

基于红外光谱技术的高温大曲模式识别 与类黑素快速定量

王凡^{1,2}, 山其木格^{1,2}, 卢君^{1,2*}, 唐平^{1,2}, 冯海燕¹, 王丽^{1,2}, 毕荣宇^{1,2}, 李长文^{1,2}

(1. 贵州国台酒业集团股份有限公司, 贵州仁怀 564501) (2. 贵州国台酒业集团研究院, 天津 300410)

摘要: 为准确识别酱香型高温大曲类型, 对 30 个出仓曲检测了中红外光谱, 在主成分分析中, 3 类大曲 (黑曲、黄曲、白曲) 呈现出各自聚类的趋势; 进一步建立了偏最小二乘偏最小二乘判别 (PLS-DA) 模式识别方法, 模型 R^2Y 为 0.956, Q^2 为 0.906, 可有效判别不同质量大曲类型, 为生产投料配比提供数据依据。为快速定量高温大曲中类黑素, 对发酵过程高温大曲建立了基于近红外光谱技术的类黑素定量模型, 以 60 个样品建立模型, 光谱经多元散射校正 (MSC) 结合一阶导数处理, 在 $10\ 000\sim4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围, 主成分数为 8 时, 偏最小二乘 (PLS) 模型效果最优, 校正集决定系数 R^2_{cal} 为 0.987 7, 校正均方根误差 (RMSEC) 为 0.169 6, 验证集决定系数 R^2_{val} 为 0.900 7, 交叉验证均方根误差 (RMSECV) 为 0.491 1; 以 15 个样品做外部预测以验证模型可靠性, 预测均方根误差 (RMSEP) 为 0.460 6, 标准偏差与预测标准偏差比值 (RPD) 为 2.63, 且与参考方法之间无显著性差异 ($P=0.772$), 可较好地预测未知大曲中类黑素含量。该方法操作简便, 检测分析时间仅为 10~15 min, 效率比传统方法提高至少 8 倍。

关键词: 高温大曲; 白酒; 红外光谱; 近红外光谱; 类黑素; 偏最小二乘

文章编号: 1673-9078(2024)09-325-332

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.9.0954

Pattern Recognition of High-temperature *Daqu* and Rapid Infrared Spectroscopy-based Melanoidin Quantification

WANG Fan^{1,2}, SHANQI Muge^{1,2}, LU Jun^{1,2*}, TANG Ping^{1,2}, FENG Haiyan¹,

WANG Li^{1,2}, BI Rongyu^{1,2}, LI Changwen^{1,2}

(1. Guizhou Guotai Liquor Group Co. Ltd., Renhuai 564501, China)

(2. Guizhou Guotai Liquor Group Institute, Tianjin 300410, China)

Abstract: To accurately identify the three different types of high-temperature sauce-flavor *Daqu*, 30 samples were collected from storage and subjected to mid-infrared spectra. The three *Daqu* categories (black, yellow, and white) clustered separately in the principal component analysis. Furthermore, a pattern recognition model was established based on mid-infrared spectroscopy combed with partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). With an R^2Y of 0.956 and a Q^2

引文格式:

王凡,山其木格,卢君,等.基于红外光谱技术的高温大曲模式识别与类黑素快速定量[J].现代食品科技,2024, 40(9): 325-332.

WANG Fan, SHANQI Muge, LU Jun, et al. Pattern recognition of high-temperature *Daqu* and rapid infrared spectroscopy-based melanoidin quantification [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(9): 325-332.

收稿日期: 2023-08-12

基金项目: 贵州省工信厅发展专项资金科技创新项目 (202209); 贵州省科技成果应用及产业化计划项目 (黔科合成果 [2020]2Y045); 遵义市科技计划项目 (遵市科合 R&D[2020]31 号; 遵市科合支撑 GY (2021) 40 号)

作者简介: 王凡 (1989-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 酒类发酵技术和质量控制, E-mail: wangfan534@tasly.com

通讯作者: 卢君 (1985-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 酒类发酵技术和质量控制, E-mail: lujun951@tasly.com

of 0.906, the model effectively distinguished the different qualities and types of *Daqu*, offering a data-driven basis for feeding the materials during production. A near-infrared spectroscopy based quantitative model involving 60 samples during different fermentation processes was established to rapidly quantitate melanoidins in *Daqu*. The obtained spectrum was processed by multiplicative scatter correction (MSC) and first-order derivatives. The PLS model achieved optimal results in the range of 10 000~4 000 cm^{-1} and when the principal component was 8. The coefficient of determination for the calibration set (R^2_{cal}) was 0.987 7, root mean square error of calibration (RMSEC) was 0.169 6, coefficient of determination for the validation set (R^2_{val}) was 0.900 7, and cross-validation root mean square error (RMSECV) was 0.491 1. An external prediction with 15 samples was conducted to validate the reliability of the model, yielding a root mean square error of prediction (RMSEP) of 0.460 6. The ratio of the standard deviation to the prediction standard deviation (RPD) was 2.63. Furthermore, there is no significant differences between the near-infrared method and the reference method ($P=0.772$). Therefore, this model can effectively predict melanoidin content in unknown *Daqu* samples. This method could be applied to the rapid quality evaluation of *Daqu* due to its convenience, with a detection time of only 10~15 min and an efficiency that is at least eight times higher than the traditional method.

Key words: high-temperature *Daqu*; Baijiu; infrared spectroscopy; near infrared spectroscopy; melanoidins; partial least squares

酱香型白酒采用高温大曲作为糖化发酵剂，高温大曲的原料是小麦，经粉碎加水 and 曲母踩成曲胚，在室内保温培养使微生物生长繁殖，以产生酿酒所需的每类风味成分，再经风干、储存，即成高温大曲。由于发酵仓内位置、温度、水分、氧浓度的差异，使得大曲形成了三种不同颜色和风格的高温大曲：黑曲、白曲、黄曲^[1,2]，三类大曲的微生物^[3-6]、氨基酸^[7,8]、风味物质（吡嗪类、酸类、醛类、醇类、酮类、酯类^[9]、挥发性成分^[10]、非挥发性成分^[11]、酶活力^[12]、糖化力、液化力、酯化力等指标各有差异，黑曲酱香突出并带有焦香，但糖化力低；白曲糖化力较高但酱香味不足；黄曲各项指标较为适宜。这三种曲经过储存混合磨碎投入制酒生产使用，其质量、比例对制酒生产有重要影响。目前生产上要求出仓曲的黄曲占比 $\geq 80\%$ 、白曲占比 $\leq 10\%$ 、黑曲 $\leq 10\%$ ^[13]，主要由经验丰富的曲师凭借感官（外观、断面、香气等）来对曲块进行质量分级配比，黄曲中添加糖化力和液化力较强的白曲和发酵力较高的黑曲可提升优质曲的理化性质^[5]。但曲的颜色是渐变的，且存在不同截面颜色不同的情况，具有一定主观性；而基于成分的分析需要色谱柱、试剂等材料以及较长的检测时间。因此，本文提出一种将大曲样品粉碎混匀后以红外光谱技术进行类型判别的方法，降低了时间成本与经济成本。

另外，类黑素是还原糖与氨基酸经过美拉德反应后生成的一类棕褐色、结构复杂、聚合度不等的高分子聚合物混合物；主要成分为碳水化合物、蛋

白质和酚类^[14]，在发酵过程中不断聚集，可用大曲中类黑素含量来表征曲块颜色的深浅^[15]，进而来判断曲药质量；并可通过对类黑素含量数据与制曲过程及其他指标的关联关系，对制曲环节进行过程监测与调控，通过补给菌剂、调控环境等方式干预培曲，以实现高品质大曲的生产。但类黑素的检测，通常需经过提取（水浴提取法^[16]、乙醇提取法^[17]、超声提取法^[18]）后，以紫外比色法定量，耗时（2~7 h）且操作繁琐。近红外光谱技术具有快速、便捷、无损的优势，可作为类黑素初步、粗略定量的方法。

本文基于红外光谱技术对酱香型白酒高温大曲出仓曲 30 个样品建立了黑曲、黄曲、白曲的判别模型，基于近红外光谱技术对发酵过程以及出仓曲共 75 个样品建立类黑素定量模型，以期丰富大曲质量评价的方法，并在复杂的生产过程中快速提供反馈，以便及时干预培曲，进而实现高品质大曲的生产。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

酱香型高温大曲（出仓曲 30 个，一翻、二翻等发酵过程大曲 45 个），贵州国台酒业集团股份有限公司提供，由经验丰富的曲师取样而得；溴化钾（光谱纯），上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器设备

Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪，德国布鲁克

公司; Antaris II 傅里叶变换近红外光谱仪(配有漫反射积分球), 美国赛默飞公司; UV3100 紫外可见分光光度计, 美国赛默飞公司; ME204T 电子分析天平, 瑞士梅特勒托利多公司; FW-100 高速万能粉碎机, 北京中兴伟业仪器有限公司; TDL-4013 低速离心机, 上海安亭科学仪器厂; HH-4 数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司; YP-2 型压片机, 上海山岳科学仪器有限公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 不同类型出仓曲的收集与分选

通过感官审评选出不同类型高温大曲(表1)。三类大曲的感官特征为: 黄曲为金黄色或棕黄色、曲香浓郁, 具有典型的仁怀产区酱香大曲风格; 白曲为麦粉色, 有曲香味和生麦味; 黑曲为棕黑色, 曲香明显, 略有焦味。

表1 不同类型大曲外观

	黄曲	白曲	黑曲
皮张			
断面			

1.3.2 高温大曲样品前处理

将大曲样品打碎后粉碎过60目筛, 取筛下部分装入密封袋备用。

1.3.3 高温大曲出仓曲中红外光谱检测

实验采用 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪, 室温下, 将3 mg 大曲粉末与200 mg 溴化钾混匀研磨后压制成片; 透射方式采集中红外光谱, 4 000~500 cm^{-1} , 分辨率为4 cm^{-1} , 扫描次数32。

1.3.4 高温大曲近红外光谱检测

实验采用 Antaris II 型傅里叶变换近红外光谱仪, 使用积分球漫反射模式采集光谱数据。室温下, 每次测量时取15 g 样品装入样品杯中。光谱采集范围为10 000~4 000 cm^{-1} , 分辨率为4 cm^{-1} , 扫描次数32。每个样品采集3次取平均光谱。

1.3.5 高温大曲类黑素含量检测

在徐延等^[9]的方法上改进: 称取4 g 大曲粉,

加入80 mL 一纯水, 60 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌6 h 后离心两次(8 000 r/min, 10 min, 20 $^{\circ}\text{C}$), 取上清, 用水定容至100 mL。检测前进行2.5倍稀释, 再离心(8 000 r/min 10 min 20 $^{\circ}\text{C}$), 上清液于470 nm 处测量吸光值, 计算大曲类黑素含量。

$$C = \frac{A}{eb} \quad (1)$$

式中:

C —类黑素的含量, mmol/L;

A —样液的吸光度, 470 nm;

e —类黑素的摩尔消光系数 0.64 L/mmol·cm;

b —比色皿厚度, cm。

1.3.6 大曲类别判别模型建立

为提高样品光谱差异性, 消除光谱的基线漂移, 进而提高模型预测性能, 对中红外光谱数据进行SG一阶导数(Savitzky-golay First-order Derivative, SGD1)与标准正态变量(Standard Normal Variate, SNV)处理后, 以偏最小二乘判别(Partial Least Squares Discrimination Analysis, PLS-DA)方法对黑曲、白曲、黄曲三类不同大曲建立判别模型。

1.3.7 大曲类黑素定量模型建立

以大曲近红外吸光度为自变量, 以类黑素含量数据为因变量, 建立偏最小二乘判别(Partial Least Squares, PLS)模型。以K-S(Kennard-Stone)法按4:1将样品分为校正集与预测集, 以交互验证(Cross Validation)方式进行内部验证。考察不同处理方式下的模型效果, 根据决定系数(R^2)、校正均方根误差(Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC)、交叉验证均方根误差(Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV)、预测均方根误差(Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP)与RPD(Ratio of Performance to Deviation)来评价所建模型的性能。 R^2 数值越趋近于1, RMSE数值越趋近于0, RPD数值越大, 模型效果越好。

1.3.8 数据处理

采用 OPUS 8.7 对中红外光谱进行数据采集与峰搜寻, 采用 Thermo Result 软件进行近红外光谱数据采集, 利用 The Unscrambler 10.4 进行光谱处理、PCA、PLS 模型建立, 利用 SIMCA 14.1 建立 PLS-DA 判别模型, 使用 IBM SPSS Statistics 26 进行配对样本 t 检验。使用 Origin 2019b 进行光谱图绘制及标峰位。

2 结果与讨论

2.1 高温大曲红外光谱

在 $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围对酱香型高温大曲出仓曲采集中红外光谱数据(图1),中红外光谱涉及分子的基频振动,特征吸收具有较高的特异性和信号强度,可提供丰富的化学信息。大曲富含淀粉、脂肪、蛋白质、风味物质等成分,这些成分大多都是具有红外活性的,可反映在红外光谱数据上。 $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收峰是由分子间多聚缔合的O-H和N-H伸缩振动产生, $2\ 929\ \text{cm}^{-1}$ 为 CH_2 的伸缩振动^[20], $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处为C-O和C-C的伸缩振动^[21], $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ 为酰胺I带(酰胺羰基C=O伸缩振动)吸收峰, $1\ 542\ \text{cm}^{-1}$ 为酰胺II带^[22](C-N-H弯曲振动)吸收峰, $1\ 480\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 包括糖类 CH_3 、 CH_2 和CH变角振动以及伯酰胺III带(C-N伸缩振动), $1\ 243\ \text{cm}^{-1}$ 则是仲酰胺III带。 $1\ 150\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ 包括糖类C-OH与C-O-C的伸缩振动。 $1\ 350\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 指纹区特征性强,虽不能完全指认,但可反映样品细微的变化。不同类别大曲的红外光谱重叠严重,变化趋势相似,差异不明显,表明三类大曲的成分大致相同,需进一步借助化学计量学手段进行特征分析。

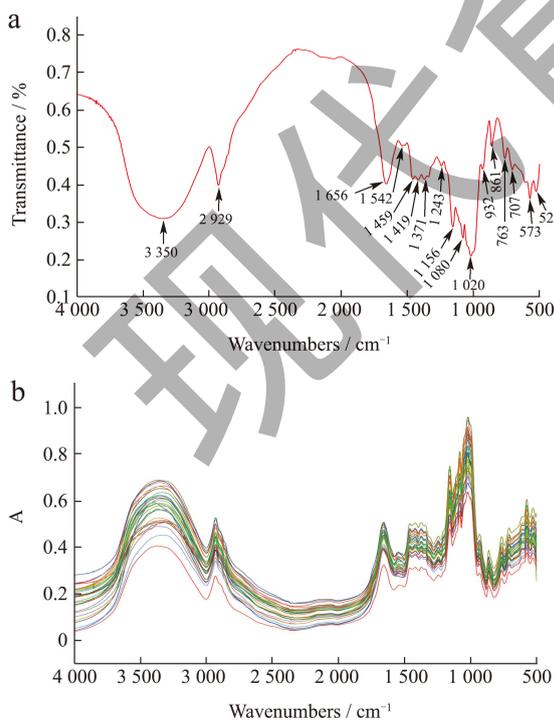


图1 高温大曲红外光谱图

Fig.1 FT-IR of high-temperature Daqu

注:(a)高温大曲特征峰;(b)全部出仓曲红外光谱图。

2.2 中红外光谱无监督检查

为提高差异,首先对大曲中红外光谱数据进行多项式平滑(Savitzky-Golay平滑)+一阶导数(First-order Derivative, FD)+标准正态变量变换(Standard Normal Variate Correction, SNV)处理,再建立主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)模型,考察无监督模式下样品的分布情况。从PCA得分图(图2)可以看出,前2个主成分累计解释62%的总变异(R^2X),表明PCA降维效果较好。黑曲集中在第二、三象限,在第一主成分(x轴)上以原点(y轴)分开,可见其与另外两类具有更大的差异。白曲集中在第四象限,说明第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)可以将其区分开来。黄曲主要位于第一象限,在PC1上处于黑曲与白曲的中间位置,这也正符合黄曲处于发酵中等程度的实际情况,而个别黄曲样品与白曲距离相近,这也与样品本身的渐变性质有关。综上,在PCA上,黑、黄、白大曲在PCA上呈现出各自聚类的趋势,三类大曲在红外光谱性质上存在比较明显的类别特征。

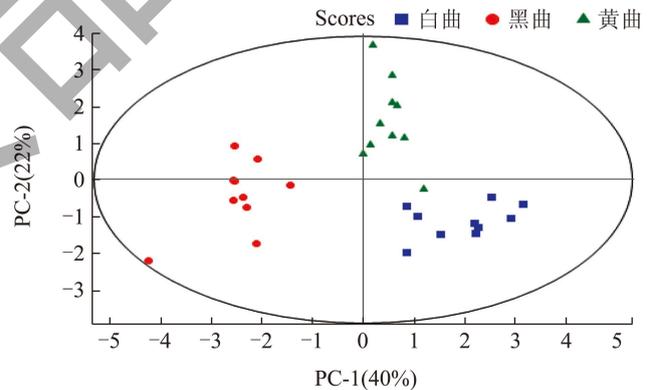


图2 高温大曲 PCA 得分图

Fig.2 Scoreplot of PCA for high-temperature Daqu

2.3 基于中红外光谱的模式识别

偏最小二乘判别分析(PLS-DA)作为一种有监督的模式识别方法,可预设分组变量,强化组间差异,进而更加准确的判别大曲类型。为消除基线漂移,提高分辨率和灵敏度,对红外光谱数据进行“SG一阶求导”结合“SNV”处理,对处理后的数据建立黑曲、黄曲、白曲 PLS-DA 模型(图3)。该模型主成分数为4,表明模型对样本信息抽提得较好; $R^2X=0.732$,表明有较多自变量用来解释模型;因变量累计拟合指数 $R^2Y=0.956$,表明模型拟合程度较好;模型累计预测能力指数 Q^2 为0.906,超过

0.9 且与 R^2Y 差异较小, 表明模型具有较强的预测能力。以 200 次置换检验^[23]做内部验证, 图中所有蓝色模拟值均低于绿色真实值, 且回归线截距较大, R^2 截距为 0.292, 小于 0.3, Q^2 截距为 -0.58, 小于 0.05, 表明模型未过拟合, 可进行较好的预测。综上, PLS-DA 模型拟合良好, 质量优良, 预测能力较强, 可用于黑黄白三类大曲的类型判别。

Yang 等^[11]采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 全二维气相色谱-飞行时间质谱 (GC×GC-TOF MS) 与超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF/MS) 检测大曲挥发性组分与非挥发性组分, 以组分含量为变量建立的 PLS-DA 模型, 可对 3 种不同类型的大曲进行良好的区分和预测。但该方法操作繁琐复杂, 仪器与试剂价格昂贵, 且比较耗时; 本文提出的红外光谱聚类方法, 规避了上述缺点, 且与传统评价方式相比, 提高了识别的可靠性和准确性, 为酱香型高温大曲生产的标准化与智能化提供了参考依据。

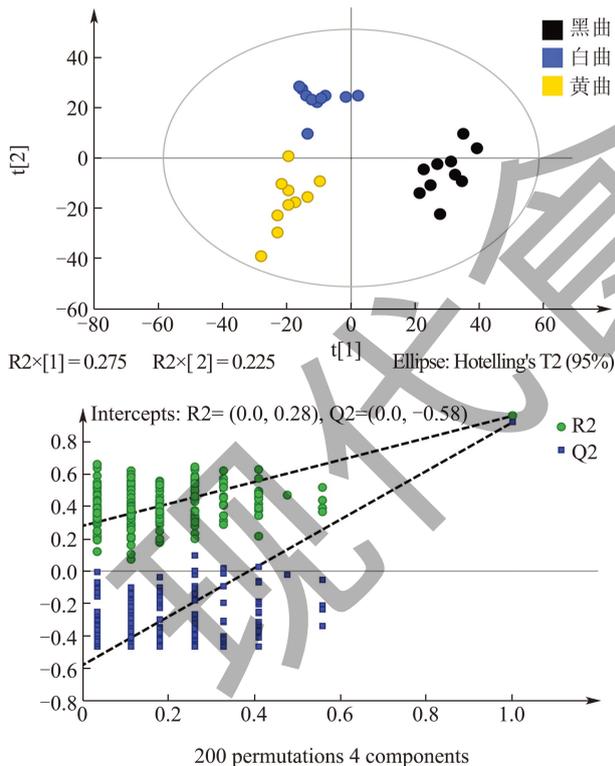


图3 不同类别大曲 PLS-DA 模型

Fig.3 PLS-DA model of different types of Daqu

注: (a) PLS-DA 模型散点图; (b) 置换检验 (200 次)。

2.4 基于近红外光谱的类黑素定量

2.4.1 高温大曲近红外光谱

在 10 000~4 000 cm^{-1} 范围对发酵过程中的高温

大曲样品采集近红外光谱数据 (图 4), 近红外光谱主要反映大曲中含氢基团 X-H (C-H、N-H、O-H 等) 振动的倍频和合频吸收, 具有丰富的结构和组成信息。但近红外多为重叠的宽谱带, 因此需要借助化学计量学建立近红外与大曲类黑素含量之间的关联模型。

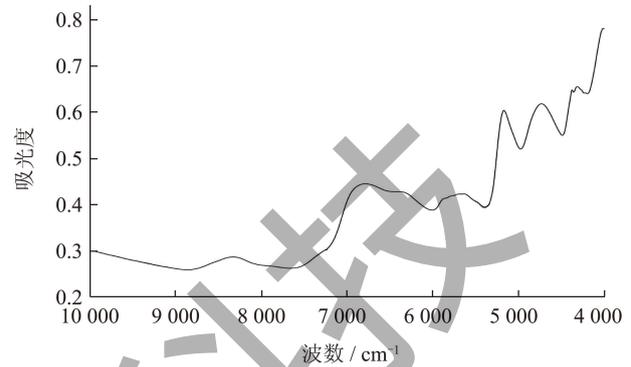


图4 高温大曲近红外光谱

Fig.4 Near-infrared spectra of high-temperature Daqu

2.4.2 模型建立

将样品按 Kennard-Stone (KS) 法划分为校正集与验证集 (表 2), 采用交叉验证方式建立类黑素定量模型。为消除样品表面物理特性不同引起的散射差异, 消除基线漂移, 提高样品光谱差异性, 考察不同处理方式下的模型效果 (表 3)。结果表明, 经过“MSC+一阶导数”处理的光谱, 建立的 PLS 模型效果最好, 具有较高的 R^2 与较低的 RMSECV。MSC 可消除样品分布不均造成的散射影响, 而一阶导数可放大数据差异, 强化特征。当主成分 (PC) 数为 8 时, 验证集的 RMSE 较小且趋于平稳 (图 5a), 前 8 个主成分的累计贡献率达 90% (图 5b), 过少的主成分对信息抽提得不完全, 导致欠拟合, 过多的主成分使模型变得复杂而不稳定, 容易导致过拟合, 因此, 将类黑素的定量模型主成分数确定为 8。此时, R^2_{Cal} 为 0.987 7, RMSEC 为 0.169 6, 表明模型相关性高, 具有较好的拟合效果; R^2_{Val} 为 0.900 7, RMSECV 为 0.491 1, 表明模型预测能力及稳定性较好 (图 5c)。

表 2 样品分组信息

Table 2 Distribution of sample

项目	样本量	最小值	最大值	平均值	标准差
建模样本	60	2.31	9.14	5.09	1.54
外部预测	15	3.26	6.55	4.72	1.21

表 3 各处理方式下的模型效果

Table 3 PLS calibration model of different pretreatments

光谱处理	PC 数	校正集		内部交叉验证集	
		R^2_{Cal}	RMSEC	R^2_{Val}	RMSECV
1 MSC+SGD1	8	0.987 7	0.169 6	0.900 7	0.491 1
2 SGD1	8	0.986 1	0.180 6	0.896 9	0.502 2
3 SNV+SGD1	8	0.987 3	0.172 2	0.894 8	0.506 5
4 MSC	10	0.903 9	0.474 2	0.842 1	0.617 4
5 SNV+Detrend	10	0.918 2	0.437 5	0.836 5	0.629 3
6 SNV	9	0.905 4	0.470 4	0.824 0	0.655 0
7 UVN	10	0.896 6	0.491 8	0.796 4	0.697 0
8 Baseline	10	0.902 7	0.477 1	0.748 9	0.781 2
9 None	10	0.896 5	0.492 1	0.747 1	0.791 7
10 SGD2	6	0.973 4	0.249 4	0.737 4	0.797 6
11 SNV+SGD2	8	0.995 5	0.102 1	0.689 8	0.861 6
12 MSC+SGD2	8	0.995 5	0.102 5	0.683 3	0.870 1

注: MSC (Multiplicative Scatter Correction): 多元散射校正; SGD1 (Savitzky-Golay First-derivative, SGD1): 一阶导数; SNV (Standard Normalized Variate): 变量标准化; UVN (Unit Vector Normalization): 矢量归一化; Detrend: 去趋势化; Baseline: 基线校正; None: 未处理; SGD2 (Savitzky-Golay Second-derivative, SGD2): 二阶导数; 标准化 (Normalize)。

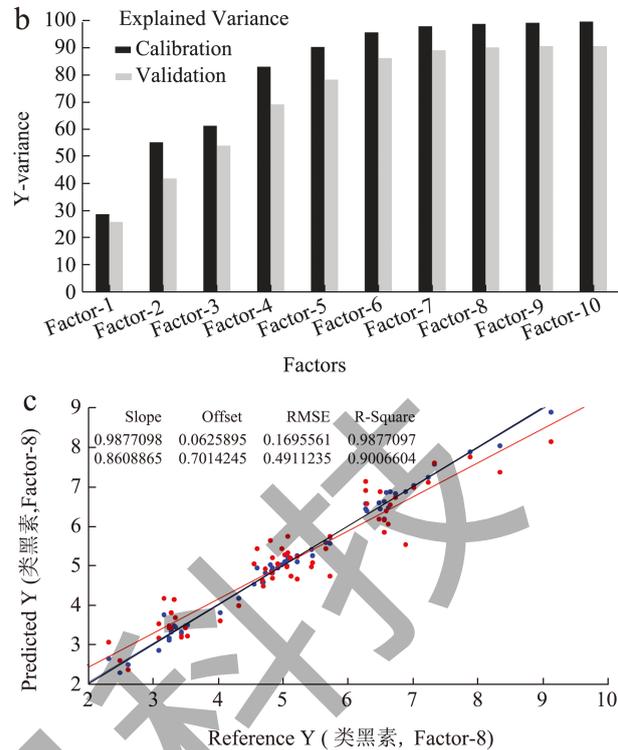
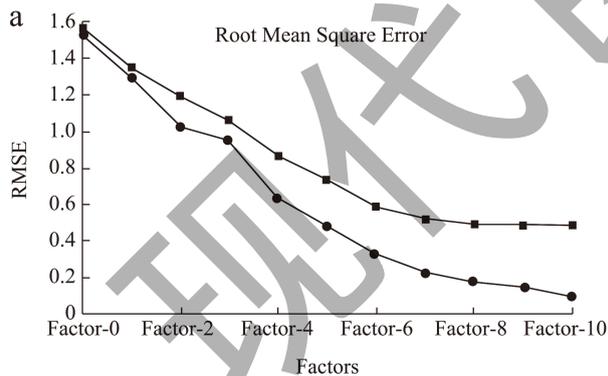


图 5 PLS 定量模型

Fig.5 PLS quantitative models

注: (a) 不同主成分数的 RMSE; (b) 模型残差图; (c) PLS 定量模型。

2.4.3 模型预测

以建立的近红外模型对验证集 15 个样本进行类黑素含量预测, 与实测值的对比结果如图 6。预测集相关系数 R 为 0.922 7, RMSEP 为 0.460 6, 表明模型对未知样品的预测效果较好; RPD (SD/RMSEP) 为 2.63, 大于 2.5, 表明模型预测能力和稳健性较好^[24]。对近红外方法预测值与参考方法检测值进行配对样本 t 检验 (表 4), $P=0.772$, 大于 0.05, 表明近红外方法与参考方法之间无显著性差异, 进一步说明所建立的模型能够较好地预测未知大曲中的类黑素含量, 可作为类黑素的快速定量方法。

表 4 配对样本检验

Table 4 Paired-samples t test

	平均值	标准偏差	标准误差平均值	差值 95% 置信区间		t	自由度	Sig.(双尾)
				下限	上限			
预测值 - 实测值	-0.036	0.475	0.123	-0.300	0.227	-0.296	14	0.772

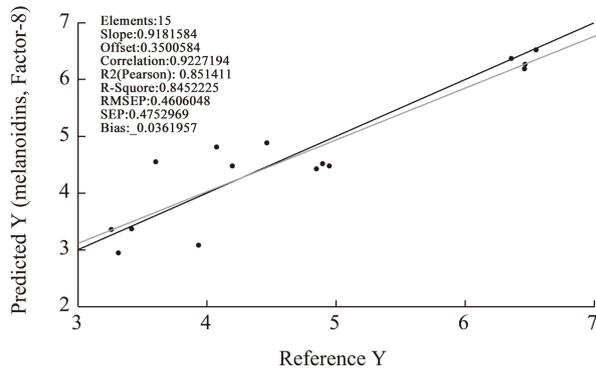


图6 类黑素定量模型外部预测

Fig.6 External prediction of quantitative analysis model of melanoidin

基于近红外光谱技术的大曲类黑素定量，可在生产过程中快速反馈数据，以便及时调整培曲条件，生产高品质大曲；再者，类黑素含量可作为量化指标，在同一类型大曲中进行比较分析，提供数值数据，判断发酵程度；另外，对于投料时不同比例黑曲、黄曲、白曲混合后的生产用曲，本方法可预测类黑素并与标准配比大曲类黑素含量范围相比较，确认投料质量，也可用于不同批次之间大曲的质量对比。徐延等^[19]采用的传统提取方法检测类黑素，检测时间为数小时；本文建立的近红外方法无损、便捷、快速（仅需 10~15 min），且无需试剂，检测过程安全无毒无害，有利于生产大数据的积累，也为智能酿造提供方法依据。

3 结论

本文对 30 个不同类型的酱香型高温大曲出仓曲进行了中红外光谱扫描，从 PCA 得分图来看，黑曲、黄曲、白曲展现出各自的聚类趋势，进一步以 PLS-DA 对三类大曲建立了判别模型， R^2Y 为 0.956， Q^2 为 0.906，表明模型可对三类大曲进行有效判别。快捷准确的判别方法，为生产投料配比提供数据依据；将原先的依据感官判别，提升为更加科学、准确的质控方法。

本文对 75 个发酵过程（一翻、二翻、出仓曲）高温大曲进行了近红外光谱扫描，并建立类黑素定量模型。60 个建模样本经“MSC+一阶导数”处理后，PLS 定量模型 R^2_{Cal} 为 0.987 7， R^2_{val} 为 0.900 7；15 个外部验证样本预测 R 为 0.922 7，RMSEP 为 0.460 6，RPD 为 2.63，且与参考方法之间无显著性差异，表明近红外方法可对大曲类黑素进行初步地有效预测。且该方法便捷、无损，无需试剂，检测

分析时间仅为 10~15 min，效率比传统方法提高至少 8 倍，可作为白酒生产中制曲环节的过程监测与质量控制方法。

参考文献

- [1] 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.
- [2] DB52/T1298-2018, 酱香大曲生产技术规范[S].
- [3] YANG L, FAN W L, XU Y. Chameleon-like microbes promote microecological differentiation of Daqu [J]. Food Microbiology, 2023, 109: 104144.
- [4] 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.
- [5] 何猛超,任义平,熊林,等.茅台地区不同高温大曲微生物群落结构解析[J].中国酿造,2022,41(6):51-57.
- [6] 唐佳代,刘力萍,龙亚飞,等.不同感官特性酱香大曲细菌群落结构与理化特性研究[J].中国酿造,2022,41(1):138-142.
- [7] ZHANG Y D, SHEN Y, NIU J, et al. Bacteria-induced amino acid metabolisms involve in appearance characteristics of high-temperature Daqu [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(1): 243-254.
- [8] 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.
- [9] 沈世明,张娇娇,张高瑜,等.酱香型大曲贮存过程曲香味物质变化的分析[J].中国酿造,2022,41(7):58-63.
- [10] 王颖,邱勇,王隆,等.不同产区酱香型高温大曲黑、白、黄曲的理化、挥发性成分差异性分析[J].中国调味品,2022,47(6):155-159.
- [11] YANG L, FAN W L, XU Y. GC×GC-TOF/MS and UPLC-Q-TOF/MS based untargeted metabolomics coupled with physicochemical properties to reveal the characteristics of different type daqus for making soy sauce aroma and flavor type Baijiu [J]. LWT, 2021, 146: 111416.
- [12] DENG L, MAO X, LIU D, et al. Comparative analysis of physicochemical properties and microbial composition in high-temperature Daqu with different colors [J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 27(11): 588117.
- [13] 仁怀酱香白酒研究所,贵州省产品质量监督检验院仁怀分院.仁怀产区大曲酱香酒技术标准体系[M].北京:中国标准出版社,2020.
- [14] YANG S Q, FAN W L, NIE Y, et al. The formation and structural characteristics of melanoidins from fermenting and distilled grains of Chinese liquor (Baijiu) [J]. Food Chemistry, 2023, 410: 135372.

- [15] WANG L C, SHEN Y, WANG X, et al. The spatial differences of the Chinese sauce aroma liquor Daqu and identification by FT-MIR spectroscopy [J]. *Food Control*, 2023, 154: 109990.
- [16] 时川,高琳,孙欣,等.响应面法优化黑变红枣枣皮类黑精细胞破碎和水浴联动提取工艺[J].*中国食物与营养*, 2019,25(4):43-48.
- [17] 王明慧,闫佳,韩永斌,等.糯米藕类黑精提取工艺及其体外的抗氧化活性[J].*食品与发酵工业*,2014,40(10):223-228.
- [18] 孔凡利,邝瑞彬,郑继昌,等.豆豉类黑精超声提取工艺研究[J].*现代食品*,2019(24):77-78,83.
- [19] 徐延,蒋英丽,程伟,等.正交法优化酱香型大曲类黑素提取工艺[J].*酿酒科技*,2016,7:51-54.
- [20] ZHU Y, XU C H, HUANG J, et al. Rapid discrimination of cultivated *Codonopsis lanceolata* in different ages by FT-IR and 2DCOS-IR [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1069(8): 272-279.
- [21] CARAMÊS E, ALAMAR P, PALLONE J. Detection and identification of açai pulp adulteration by NIR and MIR as an alternative technique: Control charts and classification models [J]. *Food Research International*, 2019, 123: 704-711.
- [22] YANG S Q, FAN W L, XU Y. Melanoidins from Chinese distilled spent grain: content, preliminary structure, antioxidant, and ACE-inhibitory activities *in vitro* [J]. *Foods*, 2019, 8(10): 516.
- [23] 漆小泉,王玉兰,陈晓亚.植物代谢组学方法与应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [24] MARIANI T C N, TEIXEIRA A D H G, LIMA D G M K, et al. NIRS and iSPA-PLS for predicting total anthocyanin content in jaboticaba fruit [J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 643-648.