

# 不同有机酸对紫甘蓝花色苷辅色效应及热稳定性对比分析

潘颖<sup>1,2</sup>, 高庆超<sup>1</sup>, 孙晨晨<sup>2</sup>, 梁颖<sup>1</sup>, 王树林<sup>2</sup>

(1. 江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 江苏南京 210014)

(2. 青海大学农牧学院, 青海西宁 810016)

**摘要:** 在水体系中研究不同有机酸对紫甘蓝花色苷的辅色效应及热稳定性。结果表明: 分别添加酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸和咖啡酸, 紫甘蓝花色苷吸光度下降速率减缓、最大吸收波长红移、褐变指数降低, 说明有机酸对花色苷有辅色效应, 且辅色效应随有机酸浓度增加而增强, 其中酒石酸辅色效应较其他有机酸强; 在 70、80 和 90 °C 下有机酸辅色花色苷符合一级降解动力学模型, 活化能  $E_a$  均有提高, 酒石酸组  $E_a$  提高 67.70%,  $t_{1/2}$  分别为 42.52、36.87 和 13.15 h, 显著高于对照的 9.47、8.25 和 6.48 h, 花色苷热稳定性显著提高 ( $p < 0.05$ ), 吉布斯自由能  $\Delta G$  及焓变  $\Delta H$  为正、熵变  $\Delta S$  为负, 即辅色是自由度下降的吸热非自发过程; 花色苷辅色后  $L^*$  随温度升高和时间延长呈上升趋势,  $a^*$  下降, 酒石酸组显著高于对照 ( $p < 0.05$ ); 有机酸辅色前后花色苷组分未变化, 推测该过程为非共价结合。由此说明有机酸对紫甘蓝花色苷有辅色效应, 可考虑作辅色剂提高花色苷在食品加工中的稳定性。

**关键词:** 紫甘蓝; 花色苷; 有机酸; 辅色; 稳定性

文章编号: 1673-9078(2021)08-97-108

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.8.1216

## Comparative Analysis of the Effects of Different Organic Acids on Copigmentation and Stability of Anthocyanins in Purple Cabbage

PAN Ying<sup>1,2</sup>, GAO Qing-chao<sup>1</sup>, SUN Chen-chen<sup>2</sup>, LIANG Ying<sup>1</sup>, WANG Shu-lin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Food Quality and Safety of Jiangsu Province, Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agricultural Science, Nanjing 210014, China)

(2. School of Agriculture and Animal husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China)

**Abstract:** The present research was aimed at studying the copigmentation effect of organic acid on purple cabbage anthocyanin in water system. The results showed that with the increasing concentration of tartaric acid, erucic acid, ferulic acid, tannic acid and caffeic acid, the absorbance and preservation rates of the purple cabbage anthocyanins were increased, the maximum absorption wavelength red-shifted, and the browning index was decreased, indicating that organic acid had copigmentation effect for anthocyanin and the effect improved with the increasing concentration of organic acid; At 70, 80 and 90 °C, organic acid copigmented anthocyanins were in line with the first-order degradation kinetic model, and activation energy  $E_a$  was improved.  $E_a$  of tartaric acid group was increased by 67.70%, and  $t_{1/2}$  was 42.52, 36.87 and 13.15 h, respectively, which were significantly higher than those of the control group (9.47, 8.25 and 6.48 h, respectively). The thermal stability of anthocyanins was significantly improved ( $p < 0.05$ ). The Gibbs free energy  $\Delta G$  and enthalpy change  $\Delta H$  of the five organic acid auxiliary colors were positive, and the entropy  $\Delta S$  was negative, indicating that the copigmentation was an endothermic nonspontaneous process

引文格式:

潘颖,高庆超,孙晨晨,等.不同有机酸对紫甘蓝花色苷辅色效应及热稳定性对比分析[J].现代食品科技,2021,37(8):97-108

PAN Ying, GAO Qing-chao, SUN Chen-chen, et al. Comparative analysis of the effects of different organic acids on copigmentation and stability of anthocyanins in purple cabbage [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8): 97-108

收稿日期: 2020-12-29

基金项目: 国家重点研发计划政府间合作项目 (2019YFE0103900); 江苏省农业科技自主创新资金项目 (CX(20)3002); 国家农产品质量安全风险评估项目 (GJFP2019043)

作者简介: 潘颖 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工

通讯作者: 梁颖 (1980-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品营养与质量安全; 王树林 (1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 青藏高原特色食品资源开发

with decreased variance. After anthocyanin copigmentation,  $L^*$  showed an upward trend with the increase of temperature and the extension of time, while  $A^*$  decreased, and tartaric acid group was significantly higher than the control group ( $p < 0.05$ ). The purple cabbage anthocyanins did not change before and after the copigmentation treatment, and it is speculated that the secondary color reaction was non-covalent bonding. It is concluded that organic acids have copigmentation effect on anthocyanin of purple cabbage, and it can be considered as chromic agent to improve the stability of anthocyanin in food processing.

**Key words:** purple cabbage; anthocyanin; organic acid; copigmentation; stability

紫甘蓝 (*Brassica oleracea* L.) 又称紫包菜, 属于十字花科, 其生长周期短、适应性强、产量大, 在我国大面积种植<sup>[1]</sup>。紫甘蓝中含有丰富的花色苷, 其中主要以矢车菊素的糖苷为主<sup>[2]</sup>, 每百克鲜重含量可达 44.40~51.20 mg<sup>[3-4]</sup>。这是一类具有多项生理保健功能的黄酮类化合物, 对人体脂质过氧化有抑制作用, 可清除体内自由基、防治心血管疾病、抗菌抑制炎症、抗肿瘤、延缓衰老等<sup>[5-7]</sup>, 以上特点赋予紫甘蓝花色苷优越的开发利用价值, 但花色苷普遍稳定性差<sup>[8]</sup>, 除受花色苷本身结构、浓度影响外, 在食品生产加工和贮藏过程中极易受温度、pH、光照等外界条件影响<sup>[9]</sup>, 因此其在实际生产应用过程中受限制, 如何提高花色苷稳定性也就成了亟待解决的问题之一。

目前, 常通过分子辅色、化学结构修饰和微胶囊技术等途径提高花色苷稳定性<sup>[10-12]</sup>。楼乐燕<sup>[13]</sup>发现单宁酸和绿原酸在杨梅花色苷水溶液中有增色和红移作用, 显著提高杨梅花色苷色泽热稳定性。EIRO 等<sup>[14]</sup>发现酚酸使不同花色苷单体产生了增色和红移效果, 其中阿魏酸和咖啡酸显著提高天竺葵-3-葡萄糖苷的储藏稳定性。有机酸广泛存在于各类天然食品和加工食品中, 是一类有效的辅色剂<sup>[15-16]</sup>, 故本实验选择有机酸为辅色剂提高紫甘蓝花色苷稳定性有一定的参考意义。

本研究以实验室自提纯化紫甘蓝花色苷为研究对象, 选取酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸及咖啡酸为辅色剂, 筛选辅色剂最佳辅色浓度, 探究辅色剂对紫甘蓝花色苷的辅色效应及热稳定性, 以期紫甘蓝产品实际生产过程中花色苷稳定性的提高提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

紫甘蓝, 2020年5月购自南京市苏果超市, 新鲜、无损伤; 酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸、咖啡酸 (纯度均 $\geq 98\%$ ), 上海麦克林生化科技有限公司; 甲酸、乙腈 (均色谱级), 上海麦克林生化科技有限公司; HCl、乙醇、氯化钾, 上海凌峰化学试剂有限公司; 无水乙酸钠, 成都市科龙化工试剂厂; 偏亚硫酸氢钾, 上海泰坦科技股份有限公司; 矮牵牛色素、飞燕草色

素、锦葵色素、芍药花色素、天竺葵色素、矢车菊素 (色谱纯, 纯度均 $\geq 99\%$ ), 美国 Sigma 公司。

### 1.2 仪器与设备

A11 高速冷冻研磨机, 德国 IKA 集团; Alpha-1506 紫外可见分光光度计, 上海谱元公司; 3 nh 全自动色差仪, 深圳三恩时科技有限公司; GO 酶标仪, 赛默飞世尔科技公司; SHA-C 恒温振荡器, 常州国华电器有限公司; TGL-20M 台式高速冷冻离心机, 金坛市白塔新宝仪器厂; Agilent 1200 高效液相色谱系统, 美国 Agilent 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 紫甘蓝花色苷的提取与纯化

紫甘蓝花色苷提取与纯化参照毕凯媛等<sup>[17]</sup>方法略加改动。取新鲜紫甘蓝, 切碎倒入高速冷冻研磨机中研磨至匀浆状态, 以料液比 (g/mL) 1:15 加入 75% 酸化乙醇 (含 0.1% 柠檬酸) 溶液, 以 KCl-HCl 缓冲溶液 (pH 1.0, 0.25 mol/L) 调节 pH 至 2.5, 加纤维素酶 0.4% (质量分数), 于 50 °C 水浴锅中酶解 60 min, 后在 100 °C 水浴中灭酶 5 min, 取出后迅速用冰袋冷却; 酶解液在 25 °C 下以 400 W 功率超声浸提 15 min 后 8000 r/min 离心 15 min, 得到紫甘蓝花色苷粗提液。取上述粗提液于旋转蒸发器中, 40 °C 水浴减压蒸馏得紫甘蓝花色苷浓缩液。大孔吸附树脂预处理参照文献<sup>[18]</sup>方法。称 1 g 预处理过的 D-101 大孔树脂加入 40 mL 上述浓缩液后置于恒温振荡器中, 在 25 °C 以 120 r/min 振荡吸附 12 h, 后用 70% 乙醇 (含 0.4% 柠檬酸) 洗脱液于 25 °C 恒温振荡器以 120 r/min 洗脱 6 h, 抽滤收集洗脱液于 40 °C 减压旋转蒸发, -40 °C 冷冻干燥 24 h 得到紫甘蓝花色苷粉末, 收集备用。

#### 1.3.2 有机酸浓度对紫甘蓝花色苷辅色的影响

用 pH 3.0 的 0.1 mol/L 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液配制 1 mg/mL 的紫甘蓝溶液和浓度为 1 mg/mL 的有机酸溶液, 取 1 mL 紫甘蓝花色苷母液, 分别添加 0.08、0.32、0.48、0.64 和 0.80 mL 的辅色剂 (酒石酸、芥子酸、单宁酸), 用 pH 3.0 的缓冲液定容至 8.00 mL (以 1 mol/L HCl 和/或 5 mol/L NaOH 调节 pH 为

3.0), 使辅色剂浓度分别为 0.01 mg/mL、0.04 mg/mL、0.06 mg/mL、0.08 mg/mL 和 0.10 mg/mL。以不加辅色剂的溶液为对照。混匀后, 将混合物置于 20 °C 下避光静置 2 h, 在 400~700 nm 波长范围内扫描, 记录其可见光吸收光谱。以此筛选出有机酸的最佳辅色浓度用于下一步试验。

阿魏酸和咖啡酸难溶于水, 易溶于乙醇溶液, 故用 15%乙醇配制 pH 3.0 的缓冲溶液, 配制浓度为 1 mg/mL 的阿魏酸和咖啡酸溶液, 其他操作同上。

### 1.3.3 有机酸对紫甘蓝花色苷热稳定性的影响

用 pH 3.0 的 0.1 mol/L 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液配制 1 mg/mL 的紫甘蓝花色苷溶液, 取 1 mL 母液, 分别加入 0.80 mL 的不同辅色剂 (酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸和咖啡酸), 用缓冲溶液定容至 8.00 mL, 并用 1 mol/L HCL 和/或 5 mol/L NaOH 调节 pH 为 3.0, 混匀后分别置于 70、80、90 °C 水浴锅中加热 5 h, 每隔 1 h 取样冷却至室温, 测最大吸光度、最大吸收波长及褐变指数变化<sup>[19]</sup>、用全自动色差仪测定样品的 CIELAB 三刺激颜色 L\*、a\*、b\*值<sup>[20]</sup>, 并用 Photoshop 将色差值以直观的色块颜色图展现<sup>[21]</sup>。以此判断有机酸提高紫甘蓝花色苷热稳定性的效果。

### 1.3.4 有机酸对紫甘蓝花色苷热降解动力学参数的影响

在恒温加热条件下, 花色苷的降解遵循一级动力学模型<sup>[21-22]</sup>, 由式 (1)~(3) 计算一级动力学模型的速率常数 K、半衰期  $t_{1/2}$ 、活化能  $E_a$ <sup>[23-24]</sup>; 花色苷递减时间 D 值和 Z 值分别通过式 (4) 和 (5) 计算<sup>[25]</sup>; 根据 Gibbs-Helmholtz 方程计算吉布斯自由能  $\Delta G$ 、焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$ <sup>[26]</sup>, 如式 (6)~(8) 所示。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} \quad (2)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中:  $C_0$  为初始时刻溶液花色苷浓度, mg/mL; C 为一定处理下溶液花色苷浓度, mg/mL;  $E_a$  为活化能, kJ/mol; R 为气体常数,  $R=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ; T 为绝对温度, K;  $k_0$  为频率因子,  $\text{h}^{-1}$ 。

$$D = -\frac{\ln 10}{k} \quad (4)$$

$$T = -Z \lg t_{1/2} + b \quad (5)$$

式中: k 为 T °C 下的降解速率,  $\text{h}^{-1}$ ; T 为温度, °C。

$$\Delta H = E_a - RT \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{kh}{k_B T} \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

式中:  $E_a$  为活化能, kJ/mol; h 为普朗克常数,  $h=6.6262 \times 10^{-34} \text{ J/s}$ ;  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $k_B=1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ; T 为绝对温度, K; k 为降解速率,  $\text{h}^{-1}$ 。

### 1.3.5 紫甘蓝花色苷辅色前后组分分析

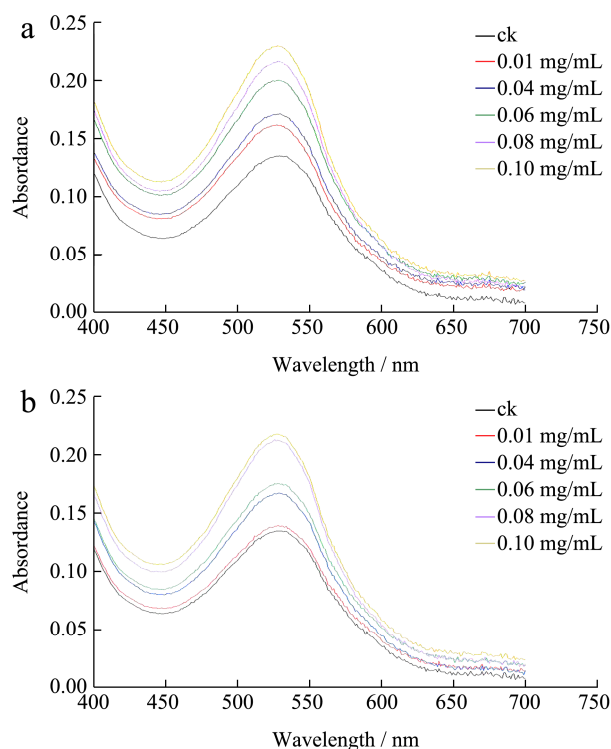
取一定量各有机酸辅色前后的紫甘蓝花色苷溶液, 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 进行高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 分析。参考胡莉<sup>[27]</sup>液相色谱条件稍作修改: SB-C<sub>18</sub> (150 mm×4.6 mm, 5.0  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱; 流速 0.8 mL/min, 柱温: 35 °C, 检测波长: 525 nm, 进样量 20  $\mu\text{L}$ ; 流动相 A 为体积分数 1%甲酸水溶液、B 为 1%甲酸乙腈溶液; 梯度洗脱条件: 0~12 min, 92%~75% A, 12~20 min, 20%~92% A, 25%~80% B, 20~30 min, 20%~92% A。

### 1.3.6 统计与分析

每个实验均为 3 组平行, 采用 Origin 2018 和 SPSS 22.0 软件进行比较分析。测定结果以平均值±标准差表示。实验数据采用 ANOVA 进行邓肯氏 (Duncan's) 差异分析,  $p < 0.05$  为差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 有机酸浓度对紫甘蓝花色苷辅色的影响



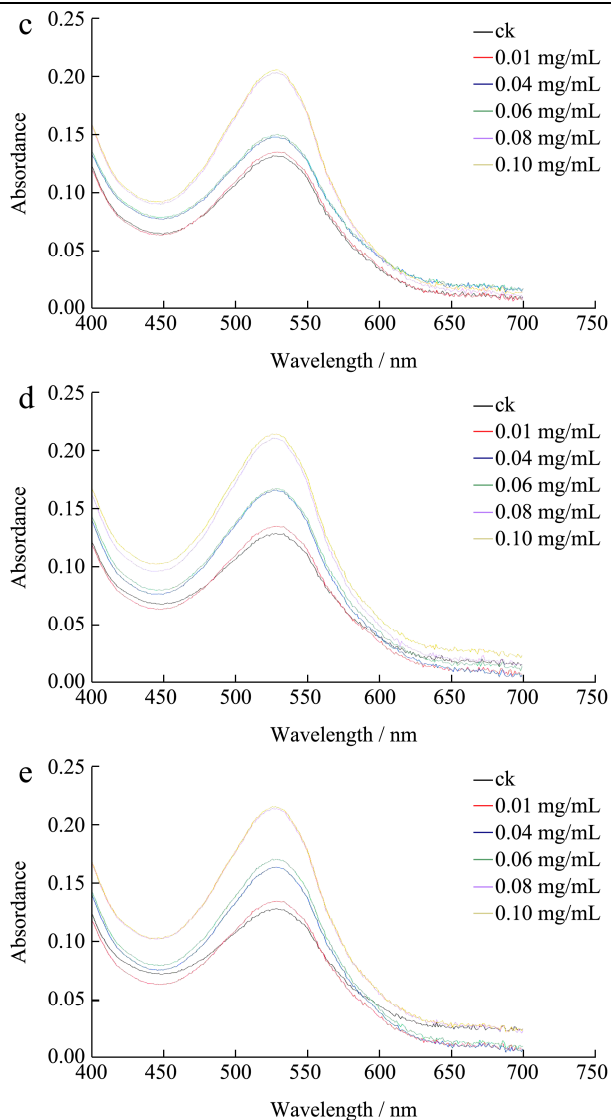


图1 不同浓度有机酸与紫甘蓝花色苷辅色后的可见光吸收光谱

Fig.1 Visible absorption spectra of the solution after copigmentation of anthocyanin with co-pigments at different concentrations

注：a-e 分别为酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸、咖啡酸辅色组。

图1 为不同浓度下各有机酸与紫甘蓝花色苷发生辅色反应的可见光吸收谱图。由图1 可知，5 种有机酸对紫甘蓝花色苷均有辅色效应，辅色效应随有机酸浓度升高而加强，当有机酸浓度增加到 0.10 mg/mL 时，酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸和咖啡酸辅色组最大波长处的吸光值 ( $A_{\lambda_{max}}$ ) 较对照分别增加了 71.64%、62.69%、52.99%、59.70%和 61.19%，说明以上有机酸均可辅色紫甘蓝花色苷，有较好的辅色效果。分析原因可能是无色的有机酸与花色苷黄烺盐离子结合导致平衡朝着生成黄烺盐离子方向移动，且高浓度的有机酸中羟基更易与  $AH^+$  发生分子间非共价键

辅色作用<sup>[28]</sup>，保护花色苷不受水的亲核攻击，从而减少无色的半缩酮和查尔酮的形成，以此来提高花色苷的辅色效果<sup>[29-31]</sup>。

相关文献也有报道<sup>[32]</sup>，Sun 等人发现有机酸对红树莓提取物中矢车菊素类花色苷的辅色作用随其摩尔比增大而加强，当花色苷与有机酸摩尔比达到 1:100 时表现出最强的辅色作用。该结论与本实验结论一致。也有实验指出<sup>[33]</sup>，阿魏酸辅色黑果枸杞花色苷时最佳辅色浓度为 0.012 mol/L，继续增大辅色浓度至 0.014 mol/L，溶液吸光度下降，加速了花色苷降解。分析原因可能是，不同化学结构的有机酸作用于不同来源的花色苷，进行不同的理化反应，造成结果差异。

### 2.2.2 有机酸对紫甘蓝花色苷热稳定性的影响

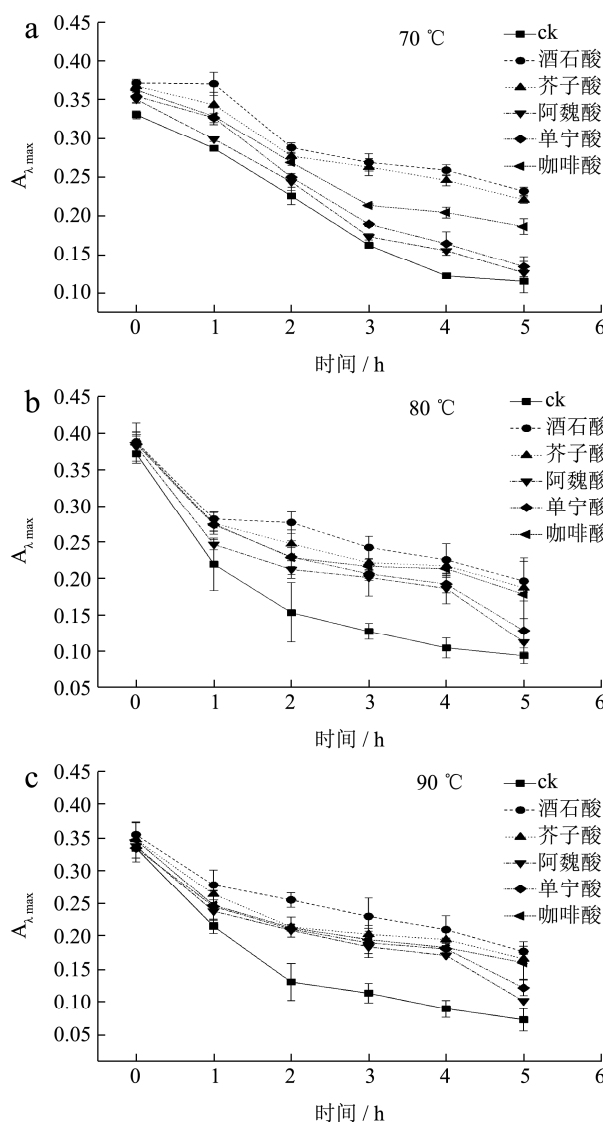


图2 热处理对不同有机酸体系下紫甘蓝花色苷溶液  $A_{\lambda_{max}}$  的影响

Fig.2 Effect of heat treatment on the absorbance of purple cabbage anthocyanin solution  $A_{\lambda_{max}}$  under different organic acid systems

表1 热处理对不同有机酸体系下紫甘蓝花色苷溶液  $\lambda_{\max}$  的影响Table 1 The effect of heat treatment on the  $\lambda_{\max}$  of purple cabbage anthocyanin solution under different organic acid systems

温度/°C	加热时间/h	对照组	酒石酸	芥子酸	阿魏酸	单宁酸	咖啡酸
70	0	527	531	530	528	527	529
	1	527	533	530	528	527	529
	2	527	533	530	528	527	529
	3	527	533	531	528	527	530
	4	527	535	534	528	529	530
	5	527	535	534	528	529	532
80	0	528	529	529	528	529	529
	1	527	530	530	528	529	530
	2	527	530	530	528	529	530
	3	526	533	531	529	529	530
	4	526	535	533	529	530	531
	5	523	535	532	530	531	531
90	0	526	528	527	526	526	527
	1	524	528	527	526	526	527
	2	524	531	527	526	526	527
	3	524	531	531	526	527	531
	4	524	533	531	526	527	531
	5	523	535	534	528	530	532

如图2所示,70 °C下加热1 h 酒石酸和芥子酸组  $A_{\lambda_{\max}}$  分别为 0.37 和 0.33, 较对照 0.29 差异显著 ( $p<0.05$ ), 咖啡酸组加热 3 h 后  $A_{\lambda_{\max}}$  较对照差异显著 ( $p<0.05$ ), 阿魏酸和单宁酸组在 5 h 内较对照始终差异不显著 ( $p>0.05$ ); 80 °C加热 2 h 除阿魏酸组外的有机酸组  $A_{\lambda_{\max}}$  均较对照显著提高 ( $p<0.05$ ), 阿魏酸组在 3 h 时  $A_{\lambda_{\max}}$  也较对照差异显著 ( $p<0.05$ ), 但阿魏酸和单宁酸组加热 5 h 的  $A_{\lambda_{\max}}$  分别为 0.11 和 0.13 较对照无显著差异 ( $p>0.05$ ), 可能是因为随加热时间延长, 这两种有机酸被耗尽, 无法充分作用于紫甘蓝花色苷; 90 °C下加热 1 h 后各有机酸辅色组均显著提高  $A_{\lambda_{\max}}$  ( $p<0.05$ ), 加热 5 h 阿魏酸和单宁酸组  $A_{\lambda_{\max}}$  较对照不再显著 ( $p>0.05$ )。

以上说明有机酸辅色组紫甘蓝花色苷  $A_{\lambda_{\max}}$  较对照均有提高, 酒石酸、咖啡酸对紫甘蓝花色苷热稳定性的提高效果较其他有机酸强。李丹<sup>[34]</sup>在巨峰葡萄花色苷溶液中加入 0.1%咖啡酸, 最大吸光度增加 32.40%。可能是这类有机酸与花色苷结合, 因堆积作用, 使水化反应敏感性降低, 出现明显的增色效应<sup>[35]</sup>。文献研究发现咖啡酸加入赤霞珠葡萄花色苷溶液后, 在  $\Pi$ - $\Pi$  共轭、氢键的作用下, 形成高空位阻, 提高了溶液贮藏期的稳定性<sup>[36]</sup>。

由表1可知, 热处理 5 h 的有机酸辅色组均使紫甘蓝花色苷  $\lambda_{\max}$  红移、出现增色效应。70 °C、80 °C

和 90 °C下酒石酸、芥子酸和咖啡酸组分别红移 4 nm、4 nm 和 3 nm; 6 nm、3 nm 和 2 nm; 7 nm、7 nm 和 5 nm, 因辅色组  $\lambda_{\max}$  在 527 nm~535 nm 范围内变化, 故仍属于花色苷特征吸收波长范围<sup>[37]</sup>。对照组花色苷在 70 °C下  $\lambda_{\max}$  未变化、80 °C和 90 °C下分别蓝移 5 nm 和 3 nm, 花色苷稳定性破坏严重。综上, 有机酸辅色可提高紫甘蓝花色苷的热稳定性, 酒石酸辅色对花色苷热稳定性的提高效果最佳。苏帆等人<sup>[38]</sup>在红肉苹果花色苷溶液中加入 4 种酚酸后, 红肉苹果花色苷产生了明显的增色效应和红移现象; 张晓圆<sup>[52]</sup>发现黑豆红花色苷溶液在经过有机酸辅色后最大吸收波长向长波长方向移动, 由 513 nm 变到 517 nm 左右, 说明花色苷的最大吸收峰发生了红移的现象。以上实验结论可佐证本实验结论。

由图3可知, 有机酸辅色组紫甘蓝花色苷褐变指数 (BI) 较对照上升缓慢。有研究指出, 溶液 BI 值会随花色苷的降解而不断增大<sup>[39]</sup>。5 h 内 70 °C下酒石酸组 BI 始终较对照差异显著 ( $p<0.05$ ), 芥子酸和咖啡酸在 2~3 h 内 BI 较对照有显著差异, 阿魏酸和单宁酸组 BI 始终较对照无差异显著 ( $p>0.05$ ); 80 °C和 90 °C加热 5 h 酒石酸、芥子酸和咖啡酸组花色苷 BI 组内差异不显著 ( $p>0.05$ ), 其 BI 值均在 1 h 后较对照显著降低 ( $p<0.05$ ), 80 °C下加热 4 h 的咖啡酸组 BI 较对照差异不再显著 ( $p>0.05$ ), 而阿魏酸和单宁酸组在 5

h 内较对照 BI 始终差异不显著 ( $p>0.05$ ), 90 °C 下单宁酸组 BI 在 5 h 时较对照显著降低 ( $p<0.05$ ), 5 h 内阿魏酸组 BI 均与对照无显著差异 ( $p>0.05$ )。综上, 随温度升高及时间延长, 酒石酸组对延缓紫甘蓝花色苷 BI 上升的效果始终最佳、阿魏酸组效果较差。此结论与本实验吸光度、最大吸收波长结论一致。

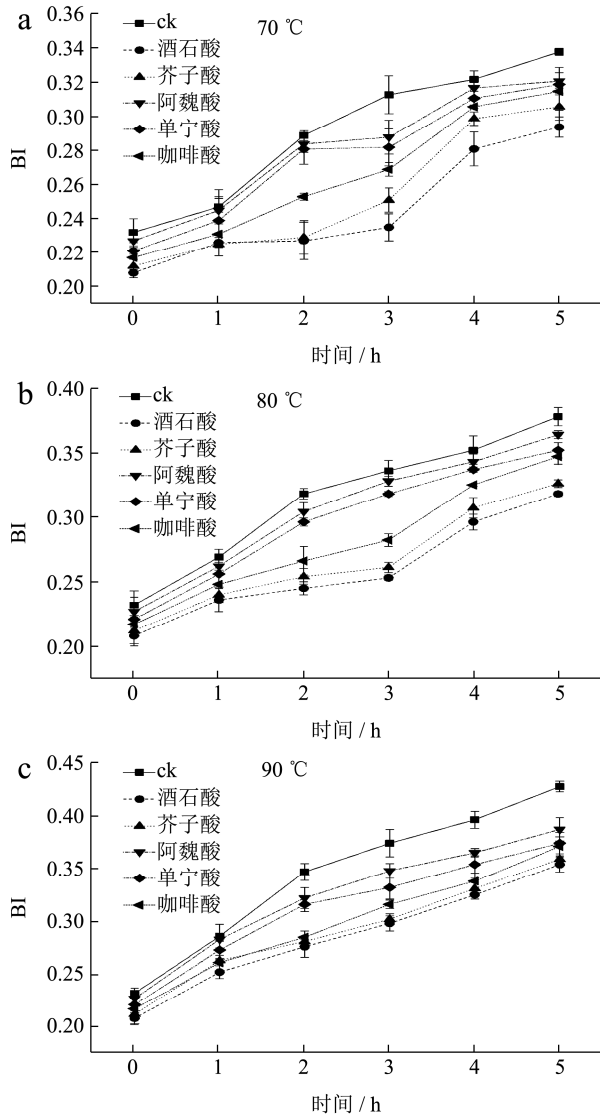


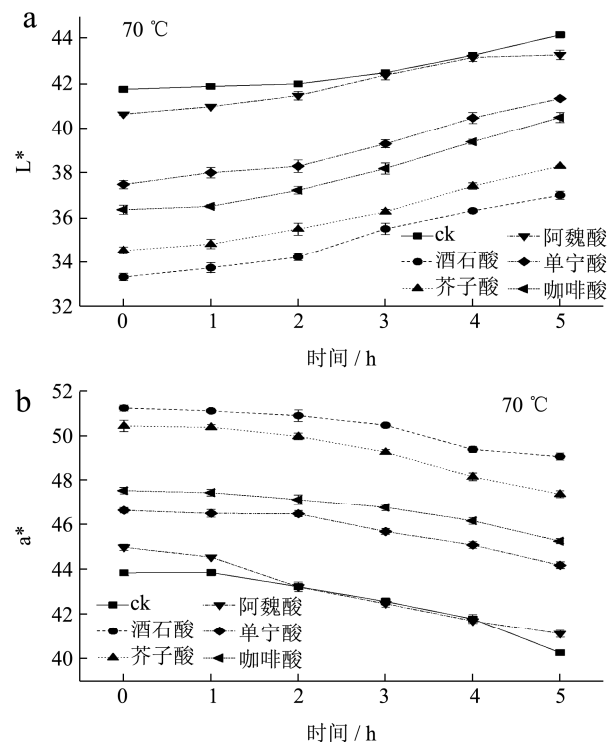
图3 热处理对不同有机酸体系下紫甘蓝花色苷溶液褐变指数的影响

Fig.3 Effect of heat treatment on the browning index of purple cabbage anthocyanin solution under different organic acid systems

由图4知, 紫甘蓝花色苷 L\*值随加热时间延长而升高, a\*、b\*值下降。表明随加热时间的延长, 溶液色泽亮度变浅、红色度降低、褐色度增加, 其原因是较长时间加热花色苷发生降解, 生成棕褐色物质<sup>[40]</sup>。在 70、80、90 °C 下, 紫甘蓝花色苷辅色后的 L\*值由

大到小依次为: 对照、阿魏酸、单宁酸、咖啡酸、芥子酸、酒石酸; a\*值由大到小依次为: 酒石酸、芥子酸、咖啡酸、单宁酸、阿魏酸、对照; b\*值受温度影响变化不大。说明在实验温度下有有机酸辅色组均可减缓紫甘蓝花色苷溶液色泽的褪色速率, 其中酒石酸辅色效果最佳, 阿魏酸较差。张锦钰等<sup>[41]</sup>发现紫淮山花色苷随加热时间增加, 溶液亮度 L\*值逐渐增大, 红值 a\*减小, 加热促使紫淮山花色苷结构变化, 使其由红色黄烺盐阳离子向蓝色醌型碱转变<sup>[42]</sup>, 但 0.2%没食子酸和 0.03%谷胱甘肽对花色苷褪色速率有一定的抑制作用。

图5是用 Photoshop 绘制的色差值色块图。可直观的看到热处理下对照和有有机酸组紫甘蓝花色苷溶液颜色变化情况。随着温度升高、时间延长, 花色苷溶液颜色逐渐变浅、红色度降低、褐色度增加, 其中 90 °C 下颜色变化最剧烈, 80 °C 次之, 70 °C 下颜色变化较难用肉眼识别。故就紫甘蓝花色苷而言, 在 70~90 °C 加热 5 h 后, 酒石酸辅色组的还原色块红色度相比对照明显偏高, 说明酒石酸减缓紫甘蓝花色苷溶液褪色的效果较好, 对增强花色苷溶液的热稳定性有明显作用, 而阿魏酸对提高花色苷热稳定性效果较差。楼乐燕<sup>[13]</sup>以相同分析方法发现无论加热温度高低, 单宁酸辅色杨梅花色苷色度值变化明显, 辅色效果佳。



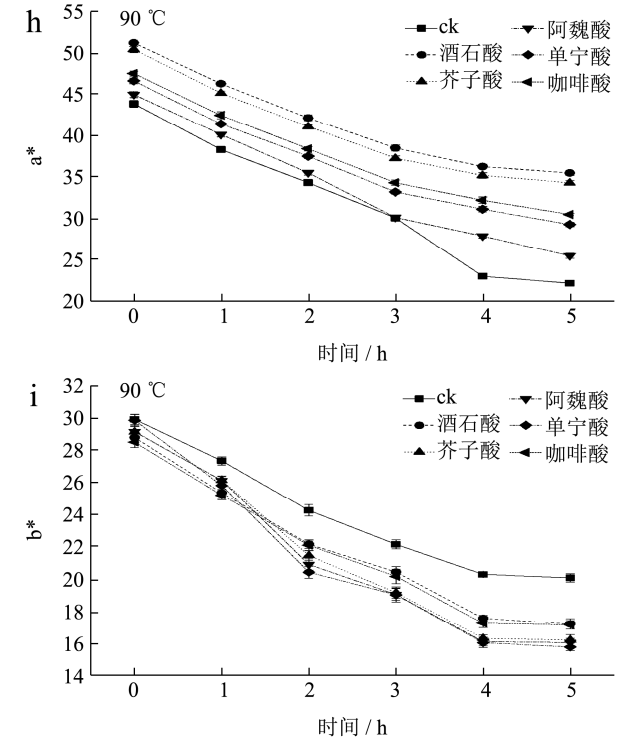
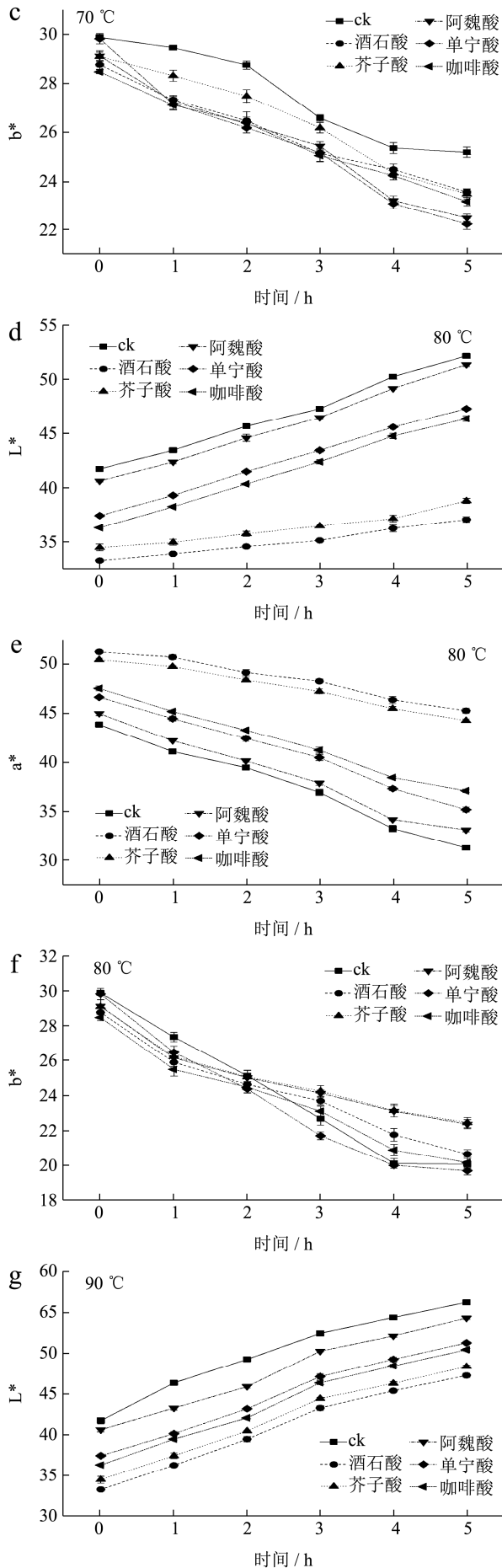


图4 紫甘蓝花色苷溶液辅色后L\*、a\*、b\*值随加热时间的变化

Fig.4 Changes of L\*, a\*, b\* values of purple cabbage anthocyanins solution after copigmentation with time

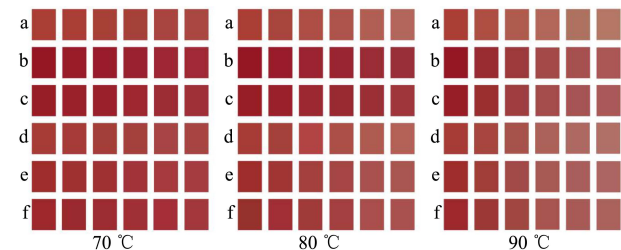


图5 紫甘蓝花色苷溶液辅色后还原色块图随加热时间的变化

Fig.5 Changes of color swatches of purple cabbage anthocyanins solution after copigmentation with time

注: a-f分别为对照、酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸、咖啡酸辅色组; 色块从左至右为未加热、加热1、2、3、4、5 h 样品。

### 2.2.3 有机酸对紫甘蓝花色苷热降解动力学参数的影响

研究表明, 植物花色苷降解基本符合一级动力学模型<sup>[43-44]</sup>, 二级、多级反应报道较少。按 1.3.4 方法, 假设紫甘蓝花色苷在有机酸体系下降解符合一级动力学模型。对酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸和咖啡酸花色苷体系, 以加热时间 t 为横轴,  $-\ln(C_t/C_0)$  为纵轴作图, 得一级反应线性关系 ( $R^2 > 0.9$ )。再由一级动力学模型分析相关热力学参数以预测花色苷与有机酸之间的能量交换过程、了解辅色机理。结果见表 2。

由表 2, 有机酸体系下紫甘蓝花色苷热降解符合一级动力学 ( $R^2 > 0.9$ ), 不同温度下, 对照和有机酸组

的热降解速率均随温度升高而增加,此结果与不同来源如紫甘薯<sup>[45-46]</sup>、黑莓<sup>[15]</sup>等的有机酸辅色花色苷降解动力学结果一致。有机酸组均可提高紫甘蓝花色苷的活化能,其中酒石酸的Ea最大为48.80 kJ/mol、阿魏酸的Ea最小为17.50 kJ/mol,且酒石酸Z值最小为32.80 °C,对照组则为118.02 °C,表明酒石酸辅色的花色苷热降解所需能量最高,反应最难进行,酒石酸组紫甘蓝花色苷热稳定性最强;相同温度下,有机酸组花色苷半衰期均高于对照,70 °C酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸和咖啡酸的 $t_{1/2}$ 分别为42.52、35.19、16.74、21.80和29.12 h较对照9.47 h提高,随温度升高,紫甘蓝花色苷的半衰期均减小、热稳定性均降低。可见,紫甘蓝花色苷的热稳定性可由以上有机酸辅色来提高。实验吉布斯自由能 $\Delta G > 0$ ,辅色为非自发过程且受温度变化影响小;焓变值 $\Delta H$ 取决于反应温度<sup>[47]</sup>,实验 $\Delta H$ 均为正且受温度变化影响较小,说明有机酸与花色苷相互作用为吸热反应且降解过程中势垒大小与温度无关;熵变值 $\Delta S < 0$ ,该反应的均匀度降低<sup>[48]</sup>,其中酒石酸组的 $\Delta S$ 绝对值(135.34~145.54 J/mol)明显低于对照组 $\Delta S$ 绝对值(230.03~230.57

J/mol),故紫甘蓝花色苷在酒石酸辅色时对温度较不敏感、花色苷热稳定性提高较明显。

#### 2.2.4 紫甘蓝花色苷辅色前后组分分析

如图6是紫甘蓝花色苷经酒石酸、芥子酸、阿魏酸、咖啡酸和单宁酸辅色前后的HPLC谱图。结果显示以上有机酸辅色组均没产生新的峰,均无衍生物生成,与对照组花色苷组分一致。有研究通过液相色谱-质谱法分析发现<sup>[49-50]</sup>,紫甘蓝中所含花色苷基本为矢车菊色素的一系列糖苷及其酰化物。因此,从紫甘蓝花色苷结构上分析,可能是紫甘蓝花色苷酰化程度高,难以再与有机酸发生共价结合生成新的花色苷衍生物,初步判断这5种有机酸可能是通过氢键和疏水相互作用来辅色的<sup>[51]</sup>,花色苷和辅色剂形成的复合物一般是水平连接<sup>[52]</sup>或垂直折叠<sup>[53]</sup>的。Zhang等<sup>[47]</sup>发现多酚物质对锦葵色素-3-葡萄糖苷的辅色是非共价结合的,是由 $\Pi$ - $\Pi$ 堆叠形成更稳定的复合物来提高花色苷的稳定性。张晓圆<sup>[54]</sup>发现有机酸辅色黑豆红花色苷时,辅色前后花色苷成分未变化属于分子间辅色。以上文献均可佐证本实验结论。

表2 不同有机酸体系紫甘蓝花色苷溶液在70~90 °C热处理条件下热力学参数

Table 2 Kinetic parameters of purple anthocyanin solutions of different organic acid systems under heat treatment at 70~90 °C

有机酸	温度/°C	一级		$t_{1/2}/h$	Ea/(kJ/mol)	D/h	Z/°C	$\Delta H/(kJ/mol)$	$\Delta G/(kJ/mol)$	$\Delta S/(J/mol)$
		$R^2$	K/h <sup>-1</sup>							
对照组	70	0.9260	0.0732	9.47		31.46		12.91	91.86	-230.17
	80	0.9774	0.0840	8.25	15.76	27.41	118.02	12.83	94.22	-230.57
	90	0.9274	0.1069	6.48		21.54		12.74	96.24	-230.03
酒石酸	70	0.9277	0.0163	42.52		141.26		45.95	92.37	-135.34
	80	0.9262	0.0188	36.87	48.80	122.48	32.80	45.87	98.38	-148.75
	90	0.9130	0.0527	13.15		43.69		45.78	98.61	-145.54
芥子酸	70	0.9678	0.0197	35.19		116.88		38.68	95.60	-165.95
	80	0.9457	0.0291	23.82	41.53	79.13	43.60	38.60	97.33	-166.37
	90	0.9358	0.0535	12.96		43.04		38.51	98.33	-164.79
阿魏酸	70	0.9377	0.0414	16.74		55.62		14.65	93.48	-229.83
	80	0.9417	0.0549	12.63	17.50	41.94	107.83	14.57	95.47	-229.18
	90	0.9159	0.0631	10.98		36.49		14.48	97.84	-229.64
单宁酸	70	0.9070	0.0318	21.80		72.41		25.29	94.24	-201.02
	80	0.9579	0.0429	16.16	28.14	53.67	67.90	25.21	96.19	-201.08
	90	0.9345	0.0626	11.07		36.78		25.12	97.86	-200.39
咖啡酸	70	0.9070	0.0238	29.12		96.75		31.57	95.06	-185.10
	80	0.9330	0.0331	20.94	34.42	69.56	54.82	31.49	96.95	-185.44
	90	0.9617	0.0545	12.72		42.25		31.40	98.28	-184.24



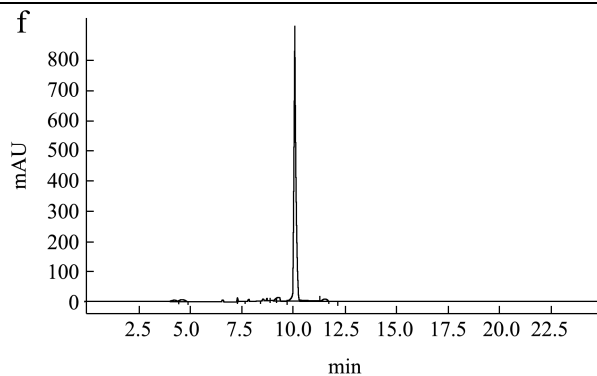
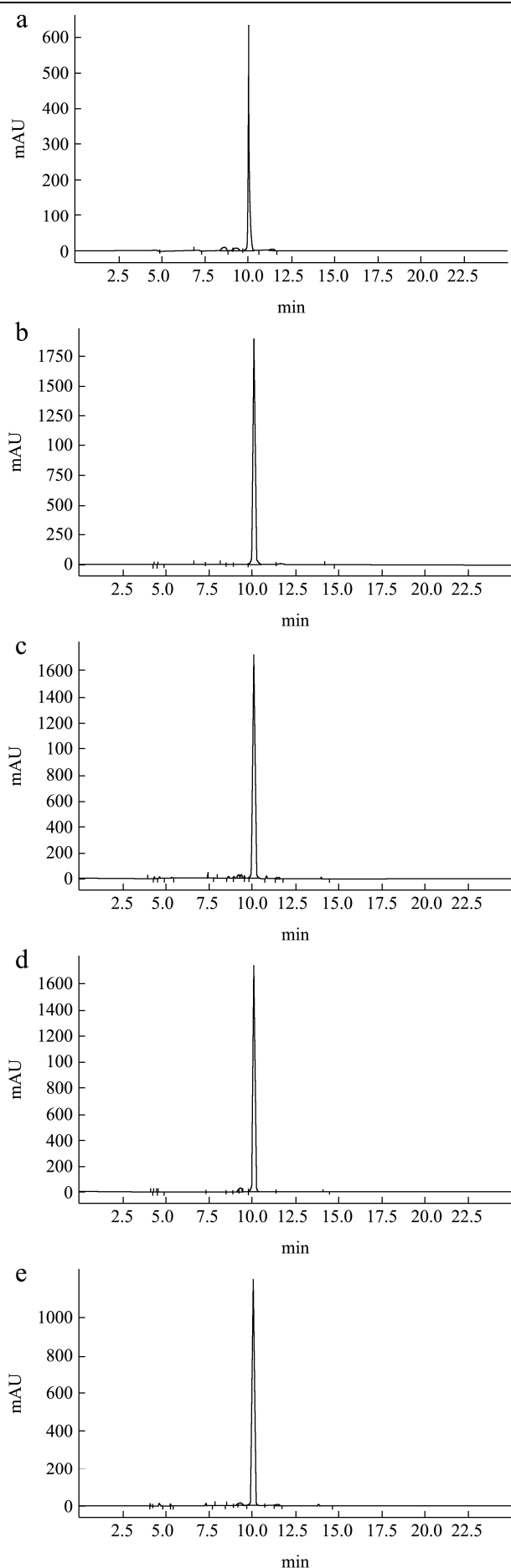


图6 紫甘蓝花色苷辅色前后液相色谱图

Fig.6 HPLC profiles of purple cabbage anthocyanins before and after copigmentation

注: a-f分别为对照、酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸、咖啡酸辅色组。

### 3 结论

酒石酸、芥子酸、阿魏酸、单宁酸和咖啡酸对紫甘蓝花色苷均有辅色效应。紫甘蓝花色苷  $A_{\lambda_{max}}$  随有机酸浓度增加而增大, 在 70、80、90 °C 下加热 5 h, 有机酸辅色组花色苷较对照均出现增色效应和红移现象, 紫甘蓝花色苷褐变指数上升缓慢, 有机酸延缓花色苷降解; 有机酸组紫甘蓝花色苷溶液色差值  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值变化减缓、色泽褪色速率下降, 有机酸辅色紫甘蓝花色苷热稳定性提高, 酒石酸作用效果最佳, 阿魏酸较差。由热降解动力学分析, 紫甘蓝花色苷热降解符合一级动力学 ( $R^2 > 0.9$ ), 70~90 °C 下加热 5 h, 有机酸组  $t_{1/2}$  均高于对照, 酒石酸  $E_a$  最大为 48.80 kJ/mol、阿魏酸  $E_a$  最小仅有 17.50 kJ/mol, 且酒石酸  $Z$  值最小为 32.80 °C, 对照组为 118.02 °C, 实验  $\Delta G$  和  $\Delta H$  均  $> 0$ , 辅色过程为非自发吸热且受温度变化影响较小、降解过程中势垒大小与温度无关,  $\Delta S < 0$  且酒石酸组  $\Delta S$  绝对值低于对照, 酒石酸提高花色苷热稳定性效果好。HPLC 结果说明有机酸辅色紫甘蓝花色苷均未产生新衍生物, 可能是通过非共价键(氢键和疏水相互作用)与紫甘蓝花色苷分子间辅色。

### 参考文献

[1] 潘文洁,吕文虎.紫甘蓝色素提取条件的研究[J].食品研究与开发,2006,27(3):42-43  
 PAN Wen-jie, LYU Wen-hu. Study on the extraction condition of pigment from the purple cabbage [J]. Food Research and Development, 2006, 27(3): 42-43

[2] 雷用东,魏向利,罗小玲,等.紫甘蓝花色苷组成及抗猪传染性胃肠炎病毒活性分析[J].食品工业科技,2015,36(3):95-98  
 LEI Yong-dong, WEI Xiang-li, LUO Xiao-ling, et al.

- Analysis of the anthocyanin profiles and anti-TGEV activity from purple cabbage [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(3): 95-98
- [3] 刘玉芹,江婷,赵先恩,等.高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱分析紫甘蓝和羽衣甘蓝中花色苷[J].*分析化学*,2011,39(3):419-424  
LIU Yu-qin, JIANG Ting, ZHAO Xian-en, et al. Analysis of anthocyanins in purple cabbage and kale by high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(3): 419-424
- [4] Wieslaw W, Dorota S N, Joanna T. Changes in the content and composition of anthocyanins in red cabbage and its antioxidant capacity during fermentation, storage and stewing [J]. *Food Chemistry*, 2015, 167(15): 115-123
- [5] Joanna K D, Kopeć A, Ewa P, et al. The beneficial effects of *Brassica* vegetables on human health [J]. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 2012, 63(4): 389-95
- [6] 许胜,屈达才,黄慧明,等.花色素及其花色苷单体抗肿瘤活性研究进展[J].*食品工业科技*,2016,37(14):379-384  
XU Sheng, QU Da-cai, HUANG Hui-ming, et al. Review on anti-tumor activity of anthocyanidin and anthocyanin monomers [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(14): 379-384
- [7] 张勃,汪晟坤,连秀仪,等.夏黑葡萄花青素在 D-半乳糖致衰老小鼠心肌细胞抗氧化和清除自由基中的作用[J].*河南医学研究*,2019,28(20):3649-3652  
ZHANG Qing, WANG Sheng-kun, LIAN Xiu-yi, et al. The antioxidant and free radical scavenging effects of Xiahei grape anthocyanin in myocardial cells of aging mice induced by D- galactose [J]. *Henan Medical Research*, 2019, 28(20): 3649-3652
- [8] 李富军,张新华,刘禄强,等.1-MCP 对红星苹果贮藏期间伤乙烯合成的影响[J].*保鲜与加工*,2007,5:14-17  
LI Fu-jun, ZHANG Xin-hua, LIU Lu-qiang, et al. Effect of 1-MCP on wound-induced ethylene synthesis of starking apple fruits during storage period [J]. *Storage and Process*, 2007, 5: 14-17
- [9] Faria A, Fernandes I, Norberto S, et al. Interplay between anthocyanins and gut microbiota [J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(29), 6898-902
- [10] 何文佳.基于乳蛋白与矢车菊素相互作用提高色素稳定性的研究[D].无锡:江南大学,2018  
HE Wen-jia. Study on the interaction of milk protein with cyanidin-3-O-glucoside and its effect on pigment stability [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018
- [11] 朱勇生.黑米花青素的分子修饰及其修饰产物的稳定性和益生元活性研究[D].合肥:合肥工业大学,2018  
ZHU Yong-sheng. Study on the molecular modification, activity and prebiotic activity of anthocyanins from black rice and preparation of anthocyanins salts [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018
- [12] 崔丽霞.紫苏花色苷提取纯化及其微胶囊化研究[D].太原:中北大学,2018  
CUI Li-xia. Extraction, purification and microencapsulation of *Perilla* anthocyanins [D]. Taiyuan: North University of China, 2018
- [13] 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 Le-yan, YUE Yang, YIN Pei, et al. Co-color effect of tannic acid and chlorogenic acid on bayberry anthocyanin [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(4): 74-80
- [14] Maarit J E, Marina H. Anthocyanin color behavior and stability during storage: effect of intermolecular copigmentation [J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(25), 7461-7466
- [15] 张丽霞,周剑忠,顾振新,等.不同有机酸对黑莓花色苷辅色效果的影响[J].*食品与发酵工业*,2013,39(6):105-110  
ZHANG Li-xia, ZHOU Jian-zhong, GU Zhen-xin, et al. Effects of different organic acids on the co-color effect of blackberry anthocyanins [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2013, 39(6): 105-110
- [16] 张波,祝霞,盛文军,等.红葡萄酒中花色苷辅色化反应研究进展[J].*中国农业科技导报*,2017,19(8):92-104  
ZHANG Bo, ZHU Xia, SHENG Wen-jun, et al. Studies on copigmentation of anthocyanins in red wines [J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2017, 19(8): 92-104
- [17] 毕凯媛,崔珊珊,高阳,等.超声辅助果胶酶法提取红树莓花色苷及其成分测定[J].*食品工业科技*,2018,39(13):198-205  
BI Kai-yuan, CUI Shan-shan, GAO Yang, et al. Ultrasonic-assisted pectinase extraction and identification of anthocyanins from *Rubus idaeus* L [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(13): 198-205
- [18] 谭佳琪,孙旗,刘春成,等.大孔树脂吸附树莓花色苷的吸附性能[J].*食品科技*,2018,43(9):302-309  
TAN Jia-qi, SUN Qi, LIU Chun-cheng, et al. Adsorption properties of macroporous resin for adsorption of anthocyanins from raspberry [J]. *Food Science and Technology*, 2018, 43(9): 302-309
- [19] André S, Nadirah R, Christian M, et al. Anthocyanins

- degradation during storage of *Hibiscus sabdariffa* extract and evolution of its degradation products [J]. Food Chemistry, 2017, 214: 234-241
- [20] Holman Benjamin W B, Ponnampalam E N, van de Ven Remy J, et al. Lamb meat colour values (Hunter Lab CIE and reflectance) are influenced by aperture size (5 mm v. 25 mm) [J]. Meat Science, 2015, 100: 202
- [21] Garzon G A, Wrolstad R E. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(4): 1288-1299
- [22] Wang Wei-dong, XU Shi-ying. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(3): 271-275
- [23] Verbeyst L, Oey I, Iesel Van der Plancken, et al. Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberries [J]. Food Chemistry, 2010, 123(2): 269-274
- [24] 马永强,魏婧,王鑫,等.蓝莓汁抗坏血酸体系非酶褐变反应动力学[J].食品科学,2016,37(1):109-113
- MA Yong-qiang, WEI Jing, WANG Xin, et al. Kinetics of non-enzymatic browning reaction from ascorbic acid model system of blueberry juice [J]. Food Science, 2016, 37(1): 109-113
- [25] Mercali G D, Gurak P D, Schmitz F, et al. Evaluation of non-thermal effects of electricity on anthocyanin degradation during ohmic heating of jaborcaba (*Myrciaria cauliflora*) juice [J]. Food Chemistry, 2015, 171: 200-205
- [26] Mercali G D, Débora Pez Jaeschke, Tessaro I C, et al. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: comparison between ohmic and conventional heat treatment [J]. Food Chemistry, 2013, 136(2): 853-857
- [27] 胡莉,仲伶俐,毛建霏,等.高效液相色谱测定粮食、蔬菜和水果中的花青素[J].分析实验室,2012,31(12):43-47
- HU Li, ZHONG Ling-li, MAO Jian-fei, et al. Determination of anthocyanins in food, vegetables and fruits by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(12): 43-47
- [28] ZHANG Bo, LIU Rui, HE Fei, et al. Copigmentation of malvidin-3-O-glucoside with five hydroxybenzoic acids in red wine model solutions: Experimental and theoretical investigations [J]. Food Chemistry, 2015, 170: 226-233
- [29] Fernandes A, Brás n F, Oliveira J, et al. Impact of a pectic polysaccharide on oenin copigmentation mechanism [J]. Food Chemistry, 2016, 209: 17-26
- [30] Malien-aubert C, Dangles O, Amiot M J. Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra and intermolecular copigmentation [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2001, 49(1): 170-176
- [31] Santos-buelga C, González-paramás A M, et al. Anthocyanins [M]. Oxford: In L Melton, F Shahidi, P Varelis (Eds.), 2019
- [32] SUN Jian-xia, CAO Xia-min, BAI Wei-bin, et al. Comparative analyses of copigmentation of cyanidin 3-glucoside and cyanidin 3-sophoroside from red raspberry fruits [J]. Food Chemistry, 2009, 120(4): 1131-1137
- [33] 苗楠.黑果枸杞花色苷提取与辅色及对 APAP 诱导小鼠肝损伤保护作用研究[D].西安:陕西师范大学,2018
- MIAO Nan. Study on extraction, co-pigments and protective effect on acute liver injury induced by APAP in mice of anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2018
- [34] 李丹.巨峰葡萄花色苷的稳定性及应用研究[D].重庆:重庆大学,2016
- LI Dan. Study of stability and application of the anthocyanin extracted from kyoho grape [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [35] Markovic J M D, Petranovic N A, Baranac J M. The copigmentation effect of sinapic acid on malvin: a spectroscopic investigation on colour enhancement [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2005, 78(3): 223-228
- [36] Gris E F, Ferreira E A, Falcao L D, et al. Caffeic acid copigmentation of anthocyanins from cabernet sauvignon grape extracts in model systems [J]. Food Chemistry, 2007, 100(3): 1289-1296
- [37] 王卫东,李超,许时婴.高效液相色谱-串联质谱法分离鉴定黑莓花色苷[J].食品科学,2009,30(14):230-234
- WANG Wei-dong, LI Chao, XU Shi-ying. High performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry for the analysis of anthocyanins in blackberry fruit [J]. Food Science, 2009, 30(14): 230-234
- [38] 苏帆,薛佳,杨曦,等.酚酸对红肉苹果花色苷辅色效果及稳定性的影响[J].中国农业科学,2017,50(4):732-742
- SU Fan, XUE Jia, YANG Xi, et al. Effects of phenolic acids on copigmentation and stability of anthocyanins in red-fleshed apple [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2017, 50(4): 732-742
- [39] Hager A J, Howard L R, Prior R L, et al. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed black

- raspberry products [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(6): 134-40
- [40] Cevallos C B A, Cisneros Z L. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants [J]. Food Chemistry, 2004, 86(1): 69-77
- [41] 张锦钰,郑棉文,王锋,等.辅色剂对紫淮山花色苷稳定性的影响及其热降解动力学研究[J].激光生物学报,2020,29(1): 80-86
- ZHANG Jin-yu, ZHENG Mian-wen, WANG Feng, et al. Effects of copigments on the stability of purple yam anthocyanins and their thermal degradation kinetics [J]. Acta Laser Biology Sinica, 2020, 29(1): 80-86
- [42] Cevallos C B A, Cisneros Z L. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants [J]. Food Chemistry, 2004, 86(1): 69-77
- [43] 陈伟,方丹,曹少谦.桑葚汁花色苷及其色泽热降解动力学研究[J].食品科技,2011,36(4):152-158
- CHEN Wei, FANG Dan, CAO Shao-qian. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual color of mulberry juice [J]. Food Science and Technology, 2011, 36(4): 152-158
- [44] 孙建霞,张燕,胡小松,等.花色苷的结构稳定性与降解机制研究进展[J].中国农业科学,2009,42(3):996-1008
- SUN Jian-xia, ZHANG Yan, HU Xiao-song, et al. Structural stability and degradation mechanisms of anthocyanins [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42(3): 996-1008
- [45] 王萌,李小定,刘硕,等.有机酸对紫甘薯花色苷的辅色作用[J].食品科学,2014,35(23):119-124
- WANG Meng, LI Xiao-ding, LIU Shuo, et al. Copigmentation effect of organic acids on purple sweet potato anthocyanins [J]. Food Science, 2014, 35(23): 119-124
- [46] 刘海英,邢子毅,王加华,等.不同有机酸体系中紫薯花色苷热降解稳定性研究[J].食品工业科技,2015,36(10):320-324, 334
- LIU Hai-ying, XING Zi-yi, WANG Jia-hua, et al. Study on thermal degradation stability of purple sweet potato anthocyanins in different organic acid systems [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(10): 320-324, 334
- [47] 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 Research International, 2015, 78: 313-320
- [48] Susana G M, Montserrat D, Julián C. R G, et al. Studies on the copigmentation between anthocyanins and flavan-3-ols and their influence in the colour expression of red wine [J]. Food Chemistry, 2008, 114(2): 649-656
- [49] 刘玉芹,江婷,赵先恩,等.高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱分析紫甘蓝和羽衣甘蓝中花色苷[J].分析化学,2011, 39(3):419-424
- LIU Yu-qin, JIANG Ting, ZHAO Xian-en, et al. High performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry analysis anthocyanins in purple cabbage and kale [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(3): 419-424
- [50] 王倩,汪云,宦卫青,等.紫甘蓝色素的提取及组分的研究[J].天然产物研究与开发,2010,22(6):1057-1060
- WANG Qian, WANG Yun, HUAN Wei-qin, et al. Extraction and the components of red cabbage pigment [J]. Natural Product Research and Development, 2010, 22(6): 1057-1060
- [51] 王锋,邓洁红,谭兴和,等.花色苷及其共色作用研究进展[J].食品科学,2008,2:472-476
- WANG Feng, DENG Jie-hong, TAN Xing-he, et al. Research progress on anthocyanins and copigmentation [J]. Food Science, 2008, 2: 472-476
- [52] Chen Lao-er, Hrazdina G. Structural aspects of anthocyanin-flavonoid complex formation and its role in plant color [J]. Phytochemistry, 1981, 20(2): 297-303
- [53] Goto T, Hoshino T, Takase S. Proposed structure of commelinin, a sky-blue anthocyanin complex obtained from the flower petals of *Commelina* [J]. Tetrahedron Letters, 1979, 20(31): 2905-2908
- [54] 张晓圆.黑豆红花色苷提取纯化、结构鉴定及稳定性研究[D].天津:天津科技大学,2017
- ZHANG Xiao-yuan. Extracion, purification, Structural identification and stability of black soybean red anthocyanins [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017