

传统食醋的抗氧化成分及功能研究进展

夏 婷, 姚佳慧, 郑 宇, 王 敏*

(天津科技大学生物工程学院, 天津市工业微生物重点实验室, 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要: 食醋是一种酸性调味品, 采用传统的发酵工艺酿造而成。它不仅具有独特的风味, 而且含有丰富的营养成分及多种功能因子。传统食醋中的多酚、黄酮、蛋白黑素等抗氧化活性成分可抵抗机体的氧化应激, 具有预防心血管疾病、护肝、抗衰老、防癌抗癌等功效。因其良好的保健价值, 近年来受到国内外学者的关注。本文对传统食醋的主要抗氧化成分以及抗氧化功能进行综述, 以期为传统食醋的抗氧化作用机制研究提供指导, 为新型保健食醋研发提供参考。

关键词: 传统食醋; 抗氧化成分; 抗氧化功能

Progress in Research on Antioxidant Effect and Active Components of Traditional Vinegar

XIA Ting, YAO Jiahui, ZHENG Yu, WANG Min*

(Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Industrial Microbiology, College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Vinegar is a kind of acidic seasoning traditionally produced by fermentation. It not only has unique flavor, but also contains rich nutrients and various functional factors. Antioxidant components of traditional vinegar, such as polyphenols, flavonoids and melanoidins, may resist oxidative stress in the body. These components also have therapeutic effects such as preventing cardiovascular diseases, protecting liver, delaying aging and inhibiting tumor. Recently, due to its health benefits, vinegar has become the subject of great interest for many researchers. In this paper, the recent studies of traditional vinegar for its antioxidant effect and major active components are reviewed, which will provide a guidance for further studies on the antioxidant mechanisms of traditional vinegar, and provide references for the development of new health vinegar.

Key words: traditional vinegar; antioxidant components; antioxidant effect

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201713046

中图分类号: TS201.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 13-0285-06

引文格式:

夏婷, 姚佳慧, 郑宇, 等. 传统食醋的抗氧化成分及功能研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 285-290. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201713046. <http://www.spkx.net.cn>

XIA Ting, YAO Jiahui, ZHENG Yu, et al. Progress in research on antioxidant effect and active components of traditional vinegar[J]. Food Science, 2017, 38(13): 285-290. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201713046. <http://www.spkx.net.cn>

食醋作为一种酸性调味品, 已经有3 000多年的制作工艺历史。传统食醋主要以大米、糯米、高粱、玉米、小米、水果等为原料, 经过固态发酵或液态发酵酿制而成。在酿造过程中经微生物发酵, 能够产生多种营养成分及功能因子, 赋予食醋独特的保健功能。近年研究发

收稿日期: 2016-06-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(81600126); 国家自然科学基金面上项目(31471722; 31671851); 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA102106); “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0400505);

教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(RT15R49); 天津市科技支撑计划项目(16YFZCNC00650)

作者简介: 夏婷(1979—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为发酵食品的功能。E-mail: xiating@tust.edu.cn

*通信作者: 王敏(1971—), 女, 教授, 博士, 研究方向为发酵食品酿造机理及现代化酿造生产与品质调控关键技术, 优良微生物菌种选育与应用。E-mail: minw@tust.edu.cn

现传统食醋中的多酚、黄酮、蛋白黑素等抗氧化活性成分与食醋的保健功效密切相关。随着科技手段的不断进步, 人们对食醋抗氧化成分及功能的认知不断加深, 这些抗氧化活性成分能够清除氧自由基, 降低细胞的氧化应激水平, 具有降血脂、预防动脉粥样硬化、护肝、抗

衰老等功效^[1-2]。本文将对传统食醋中的主要抗氧化活性成分及抗氧化功能研究进行综述。

1 传统食醋的抗氧化成分

传统食醋的生产过程复杂，主要采用以经验为主的自然发酵工艺。欧洲传统食醋绝大部分是果醋，主要采用液态发酵工艺。东亚的食醋多以谷物为生产原料，大部分采用固态发酵工艺酿制而成^[3]。传统食醋因原辅料的种类、参与的微生物菌种及酿造工艺等因素，使产品中含有丰富多样的抗氧化活性成分。研究表明，传统食醋的抗氧化活性成分一方面由食醋酿造的原辅料所提供；另一方面来自发酵过程中微生物的发酵降解产物和次生代谢产物以及发酵菌种本身含有的抗氧化酶类^[4]。以下对传统食醋中的主要抗氧化活性成分进行具体介绍。

1.1 多酚类化合物

多酚类化合物是一类在芳香环上连着一个或多个羟基的化合物。它能够通过提供氢质子，捕捉高势能的自由基使之转变为非活性或较为稳定的化合物，同时自身氧化为稳定的酚自由基，从而中断自由基链式反应。另外多酚类化合物也能够通过电子转移直接供电子而清除自由基^[5]。

研究表明传统食醋的抗氧化活性不仅与多酚类化合物的含量有关，还与其组成成分有关。畅功民等^[6]采用福林-酚法检测出山西老陈醋中的多酚含量达到4.865 mg/mL，用1,1-二苯基-2-三硝基苯肼（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH）法检测出山西老陈醋的自由基清除能力达到68.7%，对亚油酸体系自氧化抑制率为78.7%，具有较强的抗氧化能力。马锦锦等^[7]采用高效液相色谱（high performance liquid chromatography, HPLC）法检测传统食醋中的酚类物质，结果显示可被定量的单体酚有5种，分别是：没食子酸、儿茶素、香草酸、对香豆酸和阿魏酸；其中没食子酸含量最高，在山西老陈醋中为60.65 mg/L，恒顺香醋中为241.96 mg/L。Alonso等^[8]采用福林-酚法测定出西班牙雪莉醋样品中的总酚含量在200~1 000 mg/L，并通过2,2'-联氮-(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate), ABTS)实验分析其抗氧化能力，结果表明雪莉醋的抗氧化能力与总酚含量高度相关，相关系数 $r=0.920$ 。Plessi等^[9]采用气相色谱-质谱（gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS）法对意大利传统摩德纳香脂醋提取物中的酚酸进行检测，结果检测出9种酚酸，其中含量较高的有：原儿茶酸18.8 μg/mL、没食子酸18.0 μg/mL和香豆酸17.1 μg/mL。

1.2 黄酮类化合物

黄酮类化合物是一类具有15个碳原子的多元酚化合物，其抗氧化活性主要与多羟基、双键、芳香环等特殊

结构有关。在氧化过程中，黄酮类化合物可经单电子转移方式直接清除O₂^{-•}、·OH等自由基，阻断自由基链式反应；也可与金属离子螯合，抑制其催化的氧化过程。

黄酮类化合物广泛存在于自然植物中，也是传统食醋的主要抗氧化活性成分。Qiu Ju等^[10]利用福林-酚法和比色法检测出燕麦醋的多酚和黄酮含量分别是5.29 mg/mL和2.04 mg/mL，不仅高于米醋，同时也高于传统的香脂醋和镇江香醋。徐清萍等^[11]采用分光光度比色法测得2年镇江香醋样品中的总黄酮含量为(2.266±0.379) mg/mL，DPPH自由基清除率为(72.82±1.91)%，结果表明总黄酮含量与DPPH自由基清除率有较高的相关性。Verzelloni等^[12]利用比色法测定传统意大利香脂醋中的黄酮含量是58.06 mg/100 mL，用ABTS法和亚铁还原能力(ferric reducing antioxidant power, FRAP)实验检测其抗氧化活性分别为(218.85±6.86)、(298.10±6.25) mg VC/100 mL，相关性分析表明黄酮含量与抗氧化活性高度相关。

1.3 美拉德反应产物

传统食醋在酿造过程中会发生美拉德反应，在反应过程中会生成蛋白黑素、还原酮以及一些含N、S的杂环化合物，具有一定的抗氧化活性^[13]。蛋白黑素也称类黑精，是一种含氮的大分子棕褐色复杂聚合物，为美拉德反应的最终产物。它可改善食醋的色泽和风味，是美拉德反应产物中的主要抗氧化成分^[14]。蛋白黑素能够抑制还原型辅酶Ⅱ和谷胱甘肽-S-转移酶的活性；也可以螯合金属离子，特别是其中的氮原子可螯合铜离子，钝化促氧化的金属离子，从而发挥其抗氧化作用^[15]。Xu Qingping等^[16]发现镇江香醋的乙醇提取物中高相对分子质量($M_r > 3 500$)的化合物主要为蛋白黑素，通过DPPH法和FRAP法检测镇江香醋中的蛋白黑素具有较强的抗氧化能力，是食醋中一种很重要的自由基清除剂。Yang Lei等^[17]研究发现山西老陈醋中的蛋白黑素能够通过线粒体自噬途径清除受损的线粒体，减少正常人和小鼠肝脏细胞中的活性氧自由基(reactive oxygen species, ROS)生成，进而发挥其抗氧化作用机制。Verzelloni等^[18]通过体外模拟胃消化火鸡肉实验，研究发现意大利传统香醋中的蛋白黑素抗氧化机制是清除自由基和螯合Fe²⁺，而不是通过抑制胃蛋白酶来实现；另外蛋白黑素还能够结合血红素，从而抑制其促氧化和细胞毒性作用。

此外，美拉德反应还能生成多种挥发性杂环化合物，其中吡咯、呋喃和噻吩的抗氧化能力相对较强，可能由于其五元杂环碳原子上π电子云密度较高，有助于自由基的亲电加成^[19]。美拉德反应产物中的还原酮是通过提供电子来破坏自由基链式反应，以及阻止过氧化物的生成而达到抗氧化的目的^[20]。

1.4 其他

除了上述几种主要的抗氧化成分外,传统食醋在酿造过程中由微生物发酵和美拉德反应共同作用产生的川芎嗪(也称四甲基吡嗪),不仅是传统食醋的重要香气成分,而且具有降血压、活血化瘀和清除自由基等医疗保健价值。Wang Aili等^[21]用GC-MS法检测苦荞醋酿造过程中的挥发性成分,其中川芎嗪的含量在熏醅第3天最高,为(4 080.6±258.5) μg/kg。用微分脉冲伏安法检测苦荞醋的抗氧化能力,结果显示挥发性成分中的川芎嗪具有较好的抗氧化相关性。冯斌等^[22]采用HPLC法对山西老陈醋生产过程中的川芎嗪含量进行了测定,结果表明川芎嗪在熏醅阶段含量显著增加并持续升高,在陈酿阶段随着陈酿时间延长其含量稳步升高,陈酿8年样品中的川芎嗪含量可达600 μg/mL以上。熏醅及陈酿阶段的美拉德反应是川芎嗪产生的主要原因。

传统食醋中含有18种以上的游离氨基酸,这些氨基酸主要来自原料和微生物中的菌体蛋白质。其中部分氨基酸具有较强的抗氧化能力,如:组氨酸、蛋氨酸、半胱氨酸、色氨酸、酪氨酸等。组氨酸由于其咪唑环的分解,具有较强的自由基清除能力^[23];含硫氨基酸可以通过甲硫氨酸的氧化还原循环转化成还原型谷胱甘肽,从而具有抗氧化作用^[24];含有芳香族残基的氨基酸能够给缺电子基团提供质子,这可以提高残基的自由基清除能力^[25]。此外,传统食醋中还含有一些多糖及其衍生物、维生素类也具有抗氧化活性。由此可见,传统食醋的抗氧化活性不是单一物质的作用,而是多种成分协同作用的结果。

2 传统食醋的抗氧化功能

正常生理状态下,生物体内ROS的产生与消除维持在相对平衡的状态。在某些病理状态下,细胞内大量的ROS不能被及时清除,机体的氧化与抗氧化的平衡被打破,便会产生氧化应激^[26]。氧化应激是机体氧化性物质在细胞内蓄积而引发的氧化反应状态,并诱导抗氧化分子表达的细胞学过程^[27]。氧化应激时,ROS直接或间接对细胞组分产生损伤,如基因突变、蛋白质变性、脂质过氧化等,进而破坏生物膜和细胞溶酶体、线粒体等的正常功能,最终导致细胞的氧化损伤。氧化应激损伤会加速机体衰老,并诱发多种疾病,如动脉粥样硬化、冠心病、肝损伤、神经退行性疾病、肿瘤等^[28]。

传统食醋中含有多酚、黄酮、蛋白黑素等多种天然抗氧化成分,由于它们显著的抗氧化活性可抵抗机体的氧化应激状态,维持机体内氧化与抗氧化系统平衡,从而具有预防心血管疾病、护肝、延缓衰老等作用^[29-30]。近年来国内外学者对食醋的抗氧化功能及机理进行了探

究,对深入了解食醋的抗氧化保健功能及开发新型保健食品具有积极作用。

2.1 预防心血管系统疾病

心血管疾病是导致人类死亡的主要原因,其中高胆固醇、高血压、吸烟、肥胖和缺乏运动是引起心血管疾病的主要危险因素。研究报道传统食醋中的多酚类和黄酮类等成分因其较强的抗氧化活性,能够抑制胆固醇及不饱和脂肪酸氧化,减少胆固醇及其氧化物在动脉壁上沉积,促进不饱和脂肪酸对胆固醇的转运和清除,从而抑制动脉硬化形成,起到预防心血管疾病的作用^[4,31]。

冯歆秩^[32]对我国传统食醋中的恒顺香醋、保宁香醋、水塔老陈醋和岐山醋进行了抗氧化活性分析,结果发现岐山醋的总抗氧化能力和DPPH自由基清除作用最强,并且在小鼠高血脂模型中,岐山醋实验组小鼠血清中的总胆固醇(total cholesterol, TC)、甘油三酯(triglyceride, TG)和动脉硬化指数均比对照组低,具有明显的降血脂作用。Iizuka等^[33]研究发现意大利传统香脂醋具有较强的自由基清除能力,能降低清道夫受体表达,抑制低密度脂蛋白(low-density lipoprotein, LDL)氧化,进而抑制人单核巨噬细胞THP-1因LDL氧化诱导形成泡沫细胞,从而防止血管内皮细胞的氧化。Setorki等^[34]以葡萄为原料采用传统方法酿造食醋,给高胆固醇血症兔子服用不同剂量的食醋,检测其血浆中的生化指标,结果发现服用高剂量食醋的兔子血浆中LDL-胆固醇(LDL-cholesterol, LDL-C)、氧化-LDL(oxidized-LDL, ox-LDL)、丙二醛(malondialdehyde, MDA)、TC和载脂蛋白B(apolipoprotein B, ApoB)含量显著降低。结果表明食醋能够减少动脉粥样硬化的危险因素,对心血管系统具有保护作用。

2.2 护肝作用

不同诱因导致的急慢性肝病,如病毒性肝炎、药物性肝病、非酒精性脂肪性肝炎、自身免疫性肝病等均会造成肝细胞损伤。肝细胞比其他细胞含有更多的超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)、过氧化氢酶(catalase, CAT)等,从而具有更强的抗氧化功能。肝细胞内一旦有过量的ROS产生或抗氧化机制低下时,便易引起氧化应激,加剧肝细胞损伤。氧化应激是肝细胞损伤的一个重要机制^[35],在各种肝病的发生、发展过程中起重要的作用。

有学者以⁶⁰Co γ射线诱导的肝损伤小鼠模型为研究对象,考察了传统燕麦醋的抗氧化能力。结果发现,在服用食醋30 d后小鼠肝组织和血清中的MDA含量明显下降,抗氧化酶SOD和谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidases, GSH-Px)活力显著升高,提示燕麦醋能够减轻小鼠肝脏氧化损伤,显示出较强的抗氧化活性^[10]。Mohamad等^[36]给乙酰氨基酚诱导的小鼠肝损伤模型口

服2 mL/kg的菠萝醋后，血清中谷丙转氨酶（alanine aminotransferase, ALT）、谷草转氨酶（aspartate aminotransferase, AST）、TG及肝脏细胞色素P450水平明显降低，肝脏中的还原型谷胱甘肽（glutathione, GSH）、SOD、脂质过氧化值水平明显升高，结果证明菠萝醋能够恢复受损肝脏的抗氧化水平。Xiang Jinle等^[37]研究枳椇醋对慢性酒精肝损伤小鼠的肝保护作用，发现枳椇醋能够显著降低小鼠血清中的ALT、AST、γ-谷氨酰转移酶（γ-glutamyl transferase, γ-GT）的活性，降低血清和肝组织中的TG、TC含量，使肝细胞中的MDA水平显著降低。结果表明枳椇醋能够减少酒精副作用，对慢性酒精性肝损伤具有一定的保护作用。

2.3 抗衰老及美容护肤

自由基氧化应激说是衰老的主要机制之一，机体随着年龄的增长，清除自由基的能力逐渐减弱，致使自由基在体内过量堆积，脂质过氧化作用增强，造成细胞损伤、组织器官功能紊乱，从而导致衰老^[38]。当皮肤长期接受紫外线照射时，可使皮肤产生过量ROS，过氧化脂质不断增多，造成氧化与抗氧化系统失调，产生氧化应激。随后皮肤新陈代谢功能减弱，导致皮肤氧化和色素沉积在皮肤上形成斑点，引起皮肤衰老^[39-40]。

近年来研究表明食醋通过清除体内过多的自由基，增强机体抗氧化酶活性，减少脂质过氧化等机制，减轻皮肤氧化，减少色素沉着，延缓衰老；同时食醋中的醋酸、醛类和甘油等成分可使血管扩张，促进皮肤血液循环，增加皮肤光泽，具有美容功效。国内有学者研究发现传统湘西香醋具有较强的抗氧化活性，可使黄褐斑小鼠模型的肝脏和皮肤组织MDA和NO含量明显降低，SOD活力明显升高，小鼠皮肤黄褐斑数量减少、颜色变浅^[41]。Nishidai等^[42]研究了日本传统糙米醋对12-O-十四烷酰佛波醇-13-乙酸酯（12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate, TPA）诱导小鼠模型的抗氧化活性，结果发现食醋的乙酸乙酯萃取物能够抑制小鼠皮肤水肿和降低髓过氧化物酶活性，还能显著抑制TPA诱导的小鼠皮肤H₂O₂生成和脂质过氧化水平。研究表明食醋萃取物能够显著抑制TPA诱导的氧化应激，并对小鼠皮肤具有一定的抗炎和抗肿瘤作用。

2.4 防癌抗癌

恶性肿瘤是威胁人类健康的致命疾病之一。研究表明肿瘤的形成与ROS的水平有关。过量的ROS可损伤DNA及DNA修复的相关酶系，活化原癌基因，造成细胞内多种信号分子及其调控因子的异常，最终导致细胞癌变^[43]。传统食醋中含有的多酚和黄酮类物质可使致瘤物毒性降低或消失，阻止和抑制肿瘤的发生。研究报道传统食醋能够诱导肿瘤细胞分化，抑制肿瘤细胞增殖，以及促进其凋亡和坏死，具有防癌抗癌的作用^[44]。

研究报道日本传统糙米醋“Kurosu”具有较强的自由基清除能力，其乙酸乙酯萃取物能够抑制多种肿瘤细胞增殖，包括结肠腺癌、肺癌、乳腺癌、膀胱癌和前列腺癌细胞等。其中对结肠腺癌的抑制作用最明显，并通过诱导p21蛋白的表达将细胞周期阻滞在G0/G1期^[45]。日本黑醋“Izumi”能够增加RIPK3和HMG-1蛋白表达，通过程序性坏死来抑制皮肤鳞癌细胞的增殖^[46]。Mimura等^[47]研究发现传统自然发酵的甘蔗醋具有很强的自由基清除能力，能够抑制人白血病细胞HL-60增殖，并在微生物发酵过程中，甘蔗汁转化成更多的脂溶性活性物质诱导细胞凋亡。

2.5 其他

传统食醋通过抗氧化活性成分来减少机体氧化应激，除了具有预防心血管疾病、护肝、抗衰老、防癌抗癌功效外，另外还有研究报道其能够抑制糖尿病血管并发症的发展^[48]，对骨质疏松、白内障、神经退行性疾病等也具有预防和治疗作用^[30,49-50]。

3 结语

传统食醋历史悠久，是重要的传统发酵食品。随着科技水平的提高，挖掘传统食醋的保健功能，并阐明其对人类疾病的作用机制，成为目前传统食醋研究的新视角与新趋势。近年来国内外学者对传统食醋的营养成分及功能因子进行了研究，对食醋保健功能的认知不断加深，其中抗氧化是食醋的重要保健功能之一。目前传统食醋是如何通过抗氧化活性成分来发挥其抗氧化保健功效的，以及其对机体某些疾病的抗氧化作用机制如何？这些问题尚不明确，有待于进一步研究。因此，科学全面地研究传统食醋的抗氧化成分，揭示其对疾病的抗氧化作用机理，将拓宽传统食醋抗氧化功能的研究视野，对于氧化应激所致疾病的防治具有重要的应用价值。同时也将为新型功能性食醋产品的开发开辟广阔的市场前景，对提升传统食醋的产品价值具有重要的推动作用。

参考文献：

- [1] SAMAD A, AZLAN A, ISMAIL A. Therapeutic effects of vinegar: a review[J]. Current Opinion in Food Science, 2016, 8: 56-61. DOI:10.1016/j.cofs.2016.03.001.
- [2] YUSOFF N A, YAM M F, BEH H K, et al. Antidiabetic and antioxidant activities of *Nypha fruticans* Wurmb. vinegar sample from Malaysia[J]. Asian Pacific Journal Tropical Medicine, 2015, 8(8): 595-605. DOI:10.1016/j.apjtm.2015.07.015.
- [3] SOLIERI L, GIUDICI P. Vinegars of the world[M]. Milan: Springer Milan, 2009: 19-21. DOI:10.1007/978-88-470-0866-3_1.
- [4] 吴晶晶, 陈继承, 陈启和, 等. 食醋抗氧化作用和降血脂功能研究进展[J]. 食品工业科技, 2010, 31(11): 386-388. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2010.11.098.

- [5] CHOU C H, LIU C W, YANG D J, et al. Amino acid, mineral, and polyphenolic profiles of black vinegar, and its lipid lowering and antioxidant effects *in vivo*[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 63-69. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.035.
- [6] 畅功民, 毛立新. 山西老陈醋抗氧化活性及其机理[J]. 山西农业科学学报, 2012, 40(4): 399-401. DOI:10.3969/j.issn.1002-2481.2012.04.29.
- [7] 马锦锦, 王晓宇, 张娟, 等. 三种食醋中酚类物质及抗氧化能力的比较研究[J]. 食品工业科技, 2014, 24(1): 128-132. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.24.018.
- [8] ALONSO A M, CASTRO R, RODRIGUEZ M C, et al. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols[J]. Food Research International, 2004, 37(7): 715-721. DOI:10.1016/j.foodres.2004.03.007.
- [9] PLESSI M, BERTELLI D, MIGLIETTA F. Extraction and identification by GC-MS of phenolic acids in traditional balsamic vinegar from Modena[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(1): 49-54. DOI:10.1016/j.jfca.2004.10.008.
- [10] QIU Ju, REN Changzhong, FAN Junfeng, et al. Antioxidant activities of aged oat vinegar *in vitro* and in mouse serum and liver[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(11): 1951-1958. DOI:10.1002/jsfa.4040.
- [11] 徐清萍, 陶文沂, 敦宗华. 镇江香醋抗氧化活性成分来源分析[J]. 食品发酵与工业, 2005, 31(3): 33-36. DOI:10.3321/j.issn:0253-990X.2005.03.009.
- [12] VERZELLONI E, TAGLIAZUCCHI D, CONTE A. Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar[J]. Food Chemistry, 2007, 105(2): 564-571. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.04.014.
- [13] TAGLIAZUCCHI D, VERZELLONI E. Relationship between the chemical composition and the biological activities of food melanoidins[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(2): 561-568. DOI:10.1007/s10068-014-0077-5.
- [14] WANG H Y, QIAN H, YAO W R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: structure and biological activity[J]. Food Chemistry, 2011, 128(3): 573-584. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.03.075.
- [15] ECHAVARRIA A P, PAGAN J, IBARZ A. Melanoidins formed by maillard reaction in food and their biological activity[J]. Food Engineering Reviews, 2012, 4(4): 203-223. DOI:10.1007/S12393-012-9057-9.
- [16] XU Qingping, TAO Wenji, AO Zonghua. Antioxidant activity of vinegar melanoidins[J]. Food Chemistry, 2007, 102(3): 841-849. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.06.013.
- [17] YANG Lei, WANG Xuping, YANG Xiaolan. Possible antioxidant mechanism of melanoidins extract from Shanxi aged vinegar in mitophagy-dependent and mitophagy-independent pathways[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(34): 8616-8622. DOI:10.1021/jf501690e.
- [18] VERZELLONI E, TAGLIAZUCCHI D, CONTE A. From balsamic to healthy: traditional balsamic vinegar melanoidins inhibit lipid peroxidation during simulated gastric digestion of meat[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(8/9): 2097-2102. DOI:10.1016/j.fct.2010.05.010.
- [19] DENNIS C, KARIM F, SMITH J S. Evaluation of Maillard reaction variables and their effect on heterocyclic amine formation in chemical model systems[J]. Toxicology and Chemical Food Safety, 2015, 80(2): 472-478. DOI:10.1111/1750-3841.12737.
- [20] USUI T. The Maillard reaction in foods[J]. Journal for the Integrated Study of Dietary Habits, 2015, 26(1): 7-10. DOI:10.2740/JISDH.26.7.
- [21] WANG Aili, ZHANG Jin, LI Zaogui. Correlation of volatile and nonvolatile components with the total antioxidant capacity of tartary buckwheat vinegar: influence of the thermal processing[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 65-71. DOI:10.1016/j.foodres.2012.07.020.
- [22] 冯斌, 陈树俊, 姜惠, 等. 山西老陈醋中川芎嗪生成趋势分析[J]. 农产品加工, 2011(9): 69-74. DOI:10.3969/j.issn.1671-9646(C).2011.09.006.
- [23] HE R, JU X R, YUAN J, et al. Antioxidant activities of rapeseed peptides produced by solid state fermentation[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 432-438. DOI:10.1016/j.foodres.2012.08.023.
- [24] RAJAPAKSE N, MENDIS E, JUNG W K, et al. Purification of a radical scavenging peptide from fermented mussel sauce and its antioxidant properties[J]. Food Research International, 2005, 38(2): 175-182. DOI:10.1016/j.foodres.2004.10.002.
- [25] SARMADI B H, ISMAIL A. Antioxidative peptides from food proteins: a review[J]. Peptides, 2010, 31(10): 1949-1956. DOI:10.1016/j.peptides.2010.06.020.
- [26] REDMAN R, RODRIGUEZ R. Balancing the generation and elimination of reactive oxygen species[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(9): 3175-3176. DOI:10.1073/pnas.0500367102.
- [27] SCHIEBER M, CHANDEL N S. ROS function in redox signaling and oxidative stress[J]. Current Biology, 2014, 24(10): 453-462. DOI:10.1016/j.cub.2014.03.034.
- [28] LEE H C, WEI Y H. Mitochondrial biogenesis and mitochondrial DNA maintenance of mammalian cells under oxidative stress[J]. The International Journal of Biochemistry and Cell Biology, 2016, 37(4): 1-2. DOI:10.1016/j.biocel.2004.09.010.
- [29] POLJSAK B, ŠUPUT D, MILISAV I. Achieving the balance between ROS and antioxidants: when to use the synthetic antioxidants[J]. Oxidative Medicine and Cell Longevity, 2013: 1-11. DOI:10.1155/2013/956792.
- [30] BUDAK N H, AYKIN E, SEYDIM A C, et al. Functional properties of vinegar[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(5): R757-R764. DOI:10.1111/1750-3841.12434.
- [31] PANETTA C J, JONK Y C, SHAPIRO A C. Prospective randomized clinical trial evaluating the impact of vinegar on lipids in non-diabetics[J]. World Journal of Cardiovascular Diseases, 2013, 3(2): 191-196. DOI:10.4236/wjcd.2013.32027.
- [32] 冯歆秩. 杂粮醋功能特性比较研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2009: 59-63.
- [33] IIZUKA M, TANI M, KISHIMOTO Y, et al. Inhibitory effects of balsamic vinegar on LDL oxidation and lipid accumulation in THP-1 macrophages[J]. Journal of Nutritional Science and Vitaminology, 2010, 56(6): 421-427. DOI:10.3177/jnsv.56.421.
- [34] SETORKI M, ASGARY S, EIDI A, et al. Acute effects of vinegar intake on some biochemical risk factors of atherosclerosis in hypercholesterolemic rabbits[J]. Lipids Health and Disease, 2010, 9(1): 1-8. DOI:10.1186/1476-511X-9-10.
- [35] SANTOS J C, VALENTIM I B, de ARAUJO O R, et al. Development of nonalcoholic hepatopathy: contributions of oxidative stress and advanced glycation end products[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14(10): 19846-19866. DOI:10.3390/ijms14016846.
- [36] MOHAMAD N E, YEAP S K, LIM K L, et al. Antioxidant effects of pineapple vinegar in reversing of paracetamol-induced liver damage in mice[J]. China Medicine, 2015, 10(1): 1-10. DOI:10.1186/s13020-015-0030-4.

- [37] XIANG Jinle, ZHU Wenzue, LI Zhixi, et al. Effect of juice and fermented vinegar from *Hovenia dulcis* peduncles on chronically alcohol-induced liver damage in mice[J]. Food and Function, 2012, 3(6): 628-634. DOI:10.1039/C2FO10266H.
- [38] BONOMINI F, RODELLA L F, REZZANI R. Metabolic syndrome, aging and involvement of oxidative stress[J]. Aging and Disease, 2015, 6(2): 109-120. DOI:10.14336/AD.2014.0305.
- [39] STOJILJKOVIC D, PAVLOVIC D, ARSIC I. Oxidative stress, skin aging and antioxidant therapy[J]. Acta Facultatis Medicinae Naissensis, 2014, 31(4): 207-217. DOI:10.2478/afmnai-2014-0026.
- [40] WOLFLE U, SEELINGER G, BAUER G, et al. Reactive molecule species and antioxidative mechanisms in normal skin and skin aging[J]. Skin Pharmacology and Physiology, 2014, 27(6): 316-332. DOI:10.1159/000360092.
- [41] 冯菲. 湘西香醋抗氧化及美容功效研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2010: 39-48.
- [42] NISHIDAI S, NAKAMURA Y, TORIKAI K, et al. Kurosu, a traditional vinegar produced from unpolished rice, suppresses lipid peroxidation *in vitro* and in mouse skin[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2000, 64(9): 1909-1924. DOI:10.1271/bbb.64.1909.
- [43] GORRINI C, HARRIS I S, MAK T W. Modulation of oxidative stress as an anticancer strategy[J]. Nature Reviews Drug Discovery, 2013, 12(12): 931-947. DOI:10.1038/nrd4002.
- [44] 王亚利, 洪厚胜, 张庆文, 等. 酿造醋及醋浸食品的保健功效[J]. 中国调味品, 2008, 33(9): 31-35. DOI:10.3969/j.issn.100-9973.2008.09.004.
- [45] SHIMOJI Y, KOHNO H, NANDA K, et al. Extract of Kurosu, a vinegar from unpolished rice, inhibits azoxymethane-induced colon carcinogenesis in male F344 rats[J]. Nutrition and Cancer, 2004, 49(2): 170-173. DOI:10.1207/s15327914nc4902_8.
- [46] BABA N, HIGASHI Y, KANEKURA T. Japanese black vinegar "Izumi" inhibits the proliferation of human squamous cell carcinoma cells via necrosis[J]. Nutrition and Cancer, 2013, 65(7): 1093-1097. DOI:10.1080/01635581.2013.815234.
- [47] MIMURA A, SUZUKI Y, TOSHIMA Y, et al. Induction of apoptosis in human leukemia cells by naturally fermented sugar cane vinegar (kibizu) of Amami Ohshima Island[J]. Biofactors, 2004, 22(4): 93-97. DOI:10.1002/biof.5520220118.
- [48] KANETO H, MATSUOKA T A, KATAKAMI N, et al. Oxidative stress and the JNK pathway are involved in the development of type 1 and type 2 diabetes[J]. Current Molecular Medicine, 2007, 7(7): 674-686. DOI:10.2174/156652407782564408.
- [49] LEE M Y, KIM H Y, SINGH D, et al. Metabolite profiling reveals the effect of dietary rubus coreanus vinegar on ovariectomy-induced osteoporosis in a rat model[J]. Molecules, 2016, 21(2): 1-20. DOI:10.3390/molecules21020149.
- [50] VENKATESAN R, JI E, KIM S Y. Phytochemicals that regulate neurodegenerative disease by targeting neurotrophins: a comprehensive review[J]. BioMed Research International, 2015, 2015: 1-22. DOI:10.1155/2015/814068.