DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250928007
引用格式: 谢亚琼, 张霁红, 毛健鑫, 等. 当归复合果醋发酵过程中功能成分及抗氧化性的动态变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(3): 40–48.
XIE YQ, ZHANG JH, MAO JX, *et al*. Dynamic changes in functional components and antioxidant properties during the fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(3): 40–48. (in Chinese with English abstract).

当归复合果醋发酵过程中功能成分及抗氧化性的动态变化

谢亚琼[1], 张霁红[1*], 毛健鑫[2], 李 祯[1], 黄玉龙[1], 李明泽[1], 孙霞芝[1]
(1. 甘肃省农业科学院农产品贮藏加工研究所, 兰州 730070; 2. 甘肃农业大学园艺学院, 兰州 730070)

摘 要: 目的 探究当归提取液与软儿梨汁、苹果汁复合发酵制备果醋过程中功能成分及抗氧化活性的动态变化, 开发一种当归复合果醋新产品。**方法** 采用分光光度法分析当归复合果醋发酵过程中总黄酮、总酚含量和 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除率、羟自由基清除率以及总抗氧化能力[铁还原能力(ferric reducing antioxidant power, FRAP)]等抗氧化活性的动态变化, 利用 Pearson 相关性分析探讨各指标间的关系。**结果** 发酵过程中, 发酵液总黄酮含量总体下降, 总酚含量总体上升。复合发酵体系的功能指标整体优于单一原料组。苹果当归复合组起始总黄酮含量与总酚含量显著高于当归组(P<0.05), 分别达其 59.6 倍与 2.37 倍, 发酵结束后复合组总酚含量、总抗氧化能力和 DPPH 自由基清除率均显著提升(P<0.05), 其中苹果当归复合果醋总抗氧化能力最高为 1.231 μmol Trolox/g, 软儿梨当归复合果醋总抗氧化能力提升最显著, 终点约为当归发酵液的 6 倍, 且 DPPH 自由基清除率增加了 105.74%。相关性分析显示: 复合体系中总酚含量与总抗氧化能力显著正相关(P<0.05), 总黄酮含量与羟自由基清除率亦显著正相关(P<0.05)。**结论** 当归提取液与果汁复合发酵具有协同增效作用, 能显著提升果醋的抗氧化活性, 其中软儿梨当归复合果醋的抗氧化性能提升幅度最大。本研究为当归等中药材与软儿梨等水果复合发酵开发功能性果醋提供了理论依据。

关键词: 当归复合果醋; 总酚; 总黄酮; 抗氧化能力

Dynamic changes in functional components and antioxidant properties during the fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar

XIE Ya-Qiong[1], ZHANG Ji-Hong[1*], MAO Jian-Xin[2], LI Zhen[1], HUANG Yu-Long[1], LI Ming-Ze[1], SUN Xia-Zhi[1]
(1. *Agricultural Product Storage and Processing Research Institute*, *Gansu Academy of Agricultural Sciences*, *Lanzhou* 730070, *China*; 2. *College of Horticulture*, *Gansu Agricultural University*, *Lanzhou* 730070, *China*)

收稿日期: 2025-09-28
基金项目: 甘肃省农业科学院重点研发计划项目(2023GAAS16); 甘肃省科技计划项目东西部科技协作专项(24CXNA023); 甘肃省农业科学院科研结余资金立项项目(2024JGS03); 甘肃省国有资本经营预算支持省属企业科研项目(2025GZ027)
第一作者: 谢亚琼(1993—), 女, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为食品营养。E-mail: 1340478948@qq.com
***通信作者:** 张霁红(1977—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为果蔬加工。E-mail: 172235399@qq.com

ABSTRACT: Objective　To investigate the dynamic changes in functional components and antioxidant activity during the co-fermentation of *Angelica sinensis* extract with fruit juices of Ruanerli and apple for fruit vinegar production, and develop a new product of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar. **Methods**　The dynamic changes in total flavonoid content and total phenolic content, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging rate, hydroxyl free radical scavenging rate and total antioxidant capacity [ferric reducing antioxidant power (FRAP)] during the fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar were analyzed by spectrophotometry assays. Pearson correlation analysis was used to explore the relationship between the indicators. **Results**　During fermentation, the total flavonoid content of the fermentation broth decreased overall, while the total phenolic content generally increased. The functional indicators of the composite fermentation system were generally superior to those of the single raw material group. The total flavonoid and phenolic content of the apple-*Angelica sinensis* composite group were significantly higher than those of the *Angelica sinensis* group at the beginning (P<0.05), reaching 59.6 times and 2.37 times, respectively. By the end of fermentation, the composite groups showed significant increases in total phenolic content, total antioxidant capacity and DPPH radical scavenging rate (P<0.05). The apple-*Angelica sinensis* compound vinegar reached the highest total antioxidant capacity, reaching 1.231 μmol Trolox/g, while the Ruanerli-*Angelica sinensis* compound fruit vinegar exhibited the most pronounced total antioxidant capacity improvement, reaching approximately 6 times that of the *Angelica sinensis* fermentation broth at the end of fermentation, and the DPPH scavenging rate increased by 105.74%. Correlation analysis indicated significant positive correlations between total phenolic content and total antioxidant capacity in composite systems (P<0.05), and a significant positive correlation between total flavonoid content and hydroxyl free radical scavenging rate (P<0.05). **Conclusion**　The combined fermentation of *Angelica sinensis* extract and fruit juices exhibits a synergistic effect, which can significantly enhance the antioxidant activity of fruit vinegar. Among them, the antioxidant performance of the Ruanerli-*Angelica sinensis* compound vinegar is the most significantly improved. This study provides a theoretical basis for the development of functional fruit vinegars through co-fermentation of Chinese medicinal herbs such as *Angelica sinensis* and fruits such as Ruanerli.

KEY WORDS: *Angelica sinensis* compound fruit vinegar; total phenolics; total flavonoids; antioxidant capacities

0　引　言

果醋是一类以水果为主要原料, 利用现代生物发酵技术酿制的发酵型饮品或调味品, 兼具良好风味与较高的营养价值, 富含多种营养素与生物活性成分, 具有较强的抗氧化能力[1−2]。软儿梨是甘肃地区特有的水果品种, 营养价值高, 并有润肺止咳、生津化痰等功效[3]。目前软儿梨的利用主要以传统“冻梨”(经低温冰冻后解冻食用)为主, 受季节和储藏限制, 发酵类深加工产品相对较少, 通过进一步加工不仅可有效延长软儿梨的产业链、提升附加值, 还能减弱季节与储藏约束, 拓宽消费场景与市场空间[4]。同时, 苹果亦为甘肃优势产业果品, 为区域化特色发酵产品的研发提供了丰富原料基础。

近年来, 微生物发酵中药已成为中药加工领域的研究热点之一[5−6], 微生物生长代谢所产生的蛋白酶及纤维素酶, 可破坏植物细胞壁, 将中药中的糖类、蛋白质、纤维等有效成分进一步分解、释放, 提高产品的功效[7−8]。中药发酵常用的发酵菌株主要有乳酸菌、双歧杆菌、酵母菌等[9]。ZHANG 等[10]以醋酸菌发酵枸杞, 发酵后产品抗氧化能力、超氧化物歧化酶和纤维素酶活性均提高, LIU 等[11]以植物乳杆菌发酵山楂葛根方, 经过发酵后, 其抗氧化能力升高, 总黄酮、没食子酸含量升高。通过发酵可以赋予中药更高的功能活性, 通过对当归与大球盖菇菌种双向发酵可以有效提高其抗氧化性能[12]、当归补血汤液体发酵后可以大幅提高主要活性成分之一多糖的提取率[13]。

当归为甘肃道地药材, 富含阿魏酸、挥发油与多糖等活性成分, 现代研究表明, 当归药理作用广泛, 具有补血、活血、抗炎镇痛、抗氧化等作用[14−15]。在果醋发酵过程中, 向其中引入中药材原料, 有望实现功能性与风味的协同提升。现阶段, 当归在果醋发酵中的应用较少。据此, 本研究拟构建“当归+软儿梨/苹果”协同发酵果醋体系, 通过当归对果醋进行赋能, 开发出兼具地域特色和功能价值的发酵果醋产品。

本研究以当归提取液、软儿梨果汁、当归与软儿梨汁、当归与苹果汁为发酵基质, 采用先酒精发酵、后醋酸发酵的工艺生产当归复合果醋。采用分光光度法分析当归复合

果醋发酵过程中总黄酮、总酚含量和 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除率、羟自由基清除率以及总抗氧化能力等抗氧化活性的动态变化, 并分析各指标之间的相关性, 旨在为当归等中药资源在果醋功能发酵领域的应用提供科学依据, 同时为甘肃特色水果软儿梨的深度开发和功能化利用开拓新的路径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

当归饮片(产自甘肃定西), 产品质量符合 DBS62/001—2022《食品安全地方标准 当归》的要求; 苹果(采自甘肃省平凉市静宁县, 红富士), 软儿梨(采自甘肃省兰州市皋兰县什川镇), 冻藏期间裂果, 无病虫害; 蔗糖: 市售食品级。

安琪果酒专用酵母(湖北安琪酵母股份有限公司); 巴氏醋酸杆菌(*Acetobacter pasteurianus*)(中国微生物菌种保藏中心); 盐酸、磷酸二氢钾、没食子酸、甲醇、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸铝(分析纯, 天津市光复科技发展有限公司); 亚硝酸钠(分析纯, 天津市百世化工有限公司); 芦丁、没食子酸(纯度≥98%)、福林-酚试剂(纯度≥99%)(北京索莱宝科技有限公司); 果胶酶(酶活力 30000 U/g, 南宁庞博生物工程有限公司); 总抗氧化能力试剂盒、DPPH 自由基清除能力试剂盒、羟自由基清除能力试剂盒(苏州梦犀生物医药科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

HA-3158 榨汁机(上海华征仪器厂); Molecular Devices SpectraMAX 190 酶标仪(上海艾研生物科技有限公司); UV-4802 型紫外可见分光光度计[尤尼柯(上海)仪器有限公司]; HH-6A 数显恒温磁力搅拌水浴锅(常州荣华仪器制造有限公司); TGL-16MC 冷冻离心机(长沙维尔康湘鹰离心机有限公司); BSA224S-CW 电子天平(精度 0.0001 g, 广州市深华生物技术有限公司); MJ-系列霉菌培养箱(上海一恒科学仪器有限公司); PAL-1 数显糖度计(广州市爱宕科学仪器有限公司); ZWY-2102 型恒温培养振荡器(上海智诚分析仪器制造有限公司); YXQ-LS-75G 立式压力蒸汽灭菌器(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); RE212BW-B 旋转蒸发仪[雅马拓科技贸易(上海)有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 复合果醋的制备

发酵工艺流程: 水果(苹果、解冻软儿梨)→榨汁→杀菌→酶解→当归提取液→调整糖、酸度→酒精发酵→醋酸发酵→杀菌→陈酿→果醋。

当归饮片粉碎后过 40 目筛, 按照 1:20 (*m*:*V*)用水浸泡 40 min, 对浸泡液进行 85 ℃水浴冷凝回流, 循环两次后过滤、离心、浓缩、备用。常温下, 使用榨汁机对苹果及解冻软儿梨进行榨汁处理, 分别取 100 mL 果汁加入 20 mL 当归提取液(相当于 1 g 干物质), 通过加入蔗糖调整样品溶液中可溶性固形物至 13.0°Brix。向溶液中加入 8%的活化果酒专用酵母, 混合均匀后, 在 23 ℃下酒精发酵 6 d。当糖度不再下降时接入 10% (*m*:*m*)活化醋酸菌, 在 32 ℃下发酵 6 d。

1.3.2 果醋发酵过程中功能成分变化

研究当归提取物发酵醋、软儿梨汁发酵醋、软儿梨当归复合果醋及苹果当归复合果醋发酵 1、4、7、10、13 d 发酵液中总黄酮、总酚含量变化。

(1)总黄酮测定

每组样品取 1 mL, 定容至 10 mL, 取稀释后样品溶液 1 mL, 加入质量分数 5%的亚硝酸钠溶液 0.3 mL, 静置 6 min, 再向其中加入 0.3 mL 质量分数 10%的硝酸铝溶液和 4 mL 质量分数为 4%的氢氧化钠溶液, 静置 15 min。在 510 nm 波长处测定吸光度。以芦丁为标准品, 得到线性方程 Y_1=0.0011X_1–0.0012, r^2=0.9998。根据线性方程得到样品的总黄酮含量。

(2)总酚测定

每组样品取 1 mL, 定容至 10 mL, 取稀释后样品溶液 1 mL, 加入 1 mL 福林-酚试剂, 3 mL 质量分数 20%的碳酸钠溶液, 50 ℃水浴加热 30 min, 在 765 nm 波长处测定吸光度。以没食子酸为标准品, 得到线性方程 Y_2=0.0133X_2+0.0074, r^2=0.9997。根据线性方程得到样品的总酚含量。

1.3.3 当归果醋发酵过程中抗氧化能力的变化

测定当归提取物发酵醋、软儿梨汁发酵醋、软儿梨当归复合果醋及苹果当归复合果醋发酵 1、4、7、10、13 d 发酵液中总抗氧化能力、DPPH 自由基清除率、羟自由基清除率的变化。

(1)总抗氧化能力测定

具体操作参照试剂盒说明书进行。取 0.1 g 样品混合 1 mL 提取液, 在 40 ℃水浴 60 min。然后将样品置于 10 mL 离心管中, 在 4 ℃, 10000 r/min 离心 10 min, 取上清液置冰上待测。酶标仪预热 30 min, 调节波长至 593 nm。将试剂一、试剂二、试剂三按体积比 10:1:1 的比例混合制成混合液, 现用现配, 使用前 37 ℃预温。空白管中加入 10 μL 提取液和 190 μL 混合液, 测定管中加入 10 μL 样品溶液和 190 μL 混合液, 充分混匀, 于 96 孔板反应 20 min, 测定 593 nm 吸光值。标准曲线: Y_3=1.2416X_3+0.0134, r^2=0.9996。总抗氧化能力计算如公式(1)所示:

$$\text{总抗氧化能力}=\frac{A_{\text{F测定}}-A_{\text{F空白}}-0.0134}{1.2416} \quad (1)$$

式中: $A_{\text{F测定}}$为测定管吸光度值; $A_{\text{F空白}}$为空白管吸光度值。

(2) DPPH 自由基清除率测定

依据试剂盒操作方法进行实验。将样品置于 10 mL 离心管中, 在 4 ℃, 10000 r/min 离心 15 min, 取上清液待测。

试剂一避光保存。酶标仪预热 30 min, 调节波长至 515 nm。空白管中只需加入 400 μL 试剂一, 测定管中需分别加入 20 μL 样品和 380 μL 试剂一, 在 EP 管中进行反应, 充分混合均匀, 室温避光反应 20 min, 分别取 200 μL 至 96 孔板测定 515 nm 吸光值。

DPPH 自由基清除率计算如公式(2)所示:

$$\text{DPPH 自由基清除率/\%}=\frac{A_{\text{D空白}}-A_{\text{D测定}}}{A_{\text{D空白}}}\times 100\% \quad (2)$$

式中: $A_{\text{D 空白}}$为空白管吸光度值; $A_{\text{D 测定}}$为测定管吸光度值。

(3)羟自由基清除率测定

按照试剂盒说明书方法进行。取 0.1 g 样品混合 1 mL 提取液, 在 40 ℃水浴 60 min。然后将样品置于 10 mL 离心管中, 在 4 ℃, 10000 r/min 离心 10 min, 取上清液置冰上待测。酶标仪预热 30 min, 调节波长至 510 nm。空白管中加入试剂一 50 μL, 试剂二 50 μL, 蒸馏水 550 μL; 对照管中加入试剂一 50 μL, 试剂二 50 μL, 蒸馏水 500 μL, 试剂四 50 μL; 测定管中加入样品溶液 50 μL, 试剂一 50 μL, 试剂二 50 μL, 蒸馏水 450 μL, 试剂四 50 μL, 在 EP 管中反应, 混匀后 37 ℃保温 15 min, 分别吸取 200 μL 至 96 孔板测定各管 510 nm 吸光值, 记为 $A_{\text{空白}}$、$A_{\text{对照}}$、$A_{\text{测定}}$。羟自由基清除率计算如公式(3)所示:

$$\text{羟自由基清除率/\%}=1-\frac{A_{\text{测定}}-A_{\text{空白}}}{A_{\text{对照}}-A_{\text{空白}}}\times 100\% \quad (3)$$

式中: $A_{\text{空白}}$为空白管吸光度值; $A_{\text{对照}}$为对照管吸光度值; $A_{\text{测定}}$为测定管吸光度值。

1.3.4　*当归果醋功能成分与抗氧化活性相关性分析*

采用 SPSS 26.0 线性相关皮尔逊法, 分析总黄酮含量、总酚含量、总抗氧化能力、DPPH 自由基清除率、羟自由基清除率之间的两两相关性。

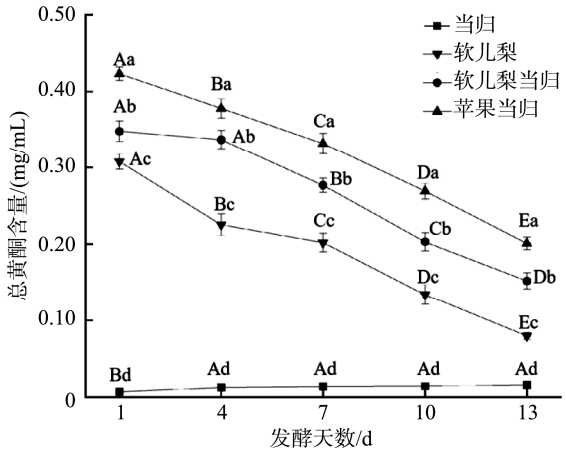
1.4　数据处理

采用 Excel 2023 统计分析实验结果, 采用 Origin 2021 处理数据并作图, 每个样品测定 3 个平行, 结果以平均值表示。通过 SPSS 26.0 对数据进行显著性分析和相关性分析(P<0.05)。

2　结果与分析

2.1　果醋发酵液中总黄酮含量变化

总黄酮作为样品中黄酮类化合物的总量, 又以游离与结合形式分别存在。黄酮类物质属于多酚类次生代谢产物, 具有清除自由基、抗炎等生物活性, 是评价果醋营养价值的重要指标之一[16]。如图 1 所示, 当归发酵液中总黄酮含量由第 1 d 的 0.0071 mg/mL 缓慢上升至第 13 d 的 0.0158 mg/mL 始终处于低水平。第 1 d 软儿梨、软儿梨当归和苹果当归 3 组的总黄酮含量明显较高, 分别为 0.3079、0.3481、0.4231 mg/mL。苹果当归组起始总黄酮含量是当归组的 59.6 倍。在当归提取液中加入水果汁共同发酵, 可在发酵初期显著提高发酵液中黄酮类含量, 这是由于水果原料中的黄酮大多以糖苷形式存在, 微生物产生的细胞壁降解酶(如果胶酶、纤维素酶等)会破坏植物细胞壁结构, 释放结合态黄酮苷[17−18]。同时部分菌株分泌的 β-葡萄糖苷酶可将黄酮苷脱糖为游离型, 从而提高总黄酮检测值[19]。但随发酵时间的增加发酵液中总黄酮含量显著下降, 在第 13 d 其总黄酮含量分别降至 0.0796、0.1520、0.2010 mg/mL。其中软儿梨组总黄酮含量下降最为明显, 降低了 74.15%。LI 等[20]在发酵苹果汁时其总黄酮含量由 1.04 mg/mL 降低至 0.77 mg/mL 在发酵过程中也呈下降趋势。这可能是软儿梨和苹果中黄酮类主要由儿茶素、表儿茶素、芦丁及熊果苷等构成, 在果醋发酵过程中酵母菌、醋酸菌产生大量的次级代谢产物发生酶促反应导致总黄酮降解[21], 而当归中的黄酮类物质含量较小且不易被利用[22]。



注: 不同大写字母表示同一处理组不同发酵时间具有显著性差异(P<0.05), 不同小写字母表示同一发酵时间不同处理组具有显著性差异(P<0.05), 图 2~5 同。

图 1　当归复合果醋发酵过程中总黄酮含量变化(n=3)

Fig.1　Changes of total flavonoid content during fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar (n=3)

2.2　果醋发酵液中总酚含量变化

食品中总多酚含量被视为评估抗氧化能力的核心指标之一[23]。如图 2 所示, 发酵第 1 d 当归发酵液总酚含量为 1.028 mg/mL, 第 4 d 降至最低点 0.731 mg/mL, 随后又逐渐回升, 在第 13 d 达到 1.298 mg/mL, 最终略高于初始值。软儿梨组相对稳定, 在发酵过程中总体维持在约 1.610 mg/mL 水平, 软儿梨当归组总酚从第 1 d 的 1.960 mg/mL 缓慢上升至第 13 d 的 2.113 mg/mL, 苹果汁当归发酵液从第 1~13 d 由 2.436 mg/mL 升至 2.650 mg/mL, 其起始值为当归组的 2.37 倍, 且在发酵全程保持较高水平。整体来看, 复合果醋组总酚含量均高于单一原料组, 且在发酵后期有所上升。在发酵初期, 酵母细胞壁对酚类具有吸附作用, 使上

清中可测总酚含量降低[24]。随着发酵的进行，微生物会分泌纤维素酶、果胶酶等水解酶，这些酶分解了水果和当归原料的细胞壁结构，使多酚从结合态转化为游离态[25]。使得发酵液中的总酚浓度升高。在发酵猕猴桃果渣中，随着时间的增加其总酚浓度也呈现相同趋势[26]。

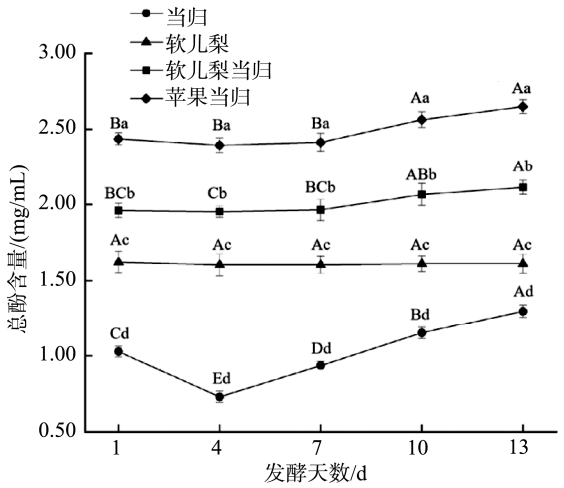


图 2 当归复合果醋发酵过程中总酚含量变化(n=3)

Fig.2 Changes of total phenolic content during fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar (n=3)

2.3 果醋发酵液总抗氧化能力变化

采用铁还原能力(ferric reducing antioxidant power, FRAP)法测定发酵液总抗氧化能力，是指样品将三价铁离子(Fe^{3+})还原为二价铁离子(Fe^{2+})的能力。结果如图 3 所示，发酵过程中各组总抗氧化能力均呈现先降低后升高的 V 型曲线。酒精发酵阶段(1~7 d)抗氧化能力下降，醋酸发酵阶段(7~13 d)回升。总体来看，当归单发酵组总抗氧化能力由 0.106 μmol Trolox/g (1 d)变化为 0.203 μmol Trolox/g (13 d)始终处于较低水平。软儿梨组、软儿梨当归和苹果当归组初始总抗氧化能力较高，分别为 0.622、0.845、1.083 μmol Trolox/g，3 组样品均在发酵第 7 d 降至最低点，分别为 0.430、0.640、0.851 μmol Trolox/g，随后显著回升，到第 13 d，软儿梨当归组总抗氧化能力达到 1.229 μmol Trolox/g，约为当归组终值 0.203 μmol Trolox/g 的 6 倍，提升最为显著；软儿梨组与苹果当归组终点值分别为 0.981 μmol Trolox/g、1.231 μmol Trolox/g，亦显著高于当归组(P<0.05)。可能由于参与发酵的原料不同，原料多酚种类与含量不同，所以 3 组样品表现出的总抗氧化能力呈现出差异[27–28]。各组样品在醋酸发酵阶段总抗氧化能力显著回升，与前述总酚含量上升趋势接近，由此推测由于发酵促使更多抗氧化活性酚类生成或释放，从而提高了发酵液的还原能力。此外，发酵代谢产生的有机酸、维生素 C 等小分子还原性物质也对总抗氧化能力有所贡献[29]。综上，在当归果醋的发酵体系中，引入水果复合发酵可以通过丰富抗氧化物质种类和含量，增强发酵液的总抗氧化能力。

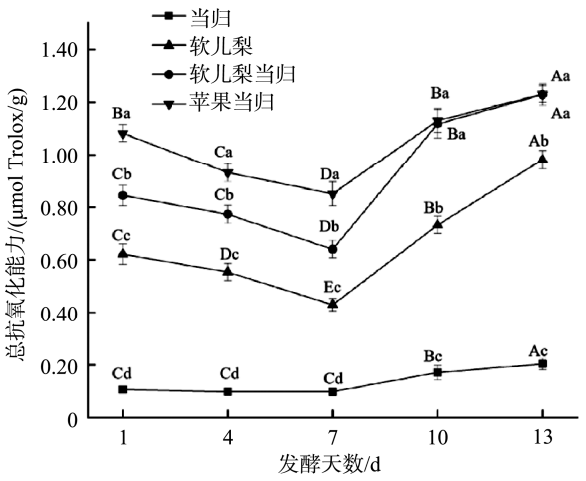


图 3 当归果醋发酵过程中总抗氧化能力变化(n=3)

Fig.3 Changes of total antioxidant capacity during fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar (n=3)

2.4 果醋发酵液 DPPH 自由基清除率

DPPH 自由基清除率是评价样品抗氧化性能的常用方法，反映氢供体或电子供体与自由基反应的能力。由图 4 可见，比较发酵第 1 d 和第 13 d, 4 种发酵液的 DPPH 自由基清除率均呈增长趋势。软儿梨组由 45.23%上升至 88.80%，软儿梨当归组由 46.86%上升至 96.41%，苹果当归组由 57.21%上升至 95.87%, 3 组均在整个发酵过程中持续上升。当归单发酵组的变化波动较大，在第 7 d 升至 74.66%，第 10 d 降至 45.18%，最终第 13 d 回升到 84.28%。软儿梨当归组的 DPPH 自由基清除率增幅最大，发酵后增长了 105.74%，高于其他组。这表明添加软儿梨汁共同发酵能极大增强当归醋的清除 DPPH 自由基能力。本研究中各复合发酵组在发酵末期的总酚含量和 DPPH 自由基清除率

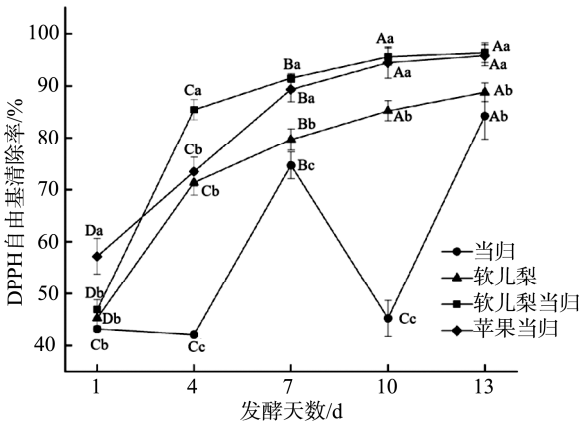


图 4 发酵过程中各样品 DPPH 自由基清除率变化(n=3)

Fig.4 Changes of DPPH free radical scavenging rate during fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar (n=3)

均高于单一发酵组。通常情况下, 样品的 DPPH 自由基清除率与其酚类物质含量相关。KARADAĞ 等[30]的研究证实, 总酚含量越高, DPPH 自由基清除率往往越高, 两者呈显著正相关关系。然而, 发酵体系中除多酚外的其他抗氧化物质同样会影响 DPPH 自由基清除能力。卜智斌等[31]发现骏枣果醋发酵过程中总酚下降但 DPPH 自由基清除率仍显著提高, 由此可推测除酚类外, 其他小分子抗氧化物质如有机酸、氨基酸等对 DPPH 自由基清除率的提高亦有贡献。

2.5　果醋发酵液羟自由基清除率

羟自由基是活性最强的氧自由基之一, 其清除能力反映样品在极端氧化应激下的保护水平。由图 5 可见, 发酵第 1 d 当归发酵液的羟自由基清除率最低, 为 60.71%, 软儿梨组、软儿梨当归和苹果当归组则分别达到 89.88%、96.46%和 95.32%, 分别比当归发酵液高 48.05%、58.89%、57.01%。这表明果汁的加入显著提高了发酵初期体系清除羟自由基的能力。在整个发酵过程中, 当归组羟自由基清除率呈先降后升的波动趋势, 第 7 d 降至 28.42%的最低值, 之后逐步回升, 在第 13 d 恢复至 57.83%, 与初始水平接近。相比之下, 其他 3 组的羟自由基清除率在发酵前期一直维持在较高水平, 此后逐渐下降。其中软儿梨组下降幅度最大, 为 32.34%。尽管发酵后期复合果醋组羟自由基清除率有所降低, 但末值仍明显高于当归组和软儿梨组。在当归复合果醋发酵过程中, 羟自由基清除率与总黄酮含量变化趋势相似。

2.6　果醋发酵过程中功能性物质成分与抗氧化性的相关性分析

植物的抗氧化活性能力与其生物活性物质含量之间存在一定的相关性[32]。采用皮尔逊相关系数法明晰 4 种原料发酵过程中总黄酮含量、总酚含量、总抗氧化能力、DPPH 自由基清除率、羟自由基清除率 5 项指标之间的相关性。

如表 1, 当归发酵液中, 仅检出总酚含量与总抗氧化能力存在显著正相关(r=0.884, P<0.05), 其余两两关系均不显著。总抗氧化能力属于电子转移型测定, 检测抗氧化剂将 Fe^{3+}还原为 Fe^{2+}的能力, 因此对能提供电子的化合物尤为敏感。植物多酚因其酚羟基与芳环共振稳定化, 具有较强的还原性, 理论上总酚含量越高, FRAP 读数越大[33]。并且在 NI 等[34]发酵白酒的过程中, 样品中的总酚含量与总抗氧化能力同样呈显著正相关(P≤0.05)。

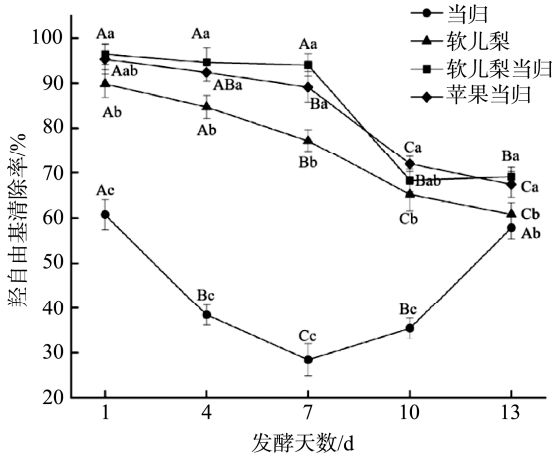


图 5　发酵过程中各样品羟自由基清除率变化(n=3)

Fig.5　Changes of hydroxyl free radical scavenging rate during fermentation of *Angelica sinensis* compound fruit vinegar (n=3)

从表 2 结果中可以看出, 在 P<0.01 水平, 软儿梨果醋发酵过程中总黄酮含量与羟自由基清除率呈正相关(r=0.976)。在 P<0.05 水平, DPPH 自由基清除率与总黄酮含量、羟自由基清除率均呈负相关关系, 相关系数分别为 r=–0.932, r=–0.881。

表 1　当归发酵液功能成分与抗氧化能力的相关性

Table 1　Correlation between functional components and antioxidant capacities of *Angelica sinensis* vinegar

指标	总黄酮含量	总酚含量	总抗氧化能力	DPPH 自由基清除率	羟自由基清除率
总黄酮含量	1.000	-	-	-	-
总酚含量	0.337	1.000	-	-	-
总抗氧化能力	0.615	0.884*	1.000	-	-
DPPH 自由基清除率	0.604	0.506	0.445	1.000	-
羟自由基清除率	–0.415	0.468	0.333	0.047	1.000

注: *表示在 0.05 级别(双尾), 相关性显著; -表示该处相关性系数未重复列出, 表 2~4 同。

表 2　软儿梨果醋功能成分与抗氧化能力的相关性

Table 2　Correlation between functional components and antioxidant capacities of Ruanerli fruit vinegar

指标	总黄酮含量	总酚含量	总抗氧化能力	DPPH 自由基清除率	羟自由基清除率
总黄酮含量	1.000	-	-	-	-
总酚含量	0.366	1.000	-	-	-
总抗氧化能力	–0.692	0.325	1.000	-	-
DPPH 自由基清除率	–0.932*	–0.652	0.387	1.000	-
羟自由基清除率	0.976**	0.216	–0.712	–0.881*	1.000

注: **表示在 0.01 级别(双尾), 相关性显著, 表 3~4 同。

从表 3 可知, 在 $P<0.01$ 水平, 软儿梨当归复合醋发酵过程中总酚含量与羟自由基清除率呈负相关(r=–0.966)。总酚含量通常使用福林-酚法测定, 其测量的是样品中所有能被该试剂氧化的酚羟基的总量。不同结构与分子量的酚类化合物, 其真实的抗氧化活性存在差异[35]。在 $P<0.05$ 水平, 总酚含量与总抗氧化能力同样存在正相关, 总黄酮含量与总酚含量呈负相关(r=–0.958), 而与羟自由基清除率呈显著正相关(r=0.933)。

从表 4 可知, 在 $P<0.01$ 水平, 苹果当归复合醋发酵过程中总黄酮含量与羟自由基清除率呈正相关(r=0.966)。黄酮类化合物可以能螯合铁离子, 从源头减少羟自由基生成, 因此黄酮类化合物越多, 羟自由基清除能力越强[36]。尽管二者均呈下降趋势, 但总黄酮含量与羟自由基清除率之间依然维持着显著的正相关性。在 $P<0.05$ 水平, 总黄酮含量与总酚含量存在着负相关关系(r=–0.896), 与 DPPH 自由基清除率存在负相关关系, 相关系数为 r=–0.904。总酚含量与总抗氧化能力同样呈显著正相关关系(r=0.882), 与羟自由基呈显著负相关关系(r=–0.953)。

表 3 软儿梨当归复合果醋功能成分与抗氧化能力的相关性

Table 3 Correlation between functional components and antioxidant capacities of Ruanerli and *Angelica sinensis* compound fruit vinegar

指标	总黄酮含量	总酚含量	总抗氧化能力	DPPH 自由基清除率	羟自由基清除率
总黄酮含量	1.000	-	-	-	-
总酚含量	–0.958*	1.000	-	-	-
总抗氧化能力	–0.809	0.943*	1.000	-	-
DPPH 自由基清除率	–0.712	0.548	0.325	1.000	-
羟自由基清除率	0.933*	–0.966**	–0.919*	–0.613	1.000

表 4 苹果当归复合果醋功能成分与抗氧化能力的相关性

Table 4 Correlation between functional components and antioxidant capacities of apple and *Angelica sinensis* compound fruit vinegar

指标	总黄酮含量	总酚含量	总抗氧化能力	DPPH 自由基清除率	羟自由基清除率
总黄酮含量	1.000	-	-	-	-
总酚含量	–0.896*	1.000	-	-	-
总抗氧化能力	–0.586	0.882*	1.000	-	-
DPPH 自由基清除率	–0.904*	0.647	0.223	1.000	-
羟自由基清除率	0.966**	–0.953*	–0.727	–0.830	1.000

3 结 论

本研究跟踪测定了当归发酵醋、软儿梨果醋以及软儿梨当归、苹果当归两种复合果醋在发酵过程中的总黄酮、总酚含量和抗氧化活性动态变化。结果表明, 复合发酵果醋的各项功能指标均优于相应的单一原料果醋, 说明在软儿梨果汁中引入当归提取液共同发酵具有协同增效作用。发酵过程中, 当归发酵醋的总黄酮、总酚和总抗氧化能力变化幅度较小; 复合发酵液中, 总黄酮含量总体呈下降趋势, 总酚含量多先降后升, 且复合发酵组和当归组在发酵末期均有明显上升。发酵结束时, 4 种发酵液的总抗氧化能力和 DPPH 自由基清除率均显著高于初始水平($P<0.05$), 其中软儿梨当归复合果醋的 DPPH 清除率增幅最大, 高达 105.74%; 羟自由基清除率则在当归组前期下降后期回升, 其他组整体呈下降趋势。相关性分析表明, 软儿梨果醋及两种复合果醋的总黄酮含量与羟自由基清除率均呈正相关(软儿梨果醋和苹果当归复合果醋达极显著相关, $P<0.01$), 两种复合果醋的总酚含量与总抗氧化能力呈显著正相关($P<0.05$)。这说明除当归发酵液外, 不同体系中活性成分含量与抗氧化活性的关系存在差异, 抗氧化效果取决于各体系主要抗氧化成分含量及多种抗氧化物质的协同作用。

综上, 苹果当归复合果醋在发酵过程中有较高的总酚和总黄酮含量, 但软儿梨当归复合果醋的抗氧化性能提升最为显著(DPPH 清除率提高 105.74%, 总抗氧化能力约为当归组的 6 倍)。其工艺采用果汁与当归提取液 5:1 混合, 初始糖度调整至 13°Brix, 依次经 23 ℃下 6 d 酒精发酵和 32 ℃下 6 d 醋酸发酵。这一复合发酵工艺为当归等中药材融入果醋的功能化生产提供了新思路, 并为其他中药复合果醋产品的开发提供了有益借鉴。

参考文献

[1] 唐阳阳, 李双彤, 万永书, 等. 软枣猕猴桃苹果复合果醋发酵工艺的优化[J]. 农产品加工, 2024(19): 37–41.
TANG YY, LI ST, WAN YS, *et al*. Optimization of fermentation process for *Actinidia arguta* and apple compound fruit vinegar [J]. Farm Products

Processing, 2024(19): 37–41.

[2] LIU Q, TANG GY, ZHAO CN, *et al*. Antioxidant activities, phenolic profiles, and organic acid contents of fruit vinegars [J]. Antioxidants, 2019, 8(4): 78.

[3] 罗慧英, 鲍慧中, 吴步梅, 等. 软儿梨的抗炎抗氧化作用[J]. 现代食品科技, 2023, 39(12): 107–113.
LUO HY, BAO HZ, WU BM, *et al*. Anti-inflammatory and antioxidant effects of Ruanerli [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(12): 107–113.

[4] 魏文江, 周彦兵. 皋兰软儿梨产业发展探析[J]. 农业科技与信息, 2024(12): 125–128.
WEI WJ, ZHOU YB. Analysis of the development of the Ruanerli industry in Gaolan [J]. Agricultural Science-Technology and Information, 2024(12): 125–128.

[5] 宋予震, 史洪涛, 范明夏, 等. 微生物发酵中药研究进展[J]. 动物医学进展, 2021, 42(1): 105–109.
SONG YZ, SHI HT, FAN MX, *et al*. Progress on microbial fermented traditional Chinese medicine [J]. Progress in Veterinary Medicine, 2021, 42(1): 105–109.

[6] 谢耀慧, 李成义, 冯慧敏, 等. 中药活性成分微生物发酵研究进展[J]. 中成药, 2025, 47(1): 182–187.
XIE YH, LI CY, FENG HM, *et al.* Research progress on microbial fermentation of active components of traditional Chinese medicine [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2025, 47(1): 182–187.

[7] DONATO KA, GAREAU MG, WANG YJJ, *et al*. *Lactobacillus rhamnosus* GG attenuates interferon-*γ* and tumour necrosis factor-*α*-induced barrier dysfunction and pro-inflammatory signalling [J]. Microbiology, 2010, 156(11): 3288–3297.

[8] 汪洋, 汪德刚, 张世新, 等. 中药微生态发酵技术研究进展与展望[J]. 中国动物保健, 2014, 16(9): 22–26.
WANG Y, WANG DG, ZHANG SX, *et al*. Progress and prospect for microecology fermentation in Chinese medicine [J]. China Animal Health, 2014, 16(9): 22–26.

[9] 屈青松, 李智勋, 周晴, 等. 发酵中药的研究进展及其“发酵配伍”理论探索[J]. 中草药, 2023, 54(7): 2262–2273.
QU QS, LI ZX, ZHOU Q, *et al*. Research progress on fermented traditional Chinese medicine and its theoretical exploration of “fermentation compatibility” [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(7): 2262–2273.

[10] ZHANG S, TANG YX, CHEN JL. Changes in functional components and biological activity of *Lycium barbarum* after fermentation with Kombucha SCOBY [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(8): e16758.

[11] LIU FY, SONG M, WANG XK, *et al*. Optimizing the liquid-state fermentation conditions used to prepare a new Shan-Zha-Ge-Gen formula-derived probiotic [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(9): e15699.

[12] 杜展颜, 钱丽娟, 高捷, 等. 当归大球盖菇双向液体发酵液抗氧化性能测定[J]. 安徽农学通报, 2023, 29(1): 26–28, 60.
DU ZY, QIAN LJ, GAO J, *et al*. Determination of antioxidant properties of bidirectional liquid fermentation broth of *Pleurotus angelica* [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2023, 29(1): 26–28, 60.

[13] 陈柯源, 郝宝成, 丁自强, 等. 响应面法优化当归补血汤液体发酵工艺[J]. 中国畜牧兽医, 2019, 46(10): 2946–2954.
CHEN KY, HAO BC, DING ZQ, *et al*. Optimization of liquid fermentation process for Danggui Buxue Tang by response surface methodology [J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2019, 46(10): 2946–2954.

[14] 周美丽, 韩妮萍. 当归的有效成分及药理作用研究进展[J]. 环球中医药, 2024, 17(7): 1420–1427.
ZHOU ML, HAN NP. Research progress on active components and pharmacological action of *Angelica sinensis* [J]. Global Traditional Chinese Medicine, 2024, 17(7): 1420–1427.

[15] 王庆彦, 毕映燕, 徐生杰, 等. 当归中活性成分提取方法及药理作用的研究进展[J]. 化学试剂, 2025, 47(4): 43–51.
WANG QY, BI YY, XU SJ, *et al*. Progress of extraction methods and pharmacological effects of active components in *Angelica Sinensis* [J]. Chemical Reagents, 2025, 47(4): 43–51.

[16] ZAHRA M, ABRAHAMSE H, GEORGE BP. Flavonoids: Antioxidant powerhouses and their role in nanomedicine [J]. Antioxidants, 2024, 13(8): 922.

[17] FAHMY MI, SADEK MA, ABDOU K, *et al*. Orientin: A comprehensive review of a promising bioactive flavonoid [J]. Inflammopharmacology, 2025, 33: 1713–1728.

[18] PUZOVIC A, PELACCI M, SIMKOVA K, *et al*. Effect of heat pasteurization and enzymatic maceration on yield, color, sugars, organic acids, and phenolic content in the ‘Merlot Kanthus’ grape juice [J]. Beverages, 2024, 10(3): 66.

[19] KÖNIG A, SADOVA N, DORNMAYR M, *et al*. Combined acid hydrolysis and fermentation improves bioactivity of citrus flavonoids *in vitro* and *in vivo* [J]. Communications Biology, 2023, 6(1): 1083.

[20] LI XJ, GAO WS, WANG L, *et al*. Co-fermentation of *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus casei* improves *in vitro* antioxidant capacity and quality of apple juice [J]. Fermentation, 2025, 11(4): 161.

[21] PHAN ADT, WILLIAMS BA, NETZEL G, *et al*. Independent fermentation and metabolism of dietary polyphenols associated with a plant cell wall model [J]. Food & Function, 2020, 11(3): 2218–2230.

[22] 莫家欣, 陈汉坤, 韩凌, 等. 东当归化学成分及药理活性研究进展[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2023, 25(9): 3153–3163.
MO JX, CHEN HK, HAN L, *et al*. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Angelica acutiloba* (Sieb. et Zucc.) Kitagawa [J]. Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica-World Science and Technology, 2023, 25(9): 3153–3163.

[23] MARQUES C, MOTA J, AIRES A, *et al*. Unveiling Port wine vinegar: A comprehensive study on chemical and sensory profile [J]. International Journal of Gastronomy and Food Science, 2025, 40: 101160.

[24] NGUELA JM, TEUF O, BICCA SA, *et al*. Impact of mannoprotein N-glycosyl phosphorylation and branching on the sorption of wine

polyphenols by yeasts and yeast cell walls [J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134326.

[25] DISSANAYAKE IH, TABASSUM W, ALSHERBINY M, *et al*. Lactic acid bacterial fermentation as a biotransformation strategy to enhance the bioavailability of phenolic antioxidants in fruits and vegetables: A comprehensive review [J]. Food Research International, 2025, 209: 116283.

[26] 张丽萍, 刘瑞玲, 孟祥红, 等. 益生菌发酵猕猴桃果渣饮料及其营养品质与风味分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(20): 252–262.
ZHANG LP, LIU RL, MENG XH, *et al*. Probiotic fermented beverage based on kiwifruit residue and analysis of its nutritional quality and flavor [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(20): 252–262.

[27] ARNOLD M, GRAMZA-MICHALOWSKA A. Recent development on the chemical composition and phenolic extraction methods of apple (*Malus domestica*)-a review [J]. Food and Bioprocess Technology, 2024, 17(9): 2519–2560.

[28] RIBEIRO J, SILVA V, IGREJAS G, *et al*. Phenolic compounds from *Pyrus communis* residues: Mechanisms of antibacterial action and therapeutic applications [J]. Antibiotics, 2025, 14(3): 280.

[29] YAQOOB S, GOUDA MM, MUBEEN B, *et al*. Synergistic enhancement in the mulberry juice's antioxidant activity by using lactic acid bacteria co-culture fermentation [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 19453.

[30] KARADAĞ A, BOZKURT F, BEKİROĞLU H, *et al*. Use of principal component analysis and cluster analysis for differentiation of traditionally-manufactured vinegars based on phenolic and volatile profiles, and antioxidant activity [J]. Polish Journal of Food And Nutrition Sciences, 2020, 70(4): 347–360.

[31] 卜智斌, 徐玉娟, 温靖, 等. 骏枣果醋发酵过程中营养品质变化及风味成分分析[J]. 中国酿造, 2020, 39(10): 84–89.
BU ZB, XU YJ, WEN J, *et al*. Analysis of change of nutritional quality and volatile components in fermentation process of jun-jujube vinegar [J]. China Brewing, 2020, 39(10): 84–89.

[32] 曾雨, 杨晓迪, 胡卓炎, 等. 不同品种荔枝壳中原花青素的鉴定及其体外抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2024, 45(21): 218–226.
ZENG Y, YANG XD, HU ZY, *et al*. Identification of procyanidins in the pericarps of different litchi cultivars and their *in vitro* antioxidant activities [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(21): 218–226.

[33] KNEZ E, KADAC-CZAPSKA K, GREMBECKA M. Evaluation of spectrophotometric methods for assessing antioxidant potential in plant food samples-a critical approach [J]. Applied Sciences, 2025, 15(11): 5925.

[34] NI DR, CHEN C, YANG YB, *et al*. Changes in polyphenols and antioxidant activity in fermentation substrate during maotai-flavored liquor processing [J]. Foods, 2024, 13(12): 1928.

[35] EVERETTE JD, BRYANT QM, GREEN AM, *et al*. Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu reagent [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(14): 8139–8144.

[36] WANG XM, LI Y, HAN L, *et al*. Role of flavonoids in the treatment of iron overload [J]. Frontiers in Cell and Developmental Biology, 2021, 9: 685364.

(责任编辑: 安香玉 蔡世佳)