

蓝莓花青素加工环境稳定性研究

刘军波^{1,2}, 邹礼根¹, 赵芸¹

(1. 杭州市农业科学研究院 农产品加工所, 浙江 杭州 310024; 2. 农业部果品产后处理重点实验室, 浙江 杭州 310021)

摘要: 花青素稳定性易受外界加工条件影响, 为了更好地开发利用蓝莓花青素资源, 研究了 pH、温度、光照、金属离子及外源添加物对蓝莓花青素稳定性的影响。结果表明:pH 对蓝莓花青素稳定性影响显著, 其中 pH<3.0 时稳定性较好; 高温对稳定性破坏作用大, 而低于 60 ℃ 时, 对稳定性影响相对较小; 光照会加快蓝莓花青素的降解; 10 mmol/L 的 Na⁺、K⁺、Zn²⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 均能不同程度提高蓝莓花青素稳定性, 并有增色作用, 而 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 却降低了蓝莓花青素稳定性; 蔗糖当添加量低于 50 g/L 时对蓝莓花青素稳定性影响不显著, 但高质量浓度蔗糖能提高稳定性; 而 0.01~0.08 g/L 山梨酸钾对蓝莓花青素稳定性影响不显著; 在 0.25~2.00 g/L 添加范围内, 柠檬酸钠降低了蓝莓花青素稳定性, 而抗坏血酸和茶多酚却显著提高了蓝莓花青素稳定性, 并具有辅色作用。

关键词: 蓝莓; 花青素; 加工环境; 稳定性; 影响

中图分类号: TS 255.36 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2018)10—1073—07

Study on the Stability of Blueberry Anthocyanin in Processing Environment

LIU Junbo^{1,2}, ZOU Ligen¹, ZHAO Yun¹

(1. Institute of Agricultural Products Processing, Hangzhou Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310024, China; 2. Key Laboratory of Postharvest Treatment of Fruits, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The stability of blueberry anthocyanin is influenced by processing conditions. To develop and utilize blueberry anthocyanin, the effects of pH, temperature, light, metal ions, Sucrose, potassium sorbate, sodium citrate, ascorbic acid and tea-polyphenol were studied. The results showed that the effect of pH on anthocyanin stability was significant, and the stability was relatively better at pH<3.0; high temperature damaged the stability, while the effect was less below 60 ℃ ; light accelerated the degradation of blueberry anthocyanin; Na⁺、K⁺、Zn²⁺、Ca²⁺ and Mg²⁺ of 10 mmol/L improved the the stability, but Fe³⁺ and Cu²⁺ had less stability; sucrose is no significant effect lower than 50 g/L, but the high concentration improved the stability; potassium sorbate of 0.01~0.08 g/L had no significant effect; sodium citrate decreased the stability while the concentration in the range of 0.25~2.00 g/L, ascorbic acid and tea-polyphenol significantly improved the stability with

收稿日期: 2016-08-14

基金项目: 浙江省公益技术应用研究计划项目(2016C32046); 杭州市农业科研自主申报项目(20160432B16)。

作者简介: 刘军波(1985—), 男, 河北保定人, 工学硕士, 工程师, 主要从事农产品加工与贮藏研究。E-mail:junbliu@126.com

引用本文: 刘军波, 邹礼根, 赵芸. 蓝莓花青素加工环境稳定性研究[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(10):1073-1079.

co-pigmentation effect.

Keywords: blueberry, anthocyanin, processing environment, stability, effect

蓝莓(Blueberry),杜鹃科(Ericaceae)越橘属(*Vaccinium* spp.)植物,原产地北美,自引进我国后开始在各地广泛种植^[1]。蓝莓因含有丰富的花青素物质,备受人们青睐^[2]。花青素,属于类黄酮物质,是一种广泛存在于植物中的水溶性色素,在植物中,花青素常以与糖苷基团相结合形式存在,又称花色苷^[3],其基本结构中包含一个2-苯基苯并吡喃组成的C6-C3-C6母核结构,这个母核结构被称为花色苷基元^[4]。花青素具有显著的抗氧化功效,能有效清除人体自由基,增强免疫力等功效^[5-7],但花青素结构不稳定,易受到加工和贮藏条件,如温度、氧气、光照、酶活性、pH、添加剂等因素影响而降解损失^[8-9]。不同植物来源的花青素因为含量和种类的区别,结构稳定性也存在差异。蓝莓中花青素种类超过25种,其中主要有矢车菊色素,飞燕草色素、矮牵牛色素、芍药色素和锦葵色素及它们的糖苷结合态等组成^[10]。花青素的保健功效已经得到人们的广泛认可,因此,蓝莓花青素是评价蓝莓产品品质的重要指标^[11-12]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蓝莓:品种粉蓝,由浙江贝莱特蓝莓开发有限公司种植基地提供。

1.2 仪器与设备

紫外分光光度计(UV-2550):日本岛津有限公司产品;水分活动仪(LabMaster):瑞士NOVASINA公司产品;色差仪(Color Quest XE):美国HunterLab公司产品;分析天平:梅特勒-托利多公司产品;恒温水浴设备(Julabo TW8):德国优莱博公司产品;破碎匀浆机(T18):德国IKA公司产品;超声提取设备(KQ-500):昆山市超声仪器有限公司产品。

1.3 方法

1.3.1 蓝莓花青素溶液的制备 将蓝莓和水按照料液质量体积比1 g:10 mL破碎打浆后,500 W功率超声提取20 min后,以4 000 r/min离心10 min,将上清液或稀释液作为蓝莓花青素溶液进行稳定性试验。

1.3.2 蓝莓花青素光谱吸收特性 将蓝莓花青素溶液在380~780 nm可见光波长范围内进行光谱吸收强度扫描,绘制蓝莓花青素的光谱吸收曲线。

1.3.3 pH、光照、温度对蓝莓花青素稳定性的影响 利用氯化钾-盐酸和磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液调节蓝莓花青素溶液pH为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,研究pH对蓝莓花青素稳定性的影响。在室温(25 °C)、40、60、80、100 °C下,研究温度对蓝莓花青素稳定性的影响。在光照和避光贮藏条件下,对比研究光照对蓝莓花青素稳定性的影响。

1.3.4 金属离子对蓝莓花青素稳定性的影响 对照空白,在10 mmol/L添加浓度下50 °C处理4 h,研究Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺等金属离子对蓝莓花青素稳定性的影响。

1.3.5 外源添加物对蓝莓花青素稳定性的影响 与空白对照,通过选取典型的甜味剂蔗糖、防腐剂山梨酸钾、酸度调节剂柠檬酸钠、抗氧化剂抗坏血酸和茶多酚等外源添加物,50 °C处理4 h,研究外源添加物对蓝莓花青素稳定性的影响。

1.3.6 稳定性指标测定方法 吸收强度:在光谱吸收曲线中,吸收峰值对应波长下的吸收值。

色泽的测定:利用色差仪在透射模式下测定溶液的L*、a*、b*值,其中L*值代表亮度,L*值越大,代表亮度越高;a*值代表红绿色度,a*值越大,则说明红色度越深,a*值越小代表绿色度越深;b*值代表黄蓝色度,b*值越大,则说明黄色度越深,b*值越小,代表蓝色度越深。

花青素质量浓度的测定:利用pH示差法^[13],取0.5 mL测试液两份,分别加入9.5 mL pH 1.0和pH 4.5缓冲液,在暗处平衡30 min,以蒸馏水作对照,在510 nm和700 nm分别测定其吸光值A,花青素质量浓度的计算公式如下:

$$X = \left(\frac{(A_{510} - A_{700})_{\text{pH}1.0} - (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}4.5}}{L \times \varepsilon} \right) \times 1 000 \times M_w \times n$$

式中:X为花青素质量浓度,mg/L;A₅₁₀为510 nm波长下的吸光值;A₇₀₀为700 nm波长下的吸光值;L为比色皿的宽度,cm;ε为蓝莓中主要的花青素物质矢车菊-3-O-葡萄糖苷的摩尔吸光系数26 900;

M_w 为矢车菊-3-O-葡萄糖苷的相对分子质量 449.2; n 为稀释倍数。

花青素保存率:按下面公式计算

$$V = \frac{X_i}{X_0} \times 100\%$$

式中: V 为花青素保存率,%; X_i 为各试验组花青素质量浓度; X_0 为对照组花青素质量浓度。

1.4 数据处理

所有数据平行测定 3 次,利用 DPS 软件进行显著性分析, $P<0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 蓝莓花青素光谱吸收特性

将蓝莓花青素溶液适当稀释至吸收值在 1.0 以下,在可见光波长 380~780 nm 范围内全波段扫描吸收强度,绘制蓝莓花青素溶液的吸收光谱曲线,如图 1 所示,结果发现蓝莓花青素在 518 nm 处有最大吸收峰,这与宋德群等的研究结果最大吸收峰在 520 nm^[14]稍有偏差,可能不同产地和品种的蓝莓花青素种类不同导致吸收特性稍有区别。因此,蓝莓花青素溶液吸收强度的测定波长确定在 518 nm。

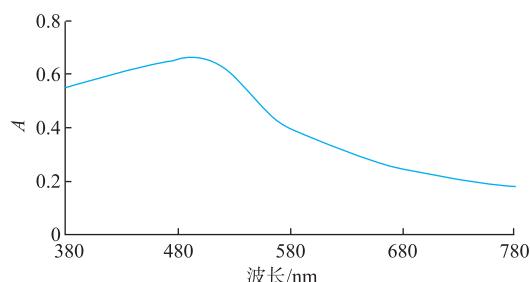


图 1 蓝莓花青素吸收光谱曲线

Fig. 1 Absorption spectrum of blueberry anthocyanin

2.2 蓝莓花青素稳定性

2.2.1 pH 对蓝莓花青素稳定性的影响 蓝莓花青素在不同 pH 溶液下的吸收强度如图 2 所示,pH 对蓝莓花青素稳定性的影响比较大,在 pH 1.0~6.0 范围内,随 pH 增大,吸收强度逐渐减弱,而 pH 7.0 后吸收强度又开始稍有回升,其中 pH 1.0 吸收强度最大。在溶液中蓝莓花青素存在 4 种分子结构:红色的黄烷盐阳离子,无色的假碱和查耳酮,蓝色的醌型碱。这 4 种结构之间存在黄烷盐阳离子和假碱之间的水合平衡反应,黄烷盐阳离子和醌型碱之间的酸碱平衡反应,假碱和查尔酮之间的环链异构化平

衡反应^[15]。由表 1 可知,在酸性溶液中,pH 越低,黄烷盐阳离子结构稳定,溶液显现红色^[16],红色度 a^* 值越大,而随着 pH 增大,黄烷盐阳离子分子结构向无色的假碱或查尔酮转化,溶液 a^* 值降低,红色度减弱,当 pH>7.0 后,分子结构中继续失去 H⁺,逐渐向蓝色的醌型碱转变, b^* 值减小,向蓝色度转移,而蓝色度的增加一定程度上又会促使可见光吸收强度升高。由图 2 和表 1 中不同 pH 下蓝莓花青素的吸收强度和色度 a^* 值比较,在 pH<3 的酸性环境下,蓝莓花青素相对比较稳定。

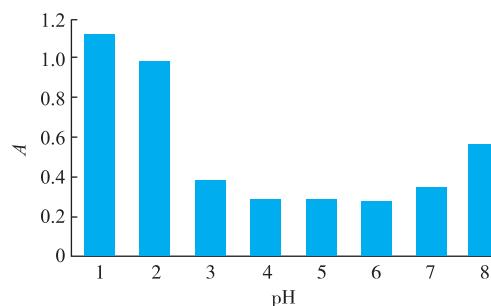


图 2 不同 pH 值条件下蓝莓花青素的稳定性

Fig. 2 Stability of blueberry anthocyanin under different pH

表 1 pH 对蓝莓花青素色泽的影响

Table 1 Effect of pH on blueberry anthocyanin color

pH	L^*	a^*	b^*
1	34.71±0.22a	67.96±0.19a	58.92±0.15a
2	42.01±0.12b	63.90±0.14b	68.84±0.12b
3	57.73±0.23c	48.32±0.25c	29.84±0.14c
4	62.14±0.26d	26.92±0.19d	26.42±0.15d
5	58.51±0.25c	19.62±0.24e	26.03±0.20d
6	52.91±0.14e	14.41±0.12f	26.20±0.18d
7	39.72±0.15f	6.11±0.15g	16.77±0.18e
8	14.81±0.13g	3.72±0.24h	7.55±0.13f

注:不同字母代表显著性差异($P<0.05$)

2.2.2 光照对蓝莓花青素稳定性的影响 光照和避光贮藏对比试验如图 3 所示,两种贮藏方式下,蓝莓花青素保存率均有不同程度的减少,但相对于光照贮藏,在避光贮藏过程中蓝莓花青素降解相对缓慢,贮藏 10 d 后,在避光条件下蓝莓花青素保存率 50.9%,远远高于光照贮藏后的保存率 25.5%。同时由表 2 可知,光照贮藏 1 d 后,蓝莓花青素溶液中反应红色度的 a^* 值下降很快,而避光贮藏下, a^* 值变化相对缓慢,这也进一步说明光照会促进蓝莓花

青素的降解,加快降解速率,因此,避光保存能更好地保护蓝莓花青素的稳定性。

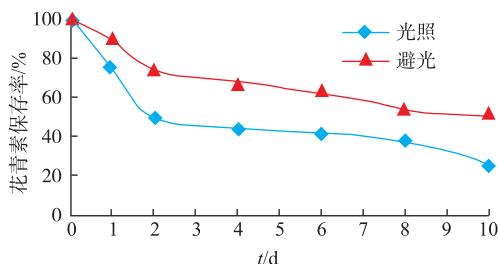


图 3 光照对蓝莓花青素稳定性的影响

Fig. 3 Effect of light on the stability of blueberry anthocyanin

2.2.3 温度对蓝莓花青素稳定性的影响 温度对蓝莓花青素稳定性的影响如图 4 所示,不同温度处

理下蓝莓花青素都有不同程度的降解损失,但低于 60 °C 时,降解速率相对缓慢,当高于 60 °C 后,随着温度的升高,降解速率显著加快,这与 Araujodíaz 等^[17]在蓝莓果汁喷雾干燥过程中对温度影响蓝莓花青素稳定性研究结果基本一致,当 100 °C, 处理 4 h 后,蓝莓花青素的保存率仅为 10.29%。高温会加快蓝莓花青素生化反应的进行,促使红色的黄烷盐阳离子向无色的假碱或查尔酮方向转化,并且高温破坏了反应的可逆性,导致花青素进一步降解,褪色^[18]。

2.2.4 金属离子对蓝莓花青素稳定性的影响 当花青素分子结构中存在一个以上自由的羟基时,易与金属离子发生络合,金属离子与花青素络合后可能产生“增色”或“褪色”效应^[19],这具体取决于溶液体系中金属离子和花青素的种类^[20]。由图 5 可知,

表 2 光照对蓝莓花青素色泽的影响

Table 2 Effect of light on blueberry anthocyanin color

t/d	L*		a*		b*	
	光照	避光	光照	避光	光照	避光
0	58.53±0.16a	58.53±0.16a	47.22±0.17a	47.22±0.17a	24.18±0.25a	24.18±0.25a
1	64.51±0.23 b	59.03±0.34 a	32.75±0.10 b	43.24±0.30 b	25.07±0.21 a	21.74±0.13 b
2	63.95±0.15 b	58.73±0.35 a	32.63±0.21 b	42.78±0.22 b	25.34±0.12 a	21.39±0.21 b
4	64.25±0.41 b	56.74±0.14 b	32.11±0.12 b	42.80±0.21 b	22.97±0.21 b	22.48±0.14 b
6	63.78±0.12 b	62.33±0.12 c	32.98±0.16 b	40.75±0.09 c	22.96±0.23 b	20.45±0.09 c
8	64.74±0.15 b	58.81±0.15 a	31.53±0.21 b	41.24±0.24 c	22.79±0.18 b	19.95±0.15 c
10	68.98±0.24 c	64.32±0.24 d	28.26±0.16 c	36.36±0.06 d	19.95±0.21 c	19.88±0.21 c

注:不同字母代表显著性差异($P<0.05$)

在 10 mmol/L 浓度下, Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 都增加了蓝莓花青素的吸收强度,并且,由表 3 可知,同时色度 a^* 值都显著增高($P<0.05$),具有不同程度的增色效应。而 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的添加,吸收强度不但没有增加,反而下降,色度值 a^* 也发生了下降,这说明 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的添加,不但没有起到稳定效果,而且产生了

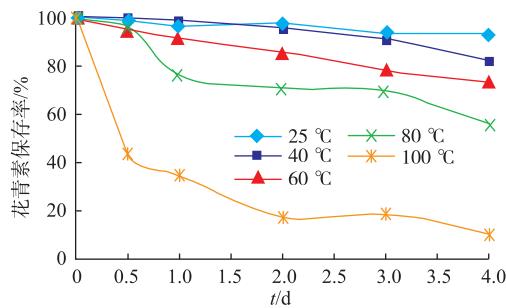


图 4 温度对蓝莓花青素稳定性的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the stability of blueberry anthocyanin

褪色效应,当然这可能与 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 两种金属离子自身分别显黄色和蓝色也有一定关系。因此,在蓝莓产品加工过程中,要考虑金属离子的引入种类和食用安全性,通过金属离子与蓝莓花青素分子络合,以更好地保护蓝莓花青素的稳定性。

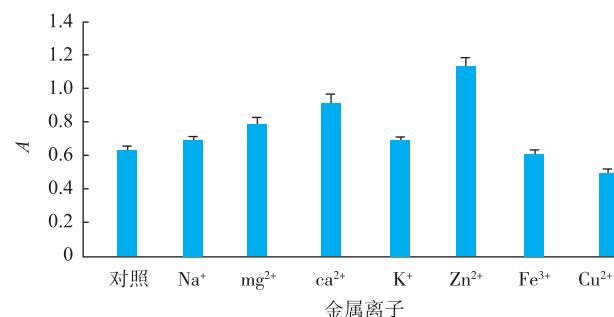


图 5 金属离子对蓝莓花青素稳定性的影响

Fig. 5 Effect of metal ions on the stability of blueberry anthocyanin

表 3 金属离子对蓝莓花青素溶液色泽的影响

Table 3 Effect of metal ions on the blueberry anthocyanin color

离子种类	L^*	a^*	b^*
空白	61.42±0.19 a	39.87±0.21a	22.00±0.16 a
Na^+	59.23±0.24 b	46.32±0.15 b	24.50±0.21 b
Mg^{2+}	57.28±0.21c	54.18±0.24 c	25.65±0.09 c
Ca^{2+}	54.48±0.09 d	60.82±0.14 d	30.01±0.08d
K^+	58.80±0.19 b	46.51±0.26 b	23.82±0.17 b
Fe^{3+}	62.13±0.21 a	37.69±0.24 e	12.85±0.13 e
Zn^{2+}	51.25±0.23d	61.32±0.15 d	29.70±0.16 d
Cu^{2+}	58.70±0.24 b	33.13±0.24 f	18.43±0.22 f

注:不同字母代表显著性差异($P<0.05$)

2.2.5 外源添加物对蓝莓花青素的影响 在果蔬产品加工过程中常常不可避免地要引入甜味剂、防腐剂、酸度调节剂、抗氧化剂等外源添加物,这些物质对花青素稳定性的影响,也是不可忽视的影响因素^[21]。研究了不同添加浓度下对蓝莓花青素稳定性的影响。由图6(a)和表4可知,蔗糖在质量浓度低于50 g/L时,对蓝莓花青素吸收强度的影响,并没有统计学上的显著差异($P>0.05$),而对色度 a^* 值的影响也比较小,但质量浓度在高于50 g/L后,吸收强度和 a^* 值都有小幅度升高,与对照组有显著性差异($P<0.05$)。图6(b)和表5可知,在0.01~0.08 g/L山梨酸钾添加质量浓度范围内,无论吸收强度和色度 a^* 值都没有显著性差异($P>0.05$)。由图6(c)和表6可知,在0.25~2.00 g/L质量浓度范围内,柠檬酸钠的添加效果却整体低于对照组,吸收强度和色度 a^* 值均有所下降,反而对蓝莓花青素的稳定性构成破坏作用,这可能因为柠檬酸钠是一种强碱弱酸盐,它的加入会改变溶液的pH,致使花青素降解损失;而在同样质量浓度下抗坏血酸和茶多酚添加后,蓝莓花青素溶液吸收强度明显升高,它们蓝莓花青素稳定性具有显著提升效果。抗坏血酸作为常用的抗氧化剂,能与溶液中的一些自由基团优先发生反应,从而减轻了这些基团对蓝莓花青素的破坏,对蓝莓花青素稳定性起到保护作用,且由表6可知, a^* 值显著增大,色度向红色加深,说明抗坏血酸的添加具有显著的增色效应^[22];茶多酚与花青素同属类黄酮物质,都具有 π 平面电子结构,可以与花青素

分子结构相互叠加,以 π 键共价结合的方式,形成疏水力,稳定花青素结构^[23],而且,茶多酚的添加,使蓝莓花青素溶液吸收峰值对应的波长由518 nm外移至527 nm,这也进一步说明,茶多酚与蓝莓花青素分子间 π 键共轭效应发挥了辅助发色作用。

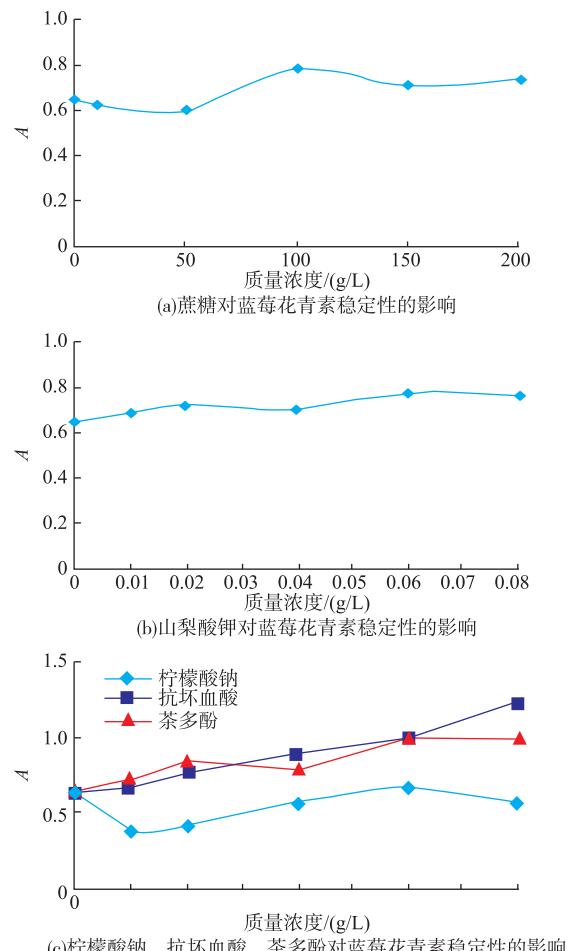


图 6 外源添加物对蓝莓花青素稳定性的影响

Fig. 6 Effect of Exogenous Additives on stability of Anthocyanins of Blueberry

3 结语

pH对蓝莓花青素稳定性影响显著,其中pH<3.0的酸性环境下蓝莓花青素相对比较稳定;高温对蓝莓花青素稳定性破坏作用大,温度越高,蓝莓花青素降解速率越快,而当温度小于60 ℃时,对蓝莓花青素稳定性影响相对较小;光照会加快蓝莓花青素的降解速率。

在10 mmol/L金属离子浓度下, Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均能不同程度提高蓝莓花青素的稳定性,

表 4 蔗糖对蓝莓花青素色泽的影响

Table 4 Effects of sucrose on Blueberry anthocyanin color

质量浓度/(g/L)	L*	a*	b*
0	62.42±0.23 a	41.63±0.25 a	22.54±0.21a
10	61.67±0.29 a	40.73±0.26 a	22.49±0.25 a
50	61.77±0.25 a	40.71±0.31 a	22.13±0.15 a
100	57.15±0.12 a	43.25±0.10 b	20.41±0.12 b
150	56.98±0.24 b	46.35±0.14 c	20.23±0.18 b
200	56.53±0.25 b	46.54±0.15 c	20.96±0.13 b

注:不同字母代表显著性差异($P<0.05$)

表 5 山梨酸钾对蓝莓花青素色泽的影响

Table 5 Effect of potassium sorbate on Blueberry anthocyanin color

质量浓度/(g/L)	L*	a*	b*
0	62.42±0.23 a	41.63±0.25 a	22.54±0.21 a
0.01	71.11±0.23 b	41.88±0.29 a	13.53±0.21 b
0.02	70.94±0.21 b	41.67±0.21 a	14.76±0.19 b
0.04	69.28±0.24 b	42.34±0.23 a	14.19±0.29 b
0.06	69.91±0.19 b	42.32±0.26 a	20.15±0.15 c
0.08	64.05±0.25 c	42.13±0.19 a	21.34±0.23 c

注:不同字母代表显著性差异($P<0.05$)

表 6 柠檬酸钠、抗坏血酸、茶多酚对蓝莓花青素色泽的影响

Table 6 Effect of sodium citrate, ascorbic acid, tea polyphenols on Blueberry anthocyanin color

质量浓度/ (g/L)	L*			a*			b*		
	柠檬酸钠	抗坏血酸	茶多酚	柠檬酸钠	抗坏血酸	茶多酚	柠檬酸钠	抗坏血酸	茶多酚
0	62.42±0.23a	62.42±0.13a	62.42±0.13a	41.63±0.25a	41.63±0.25a	41.63±0.25a	22.54±0.21a	22.54±0.21a	22.54±0.21a
0.25	67.69±0.13b	60.85±0.25a	60.25±0.12b	25.58±0.13b	56.04±0.21b	51.75±0.15b	21.61±0.26a	17.21±0.12b	29.98±0.15b
0.50	64.84±0.15b	57.63±0.10b	54.71±0.14c	24.52±0.21b	59.66±0.23c	57.93±0.20c	24.25±0.14b	20.89±0.10c	32.87±0.18c
1.00	57.73±0.24a	55.74±0.24b	54.04±0.16c	25.02±0.24b	61.56±0.26d	59.18±0.26c	29.67±0.15c	23.88±0.09a	29.77±0.14b
1.50	58.33±0.18a	54.47±0.25b	48.01±0.15d	19.21±0.10c	62.84±0.25d	63.24±0.14d	30.44±0.27d	26.97±0.15d	33.07±0.17c
2.00	62.67±0.17a	51.40±0.10c	47.73±0.11c	15.36±0.12d	64.53±0.27e	64.04±0.15d	31.82±0.29d	33.03±0.14e	30.08±0.19b

注:不同字母代表浓度间的显著性差异($P<0.05$)

并具有增色效应;而 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的添加,稳定性不但没有增加,反而下降。

蔗糖当添加质量浓度低于 50 g/L 时对蓝莓花青素稳定性影响不显著,但高质量浓度蔗糖对蓝莓花青素稳定性有一定的保护作用;在 0.01~0.08 g/L

添加质量浓度范围内,山梨酸钾对蓝莓花青素稳定性影响不明显;0.25~2.00 g/L 添加范围内,柠檬酸钠反而降低了蓝莓花青素的稳定性,而在同样质量浓度下,抗坏血酸和茶多酚却能显著提高蓝莓花青素稳定性,并且具有辅色效应。

参考文献:

- [1] PAES J, DOTTA R, BARBERO G F, et al. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (Vaccinium myrtillus, L.) residues using supercritical CO_2 , and pressurized liquids[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2014, 95:8-16.
- [2] PERTUZATTI P B, BARCIA M T, REBELLO L P G, et al. Antimicrobial activity and differentiation of anthocyanin profiles of rabbiteye and highbush blueberries using HPLC-DAD-ESI-MS n, and multivariate analysis [J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 26:506-516.

- [3] XU Qing,ZHOU Yuanjing,HUANG Zhu,et al. Extraction and separation of blueberry anthocyanins [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2016,35(9):897-906.(in Chinese)
- [4] NORBERTO S,SILVA S,MEIRELES M,et al. Blueberry anthocyanins in health promotion:A metabolic overview [J]. **Journal of Functional Foods**,2013,5(4):1518-1528.
- [5] CORREABETANZO J,ALLENVERCOE E,MCDONALD J,et al. Stability and biological activity of wild blueberry(*Vaccinium angustifolium*) polyphenols during simulated in vitro gastrointestinal digestion.[J]. **Food Chemistry**,2014,165(20):522-531
- [6] CHEN J,ZHAO Y,TAO X Y,et al. Protective effect of blueberry anthocyanins in a CCL4-induced liver cell model [J]. **LWT – Food Science and Technology**,2015,60(2):1105-1112.
- [7] MAGDALENA Z,MICHALSKA A. Microwave-assisted drying of blueberry(*Vaccinium corymbosum L.*) fruits:Drying kinetics, polyphenols,anthocyanins,antioxidant capacity,colour and texture[J]. **Food Chemistry**,2016,212 :671-680.
- [8] FLORES F P,SINGH R K,KERR W L,et al. Total phenolics content and antioxidant capacities of microencapsulated blueberry anthocyanins during in vitro digestion.[J]. **Food Chemistry**,2014,153(9):272-278.
- [9] GAO Xueling,LIU Jia,ZHOU Wei,et al. Quality changes and kinetics of thermal and microwave processed blueberry juice during storage[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2013,32(10):1063-1069.(in Chinese)
- [10] SARKIS J R,JAESCHKE D P,TESSARO I C,et al. Effects of ohmic and conventional heating on anthocyanin degradation during theprocessing of blueberry pulp[J]. **LWT – Food Science and Technology**,2013,51(1):79-85.
- [11] MARTYNENKO A,CHEN Y. Degradation kinetics of total anthocyanins and formation of polymeric color in blueberry hydrothermodynamic(HTD) processing[J]. **Journal of Food Engineering**,2016,171(4):44-51.
- [12] HELLSTROM J,MATTILA P,KARJALAINEN R. Stability of anthocyanins in berry juices stored at different temperatures[J]. **Journal of Food Composition & Analysis**,2013,31(1):12-19.
- [13] CAO Xuedan,FANG Xiugui,ZHAO Kai,et al. Degradation kinetics and effects of ascorbic acid on thermal stability of anthocyanins[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**,2013,13(3):47-54.(in Chinese)
- [14] SONG Dequn,MENG Xianjun,WANG Chenyang,et al. Determination of blueberry anthocyanins through pH differential method [J]. **Journal of Shenyang Agricultural University**,2013,13(3):47-54.(in Chinese)
- [15] WANG Feng,DENG Jiehong,TAN Xinghe,et al. Research progress on anthocyanins and copigmentation [J]. **Food Science**,2008,29(2):472-476.(in Chinese)
- [16] LI Jinxing,HU Zhihe. Advances in research on anthocyanins of blueberry [J]. **Journal of Nuclear Agricultural Sciences**,2013,27(6):817-822.(in Chinese)
- [17] ARAUJODIAZ S B,LEYVAPORRAS C,AGUIRREBANUELOS P,et al. Evaluation of the physical properties and conservation of the antioxidants content,employing inulin and maltodextrin in the spray drying of blueberry juice. [J]. **Carbohydrate Polymers**,2017,167:317-325.
- [18] SUI X,BARY S,ZHOU W. Changes in the color,chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage[J]. **Food Chemistry**,2016,192:516-524.
- [19] ZUO Yu, TIAN Fang. The direction of research and development of the stability of anthocyanins [J]. **Cereals & Oils**,2014(7):1-5.(in Chinese)
- [20] HALE K L,MCGRATH S P,LOMBI E,et al. Molybdenum sequestration in Brassica species. A role for anthocyanins [J]. **Plant Physiology**,2001,126(4):1391-402.
- [21] WANG W D,XU S Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate [J]. **Journal of Food Engineering**,2007,82(3):271-275.
- [22] LI Jinxing,HU Zhihe,MA Lizhi,et al. Juice yield and anthocyanins stability during the processing of blueberry [J]. **Food Science**,2014,35(2):120-125.
- [23] MALIENAUBERT 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.