



Antosiyanin Stabilite Artırma Metotları: Fenolik Kopigmentasyonu

Şeyma Nur Demirci^{1*}, Banu Metin², Mehmet Demirci³

^{1*} İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-6127-4174), tseyma61@hotmail.com

² İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-3203-0058), banu.metin@izu.edu.tr

³ İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-4394-9852), mehmet.demirci@izu.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 3 Nisan 2022 ve Kabul Tarihi 15 Haziran 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1097890)

ATIF/REFERENCE: Demirci, Ş. N., Metin, B. & Demirci, M. (2022). Antosiyanin Stabilite Artırma Metotları: Fenolik Kopigmentasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (38), 276-281.

Öz

Renk, gıdaların tüketiciler tarafından kabulünü etkileyen en önemli duyuşal özelliklerden biridir. Gıdaların kendine özgü renkleri olmasına rağmen işlenmeleri esnasında sıcaklık, asitlik ve ışık gibi etmenler ile kayıplar olmaktadır. Günümüzde gıdaların renginin korunması amacı ile renk maddeleri sıklıkla kullanılmaktadır. Artan tüketici bilincine paralel olarak yapay boyaların tüketimi her geçen gün azalmaktadır. Son yıllarda bitkisel kaynaklı doğal renk maddelerine olan ilgi artmıştır. Antosiyanin, klorofil ve karoten gibi bitkisel kaynaklı doğal renklendiriciler farklı gıdalarda kullanılmaktadır. Antosiyaninler, doğal gıda boyası sektörünün en fazla kullanılan pigmentlerinden birisi olup, gıdalara kırmızı, pembe, mor ve mavi renklerin verilmesinde kullanılmaktadır. Antosiyaninlerin gıda boyası olarak kullanılabilmesinin önündeki en büyük engel gıda işleme proseslerine dayanıksız olmasıdır. Termal işlemler, pH değişimi, şeker konsantrasyonu, ışık ve oksijen gibi faktörler antosiyaninlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle antosiyaninlerin farklı proseslere dayanımı değişik metotlar ile artırılmaktadır. Enkapsülasyon, moleküler kopigmentasyon ve metal kompleksleri bu konuda en umut verici metotlardandır. Bu derlemede antosiyaninlerin fenolik bileşikler ile kopigmente edilerek stabilitesinin artırılması konusunda literatür taraması yapılarak sonuçlar incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antosiyaninler, doğal renklendiriciler, fenolik kopigmentasyonu, stabilite.

Anthocyanin Stability Enhancement Methods: Phenolic Copigmentation

Abstract

Color is one of the most important sensory properties that affect the acceptance of foods by consumers. Although foods have unique colors, there are losses due to factors such as temperature, acidity, and light during processing. Today, artificial coloring agents are frequently used to preserve food color. In parallel with the increasing consumer awareness, the consumption of synthetic dyes is decreasing day by day. Interest in natural color pigments of vegetable origin has increased in recent years. Natural colorants of plant origin, such as anthocyanin, chlorophyll, and carotene, are used in different foods. Anthocyanins are one of the most widely used pigments in the food colorant industry and used to give foods red, pink, purple, and blue color. The biggest obstacle to using anthocyanins as food dyes is that they are not resistant to food processing. Factors such as thermal processes, pH change, sugar concentration, light, and oxygen limit the use of anthocyanins. Therefore, the stability of anthocyanins in different process is increased by different methods. In this review, a literature search on the stability-increasing methods of anthocyanins by copigmenting with phenolic compounds was performed, and the results were examined.

Keywords: Anthocyanins, natural colorants, phenolic copigmentation, stability.

* Sorumlu Yazar: tseyma61@hotmail.com

1. Giriş

1.1. Gıda ve Renk

FDA, renklendiricileri ‘gıdaya, ilaca veya kozmetiğe eklendiğinde veya uygulandığında (tek başına veya diğer maddelerle reaksiyona girerek) renk verebilen herhangi bir boya, pigment veya madde’ olarak tanımlamaktadır (FDA, 2020). Renk, bir gıda ürününün duyu kalitesi için temel bir niteliklerdir. Hem yapay hem de doğal renklendiriciler, gıdaları görsel olarak daha çekici hale getirmek ve gıda işleme esnasında meydana gelen renk kayıplarını önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Proses esnasında ve sonrasında gıdanın renginin korunması, tüketici kabulünü artırır (Chien ve ark., 2022; Neves ve ark., 2021).

Gıda endüstrisi, genel olarak daha yüksek kimyasal ve fiziksel stabilite, renklendirme gücü ve doğal renklendiricilerden daha düşük maliyetli oldukları için doğal renklendiriciler yerine sentetik renklendiricileri tercih etmektedir (Neves ve ark., 2021). Son yıllarda, gıdalarda kullanılan katkı maddelerinin, yani azo boyaların toksisitesi üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Yapay boyaların kullanımının sınırlandırılması ile ilgili endişelerin temel dayanağı, bu boyaların bağırsak mikrobiyotası tarafından (azoindirgenme) karsinogenik metabolitlere dönüşebilme potansiyelleridir (Feng ve ark., 2012).

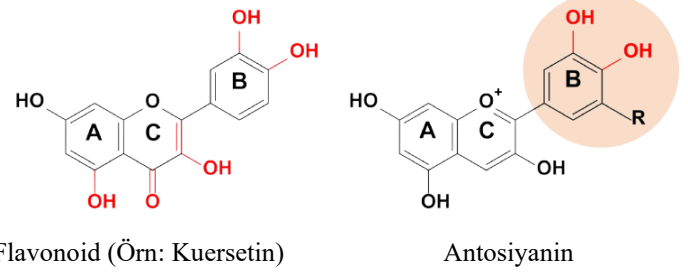
Bazı sentetik renklendiricilerin uygun olmayan tüketiminin bazen karaciğer ve böbrek üzerinde toksik etkilere yol açabileceği bildirilmiştir. Sentetik gıda renklendiricilerinin tüketiminin, yüksek yoğunluklu lipoprotein kolesterol (HDL-C) miktarını düşürdüğü, glutatyon sekresyonu (GSH), süperoksit dismutaz (SoD) ve plazma bağışıklık sistemi yüzdesini de azalttığı bildirilmiştir. Ayrıca bu renklendiriciler plazma lipid lipoproteinini ve toplam kolesterolü (LDL-C) de önemli ölçüde artırmıştır (Sadar ve ark., 2017).

Gıdalar, özellikle meyve ve sebzeler, doğal olarak başlıca dört grup pigment tarafından renklendirilir: yeşil (klorofiller), sarı-turuncu-kırmızı (karotenoidler), kırmızı-mavi-mor (antosiyantinler) ve kırmızı (betanin) (Rodriguez-Amaya, 2016).

1.2. Antosiyantinler

Antosiyantinler, flavonoidler grubunda yer alan suda çözünen, düzlemsel molekül yapısına sahip bir bitkisel pigmenttir (Mattioli ve ark., 2020). Genellikle farklı şeker parçalarıyla bağlanan iki benzen halkasının farklı pozisyonlarında bir veya daha fazla hidroksil veya metoksi grubuna sahiptirler (Kay ve ark., 2017). Şu ana kadar, hidroksil ve metoksi gruplarının sayıları ve konumları, şeker parçalarının sayıları ve türleri ile şeker açılmasının kapsamı ve türlerine göre değişen 600'den fazla doğal antosiyantin keşfedilmiştir (Shen ve ark., 2022). Yapısal olarak, antosiyantinler, antosiyantin moleküllerinin çekirdek kısımları olan aglikonlar olarak adlandırılan antosiyantinlerden türetilir. Aglikonlar, flavonoidler grubundandır ve aromatik bir halkadan (A), oksijen içeren bir heteroaromatik halkadan (C) ve üçüncü bir halkadan (B) oluşur (Şekil 1). 30 adet aglikon tanımlanmasına rağmen siyanidin, peonidin, pelargonidin, petunidin, malvidin ve delphinidin gibi farklı bitkilerde yaygın olarak bulunan altı adet antosiyantin bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır (Luo ve ark., 2018). Serbest aglikonlar oldukça kararsızdır, bu nedenle doğal kaynaklarda genellikle glikozileşmiş veya açillenmiş formlarda bulunurlar. Glikoz en yaygın bağlanan şekerdir, ancak ramnoz, galaktoz, ksiloz,

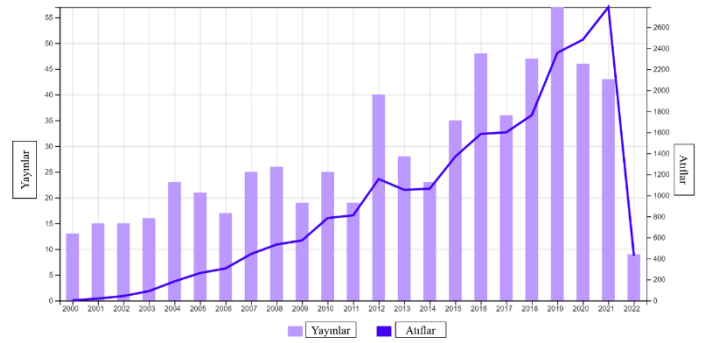
arabinoz veya glukuronik asit gibi diğer şekerler ile de bağlanırlar (Santos-Buelga ve González-Paramás, 2019).



Şekil 1. Flavonoid ve antosiyantin kimyasal yapısı (Zhao ve Yuan, 2021)

1.3. Kopigmentasyon

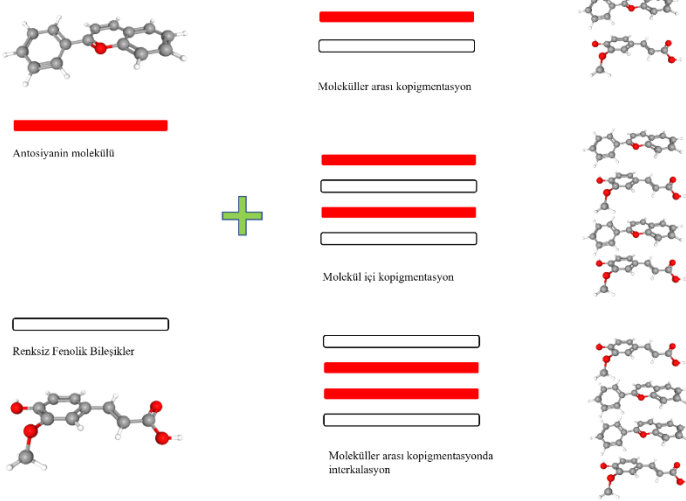
Antosiyantinler, gıdaların hızla renk kaybına neden olan sıcaklık, pH, ışık, oksijen, enzimler ve metal iyonları gibi çevresel faktörlere karşı hassastır. Bu nedenle, antosiyantin pigmentleri ile renklendirilmiş gıda ürünlerinin renk kalitesini korumak için antosiyantinlerin stabilitesinin iyileştirilmesi çok önemlidir. Antosiyantinlerin stabilitesini iyileştirme yöntemleri arasında temel olarak mikrokapsülasyon, kopigmentasyon, moleküler modifikasyon, biyolojik makromolekül kompleksleştirme ve antioksidasyon yer almaktadır (Cortez ve ark., 2017). Bu metotlar arasında kopigmentasyon, kullanılabilir ajanların çokluğu ve bitkisel kaynaklı olabilmeleri gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Son 20 yılda antosiyantin kopigmentasyonu ile ilgili yapılan akademik çalışmaların sayısında dikkat çekici bir artış gözlemlenmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. 2000-2022 kopigmentasyon ile ilgili Web of Science verileri

1931 yılında Robinson ve Robinson (1931), bazı renksiz bileşiklerin zayıf bağlanmalarla antosiyantinlerin rengini etkilediğini keşfetti ve böylelikle ‘kopigment’ ifadesi ortaya çıkmış oldu. Geniş bir konjuge π sistemine sahip olan antosiyantinler, görünür bölgede absorbe olurlar ve çok hızlı bir biçimde diğer pigment ve kofaktörler ile supramoleküler kompleksler oluşturabilirler. Bu pigment ve kofaktörler, çoğunlukla fenolik asitler ve flavonoidler ve onların ardından da alkaloidler, amino asitler ve metal iyonlarıdır (Trouillas ve ark., 2016). Moleküller arası kopigmentasyon yapılarının, kopigment ve antosiyantin moleküllerinin kovalent olmayan bağlar yoluyla etkileşime girmesiyle oluşturulan ve suyun flavilyum katyon kromoforu üzerindeki nükleofilik saldırısını fiziksel olarak sınırlandırarak renk stabilitesini artıran π - π istifleme yapıları olduğu ifade edilmektedir (Teixeira ve ark., 2013). Diğer bir ifade ile kopigmentasyon kompleksleri, flavilyum kromoforunu suyun

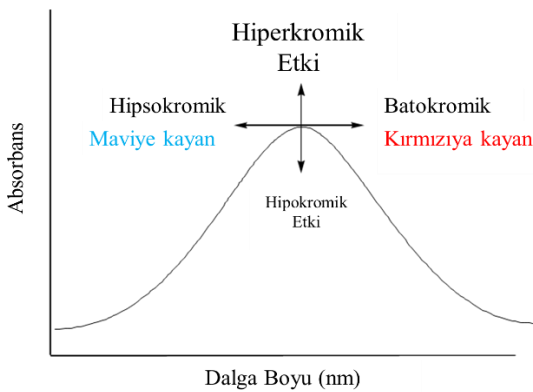
nükleofilik saldırısından koruyan, bir sandviç konfigürasyonu oluştururlar (Şekil 3). (Fanzone ve ark., 2015). Genel olarak, daha büyük düzlemsel yapılara sahip moleküller daha iyi kofaktörler olarak kabul edilir, çünkü pigment-kofaktör kompleksinin van der Waals etkileşimleri, pigmentler ve kofaktör molekülleri arasındaki geniş düzlemsel yüzeylerin varlığı ile artar (Cruz ve ark., 2010). Kopigmentasyon etkisi, antosiyaninlerin renginin derinleşmesine (hiperkromik etki) ve daha yüksek dalga boylarına doğru maksimum absorpsiyon dalga boyunun (batokromik kayma) artmasına neden olur (Şekil 4) (Marković ve ark., 2005).



Şekil 3. Antosiyanin komplekslerinin π istiflenme türleri

1.3.1. Fenolik Bileşikler ile Kopigmentasyon

Kopigmentler, π - π istiflemesine imkân tanıyacak yeterince geniş bir π konjuge sistemine ve OH ve C=O gibi Hidrojen bağı alıcısı/vericisi olabilecek gruplara sahip olmalıdır. Tanımlanmış doğal pigmentler, çözünür taninler, flavonoidler ve fenolik asitlerdir. Flavonoid kopigmentlere flavonoller, flavonlar, flavanoller ve hatta dihidroflavonoller dahil edilebilir. π konjugasyonlarının bütün trisiklik çekirdek yapısı (A, B ve C halkaları) üzerine genişleyebilmesinden dolayı flavonlar ve flavonoller (kuersetin, izokuersetin ve rutin) en etkili kopigmentasyon ajanlarıdır. Ferulik, sinapik, kafeik ve klorojenik asit gibi çeşitli hidroksisünamik asit ve türevleri flavonoller ve dihidroflavoller kadar güçlü kopigmentasyon etkisine sahiptir (Trouillas ve ark., 2016).



Şekil 4. Absorpsiyon spektrumlarındaki kaymalar için terminoloji (Celli ve ark., 2018).

Antosiyaninlerin fenolik bileşikler ile kopigmente edilmesi ile ilgili çalışmalar Tablo 1.'de özetlenmiştir.

Kanha ve ark. (2019) siyanidin 3 – O – glikozit antosiyanini 1:1, 1:10 ve 1:100 konsantrasyonlarında ferulik asit ile kopigmente ederek 50, 70 ve 90 °C' deki termal stabilitesini incelemiştir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak reaksiyon sabiti değerleri azalırken yarılanma ömrü değerleri artmıştır. Gerçekleşen kopigmentasyon tepkimeleri ekzotermik olmuştur. Benzer şekilde şeker kamışı antosiyaninlerine farklı konsantrasyonlarda ferulik asit ilavesi ile örneklerde batokromik kaymalar görülmüştür. Ayrıca Gibbs serbest enerjisi 0 olarak gözlemlenmiştir. Bu da kopigment ile bağlanmaların rastgele olduğunu göstermektedir (Xu ve ark., 2022). Böğürtlen posası antosiyaninlerinin ferulik asit ile zenginleştirildiği bir başka çalışmada depolama sonunda daha iyi bir a^* değeri elde edilmiştir. Sıcaklık uygulamasında yarılanma süreleri artmıştır. Işık altında bozulma oranları kontrole göre daha az ölçülmüştür (Fan ve ark., 2019).

Kırmızı şarap örneklerinin elajik asit ile kopigmente edildiği bir çalışmada, daha iyi L^* , a^* ve b^* değerlerine sahip olmuştur. Raf ömrü boyunca daha stabil renk gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2018). Kırmızı şarap üzerindeki benzer bir çalışmada rozamarinik asit ilavesi ile daha düşük L^* değeri ve daha yüksek a^* değeri elde edilirken raf ömrü boyunca da renk kaybı azaltmıştır (Zhang ve ark., 2022). Xu ve ark. (2022), şeker kamışı antosiyaninlerine 1:0 ve 1:100 arasında değişen farklı konsantrasyonlarda vanilik asit ilave ederek kopigmente etmiştir. Batokromik kaymalar gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

Üzüm ekstraktlarına stabilizasyon amacı ile ilave edilen kafeik asit, örneklerin ısıl stabilitesinin 1:1 M konsantrasyonda artırmıştır. pH:3'teki kopigmentasyon hem ışığa hem de ısıya dayanıklı olarak gözlemlenmiştir (Gris ve ark., 2007). Benzer şekilde yaban mersini antosiyaninleri (Sun ve ark., 2022) ve kırmızı şarap (Zhang ve ark., 2022) örneklerine de katılan kafeik asit L^* değerlerini azaltmış ve a^* değerlerini artırmıştır. Ayrıca raf ömrü boyunca da antosiyanin kayıplarını en aza indirmişlerdir.

Batokromik kaymanın gözlemlendiği bir diğer çalışmada Çin Myrika antosiyaninleri sinapik asit ile kopigmente edilmiştir. L^* değerleri azalırken a^* değerleri artmış ve termal özellikleri de iyileşmiştir (Zhu ve ark., 2020). Yaban mersini şarabına siringik asidin katıldığı benzer çalışmada fermentasyon öncesi ve sonrası daha düşük bir L^* değeri ve daha yüksek a^* değeri gözlemlenmiştir. Daha yüksek alkol ve daha düşük şeker konsantrasyonu da elde edilmiştir (Sun ve ark., 2022). Şaraba katılan gallik asit çalışmasında ise gallik asidin yüksek konsantrasyonları antosiyaninleri azaltmıştır. Siyanidin peonidin ve malvidin daha stabil antosiyaninler olmuştur (Zhao ve ark., 2022).

Yaban mersini (Sun ve ark., 2022) ve normal şarap (Zhao ve ark., 2020) örneklerine kuersetinin kopigmente edici ajan olarak katıldığı çalışmalarda yaban mersininde fermentasyon öncesi ve sonrası daha düşük bir L^* değeri ve a^* değeri gözlemlenmiştir. Normal şaraplarda ise π - π istiflenmesi gözlemlenmiştir. Glikon bileşikleri kopigmentasyonun oluşmasında etkili olmuşlardır.

Hernández-Herrero & Frutos (2015) erik konsantresi antosiyaninlerini rutin ile zenginleştirerek stabilitesini incelemişlerdir. 5 haftalık raf ömrü boyunca rutin ile kopigmente edilmiş ürünler daha iyi bir stabilite göstermiştir. Böğürtlen şarabı posası antosiyaninleri ve sprey kurutulmuş böğürtlen antosiyaninlerinin stabilitesi rutin ilavesi ile artırılmaya

çalışılmıştır. Böğürtlen şarabı posası örneklerinde depolama sonunda daha iyi bir a* değeri gözlemlenmiştir. Sıcaklık uygulamasında yarılanma süreleri artmıştır. Işık altında bozulmuş oranları kontrole göre daha az ölçülmüştür. Oksidasyon daha az olmuştur (Fan ve ark., 2019). Böğürtlen örneklerinde ise 35°C'deki yarılanma süresi kontrole göre artmıştır (Weber ve ark., 2017).

Zhao ve ark. (2022) şaraplara kateşin ilave ederek raf ömrü boyunca stabilitesini artırmaya çalışmışlardır. Düşük miktarlarda bile sarı renk oluşmuştur. Depolama süresince renk açılması gözlemlenmekle birlikte, daha düşük miktarlarda bile sarı renk oluşumu gözlemlenmiştir. a* ve b* değerinde azalma olmuştur. Benzer şekilde Zhao ve ark. (2020) kırmızı şaraplara epikateşin ilave etmişler ve π-π istiflenmelerinin olduğunu bildirmişlerdir.

Tablo 1. Fenolik kopigmentasyon ile yapılmış çalışmalar

	Fenolik Bileşik	Konsantrasyon	Bitki/ürün	Antosiyanin	Referans	
Fenolik Asitler	Elajik Asit	300 mg/L	Kırmızı şarap	Delfinidin-3-O-glikozid, Petunidin-3-O-glikozid, Peonidin-3-O-glikozid, Malvidin-3-O-glikozid	Zhang ve ark., 2018	
	Rozamarinik Asit	150 mg/L	Kırmızı şarap	Malvidin-3-O-glikozid	Zhang ve ark., 2021	
	Vanilik Asit	1:0, 1:1, 1:10, 1:20, 1:40, 1:60, 1:80 ve 1:100	Şeker kamışı antosiyaninleri		Xu ve ark., 2022	
	Ferulik asit	1:1, 1:10, ve 1:100			Siyanidin-3-O-glikozid	Kanha ve ark., 2019
		1:0, 1:1, 1:10, 1:20, 1:40, 1:60, 1:80 ve 1:100	Şeker kamışı antosiyaninleri			Xu ve ark., 2022
		0.1 mM örnek 0.25 mM kopigment	Böğürtlen posası antosiyaninleri			Fan ve ark., 2019
	Kafeik Asit	0.5:1, 0.8:1, 1:1	Üzüm ekstraktları			Gris ve ark., 2007
		1:1 M	Yaban mersini	Delfinidin glikozid, Delfinidin galaktozid, Siyanidin glikozid, Siyanidin galaktozid, Siyanidin arabinozid, Petunidin galaktozid, Malvidin glikozid, Malvidin galaktozid, Malvidin arabinozid		Sun ve ark., 2022
		150 mg/L	Kırmızı şarap	Malvidin-3-O-glikozid		Zhang ve ark., 2021
	Sinapik asit	1:0-1:30	Çin Myrica antosiyaninleri			Zhu ve ark., 2020
Siringik asit	0.2 g/L	Yaban mersini şarabı	Delfinidin glikozid, Delfinidin galaktozid, Siyanidin glikozid, Siyanidin galaktozid, Siyanidin arabinozid, Petunidin galaktozid, Malvidin glikozid, Malvidin galaktozid, Malvidin arabinozid		Sun ve ark., 2022	
Gallik asit	1:40 M	Şarap			Zhao ve ark., 2022	
Flavonoidler (flavonoller, flavonlar, flavanoller dihidroflavonoller)	Kuersetin	1:1 M	Yaban mersini	Delfinidin glikozid, Delfinidin galaktozid, Siyanidin glikozid, Siyanidin galaktozid, Siyanidin arabinozid, Petunidin galaktozid, Malvidin glikozid, Malvidin galaktozid, Malvidin arabinozid	Sun ve ark., 2022	
		1:0, 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5		Siyanidin-3-O-glikozid, peonidin-3-O-glikozid, Delfinidin-3-O-glikozid, petunidin-3-O-glikozid, and malvidin-3-O-glikozid	Zhao ve ark., 2020	
	Rutin		Erik konsantresi	Siyanidin 3-glikozid and Siyanidin 3-rutinozid	Hernández-Herrero & Frutos, 2015	
		0.1 mM örnek 0.25 mM kopigment	Böğürtlen posası antosiyaninleri		Fan ve ark., 2019	
		1 g örnek 1,48 g rutin	Böğürtlen antosiyaninleri		Weber ve ark., 2017	
	Kateşin ve Epikateşin	1:40 M	Şarap			Zhao ve ark., 2022
1:0, 1:5, 1:10, 1:20, 1:40, 1:80				Siyanidin-3-O-glikozid, peonidin-3-O-glikozid, Delfinidin-3-O-glikozid, petunidin-3-O-glikozid, and malvidin-3-O-glikozid	Zhao ve ark., 2020	

2. Sonuç

Antosiyaninler, gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılan renk maddelerinin başında gelmektedir. Proses şartlarına olan dayanımları, bu pigmentlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Son yıllarda enkapsülasyon, açılma ve kopigmentasyon gibi metotlar yardımı ile bu bileşiklerin stabilitesi artırılmaya çalışılmıştır. Kopigmentasyon işlemi, doğal ajanların kullanılması nedeni ile ön plana çıkmaktadır. Hidrojen alıcı ve verici özelliği yüksek olan fenolik bileşiklerin yer aldığı bu yöntemde pigment ve kopigment π - π istiflenmeleri ile kompleks oluşturmada ve antosiyanin moleküllerini dış etmenlerden koruyarak renginin kaybolmasını engellemektedir. Ferulik, gallik, sinapik ve siringik asit gibi fenolik asitlerin yanı sıra rutin, kuersetin ve kateşin gibi flavonoidler de bu işlemde kullanılmaktadır. Bu ajanlar yardımı ile stabilitesi artan antosiyaninlerin kullanım alanları artmaktadır. Bu konuda ileride yapılacak çalışmalarda farklı fenolik bileşiklerin de denenerek daha stabil yapı sağlayacak kopigmentlerin eldesi sağlanabilir.

3. Kaynakça

- Chien, Y. S., Chang, C. W., & Huang, C. C. (2022). Differential surface partitioning for an ultrasensitive solid-state SERS sensor and its application to food colorant analysis. *Food Chemistry*, 383, 132415.
- Cortez, R., Luna-Vital, D. A., Margulis, D., & Gonzalez de Mejia, E. (2017). Natural pigments: stabilization methods of anthocyanins for food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(1), 180-198.
- Cruz, L., BRAs, N. F., Teixeira, N., Mateus, N., Ramos, M. J., Dangles, O., & De Freitas, V. (2010). Vinylcatechin dimers are much better copigments for anthocyanins than catechin dimer procyanidin B3. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(5), 3159-3166.
- Fan, L., Wang, Y., Xie, P., Zhang, L., Li, Y., & Zhou, J. (2019). Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation. *Food chemistry*, 275, 299-308.
- Fanzone, M., González-Manzano, S., Pérez-Alonso, J., Escribano-Bailón, M. T., Jofré, V., Assof, M., & Santos-Buelga, C. (2015). Evaluation of dihydroquercetin-3-O-glucoside from Malbec grapes as copigment of malvidin-3-O-glucoside. *Food chemistry*, 175, 166-173.
- FDA, 2020. Overview of food ingredients, additives & colors. Available online: <https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging/overview-food-ingredients-additives-colors>. (Accessed on 23 November 2020).
- Feng, J., Cerniglia, C. E., & Chen, H. (2012). Toxicological significance of azo dye metabolism by human intestinal microbiota. *Frontiers in bioscience (Elite edition)*, 4, 568.
- Gris, E. F., Ferreira, E. A., Falcão, L. D., & Bordignon-Luiz, M. T. (2007). Caffeic acid copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts in model systems. *Food Chemistry*, 100(3), 1289-1296.
- Hernández-Herrero, J. A., & Frutos, M. J. (2015). Influence of rutin and ascorbic acid in colour, plum anthocyanins and antioxidant capacity stability in model juices. *Food Chemistry*, 173: 495-500.
- Kanha, N., Surawang, S., Pitchakarn, P., Regenstein, J. M., & Laokuldilok, T. (2019). Copigmentation of cyanidin 3-O-glucoside with phenolics: Thermodynamic data and thermal stability. *Food Bioscience*, 30, 100419.
- Kay, C. D., Pereira-Caro, G., Ludwig, I. A., Clifford, M. N., & Crozier, A. (2017). Anthocyanins and flavanones are more bioavailable than previously perceived: A review of recent evidence. *Annual Review of Food Science and Technology*, 8, 155-180.
- Luo, C. L., Zhou, Q., Yang, Z. W., Wang, R. D., & Zhang, J. L. (2018). Evaluation of structure and bioprotective activity of key high molecular weight acylated anthocyanin compounds isolated from the purple sweet potato (*Ipomoea batatas* L. cultivar Eshu No. 8). *Food Chemistry*, 241, 23-31.
- Marković, J. M. D., Petranović, N. A., & Baranac, J. M. (2005). The copigmentation effect of sinapic acid on malvin: A spectroscopic investigation on colour enhancement. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 78(3), 223-228.
- Mattioli, R., Francioso, A., Mosca, L., & Silva, P. (2020). Anthocyanins: A comprehensive review of their chemical properties and health effects on cardiovascular and neurodegenerative diseases. *Molecules*, 25(17), 3809.
- National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 145858, Flavylium. Retrieved April 3, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Flavylium>.
- Neves, M. I. L., Silva, E. K., & Meireles, M. A. A. (2021). Natural blue food colorants: Consumer acceptance, current alternatives, trends, challenges, and future strategies. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 163-173.
- Robinson, G. M., & Robinson, R. (1931). A survey of anthocyanins. I. *Biochemical Journal*, 25(5), 1687.
- Rodriguez-Amaya, D. B. (2016). Natural food pigments and colorants. *Current Opinion in Food Science*, 7, 20-26.
- Sadar, P., Dande, P., Kulkarni, N., & Pachori, R. (2017). Evaluation of toxicity of synthetic food colors on human normal flora and yeast. *International Journal of Health Sciences and Research*, 7(8), 110-114.
- Santos-Buelga, C., González-Paramás, A.M. (2019). Anthocyanins Encyclopedia of Food Chemistry (pp. 10–21), 10.1016/B978-0-08-100596-5.21609-0
- Shen, Y., Zhang, N., Tian, J., Xin, G., Liu, L., Sun, X., & Li, B. (2022). Advanced approaches for improving bioavailability and controlled release of anthocyanins. *Journal of Controlled Release*, 341, 285-299.
- Sun, X., Shokri, S., Gao, B., Xu, Z., Li, B., Wang, Y., & Zhu, J. (2022). Improving effects of three selected co-pigments on fermentation, color stability, and anthocyanins content of blueberry wine. *LWT*, 113070.
- Teixeira, N., Cruz, L., Brás, N. F., Mateus, N., Ramos, M. J., & de Freitas, V. (2013). Structural features of copigmentation of oenin with different polyphenol copigments. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(28), 6942-6948.
- Trouillas, P., Sancho-García, J. C., De Freitas, V., Gierschner, J., Otyepka, M., & Dangles, O. (2016). Stabilizing and modulating color by copigmentation: Insights from theory and experiment. *Chemical reviews*, 116(9), 4937-4982.
- Weber, F., Boch, K., & Schieber, A. (2017). Influence of copigmentation on the stability of spray dried anthocyanins from blackberry. *LWT*, 75, 72-77.
- Xu, Z., Wang, C., Yan, H., Zhao, Z., You, L., & Ho, C. T. (2022). Influence of phenolic acids/aldehydes on color intensification of cyanidin-3-O-glucoside, the main anthocyanin in

- sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). *Food Chemistry*, 373, 131396.
- Zhang, B., Wang, X. Q., Yang, B., Li, N. N., Niu, J. M., Shi, X., & Han, S. Y. (2021). Copigmentation evidence of phenolic compound: The effect of caffeic and rosmarinic acids addition on the chromatic quality and phenolic composition of Cabernet Sauvignon red wine from the Hexi Corridor region (China). *Journal of Food Composition and Analysis*, 102, 104037.
- Zhang, X. K., He, F., Zhang, B., Reeves, M. J., Liu, Y., Zhao, X., & Duan, C. Q. (2018). The effect of prefermentative addition of gallic acid and ellagic acid on the red wine color, copigmentation and phenolic profiles during wine aging. *Food Research International*, 106, 568-579.
- Zhao, X., & Yuan, Z. (2021). Anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum* L.) and their role in antioxidant capacities in vitro. *Chemistry & Biodiversity*, 18(10), e2100399.
- Zhao, X., Ding, B. W., Qin, J. W., He, F., & Duan, C. Q. (2020). Intermolecular copigmentation between five common 3-O-monoglucosidic anthocyanins and three phenolics in red wine model solutions: The influence of substituent pattern of anthocyanin B ring. *Food Chemistry*, 326, 126960.
- Zhao, X., He, F., Zhang, X. K., Shi, Y., & Duan, C. Q. (2022). Impact of three phenolic copigments on the stability and color evolution of five basic anthocyanins in model wine systems. *Food Chemistry*, 375, 131670.
- Zhu, Y., Chen, H., Lou, L., Chen, Y., Ye, X., & Chen, J. (2020). Copigmentation effect of three phenolic acids on color and thermal stability of Chinese bayberry anthocyanins. *Food Science & Nutrition*, 8(7), 3234-3242.