

天然花色苷色素稳定化研究进展

Research progress on stabilization of natural anthocyanin pigments

江玉婷 秦 昉 陈 洁 何志勇

JIANG Yu-ting QIN Fang CHEN Jie HE Zhi-yong

(江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(State Key Lab of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:文章综述了近些年花色苷的保护技术,包括添加大分子物质、小分子辅色、金属离子螯合和包埋技术等,指出未来需要进一步加强新技术、新材料在花色苷保护方面的应用,以及针对不同类型食品体系专属定制稳定化方法的研究开发。

关键词:花色苷;色素;保护技术;稳定;辅色作用;包埋技术

Abstract: The use of natural pigments of anthocyanins in the food industry to replace synthetic pigments has become a development trend. Compared to synthetic pigments, however, natural anthocyanin pigments show low stability and easy to lose, during the processing and storage, and reducing the color loss during industrial applications is challenging. This study reviewed the stabilization techniques of anthocyanins in recent years, including the addition of polymeric compounds, copigments, metal ion, and encapsulation techniques, in order to provide guidance for the stabilization application of anthocyanin pigments in the food industry.

Keywords: anthocyanins; pigment; protection technology; stability; copigment; encapsulation

花色苷作为一种水溶性的天然色素,广泛存在于植物的根、叶、花、果实中,特征结构为 $C_6-C_3-C_6$ 骨架,根据其 B 环上的羟基取代数和甲基化的差别,可将花青素大概分为 6 种:矢车菊素、飞燕草素、天竺葵素、矮牵牛素、锦葵色素、芍药色素(表 1),结构式见图 1。其次,除了作为天然着色剂添加到食品中外,由于花色苷本身具有

降低冠心病、糖尿病并发症和癌症等疾病风险的作用^[1],还可以作为功效成分赋予产品健康功能性。

通常在低 pH 范围内($pH < 3$),花色苷以明亮红色的黄烺盐阳离子形式存在,随着 pH 升高至 4~6,水解成无色的半缩醛形式,或者去质子化变成蓝色的醌型碱, pH 在接近 7 时, C 环开始打开出现黄色的查尔酮形式^[2]。花色苷在加工、贮藏过程中极易降解,容易受温度、pH、光照、氧气、酶和金属离子等因素影响,从而限制了其在食品工业中的广泛应用。因此,花色苷稳定性是天然色素工业化应用中急需解决的主要问题。本文介绍了目前研究花色苷稳定化的几种主要方法和技术,包括添加大分子食品组分、小分子辅色作用、金属离子螯合作用以及包埋技术等,以期提高花色苷稳定性的提高及其作为天然色

表 1 6 种常见的花青素结构

Table 1 Six common structures of anthocyanidins

名称	R ₁	R ₂	R ₃
天竺葵素	H	OH	H
矢车菊素	OH	OH	H
飞燕草素	OH	OH	OH
芍药色素	OCH ₃	OH	H
矮牵牛素	OCH ₃	OH	OH
锦葵色素	OCH ₃	OH	OCH ₃

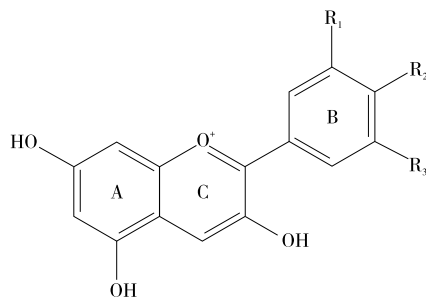


图 1 花青素基本结构

Figure 1 Basic structure of anthocyanidin

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31771978);江南大学食品科学与技术国家重点实验室自由探索项目(编号:SKLF-ZZB-201801);中央高校基本科研业务费专项资金项目(编号:JUSRP21802);食品科学与工程国家一流学科建设项目(编号:JUFSTR20180201)

作者简介:江玉婷,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:何志勇(1977—),男,江南大学教授,博士。

E-mail: zhyhe@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2018-12-11

素的工业化应用提供参考和指导。

1 添加大分子物质

花色苷类物质作为天然着色剂常应用于饮料等食品体系中,其与高分子食品组分之间的相互作用不可避免,且这种相互作用会不同程度地影响花色苷稳定性,这类大分子物质主要包括多糖类和蛋白类(表 2)。

1.1 多糖类

1.1.1 果胶 Buchweitz 等^[3]研究发现,在 pH 3.0 条件下,添加不同类型和来源的果胶对黑醋栗花色苷有不同的稳定效果,酰胺化低酯果胶效果最好,柑橘果胶的稳定效果比苹果、甜菜果胶好。进一步的试验表明,柑橘果胶和飞燕草花色苷(含有 3 个羟基)的结合要强于与矢车菊花色苷(含有 2 个羟基)的结合,说明两者之间的结合主要是通过氢键。但柑橘果胶以及果胶类型对草莓花色苷颜色的稳定却无显著影响,可能是草莓和黑醋栗中花色苷种类不同的缘故^[4]。Fernandes 等^[15]利用 STD NMR 结合分子动力学模拟分析认为低酯柑橘果胶和花色苷之间可能主要是氢键和疏水相互作用。Holzwarth 等^[5]探究在不同温度下使用商业果胶减压制备草莓果酱发现,降低处理温度虽然能在短时间内保留花色苷含量,但未改善储藏过程中的颜色稳定性。

为能够更好地探究果胶与花色苷之间的相互作用, Lin 等^[6]将蓝莓果胶分成水溶性部分(WSF)、溶于螯合剂部分(CSF)和溶于碳酸钠部分(NSF),发现在 pH 2.0~3.6 时,CSF 与花色苷有较强的结合能力,而在 pH 3.6~4.5 时则是 NSF 有较强的结合能力;两者结合的主要机制可能是:花色苷黄烺盐阳离子和果胶游离羧基之间的离子相互作用以及花色苷的芳环堆积。

1.1.2 阿拉伯胶 据研究^[7],在 pH 5.0 和加热条件下,阿拉伯胶能提高花色苷的热稳定性,可能是阿拉伯胶和花色苷发生疏水相互作用而形成复合物所致。另外, Chung 等^[8]在模拟饮料体系(含 L-抗坏血酸)中发现,阿拉伯胶能够有效提高花色苷的光稳定性。在阿拉伯胶浓度为 0.05%~1.50% 时,花色苷的光稳定性提高,可能是花色苷与阿拉伯胶的糖蛋白部分发生氢键作用,而浓度为 2.5%~5.0% 时,阿拉伯胶降低其光稳定性,可能是多糖构象的变化,减少了可与花色苷反应的糖蛋白数量。

1.1.3 瓜尔豆胶 De 等^[9]研究了在 40 ℃ 和光照条件下储藏 10 d,添加 0.75%~1.25% 的瓜尔豆胶能够显著提高花色苷的颜色稳定性,特别是浓度为 1.25% 时,花色苷的降解半衰期增加了 2.4 倍,最终花色苷浓度增加了约 70%。

表 2 稳定花色苷的不同大分子化合物及其使用条件

Table 2 Examples of compounds and conditions used for stabilizing anthocyanins

主要花色苷(来源)	大分子化合物	使用条件	参考文献
飞燕草素/矢车菊素-芸香糖苷/葡萄糖苷(黑醋栗)	不同类型/来源果胶	pH 3,室温避光储藏 18 周	[3]
天竺葵素-3-葡萄糖苷/-3-丙二酰-葡萄糖苷等(草莓)	不同类型/来源果胶	pH 3,室温避光储藏 18 周	[4]
天竺葵-3-O-葡萄糖苷等(草莓)	不同类型果胶	pH 2.9(果酱)、pH 3.1(涂抹酱);70, 75,90 ℃制备;20,4 ℃避光以及 20 ℃光照储藏 24 周	[5]
矢车菊素/天竺葵素/锦葵色素/飞燕草素/芍药色素	水溶性/螯合剂可溶性/碳酸钠可溶性果胶部分	pH 2.0,3.6,4.5;4 ℃避光保存 18 h	[6]
未知(含花色苷提取物)	阿拉伯胶	pH 5;80,126 ℃加热 80 min	[7]
紫色胡萝卜提取物	阿拉伯胶	pH 3,含抗坏血酸,40 ℃光照储藏 5 d	[8]
未知(含花色苷提取物)	瓜尔豆胶	pH 4,40 ℃光照储藏 10 d	[9]
紫色胡萝卜提取物	乳清蛋白	pH 3,含抗坏血酸,40 ℃光照储藏 5 d	[10]
锦葵素-3-O-葡萄糖苷(葡萄皮提取物)	β -乳球蛋白、乳清蛋白	pH 6.3,80 ℃ 2 h/H ₂ O ₂ 氧化 1 h/室温光照 5 d	[11]
锦葵素-3-O-葡萄糖苷(葡萄皮提取物)	预处理的酪蛋白和乳清蛋白	pH 6.3,3.2;80 ℃ 2 h/H ₂ O ₂ 氧化 1 h/室温光照 5 d	[12]
ColorFruit Violet 100WS(来自 Chr. Hansen Inc.)	酵母甘露糖蛋白	pH 7;80,126 ℃加热 30 min	[13]
矢车菊素-3-O-葡萄糖苷/黑豆种皮花色苷提取物	预热处理的大豆分离蛋白	pH 7.4,80 ℃ 2 h/H ₂ O ₂ 氧化 1 h	[14]

1.2 蛋白质

1.2.1 乳蛋白 目前研究与多酚等物质结合的蛋白质种类主要是乳蛋白,包括乳清分离蛋白、酪蛋白、乳球蛋白等。Chung 等^[10]在加速试验中发现,加入乳清蛋白和热改性乳清分离蛋白都能提高模拟饮料体系(含花色苷、抗坏血酸、钙盐)的颜色稳定性,并通过荧光猝灭试验证实两者可能通过氢键形成复合体,从而使花色苷免受抗坏血酸的影响。

He 等^[11]研究发现牛乳乳清蛋白、酪蛋白与葡萄皮红色素复合后,可显著减少色素在热处理、氧化处理和光照处理中的降解,有效提升其稳定性,并分析表明牛乳中 α -酪蛋白以亲水作用(范德华力或者氢键)与锦葵素-3-*O*-葡萄糖苷(葡萄皮红色素中的主要花色苷)相互结合,而 β -乳球蛋白和 β -酪蛋白与锦葵-3-*O*-葡萄糖苷主要以疏水作用相互结合。He 等^[12,16]还发现预热处理之后可以进一步增强乳蛋白与花色苷之间相互作用,进而提高花色苷的稳定性。

1.2.2 其他蛋白 除了乳蛋白之外,Wu 等^[13]研究证明在 pH 7.0 中性条件下,酵母甘露糖蛋白能够提高花色苷的稳定性 4~5 倍。另外,据报道^[14],预热处理的大豆分离蛋白也能够有效提高黑大豆种皮花色苷提取物的热和光稳定性,特别在 100,121 °C 预热处理温度下,大豆蛋白有最佳的保护效果。

从目前研究情况来看,生物大分子用于稳定花色苷的研究存在的主要不足在于:① 所研究的食用多糖和蛋白质种类偏少,今后需要深入挖掘更多具有花色苷稳定效果的天然多糖和蛋白资源;② 关于多糖和蛋白大分子与花色苷的相互作用及其对花色苷呈色稳定性的影响机制未彻底阐明,仍然需要依靠多种现代检测技术手段开展进一步的分析研究;③ 多糖和蛋白与花色苷形成的复合物体系在实际食品加工和贮藏中的应用稳定性也需要进一步研究。

2 小分子辅色

辅色作用分为分子内辅色、分子间辅色以及自缔合,其中花色苷与其他辅色因子形成的超分子,阻止水对黄烺盐阳离子的亲核攻击,是一种能有效提高花色苷颜色稳定的方法。辅色现象是花色苷类物质特有的,在其他多酚类物质中未发现^[17]。这种结合可视为非共价相互作用,包括氢键和疏水效应^[18]。

2.1 多酚和黄酮类

目前报道的具有辅色作用的多酚有芦丁^[19]、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)^[20]等。而且,不同的酚类物质由于其不同的空间构型而显示出不同的辅色效应。Hernández-Herrero 等^[19]将 pH 3.7 的模拟果汁(含李子花色苷、芦丁和抗坏血酸)在 20 °C 黑暗中储存 17 周后发

现,芦丁有效地提高了花色苷的颜色稳定性。Chung 等^[20]将 EGCG、绿茶提取物等辅色因子添加到 pH 3.0 模拟饮料(含抗坏血酸和紫色胡萝卜提取物)中,并在 40 °C 光照条件下储藏 7 d,结果发现绿茶提取物对饮料颜色有最显著的保护效果,花色苷半衰期从 2.9 d 增加到了 6.7 d。Xu 等^[21]研究表明相比于其他常用的辅色素 EGCG、茶多酚等,添加槲皮素更有效地改善了葡萄皮花色苷的光、热稳定性,而且槲皮素和花色苷的最佳比例与体系的 pH 值有关,pH 为 3.0,4.0,5.0 时的最佳配比分别为 1:10,1:5,1:1。

2.2 肽和氨基酸类

Chung 等^[22]研究了 3 种氨基酸(*L*-苯丙氨酸、*L*-酪氨酸、*L*-色氨酸)和一种多肽(多聚-*L*-赖氨酸)在 pH 3.0 和 40 °C 条件下储存 7 d 对紫色胡萝卜花色苷颜色稳定性的影响,结果显示 *L*-赖氨酸的添加效果最显著,并且荧光猝灭研究显示 *L*-赖氨酸和花色苷的结合是通过氢键和疏水相互作用。Stebbins 等^[23]在 40 °C 加速试验中,发现谷胱甘肽可延长黑莓花色苷的降解时间,有明显的保护效果,但是两者之间的结合机制仍需进一步探究。

2.3 有机酸类

在 pH 3.6 的葡萄酒溶液中,香豆酸、咖啡酸和阿魏酸对锦葵-3-*O*-葡萄糖苷有辅色作用,且辅色强度和这些有机酸的浓度和分子结构相关^[24]。Zhang 等^[25]评估了没食子酸和鞣花酸作为预发酵添加物对老化葡萄酒颜色影响,结果在 pH 3.6 下发现鞣花酸是相对较好的辅色因子。但是这两者之间自发的辅色作用需要一定的时间且效率较低,而结合高静水压处理可以加快有机酸和花色苷之间的辅色反应^[26]。

尽管小分子辅色作用有增色效果,但由于有机试剂、储藏时间等因素的影响,花色苷与各辅色物质产生的复合物易分解,而达不到长期稳定的效果。鉴于此,今后需要加强辅色作用和其他稳定化技术协同稳定花色苷呈色方面的研究工作。

3 金属离子螯合

有研究发现在蓝色鸭跖草、车轮草和鼠尾草的花瓣中存在由花青素、金属离子和非花色苷类辅色素形成的超分子复合物^[27],复合物在完整的植物细胞环境和浓缩液中很稳定,但是用水稀释后,金属—花色苷复合物极易分解变为无色,可能是它们之间的相互作用力较弱^[28]。

部分花色苷能够和二价或三价的金属离子(Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 等)形成复合物,此类花色苷在 B 环上有 2 个以上相邻的羟基,比如矢车菊素苷、飞燕草素苷等^[29],并且 B 环上的羟基越多,金属离子价位越高,吸收光谱的红移就越明显^[30-31]。Buchweitz 等^[32]发现在 pH 3.6~5.0 时,含有相对较多的铁离子和铝离子的低分

子量果胶多糖对蓝色花色苷有更好的稳定效果,并且 pH 值越高,效果越好。Sigurdson 等^[30]研究发现在 pH 3~6 时,两种花色苷与 Al^{3+} 螯合后,飞燕草色素苷的红移比矢车菊素苷要更明显。

但是对于复杂多样的食品体系来说,不同组分对金属—花色苷螯合物稳定性的影响仍有待研究。有报道^[32-33]称金属离子—花色苷复合物和某些多糖相互作用,有助于进一步提高花色苷的稳定性。Tachibana 等^[34]在矢车菊素-3-葡萄糖苷(C3G)中先后加入 Fe^{3+} 和海藻酸钠,在 pH 6.0 和 60 °C 下加热 80 min,结果发现海藻酸钠能够有效抑制 C3G-Fe^{3+} 复合物产生聚集,并进一步探明海藻酸钠是通过与 C3G-Fe^{3+} 复合物中的 Fe^{3+} 结合以提高稳定性。Luna-Vital 等^[35]研究发现使用 Zn^{2+} 和海藻酸盐可稳定紫玉米皮中花色苷,主要是由于三者之间的相互作用减缓了花色苷的化学降解。对于单一使用金属离子对花色苷进行稳定时出现复合物容易解离变成无色这一问题,未来的研究中利用多糖或蛋白大分子与金属离子的共同结合,对花色苷色素进行双重保护可能是一个不错的解决办法。

4 包埋技术

包埋是将不稳定的物质(芯材)封装进另一种或几种物质(壁材)中,以保护芯材的生物活性和各种物理化学性质等^[36]。目前应用于花色苷这种亲水性活性物质的包埋技术主要有喷雾干燥、冷冻干燥、微凝胶、凝聚作用等。

4.1 干燥方法

喷雾干燥能够将溶液转化成能应用性强的固体颗粒,是一种应用十分成熟的技术。在喷雾干燥中,入口温度和芯材壁材比率是影响包埋效率和颜色稳定的两个重要因素^[37-38]。De 等^[39]探究了喷雾干燥中不同的入口温度和不同浓度的麦芽糊精对葡萄酿酒后副产物中花色苷稳定性的影响,结果发现,在入口温度 170 °C 和 30% 麦芽糊精条件下,花色苷的保留率最高,达到 97%。不同的壁材组合也会对花色苷颜色稳定性产生影响,且最优壁材组合的选择是根据不同的储存条件而定的^[40]。

对于花色苷这类热敏感性物质,冷冻干燥比喷雾干燥在包埋效率和花色苷的保留量上更具优势^[41-43],但缺点是耗能大、耗时长。Khazaei 等^[44]的研究结果表明在 pH 2 时,以阿拉伯胶和麦芽糊精作为壁材的冷冻干燥过程中,麦芽糊精含量最高时颜色变化最小。Souza 等^[45]研究了以麦芽糊精、果胶和大豆多糖作为壁材,运用了冷冻干燥技术对含有花色苷的粉末进行包埋,结果显示能延长其货架期。

喷雾干燥或者冷冻干燥技术确实能很好地提升花色苷在固体粉末状态下的稳定性,但是稳定化后的花色苷在液态、凝胶态等终端产品中的应用稳定性是否良好,仍

然需要进行进一步的试验验证。

4.2 微凝胶

花色苷的微凝胶包埋是以生物大分子基材料为主要壁材,利用挤出技术或者乳化技术形成微凝胶从而实现包埋。生物大分子被美国食品和药品管理局认定为通常是安全的,因此很多食品组分都可用来制作微凝胶,比如海藻酸钠^[46]、壳聚糖^[47]等。De 等^[48]利用双重乳化将木槿花花色苷提取物溶解在低酰胺化果胶中,分别使用液滴挤出和雾化两种造粒技术形成微胶囊,结果显示,形成的两种微粒都可以有效提高花色苷对温度的耐受性。Guo 等^[49]研究发现在 pH 3.0 时,海藻酸盐—果胶水凝胶包埋蓝莓和紫玉米花色苷提取物能够显著降低花色苷光降解作用,半衰期提高约 11 倍,且蓝莓提取物比紫色玉米提取物的包埋效率要高得多。

4.3 凝聚技术

简单的凝聚只需要一种聚合物,而复合凝聚必须使用两种或甚至更多种聚合物类型。在大多数情况下,凝聚层是蛋白质—多糖复合物,有时也会是蛋白质—蛋白质混合物。近年来,凝聚技术逐渐成为热点,相比于其他包埋技术,凝聚技术有操作温度低、可控释放等优势^[50]。Shaddell 等^[51]研究不同浓度的壁材(明胶和阿拉伯胶)以不同比例在 pH 4.0 下包埋覆盆子花色苷,稳定性最大提高了约 23%。但也有研究^[52]指出,凝聚技术更适用于封装疏水性物质,对于花色苷类亲水性物质的封装需要做一些改变,比如在凝聚之前进行双重乳化等。

4.4 聚电解质络合作用

聚电解质络合是指分别带有正负电荷的聚电解质之间通过分子间的静电相互作用进行的自聚合,优点在于不需要有机试剂和过高的处理温度。Tan 等^[53]利用壳聚糖和硫酸软骨素聚电解质络合作用来包埋接骨木花色苷提取物,在 pH 3.0 条件下,两种多糖以质量比 1:1 形成聚电解质复合物时,达到 88% 的最高包埋率,以及 40 °C 下的加速试验显示出了更高的花色苷保留量。

以上所述部分包埋技术的实现依赖于体系的 pH 值等因素,特别是聚电解质络合作用形成的复合物需要在特定的 pH 范围,因此大大限制了这些技术的应用范围。同时,在之后的食品加工和贮藏过程中,形成的复合物也可能因为体系环境的变化而解离,从而达不到保护作用。

5 总结和展望

花色苷作为天然着色剂使用最大的挑战在于其稳定性,本文综述了目前研究较多的稳定花色苷的几种技术方法。通常,将体系 pH 值调到 3 以下,这样的酸性环境有利于花色苷向黄烺盐阳离子形式转变,赋予更好的稳定性,但同时也限制了其在弱酸性和中性食品体系中的应用。其次食品基质复杂,采用大分子物质和小分子辅

色来稳定花色苷时,其多组分之间的相互作用及其对花色苷稳定性影响仍需要进一步深入探究。对于蓝色色调的天然色素,金属阳离子和花色苷的螯合物体现了较好的稳定性。目前,最常用的稳定花色苷方法是包埋,但是某些包埋技术最终的产品形态是凝胶状态,这对于应用在饮料等溶液体系产品中有一定的难度,可能会增加产品黏稠度,改变产品原有的感官形态。

使用花色苷作为着色剂的有效性除与应用环境条件有密切关系外,还必须考虑到花色苷产品本身的纯度、结构等的不同。另外,伴随着食品工业的发展,不断有新型食品面世,因此花色苷类天然色素在食品中的稳定化应用研究仍然是今后花色苷研究的重点方向,并且未来需要进一步加强在花色苷保护方面的新技术、新材料,以及针对不同种类食品体系专属定制稳定化方法的研究开发工作。

参考文献

- [1] LI Xin, XU Jin-mei, TANG Xi, et al. Anthocyanins inhibit trastuzumab-resistant breast cancer in vitro and in vivo[J]. Mol Med Report, 2016, 13(5): 4 007-4 013.
- [2] CORTEZ R, LUNA-VITAL D A, MARGULIS D, et al. Natural pigments: stabilization methods of anthocyanins for food applications[J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2017, 16(1): 180-198.
- [3] BUCHWEITZ M, SPETH M, KAMMERER D R, et al. Impact of pectin type on the storage stability of black currant (*Ribes nigrum* L.) anthocyanins in pectic model solutions[J]. Food Chem, 2013, 139(1/2/3/4): 1 168-1 178.
- [4] BUCHWEITZ M, SPETH M, KAMMERER D R, et al. Stabilisation of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) anthocyanins by different pectins[J]. Food Chem, 2013, 141(3): 2 998-3 006.
- [5] HOLZWARTH M, KORHUMMEL S, SIEKMANN T, et al. Influence of different pectins, process and storage conditions on anthocyanin and colour retention in strawberry jams and spreads[J]. LWT-Food Sci Technol, 2013, 52(2): 131-138.
- [6] LIN Zhuang-sheng, FISCHER J, WICKER L. Intermolecular binding of blueberry pectin-rich fractions and anthocyanin[J]. Food Chem, 2016, 194: 986-993.
- [7] GUAN Yong-guang, ZHONG Qi-xin. The improved thermal stability of anthocyanins at pH5.0 by gum arabic[J]. LWT-Food Sci Technol, 2015, 64(2): 706-712.
- [8] CHUNG C, ROJANASASITHARA T, MUTILANGI W, et al. Enhancement of colour stability of anthocyanins in model beverages by gum arabic addition[J]. Food Chem, 2016, 201: 14-22.
- [9] DE ALMEIDA PAULA D, MOTA RAMOS A, BASILIO DE OLIVEIRA E, et al. Increased thermal stability of anthocyanins at pH 4.0 by guar gum in aqueous dispersions and in double emulsions W/O/W[J]. Int J Biol Macromol, 2018, 117: 665-672.
- [10] CHUNG C, ROJANASASITHARA T, MUTILANGI W, et al. Enhanced stability of anthocyanin-based color in model beverage systems through whey protein isolate complexation[J]. Food Res Int, 2015, 76: 761-768.
- [11] HE Zhi-yong, ZHU Hai-dong, XU Ming-zhu, et al. Complexation of bovine beta-lactoglobulin with malvidin-3-O-glucoside and its effect on the stability of grape skin anthocyanin extracts[J]. Food Chem, 2016, 209: 234-240.
- [12] HE Zhi-yong, XU Ming-zhu, ZENG Mao-mao, et al. Preheated milk proteins improve the stability of grape skin anthocyanins extracts[J]. Food Chem, 2016, 210: 221-227.
- [13] WU Ji-ne, GUAN Yong-guang, ZHONG Qi-xin. Yeast mannoproteins improve thermal stability of anthocyanins at pH 7.0[J]. Food Chem, 2015, 172: 121-128.
- [14] CHEN Zhong-qin, WANG Cong, GAO Xu-dong, et al. Interaction characterization of preheated soy protein isolate with cyanidin-3-O-glucoside and their effects on the stability of black soybean seed coat anthocyanins extracts[J]. Food Chem, 2019, 271: 266-273.
- [15] FERNANDES A, BRAS N F, MATEUS N, et al. Understanding the molecular mechanism of anthocyanin binding to pectin[J]. Langmuir, 2014, 30(28): 8 516-8 527.
- [16] HE Wen-jia, MU Hai-bo, LIU Zhen-min, et al. Effect of preheat treatment of milk proteins on their interactions with cyanidin-3-O-glucoside [J]. Food Res Int, 2018, 107: 394-405.
- [17] BROUILLARD R, CHASSAING S, ISOREZ G, et al. Recent advances in polyphenol research, Volume 2, Chapter1, The visible flavonoids or anthocyanins: from research to applications[M]. Salamanca: Wiley-Blackwell, 2010: 1-22.
- [18] HUI Zou, YAN Ma, XU Zhen-zhen, et al. Isolation of strawberry anthocyanins using high-speed counter-current chromatography and the copigmentation with catechin or epicatechin by high pressure processing[J]. Food Chem, 2018, 247: 81-88.
- [19] HERNANDEZ-HERRERO J A, FRUTOS M J. Influence of rutin and ascorbic acid in colour, plum anthocyanins and antioxidant capacity stability in model juices [J]. Food Chem, 2015, 173: 495-500.
- [20] CHUNG C, ROJANASASITHARA T, MUTILANGI W, et al. Stabilization of natural colors and nutraceuticals: Inhibition of anthocyanin degradation in model beverages using polyphenols[J]. Food Chem, 2016, 212: 596-603.
- [21] XU Hong-gao, LIU Xuan, YAN Qiu-li, et al. A novel copigment of quercetagenin for stabilization of grape skin anthocyanins[J]. Food Chem, 2015, 166: 50-55.

- [22] CHUNG C, ROJANASASITHARA T, MUTILANGI W, et al. Stability improvement of natural food colors: Impact of amino acid and peptide addition on anthocyanin stability in model beverages[J]. *Food Chem*, 2017, 218: 277-284.
- [23] STEBBINS N B, HOWARD L R, PRIOR R L, et al. Stabilization of anthocyanins in blackberry juice by glutathione fortification[J]. *Food Funct*, 2017, 8(10): 3 459-3 468.
- [24] ZHANG Bo, HE Fei, ZHOU Pan-pan, et al. Copigmentation between malvidin-3-O-glucoside and hydroxycinnamic acids in red wine model solutions: Investigations with experimental and theoretical methods [J]. *Food Res Int*, 2015, 78: 313-320.
- [25] ZHANG Xin-ke, HE Fei, ZHANG Bo, et al. The effect of prefermentative addition of gallic acid and ellagic acid on the red wine color, copigmentation and phenolic profiles during wine aging[J]. *Food Res Int*, 2018, 106: 568-579.
- [26] HE Yang, WEN Lian-kui, YU Han-song, et al. Effects of high hydrostatic pressure-assisted organic acids on the copigmentation of *Vitis amurensis* Rupr anthocyanins[J]. *Food Chem*, 2018, 268: 15-26.
- [27] HONDO T, YOSHIDA K, NAKAGAWA A, et al. Structural basis of blue-colour development in flower petals from *Commelina communis* [J]. *Nature*, 1992, 358 (6 386): 515-518.
- [28] YOSHIDA K, TOJO K, MORI M, et al. Chemical mechanism of petal color development of *Nemophila menziesii* by a metalloanthocyanin, nemophilin[J]. *Tetrahedron*, 2015, 71 (48): 9 123-9 130.
- [29] SCHREIBER H D, SWINK A M, GODSEY T D. The chemical mechanism for Al^{3+} complexing with delphinidin: A model for the bluing of hydrangea sepals[J]. *J Inorg Biochem*, 2010, 104(7): 732-739.
- [30] SIGURDSON G T, GIUSTI M M. Bathochromic and hyperchromic effects of aluminum salt complexation by anthocyanins from edible sources for blue color development[J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(29): 6 955-6 965.
- [31] SIGURDSON G T, ROBBINS R J, COLLINS T M, et al. Evaluating the role of metal ions in the bathochromic and hyperchromic responses of cyanidin derivatives in acidic and alkaline pH[J]. *Food Chem*, 2016, 208: 26-34.
- [32] BUCHWEITZ M, NAGEL A, CARLE R, et al. Characterisation of sugar beet pectin fractions providing enhanced stability of anthocyanin-based natural blue food colourants[J]. *Food Chem*, 2012, 132(4): 1 971-1 979.
- [33] BUCHWEITZ M, CARLE R, KAMMERER D R. Bathochromic and stabilising effects of sugar beet pectin and an isolated pectic fraction on anthocyanins exhibiting pyrogallol and catechol moieties[J]. *Food Chem*, 2012, 135(4): 3 010-3 019.
- [34] TACHIBANA N, KIMURA Y, OHNO T. Examination of molecular mechanism for the enhanced thermal stability of anthocyanins by metal cations and polysaccharides[J]. *Food Chem*, 2014, 143: 452-458.
- [35] LUNA-VITAL D, CORTEZ R, ONGKOWIJOYO P, et al. Protection of color and chemical degradation of anthocyanin from purple corn (*Zea mays* L.) by zinc ions and alginate through chemical interaction in a beverage model[J]. *Food Res Int*, 2018, 105: 169-177.
- [36] BAKRY A M, ABBAS S, ALI B, et al. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2016, 15 (1): 143-182.
- [37] LAO Fei, GIUSTI M M. The effect of pigment matrix, temperature and amount of carrier on the yield and final color properties of spray dried purple corn (*Zea mays* L.) cob anthocyanin powders[J]. *Food Chem*, 2017, 227: 376-382.
- [38] ERSUS S, YURDAGEL U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier[J]. *J Food Eng*, 2015, 80(3): 805-812.
- [39] DE SOUZA V B, THOMAZINI M, BALIEIRO J C D C, et al. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the Bordo grape (*Vitis labrusca*) [J]. *Food Bioprod Process*, 2015, 93: 39-50.
- [40] DIAZ D I, BERISTAIN C I, AZUARA E, et al. Effect of wall material on the antioxidant activity and physicochemical properties of *Rubus fruticosus* juice microcapsules[J]. *J Microencapsul*, 2015, 32(3): 247-254.
- [41] BILENSOY E, HINCAL A A. Recent advances and future directions in amphiphilic cyclodextrin nanoparticles[J]. *Expert Opin Drug Deliv*, 2009, 6(11): 1 161-1 173.
- [42] MURALI S, KAR A, MOHAPATRA D, et al. Encapsulation of black carrot juice using spray and freeze drying[J]. *Food Sci Technol Int*, 2015, 21(8): 604-612.
- [43] LAOKULDILOK T, KANHA N. Microencapsulation of black glutinous rice anthocyanins using maltodextrins produced from broken rice fraction as wall material by spray drying and freeze drying[J]. *J Food Process Preserv*, 2017, 41(1): e12877.
- [44] MAHDAVEE K K, JAFARI S M, GHORBANI M, et al. Application of maltodextrin and gum Arabic in microencapsulation of saffron petal's anthocyanins and evaluating their storage stability and color[J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 105: 57-62.
- [45] PEREIRA S A C, DEYSE G P, DAMASCENO F M L. Maltodextrin, pectin and soy protein isolate as carrier agents in the encapsulation of anthocyanins-rich extract from jaboticaba pomace[J]. *Food Bioprod Process*, 2017, 102: 186-194.

(下转第 236 页)

- [36] GRUZMAN A, BABAI G, SASSON S. Adenosinemonophosphate-activated protein kinase (AMPK) as a new target for antidiabetic drugs: A review on metabolic, pharmacological and chemical considerations[J]. The Reviews of Diabetic Studies; RDS, 2009, 6(1): 13-36.
- [37] 时政, 杨永菊, 黄凯丰. 不同辣椒籽资源的营养保健成分研究[J]. 河南农业科学, 2011, 40(10): 108-110.
- [38] 韩玉竹, 赵建军, 陈强, 等. 辣椒籽抗菌肽的安全性评价及其在玉米防霉中的应用[J/OL]. 食品与发酵工业. (2018-11-23) [2019-05-08]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.019235>.
- [39] 韩玉竹, 曾兵, 孟醒, 等. 辣椒籽抗菌肽对黄曲霉的抑制作用[J/OL]. 食品与发酵工业. (2018-12-28) [2019-05-08]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.019137>.
- [40] GURNANI N, GUPTA M, MEHTA D, et al. Chemical composition, total phenolic and flavonoid contents, and in vitro antimicrobial and antioxidant activities of crude extracts from redchilli seeds (*Capsicum frutescens* L.)[J]. Journal of Taibah University for Science, 2016, 10(4): 462-470.
- [41] IORIZZI M, LANZOTTI V, RANALLI G, et al. Antimicrobial furostanol saponins from the seeds of *Capsicum annuum*, L. Var. *acuminatum*[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(15): 4 310-4 316.
- [42] DIZ M S, CARVALHO A D, RODRIGUES R, et al. Antimicrobial peptides fromchilli pepper seeds causes yeast plasma membrane permeabilization and inhibits the acidification of the medium by yeast cells[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2006, 1 760(9): 1 323-1 332.
- [43] CRUZ L P, RIBEIRO S F, CARVALHO A D, et al. Isolation and partial characterization of a novel lipid transfer protein (LTP) and antifungal activity of peptides fromchilli pepper seeds[J]. Protein and Peptide Letters, 2010, 17(3): 311-318.
- [44] SUGIARTO H, YU P L. Avian antimicrobial peptides: the defense role of β -defensins[J]. Biochemical & Biophysical Research Communications, 2004, 323(3): 721-727.
- [45] TIAN Jun, WANG Yan-zhen, LU Zhao-qun, et al. Perillaldehyde, a promising antifungal agent used in food preservation, triggers apoptosis through a metacaspase-dependent pathway in aspergillus flavus[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2016, 64(39): 7 404-7 413.
- [46] 田爱梅, 曹家树. 植物脂质转移蛋白[J]. 中国细胞生物学学报, 2008, 30(4): 483-488.
- [47] 燕晓翠, 杨春蕾, 姚大为, 等. 抗菌肽的国内外研究进展[J]. 天津农业科学, 2017, 23(5): 35-41.
- [48] RIBEIRO S F, CARVALHO A D, CUNHA M D, et al. Isolation and characterization of novel peptides fromchilli pepper seeds: Antimicrobial activities against pathogenic yeasts[J]. Toxicon, 2007, 50(5): 600-611.
- [49] 唐勇. 抗IV型胶原酶单链抗体及其融合蛋白的研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2001: 6-7.
- [50] MOSMANN T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays[J]. Immunol. Methods, 1983, 65(1/2): 55-63.
- [51] ANDERSON J W, BAIRD P, DAVIS R H, et al. Health benefits of dietary fiber[J]. Nutrition Reviews, 2010, 67(4): 188-205.
- [52] FERREIRA A, PROENÇA C, SERRALHEIRO M L M, et al. The in vitro screening for acetylcholinesterase inhibition and antioxidant activity of medicinal plants from Portugal [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2006, 108(1): 31-37.
- [53] OKADA Y, OKADA M. In vitro screening on amyloid beta modulation of aqueous extracts from plant seeds[J]. Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences, 2016, 8(2): 141-145.
- (上接第 218 页)
- [46] CELLI G B, GHANEM A, BROOKS S L. Optimized encapsulation of anthocyanin-rich extract from haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) in calcium-alginate microparticles[J]. J Berry Res, 2016, 6(1): 1-11.
- [47] KANOKPANONT S, YAMDECH R, ARAMWIT P. Stability enhancement of mulberry-extracted anthocyanin using alginate/chitosan microencapsulation for food supplement application[J]. Artif Cells Nanomed Biotechnol, 2017, 46(4): 1-10.
- [48] DE MOURA S, BERLING C L, GERMER S P M, et al. Encapsulating anthocyanins from Hibiscus sabdariffa L. calyces by ionic gelation: Pigment stability during storage of microparticles[J]. Food Chem, 2018, 241: 317-327.
- [49] GUO Jing-xin, GIUSTI M M, KALETUNC G. Encapsulation of purple corn and blueberry extracts in alginate-pectin hydrogel particles: Impact of processing and storage parameters on encapsulation efficiency[J]. Food Res Int, 2018, 107: 414-422.
- [50] ROCHA-SELMÍ G A, BOZZA F T, THOMAZINI M, et al. Microencapsulation of aspartame by double emulsion followed by complex coacervation to provide protection and prolong sweetness[J]. Food Chem, 2013, 139(1/2/3/4): 72-78.
- [51] SHADDEL R, HESARI J, AZADMARD-DAMIRCHI S, et al. Use of gelatin and gum Arabic for encapsulation of black raspberry anthocyanins by complex coacervation[J]. Int J Biol Macromol, 2018, 107: 1 800-1 810.
- [52] SHADDEL R, HESARI J, AZADMARD-DAMIRCHI S, et al. Double emulsion followed by complex coacervation as a promising method for protection of black raspberry anthocyanins[J]. Food Hydrocoll, 2018, 77: 803-816.
- [53] TAN Chen, SELIG M J, ABBASPOURRAD A. Anthocyanin stabilization by chitosan-chondroitin sulfate polyelectrolyte complexation integrating catechin co-pigmentation[J]. Carbohydr Polym, 2018, 181: 124-131.