指标、大曲风味与感官品质的相关性,进一步明确了影响关键因素的相关参数。这项研究为控制发酵大曲中翻曲时间提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氢氧化钠、葡萄糖、酒石酸钾钠、五水硫酸铜、浓盐酸、可溶性淀粉、次甲基蓝(均为分析纯);天津市科密欧化学试剂有限公司;2-辛醇(色谱纯);美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

PX124ZH/E型电子天平:奥豪斯仪器(常州)有限公司;GC-MS-QP2020气相色谱-质谱联用仪:日本岛津公司;固相微萃取头(2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS):美国Supelco公司;DB-WAX色谱柱(30.0 m×0.25 μm×0.25 μm):美国Agilent公司;5804R高速冷冻离心机:德国艾本德公司。

1.3 方法

1.3.1 制曲工艺流程及操作要点

软质小麦→润麦→小麦粉碎→加水拌料→曲坯成型→安曲
(0 d)→曲坯发酵→一次翻曲 $\left\{ \begin{array}{l} \text{ET: 6 d} \\ \text{NT: 8 d} \\ \text{DT: 10 d} \end{array} \right.$ →二次翻曲 $\left\{ \begin{array}{l} \text{ET: 12 d} \\ \text{NT: 16 d} \\ \text{DT: 20 d} \end{array} \right.$ →拆曲
(40 d)→入库储存→成品曲

操作要点:

润麦:选用优质白皮软质小麦为制曲原粮,润麦水温≥95℃,水添加量3%(以小麦质量计),润麦时间1 h。

粉碎小麦:要求无整粒小麦、烂心不烂皮,以通过20孔标准筛(1 mm)细粉占比45%为准。

加水拌料:将麦粉、母曲(母曲添加量为小麦质量的4%,粉碎小麦混合均匀,加水拌料,控制曲坯水分为40%。

曲坯成型:由人工踩制成型,要求曲坯整齐,表面光滑,厚薄均匀,曲坯紧实,无缺边掉角,提浆效果好。

安曲:人工将鲜坯以顺风方式安曲,安曲结束后,关闭门窗,保温保湿发酵^[18-19]。

发酵及翻曲:本研究中的3组试验为同一天生产,生产参数一致,安曲于相邻发酵房,每间发酵房的发酵量一致,均为2 500块/间,发酵时间为2024年3月下旬至5月上旬。整个发酵过程跟踪监测室外环境的温度和相对湿度,发酵曲房的温度、相对湿度和二氧化碳含量。其中,提前翻曲(ET)为当曲坯发酵温度达60℃时,进行第一次翻曲(6 d);12 d进行第二次翻曲;正常翻曲(NT)为当曲坯发酵温度达顶温时,进行第一次翻曲(8 d);16 d进行第二次翻曲;延后翻曲(DT)为当曲坯发酵温度达顶温并开始下降至60℃时,进行第一次翻曲(10 d);20 d进行第二次翻曲。

1.3.2 样品采集

采集安曲、第一次翻曲、第二次翻曲、拆曲的大曲样本,采用5点取样法取样,粉碎后混匀,于-20℃冷冻保藏待测理化、风味、感官等指标。

1.3.3 指标检测

在曲房靠门、中部、靠窗位置向曲堆中各插入一支长探头温度计,每天定时记录数据;大曲酸度、淀粉含量、糖化力、发酵力、酯化力和液化力的测定参照QB/T 4257—2011《酿酒大曲通用分析方法》^[20]。大曲水分测定采用恒重烘干法^[21];还原糖含量测定采用斐林试剂法^[21],结果以干基计。

1.3.4 不同颜色成品曲比例计算

拆曲时由经验丰富的技术人员通过观察确定曲坯类型,表面为金黄色或黄褐色,断面为金黄色或灰色是黄曲;表面和断面均为焦黑色的是黑曲;表面和断面为麦色或者白色是白曲。不同颜色成品曲占比计算方法如下:

$$\text{各颜色成品曲占比} = \frac{\text{对应颜色成品曲数量}}{\text{成品曲总数量}} \times 100\%$$

1.3.5 挥发性风味物质检测

参照文献[22-23]中的方法,采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术测定大曲中的挥发性风味物质。

定性定量方法:采用将未知物的图谱与美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)标准谱图相比较初步定性,同时以与酒样相同GC-MS条件下分析的C₅~C₃₀系列烷烃标样保留时间为参

考,计算每个已初步定性的物质的保留指数(retention index, RI),并与已报道的文献中相应物质保留指数比对进一步定性^[22-23]。由半定量法根据内标物峰面积与风味物质峰面积的比值,计算出挥发性物质的相对含量。

1.3.6 感官评价

参照文献[24],采用定量描述分析法对高温大曲样品进行系统感官评价。首先,筛选10名具有白酒品评经验的专业人员,通过嗅觉测试和专项培训,使其掌握高温大曲典型香气特征(如酱香、烘烤香、粮香等),并建立标准气味记忆库。评价过程分为预实验和正式评价两个阶段:在预实验中,评价员通过独立初评和小组讨论确定10~15个核心描述词(如酱香、烘烤香、粮香、甜香等),并配制相应气味参考标样;正式评价时,将大曲样品粉碎过筛后置于嗅闻瓶中,采用盲评和重复测评(每组3次)的方式,由评价员参照标样按0~5(无:0;弱:1;较弱:2;中等:3;稍强:4;强:5)分制对香气强度评分。实验在温度、相对湿度分别严格控制在 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(50\pm 5)\%$ 的无干扰环境中进行,并通过空白对照和间隔清洁鼻腔减少误差。

1.3.7 数据分析

采用IBM SPSS Statistics 26.0对数据进行方差分析,并进行Duncan多重检验进行显著性分析。采用SIMCAL 14.1进行主成分分析(principle component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(partial least squares-discrimination analysis, PLS-DA)。采用R-4.4.2 linkET包进行Mantel test分析并绘制相关性热图。 $P<0.05$ 为差异显著, $P<0.01$ 为差异极显著, $P<0.001$ 为差异高度显著。其他图采用Origin 2021和R语言进行绘制。

2 结果与分析

2.1 翻曲时间对高温大曲温度及曲房环境因子的影响

在传统高温大曲发酵过程中,曲房的环境因子(温度、相对湿度、 CO_2)的变化主要受到曲坯发酵的阶段性支配影响,在生产中,通过堆曲模式、翻曲、开关曲房的门窗等工艺管控曲坯保温、排潮效果及曲坯的发酵环境,进而间接控制曲坯发酵进度,其中恰当的翻曲时间把控对生产优质大曲至关重要^[25]。不同翻曲时间对大曲发酵过程中曲坯温度、曲房温度、相对湿度及 CO_2 产量的影响见图1。

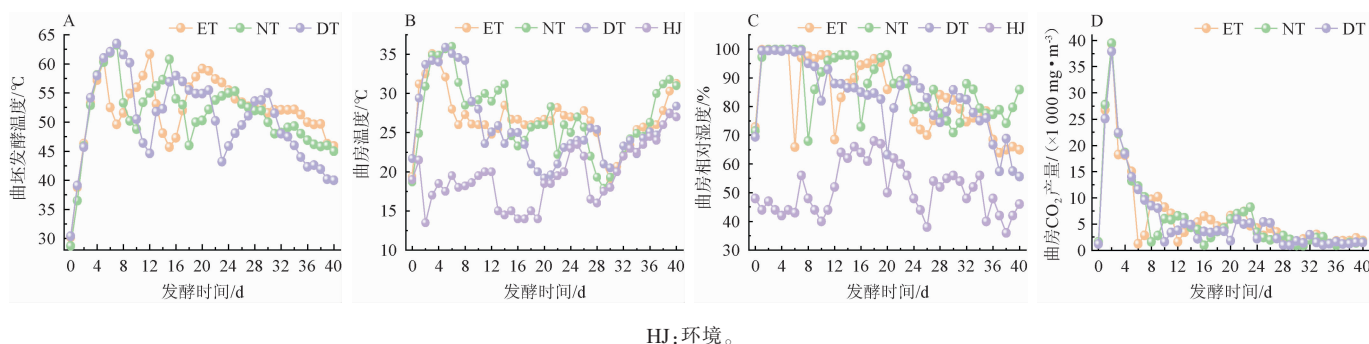


图1 不同翻曲时间对高温大曲发酵过程中曲坯温度(A)、曲房温度(B)、相对湿度(C)及 CO_2 产量(D)的影响

Fig. 1 Effect of different turning time on Qupi temperature (A), room temperature (B), relative humidity (C) and CO_2 yield (D) during high-temperature Daqu fermentation process

曲坯发酵温度作为一种关键监测指标,能直接反映高温大曲的发酵状态,其直接影响着高温大曲的质量。由图1A可知,在曲坯发酵的过程中,经历了三次升温。第一次翻曲前是高温大曲的首次升温升酸期。这一时期对整个制曲极为重要,首先,升酸可防止某些腐败菌生长,保证曲块不臭不馊;其次,升温有利于高温细菌的繁殖,而高温细菌大量繁殖产生的热,又给整个制曲过程带来了持续的高温。其中,ET组曲坯发酵温度在第6天达到了 60.6°C ,进行了第一次翻曲;之后曲坯温度经短暂的小幅度下降后,继续升温至 62°C ,第12天进行第二次翻曲;之后曲坯温度升至 59.2°C 后缓慢下降。NT组达顶温 63.3°C 时在第8天进行了一翻,二次升温至 60.8°C ,在第16天进行了二翻;二翻后,达到最高温 55.3°C 后缓慢下降。DT组曲坯发酵温度达顶温(63.5°C)并开始下降至 60°C 时,进行一次翻曲(10 d);在

第20天(55.5°C)进行了二翻;二翻后,达到最高温 55°C 后快速下降。以上对比实验说明提前翻曲(ET)有助于曲坯经一次、二次翻曲后达到更高的顶温;延后翻曲(DT)不利于大曲后期发酵的保温。要制出优质的高温大曲,就必须把握好高温、多水、微氧或缺氧几个重要环节,才能生产出优质的高温大曲,提高酱香型酒的风格质量^[26]。

曲房的温度受曲坯发酵升温、室外环境温度及开关门窗通风等的影响。由图1B可知,在发酵0~24 d,曲房温度主要受曲坯发酵温度的影响,曲房温度从第0天的常温到曲坯入仓后开始快速上升,在一次翻曲前都达到了顶温,其中,ET组曲房温度在一次翻曲前达到了 34.6°C ,NT组为 36°C ,DT组为 35.6°C 。因在进行翻曲时门窗是敞开的,届时环境温度低,故经一次翻曲后曲房的温度逐渐下降。在整个发酵过程中,曲房的温度始终高于环境(HJ)温度,在二次翻

曲后,常开门开窗通风排潮,曲房温度的变化主要受到环境温度的影响。20~40 d,3间曲房的温度也逐渐与外界环境温度一致。

曲房相对湿度受曲坯发酵升温及开关门窗的影响。由图1C可知,第一次翻曲前,曲房相对湿度维持较高的状态,均在95%以上,经第一次翻曲后,曲房相对湿度开始下降,1~2 d后,随着曲坯温度逐回升,门窗关闭,曲房相对湿度快速上升,达90%以上。在发酵20 d后(二次翻曲后),常开小门窗,控制相对湿度60%~80%,此时曲房的湿度主要受环境湿度影响,二者变化趋势一致。相同的管控措施,延后翻曲(DT)在28 d后曲房相对湿度快速下降。

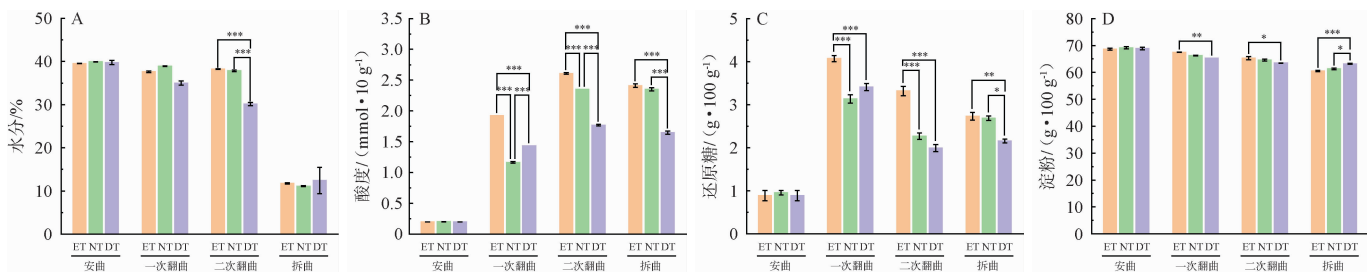
曲房内二氧化碳产量主要受曲坯发酵的影响。由图1D可知,曲坯入房2 d后,曲房中二氧化碳产量快速上升到最高,CO₂产量为37 800~41 400 mg/m³,这说明曲房中微生物生长代谢旺盛,进行耗氧反应同时产生大量二氧化碳^[27]。一次翻曲时:提前翻曲(ET,6 d)CO₂产量从11 413.8 mg/m³降至1 220.4 mg/m³;正常翻曲CO₂产量(NT,8 d)从10 141.2 mg/m³降至1 611 mg/m³;延迟翻曲CO₂产量(DT,10 d)从6 220.8 mg/m³降至1 598.4 mg/m³;一次翻曲后,曲房的CO₂产量开始慢慢

增加,翻曲后第3天CO₂产量升至4 800~10 800 mg/m³,之后维持在2 160~4 500 mg/m³;二次翻曲后,开始开窗通风,曲房CO₂产量<2 160 mg/m³。

综上,高温大曲发酵过程中,曲坯温度呈现三次升温,翻曲时机显著影响发酵状态。提前翻曲(ET组)有助于曲坯达到更高顶温,而延迟翻曲(DT组)不利于后期保温。曲房温度、相对湿度及CO₂产量与发酵进程紧密相关。研究表明,精准控制翻曲时机(高温、高湿、微氧条件)是保障大曲质量的关键。

2.2 翻曲时间对高温大曲发酵过程理化因子的影响

高温大曲中的水分含量与微生物的生长繁殖和酶系的形成联系密切^[28]。不同翻曲时间对高温大曲发酵过程中理化指标的影响见图2。由图2A可知,在大曲发酵过程中,水分含量随发酵时间延长而下降,一次翻曲后水分较入房(0 d)下降1%~5%,二次翻曲后水分较入房(0 d)下降2%~10%,后期由于开窗通风及大排潮,下降速度加快,拆曲时水分为10%~12%。其中DT组因翻曲时间延长,发酵中期水分散失最多且拆曲时曲块间水分差异大。这可能是延后翻曲导致曲块排潮效果不佳,使大曲水分含量不稳定。



“*”表示差异显著($P<0.05$),“**”表示差异极显著($P<0.01$),“***”表示差异高度显著($P<0.001$)。

图2 不同翻曲时间对高温大曲发酵过程中理化指标的影响

Fig. 2 Effect of different turning time on physicochemical indexes during high-temperature Daqu fermentation process

高温大曲酸度主要来源于微生物通过降解蛋白质、淀粉等营养物质代谢产生的酸类物质。由图2B可知,高温大曲的酸度在房内发酵过程中呈先上升后下降趋势,这与前期研究报道一致^[29]。其中ET组曲坯的酸度在整个发酵过程中高度显著高于其他两组($P<0.001$),其原因可能是,当微生物生长代谢旺盛,曲坯和环境水分含量高时,产酸微生物通过代谢产生了大量酸类物质^[30]。而DT组的酸度在整个发酵过程中最低,这可能是因为延后翻曲使曲坯中的产酸不耐热的微生物大量死亡;也可能是同时期曲坯还原糖较低,其他产酸微生物所需代谢底物不足,醋酸菌启动醋酸代谢途径将醋酸氧化成CO₂和水并释放热量^[31]。

高温大曲的还原糖大部分来自于微生物代谢的淀粉酶降解小麦中的淀粉所产生。由图2C可知,还原糖含量随发酵时间增加时呈先上升后下降趋势,在一次翻曲的还原糖含量最高,这可能是因为,在发酵前期,微生物大量繁殖,

代谢产生的淀粉酶分解小麦中的淀粉产生还原糖导致含量呈上升趋势,到发酵中后期,大曲的微生物生长消耗的还原糖大于淀粉酶分解产生的还原糖,从而导致还原糖含量下降。其中ET组曲坯的还原糖含量在整个发酵过程中高度显著高于其他两组($P<0.001$),而DT组在整个发酵过程中最低。

由图2D可知,3组不同翻曲时间的高温大曲淀粉含量随发酵时间呈现下降趋势。在发酵过程中,DT组的淀粉含量最低,这可能主要是由发酵时长导致的。在拆曲时,DT组的淀粉含量最高,这可能是相同发酵时长,延迟翻曲未及时排潮散热,使曲坯长时期处于高温高湿、无氧的环境,不利于细菌生长繁殖,故淀粉消耗少。

综上,高温大曲的水分、酸度、还原糖和淀粉含量受翻曲时间显著影响,通过把控翻曲时间可以调控水分、产酸及糖代谢影响大曲品质。

2.3 翻曲时间对高温大曲挥发性风味物质的影响

高温大曲不仅是酱香型白酒酿造的核心发酵剂,也是酱酒风味形成的关键因素。高温大曲中的风味物质主要通过微生物代谢、原料分解和化学反应等途径生成,丰富的微量风味物质塑造了高温大曲的独特风格和品质,高温大曲发酵过程中的挥发性风味组分变化见图3。

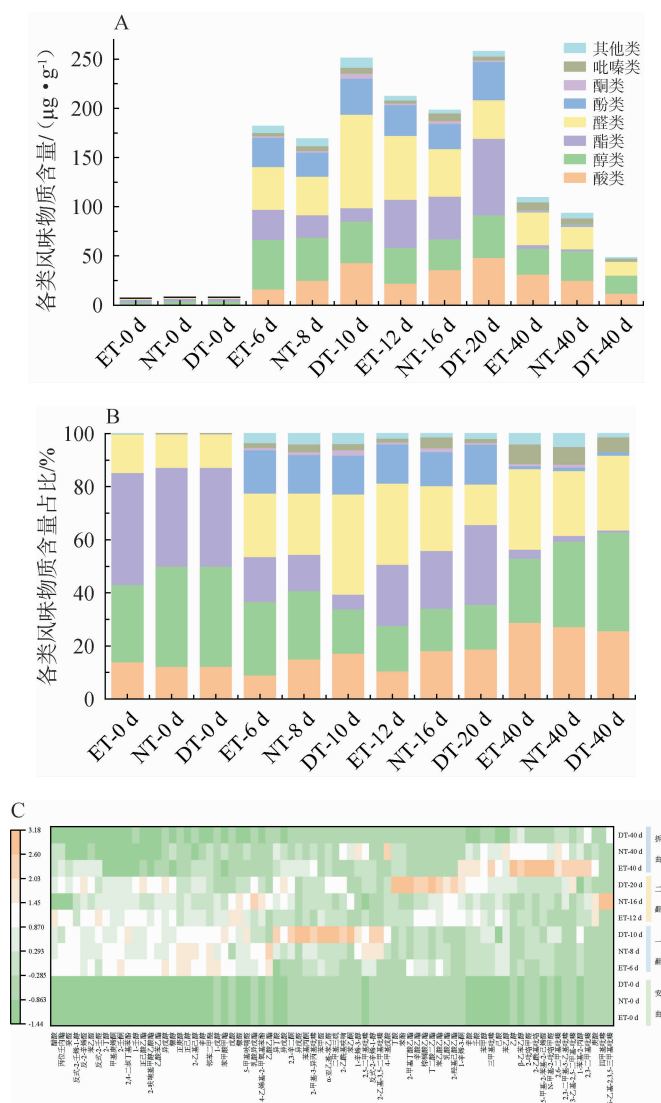


图3 高温大曲发酵过程中的各类风味物质含量(A),各类风味物质含量占比(B)及挥发性风味物质含量热图(C)

Fig. 3 Contents (A) and proportion (B) of various types of flavor substances, and heat map of volatile flavor substance contents (C) during high-temperature Daqu fermentation process

由图3可知,高温大曲发酵过程中共检出76种挥发性化合物,其中醇类17种、酯类14种、醛类12种、吡嗪类10种、酸类10种、酮类6种、酚类3种和其他类4种。由图3A和3B可知,整体上,高温大曲中的酸类、醇类、酯类、醛类和酚类化合物的相对百分含量较高;随着翻曲时间的延长,大

曲中酸类化合物的含量及占比增加,酚类化合物的含量及占比下降,吡嗪类化合物含量呈现增加的趋势。由图3C可知,二次翻曲时,DT曲中的异戊酸相对百分含量最高,ET曲中糠醇、苯乙醇、2-丁醇、苯甲醛、苯乙醛、糠醛的相对百分含量最高,可能导致ET曲中整体的烘焙香、酱香等较明显;DT的一次翻曲和二次翻曲风味物质含量与ET和NT的有一定差异,ET和NT的多数风味物质含量相近。拆曲时,异戊酸、异戊醇、正己醇、糠醇、2-丁醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、棕榈酸乙酯、苯甲醛、苯乙醛、糠醛、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪为主要的风味化合物;其中ET-40 d样本中三甲基吡嗪的含量最高。在高温条件下,氨基酸(如丙氨酸、甘氨酸等)与还原糖发生反应,生成中间产物(如 α -二羰基化合物),进一步与氨基化合物反应形成吡嗪类化合物^[32]。

综上,翻曲时间可调控大曲风味物质的组成。提前翻曲(ET组)的曲样中糠醇、苯乙醇、三甲基吡嗪、糠醛等醛类物质含量较高,赋予更突出的烘焙香和酱香特征;而延迟翻曲(DT组)则以异戊酸等酸类成分为主。

为更清晰的展示不同翻曲时间各大曲组间样本的差异性,对不同翻曲时间酱香型大曲样品的挥发性风味物质进行主成分分析,结果见图4。

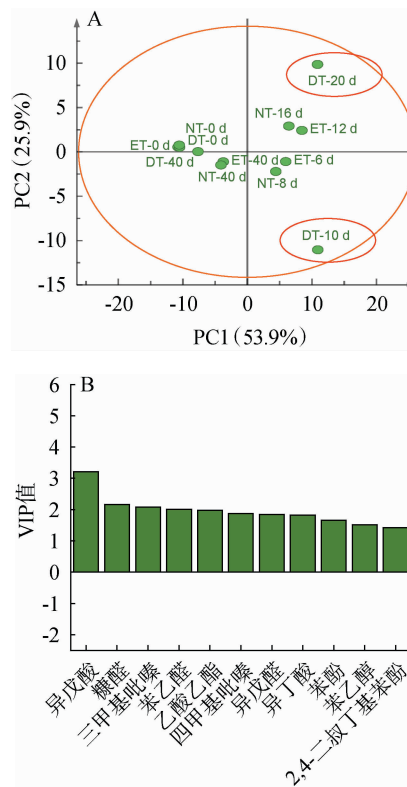


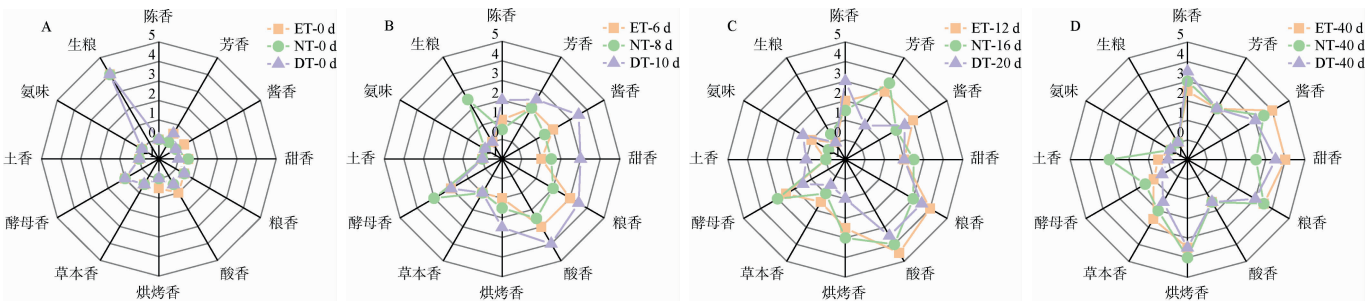
图4 不同翻曲时间高温大曲样品挥发性风味物质主成分分析结果(A)及变量重要性投影值(B)

Fig. 4 Principal component analysis results (A) and variable importance in the projection values (B) of volatile flavor compounds in high-temperature Daqu samples with different turning time

由图4A可知,组内大曲样本DT-10 d、DT-20 d与其他样本离散度大,表明延后翻曲工艺可能对大曲的整体风味代谢物产生显著影响,说明可以根据PCA区分不同翻曲时间的酱香型大曲。为明确造成组间差异的差异风味物质,进一步采用了有监督的PLS-DA模型进行分析,并根据变量重要性投影(variable importance in the projection, VIP)

值>1筛选差异化合物,基于VIP>1.5筛选关键差异化合物。由图4B可知, VIP>1.5的关键差异物质为异戊酸、糠醛、三甲基吡嗪、苯乙醛、乙酸乙酯、四甲基吡嗪、异戊醛、异丁酸、苯酚、苯乙醇和2,4-二叔丁基苯酚。

2.4 翻曲时间对大曲感官风味的影响
不同翻曲时间对高温大曲风味感官的影响见图5。



A、B、C、D分别代表安曲、一次翻曲、二次翻曲、拆曲。

图5 不同翻曲时间高温大曲风味感官评价雷达图

Fig. 5 Sensory evaluation radar chart of high-temperature Daqu with different turning time

由图5A可知,鲜坯的曲坯香气以生粮香(生麦粉香)为主,主要是小麦香。由图5B可知,第一次翻曲,ET曲坯香气以酸香和粮香(黄粳粽香)为主;NT曲坯香气以芳香、酵母香、酸香和粮香为主;DT曲坯香气以酸香、甜香、酱香为主,此时的酱香是生酱味。由图5C可知,第二次翻曲,ET曲坯酸香和粮香突出,酱香;NT曲坯芳香(花香、水果香、醇香)突出;DT曲坯陈香突出,其他香气较弱。由图5D可知,拆曲时ET的酱香、甜香、粮香、草本香突出;NT的烘烤香、酱香、土香突出;DT的陈香最为突出,但其他香气整体弱于提前翻曲和正常翻曲;都无异香。总的来说,提前翻曲(ET)有利于提高大曲的烘焙香和酱香,这可能和ET中吡嗪类、醛类物质含量高有关^[33]。

2.5 翻曲时间对高温大曲糖化力、发酵力、酯化力、液化力及白曲率的影响

糖化力、发酵力、酯化力和液化力是评价高温大曲质量的重要指标,直接影响白酒的发酵效率和风味物质的生成,不同翻曲时间下高温大曲拆曲样的测定结果见表1。

表1 不同翻曲时间对高温大曲拆曲样的糖化力、发酵力、酯化力和液化力的影响
Table 1 Effect of different turning time on saccharification power, fermentation power, esterification power, and liquefaction power of high-temperature Daqu Chaiqu sample

样品	糖化力/ [mg·(g·h) ⁻¹]	发酵力/ [g·(0.5 g·72 h) ⁻¹]	酯化力/ [mg·(50 g·7 d) ⁻¹]	液化力/ [g·(g·h) ⁻¹]
ET	149±2.31a	0.05±0.00b	21±1.62c	0.13±0.01a
NT	129±1.83b	0.10±0.01ab	127±3.74a	0.06±0.00b
DT	81±3.30c	0.22±0.01a	49±1.94b	0.13±0.02a

注:不同小写字母表示不同翻曲时间工艺下相同指标之间差异显著(P<0.05)。

由表1可知,不同翻曲时间下高温大曲拆曲样中ET糖化力最高[(149±2.31) mg/(g·h)],显著高于DT曲[(81±3.30) mg/(g·h)]和NT曲[(129±1.83) mg/(g·h)](P<0.05),这可能是因为提前翻曲(ET)曲坯的保温保湿效果较好,使得曲块的热量和水分散失缓慢,有利于霉菌等产糖化酶的微生物生长^[32]。同时,糖化力直接影响发酵过程中还原糖的供应,为微生物代谢和风味物质生成提供基础,与2.2和2.3的还原糖和大曲风味中ET的含量最高这一结果相呼应。发酵力是指高温大曲中的微生物(如酵母菌、细菌等)将还原糖转化为酒精和二氧化碳的能力。不同翻曲时间下高温大曲拆曲样中ET发酵力最低[(0.05±0.00) g/(0.5 g·72 h)],显著低于DT[(0.22±0.01) g/(0.5 g·72 h)]和NT[(0.10±0.01) g/(0.5 g·72 h)],DT发酵力最高这可能是因为发酵过程中大曲中的酵母菌、细菌等将还原糖转化为酒精和二氧化碳,导致其大曲中的还原糖含量一直低,在高温大曲中发酵力不能太高^[34]。酯化力是指高温大曲中的微生物和酶将酸类和醇类转化为酯类化合物的能力。酯化力直接影响白酒中酯类化合物的生成,酯类是白酒香气的主要成分^[35]。不同翻曲时间下高温大曲拆曲样中NT酯化力最高[(127±3.74) mg/(50 g·7 d)],ET酯化力最低[(21±1.62) mg/(50 g·7 d)],DT次之[(49±1.94) mg/(50 g·7 d)]。液化力是指高温大曲中的酶(如α-淀粉酶)将淀粉分解为糊精和低聚糖的能力^[36]。ET和DT液化力为[(0.13±0.01) g/(g·h)],NT为0.06 g/(g·h)。这表明,提前翻曲(ET)可能通过优化发酵温度曲线,更有利于淀粉酶产生菌的生长;延迟翻曲(DT)虽延长了发酵时间,但高温环境可能筛选出耐热性淀粉酶产生菌。

综上所述,不同翻曲时间显著影响高温大曲的酶活性和微生物代谢功能。ET适合糖化需求,NT利于酯类生成,

而DT可能适用于特定发酵工艺。

不同翻曲时间对高温大曲的成曲类型(黑、白、黄曲)比例产生的影响见表2。由表2可知,提前翻曲(ET)工艺下,曲块整体变形程度较轻,黄曲占比最高(85.28%),白曲占比最低(5.68%),完全符合酱香型白酒生产中白曲占比不超过10%的质量要求。相比之下,正常翻曲(NT)和延迟翻曲(DT)工艺下曲块变形程度依次加重,其中NT组黄曲占比为82.32%、白曲占比为9.08%,DT组黄曲占比显著降低至75%、白曲比例升高至16.36%。研究结果表明,提前翻曲工艺不仅能够有效控制曲块变形,更能显著提高黄曲得率,这对于保证酱香型白酒大曲的优质配比具有重要意义。

表2 不同翻曲时间下高温大曲黑白黄曲占比
Table 2 Proportion of black, white and yellow Daqu in high-temperature Daqu samples with different turning time

样品	黑曲 (块)	黄曲 (块)	白曲 (块)	黑曲占比/ %	黄曲占比/ %	白曲占比/ %
ET	226	2 132	142	9.04	85.28	5.68
NT	215	2 058	227	8.60	82.32	9.08
DT	216	1 875	409	8.64	75.00	16.36

2.6 不同工艺下高温大曲理化指标和感官风味相关性分析

反映高温大曲质量的参数指标多且杂,如曲坯内源理化指标温度、酸度、水分、淀粉、还原糖等,外源理化指标如曲房温度、相对湿度、CO₂等,制曲工艺过程中有效控制关键因素的相关参数和工序点位,为微生物提供生长、繁殖、代谢的有利条件,才能生产出优质的成品高温大曲。采用Mantel检验^[37],将不同工艺下的理化因子和风味因子作为环境变量矩阵,将感官因子作为大曲质量矩阵,分析了不同翻曲时间下各理化性质与风味的相关性,进一步明确影响关键因素的相关参数,结果见图6。

由图6可知,Mantel检验结果表明,酸度、曲坯温度、醇类物质对大曲质量有极显著的影响($P<0.01$)。其中ET曲坯大曲感官质量与酸度、还原糖、曲坯温度、酸类、醇类、吡嗪类物质含量呈极显著的正相关($P<0.01$),NT曲坯大曲感官质量与水分、酸度、还原糖、曲坯温度、曲房温度、酸类、醇类、吡嗪类物质含量呈极显著正相关($P<0.01$),DT曲坯大曲感官质量与酸度、曲坯温度、翻曲时间、醇类物质含量呈极显著正相关($P<0.01$)。总之,酸度、曲坯温度和醇类物质是影响大曲质量的关键因子,ET和NT还受还原糖、酸类、吡嗪类物质影响,而DT则与翻曲时间关联显著。

由图6可知,Pearson相关性分析结果表明,高温大曲中的水分含量与曲房相对湿度(QufH)呈显著正相关($P<0.05$),与翻曲时间(FQSJ)呈高度显著负相关($P<0.001$),与曲房温度(QufT)呈显著负相关($P<0.05$);适宜的水分含量有利于微生物的生长和酶活性,促进风味物质(如酯类、醇类、酸类等)的生成^[32]。曲坯酸度与曲坯温度、曲房温度、翻曲时间(FQSJ)、酸类、醇类物质含量呈显著正相关($P<0.05$),与

吡嗪类物质、还原糖含量呈极显著正相关($P<0.01$)。研究表明适宜的酸度有利于酵母菌和乳酸菌的生长,促进醇类和酸类化合物的生成^[34]。曲坯还原糖含量与曲房相对湿度、酚类、酮类、吡嗪类物质含量呈显著正相关($P<0.05$),与曲坯温度、醇类物质含量呈高度显著正相关($P<0.001$)。研究表明,还原糖是微生物代谢的主要碳源,直接影响风味物质的生成。适量的还原糖含量有利于酵母菌和细菌的代谢,促进酯类、醇类和醛类化合物的生成^[30]。曲坯淀粉含量与各指标无显著相关性($P>0.05$);曲房CO₂含量与曲坯温度、醇类和酚类物质含量呈极显著正相关($P<0.01$);曲坯温度与曲房相对湿度、醇类、醛类和酚类物质含量呈高度显著正相关($P<0.001$)。曲房温度与翻曲时间(FQSJ)、吡嗪类物质含量呈显著正相关($P<0.05$),这可能是翻曲时间的调控直接影响曲坯的散热效率和二次升温,从而影响吡嗪类物质的生成,故通过优化翻曲时间调控曲房温度,可定向促进吡嗪类风味物质的积累。综上,高温大曲品质可通过精准控制翻曲时间—温度—水分协同关系实现风味物质的定向富集,为酱香型白酒工艺标准化提供理论依据。

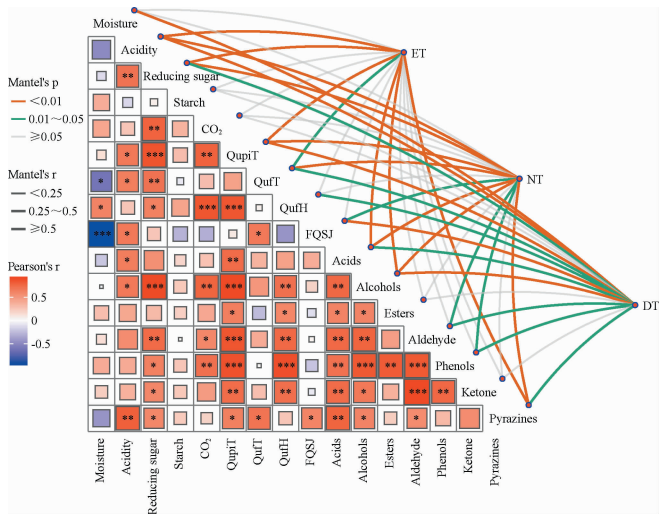


图6 不同翻曲时间下高温大曲感官与大曲风味物质、理化指标的相关性分析结果
Fig. 6 Correlation analysis results of sensory properties, flavor substances and physicochemical indexes of high-temperature Daqu with different turning time

3 结论

本研究监测了3种不同翻曲时间下大曲发酵过程中内源环境理化指标和外源环境理化指标的共性和差异,

发现不同翻曲时间可调控曲坯发酵温度和内外源因子相互作用,形成了不同品质的高温大曲。发酵过程中,三种大曲的酸度、还原糖含量变化呈现出一致的先升后降趋势,而ET组曲坯的酸度和还原糖在整个发酵过程中显著高于其他两组,DT组的酸度和还原糖最低。此外,延长翻曲时间会导致大曲降温点和二次升温点下移。拆曲时,ET的曲块整体变形不严重,白曲占比5.68%,DT的变形严重,白曲占比16.36%,同时,提前翻曲(ET)有利于提高黄曲率,大曲中三甲基吡嗪的含量最高,大曲的烘焙香、酱香突出。

采用Mantel检验结果发现,酸度、曲坯温度和醇类物质极显著影响大曲感官品质($P<0.01$)。酸度、曲坯温度和醇类物质是影响大曲质量的关键因子,ET和NT还受还原糖、酸类、吡嗪类物质影响,而DT则与翻曲时间关联显著。Pearson相关性分析结果表明,曲坯还原糖含量与曲坯温度、醇类物质含量呈高度显著正相关($P<0.001$),与吡嗪类显著相关($P<0.05$);曲坯温度与曲房相对湿度、醇类、醛类和酚类物质含量呈高度显著正相关($P<0.001$)。翻曲时间通过调节温度影响吡嗪生成。研究表明,通过调控翻曲时间—温度—水分的协同关系,可定向富集风味物质,为工艺标准化提供依据。未来的研究可以验证环境因子调控对微生物群落重建的作用,实现大曲自发发酵到控制发酵生产。

参考文献:

- [1] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:54-70.
- [2] ZHANG L, WU C, DING X, et al. Characterisation of microbial communities in Chinese liquor fermentation starters Daqu using nested PCR-DGGE[J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2014, 30(12): 3055-3063.
- [3] 黄瑜. 制曲原辅料微生物组成对酱香型白酒风味的影响[D]. 无锡:江南大学,2021.
- [4] 赵梦梦. 基因型和环境对小麦制曲品质和大曲微生物群落的影响[D]. 雅安:四川农业大学,2022.
- [5] 魏阳,张芮,张立强,等. 小麦粉碎度与成品高温大曲理化和风味组分的相关性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(20): 181-189.
- [6] 杨阳,张芮,于惠,等. 不同粉碎度小麦发酵高温大曲的微生物群落结构及功能特征比较[J]. *现代食品科技*, 2024, 40(7): 72-80.
- [7] ZHU Q, CHEN L, PENG Z, et al. Analysis of environmental driving factors on core functional community during Daqu fermentation[J]. *Food Res Int*, 2022, 157: 111286.
- [8] 冯佳婷,陆震鸣,时伟,等. 不同培养温度对大曲微生物群落结构、酶活及挥发性化合物的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2021, 27(3): 760-767.
- [9] TANG P, WANG L, 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-Food Sci Technol*, 2024, 194: 115801.
- [10] 朱建猛,莫娇娇,阙安康,等. 贵州黔中产区高温大曲储存过程理化及微生物动态变化研究[J]. *酿酒科技*, 2024(12): 40-42, 46.
- [11] PANG Z, LI W W, HAO J, et al. Correlational analysis of the physico-chemical indexes, volatile flavor components, and microbial communities of high-temperature Daqu in the Northern Region of China[J]. *Foods*, 2023, 12(326): 1-18.
- [12] 朱和琴,江东材,彭礼群,等. 通风收虫装置在偏高温大曲储存过程中的应用研究[J]. *酿酒科技*, 2021(6): 76-78, 88.
- [13] WANG Y, CAI W, WANG W, et al. Analysis of microbial diversity and functional differences in different types of high-temperature Daqu[J]. *Food Sci Nutr*, 2020, 9(2): 1003-1016.
- [14] JIN Y, LI D Y, AI M, et al. Correlation between volatile profiles and microbial communities: A metabonomic approach to study Jiang-flavor liquor Daqu[J]. *Food Res Int*, 2019, 121: 422-432.
- [15] 邓皖玉,许永明,陈波,等. 制曲工艺关键控制点对冬季高温大曲质量的影响[J]. *中国酿造*, 2023, 42(8): 153-157.
- [16] 沈毅,陈波,张亚东,等. 影响高温大曲质量的关键控制点[J]. *酿酒科技*, 2019(8): 17-21.
- [17] 王永辉,张春香,聂正东,等. 翻曲次数对酱香高温大曲品质的影响分析[J]. *酿酒科技*, 2022(3): 77-82.
- [18] 邓子新. 中国酒曲制作技艺研究与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2020:137-145.
- [19] 贵州省仁怀市酒业协会. T/GZRHJX 006—2019 仁怀产区酱香大曲生产技术规范[S]. 贵阳:贵州人民出版社,2019.
- [20] 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.
- [21] 泸州老窖集团有限责任公司. 泸型酒技艺大全[M]. 北京:中国轻工业出版社,2011:391-392.
- [22] WEI Y, ZHANG L Q, RAN M F, et al. Investigation on fresh bamboo replacing rice husks for brewing light-aroma[J]. *J Food Sci*, 2023, 88(4): 1224-1236.
- [23] 吴继红,黄明泉,孙宝国,等. 液液萃取结合气-质联机分析景芝白干酒中的挥发性成分[J]. *食品科学*, 2014, 35(8): 72-75.
- [24] SÁNCHEZ-PALOMO E, TRUJILLO M, GARCÍA RUIZ A, et al. Aroma profile of malbec red wines from La Mancha region: Chemical and sensory characterization[J]. *Food Res Int*, 2017, 100(1): 201-208.
- [25] 吴再节,孙伟,李兴江,等. 不翻曲工艺大曲生化比对研究[J]. *酿酒*, 2022, 49(4): 57-60.
- [26] 崔利. 酱香型高温大曲的高温多水微氧或缺氧与曲药质量的关系[J]. *酿酒科技*, 2007, 154(4): 76-79.
- [27] 熊翔,余有贵,王文达,等. 曲坯含水量对机压包包曲品质的动态影响[J]. *中国酿造*, 2010, 29(6): 141-143.
- [28] LI W, FAN G, FU Z, et al. Effects of fortification of Daqu with various yeasts on microbial community structure and flavor metabolism[J]. *Food Res Int*, 2020, 129: 108837.
- [29] 杨海麟,开正良,张玲,等. 浅谈我国液态深层发酵高酸度醋的生产[J]. *食品与发酵工业*, 2010, 36(3): 117-121.
- [30] 张文学,岳元媛,向文良,等. 浓香型白酒酒醅中化学物质的变化及其规律性[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2005, 37(4): 44-48.
- [31] 邢钢,敖宗华,王松涛,等. 不同温度大曲制曲过程理化指标变化分析研究[J]. *酿酒科技*, 2014(6): 20-23.
- [32] ZHENG X W, TABRIZI M R, NOUT M J R, et al. Daqu-A traditional Chinese liquor fermentation starter[J]. *J I Brewing*, 2011, 117(1): 82-90.
- [33] LI X, WANG X, XU Y. Quantitative analysis of pyrazines and their perceptual interactions in soy sauce aroma type Baijiu[J]. *J Food Sci*, 2023, 88(5): 1234-1245.
- [34] WANG H Y, XU Y. Microbial metabolism and flavor formation in Chinese liquor fermentation[J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2015, 42(6): 857-865.
- [35] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. *J Agr Food Chem*, 2018, 66(22): 5425-5432.
- [36] LI X, MA Y. Lignin degradation and its role in flavor formation during solid-state fermentation of Chinese liquor[J]. *Food Chem*, 2017, 221: 1497-1503.
- [37] ZHOU Z, WANG C, CHA X, et al. The biogeography of soil microbiome potential growth rates[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 9472.