

# 花色苷与淀粉复合物的制备及应用研究进展

娄艺航, 黄婷, 张璇, 田灵敏\*, 白卫滨  
(暨南大学理工学院, 广东 广州 510632)

**摘要:** 花色苷是一种天然着色剂, 因其范围广泛的颜色、无毒害性和有益的健康效益而引起越来越多的关注。尽管花色苷在食品、制药行业具有巨大的应用潜力, 但其相对不稳定, 导致应用受到限制。鉴于淀粉能提高花色苷在贮藏过程中的稳定性, 被认为是良好的花色苷保护剂, 近年来许多研究通过物理、化学等一系列方法将两者结合, 复合物的形式不仅能增强花色苷的稳定性, 还能改善淀粉的力学性能, 更好地提高淀粉和花色苷的稳定性以使其应用于药物输送、生物医学、农业和食品生产等领域。本文概述花色苷与淀粉的基础结构特性, 汇总多种花色苷-淀粉复合物的制备方法, 并总结花色苷-淀粉互作对花色苷稳定性、生物利用度、抗氧化活性、淀粉结晶度、糊化性质、力学性能、消化率的影响, 以及复合物在当前的应用进展, 旨在为未来花色苷-淀粉复合物制备方法的研究及应用提供参考。

**关键词:** 花色苷; 淀粉; 相互作用; 稳定性

## Progress in Preparation and Application of Anthocyanin-Starch Complexes: A Review

LOU Yihang, HUANG Ting, ZHANG Xuan, TIAN Lingmin\*, BAI Weibin  
(College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** Anthocyanins are natural colorants that have attracted increasing attention due to their wide color range, non-toxicity and health benefits. Although anthocyanins have great application potential in the food and pharmaceutical industries, their application is limited due to the relative instability. Starch is considered as a good protective agent for anthocyanins, which can improve the stability of anthocyanins during storage. In recent years, many studies have combined the two compounds by different methods such as physical and chemical methods. This can not only enhance the stability of anthocyanins, but also improve the mechanical properties of starch, which will result in better application of starch and anthocyanins in drug delivery, biomedicine, agriculture, and food production. The basic structural characteristics of anthocyanins and starch, and the various methods for preparing anthocyanin-starch complexes are summarized herein. Also, the effects of anthocyanin-starch interactions on anthocyanin stability, bioavailability and antioxidant activity and on starch crystallinity, gelatinization properties, mechanical properties and digestibility are reviewed, and the current progress in the application of anthocyanin-starch complexes is outlined. It is hoped that this review will provide a reference for future research on the preparation and application of anthocyanin-starch complexes.

**Keywords:** anthocyanins; starch; interaction; stability

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220731-349

中图分类号: TS234.8

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)13-0317-11

引文格式:

娄艺航, 黄婷, 张璇, 等. 花色苷与淀粉复合物的制备及应用研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(13): 317-327.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220731-349. <http://www.spkx.net.cn>

LOU Yihang, HUANG Ting, ZHANG Xuan, et al. Progress in preparation and application of anthocyanin-starch complexes: a review[J]. Food Science, 2023, 44(13): 317-327. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220731-349. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-07-31

基金项目: 广东省国际科技合作项目(2021A0505030043); 广东省珠江人才计划项目(2017GC010387)

第一作者简介: 娄艺航(2000—)(ORCID: 0000-0002-7117-7802), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然植物花色苷的提取与生物活性。E-mail: splyh2017@163.com

\*通信作者简介: 田灵敏(1985—)(ORCID: 0000-0001-5388-416X), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为果蔬加工与肠道健康。E-mail: tianlinmin@163.com

花青素是天然水溶性植物色素,广泛存在于水果、蔬菜、谷物中,赋予食物鲜艳的外观。当花青素以糖苷形式与糖基结合时,即为花色苷,花色苷是2-苯基苯并吡喃阳离子羟基甲基化后与一个或多个糖分子结合而成的化合物。花色苷对环境非常敏感,化学稳定性较差,pH值、温度、光照、溶剂和金属离子等因素的改变均会引起花色苷化学结构的变化。花色苷会随着温度的升高发生降解,在95℃下加热3h后,接骨木花青素损失率达50%以上<sup>[1]</sup>。花色苷对pH值的变化非常敏感,在pH<2的酸性水溶液中,花色苷主要以烺盐离子存在<sup>[2]</sup>,在室温等酸性水溶液(pH 4~6)中,花色苷主要以甲醇假碱和查耳酮之间环链互变异构平衡的形式存在,花色苷结构随着pH值的变化不断发生转变<sup>[3]</sup>,从而引起颜色的变化。

现有研究表明,花色苷具有多种有益健康的活性,如抗氧化、抗微生物、抗糖尿病、抗肥胖、抗炎、抗增殖和抗癌等<sup>[4-5]</sup>。然而,花色苷的这些营养健康效应受到其低稳定性和低生物利用度的限制。其酚羟基很容易被氧化成醌,导致生物活性降低;其次,花色苷在人体中的吸收有限,动物和人体研究已证实花色苷具有极低的吸收率,并且大多数花色苷在口服数小时后会于胃肠道中迅速消失<sup>[6]</sup>。提高花色苷的生物利用度可以极大提高其在疾病预防中的应用潜力,正因如此,近年来天然活性成分花色苷的包装也逐渐受到重视<sup>[7]</sup>。封装花色苷不仅增强其水溶性,保护其免受消化道中不利条件的影响,还可以辅助活性成分靶向释放到目标区域(如肠道),以更好地被人体吸收<sup>[8]</sup>。综上,将花色苷进行包埋改造以使其更好地在消化道中递送十分重要。

本文汇总了多种花色苷-淀粉的混合物制备方式,并总结制备中的互作对花色苷稳定性、生物利用度、抗氧化活性、淀粉结晶度、糊化性质、力学性能、消化率的影响,以及复合物在当前的应用进展,旨在更好地了解花色苷-淀粉相互作用机制。

## 1 花色苷与淀粉复合物的制备方式

淀粉是一种由众多 $\alpha$ -葡萄糖残基单元聚合而成的多糖,按分子结构不同可将其分为直链淀粉与支链淀粉。直链淀粉是由通过 $\alpha$ -(1,4)-糖苷键连接的吡喃葡萄糖单元组成的线性聚合物,直链淀粉卷曲盘旋,呈螺旋状;支链淀粉较直链淀粉分子质量大得多,是由 $\alpha$ -(1,4)葡聚糖作为主链,通过 $\alpha$ -(1,6)-糖苷键将支链连接在主链上的聚合物,具有高度分支结构<sup>[9]</sup>。

直链淀粉和支链淀粉的特殊化学结构为淀粉颗粒与花色苷等生物活性分子的相互作用提供了可能。这种相互作用既可以增强花色苷的稳定性,又可以改善淀粉的物理化学性质。淀粉与花色苷的互作包括共价作用

和非共价作用,非共价作用涉及氢键、疏水相互作用、静电相互作用和离子键,共价作用则是通过化学方式将花色苷与淀粉结合<sup>[10]</sup>。相互作用的结果及其对食品特性的影响取决于花色苷和淀粉的类型、结构以及复合物的制备方法。花色苷中富含羰基和羟基,可以与淀粉分子中的羟基相互作用,形成非包容性的复合物,主要是通过氢键形成<sup>[11]</sup>;直链淀粉可以与客体小分子(如花色苷),相互作用以形成V型直链淀粉单个左旋螺旋形式的包合物,其主要作用力为螺旋腔内的疏水相互作用(图1)。研究表明,对于同一多酚类化合物,支链淀粉比直链淀粉具有更强的负载能力<sup>[12]</sup>。

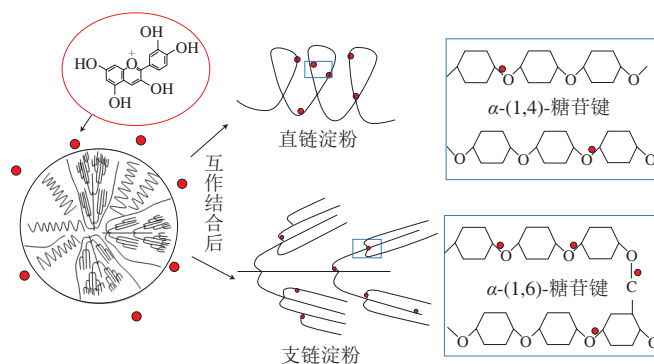


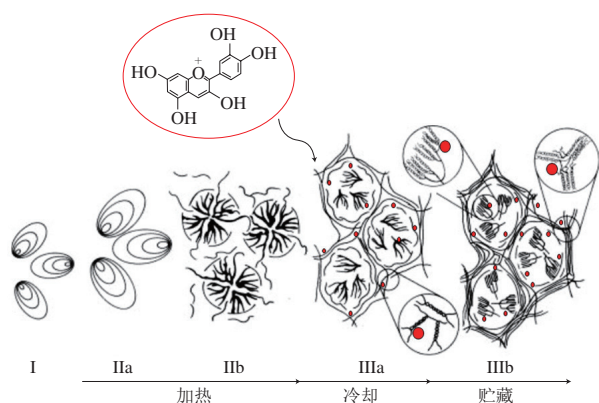
图1 花色苷与淀粉互作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of anthocyanin-starch interaction

基于以上相互作用,目前研究者已采用加热糊化法、挤压法、乳化法、缩醛法、超高压法、微凝胶法、微胶囊化等多种包埋技术,成功将花色苷负载于淀粉中,极大改善了两者的物理特性和化学活性。

### 1.1 糊化法

淀粉在含水体系中经加热和退火后物理结构发生极大变化<sup>[13]</sup>,即淀粉的糊化和老化。糊化作用是淀粉从半结晶、相对难消化的形式最终转化为无定形、易消化的形式<sup>[14]</sup>,糊化后淀粉微晶熔化、双螺旋展开、氢键断裂,颗粒结构坍塌。糊化过程中伴随结晶度轻微降低,淀粉颗粒的无定形区域发生水合,然后淀粉晶体发生熔化直至结晶度完全丧失。淀粉糊化后直链淀粉的羟基暴露,容易通过氢键或疏水相互作用与极性有机化合物(如带正电的花色苷)相互作用,进一步形成V型复合物。淀粉老化也叫回生,糊化后当温度下降,被分解的淀粉链逐渐形成与天然颗粒不同的部分有序结构,淀粉链之间重新形成氢键。在淀粉回生时添加花色苷可将其包埋入淀粉链中,形成不稳定的淀粉-花色苷复合物(图2)。因此,该法可以在淀粉缓慢冷却时形成淀粉-花色苷复合物。



I.天然淀粉颗粒；IIa.淀粉颗粒吸水膨胀；IIb.直链淀粉浸出且部分颗粒破碎；IIIa.直链淀粉再生；IIIb.支链淀粉再生。

图2 回生冷却形成不稳定的花色苷-淀粉复合物示意图<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the formation of unstable anthocyanin-starch complexes by regenerative cooling<sup>[15]</sup>

## 1.2 挤压法

挤压是一种高温短时间的加工方法，也是常见的重要食品加工技术之一，涉及多种操作，包括混合、加热、捏合、剪切和成型，这类热机械过程可以破坏淀粉中的化学键，导致淀粉糊化、熔化和降解，这些技术在连续化和工业化生产中被广泛使用，具有成本低、生产率高和能源效率高的优点<sup>[16]</sup>。挤压过程中产生的热能与剪切效应结合，通过破坏淀粉颗粒、熔化微晶、迫使分子分解和形成新的螺旋结构，诱导淀粉颗粒结构变化。淀粉在挤出机中与水一起加工，加热至糊化温度以下时淀粉颗粒仍保持完整的晶体结构，达到糊化温度后淀粉颗粒会发生水合、膨胀、分解和降解，从而转化为糊状物<sup>[17]</sup>，伴随着淀粉结构和物理化学性质的改变。挤压过程中剪切速率、温度、共振时间和水分含量均为影响挤出产品结构功能的因素。

高温不仅导致淀粉糊化，还会使花色苷共价键断裂，发生热不稳定性降解并破坏细胞壁基质，因此更短时间的高温处理可以提高花色苷的保留率，从而提高淀粉与花色苷互作的可及性<sup>[18]</sup>。当淀粉通过挤压糊化时，由于分子间和分子内氢键的断裂，晶体结构被破坏，导致更多的羟基暴露与水分子形成氢键<sup>[19]</sup>。小分子花色苷的存在可以插入聚合物链，中断氢键并使淀粉链展开，红外光谱显示酚类化合物的加入并未产生新的共价键，挤出后复合物间的相互作用主要由非共价键（如氢键）提供<sup>[20]</sup>。另外，通过挤压法花色苷可以与淀粉产生更复杂的基质，增加淀粉膜的厚度。

花色苷与淀粉共混挤出既能促使两者结合，同时可以保护花色苷活性免于损失，在挤压过程中花色苷的保留率取决于挤压温度、水分含量、螺杆转速和进料速度<sup>[21]</sup>。当花色苷单独挤出时，花色苷损失显著。将玉米淀粉与蔓越莓中的花色苷以不同比例混合挤出，发现淀粉比例越大，

花色苷损失率越小，表明挤出混合物中淀粉对花色苷具有保护作用<sup>[22]</sup>。花色苷与淀粉混合挤出还会改变复合物的颜色、糊化性质、吸水性等<sup>[23]</sup>，改变挤出条件可调节挤出物的特性，用于开发不同食品。

## 1.3 乳化法

### 1.3.1 单一乳化法

传统上，乳液根据其组成相的相对空间分布可分为水包油（O/W）乳液和油包水（W/O）乳液。Pickering乳液是由固体纳米颗粒代替有机表面活性剂作为稳定剂的新型乳液，具有乳化剂用量少、人体毒害性远小于表面活性剂、界面稳定性强等优点。作为常见的天然生物聚合物，淀粉由于其可生物降解性、生物相容性和低成本等优点，被广泛用于制备Pickering乳液。淀粉颗粒除每个结构单元中的众多官能团外，不同分子质量和化学结构的不同类型淀粉可以进行各种改性，从而产生一系列具有不同疏水性的改性淀粉；其次，与脂质和蛋白质作为稳定剂时相反，热诱导糊化后淀粉结构变得更加稳定<sup>[24]</sup>。上述特性使淀粉被广泛选作制备乳液的优良乳化剂。林晓瑛<sup>[25]</sup>将浆果花色苷进行包埋，采用疏水改性藜麦淀粉制备花色苷双重Pickering乳液，花色苷包埋率达到97%，在模拟胃液消化后花色苷保留率约为86%，经模拟肠液消化后花色苷保留率为40%，说明淀粉Pickering乳剂能抵抗胃和小肠的部分消化，一定程度保护花色苷免受pH值和温度影响。

淀粉经疏水改性后已成功用于制备Pickering乳液。以淀粉为原料制备的纳米颗粒用于稳定Pickering乳液时，由于淀粉颗粒在乳液贮藏过程中发生溶胀，形成空间位阻效应，使乳液表现出更强的稳定性。乳化剂能够与淀粉分子发生相互作用形成稳定的复合物。研究发现，花色苷能与淀粉很好地结合，这可能是由于花色苷大量的亲水性羟基与淀粉分子充分结合<sup>[26]</sup>。

纳米淀粉颗粒更有利于形成稳定的乳液，同时其与花色苷互作增强了乳液的抗氧化活性。采用纳米级红米淀粉与花青素制备稳定的O/W型Pickering乳液，发现红米淀粉颗粒越小，乳化程度越高，乳液稳定性越好，并且较白米淀粉具有更高的抗脂质氧化稳定性<sup>[27]</sup>。有学者发现纳米级黑米淀粉颗粒稳定的Pickering乳液具有良好的贮藏和热稳定性<sup>[28]</sup>，将黑米淀粉颗粒研磨至纳米级时，其中的酚类物质（如花青素）仍很好地保留在淀粉颗粒中，并且该Pickering乳液具有增强的脂质抗氧化作用。

### 1.3.2 多重乳化法

水包油包水（W/O/W）双重乳液也是一种常见的微胶囊化工艺，通常用作亲水活性材料的载体。多重乳化后在红外光谱和X射线衍射图中可以观察花青素与多糖壁材的静电相互作用和结晶度下降的现象<sup>[29]</sup>。如图3所示，将花青素水溶液水相（ $W_1$ ）和由聚蓖麻油酸

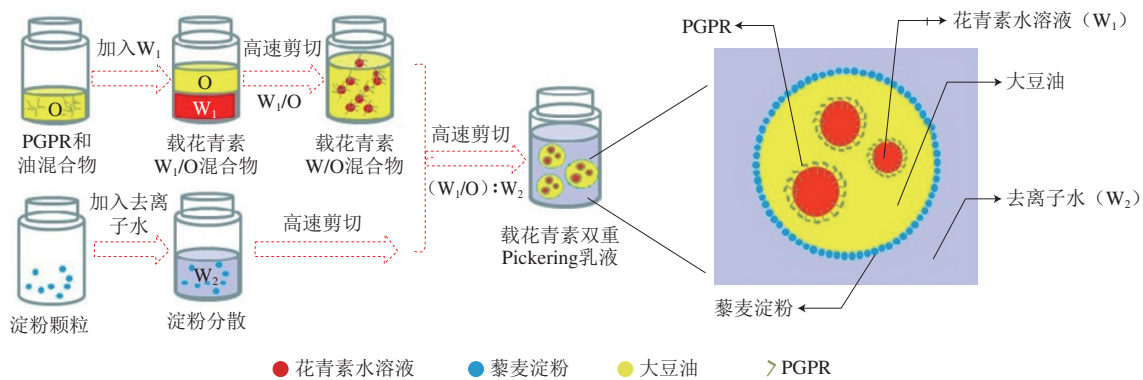


图3 稳定负载花青素的藜麦淀粉双重Pickering乳液的制备示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram for the preparation of anthocyanin-loaded double Pickering emulsion stabilized by octenylsuccinate quinoa starch<sup>[30]</sup>

甘油酯 (polyglycerol polyricinoleate, PGPR) 组成的大豆油油相 (O) 充分混合均匀, 制备负载花青素的 $W_1/O$ 乳液, 再将其加入到含有辛烯基琥珀酸修饰的藜麦淀粉的外部水相 $W_2$ , 混合制备得到花青素负载双Pickering乳液, 在模拟肠液消化后, 由于淀粉水解导致乳滴破坏, 大部分花青素得以释放, 极大增强了花青素的稳定性, 该技术提供了一种基于淀粉的双重Pickering乳液作为花青素有效载体用于肠道靶向递送的潜在途径<sup>[30]</sup>。但淀粉基双重乳液往往不够稳定, 需要与其他多糖交联剂复合。研究发现, 以明胶和阿拉伯树胶作为壁材与黑树莓花青素交联能够增强黑树莓花青素的贮藏稳定性和热稳定性<sup>[31]</sup>。

#### 1.4 高静水压法

生物聚合物在高压下显示出与其天然结构不同的变化。室温下, 高压可以引起淀粉-水悬浮液中淀粉颗粒的糊化<sup>[32]</sup>, 由于压力对淀粉颗粒中氢键的影响有限, 但对非共价化学键影响较大, 通过对二级和三级结构的修饰能够改变淀粉的功能特性, 通常高压处理后淀粉仍能保持其完整的形状<sup>[33]</sup>。高压对淀粉含量、溶胀性和溶解性、双折射性、热特性、糊化、回生和淀粉的体外酶消化率等理化性质均有影响<sup>[34]</sup>。压力诱导的糊化与热诱导糊化的流变特性显著不同, 通过压力诱导糊化的淀粉凝胶产物储能模量高于热诱导糊化淀粉凝胶<sup>[35]</sup>。与热处理相比, 高压处理能更好地保留重要的生物活性化合物, 例如对花色苷抗氧化活性有保护作用<sup>[36]</sup>。

先前的研究表明, 大多数经超高压处理的淀粉保持了颗粒形状并表现出有限的膨胀能力<sup>[37]</sup>。而高压对花色苷的影响较小, 高压法对淀粉与花色苷互作的影响取决于压力强度、淀粉类型和含量、加压时间、温度和介质<sup>[38]</sup>。使用高静水压法处理后花色苷结构仍保持完整, 将淀粉与花色苷复合物以水为介质施加高压 (400~500 MPa) 并进行分析发现, 高压提高了淀粉的消化率, 而花色苷的抗氧化活性得到保留<sup>[39]</sup>。此外, 与挤压糊化、化学法等其他方法相比, 高压处理是一种

更为清洁、节能的技术, 对能源消耗少、成本低, 特别是对环境的污染程度非常小。

#### 1.5 缩醛法

花色苷是多羟基的酚类黄酮化合物, 可在水溶液或酸性体系下与淀粉糖基中的半缩醛羟基发生缩合反应, 形成糖苷键, 形成花色苷-淀粉复合物。虽然这类反应不彻底, 仍会有花色苷游离在反应体系中, 但花色苷和淀粉的互作效率依然很高, 保留率高达83.69%<sup>[40]</sup>。有研究表明, 与纯花色苷相比, 花色苷-马铃薯支链淀粉复合物在不同温度、氧化或还原、氧化金属离子等条件下均表现出更好的抗降解能力和抗氧化能力<sup>[41]</sup>, 说明糖苷键的形成使淀粉可以更好地保护花色苷。糖苷键的形成说明产生了新的共价键, 因此该法中淀粉与花色苷的络合更加牢固。有研究证实麦芽糊精与藏红花花青素在水体系中互作后花青素分子的贮存稳定性得到极大提高<sup>[42]</sup>。

#### 1.6 微胶囊化法

微胶囊化是为了将壁材改性为用于封装活性成分的微米级结构而开发的一种技术, 将活性材料作为芯材包埋在壁材中, 壁材提供物理屏障以保护活性材料免于外界环境不利因素 (如光照、 $O_2$ 、金属离子、酶等) 的影响<sup>[43]</sup>。蛋白质、多糖、脂质或其复合物是常用的壁材, 也常用于制备可食用薄膜<sup>[44]</sup>。每种壁材均有其独特的性能和优缺点, 其中蛋白质膜具有显著的阻气性能, 脂质膜具有低水蒸气渗透性, 而多糖薄膜具有优越的物理力学性能和抗氧化性。因此, 淀粉作为一种无毒且可降解的食品包装薄膜基质, 为提高花色苷的生物利用度提供了更好的选择。

使用淀粉包埋花色苷是一种常见的有效提高花色苷稳定性和生物利用度的方法。天然淀粉作为包封剂的性能可通过改性提高, 水解淀粉 (如麦芽糖糊精) 由于其高溶解度提高了微胶囊化的效率。目前花色苷的包埋研究中, 麦芽糖糊精由于具有良好的乳化性、水溶性以及高含量时的低黏度、可生物降解性和成膜性<sup>[45]</sup>, 是常用

壁材之一。麦芽糊精通过酸或酶部分水解玉米粉形成,葡萄糖当量(dextrose equivalent, DE)为10~20的麦芽糊精被广泛用于封装花色苷<sup>[46]</sup>。马懿<sup>[47]</sup>采用3种肉桂酸衍生物分别对麦芽糊精进行接枝改性,得到3种新型壁材,并用于制备紫薯花色苷微胶囊,结果表明,微胶囊包埋率为69.2%,新型壁材中由阿魏酸与麦芽糊精制备的微胶囊对紫薯花色苷的包埋率约为80%,经体外模拟消化后,花色苷微胶囊残存率为38%,远大于未包埋的花色苷残存率(11%)。陈程莉<sup>[48]</sup>使用改性淀粉复合麦芽糊精作为壁材对黑枸杞花色苷进行包埋,包埋率为(79.70±0.39)%,有效提高了花青素的生物利用度,减少了肠液对花色苷的降解,提高了其在人体内的吸收利用。Stoll等<sup>[49]</sup>将麦芽糊精(DE为20)作为壁材对葡萄酒葡萄渣中提取的花色苷进行包埋,通过冷冻干燥法制得微胶囊化花色苷,封装后花青素保留率高达87.73%。

一些天然淀粉颗粒(如玉米淀粉)具有表面孔隙以及颗粒中的通道<sup>[50]</sup>,也可用于封装一系列生物活性成分。有学者将磷酸化玉米淀粉通过喷雾干燥对紫色玉米花青素进行微胶囊化<sup>[51]</sup>,红外光谱显示花青素通过其羟基的分子间氢键与淀粉结合,此外,磷酸化玉米淀粉含量越高,喷雾干燥过程中对花青素的保护效果越好,花青素在微胶囊中的保留率取决于载体浓度。有研究将改性淀粉通过喷雾干燥包埋花色苷,所得微胶囊颗粒呈球形,没有明显的裂纹或裂缝,表明载体完全覆盖核心<sup>[52]</sup>,微胶囊对气体的渗透性低,增强了对花色苷的保护作用。

### 1.7 微凝胶法

淀粉水凝胶是在含水体系下凝胶化形成,以多种形式存在,是生物活性化合物最可行的载体之一<sup>[53]</sup>。因此,在淀粉水凝胶体系中添加花色苷也是开发淀粉基功能食品的一种可行方法。淀粉凝胶的流变特性很大程度上取决于淀粉种类(如直链淀粉含量)以及掺入食品成分的比例<sup>[54]</sup>。

通过氧化技术产生带负电荷的淀粉(葡萄糖醛酸残基),带负电荷的淀粉通过静电作用吸附,能够包裹带正电荷的花色苷<sup>[55]</sup>,其中酶促水解可以进一步提高带负电荷的淀粉对花色苷包埋和传递的效率<sup>[56]</sup>。除疏水相互作用外,氢键也可能在花色苷与氧化淀粉凝胶互动时发挥作用。使用葡糖淀粉酶和 $\alpha$ -淀粉酶处理获得的多孔淀粉颗粒在其表面出现空洞或孔隙<sup>[57]</sup>,有利于花色苷的包埋。此外,对淀粉改性处理后可以提高其对材料的吸附能力和热稳定性,如将多孔淀粉与三偏磷酸钠交联<sup>[58]</sup>。

淀粉微凝胶可保护花青素免于在胃中降解并将其输送到肠道,因其在胃肠道环境中表现出的良好稳定性而被广泛用作活性成分的递送载体。一项研究已证实淀粉改性可以增强微凝胶对溶菌酶的吸附和释放作用<sup>[59]</sup>。

用改性淀粉微凝胶可防止花青素的早期降解并将其递送至目标位置,被微凝胶包埋的花青素在胃中得到了很好的保留<sup>[60]</sup>。由水解氧化淀粉开发了一种新型多孔微凝胶,用于花色苷的包埋与传递,该产品表现出更高的花色苷负载能力和更慢的释放速率<sup>[61]</sup>。周蕊<sup>[62]</sup>以玉米淀粉为原料,将其制备成淀粉微凝胶壁材,并对矢车菊素-3-O-葡萄糖苷进行组装包埋,得到高包埋率的淀粉微凝胶-花色苷运输体,包埋率达到50%,在体外模拟消化道环境中,肠液中花色苷的释放率为73.5%,具有良好的控制和释放能力。

## 2 互作对花色苷与淀粉的影响

### 2.1 互作对花色苷的影响

#### 2.1.1 稳定性

有研究将红甘蓝花青素提取物添加到改性淀粉中制备活性包装膜,发现两者通过静电相互作用和新的氢键形成了稳定的复合物<sup>[63]</sup>,实现了薄膜抗氧化性能的可持续性,使花色苷在薄膜中更稳定地存在并增强了花色苷在薄膜中的热稳定性。此外,改性阴离子木薯淀粉通过静电相互作用和氢键作用,与花色苷形成稳定的复合物,增强了花色苷的稳定性<sup>[64]</sup>。

羟基和甲氧基的取代对稳定性有影响。花青素稳定性随着B环中甲氧基数量的增加而增加,并随着B环中游离羟基数量的增加而降低,这是由于甲氧基的反应活性低于羟基<sup>[1]</sup>。此外,由于结合糖的保护作用,二葡萄糖苷衍生物比单葡萄糖苷衍生物更稳定,抑制了不稳定中间体的形成。微胶囊化为花色苷提供了物理屏障,隔绝了氧气等因素的干扰,延长了花色苷的贮藏期。

花色苷的稳定性还与贮藏温度相关,花色苷降解速率常数随着贮藏温度的升高不断增加,半衰期随之相应缩短。江甜等<sup>[65]</sup>测得紫薯花色苷在20℃和35℃贮藏温度下,总花色苷半衰期分别为48.1 d和32.6 d,而在4℃贮藏温度下,总花色苷半衰期为228.8 d。一项羧甲基淀粉微胶囊化封装花色苷的研究发现,淀粉链穿插形成较厚的壁结构薄膜,带负电荷淀粉分子间的静电斥力在复合薄膜中形成离子架桥效应,加强了组分间的相互作用,使胶囊具有较高的热稳定性<sup>[66]</sup>。因此,改性淀粉可在花色苷周围形成保护膜,减缓花色苷的热破坏和降解<sup>[67]</sup>,保持花色苷的贮藏稳定性同时增强了花色苷的热稳定性,拓宽了花色苷在食品工业中的应用前景。

#### 2.1.2 生物利用度

由于花色苷稳定性较差,很难完整、大量地进入肠道,且其脂溶性较差,肠道难以吸收利用,生物利用度很低<sup>[68]</sup>,机体摄入后吸收入血液中的含量仅占摄入总量的

1%<sup>[69]</sup>。因此,近年来人们越来越关注花色苷在酸性胃消化条件下受到保护并在肠道中定向释放的递送方式。

微凝胶被广泛用作药物输送载体,在上述方式中,微胶囊法和微凝胶法均能将花色苷包埋入淀粉壁材中,保护花色苷在上消化道的吸收,提高花色苷在小肠消化过程中的释放率,有利于活性成分在体内的递送。有学者开发了新型可生物降解淀粉微凝胶颗粒用作生物活性成分的递送,马铃薯淀粉改性后与交联剂交联,淀粉微球显示出作为肠特异性载体的潜力<sup>[70]</sup>。此外,淀粉凝胶的一个优势是作为食品级来源递送载体,在体内几乎没有毒性,可用作食品药品中活性成分的安全载体。

### 2.1.3 抗氧化活性

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除率被广泛用作测定复合薄膜抗氧化活性的标准方法,抗氧化活性物质可以将DPPH自由基的颜色改变为二苯基苦基肼络合物的黄色,该反应的程度主要取决于抗氧化剂的供氢能力。花色苷是多酚类物质,含有大量酚羟基,酚羟基通过形成苯氧基消除自由基,提供了供氢能力,而纯淀粉薄膜不具有供氢能力,没有抗氧化活性。许多研究证实,淀粉与花色苷负载物抗氧化活性的显著增强主要归因于酚类化合物的强氧化能力<sup>[63,71-72]</sup>。

通过干燥喷雾法制备麦芽糊精包裹花色苷的微胶囊,复合物有效延长了花色苷体外模拟胃肠道的释放时间,DPPH自由基清除能力和脂质过氧化抑制活性增强<sup>[73]</sup>,该方法显著降低了复合物的水分活度,有利于保持微胶囊的稳定性。有学者使用水凝胶法包埋花青素制备复合膜,将淀粉、壳聚糖、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)3种材料进行比较,发现使用淀粉/聚乙烯醇作为薄膜材料具有最高的DPPH自由基清除率,高达95.79%<sup>[74]</sup>。

## 2.2 互作对淀粉的影响

### 2.2.1 结晶度和糊化性质

复合物的结晶度可以反映不同复合物组分之间的相容性和分子间相互作用。许多研究表明,淀粉与花色苷互作后,由于聚合物有序结构被破坏,导致负载产物结晶度降低<sup>[75-77]</sup>。一方面,互作后结晶度的变化与花色苷的添加量有关,随着花色苷添加量的增加,产物结晶度逐渐降低<sup>[78]</sup>。复合物的晶体结构转变为无定形相,阻断了淀粉链之间的相互作用,破坏了相对有序结构的形成。有学者指出,马铃薯直链淀粉结构能够将原花青素包裹在简单螺旋的疏水核中心,也可以包裹在螺旋内,从而产生具有高热稳定性和抗性淀粉含量的半结晶V型复合物<sup>[79]</sup>。另一方面,结晶度的变化还与互作方式有关,如加热糊化会破坏淀粉原有的半结晶区。

对于糊化性质,微胶囊化的改性淀粉-花青素粉末显示出比天然淀粉更高的起始温度和峰值温度;这是由于直链淀粉-酚类化合物形成长链复合物,需要更高的温度才能断裂<sup>[80]</sup>。适量的花色苷与淀粉相互作用有助于促进淀粉有序结构的形成,从而提高了复合物对水热处理的抗力,而过量的花色苷有助于破坏氢键网络,进而降低淀粉的热稳定性和糊化温度<sup>[81]</sup>。这些研究均证明了淀粉-花色苷的互作对淀粉结晶度和糊化性质存在调节作用。

### 2.2.2 力学性能

淀粉在机械性能上存在局限性,而通过与花色苷互作,力学性能得到极大改善。研究人员通过双螺杆挤出工艺生产木薯淀粉-花色苷复合物,发现花色苷的添加显著降低了热塑性淀粉的抗断裂性、刚性和柔韧性<sup>[78]</sup>,说明花色苷阻碍了淀粉聚合物的相互作用。复合物柔韧性降低可能的原因是酚类物质发挥了抗塑化作用并限制聚合物链的运动,破坏淀粉网状结构的致密性,从而降低了产物的自由体积<sup>[71]</sup>。与纯木薯淀粉相比,添加葡萄皮残渣导致生物复合材料断裂伸长率降低,并且随着葡萄皮残渣含量的升高,断裂伸长率降低,这些结果可能是由于葡萄皮残渣中的部分组分充当了交联剂<sup>[72]</sup>,如矿物质( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ )、蛋白质、有机酸、氨基酸和酚酸等。研究发现,淀粉-黑枸杞花色苷薄膜的水蒸气渗透性随着花色苷含量的增加而逐渐降低,这是两者之间的相互作用导致<sup>[82]</sup>,以氢键为例,新形成的氢键会降低淀粉和黑枸杞花色苷中亲水性羟基的可及性,从而降低复合薄膜对水蒸气的亲和力<sup>[83]</sup>。有研究表明,对木薯淀粉进行改性处理后再与花色苷结合制备薄膜,负载体系更稳定,薄膜的透明度、防水性、水气阻隔能力和拉伸强度均较天然木薯淀粉增强;红外光谱结果表明,双重改性木薯淀粉使薄膜增加了新基团,改性后薄膜的结构更加致密<sup>[84]</sup>。表1列举了不同来源淀粉与花色苷互作后力学性能的变化情况。

表1 不同来源淀粉和花色苷互作后力学性能的变化情况  
Table 1 Changes in mechanical properties of starch from different sources after interaction with anthocyanins

材料来源	花色苷来源	制备方法	复合材料力学性质				参考文献
			薄膜厚度	断裂伸长率	拉伸强度	光、氧、水蒸气阻隔性	
木薯淀粉	葡萄皮和山竹果皮	乳化	增加	降低	增加		[84]
淀粉/PVA	黑枸杞	挤出	增加	增加	无明显变化	水蒸气渗透率无明显变化	[85]
木薯淀粉	杨梅	挤出	增加	降低	增加	光阻隔性、水蒸气渗透性增强	[86]
麦芽糊精	酿酒葡萄	微胶囊化	增加	增加	增加	水蒸气渗透性增强	[50]
乙酰化磷酸二淀粉	红甘蓝	微凝胶法	增加(粗糙度增加)			光、氧阻隔性增强	[63]

拉伸强度增加可能是因为花色苷中的羟基与淀粉中的羟基形成氢键,从而使淀粉与花色苷提取物之间的

界面黏附力更强,增加了复合薄膜的拉伸强度;随着花色苷添加量进一步增加,复合物薄膜拉伸强度逐渐降低,这可能是由于过量花色苷形成的聚集体破坏了薄膜网络的致密性。水蒸气渗透性的降低可能是由于花色苷与淀粉相互作用形成了更密集和紧凑的网络,抑制了水分迁移。此外,分子间的相互作用可以降低淀粉与花色苷薄膜中亲水性羟基的可及性,从而降低薄膜对水分子的亲和力<sup>[82]</sup>。

### 2.2.3 消化率

淀粉消化率很大程度取决于食品原料及加工过程中形成的成分和微观结构。越来越多的证据表明多酚能够延缓淀粉水解<sup>[81]</sup>,并且延缓作用由多种不同机制诱导。

多酚被普遍认为可以抑制消化酶活性,阻碍消化酶接触淀粉并改变淀粉的结构,最终减少或阻止淀粉的水解消化<sup>[87-88]</sup>。花色苷对 $\alpha$ -淀粉酶和 $\alpha$ -葡萄糖苷酶活性的抑制作用体现在对其二级结构的影响,在 $\alpha$ -淀粉酶中, $\alpha$ -螺旋相对含量随着花色苷含量的升高而降低,在 $\alpha$ -葡萄糖苷酶中,花色苷的添加降低了 $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -转角的相对含量,而 $\beta$ -折叠和无规卷曲的相对含量增加<sup>[89]</sup>。纯淀粉通过挤压后很容易被酶解,因为其紧凑的结构被破坏,但研究证实淀粉与花色苷共挤出后可增强淀粉的酶抗性,复合物的抗性淀粉含量高于纯淀粉挤出物<sup>[81-90]</sup>。使用加热糊化法包埋花色苷,冷却时淀粉链重排,在空间上限制了消化酶与淀粉的接触,有助于抵抗酶水解<sup>[89]</sup>。

花色苷可以通过氢键和疏水相互作用与淀粉互作,形成了与大米淀粉物理化学和微观结构特性不同的复合物,使大米淀粉消化率降低<sup>[91]</sup>。花色苷与淀粉通过非共价相互作用形成包含花色苷小分子的V型直链淀粉,有助于增加抗性淀粉的比例从而降低消化率<sup>[92]</sup>。此外,与淀粉复合的花色苷量以及互作淀粉中的直链淀粉与支链淀粉的比例也会影响淀粉的消化机制<sup>[93]</sup>。

## 3 花色苷与淀粉复合物的功能应用

生物活性薄膜可用于制造生物活性包装,近年来受到广泛关注。一方面,生物活性包装环保,其可以取代石油衍生的塑料包装;另一方面,淀粉-花色苷复合薄膜还具有抗菌活性,花色苷能增加质膜的通透性,抑制细胞外酶分泌。基于淀粉、柑橘果胶和富含酚类化合物果皮的生物活性薄膜对大肠杆菌、鼠伤寒沙门氏菌和铜绿假单胞菌具有抗菌活性,同时能够有效避免苹果采后质量损失的问题<sup>[94]</sup>。

纯淀粉薄膜亲水性强,机械性能较差,限制了其在食品包装中的应用,将淀粉与其他聚合物混合是改善淀粉薄膜物理性能的有效途径。PVA是一种水溶性高分子材料,因其具有可生物降解性、成膜性和良好的机械性能,

在包装材料中得到广泛应用。然而,淀粉/PVA薄膜不具备活性包装所需的抗菌性等其他功能。近年来,研究人员已将花色苷添加到淀粉基薄膜中,以提高薄膜的抗氧化和抗菌性能。

环境pH值的变化通常表示食品质量发生变化,智能食品包装可以指示食品包装环境的变化,为消费者提供贮藏和运输过程中的食品质量信息。例如,食品变质时往往会释放氮气等气体<sup>[95]</sup>,从而改变环境的pH值,导致包装材料中色素颜色变化,花色苷从粉红色变为淡绿色和黄色。通过指示食品pH值变化,智能薄膜可通过颜色变化可视化监测包装食品的新鲜度和质量,使消费者更直观地了解产品状态。利用花色苷对环境pH值敏感的特性,可将其添加入包装材料中作为pH指示剂。此外,不同互作方式叠加使用可提高包埋效率。如当乳化、挤压或凝聚和冷冻干燥相结合时,表现出更高的封装效率,并有可能在食品基质中形成具有多样化特征的微颗粒<sup>[96]</sup>。表2总结了多种不同来源淀粉与花色苷互作后在生产中的应用情况。

表2 不同来源淀粉与花色苷互作产物的功能特性及应用  
Table 2 Functional properties and applications of complexes between starch and anthocyanins from different sources

材料来源	花色苷来源	制备方法	功能特性	应用	参考文献
淀粉/PVA	黑枸杞	挤出	优良的抗氧化、抗菌能力	作为食品包装膜来延长保质期	[85]
马铃薯淀粉/PVA	紫薯	物理搅拌	抑制金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌等病原菌生长	食品包装膜	[97]
淀粉/PVA	洛神花花萼	微凝胶法	pH敏感	猪肉保鲜包装	[74]
玉米淀粉	黑豆皮和红甘蓝	加热转型	pH敏感	具有指示剂作用的智能包装	[67]
淀粉/PVA	洛神花	浇铸成膜	pH敏感	用于检测鱼类新鲜度的智能包装	[76]

## 4 结语

花色苷分子含有多个酚羟基,具有较高的抗氧化活性,但由于结构不稳定限制了花色苷在实际中的应用,淀粉作为一种典型的天然多糖,其数量庞大,然而由于自身特性限制了其应用范围。因此,花色苷与淀粉的互作结合逐渐成为研究热点。花色苷与淀粉互作后花色苷的稳定性、生物利用度大大增加,纳米淀粉颗粒可以保护花色苷,用于医疗和美容领域花色苷的递送,成为生物活性化合物递送系统的潜在候选者。不仅如此,淀粉的结晶度、糊化温度、力学性质也得到改善,两者结合使花色苷和淀粉得的利用率得到提高。淀粉-花色苷复合物在食品化学、制药、材料工程、精细化学等重要领域具有广阔的应用前景。

相互作用对淀粉和花色苷性质的影响很大程度取决于植物提取物的来源、淀粉与花色苷的结构与类型、

互作方式和实验条件等。因此,在食品配制和加工过程中,需要综合考虑这些因素,调整食品的加工条件和参数,以实现新型功能性食品的开发应用。虽然目前已对淀粉和酚类化合物之间相互作用有一定了解,但花色苷与淀粉颗粒互作仍需要更多探索。例如,淀粉与花色苷相互作用的动力学机制;利用淀粉-酚类相互作用进行食品开发;制定相应的策略以适应基于淀粉-酚类相互作用的新型功能性食品的监管和标签;互作过程中花色苷和淀粉之间的潜在形成机制和相互作用力。

#### 参考文献:

- [1] SADILOVA E, STINTZING F C, CARLE R. Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71(8): C504-C512. DOI:10.1111/j.1750-3841.2006.00148.x.
- [2] 曾颖钰,郭大三,李旭升,等.吡喃花色苷结构及其性质研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(13): 199-209. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210517-205.
- [3] BROUILLARD R, DELAPORTE B. Chemistry of anthocyanin pigments. 2. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration, and tautomeric reactions of malvidin 3-glucoside[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(26): 8461-8468. DOI:10.1021/ja00468a015.
- [4] ONGKOWIJOYO P, LUNA-VITAL D A, DE MEJIA E G. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: an update[J]. *Food Chemistry*, 2018, 250: 113-126. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.01.055.
- [5] SINOPOLI A, CALOGERO G, BARTOLOTTA A. Computational aspects of anthocyanidins and anthocyanins: a review[J]. *Food Chemistry*, 2019, 297: 124898. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.05.172.
- [6] STALMACH A, EDWARDS C A, WIGHTMAN J L D, et al. Gastrointestinal stability and bioavailability of (poly) phenolic compounds following ingestion of Concord grape juice by humans[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2012, 56(3): 497-509. DOI:10.1002/mnfr.201100566.
- [7] ZHU F. Encapsulation and delivery of food ingredients using starch based systems[J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 542-552. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.02.101.
- [8] WANG S, CHEN Y, LIANG H, et al. Intestine-specific delivery of hydrophobic bioactives from oxidized starch microspheres with an enhanced stability[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(39): 8669-8675. DOI:10.1021/acs.jafc.5b03575.
- [9] MENZEL C, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ C, CHIRALT A, et al. Antioxidant starch films containing sunflower hull extracts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 214: 142-151. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.03.022.
- [10] DHITAL S, BRENNAN C, GIDLEY M J. Location and interactions of starches in planta: effects on food and nutritional functionality[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 93: 158-166. DOI:10.1016/j.tifs.2019.09.011.
- [11] 赵蓓蓓,贾祥泽,孙思薇,等.淀粉-多酚复合物理化及功能特性的研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(13): 297-303. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201813044.
- [12] FARRAG Y, IDE W, MONTERO B, et al. Preparation of starch nanoparticles loaded with quercetin using nanoprecipitation technique[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 426-433. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.134.
- [13] LEHMANN U, ROBIN F. Slowly digestible starch—its structure and health implications: a review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(7): 346-355. DOI:10.1016/j.tifs.2007.02.009.
- [14] TESTER R F, DEBON S J J. Annealing of starch: a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2000, 27(1): 1-12. DOI:10.1016/s0141-8130(99)00121-x.
- [15] GOESAERT H, BRIJS K, VERAVERBEKE W S, et al. Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2005, 16(1/2/3): 12-30. DOI:10.1016/j.tifs.2004.02.011.
- [16] KIM J H, TANHEHCO E J, NG P K W. Effect of extrusion conditions on resistant starch formation from pastry wheat flour[J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(4): 718-723. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.08.054.
- [17] LAI L S, KOKINI J L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review)[J]. *Biotechnology Progress*, 1991, 7(3): 251-266. DOI:10.1021/bp00009a009.
- [18] MENCHACA-ARMENTA M, RAMÍREZ-WONG B, TORRES-CHÁVEZ P I, et al. Effect of extrusion conditions on the anthocyanin content, functionality, and pasting properties of obtained nixtamalized blue corn flour (*Zea mays* L.) and process optimization[J]. *CyTA Journal of Food*, 2020, 85: 2143-2152. DOI:10.1111/1750-3841.15312.
- [19] YE J, HU X, LUO S, et al. Properties of starch after extrusion: a review[J]. *Starch-Stärke*, 2018, 70(11/12): 1700110. DOI:10.1002/star.201700110.
- [20] ZHENG Y, YIN X, KONG X, et al. Introduction of chlorogenic acid during extrusion affects the physicochemical properties and enzymatic hydrolysis of rice flour[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 116: 106652. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106652.
- [21] HIRTH M, LEITER A, BECK S M, et al. Effect of extrusion cooking process parameters on the retention of bilberry anthocyanins in starch based food[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 125: 139-146. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.10.034.
- [22] WHITE B L, HOWARD L R, PRIOR R L. Polyphenolic composition and antioxidant capacity of extruded cranberry pomace[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(7): 4037-4042. DOI:10.1021/jf902838b.
- [23] OLIVEIRA A R, RIBEIRO A E C, OLIVEIRA É R, et al. Broken rice grains pregelatinized flours incorporated with lyophilized açai pulp and the effect of extrusion on their physicochemical properties[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(3): 1337-1348. DOI:10.1007/s13197-019-03606-y.
- [24] LIU W, LI Y, CHEN M, et al. Stabilizing oil-in-water emulsion with amorphous and granular octenyl succinic anhydride modified starches[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(35): 9301-9308. DOI:10.1021/acs.jafc.8b02733.
- [25] 林晓瑛.花色苷双重皮克林乳液的制备及其稳定性研究[D].广州:华南理工大学,2019:36-55. DOI:10.27151/d.cnki.ghnl.2019.001279.
- [26] MERZ B, CAPELLO C, LEANDRO G C, et al. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153: 625-632. DOI:10.1021/acs.jafc.8b02733.
- [27] LU X, HUANG Q. Nano/submicrometer milled red rice particles-stabilized Pickering emulsions and their antioxidative properties[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 68(1): 292-300. DOI:10.1021/acs.jafc.9b04827.



- [28] LU X, HUANG Q, XIAO J, et al. Milled miscellaneous black rice particles stabilized Pickering emulsions with enhanced antioxidation activity[J]. Food Chemistry, 2022, 385: 132639. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132639.
- [29] KANHA N, SURAWANG S, PITCHAKARN P, et al. Microencapsulation of copigmented anthocyanins using double emulsion followed by complex coacervation: preparation, characterization and stability[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 133: 110154. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110154.
- [30] LIN X, LI S, YIN J, et al. Anthocyanin-loaded double Pickering emulsion stabilized by octenylsuccinate quinoa starch: preparation, stability and *in vitro* gastrointestinal digestion[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 1233-1241. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.10.220.
- [31] 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 Hydrocolloids, 2018, 77: 803-816. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.11.024.
- [32] KAWAI K, FUKAMI K, YAMAMOTO K. State diagram of potato starch-water mixtures treated with high hydrostatic pressure[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(4): 530-535. DOI:10.1016/j.carbpol.2006.06.026.
- [33] GIACOMETTI J, KOVAČEVIĆ D B, PUTNIK P, et al. Extraction of bioactive compounds and essential oils from mediterranean herbs by conventional and green innovative techniques: a review[J]. Food Research International, 2018, 113: 245-262. DOI:10.1016/j.foodres.2018.06.036.
- [34] CASTRO L M G, ALEXANDRE E M C, SARAIVA J A, et al. Impact of high pressure on starch properties: a review[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 105877. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.105877.
- [35] TAN F J, DAI W T, HSU K C. Changes in gelatinization and rheological characteristics of japonica rice starch induced by pressure/heat combinations[J]. Journal of Cereal Science, 2009, 49: 285-289. DOI:10.1016/j.jcs.2008.11.006.
- [36] PATRAS A, BRUNTON N, DA PIEVE S, et al. Effect of thermal and high pressure processing on antioxidant activity and instrumental colour of tomato and carrot purées[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2009, 10(1): 16-22. DOI:10.1016/j.ifset.2008.09.008.
- [37] BAUER B A, HARTMANN M, SOMMER K, et al. Optical in situ analysis of starch granules under high pressure with a high pressure cell[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2004, 5(3): 293-298. DOI:10.1016/j.ifset.2004.04.002.
- [38] LIU P L, HU X S, SHEN Q. Effect of high hydrostatic pressure on starches: a review[J]. Starch-Stärke, 2010, 62(12): 615-628. DOI:10.1002/star.201000001.
- [39] MENG L, ZHANG W, ZHOU X, et al. Effect of high hydrostatic pressure on the bioactive compounds, antioxidant activity and *in vitro* digestibility of cooked black rice during refrigerated storage[J]. Journal of Cereal Science, 2019, 86: 54-59. DOI:10.1016/j.jcs.2019.01.005.
- [40] MAZUCO R A, CARDOSO P M M, BINDACO É S, et al. Maltodextrin and gum Arabic-based microencapsulation methods for anthocyanin preservation in Juçara palm (*Euterpe edulis* Martius) fruit pulp[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2018, 73(3): 209-215. DOI:10.1007/s11130-018-0676-z.
- [41] TONG Y, DENG H, KONG Y, et al. Stability and structural characteristics of amylopectin nanoparticle-binding anthocyanins in *Aronia melanocarpa*[J]. Food Chemistry, 2020, 311: 125687. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125687.
- [42] KHAZAEI K M, 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]. Carbohydrate Polymers, 2014, 105: 57-62. DOI:10.1016/j.carbpol.2014.01.042.
- [43] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200306-092.
- [44] DONG Y H, CHEN H, QIAO P, et al. Development and properties of fish gelatin/oxidized starch double network film catalyzed by thermal treatment and Schiff' base reaction[J]. Polymers, 2019, 11: 2065. DOI:10.3390/polym11122065.
- [45] GHARSALLAOUI A, ROUDAUT G, CHAMBIN O, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview[J]. Food Research International, 2007, 40(9): 1107-1121. DOI:10.1016/j.foodres.2007.07.004.
- [46] MADENE A, JACQUOT M, SCHER J, et al. Flavour encapsulation and controlled release: a review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2006, 41(1): 1-21. DOI:10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x.
- [47] 马懿. 新型紫薯花色苷微胶囊的设计及其抗氧化机制研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016: 66-86.
- [48] 陈程莉. 黑枸杞花青素提取及微胶囊制备研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020: 38-52.
- [49] STOLL L, COSTA T M H, JABLONSKI A, et al. Microencapsulation of anthocyanins with different wall materials and its application in active biodegradable films[J]. Food and Bioprocess Technology, 2016, 9(1): 172-181. DOI:10.1007/s11947-015-1610-0.
- [50] HAN S, CHOI S H, KIM W, et al. Infusion of catechin into native corn starch granules for drug and nutrient delivery systems[J]. Food Science and Biotechnology, 2015, 24(6): 2035-2040. DOI:10.1007/s10068-015-0270-1.
- [51] GARCÍA-TEJEDA Y V, SALINAS-MORENO Y, HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ Á R, et al. Encapsulation of purple maize anthocyanins in phosphorylated starch by spray drying[J]. Cereal Chemistry, 2016, 93(2): 130-137. DOI:10.1094/cchem-04-15-0072-r.
- [52] SANTANA A A, CANO-HIGUITA D M, DE OLIVEIRA R A, et al. Influence of different combinations of wall materials on the microencapsulation of jussara pulp (*Euterpe edulis*) by spray drying[J]. Food Chemistry, 2016, 212: 1-9. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.05.148.
- [53] SZEPES A, MAKAI Z, BLÜMER C, et al. Characterization and drug delivery behaviour of starch-based hydrogels prepared via isostatic ultrahigh pressure[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(4): 571-578. DOI:10.1016/j.carbpol.2007.09.028.
- [54] ZHU F, WANG Y J. Rheological and thermal properties of rice starch and rutin mixtures[J]. Food Research International, 2012, 49(2): 757-762. DOI:10.1016/j.foodres.2012.09.031.
- [55] WATANABE E, HABU N, ISOGAI A. Biodegradation of (1→3)- $\beta$ -polyglucuronate prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1): 314-319. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.03.081.
- [56] LU M, LI Z, LIANG H, et al. Controlled release of anthocyanins from oxidized konjac glucomannan microspheres stabilized by chitosan oligosaccharides[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 476-485. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.05.036.
- [57] BENAVENT-GIL Y, ROSELL C M. Comparison of porous starches obtained from different enzyme types and levels[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 533-540. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.10.047.

- [58] XIE Y, ZHANG B, LI M N, et al. Effects of cross-linking with sodium trimetaphosphate on structural and adsorptive properties of porous wheat starches[J]. Food Chemistry, 2019, 289: 187-194. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.03.023.
- [59] JI Y. Microgels prepared from corn starch with an improved capacity for uptake and release of lysozyme[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 285: 110088. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2020.110088.
- [60] WANG Z, LI Y, CHEN L, et al. A study of controlled uptake and release of anthocyanins by oxidized starch microgels[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(24): 5880-5887. DOI:10.1021/jf400275m.
- [61] JI Y. Synthesis of porous starch microgels for the encapsulation, delivery and stabilization of anthocyanins[J]. Journal of Food Engineering, 2021, 302: 110552. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2021.110552.
- [62] 周蕊. 微/纳淀粉材料的制备、表征及其与两种食品成分的相互作用性能研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2019: 49-60.
- [63] CHENG M, YAN X, CUI Y, et al. Characterization and release kinetics study of active packaging films based on modified starch and red cabbage anthocyanin extract[J]. Polymers, 2022, 14(6): 1214. DOI:10.3390/polym14061214.
- [64] CHENG M, CUI Y J, et al. Effect of dual-modified cassava starches on intelligent packaging films containing red cabbage extracts[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107225. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107225.
- [65] 江甜, 李佳, 杨宁, 等. 紫薯花色苷在贮藏过程中的降解特性[J]. 食品科学, 2019, 40(7): 88-94. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180110-126.
- [66] CAI X, DU X, CUI D, et al. Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 91: 238-245. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.01.034.
- [67] PRIETTO L, MIRAPALHETE T C, PINTO V Z, et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 80: 492-500. DOI:10.1016/j.lwt.2017.03.006.
- [68] 王梦姝, 吕晓玲, 赵焕焦, 等. 黑米花色苷磷脂复合物的制备及生物利用度[J]. 食品科技, 2017, 42(5): 242-245. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2017.05.047.
- [69] 刘琪, 欧雅文, 周倩, 等. 花色苷的营养吸收及对结肠癌的影响研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(17): 301-305. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201717048.
- [70] LI Y, DE VRIES R, SLAGHEK T, et al. Preparation and characterization of oxidized starch polymer microgels for encapsulation and controlled release of functional ingredients[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(7): 1931-1938. DOI:10.1021/bm900337n.
- [71] MUSHTAQ M, GANI A, GANI A, et al. Use of pomegranate peel extract incorporated zein film with improved properties for prolonged shelf life of fresh Himalayan cheese (Kalari/kradi)[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018, 48: 25-32. DOI:10.1016/j.ifset.2018.04.020.
- [72] REINALDO J S, MILFONT C H R, GOMES F P C, et al. Influence of grape and acerola residues on the antioxidant, physicochemical and mechanical properties of cassava starch biocomposites[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 107015. DOI:10.1016/j.polymertesting.2020.107015.
- [73] MA Y, FENG Y, ZENG W, et al. Anthocyanin encapsulated by ferulic acid-grafted-maltdextrin (FA-g-MD) microcapsules potentially improved its free radical scavenging capabilities against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced oxidative stress[J]. Molecules, 2019, 24(8): 1596. DOI:10.3390/molecules24081596.
- [74] ZHANG J, ZOU X, ZHAI X, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306-312. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.08.041.
- [75] WANG S, XIA P, WANG S, et al. Packaging films formulated with gelatin and anthocyanins nanocomplexes: physical properties, antioxidant activity and its application for olive oil protection[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 617-624. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.06.004.
- [76] ZHAI X, SHI J, ZOU X, et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 308-317. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.02.014.
- [77] POURJAVAHER S, ALMASI H, MESHKINI S, et al. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 193-201. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.09.027.
- [78] VEDOVE T M, MANIGLIA B C, TADINI C C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process[J]. Journal of Food Engineering, 2021, 289: 110274. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2020.110274.
- [79] AMOAKO D B, AWIKA J M. Resistant starch formation through intrahelical V-complexes between polymeric proanthocyanidins and amylose[J]. Food chemistry, 2019, 285: 326-333. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.173.
- [80] DAS A B, GOUD V V, DAS C. Microencapsulation of anthocyanin extract from purple rice bran using modified rice starch and its effect on rice dough rheology[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 573-581. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.11.247.
- [81] CHI C, LI X, ZHANG Y, et al. Modulating the *in vitro* digestibility and predicted glycemic index of rice starch gels by complexation with gallic acid[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 821-828. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.11.016.
- [82] QIN Y, LIU Y, YONG H, et al. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 80-90. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.05.029.
- [83] ASHRAFI A, JOKAR M, NAFCHI A M. Preparation and characterization of biocomposite film based on chitosan and kombucha tea as active food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 444-454. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.028.
- [84] ZHU B, LU W, QIN Y, et al. An intelligent pH indicator film based on cassava starch/polyvinyl alcohol incorporating anthocyanin extracts for monitoring pork freshness[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(10): e15822. DOI:10.1111/jfpp.15822.
- [85] QIN Y, XU F, YUAN L, et al. Comparison of the physical and functional properties of starch/polyvinyl alcohol films containing anthocyanins and/or betacyanins[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163: 898-909. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.07.065.
- [86] YUN D, CAI H, LIU Y, et al. Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins[J]. RSC Advances, 2019, 9(53): 30905-30916. DOI:10.1039/c9ra06628d.

- [87] MIAO M, JIANG B, JIANG H, et al. Interaction mechanism between green tea extract and human  $\alpha$ -amylase for reducing starch digestion[J]. Food Chemistry, 2015, 186: 20-25. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.02.049.
- [88] OU S J L, YU J, ZHOU W, et al. Effects of anthocyanins on bread microstructure, and their combined impact on starch digestibility[J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131744. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131744.
- [89] MIAO L, XU Y, JIA C, et al. Structural changes of rice starch and activity inhibition of starch digestive enzymes by anthocyanins retarded starch digestibility[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 261: 117841. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117841.
- [90] ZHENG Y, TIAN J, KONG X, et al. Physicochemical and digestibility characterisation of maize starch-caffeic acid complexes[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 121: 108857. DOI:10.1016/j.lwt.2019.108857.
- [91] CAMELO-MÉNDEZ G A, AGAMA-ACEVEDO E, SANCHEZ-RIVERA M M, et al. Effect on *in vitro* starch digestibility of Mexican blue maize anthocyanins[J]. Food Chemistry, 2016, 211: 281-284. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.05.024.
- [92] ZHANG Z, TIAN J, FANG H, et al. Physicochemical and digestion properties of potato starch were modified by complexing with grape seed proanthocyanidins[J]. Molecules, 2020, 25(5): 1123. DOI:10.3390/molecules25051123.
- [93] HERNÁNDEZ H A R, GUTIÉRREZ T J, BELLO-PÉREZ L A. Can starch-polyphenol V-type complexes be considered as resistant starch?[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107226. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107226.
- [94] SGANZERLA W G, ROSA G B, FERREIRA A L A, et al. Bioactive food packaging based on starch, citric pectin and functionalized with *Acca sellowiana* waste by-product: characterization and application in the postharvest conservation of apple[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 295-303. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.01.074.
- [95] KUSWANDI B, NURFAWAIDI A. On-package dual sensors label based on pH indicators for real-time monitoring of beef freshness[J]. Food Control, 2017, 82: 91-100. DOI:10.1016/j.foodcont.2017.06.028.
- [96] RIBEIRO J S, VELOSO C M. Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: a review[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106374. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106374.
- [97] LIU B, XU H, ZHAO H, et al. Preparation and characterization of intelligent starch/PVA films for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 842-849. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.10.067.