

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240905004

不同多酚对山茱萸汁色泽稳定性的影响

曹 艳, 刘晨星, 夏其乐*

[农业农村部果品采后处理重点实验室, 农业农村部蔬菜采后保鲜与加工重点实验室(部省共建),
全省生鲜食品智慧物流与加工重点实验室, 中国轻工业果蔬保鲜与加工重点实验室,
浙江省农业科学院食品科学研究所, 杭州 310021]

摘 要: 目的 研究不同多酚对山茱萸汁色泽稳定性的影响。**方法** 利用超高效液相色谱-串联质谱仪分析花色苷种类和含量, 利用 pH 示差法分析花色苷含量及保留率, 进而计算花色苷的热力学稳定性参数。**结果** 山茱萸花色苷主要为天竺葵素-3-O-半乳糖苷(154.000 mg/L)和矢车菊素-3-O-半乳糖苷(20.100 mg/L), 分别占总花色苷的 83.19%和 10.86%。高温对山茱萸花色苷的破坏性强, 95 °C处理 5 h 花色苷含量几乎为零; 光照对花色苷稳定性影响不大, 但避光处理仍可减慢花色苷降解。多酚可以改善山茱萸汁色泽稳定性, 以绿原酸和阿魏酸效果最好。30 °C贮藏过程中, 与对照相比, 添加绿原酸和阿魏酸的山茱萸汁中花色苷的降解速率常数下降 50.0%和 45.0%, 半衰期提高 100.35%和 74.22%, 花色苷保留率提高 45.82%和 36.76%。**结论** 绿原酸和阿魏酸均可以作为提高山茱萸汁色泽稳定性的良好辅色剂, 其中绿原酸辅色效果略优于阿魏酸。

关键词: 山茱萸; 花色苷; 多酚; 稳定性; 辅色作用

Effects of different polyphenols on the color stability of *Cornus officinalis* juice

CAO Yan, LIU Chen-Xing, XIA Qi-Le*

[Key Laboratory of Post-harvest Handling of Fruits, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Key Laboratory of Postharvest Preservation and Processing of Vegetables (Co-construction by Ministry and Province), Zhejiang Key Laboratory of Intelligent Food Logistic and Processing, Key Laboratory of Postharvest Preservation and Processing of Fruits and Vegetables, China National Light Industry, Food Science Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China]

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of different polyphenols on the color stability of *Cornus officinalis* juice. **Methods** The types and content of anthocyanins were analyzed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The pH differential method was used to analyze the content and preservation ratio of total anthocyanins, and then the thermodynamic stability parameters of anthocyanins were calculated. **Results** The main anthocyanins in *Cornus officinalis* juice were pelargonidin-3-O-galactoside (154.000 mg/L) and cyaniding-3-O-galactoside (20.100 mg/L), accounting for 83.19% and 10.86% of total anthocyanins. High temperature was extremely destructive to the anthocyanins in *Cornus officinalis* juice, and there was nearly no anthocyanin left after treatment at 95 °C for 5 h. The

基金项目: 浙江省“三农九方”科技协作项目(2023SNJF016)、地方合作项目(CA2018007)

Fund: Supported by the “Three Agriculture and Nine Prescriptions” Science and Technology Cooperation Project of Zhejiang Province (2023SNJF016), and the Local Cooperation Project (CA2018007)

*通信作者: 夏其乐, 硕士, 研究员, 主要研究方向为果品加工。E-mail: cookxql@163.com

*Corresponding author: XIA Qi-Le, Master, Professor, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, No.198, Shiqiao Road, Shangcheng District, Hangzhou 310021, China. E-mail: cookxql@163.com

negative effects of light on anthocyanin stability was relatively weaker, but keeping in darkness could slow down anthocyanin degradation. The polyphenols could improve the stability of anthocyanin in *Cornus officinalis* juice, and chlorogenic acid and ferulic acid showed the best copigmentation effect. Compared with the control, the degradation rate constant of anthocyanins decreased by 50.0% and 45.0%, the half-life of anthocyanin increased by 100.35% and 74.22%, and the anthocyanin preservation ratio increased by 45.82% and 36.76% when chlorogenic acid and ferulic acid was added in the *Cornus officinalis* juice and stored at 30 °C. **Conclusion** Chlorogenic acid and ferulic acid can be used as effective copigments to promote the color stability of *Cornus officinalis* juice, and copigmentation effect of chlorogenic acid is slightly better than that of ferulic acid.

KEY WORDS: *Cornus officinalis*; anthocyanin; polyphenols; stability; copigmentation effect

0 引 言

山茱萸(*Cornus officinalis* Sieb.et Zucc.)是药食同源的中药材, 含有花色苷、环烯醚萜和多糖等功效成分, 可以预防和辅助治疗高血糖、高血脂等慢性疾病^[1-3]。山茱萸作为浙江道地药材, 产量大、品质优, 含有的大量花色苷使其呈现鲜亮的红色, 且具有良好的抗氧化性^[4], 未来在健康食品中的应用将会大幅增加。但花色苷不稳定, 极易降解, 发生褪色或褐变, 对产品产生不良影响。因此, 保持山茱萸花色苷的稳定性将有助于山茱萸食用价值的开发和产品感官和营养品质的提升^[3-5]。

花色苷是花色素与糖基以糖苷键的形式相连接而形成的类黄酮化合物, 具有 C₆-C₃-C₆ 骨架, 花色苷分子在溶液中通常会存在 4 种互变体相互转化(图 1)^[6-7]。从图 1 中可以看出, pH 是影响花色苷色泽稳定的主要因素, 而保持花色苷黄烺阳离子结构完整稳定是维持花色苷色泽稳定的关键^[8]。此外, 高温、光照、空气氧化也可造成花色苷降解生成无色或褐色产物^[7,9]。传统的维持花色苷稳定的方法有低温、避光、隔绝空气、调节加工产品为酸性等。近年来, 越来越多的研究开始通过添加辅色剂与花色苷形成稳定复合物, 使更多的花色苷保持黄烺阳离子结构, 从而起到增色效应^[7]。常用的辅色剂有有机酸、氨基酸、金属离子、酚酸、黄酮、天然色素等^[8,10-11]。夏其乐等^[12]和楼乐燕等^[13]发现桑椹红色素、酚酸可显著提高杨梅浸泡酒中花色苷的保留率和色泽稳定性。但不同辅色剂因其结构性质不同, 对同一种花色苷的辅色效果差异较大^[11,14]。目前, 关于山茱萸中花色苷种类及其稳定性的研究较少, 研究山茱萸花色苷稳定性对山茱萸在食品中的应用具有重要的意义。

本研究以山茱萸汁为原料, 分析了其中的花色苷种类和含量, 研究了不同物理环境因素对山茱萸花色苷稳定性的影响, 考察常见多酚对山茱萸花色苷的辅色效应, 确定影响山茱萸花色苷稳定性的因素和能够提高山茱萸汁色泽稳定性的辅色剂, 以期生产高品质山茱萸产品提供理论指导和技术支持。

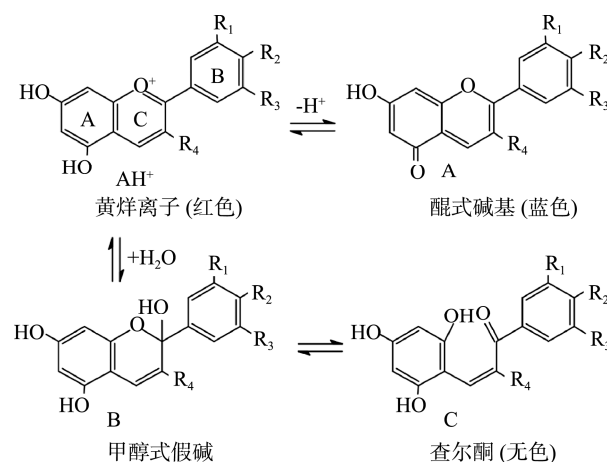


图1 花色苷在溶液中的相互转变形态

Fig.1 Mutual transformation of anthocyanins in solution

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

山茱萸采自淳安县临歧镇中药材栽培示范基地。绿原酸、阿魏酸、芦丁、香草酸、对羟基苯甲酸、儿茶素(分析标准品, 纯度 $\geq 98\%$)(上海源叶生物科技有限公司)。

WBL1022S 美的加热破壁机(美的集团有限公司); TD 电子天平($d=0.01$ g, 余姚市金诺天平仪器有限公司); AL104-IC 电子天平($d=0.1$ mg, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); DK-8D 电热恒温水槽(上海精宏实验设备有限公司); CR-400 色差仪(日本 KONICA MINOLTA 公司); UV-1800 紫外可见分光光度计(日本 SHIMADZU 公司), ExionLC™ AD 超高效液相色谱、QTRAP®6500+串联质谱仪、ACQUITY BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μ m)(美国 SCIEX 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 总花色苷含量测定

将山茱萸果实去核后, 加入 4 倍体积水打浆、过滤, 得到山茱萸汁(pH 3.05, 固形物含量 2.55%)。利用 pH 示差法测定山茱萸汁中的总花色苷含量^[13]。

1.2.2 花色苷种类和含量测定

参照赵晨雨等^[15]鉴定花色苷的方法, 利用超高效液相色谱-串联质谱仪(ultra performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)及其中的标准品 Metware 数据库(Metware database, MEDB)对比数据库测定山茱萸汁中花色苷种类和含量。流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液, 流动相 B 为甲酸/甲醇(0.1:99.9, *V/V*)溶液, 梯度洗脱程序: 0~6.0 min, 5% B; 6.0~12.0 min, 95% B; 12.0~14.0 min, 95% B; 14.0~16.0 min, 5% B。流速: 0.35 mL/min。进样体积 2 μ L, 柱温 40 $^{\circ}$ C。电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)温度 550 $^{\circ}$ C, 正离子模式下质谱电压 5500 V, 气帘气(curtain gas, CUR) 35 psi。

1.2.3 色差值测定

利用色差仪测山茱萸汁样品的颜色参数 L^* 、 a^* 、 b^* , 分别代表亮度、红绿和黄蓝, 重复 3 次。总色差(total color difference, TCD)计算公式见(1), TCD 表示总的颜色变化。TCD<1.5, 颜色变化不明显; 1.5<TCD<3.0, 颜色变化较明显, 肉眼可辨别; TCD>3.0, 颜色变化明显, 肉眼可明显区分^[16]。公式(1)中, L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* 和 L_t^* 、 a_t^* 、 b_t^* 分别为不加辅色剂和加入辅色剂后的山茱萸汁的颜色参数。

$$TCD=\sqrt{(L_0^*-L_t^*)^2+(a_0^*-a_t^*)^2+(b_0^*-b_t^*)^2}$$
 (1)

1.2.4 辅色效应测定

利用分光光度计测定对照(不添加多酚的山茱萸汁)和添加多酚的山茱萸汁在 520 nm 处的吸光值, 分别为 A_0 和 A 。根据公式(2)计算不同多酚的辅色效应^[17]。

$$\text{辅色效应}/\%=[(A-A_0)/A_0]\times 100\%$$
 (2)

1.2.5 山茱萸花色苷热力学稳定性参数测定

花色苷的热降解速率常数参照 FAN 等^[11]的方法测定。取 25 mL 山茱萸汁分别于 45、55、65、75、85、95 $^{\circ}$ C 下水浴保持 5 h, 每 1 h 取样一次, 测定花色苷含量。0 h 时花色苷含量为 C_0 , t 时刻的花色苷含量为 C_t 。分别根据公式(3)~(5)计算花色苷保留率、降解速率常数 k 和半衰期($t_{1/2}$)。

$$\text{花色苷保留率}/\%=C_t/C_0\times 100\%$$
 (3)

$$\ln(C_t/C_0)=-k\times t$$
 (4)

$$t_{1/2}=(\ln 2)/k$$
 (5)

根据公式(4)所得降解速率常数 k , 利用 Arrhenius 方程的变形式(6)计算山茱萸花色苷热降解表观活化能 E_a (kJ/mol)。公式中 R 为气体常数, T 为热力学温度。

$$\ln k=-E_a/RT$$
 (6)

1.2.6 光照对山茱萸花色苷稳定性的影响

取 5 mL 山茱萸汁经 0.22 μ m 无菌过滤器过滤, 分装于无菌离心管内, 其中一组采用铝箔纸包裹做遮光处理, 另一组不做遮光处理, 置于 30 $^{\circ}$ C 培养箱中, 开启照明灯, 离心管放置在距离白炽灯管较近的光线照射范围内, 每 5 d 取样 1 次, 测定花色苷含量的变化。

1.2.7 辅色剂对山茱萸汁中花色苷含量和山茱萸汁色泽的影响

多酚辅色剂(绿原酸、阿魏酸、芦丁、香草酸、对羟基苯甲酸、儿茶素)溶于 pH 3.6 的乙醇溶液中, 将辅色剂溶液和山茱萸汁分别用 0.22 μ m 无菌过滤器过滤, 然后将山茱萸汁和辅色剂溶液按照花色苷和辅色剂摩尔比为 1:20 混合, 装于无菌离心管中, 用铝箔纸包裹后, 置于 30 $^{\circ}$ C 培养箱中, 每隔 5 d 测定花色苷含量和色差值。

1.3 数据处理

每个实验组设置 3 个平行, 每个数据重复测定 3 次, 利用 Excel 2016 和 SPSS 19.0 计算数据标准偏差和分析数据差异显著性, 当 $P<0.05$ 时表示有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 山茱萸中花色苷种类及其含量测定

将山茱萸汁经稀释、微孔滤膜过滤后, 利用 UPLC-MS/MS 测定其中的花色苷种类及其含量, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 山茱萸中的花色苷以天竺葵素糖苷、矢车菊素糖苷、飞燕草素糖苷和锦葵素糖苷为主, 其中含量最多的为天竺葵素-3-O-半乳糖苷(154.000 mg/L)和矢车菊素-3-O-半乳糖苷(20.100 mg/L), 分别占总花色苷的 83.19%和 10.86%。

表 1 山茱萸中花色苷种类及其含量
Table 1 Content of anthocyanins in *Cornus officinalis*

名称	含量/(mg/L)	比例/%
矢车菊素-3-O-阿拉伯糖苷	0.030 $\pm$ 0.001	0.02
矢车菊素-3-O-半乳糖苷	20.100 $\pm$ 0.140	10.86
矢车菊素-3-O-葡萄糖苷	0.080 $\pm$ 0.006	0.04
飞燕草素-3-O-半乳糖苷	3.250 $\pm$ 0.042	1.76
飞燕草素-3-O-葡萄糖苷	1.700 $\pm$ 0.003	0.92
锦葵素-3-O-葡萄糖苷	0.020 $\pm$ 0.001	0.01
天竺葵色素	1.560 $\pm$ 0.006	0.84
天竺葵素-3-O-阿拉伯糖苷	2.060 $\pm$ 0.028	1.11
天竺葵素-3-O-半乳糖苷	154.000 $\pm$ 1.130	83.19
天竺葵素-3-O-葡萄糖苷	0.490 $\pm$ 0.000	0.26
原花青素	1.830 $\pm$ 0.003	0.99

2.2 温度对山茱萸花色苷稳定性的影响

山茱萸汁经过不同温度处理后, 不同时刻花色苷含量变化如图 2 所示。45 $^{\circ}$ C 和 55 $^{\circ}$ C 条件下加热 5 h 内, 花色苷含量先略有升高然后缓慢下降, 且整个加热过程中花色苷的降解较慢, 5 h 时花色苷保留率约为 90%。KARA 等^[18]研究也表明, 60 $^{\circ}$ C 及以下温度处理花色苷, 花色苷降解很少。此外, 花色苷具有黄酮骨架, 可以作为自身的良好辅色剂, 发生自聚集。花色苷聚合体的稳定性高于单体花色

苷, 而较温和的高温(<60 °C)处理较短时间更容易引起花色苷自聚, 因此, 表现出较低的降解率^[19]。当处理温度继续升高, 花色苷降解速率显著升高, 花色苷保留率随着处理温度的升高和处理时间的延长呈显著下降趋势, 且降解速率与温度成正比, 95 °C加热 5 h 后花色苷损失达到 90% 以上。根据不同温度条件下的降解速率常数, 推导出山茱萸花色苷活化能 E_a 为 8.4715×10^4 kJ/mol, 高于常见的樱桃、桑椹等浆果的活化能, 表明山茱萸花色苷在相同条件下稳定性较高, 但其降解速率受温度影响较大, 在高温下降解速率增大、降解率更高^[18,20]。

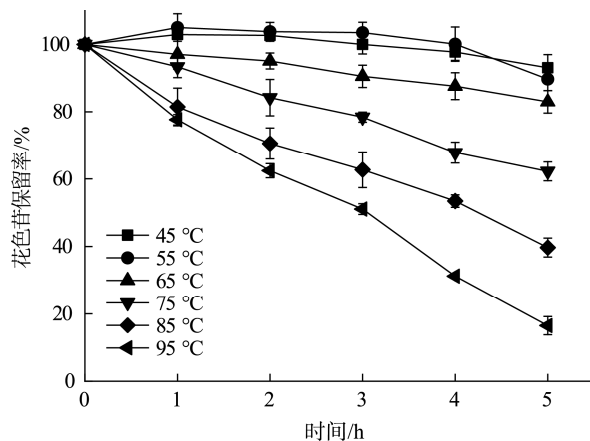


图2 不同处理温度对山茱萸汁中花色苷保留率的影响

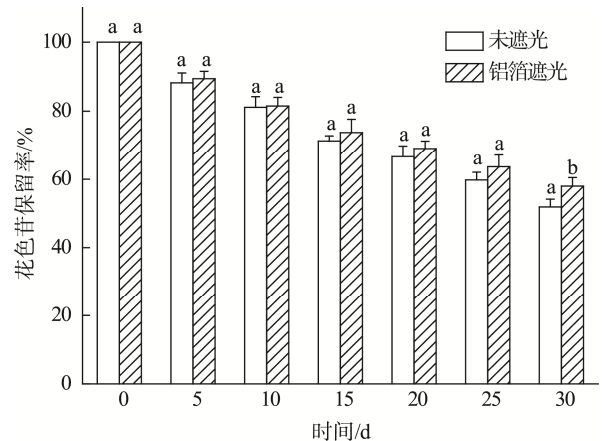
Fig.2 Effects of temperature on anthocyanin preservation ratio in *Cornus officinalis* juice

2.3 光照对山茱萸花色苷稳定性的影响

分别将山茱萸汁装于不同处理后的离心管中, 置于 30 °C、白炽灯照射的培养箱中, 贮藏 30 d 期间花色苷含量的变化如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 贮藏初期(贮藏 10 d 左右), 铝箔包裹组与未遮光组中花色苷保留率几乎没有差别, 遮光处理并没有显著降低花色苷的降解。贮藏 10 d 之后两组间的花色苷保留率差异逐渐增大, 铝箔的保护效应逐渐显露, 该组中花色苷的保留率高于未遮光组。贮藏 30 d 时, 未遮光组中花色苷保留率为 51.90%, 而铝箔遮光组中花色苷保留率显著高于未遮光组(57.98%, $P < 0.05$)。因此, 对于花色苷含量较高的原料或食品在贮藏期间应避免阳光直射, 以减缓花色苷降解, 进而保持鲜亮诱人的色泽。相比于温度对花色苷稳定性的影响(图 2), 光照引起的花色苷降解相对较慢, 与已有报道中蓝莓花色苷在光照条件下的稳定性变化结果一致^[21]。

2.4 不同辅色剂对山茱萸花色苷稳定性和山茱萸汁色泽的影响

酚类物质中含有大量羟基, 具有良好的抗氧化性, 可以减缓花色苷的降解^[7,13]。此外, 多酚分子结构中含有苯环和供/吸电子基团, 可以与花色苷的芳香环、羟基以及糖苷



注: 不同字母表示组间差异显著($P < 0.05$)。

图3 光照对山茱萸汁中花色苷保留率的影响

Fig.3 Effects of light on the preservation ratio of anthocyanin in *Cornus officinalis* juice

形成范德华力、氢键和 π 电子云堆积等非共价作用力, 与花色苷形成复合物, 将花色苷的黄烩离子包裹起来免受攻击, 从而达到保护花色苷结构和色泽稳定的功效, 因此常被用作辅色剂^[7,22]。不同辅色剂对花色苷的辅色效应差异较大(图 4a), 绿原酸、阿魏酸、芦丁和对香豆酸可有效提高山茱萸花色苷的稳定性, 辅色效应为 37.95%~58.59%, 儿茶素、对羟基苯甲酸和香草酸对山茱萸花色苷的辅色效应较弱(4.96%~21.51%)。不同酚酸对花色苷的辅色效果差异可能是由酚酸的结构差异造成的。研究表明, 在形成多酚-花色苷复合物的过程中, 羟基肉桂酸类多酚(如阿魏酸、绿原酸)比羟基苯甲酸类多酚(如对羟基苯甲酸、香草酸)更容易与花色苷形成较强的氢键和更小的分子平面夹角, 使得他们之间的分子距离更短^[23]。另一方面, 儿茶素、对羟基苯甲酸、香草酸结构简单, 除苯环可与花色苷之间形成电子云堆积能量外, 支链较短、且基团简单, 不易与花色苷其他基团形成较强的相互作用^[14]。而绿原酸、阿魏酸、芦丁和对香豆酸含有较多苯环或较长且含有不饱和键的支链, 更易与花色苷分子的侧链形成较强的氢键等相互作用, 使得花色苷的糖苷发生扭转折叠, 对花色苷黄烩离子的包裹性更好, 进而更好地保护花色苷不受外部不良环境因素的影响而降解^[17,24-25]。

山茱萸汁中加入不同辅色剂, 于 30 °C 避光贮藏 30 d 过程中, 花色苷含量均保持较高水平(图 4b), 尤其是在添加绿原酸、阿魏酸、芦丁和对香豆酸条件下, 贮藏 30 d 后花色苷保留率在 48.69%~53.31%, 而添加儿茶素、对羟基苯甲酸、香草酸条件下花色苷保留率为 40.0% 左右, 与没有添加辅色剂的对照组相差不大(图 4c)。贮藏期间, 添加绿原酸、阿魏酸、芦丁和对香豆酸的山茱萸汁的颜色参数 a^* 一直处于较高水平(图 4d), 且在贮藏 10 d 之后与其他 4 组差异逐渐明显, TCD 值大多小于 1.5(表 2), 表明贮藏过

程中山茱萸汁能够维持较高的红色值、色泽变化速度较慢。添加辅色剂组中 TCD 值显著低于对照, 因此, 多酚类物质均可提高花色苷稳定性, 有助于维持山茱萸汁贮藏期间色泽稳定, 其中以绿原酸和阿魏酸效果较好, 花色苷保留率比对照提高 45.82% 和 36.76%, 山茱萸汁色泽变化不明显; 儿茶素和对羟基苯甲酸效果较差, 贮藏 30 d 后, 山茱萸汁色泽变化肉眼可辨。

不同辅色剂由于自身结构和性质的差异, 如苯环上的取代基是否具有较强的吸电子能力、分子构象是否灵活多变等^[26-27], 导致其与山茱萸汁中花色苷的结合力强弱也不同, 进而表现出不同的辅色效果。黄酮(如儿茶素和芦丁)被用作辅色剂是因为其具有与花色苷相似的骨架结构, 当黄酮类辅色剂的三元环平面与花色苷分子中 A、B、C 环处于面对面、近似平行的位置时, 两者之间更容易形成较强的 π 电子云堆积作用, 进而形成较稳定的复合物^[14]。此外, 黄酮中的吸电子取代基(-OH, -C=C-, -OCH₃)和较长的能够灵活转动的侧链, 有利于减少分子间的空间位阻效应,

与花色苷形成较强的范德华力和氢键^[28-29]。在此情况下, 黄酮辅色剂与花色苷之间通过非共价键作用力形成相对较稳定的复合物, 有效保持花色苷黄烺阳离子的结构稳定性, 使花色苷溶液呈现鲜亮的红色, 从而增加花色苷的色泽稳定性。因此, 具有较长侧链的芦丁辅色效果优于儿茶素。

添加不同辅色剂条件下花色苷的降解速率常数(k)和半衰期($t_{1/2}$)的变化与图 4 中结果一致, 如表 2 所示。结果表明, 添加辅色剂后, 山茱萸花色苷的热稳定性提高, 尤其是在添加绿原酸和阿魏酸条件下, 与对照相比, 降解速率常数分别下降 50.0% 和 45.0%, 半衰期延长了 100.35% 和 74.22%。添加芦丁、对香豆酸时, 降解速率显著下降了 32.50%~40.0%, 半衰期延长了 48.66%~70.67%, 而添加儿茶素、对羟基苯甲酸和香草酸时, 降解速率常数和半衰期改变并不明显。因此, 绿原酸和阿魏酸可作为山茱萸汁的良好辅色剂, 而绿原酸辅色效果略优于阿魏酸。EIRO 等^[30]的研究也表明, 绿原酸对天竺葵色素色泽稳定性具有较好的保护作用。

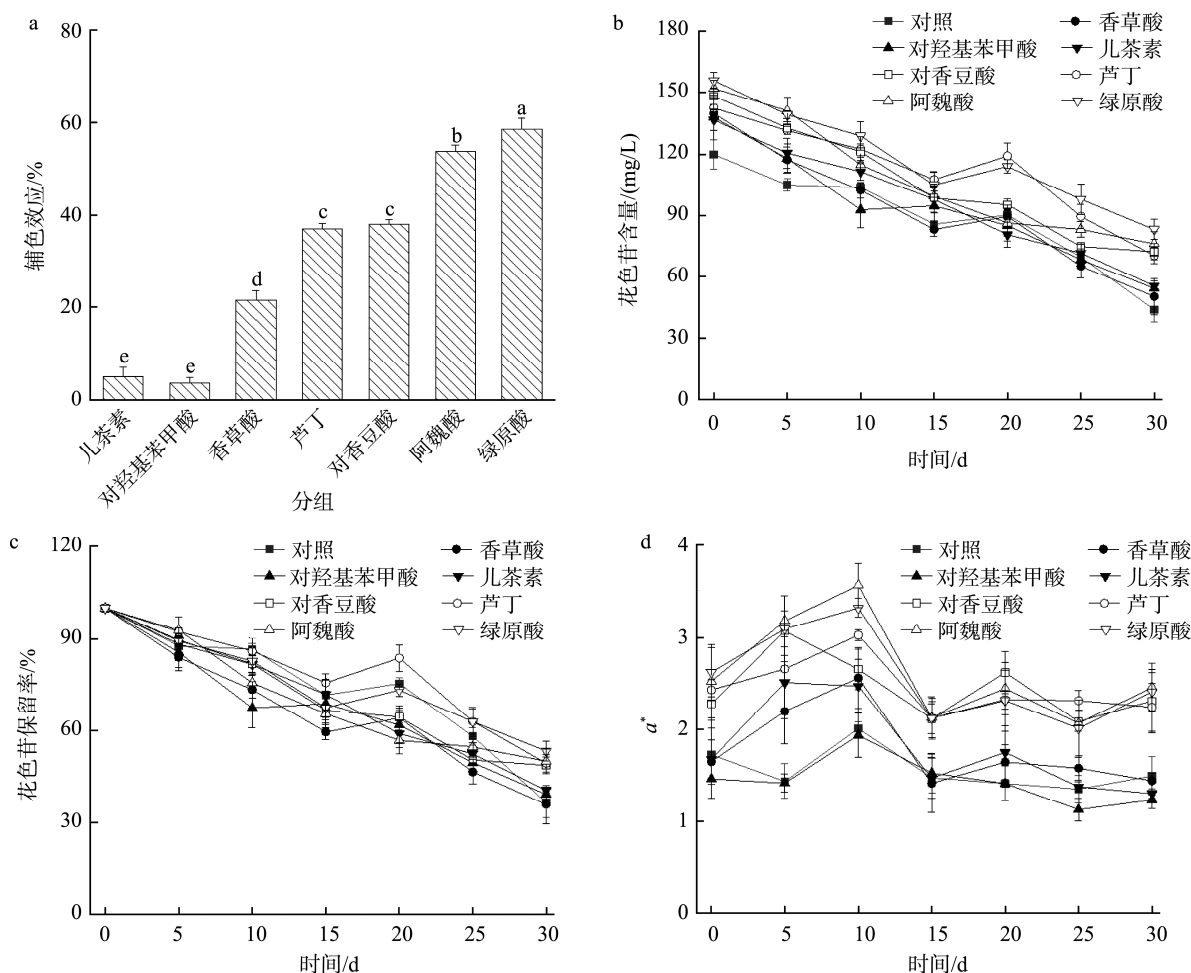


图4 不同辅色剂的辅色效应(a)及其对山茱萸汁贮藏期间花色苷含量(b)、花色苷保留率(c)和 a^* (d)的影响

Fig.4 Copigmentation effects of different copigments (a) and their effects of on the anthocyanin content (b), anthocyanin preservation ratio (c) and a^* (d) of *Cornus officinalis* juice during storage

表 2 不同辅色剂对山茱萸汁中花色苷半衰期、降解速率常数和 TCD 的影响

Table 2 Effects of different copigments on the half-life of anthocyanin, degradation rate constant and TCD of <i>Cornus officinalis</i> juice			
实验组	降解速率常数 k	半衰期 $t_{1/2}/\text{d}$	TCD
对照	0.040±0.004 ^a	17.22±1.50 ^d	2.23±0.28 ^a
香草酸	0.033±0.005 ^{ac}	21.60±3.33 ^{cd}	1.13±0.15 ^{cd}
对羟基苯甲酸	0.033±0.004 ^a	21.00±2.10 ^d	1.71±0.08 ^b
儿茶酸	0.037±0.001 ^a	18.91±0.78 ^d	1.59±0.24 ^b
对香豆酸	0.027±0.001 ^c	25.60±1.39 ^{bc}	1.14±0.32 ^{cd}
芦丁	0.024±0.003 ^{bc}	29.39±3.01 ^b	1.41±0.32 ^{bc}
阿魏酸	0.022±0.003 ^{bc}	30.0±4.50 ^{ab}	1.27±0.44 ^{cd}
绿原酸	0.020±0.001 ^b	34.50±0.96 ^a	1.03±0.27 ^d

注: 不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

3 结论

本研究明确了山茱萸中主要花色苷为天竺葵素-3-O-半乳糖苷(83.19%), 高温对山茱萸花色苷的破坏性最强, 添加多酚类辅色剂均可提高山茱萸花色苷的稳定性, 维持贮藏期间山茱萸汁的色泽, 其中以绿原酸和阿魏酸辅色效果最好, 山茱萸花色苷半衰期延长约 1 倍, 贮藏 30 d 后山茱萸汁中花色苷保留率显著提高。山茱萸作为药食两用资源, 随着人们对生活质量和营养健康的重视度提高, 其在健康食品开发方面的研究将会越来越多。本研究结果将为山茱萸健康食品的活性成分稳态化及产品品质提升提供理论基础。

参考文献

[1] CAO B, ZENG MN, HAO FX, *et al.* *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc. attenuates $A\beta_{25-35}$ -induced mitochondrial damage and neuroinflammation in mice by modulating the ERK pathway [J]. *Phytomedicine*, 2024, 129: 155709.

[2] YANG M, HAO ZY, WANG XL, *et al.* Four undescribed iridoid glycosides with antidiabetic activity from fruits of *Cornus officinalis* Sieb. Et Zucc. [J]. *Fitoterapia*, 2023, 165: 105393.

[3] GAO X, LIU Y, AN ZC, *et al.* Active components and pharmacological effects of *Cornus officinalis*: Literature review [J]. *Front Pharm*, 2021, 12: 633447.

[4] 张佳辰, 丁蕾, 何传波, 等. 西番莲果皮花色苷对 H_2O_2 诱导 L02 细胞氧化损伤的抑制作用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(2): 198–206.

ZHANG JC, DING L, HE CB, *et al.* Inhibition effect of peel of passion fruits anthocyanins on H_2O_2 -induced oxidative damage in L02 cells [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(2): 198–206.

[5] DINDA B, KYIAKOPOULOS AM, DINDA S, *et al.* *Cornus mas* L. (cornelian cherry), an important European and Asian traditional food and medicine: Ethnomedicine, phytochemistry and pharmacology for its commercial utilization in drug industry [J]. *J Ethnopharm*, 2016, 193:

670–690.

[6] 张欣珂, 赵旭, 刘沛通, 等. 红葡萄酒的花色苷: 来源、呈色与反应[J]. *食品科学*, 2023, 44(23): 342–352.

ZHANG XK, ZHAO X, LIU PT, *et al.* Anthocyanins in red wine: The origin, coloration and reaction [J]. *Food Sci*, 2023, 44(23): 342–352.

[7] CAI DB, LI XS, CHEN JL, *et al.* A comprehensive review on innovative and advanced stabilization approaches of anthocyanin by modifying structure and controlling environmental factors [J]. *Food Chem*, 2022, 366: 130611.

[8] TROUILLAS P, SANCHE-AECÍA JC, DE FREITAS V, *et al.* Stabilizing and modulating color by copigmentation: Insights from theory and experiment [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(9): 4937–4982.

[9] SINELA A, RAWAT N, MERTZ C, *et al.* Anthocyanins degradation during storage of *Hibiscus sabdariffa* extract and evolution of its degradation products [J]. *Food Chem*, 2017, 214: 234–241.

[10] 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.

[11] FAN LL, WANG Y, XIE PJ, *et al.* Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 299–308.

[12] 夏其乐, 曹艳, 陈剑兵, 等. 改善杨梅露酒色泽稳定性的研究[J]. *浙江农业学报*, 2018, 30(10): 1775–1781.

XIA QL, CAO Y, CHEN JB, *et al.* Investigation of improving color stability of bayberry integrated alcoholic beverage [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2018, 30(10): 1775–1781.

[13] 楼乐燕, 陈虹吉, 尹培, 等. 酚酸增强杨梅清汁贮藏期间色泽稳定性的研究[J]. *食品科学*, 2019, 40(9): 220–227.

LOU LY, CHEN HJ, YIN P, *et al.* Study on enhancing the color stability of beyberry clear juice during storage by phenolic acid [J]. *Food Sci*, 2019, 40(9): 220–227.

[14] CAO Y, XIA QL, ANIY A, *et al.* Copigmentation effect of flavonols on anthocyanins in black mulberry juice and their interaction mechanism investigation [J]. *Food Chem*, 2023, 399: 133927.

[15] 赵晨雨, 李慧敏, 王新媛, 等. 酶法提取刺五加干果花色苷工艺优化及其组成分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(17): 7006–7013.

ZHAO CY, LI HM, WANG XY, *et al.* Optimization of enzymatic extraction and composition analysis of anthocyanins from *Acanthopanax senticosus* dried fruit [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(17): 7006–7013.

[16] KWAU E, MA Y, TCHABO W, *et al.* Effect of lactobacillus strains on phenolic profile, color attributes and antioxidant activities of lactic-acid-fermented mulberry juice [J]. *Food Chem*, 2018, 250: 148–154.

[17] WU L, ZHANG Y, FAN S, *et al.* Intermolecular interactions between malvidin-3-O-glucoside and caffeic acid: Structural and thermodynamic characterization and its effect on real wine color quality [J]. *Food Chem*, 2024, 453: 139617.

[18] KARA Ş, ERÇELEBI EA. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of Urmu mulberry (*Morus nigra* L.) [J]. *J Food Eng*, 2013, 116: 541–547.

[19] ZOU H, MA Y, LIAO XJ, *et al.* Effects of high pressure processing on the copigmentation reaction of pelargonidin-3-glucoside and catechin [J].

- LWT-Food Sci Technol, 2019, 108: 240–246.
- [20] 薛宏坤, 韩茜宇, 谭佳琪, 等. 黑加仑花色苷的分离纯化及其热降解动力学[J]. 精细化工, 2019, 4(9): 721–729.
- XUE HK, HAN QY, TAN JQ, *et al.* Purification and thermal degradation kinetics of anthocyanins from blackcurrant [J]. Fine Chem, 2019, 4(9): 721–729.
- [21] 李恩惠, 矫馨瑶, 王晨歌, 等. 蓝莓花色苷降解动力学及稳定性 [J]. 食品科学, 2018, 39(5): 1–7.
- LI ENH, JIAO XY, WANG CG, *et al.* Degradation kinetics and stability of anthocyanins from blueberry [J]. Food Sci, 2018, 39(5): 1–7.
- [22] 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): 1–10.
- WANG ERL, HUANG JY, DUAN HZ, *et al.* Progress on the stabilization technology of anthocyanins and the application prospects [J]. Sci Technol Food Ind, 2024, 45(18): 1–10.
- [23] WU L, ZHANG Y, PREJANÒ M, *et al.* Gallic acid improves color quality and stability of red wine via physico-chemical interaction and chemical transformation as revealed by thermodynamics, real wine dynamics and benchmark quantum mechanical calculations [J]. Food Res Int, 2024, 188: 114510.
- [24] TRILOLO A, LO-CELLO F, PLECHKOVA NV, *et al.* Structure of anisole derivatives by total neutron and X-ray scattering: Evidences of weak C-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$ π interactions in the liquid state [J]. J Mol Liq, 2020, 314: 113795.
- [25] DIMITRIĆ-MARKOVIĆ JM, PETRANOVIĆ NA, BARANAC JM. The copigmentation effect of sinapic acid on malvin: A spectroscopic investigation on colour enhancement [J]. J Photochem Photobiol B: Biol, 2005, 78(3): 223–228.
- [26] ZHANG B, HE F, ZHOU PP, *et al.* The color expression of copigmentation between malvidin-3-O-glucoside and three phenolic aldehydes in model solutions: The effects of pH and molar ratio [J]. Food Chem, 2016, 199: 220–228.
- [27] MALAJ N, DE-SIMONE BC, QUARTAROLO AD, *et al.* Spectrophotometric study of the copigmentation of malvidin 3-O-glucoside with *p*-coumaric, vanillic and syringic acids [J]. Food Chem, 2013, 141(4): 3614–3620.
- [28] CHEN JY, DU J, LI ML, *et al.* Degradation kinetics and pathways of red raspberry anthocyanins in model and juice systems and their correlation with color and antioxidant changes during storage [J]. LWT-Food Sci Technol, 2020, 128: 109448.
- [29] SINOPOLI A, CALOGERO G, BARTOLOTTA A. Computational aspects of anthocyanidins and anthocyanins: A review [J]. Food Chem, 2019, 297: 124898.
- [30] EIRO MJ, HEINONEN M. Anthocyanin color behavior and stability during storage: Effect of intermolecular copigmentation [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(25): 7461–7466.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



曹 艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为植物源活性成分稳态化。
E-mail: caoyan_115@163.com



夏其乐, 硕士, 研究员, 主要研究方向为果品加工。
E-mail: cookxql@163.com