

王二雷, 黄佳莹, 段海章, 等. 花色苷稳态化技术研究进展及应用前景 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(18): 394-403. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100250

WANG Erlei, HUANG Jiaying, DUAN Haizhang, et al. Progress on the Stabilization Technology of Anthocyanins and the Application Prospects[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(18): 394-403. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100250

· 专题综述 ·

花色苷稳态化技术研究进展及应用前景

王二雷¹, 黄佳莹¹, 段海章¹, 徐彩娜^{2,*}

(1. 吉林大学食品科学与工程学院, 吉林省营养与功能食品重点实验室, 吉林长春 130062;

2. 吉林大学基础医学院生物化学系, 吉林长春 130021)

摘要: 花色苷, 即花青素糖苷形式, 是重要的呈色化合物, 具有多种生物活性, 如抗氧化、抗癌、预防心血管疾病等。但由于花色苷稳定性差, 在加工及贮藏过程中易降解和失活, 从而限制了花色苷的应用及其功效的发挥。为进一步提高花色苷的稳定性, 扩大花色苷的应用潜力, 本文主要介绍了近年来花色苷多种稳态化技术, 如酰基化、酯基化、吡喃化、辅色、微胶囊化、纳米脂质体、纳米乳液、水凝胶等技术, 概述了稳态化花色苷作为食品添加剂、着色剂、新鲜度指示剂、染料敏化剂等在多个领域中的应用现状和前景, 旨在为后期大规模开发花色苷产品提供参考依据。

关键词: 花色苷, 吡喃型花色苷, 稳定性, 微胶囊, 脂质体

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)18-0394-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100250



本文网刊:

Progress on the Stabilization Technology of Anthocyanins and the Application Prospects

WANG Erlei¹, HUANG Jiaying¹, DUAN Haizhang¹, XU Caina^{2,*}

(1. Jilin Provincial Key Laboratory of Nutrition and Functional Food, College of Food Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130062, China;

2. Department of Biochemistry, College of Basic Medical Sciences, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: Anthocyanins, also known as anthocyanin glycosides, can not only be used as natural pigments, but also have various biological activities, such as antioxidant, anticancer, and cardiovascular disease prevention. However, due to the poor stability of anthocyanins, they are prone to degradation and inactivation during product processing and storage, which limits the further application and efficacy of anthocyanins. In order to improve the stability of anthocyanins and expand the application potential of anthocyanins in different fields, this paper mainly introduces a variety of stabilized technologies of anthocyanins in recent years, such as acylation, esterification, pyranization, co-pigmentation, microencapsulation, nano-liposome, nano-emulsion and hydrogel technologies. In addition, the application status and prospects of steady-state anthocyanins as food additives, colorants, freshness indicators, dye sensitizers and so on in many fields are summarized, in order to provide reference for the large-scale development of anthocyanin products in the later stage.

Key words: anthocyanins; pyranoanthocyanins; stability; microcapsule; nano-liposome

花青素(即花色苷元)作为植物中常见的功能色素物质, 具有广泛的生物活性, 如抗癌^[1]、抗糖尿病^[2]、抗肥胖^[3]、预防心血管疾病^[4]等。花青素的基

本结构单元是 2-苯基苯并吡喃型阳离子, 它包含 2 个苯环(A 环和 B 环), 中间被 1 个含氧六元环(C 环)隔开(图 1A), 在此结构上连接着不同的羟基

收稿日期: 2023-11-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073278); 吉林省自然科学基金面上项目(20230101045JC)。

作者简介: 王二雷(1981-), 男, 博士, 高级实验师, 研究方向: 营养与功能食品, E-mail: wel@jlu.edu.cn。

* 通信作者: 徐彩娜(1982-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 生物化学, E-mail: xucaina@jlu.edu.cn。

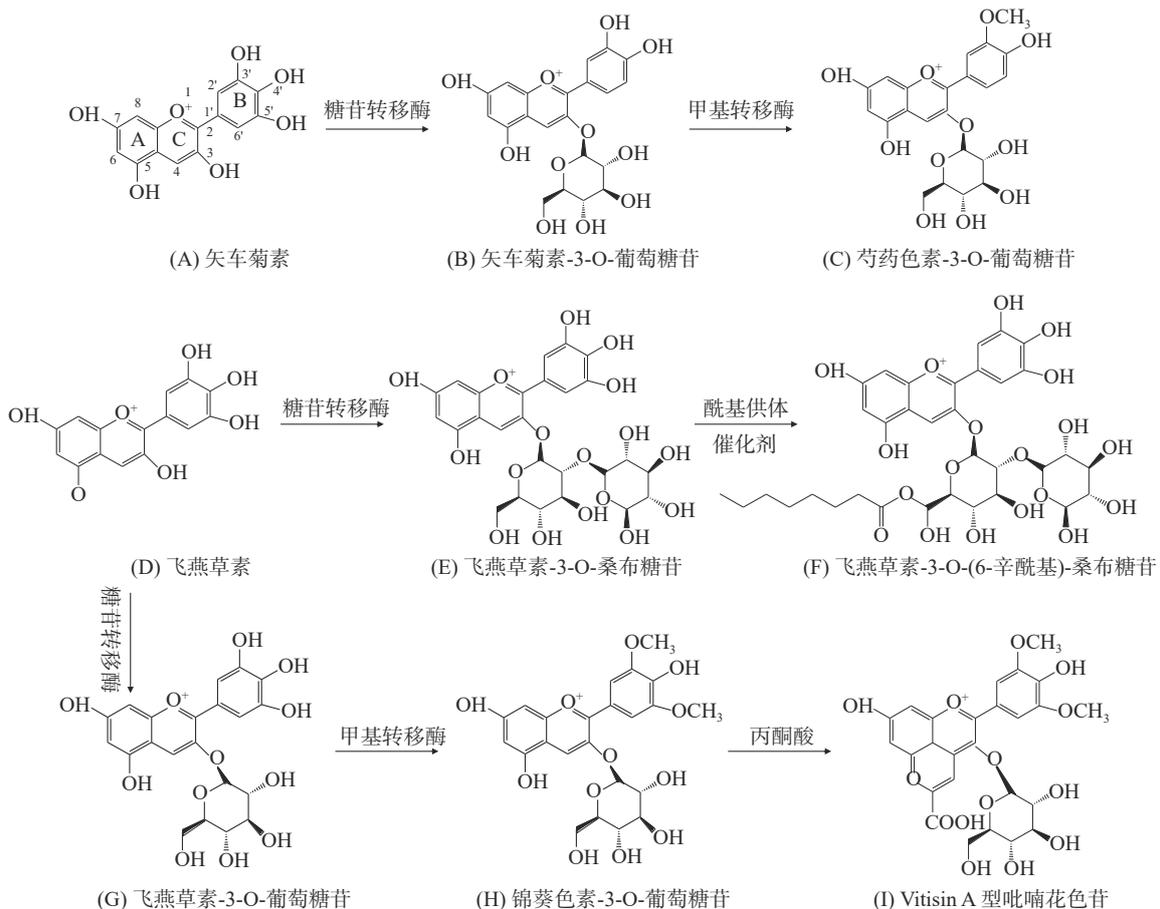


图 1 花色苷的结构式及结构修饰过程

Fig.1 Structure of anthocyanins and modification reaction process

和甲基形成不同的种类, 现已发现的花色苷元有 23 种, 自然界中常见的花色苷元种类有 6 种, 即矢车菊色素、飞燕草色素、锦葵色素、矮牵牛色素、芍药色素和天竺葵色素, 花色苷元与不同糖苷以糖苷键形式连接而成花色苷。到目前为止, 自然界中现已发现 700 余种花青素的衍生物, 多以糖苷或酰基化花色苷形式存在, 极少以游离花色苷元形式存在。花色苷在多个行业中都有着广泛应用潜力, 但由于花色苷易受光、高温、酶、金属离子和氧浓度的影响而发生降解和失活, 此外, 花色苷脂溶性差、不易透过磷脂双分子层生物膜, 从而限制了花色苷在食品、医药领域中的进一步应用。如何提高花色苷的稳定性, 已成为花色苷在食品、药品等行业应用中亟待解决的问题。

本文介绍了近几年国内外有关花色苷的酰基化、酯基化、吡喃化、辅色技术、微胶囊技术、纳米脂质体技术、纳米乳液技术、水凝胶技术等物理化学修饰技术, 并概述了稳态化花色苷在食品、化工等领域中的应用前景, 以为天然花色苷类化合物未来研究方向和综合应用提供参考依据。

1 花色苷的稳态化技术

在自然条件下, 花青素极不稳定, 常通过生物合成途径形成稳定的花色苷, 所形成的花色苷可进一步进行甲基化、糖基化和酰基化修饰, 从而形成不同种

类的花色苷。例如, 图 1 中矢车菊素(图 1A)和飞燕草素(图 1D)首先在糖苷转移酶作用下分别形成了矢车菊素-3-O-葡萄糖苷(图 1B)和飞燕草素-3-O-葡萄糖苷(图 1G), 再分别在甲基转移酶作用下经过甲基化形成芍药色素-3-O-葡萄糖苷(图 1C)和锦葵色素-3-O-葡萄糖苷(图 1H)。生成的花色苷可继续在 C-3、C-5、C-7 位置上发生糖苷化形成二糖苷和三糖苷, 如图 1E 为糖基化生成的飞燕草素-3-O-桑布双糖苷。花色苷也可被有机酸酰化生成酰基化花色苷, 如紫甘薯中含 10 种以上的酰基化花色苷。花色苷也可与其它小分子物质(如乙醛、丙酮等)经加成、聚合反应形成吡喃型花青素衍生物, 如西洋参、血橙来源的吡喃型花色苷。

尽管自然界中天然存在的酰基化、吡喃型花色苷比糖基化花色苷拥有更高的稳定性及生物利用度, 但由于天然植物中杂质多, 目标物含量低, 分离纯化过程较为繁琐, 通过人工修饰技术可以有目的、高效、大规模地制备稳定性好的花色苷材料, 这些技术已成为国内外学者的研究热点。为提高花色苷的稳定性, 已有众多研究者通过多种方法对花色苷的稳态化技术进行研究, 迄今为止, 花色苷稳态化技术主要有酰基化、酯基化、吡喃化、添加辅色剂、微胶囊包埋、纳米脂质体、纳米乳液、水凝胶等修饰技术。

1.1 酰基化

花色苷酰基化是指花色苷的糖基与芳香族或脂肪族取代基进行酰化反应,酰基化花色苷拥有更高的稳定性。酰基化作用是由花色苷上的糖基与有机酸酰基化后形成有机大分子,使花色苷母环与酰基氧原子的空间折叠成“三明治”结构,进而阻碍水的亲核攻击,起到保护发色团的作用,也就提高了其稳定性^[5]。目前,花色苷酰基化修饰主要有化学酰基化、酶促酰基化、植物细胞转化三种方法^[5],修饰方法不同,所得的酰基化产物在转化率、活性等方面也存在较大差异。

化学酰基化修饰主要通过有机合成技术来实现,反应过程中一般会用到催化剂,有助于提高酰化效率。例如,古明辉等^[6]采用化学酰基化法研究了酰基化黑枸杞花色苷的制备技术,所用酰化剂为苹果酸,催化剂为吡啶,在 50 °C 条件下反应 5 h,结果表明,与未酰化花色苷相比,经过酰基化处理的花色苷在光、热稳定性方面均有显著提高。通常化学酰基化修饰法中反应选择性较差,比如花色苷中的多个羟基都有可能参与酰化反应,虽然提高了脂溶性,但降低了本身抗氧化性,例如, Wang 等^[7]比较了脂肪酸侧链对酰基化蓝莓花色苷脂溶性及抗氧化活性的影响,采用 4-二甲氨基吡啶为催化剂,通过正戊酸、正癸酸、十四烷酸三种脂肪酸与蓝莓花色苷反应,所得酰化产物转化率分别为 6.43%、7.56% 和 8.38%,且脂肪酸侧链越长,酰化花色苷的脂溶性越强,在活性方面,这三种酰化花色苷在 β -胡萝卜素漂白能力及丙二醛还原能力方面均有显著提高,但在 DPPH 自由基清除能力方面低于未酰化花色苷。

酶促酰基化修饰技术可以选择性针对花色苷特定羟基进行酰基化反应,且具有反应条件温和、副产物少、转化效率高等优点,酶促酰基化与化学酰基化相比应用前景更加突出。酶促酰基化常用到的酶类为脂肪酶,例如 Liu 等^[8]采用脂肪酶 *novozyme* 435 催化法将对香豆酸和咖啡酸通过酯化反应接枝到蓝莓花色苷的葡糖苷和半乳糖苷的 6-OH 和阿拉伯糖的 5-OH 上,酰基化的蓝莓花色苷表现出更强的抗氧化活性及热稳定性。闫征等^[9]以固定化脂肪酶 *novozyme* 435 为催化剂,采用苯甲酸甲酯与矢车菊素-3-O-葡萄糖苷反应制得了矢车菊素-3-O-(6-苯甲酰基)-葡萄糖苷,转化率达 90.92%。洪森辉等^[10]以脂肪酶 *novozyme* 435 为催化剂,以阿魏酸和咖啡酸为酰基供体,对蓝莓花色苷进行了酰基化修饰,发现酰化改性显著提高了蓝莓花色苷的疏水性和抗氧化活性。

植物组织培养技术是通过向植物细胞液中加入特定培养液进行培养,从而制备出酰基化花色苷的一种方法,这种方法与种植法相比,不受气候影响,产品产量、质量更加稳定,且生产周期短,与化学酰基化或酶法酰基化相比,更安全无毒且成本低。Simon

等^[11]利用葡萄细胞培养液来制备酰基化矢车菊素-3-O-葡萄糖苷和芍药色素-3-O-葡萄糖苷,经过培养,得出中浓度培养液中酰化花色苷与未酰化花色苷比例为 6.2:1,高浓度培养液中二者比例为 4.9:1,酰基化花色苷的增加大大提高了花色苷的颜色稳定性。

除以上酰基化方法外,还有采用基因工程方法对植物基因进行改造,以调控酰基化花色苷的合成^[12]。以上诸多文献报道表明,酰基化修饰总体上提高了花色苷的稳定性,而酰基化方法、酰基化作用位点、酰基类型及数量都会对酰基化花色苷的稳定性产生不同程度的影响,只有根据酰基化花色苷的产物需求进行合理的结构修饰,才能发挥酰基化花色苷的作用。

1.2 酯基化

花色苷酯基化修饰可发生在花色苷的 B 环酚羟基和 C 环醇羟基上,酯基化修饰不会破坏原有花色苷的基本结构,只是在原花色苷分子上增加新基因,酯基化修饰过程的供体主要为酰氯或酸酐^[5]。

酯基化与酰基化的反应机理类似,但反应底物常用丁二酸酐或脂肪酸等疏水性化合物,而且酯基化率较酰基化率高。例如,蒋新龙等^[13]研究了丁二酸酐酯化修饰黑豆皮花色苷的工艺参数,所得酯化率为 46.7%,酯基化后花色苷的光热稳定性及抗氧化稳定性均有显著提升。Grajeda-Iglesias 等^[14]以辛酰氯与芙蓉花中花色苷反应,制得两种酯化形式的花色苷,分别为飞燕草素-3-O-(6-辛酰基)-桑布双糖苷(图 1F)及矢车菊素-3-O-(6-辛酰基)-桑布双糖苷。张媛媛等^[15]采用乙酰水杨酸和萝卜花色苷提取物反应制得了酯化花色苷,得出酯化花色苷保持了原有的抗氧化活性,且明显提高了对 pH、温度和光的稳定性。

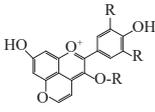
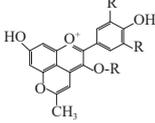
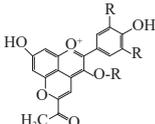
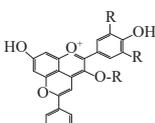
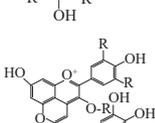
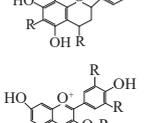
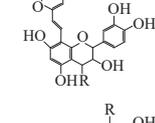
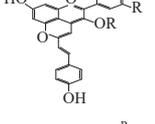
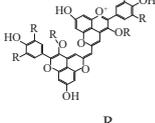
经过酯基化修饰后的花色苷亲水性变差,亲油性增强,易溶于丙酮、氯仿等有机溶剂,酯化产物在中性或碱性条件下也展现出较好的稳定性,而且功能活性也有较大改善。

1.3 吡喃化

吡喃型花色苷是一种新型的花色苷衍生物,其结构是在原有花色苷的 C4 和 C5 位上的羟基间经环化加成反应额外增加一个吡喃环 D,从而形成一类新的花色苷,因在 C10 位上取代基不同,形成了多种多样的吡喃型花色苷,如羧基型(Vitisins, 图 1F)、甲基型(Methyl)、Portisins 型、Oxovitisins 型等,化学结构及形成途径见表 1 所示。一般普通花色苷的稳定性非常差,对光、氧、pH、温度、SO₂ 较为敏感,而吡喃型花色苷因在 C4 与 C5 位之间形成了吡喃环,能够保护花色苷免受水的亲核攻击,从而呈现出更高的 pH、温度及 SO₂ 的耐受性^[16]。

邝敏杰等^[26]研究了甲基吡喃花色苷、Vitisins A、黄烷醇型和 Portisins 等几种结构的吡喃花色苷的稳定性,结果表明,甲基型吡喃花色苷在 pH1.0~

表 1 吡喃型花色苷的分类及合成途径
Table 1 Classification and synthesis pathways of pyranoanthocyanins

所属大类	所属小类	中文名称	合成途径	化学结构及颜色	颜色	文献
	Vitisins A型	羧基吡喃花色苷	花色苷+丙酮酸或花色苷+乙酰乙酸+丙酮酸	见图11所示	橙红色	[17]
Vitisins型	Vitisins B型	吡喃花色苷	花色苷+乙醛		橙色	[17]
	甲基型(Methyl)	甲基型(Methyl)	甲基吡喃花色苷	花色苷+丙酮		橙黄色
乙酰基型(Acetyl)	乙酰基型	乙酰基吡喃花色苷	花色苷+二乙酰		深蓝色	[19]
酚基型 (Hydroxyphenyl)	酚基型	酚基吡喃花色苷	花色苷+乙炔基苯酚(或邻苯二酚)		橙红色	[20]
	儿茶素型(原花青素型)	儿茶素吡喃花色苷				
黄烷醇型 (Flavanols)	原花青素型	原花青素吡喃花色苷	花色苷+烷醇(黄烷醇+乙醛)		橙红色	[21]
	Portisins A型	乙烯黄烷醇基吡喃花色苷	Vitisins A+黄烷醇+乙醛		深蓝色	[22]
Portisins型	Portisins B型	乙烯酚基吡喃花色苷	Vitisins A+乙炔基苯酚(或羟基肉桂酸类化合物)		紫红色	[23]
吡喃二聚体型	二聚体型	吡喃花色苷二聚体	Vitisins A+甲基吡喃花色苷		蓝绿色	[24]
Oxovitisins型	Oxovitisins型	内酯型吡喃花色苷	Vitisins A+水		橙黄色	[25]

7.0 的范围内总体色泽变化较小, SO_2 耐受能力也明显增强, 热稳定性也有较大幅度的提高, Vitisins A 型吡喃型花色苷在 pH 为酸性和中性 pH 范围内能够维持稳定的色泽, 黄烷醇型和 Portisins 在 200 mg/kg 的 SO_2 浓度内非常稳定。

Sun 等^[27] 利用锦葵色素-3-O-葡萄糖苷与丙酮、丙酮酸、香豆酸、咖啡酸、阿魏酸、芥子酸合成了六种吡喃花色苷并研究了其稳定性, 结果表明, 六种吡喃型花色苷与锦葵色素-3-O-葡萄糖苷原型相比, 均表现出较高的 pH 及 SO_2 耐受性以及稳定性, 其中 D 环上带有羧基的 Vitisin-A 型花色苷表现出最高

的 pH 及 SO_2 耐受性, 甲基型吡喃花色苷表现出最高的热稳定性, 这与何静仁团队研究结果基本一致。Voss 等^[28] 研究了三种 10-儿茶酚基型吡喃花色苷与对应普通花色苷在热稳定性上的差别, 当样品液在 pH 为 3.0, 90 °C 下加热 4.5 h 后, 三种吡喃型花色苷最大吸光度值下降 <10%, 色度下降 <5, 而普通花色苷最大吸光度值下降均超过 64%, 色度下降 >30。

因此, 将花色苷转化成吡喃型花色苷, 能够有效提高花色苷对 pH、温度、 SO_2 的耐受性, 而且能解决花色苷生物利用率低等问题, 从而提高其应用价值。一般吡喃型花色苷制备周期较长, 少则几个月, 多则

几年,如何采用现代技术缩短吡喃花色苷的生产周期是今后研究的重点。

1.4 添加辅色剂

添加不同类型的辅色剂与花色苷通过非共价作用形成共轭体系,以此来防止发色母核基团的水化转换,来实现花色苷稳态化并增强其颜色稳定性。花色苷与辅色剂主要通过范德华力、疏水或离子作用形成复合物,来加强色素稳定性,常见的辅色剂有:酚酸、氨基酸、多糖、类黄酮、蛋白质、金属离子等。

Zhu等^[29]研究了阿魏酸、芥子酸和丁香酸三种酚酸对杨梅花色苷的热稳定性,楼乐燕等^[30]研究了单宁酸和绿原酸两种酚酸对杨梅花色苷的热稳定性,结果表明酚酸能提高花色苷热稳定性,其中芥子酸和单宁酸的辅色效果最佳。赵磊等^[31]研究了表儿茶素及6种有机酸(咖啡酸、迷迭香酸、绿原酸、草酸、苹果酸和丁香酸)对黑米花色苷稳定性影响,除苹果酸外,其余6种化合物在0.1~4.0 mg/mL的范围内均有较好的辅色效果和增加花色苷热稳定性作用,其中迷迭香酸效果最佳。

已有研究表明乳清蛋白、酪蛋白、乳球蛋白等能通过范德华力或氢键作用与花色苷结合,从而提高花色苷的稳定性^[29,32],此外,酵母甘露糖蛋白能够提高花色苷的稳定性至原有样品的4~5倍^[33]。Chung等^[34]研究了3种氨基酸(L-苯丙氨酸、L-酪氨酸和L-色氨酸)和1种肽(聚赖氨酸)对紫胡萝卜花色苷颜色稳定性影响,结果表明当添加量在0.1%,pH3.0,温度为40℃时,这4种样品均能提高花色苷稳定性,且L-色氨酸的效果最佳,可使花色苷的半衰期从2d延长到6d。

一些二价或三价金属离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+})能够与花色苷形成复合物,一般单一使用金属离子为花色苷辅色剂效果较差,而辅助添加多糖或蛋白后的金属离子对花色苷稳定性更好,如Buchweitz等^[35]研究表明,果胶类多糖的添加能够使花色苷与 Al^{3+} 形成更稳定的蓝色螯合物,这种蓝色素在食品领域中有着更好应用前景。

对于复杂食品材料来说,酚酸、多糖、蛋白均有助于提高花色苷的稳定性,但具体影响仍有待于深入研究证实。

1.5 微胶囊包埋

微胶囊包埋技术是指将分散的固体颗粒、液滴或气体等功能活性物质用天然或人工合成材料包裹起来,形成微小的、具有半透性或密封囊膜的粒子称为微胶囊。微胶囊粒径范围在100~1000 nm之间,形态有多种,如球形、谷粒形、肾形及无定形等,可形成单核、多核、多核无定形微胶囊。通过微胶囊化可以使包埋物质与导致不稳定外界环境如光、温度、氧、pH等隔绝开来,只有达到特定条件才能将被包埋物质释放出来,从而增加包埋物质稳定性。

在制备花色苷微胶囊过程中主要采用喷雾干燥

法、复凝聚法、乳化-热凝胶法、冷冻干燥法、挤压法、离子交联法等^[36]。其中,复凝聚法是指采用两种或多种水溶性带相反电荷的高分子材料为复合壁材,在一定条件下发生电荷中和,并与包封物凝聚成微胶囊的方法,此方法工艺简单、温和、成本低、产率高,如孙雪等^[37]以西番莲果皮花色苷为芯材,以阿拉伯胶为壁材,采用复凝聚法制备了花色苷微胶囊,所得微胶囊包埋率为96.83%,粒径为12.15 μm ,含水量为2.69%,具有良好的储藏稳定性。毛莹等^[38]以海藻酸钠为壁材,采用内源乳化法及喷雾干燥法优化制备了葡萄皮花色苷微胶囊,制得微胶囊平均粒径为558.2 nm,与原有花色苷相比,具有更好光照、温度及胃肠消化稳定性。Yao等^[39]采用一种由18个氨基酸构成的两性肽与花青素通过共组装原理制备出粒径小于100 nm的纳米微胶囊,在这个过程中,两性肽二级结构由 α -螺旋转变成 β -折叠结构,微胶囊包埋率达77.06%,且制备出的花青素微胶囊具有良好pH、金属离子以及高温的耐受性,同时也维持了原有自由基清除能力。

1.6 纳米脂质体

脂质体是磷脂分散在水中形成的一个类球状、包封一部分水相的封闭囊泡,具有类似于生物膜的双分子层结构^[40],其粒径范围较广,从10~50 μm 不等,其中纳米脂质体一般是指粒径在10~500 nm的脂质体,主要为小单层或者大单层类的脂质体。

花色苷纳米脂质体常用的膜材料主要由磷脂和胆固醇构成,其中磷脂类主要有:大豆磷脂、卵磷脂、甘油磷脂及其合成磷脂类,另有一些高分子聚合物,如壳聚糖、海藻酸钠、果胶、离子多糖等,都可用于进行花色苷纳米脂质体的修饰,从而改善花色苷纳米脂质体的结构特性,提高花色苷的包封性能和在光、热、金属离子等条件下的稳定性,还可以控制脂质体中花色苷的释放。

常用于纳米脂质体的制备方法主要有薄膜分散法、注入法、高压均质法、超临界二氧化碳法等(表2),以及最新报道的一些组合技术,如薄膜分散-动态高压微射流法、动态高压微射流-乙醇注入法等^[41]。通过比较花色苷纳米脂质体的制备技术,可知现有技术中大多涉及有毒有机溶剂的引入,且纳米脂质体本身理化性质不理想,如电位、流动性等稳定性较差,在长期贮存过程中易发生聚集、内容物泄漏、磷脂氧化等,这些问题的存在限制了纳米脂质体的进一步应用。将高分子多聚物与花色苷脂质体结合,可以得到一种新型膜修饰脂质体-包覆脂质体(Coated liposomes)^[42]。包覆脂质体与传统纳米脂质体相比,包覆材料的引入不仅可以增加脂质体双分子层膜稳定性,从而提高其体内、外稳定性,还可以控制脂质体中内容物的释放,并且延长脂质体在体内外的循环时间。因壳聚糖属于多糖阳离子以及具有良好的生物相容性,使壳聚糖通过静电及氢键作用均匀吸附在

表 2 常用于花色苷脂质体的制备技术及工艺要点

Table 2 Techniques and processing points for preparation of anthocyanin liposomes

制备技术	制备过程	实例				
		花色苷类型	工艺要点	粒径	包封率	文献
薄膜分散法	将磷脂等膜材溶解后除去有机溶剂,在旋转瓶内形成一层薄膜,注入水相,在合适温度下使膜吸水膨胀,所得悬浊液即为纳米脂质体。	矢车菊素-3-O-葡萄糖苷(纯度95%)	卵磷脂、胆固醇、花色苷溶于无水乙醇,加水20 mL后搅拌15 min,减压浓缩后,再加20 mL水,水化后,静置过夜,制得花色苷纳米脂质体。	258.9 nm	77.5%	[44]
乙醇注入法	将磷脂、胆固醇及脂溶性芯材共溶于有机溶剂,用注射器注入到水相,减压挥干溶剂,制得纳米脂质体。	花色苷提取物(纯度25%)	卵磷脂、胆固醇比例5.98:1、花色苷粉末及吐温-80溶于无水乙醇,用注射器快速注入到乙酸钠缓冲液中,充分搅拌后减压挥干溶剂,再超声处理制得脂质体。	53.01 nm	85.60%	[41]
逆向蒸发法	将磷脂等膜材料溶于有机溶剂中,芯材溶于水相中,将两相混合,经超声及减压挥干溶剂,达到胶状后,加入水相,所得悬浊液为单层纳米脂质体。	黑米花色苷	卵磷脂、胆固醇在氯仿中溶解,减压挥干氯仿,用乙醚溶解,花色苷用pH为2的盐酸溶解,两相混合后超声,挥干溶剂,制得脂质体。	234 nm	54.97%	[45]
超临界二氧化碳法	将磷脂、芯材及有机溶剂溶解到超临界液体中,然后溶液在极短时间内通过特制喷嘴注射到水中形成脂质体。	欧洲蓝莓	卵磷脂、花色苷、胆固醇混合后,制成粗悬浊液,然后装入萃取釜中,充入CO ₂ ,反应压力300 bar,温度50℃,在超临界状态下通过特制喷嘴制得脂质体。	160 nm	52.2%	[46]
高压均质法	通过高压泵使混合好的原料以极高速度导入高压均质机(微射流均质机)的微管通道,瞬间失压的物料以极高流速喷出,产生强剪切和冲击力,达到细化和均质原料的作用。	木槿花色苷	卵磷脂、花色苷混合,在24000 r/min下高速分散均质后,再经过高压微射流均质机,压力为22500 psi,制得单层脂质体,经壳聚糖修饰制得带正电脂质体,再经果胶修饰制得带负电的双层脂质体。	单层脂质体: 32~46 nm; 壳聚糖修饰脂质体: 65 nm; 果胶修饰脂质体: 200 nm	63%~72%	[47]

带负电的脂质体双层膜表面,从而形成壳聚糖包覆脂质体。此外,将壳聚糖进行化学修饰,引入新的官能团也成为近年来学者的研究热点,这种化学修饰可在不影响其固有性质情况下,改善其溶解性、生物相容性等。例如王建新等^[43]采用三种阴离子多糖(羧甲基壳聚糖、海藻酸钠、果胶)修饰紫甘薯花色苷脂质体,结果表明经过修饰的脂质体粒径变大,Zeta 电位由中性变负,体外模拟胃肠环境中稳定性及缓释效果均明显增加。

今后,脂质体或包覆脂质体的研究将集中在脂质体化学修饰、氧化稳定性评价、感官评定、安全性评价以及与其他食品成分互相作用等方面。

1.7 纳米乳液

乳液根据粒径及自身形式可分为宏观乳状液、微乳液、纳米乳液三类。纳米乳液是由水、油、表面活性剂和助表面活性剂等自发形成粒径范围在1~100 nm的动力学稳定和热力学不稳定的胶体分散体系。纳米乳液可作为运载花色苷类的载体,使得乳液粒径小、稳定性好、生物相容性好且具有缓释作用,生物利用率也得到提高。纳米乳液类型主要有水包油(o/w)、油包水(w/o)、油包水包油(o/w/o)和油包水(w/o/w)四大类,常用的油相材料主要有:甘油三酯、油酸、卵磷脂等;水相材料:大豆分离蛋白、乳清蛋白、酪蛋白等;表面活性剂构成:吐温、司盘等;助表面活性剂一般为甘油、乙醇等。花色苷纳米乳液一般采用油包水型进行包封。

近年来,食品领域中常用的纳米乳液制备技术主要有:高压均质法、超声法、高速剪切搅拌法、微流化法、自发乳法等技术,但有关花色苷纳米乳液制备技术的文献报道还不多见,相关研究尚处于起步阶

段,目前已应用于花色苷纳米乳液的制备技术主要有:高压均质法、高速剪切搅拌法。其中,高压均质法操作简单,制备出的纳米乳液粒径小、稳定性好,如 Rabelo 等^[48]采用高压均质法制备了食品级巴西莓花青素提取物的油包水(W/O)型纳米乳液,粒径范围在146.8~814.8 nm之间,储存30 d后没有出现相分离的现象,且纳米乳液样品仍然表现出较强的抗氧化活性,并测定出花青素提取物纳米乳液半衰期达385 d。高速剪切搅拌法操作简单、时间短、但处理量小,不适用于工业化生产,如 Ju 等^[49]采用高速剪切搅拌法制备出花青素-大豆分离蛋白的复合纳米乳液,粒径范围为200~500 nm,制得的纳米乳液展现出突出的乳液稳定性和良好的抗氧化能力,同时,由于纳米乳液消化率的下降,使其在低热量食品开发方面有着潜在应用价值。

采用纳米乳液技术将花色苷包埋,能够提高花色苷的稳定性、脂溶性,并起到缓释作用,从而提高生物利用度,最终促进口服类花色苷饮品的开发。

1.8 水凝胶

水凝胶是一种能够在水中溶胀并保持大量水分而又不会被溶解的交联聚合物,能够将大量水锁在水凝胶整体骨架之中,使其具有很强的保水能力。

根据合成材料不同,构成水凝胶聚合物的原料来源主要有两类^[50],一种为天然高分子聚合物,如多糖类,蛋白类以及其他生物高聚物;第二种为人工合成高分子聚合物。食品类水凝胶主要是指基于蛋白、多糖和脂类等食品级原料制备出的软物质材料。常用于花色苷水凝胶的制备材料应首先满足对人体无毒无害的要求,并能实现花色苷的缓释放,如卡拉胶、黄原胶、明胶、结冷胶、壳聚糖、琼脂糖、海

藻多糖等食品领域常用的添加剂材料,为提高水凝胶机械强度,也会适量添加一些人工合成聚合物,如聚乙烯醇。

花色苷水凝胶的制备方法较为简单,大概流程一般是将花色苷样品与溶解后的胶体材料进行混合,搅拌均匀后,冷却一段时间即可制得花色苷水凝胶,只是根据构成水凝胶的原料性质不同,花色苷水凝胶的制备方法也存在一定差异,常用于制备花色苷水凝胶技术主要有:化学交联法、冻融法等。例如,李煦等^[51]采用化学交联法制备出花色苷/壳聚糖-水杨醛水凝胶,以水杨醛为交联剂,结果表明,制备出的水凝胶提高了花色苷的热稳定性,并展现出良好的 pH 响应性,翟晓东等^[52]采用冻融法制备出聚乙烯醇/紫薯花色苷水凝胶。化学交联法比冻融法对花色苷的负载效果更好,但其安全性无法得到有效保证,相比之下,冻融化法安全性更高,在食品工业中应用潜力更大。

2 稳态化花色苷应用前景

2.1 稳态化花色苷在食品领域中的应用前景

食品添加剂:在含花色苷的果汁饮品加工过程中,常加入一些辅色剂,能够提升饮品中花色苷的化学稳定性,例如在草莓汁的加工过程中添加富含山奈素和槲皮苷的玫瑰提取物能提高果汁的热稳定性,且不影响果汁的口感和风味,在杨梅汁加工过程中添加苹果酸、丁二酸、单宁酸、绿原酸等有机酸类能提高果汁的光热稳定性。花色苷脂质体可用作加工食品的添加剂,如 Gültekin-Zgüven 等^[53]采用壳聚糖包覆纳米脂质体系统封装了黑桑葚提取物,并将封装后的纳米脂质体用于巧克力的加工配料,与游离花色苷提取物相比,壳聚糖包覆的纳米脂质体中花色苷损失更少。

保健食品:目前市面上已有多种花色苷微胶囊产品,主要用于护眼、养颜美容、抗衰老等营养保健食品领域,如蓝莓花青素微胶囊、蓝莓花青素叶黄素复合微胶囊、桑葚花青素微胶囊等产品。乳液输送体系可作为花色苷的递送载体,可以有效解决花色苷对光热不稳定、脂溶性差、生物利用度低等问题,例如,花色苷纳米乳液可以应用于乳制品及适合吞咽困难人群食品的配方设计中,但在实际应用中尚面临着诸多问题,如有害表面活性剂的残留、工业化生产工艺不健全等问题,均需要深入研究加以解决。水凝胶能用于花色苷在体内的缓释,花色苷水凝胶天然高分子聚合物-花色苷水凝胶在个性化、营养化和低脂食品的研发中也具有较大的应用前景,如 3D 打印食品、功能食品和脂肪替代产品的开发等方面。

食品着色剂:吡喃花色苷也可作为一类新型的天然植物色素应用于食品领域,如 Oliveira 等^[54]采用 Vitisin A 及 4-(二甲氨基)肉桂酸合成了一种新型蓝色吡喃花色苷,它的结构类似于 Portisin B 型,在食品着色方面有着极大的应用前景。

新鲜度指示剂:酰基化花色苷与聚乙烯醇、环糊精等材料制成智能指标膜,可适用于牛肉新鲜度监测的指标剂^[55]。辅色剂的加入不仅能够提高果汁产品的品质,在肉制品新鲜度监测方面也有着巨大应用潜力,例如,焦文娟等以明胶/聚乙烯醇复配作为成膜基质,以没食子酸为辅色剂,制备出用于监测基围虾鲜度的蓝莓花色苷指示膜,没食子酸的加入使花色苷在不同 pH 下呈现的色调更丰富,且能够使指标膜的横截面更加光滑^[56]。水产品储藏过程中易受到微生物的分解而产生生物胺,从而影响水产品的品质和口感,已有研究采用静电纺丝技术和酚酸辅色花色苷的方法开发出储存稳定性强与检测灵敏度高的水产品新鲜度实时检测智能包装标签,能够根据标签颜色变化实时检测水产品新鲜度^[57]。花色苷微胶囊也可应用于肉品新鲜度指标剂材料,例如苟俏敏等^[58]在首先制得复合花青素微胶囊的基础上,再以卡拉胶和羧甲基纤维素钠为膜基材,制备出了可检测牛肉新鲜度的指标膜。水凝胶不仅能用于花色苷的在体内的缓释,还可用于肉类新鲜度监测,可将花色苷水凝胶涂于肉类的表面,随着肉中挥发性盐基氮含量上升,水凝胶颜色由红变绿,根据颜色判断肉品新鲜度,从而达到实时监测肉类腐败程度的目的。

2.2 稳态化花色苷在其他领域中的应用前景

化工产品着色剂:花色苷可用作化工产品的着色剂,但天然存在的花色苷着色能力低,酰基化或酯基化花色苷具有更大的优势,如已有研究表明,酰基化花色苷更适用于纺织衣物的染色剂,对纺织衣物着色牢度比花色苷更强,且具有更好的紫外防护能力^[59]。

染料敏化剂:吡喃型花色苷可以作为一种高效的染料敏化剂,用于光伏染料领域,这是由于在其结构上吡喃环 C 和 D 之间存在的共轭键强化了电子离域效应,使得 C2 位免受亲核攻击,从而使吡喃花色苷在可见光区均有吸收,例如,时小龙等^[60]通过理论模拟计算和实验表征方法探索了吡喃花青素类染料敏化电池的制备及光伏性能,提高了吡喃型花青素的类染料敏化电池的开路电压,最终获得 1.79% 的光电转化效率。

烟草添加剂:除在食品领域应用外,花色苷微胶囊也可应用于烟草加工领域,王学瑛等^[61]采用复凝聚法-真空冷冻干燥技术建立了高效包埋花青素微胶囊的体系,并将其添加至卷烟中,能明显降低卷烟的干燥感和刺激性,增加卷烟的舒适感和甜润度,在卷烟产业中有较好的应用前景。

3 结语与展望

花色苷的稳态化技术能有效改善花色苷稳定性、脂溶性以及生物利用度,是花色苷在食品、化妆品、药品及化工领域应用的基础保障。尽管目前国内针对花色苷稳态化技术研究已经取得很大进展,如微胶囊包埋技术、辅色技术等,但大部分研究技术尚不成熟,如花色苷在酰基化、吡喃化修饰过程中的

有机溶剂残留、目标物产率低等问题,微胶囊包埋过程中包埋率低、工艺步骤复杂等问题,均有待于技术改进和引入更多前沿技术。此外,已有花色苷的稳态化技术评价多基于体外模拟胃肠环境,但体外与体内环境差异较大,今后有必要对花色苷稳态化产物或产品进行动物实验或临床试验,明确体内消化吸收机制和生物利用度,以便为大规模开发稳态化花色苷产品提供理论支持。未来花色苷的稳态化技术将更致力于实现“产率高、包埋率高、成本更低、绿色安全环保”等目标,花色苷稳态化产品的应用也将从食品领域扩展到医学、化工等更多领域。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 张娜,赵鑫,张妍,等. 花青素类抗结肠癌研究进展[J]. 国际药学研究杂志, 2017, 44(7): 676-679. [ZHANG N, ZHAO X, ZHANG Y, et al. Anti-colon cancer property of anthocyanins: research advances[J]. *Journal of International Pharmaceutical Research*, 2017, 44(7): 676-679.]
- [2] DING W, LIU H M, QIN Z Q, et al. Dietary antioxidant anthocyanins mitigate type II diabetes through improving the disorder of glycometabolism and insulin resistance[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(45): 13350-13363.
- [3] WU T, TANG Q, YU Z P, et al. Inhibitory effects of sweet cherry anthocyanins on the obesity development in C57BL/6 mice[J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2014, 65(1): 351-359.
- [4] KIMBLE R, KEANE K M, LODGE J K, et al. Dietary intake of anthocyanins and risk of cardiovascular disease: A systematic review and meta-analysis of prospective cohort studies[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019, 59(18): 3032-3043.
- [5] 由璐,隋茜茜,赵艳雪,等. 花色苷分子结构修饰及其生理活性研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(11): 351-359. [YOU L, SUI Q Q, ZHAO Y X, et al. Recent progress in structural modification and physiological activity of anthocyanins[J]. *Food Science*, 2019, 40(11): 351-359.]
- [6] 古明辉,陈虎,李希羽,等. 苹果酸酰化对黑果枸杞花青素稳定性改善的研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(23): 58-63,68. [GU M H, CHEN H, LI X Y, et al. Study of improvement on stability of anthocyanin modified by malic acid acylation from *Lycium ruthenicum*[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(23): 58-63,68.]
- [7] WANG P K, LIU J N, ZHUANG Y H, et al. Acylating blueberry anthocyanins with fatty acids: Improvement of their lipid solubility and antioxidant activities[J]. *Food Chemistry*, 2022, X15: 100420.
- [8] LIU J, YUAN H H, YONG H X, et al. Improving the color stability and antioxidation activity of blueberry anthocyanins by enzymatic acylation with p-coumaric acid and caffeic acid[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2020, 130: 109673.
- [9] 闫征,李春阳,黄午阳,等. 苯甲酰矢车菊素-3-葡萄糖苷的酶法合成及结构表征[J]. *浙江农业学报*, 2017, 29(6): 1001-1008.
- [10] 洪森辉,杨秀雯,黄晓雪,等. 蓝莓花色苷的酶法酰化修饰及其疏水性改善研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 78-83. [HONG S H, YANG X W, HUANG X X, et al. Improving the hydrophobicity of blueberry anthocyanins through enzymatic acylation modification[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(19): 78-83.]
- [11] SIMON C, ZHANG W, FRANCO C, et al. Anthocyanic vacuolar inclusions (AVIs) selectively bind acylated anthocyanins in *Vitis vinifera* L. (grapevine) suspension culture[J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25(11): 835-839.
- [12] 周萍,郑洁. 花色苷改性及应用研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(3): 346-354. [ZHOU P, ZHENG J. Modification of anthocyanins for extended application: A review[J]. *Food Science*, 2021, 42(3): 346-354.]
- [13] 蒋新龙,蒋益花. 黑豆皮花色苷酯化修饰及其降解与抗氧化特性[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(9): 34-41. [JIANG X L, JIANG Y H. The black soybean peel anthocyanin process of esterification modified and its degradation and antioxidant characteristics[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(9): 34-41.]
- [14] GRAJEDA-IGLESIAS C, SALAS E, BAROUH N, et al. Lipophilization and MS characterization of the main anthocyanins purified from hibiscus flowers[J]. *Food Chemistry*, 2017, 230 (SEP.1): 189-194.
- [15] 张媛媛,韦庆益,袁尔东,等. 萝卜红色素的酯化修饰及性质研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(10): 313-316. [ZHANG Y Y, WEI Q Y, YUAN E D, et al. Research of esterified modification and characterization of red radish pigment[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(10): 313-316.]
- [16] 何静仁,邝敏杰,齐敏玉,等. 吡喃花色苷类衍生物家族的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(7): 228-234. [HE J R, KUANG M J, QI M Y, et al. Recent progress in research on pyranoanthocyanins derivatives[J]. *Food Science*, 2015, 36(7): 228-234.]
- [17] MORATA A, CALDERON F, GONZALEZ M C, et al. Formation of the highly stable pyranoanthocyanins (vitisins A and B) in red wines by the addition of pyruvic acid and acetaldehyde[J]. *Food Chemistry*, 2007, 100(3): 1144-1152.
- [18] 邝敏杰,吴闾,齐敏玉等. 甲基吡喃花色苷的制备优化及 HPLC-MS/MS 分析[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(20): 257-262. [KUANG M J, WU N, QI M Y, et al. Optimized method for preparation of methyl pyranoanthocyanins and analyzed by HPLC-MS/MS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(20): 257-262.]
- [19] GÓMEZ-ALONSO S, BLANCO-VEGA D, GÓMEZ M V, et al. Synthesis, isolation, structure elucidation, and color properties of 10-acetyl-pyranoanthocyanins[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(49): 12210-12223.
- [20] AKDEMIR H, SILVA A, ZHA J, et al. Production of pyranoanthocyanins using *Escherichia coli* co-cultures[J]. *Metabolic Engineering*, 2019, 55: 290-298.
- [21] CRUZ L, TEIXEIRA N R, SILVA A M S, et al. Role of vinylcatechin in the formation of pyranomalvidin-3-glucoside-+-catechin[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2008, 56(22): 10980-10987.
- [22] MATEUS N, SILVA A M S, RIVAS-GONZALO J C, et al. A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(7): 1919-1923.
- [23] OLIVEIRA J, DE FREITAS V, SILVA A M S, et al. Reaction between hydroxycinnamic acids and anthocyanin-pyruvic acid

- adducts yielding new portisins[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2007, 55(15): 6349–6356.
- [24] OLIVEIRA J, MATEUS N, RODRIGUEZ-BORGES J E, et al. Synthesis of a new pyranoanthocyanin dimer linked through a methyl-methine bridge[J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52(23): 2957–2960.
- [25] 吴闹, 王静祎, 江甜等. 吡喃酮型花色苷衍生物的制备、光谱特性及抗氧化活性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(7): 2120–2127. [WU N, WANG J W, JIANG T, et al. Preparation, Spectral Properties and Antioxidant Activities of Pyranone-Anthocyanin Derivative (Oxovitisin)[J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2017, 37(7): 2120–2127.]
- [26] 邝敏杰. 甲基吡喃花色苷的制备及功能性质研究[D]. 武汉: 武汉轻工业大学, 2014. [KUANG M J. Study on preparation and functional properties of methyl pyranoanthocyanin[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2014.]
- [27] SUN J, LI X, LUO H, et al. Comparative study on the stability and antioxidant activity of six pyranoanthocyanins based on malvidin-3-glucoside[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(9): 2783–2794.
- [28] VOSS D M, MIYAGUSUKU-CRUZADO G, GIUSTI M M. Thermal stability comparison between 10-catechyl-pyranoanthocyanins and anthocyanins derived from pelargonidin, cyanidin, and malvidin[J]. *Food Chemistry*, 2023, 403: 134305.
- [29] ZHU Y, CHEN H, LOU L, et al. Copigmentation effect of three phenolic acids on color and thermal stability of Chinese bayberry anthocyanins[J]. *Food Science & Nutrition*, 2020, 8(7): 3234–3242.
- [30] 楼乐燕, 岳阳, 尹培, 等. 单宁酸和绿原酸对杨梅花色苷的辅色作用[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(4): 74–80. [LOU L Y, YUE Y, YIN P, et al. Study on the copigmentation effects of tannic acid and chlorogenic acid on the anthocyanins of bayberry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(4): 74–80.]
- [31] 赵磊, 潘飞, 周娜, 等. 提高黑米花色苷颜色稳定性辅色剂的筛选及其作用机制[J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 16–23. [ZHAO L, PAN F, ZHOU N, et al. Screening of co-pigments to improve color stability of black rice anthocyanins and underlying mechanism[J]. *Food Science*, 2021, 42(14): 16–23.]
- [32] QIN M Z, ZENG F, MAO M, 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 Chemistry*, 2016, 209: 234–240.
- [33] WU J, GUAN Y, ZHONG Q. Yeast mannoproteins improve thermal stability of anthocyanins at pH7.0[J]. *Food Chemistry*, 2015, 172: 121–128.
- [34] 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 Chemistry*, 2017, 218: 277–284.
- [35] 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 Chemistry*, 2012, 135: 3010–3019.
- [36] 徐青, 王代波, 刘国华, 等. 花青素稳定性影响因素及改善方法研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(7): 218–224. [XU Q, WANG D B, LIU G H, et al. Influencing factors and improving methods of anthocyanin stability[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(7): 218–224.]
- [37] 孙雪, 张蕊, 范方宇, 等. 复凝聚法制备西番莲果皮花色苷微胶囊及其性质分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(17): 187–193. [SUN X, ZHANG R, FAN F Y, et al. Preparation and properties of anthocyanin microcapsules from *Passiflora edulis* rind by complex coacervation[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(17): 187–193.]
- [38] 毛莹, 帅晓艳, 王惠玲, 等. 基于内源乳化法和喷雾干燥优化制备花色苷微胶囊及其稳定性分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(2): 267–275. [MAO Y, SHUAI X Y, WANG H L, et al. Preparation and stability evaluation of anthocyanin microcapsules by emulsification/internal gelation with optimized spray drying[J]. *Food Science*, 2020, 41(2): 267–275.]
- [39] YAO L, XU J, ZHANG L, et al. Nanoencapsulation of anthocyanin by an amphiphilic peptide for stability enhancement[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021(1): 106741.
- [40] 王倩, 丁保森. 纳米脂质体制备方法及在食品工业中应用研究进展[J]. *食品与机械*, 2020, 36(11): 206–210. [WANG Q, DING B M. Research progress of preparation methods and application of nano-liposomes in food industry[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(11): 206–210.]
- [41] CHI J, GE J, YUE X, et al. Preparation of nanoliposomal carriers to improve the stability of anthocyanins[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 109: 101–107.
- [42] LIU S, LIAN J, XU Z, et al. Chitosan-coated nanoliposomes for efficient delivery of betanin with enhanced stability and bioavailability[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 132: 107871.
- [43] 王建新, 吕晓玲, 李静等. 花青素脂质体的修饰及体外稳定性[J]. *食品科技*, 2018, 43(1): 277–281. [WANG J X, LV X L, LI J, et al. Preparation and in vitro digestive stability of modified anthocyanin liposomes[J]. *Food Science and Technology*, 2018, 43(1): 277–281.]
- [44] LIANG T, GUAN R, QUAN Z, et al. Cyanidin-3-o-glucoside liposome: Preparation via a green method and antioxidant activity in GES-1 cells[J]. *Food Research International*, 2019, 125: 108648.
- [45] 牛文慧, 冯所兰, 周浙赞, 等. pH梯度结合逆相蒸发法制备黑米麸皮花青素脂质体的研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(16): 238–242, 247. [NIU W H, FENG S L, ZHOU X Y, et al. Preparation of black rice bran anthocyanin liposomes by reverse-phase evaporation combining with pH gradient[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(16): 238–242, 247.]
- [46] ZHAO L, TEMELLI F. Preparation of anthocyanin-loaded liposomes using an improved supercritical carbon dioxide method[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2017, 39: 119–128.
- [47] GIBIS M, ZEEB B, WEISS J. Formation, characterization, and stability of encapsulated hibiscus extract in multilayered liposomes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 38: 28–39.
- [48] RABELO C, TAARJI N, KHALID N, et al. Formulation and characterization of water-in-oil nanoemulsions loaded with acai berry anthocyanins: Insights of degradation kinetics and stability evaluation of anthocyanins and nanoemulsions[J]. *Food Research International*, 2018, 106(4): 542–548.
- [49] JU M, ZHU G, HUANG G, et al. A novel pickering emulsion produced using soy protein-anthocyanin complex nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 99: 105329.
- [50] 饶哲楠, 陈媛媛, 王启明, 等. 食品水凝胶-多酚递送体系构建及其提高多酚生物利用度研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(7): 304–311. [RAO Z N, CHEN Y Y, WANG Q M, et al. Construction of food hydrogel-polyphenol delivery system and

- their enhancement of polyphenol bioavailability: A review[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(7): 304–311.]
- [51] 李煦,董翠芳,刘长霞,等. 负载花色苷的壳聚糖-水杨醛水凝胶的制备及性能[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(9): 111–118. [LI X, DONG C F, LIU C X, et al. Preparation and properties of chitosan salicylaldehyde hydrogel loaded with anthocyanins[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(9): 111–118.]
- [52] 翟晓东,邹小波,石吉勇. 冻融法制备的聚乙烯醇/花青素复合水凝胶用于可视化监测肉类腐败[C]//中国食品科学技术学会第十四届年会暨第九届中美食品业高层论坛论文摘要集. 无锡: 中国食品科学技术学会, 2017: 772–773. [ZHAI X D, ZOU X B, SHI J Y. Visual monitoring of meat spoilage based on composite (vinyl alcohol)/anthocyanins hydrogel by freezing-thawing technique[C]//Abstracts of food summit in China & 14th annual meeting of CIFST. Wuxi: Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017: 772–773.]
- [53] GÜLTEKIN-ZGÜVEN M, KARADA A, DUMAN E, et al. Fortification of dark chocolate with spray dried black mulberry (*Morus nigra*) waste extract encapsulated in chitosan-coated liposomes and bioaccessibility studies[J]. *Food Chemistry*, 2016, 201: 205–212.
- [54] OLIVEIRA H, WU N, ZHANG Q, et al. Bioavailability studies and anticancer properties of malvidin based anthocyanin, pyranoanthocyanins and non-oxonium derivatives[J]. *Food & Function*, 2016, 7(5): 2462–2468.
- [55] 张俊俊,邹小波,宋文君,等. 基于酰基化花青素的高稳定性新鲜度可视化指示膜及其应用[J]. *食品科学*, 2023, 44(3): 194–200. [ZHANG J J, ZOU X B, SONG W J, et al. Development and application of visual freshness indicator film with high stability based on acylated anthocyanins[J]. *Food Science*, 2023, 44(3): 194–200.]
- [56] 焦文娟,黄华丹,叶锐雯,等. 基于没食子酸-花色苷指示膜的制备及其在基围虾鲜度指示中的应用[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(11): 127–134. [JIAO W J, HUANG H D, YE K W, et al. Preparation of a gallic acid-anthocyanin indicator film and its application for assessing freshness of *Metapenaeus ensis*[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2023, 39(11): 127–134.]
- [57] 贺红梅. 酚酸辅色花青素纤维膜用于水产品新鲜度可视化监测[D]. 长春: 吉林大学, 2023. [HE H M. Visual monitoring of freshness of aquatic products by using phenolic acid anthocyanin copigmentation fiber membrane[D]. Changchun: Jilin University, 2023.]
- [58] 苟俏敏,郭宗林,董春娟,等. 卡拉胶复合花青素微胶囊指示膜的制备、表征及其对冷鲜牛肉新鲜度的监测[J]. *食品科学*, 2023, 44(9): 154–162. [GOU Q M, GUO Z L, DONG C J, et al. Preparation and characterization of indicator films based on carrageenan-based microcapsules containing anthocyanins for monitoring the quality of beef during storage[J]. *Food Science*, 2023, 44(9): 154–162.]
- [59] 卢声,侯江波,宋明珠,等. 花青素苷的酰基化结构修饰及织物染色[J]. *印染*, 2023, 49(11): 16–19. [LU S, HOU J B, SONG M S, et al. Acylation structure modification of anthocyanin glycoside and its fabric dyeing[J]. *Dyeing and Finishing*, 2023, 49(11): 16–19.]
- [60] 时小龙. 吡喃花青素类染料敏化太阳能电池的制备及光伏性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021. [SHI X L. Fabrication and photoelectric properties of pyranoanthocyanidin-based DSSs[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021.]
- [61] 王学璞,王子迎,汪甜莉,等. 蓝莓花青素微胶囊的制备及在卷烟中的应用[J]. *合肥师范学院学报*, 2021, 39(6): 30–34. [WANG X Y, WANG Z Y, WANG T L, et al. Preparation of blueberry anthocyanin microcapsules and their application in cigarettes[J]. *Journal of Hefei Normal University*, 2021, 39(6): 30–34.]