

枳实中橙皮苷与辛弗林的工业化联产工艺研究

Study on industrial cogeneration technology of hesperidin and synephrine in fructus aurantii immaturus

张菊华¹ 杨荣文² 刘伟¹ 单杨³ 李志坚¹

ZHANG Ju-hua¹ YANG Rong-wen² LIU Wei¹ SHAN Yang³ LI Zhi-jian¹

(1. 湖南省农业科学院农产品加工研究所, 湖南长沙 410125; 2. 湖南省超人柑橘产业有限公司, 湖南泸溪 416100; 3. 湖南省农业科学院, 湖南长沙 410125)

(1. Agriculture Products Processing Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China; 2. Hunan Superman Plant & Chemical Development Co., Ltd., Luxi, Hunan 416100, China; 3. Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China)

摘要:为了提高枳实的综合利用价值,在已有的枳实中橙皮苷提取工艺的基础上,研究枳实中辛弗林与橙皮苷联产工艺。采用高效液相色谱法测定橙皮苷和辛弗林含量,枳实原料经粉碎后 pH 0.3 盐酸溶液浸提,滤液采用 Dowex 50(H+) 强酸阳离子交换、真空浓缩得到辛弗林;滤渣采用碱提酸沉的方法制得橙皮苷,对联产工艺关键参数进行优化,重复 16 批次联产中试。联产工艺获得的橙皮苷纯度 95.0%~98.0%,提取率为 24.0%~28.0%;辛弗林纯度 20.0% 以上,辛弗林工业化提取率 3.0% 以上。与传统工艺相比,产品质量得到提高,联产工艺收益明显上升。

关键词:枳实;橙皮苷;辛弗林;联产工艺

Abstract: In order to improve comprehensive utilization value of *Fructus aurantii immaturus*, based on existing extraction process of *Fructus aurantii Immaturus*, cogeneration technology of hesperidin and synephrine in *Fructus aurantii Immaturus* was presented. HPLC method for determination of hesperidin and synephrine were used, *Fructus aurantii Immaturus* was crushed and extracted by pH 0.3 Hydrochloric acid solution, the filtrate use Dowex 50(H+) strong acid cation to exchange, through vacuum concentration to get synephrine; while using alkali extracting the residue, after acid precipitation and vacuum drying process to obtain hesperidin, the cogeneration technical parameters were optimized, and 16 repeated trials were conducted. With cogeneration technology optimized, the purity

of hesperidin was 95.0%~98.0%, and extraction rate was 24.0%~28.0%; purity of synephrine was more than 20.0%, and extraction rate of synephrine was above 3%. Compared with traditional process, the production quality was improved, and the yields was increased.

Keywords: Fructus aurantii Immaturus; hesperidin; synephrine; cogeneration production process

柑橘容易成花,但座果率较低(仅为 3%~5%),由于生理原因幼果容易造成落果。落果中因含有辛弗林、橙皮苷等多种有效成分,成为具有工业化生产价值的原料^[1]。

橙皮苷具有降低血管脆性、降血压、抗过敏、抑制肿瘤、抗氧化和清除自由基等作用,在临床上用于心血管系统疾病的辅助治疗,还作为天然抗氧化剂用于食品和化妆品行业^[2]。辛弗林由于结构和内源性神经递质如肾上腺素和去甲肾上腺素^[3],具有刺激性且能促进能量消耗,抑制食欲,提高代谢和产热等,被国内外减肥商品制剂厂商广泛开发,替代麻黄碱发挥减肥作用^[4]。

橙皮苷目前报道的提取工艺有亚临界水提取^[5]、乙醇超声提取^[6]、果胶酶解法^[2]、碱浸酸析^[7]等;辛弗林的提取工艺主要有超声辅助碱提酸沉^[8-9],大多是提取单一功能成分,橙皮苷与辛弗林联合提取研究较少^[10]。枳实中的辛弗林含量远低于橙皮苷含量,传统工业化生产中常采用加热到 95℃ 并保温 4 h 的浸提方法提取橙皮苷,联产得到的辛弗林产品纯度在 0~6.0%,辛弗林提取没有工业价值。本研究拟采用液相色谱测定橙皮苷和辛弗林含量,研究提取环节的关键参数,提高两种成分的提取率,并以工业化收率为考核指标,对联产工艺的关键步骤优化,获得橙皮苷和辛弗林联产的最佳工艺,提高产品质量,联产收益也得到明显上升。

基金项目:“十二五”农村领域国家科技计划课题(编号:2012BAD31B00)

作者简介:张菊华,女,湖南省农业科学院研究员,硕士。

通信作者:单杨(1963-),男,湖南省农业科学院研究员,博士。

E-mail: sy6302@sohu.com

收稿日期:2016-10-11

1 材料与方 法

1.1 材 料

湖南湘西不同产区的椪柑、脐橙枳实。

1.2 仪 器、设备与试剂

液相色谱仪:LC 20AT 型,PDA 检测器,日本岛津公司;
超声波清洗机:SB4200DTD 型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

微型植物粉碎机:FZ-102 型,天津泰斯特仪器有限公司;
离心机:KDC-160HR 型,科大创新股份有限公司中佳分公司;

电子天平:AL204 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

提取罐: $\varphi 4\ 000 \times 3\ 000(37\ m^3)$,自制;

树脂柱: $\varphi 1\ 200 \times 3\ 000$,江苏太仓东升化工防腐设备厂;

真空机组:RPPSJ-280 型,上海高端泵业制造有限公司;

提取液结晶罐: $32\ m^3$,自制;

双锥干燥机:SZG-2500 型,江苏常州快达干燥设备有限公司;

辛弗林标准品(94-07-5):纯度 98.0%,美国 Sigma 公司;

橙皮苷:纯度 > 98.0%,上海安普科学仪器有限公司;

枳实、皮渣 → 前处理 → 浸提 → 过滤 →
 { 滤渣 → 前处理 → 碱浸提 → 过滤 → 酸沉 → 过滤 → 干燥 → 橙皮苷
 滤液 → 精滤 → 离子交换 → 浓缩 → 干燥 → 粉碎 → 辛弗林

1.3.4 不同 pH 的辛弗林提取率试验 100 kg 椪柑枳实原料,均分 5 份,每份 20 kg,配置不同 pH(1.5,1.0,0.5,0.3,0.2)的盐酸溶液,常温浸泡搅拌提取 4 h,料液比 1 : 20 (g/mL),过滤收集滤液,测定滤液中辛弗林含量。

1.3.5 料液比对辛弗林提取率影响试验 100 kg 椪柑枳实原料,均分 5 份,每份 20 kg,配置 pH 0.3 的盐酸溶液,按不同料液比[1 : 10,1 : 20,1 : 30,1 : 40,1 : 50(g/mL)],常温浸泡搅拌提取 4 h(考虑节省生产时间),过滤收集滤液,测定滤液中辛弗林含量。

1.3.6 不同阳离子交换树脂吸附能力及解吸能力试验 称取处理好的不同型号的阳离子交换树脂[732,D72,Dowex 50(H+),DL08,DL10,D006]30 g,湿法装柱(300 mm × 15 mm),调节体积流量 2.5 BV/h,各加入收集的水相,收集流出液,用氨水进行洗脱,收集洗脱液;测定流出液和洗脱液中辛弗林的质量浓度,计算吸附能力和解吸率。

1.3.7 料液比对橙皮苷提取率影响试验 滤渣采用饱和石灰水浸提,采用不同的料液比[1 : 30,1 : 40,1 : 50,1 : 60,1 : 70 (g/mL)],分 3 次常温浸提,合并提取液,测定提取液中橙皮苷含量,计算橙皮苷提取率。

1.3.8 橙皮苷酸沉工艺 将提取辛弗林后的滤渣采用 1.3.3 中的碱提酸沉工艺,合并提取液,过滤,用 1 mol HCl 滴定至出现沉淀,静置、板框过滤、干燥,得橙皮苷成品。

1.3.9 测定指标的计算

(1) 橙皮苷(辛弗林)提取率:按式(1)计算。

$$E = \frac{M_1}{M} \times 100\% , \quad (1)$$

甲醇:色谱纯,美国 Tedia 公司。

1.3 方 法

1.3.1 样品的制备 取不同品种的枳实(或粗提品),用组织捣碎机捣碎。平行称取两份试料,每份试料 1.00 g 于 50 mL 离心管中,加入甲醇溶液 10.0 mL,50 °C 条件下超声(超声功率 400 W)处理 30 min,以 10 000 r/min 离心 10 min,收集上清液,残渣均以 10 mL 提取剂重复提取两次,合并上清液定容至 50 mL,0.45 μm 微孔滤膜过滤后待测。

1.3.2 液相色谱条件

(1) 橙皮苷色谱条件:色谱柱:C₁₈ 色谱柱(粒度 5 μm,4.6 mm × 250 mm)或同等性能的色谱柱;柱温:35 °C;进样量:20 μL;检测波长:283 nm;流动相:甲醇(A)和 0.1% 乙酸水(B);梯度洗脱程序:0 ~ 18 min,80% ~ 30% B;18 ~ 25 min,30% ~ 20% B;25 ~ 26 min,20% ~ 80% B;26 ~ 35 min,80% B,保留时间定性,外标法定量。

(2) 辛弗林色谱条件:色谱柱:C₁₈ 色谱柱(粒度 5 μm,4.6 mm × 150 mm);柱温:35 °C;进样量:20 μL;检测波长:224 nm;流动相:甲醇(A)和 0.1% SDS (B);等度洗脱 A : B=52 : 48(体积比),保留时间定性,外标法定量。

1.3.3 橙皮苷和辛弗林联产工艺流程

式中:

E——橙皮苷(辛弗林)提取率,%;

M₁——提取液中橙皮苷(辛弗林)质量,kg;

M——枳实原料中橙皮苷(辛弗林)质量,kg。

(2) 吸附能力及解吸率:按式(2)和(3)计算。

$$A = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{M} , \quad (2)$$

$$R = \frac{C_1 \times V_1}{(C_0 - C_e) \times V} \times 100\% , \quad (3)$$

式中:

A——吸附能力,mg/g Resin;

R——解吸率,%;

C₀——初始浓度,mg/mL;

C_e——平衡浓度,mg/mL;

V——吸附液体积,mL;

C₁——解析液浓度,mL;

V₁——解析液体积,mL;

M——树脂质量,g。

(3) 橙皮苷(辛弗林)工业化收率:按式(4)计算。

$$Y = \frac{M_1 \times P \times (1 - W)}{M} \times 100\% , \quad (4)$$

式中:

Y——橙皮苷(辛弗林)工业化收率,%;

M₁——产品实收质量,kg;

P——获得产品的纯度,%;

W——获得产品的水分含量,%;

M——枳实原料质量,kg。

2 结果与分析

2.1 橙皮苷和辛弗林的 HPLC 分析

橙皮苷和辛弗林分属于不同类别的活性成分,不能采用单一检测波长检测,采用 PDA 检测器扫描,橙皮苷和辛弗林的最大扫描波长分别为 283,224 nm。将橙皮苷和辛弗林的标准品按照优化好的色谱条件测定,线性关系为:橙皮苷 $Y=2.27 \times 10^{-5} X, R^2=0.9999$;辛弗林 $Y=1.86 \times 10^{-5} X, R^2=0.9999$;检出限均为 0.01 mg/kg;橙皮苷和辛弗林标样色谱图见图 1、2。

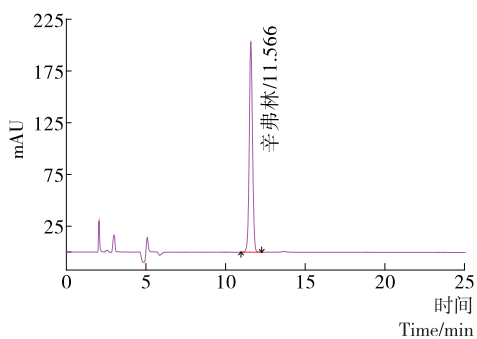


图 1 辛弗林(67.6 mg/kg)HPLC 色谱图

Figure 1 HPLC chromatogram of synephrine

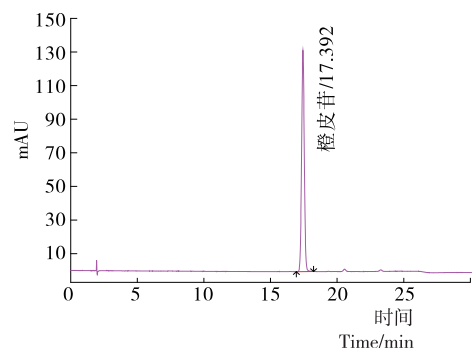


图 2 橙皮苷(54.57 mg/kg)HPLC 色谱图

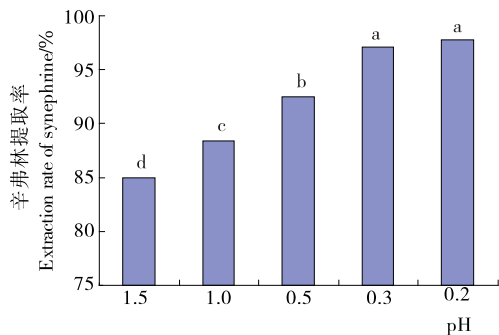
Figure 2 HPLC chromatogram of hesperidin

2.2 辛弗林提取工艺优化

橙皮苷与辛弗林联合提取工艺难点是辛弗林溶于水性质很不稳定,导致得率很低,前期试验结果表明,枳实原料品种、提取液 pH、温度、料液比等因素^[10]对辛弗林工业化收率都有影响,需对辛弗林关键提取环节进行优化,获得较高的提取率。

2.2.1 pH 对辛弗林提取率的影响 辛弗林在水中溶解度小,但易溶于酸,随着酸浓度加大,溶解度增大。由图 3 可知,随着 pH 降低,辛弗林提取率逐渐升高,pH 1.5~0.5 处理之间差异显著,pH 0.3 与 pH 0.2 处理差异不显著,pH 0.3 辛弗林提取率达 97.1%,综合生产成本考虑,因此选择 pH 0.3,盐酸摩尔浓度为 0.5 mol/L。

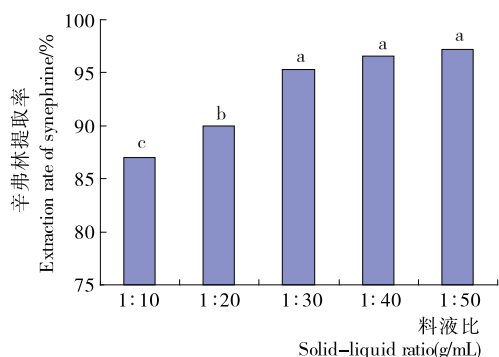
2.2.2 料液比对辛弗林提取率的影响 由图 4 可知,在 pH 0.3 和搅拌浸提时间 4 h 一定的条件下,随着提取溶剂体积的增大,辛弗林与提取溶剂的浓度差越大,传质动力越大,提取率逐渐增高,1:30~1:50(g/mL)处理差异不显著,综



不同字母表示差异显著

图 3 不同 pH 条件下辛弗林提取率

Figure 3 Extraction rate of synephrine Under different pH conditions



不同字母表示差异显著

图 4 不同料液比的辛弗林提取率

Figure 4 Extraction rate of synephrine Under different solid-liquid ratio

合提取及后续的浓缩工艺的生产成本考虑,料液比 1:30(g/mL)即可满足生产需求。

2.2.3 不同阳离子交换树脂吸附能力及解吸能力比较 酸水提取液中的杂质较多,阳离子交换树脂对辛弗林有较好的选择交换性,经过阳离子树脂交换洗脱后能明显减少杂质,且辛弗林含量较高。表 1 为不同阳离子交换树脂的吸附能力和解吸能力结果,Dowex 50(H⁺)强酸阳离子树脂吸附能力及解吸能力较强。

2.2.4 不同原料中辛弗林工业化收率比较分析 在单因素试验确定的最优条件下,开展椴柑和脐橙枳实的工业化提取

表 1 阳离子交换树脂的吸附能力和解吸率结果

Table 1 Results of adsorption capacity and desorption capacity for cation exchange resins

阳离子交换树脂	吸附能力/ (mg · g ⁻¹ Resin)	解吸率/%
732	86.7	74.8
D72	51.4	45.7
Dowex 50(H ⁺)	88.3	82.4
DL08	45.8	44.5
DL10	65.4	53.7
D006	82.1	63.3

试验,结果见表2,前期试验结果表明辛弗林的提取率与原料有关,原料的品种、产地、果径等因素影响辛弗林的收率,椪柑枳实辛弗林工业化收率较高(3.77%~4.83%),橙类枳实稍低(3.35%~3.67%)。

表2 不同品种的辛弗林工业化收率[†]

Table 2 Synephrine industrialization yields of different varieties

样本	产地	纯度/%	水分/%	实收量/kg	工业化收率/%
椪柑	泸溪浦市	20.73	1.73	18.5	3.77
椪柑	泸溪浦市	19.88	3.10	20.0	3.85
椪柑	泸八什坪	21.66	3.92	19.5	4.06
椪柑	泸八什坪	20.11	2.24	21.0	4.13
椪柑	泸八什坪	22.02	1.53	20.0	4.34
椪柑	泸溪浦市	22.33	1.59	22.0	4.83
椪柑	泸溪浦市	20.22	1.88	20.5	4.07
椪柑	泸溪武溪	24.05	2.27	19.5	4.58
椪柑	泸溪浦市	27.54	1.75	17.0	4.60
脐橙	洪江	22.68	1.82	16.5	3.67
脐橙	洪江	20.88	2.09	16.5	3.37
脐橙	辰溪	19.62	2.15	18.0	3.46
脐橙	辰溪	20.38	2.91	18.0	3.56
脐橙	辰溪	20.37	2.85	17.5	3.46
脐橙	龙山里耶	19.91	2.82	18.0	3.48
脐橙	龙山里耶	20.29	2.89	17.0	3.35

[†] 投料量1 t。

2.3 橙皮苷提取工艺优化

2.3.1 碱提取工艺对橙皮苷提取率的影响 橙皮苷提取工艺采用碱溶液浸提^[11],将提取辛弗林后的滤渣采用饱和石灰水溶液浸泡和烧碱溶液浸提,常温搅拌提取2 h。表3的试验结果表明两种提取液的提取率都在92%以上,石灰原料价格低廉,且Ca²⁺沉淀果胶的同时以OH⁻提取橙皮苷,因此生产选用饱和石灰水提取。

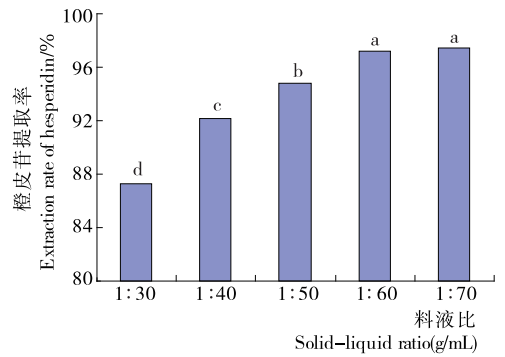
表3 不同提取溶剂橙皮苷提取率比较

Table 3 Extraction rate of hesperidin with different extraction solvents

提取液种类	提取料液比 (g/mL)	橙皮苷提 取率/%
饱和石灰水	1:40	92.0
0.1% NaOH 水溶液	1:40	92.4

2.3.2 料液比对橙皮苷提取的影响 由图5可知,随着提取溶剂饱和石灰水体积增大,橙皮苷提取率增大,料液比1:30~1:50(g/mL)处理差异显著,1:60与1:70(g/mL)处理差异不显著,综合生产成本考虑料液比1:60(g/mL)最佳。

2.3.3 橙皮苷工业化提取试验 将提取辛弗林后的滤渣采用碱提酸沉工艺,进行了脐橙和椪柑品种的橙皮柑提取,表4



不同字母表示差异显著

图5 不同料液比的橙皮苷提取率

Figure 5 Extraction rate of hesperidin Under different solid-liquid ratio

表4 不同品种的橙皮苷工业化收率[†]

Table 4 Hesperidin industrialization yields of different varieties

样本	产地	纯度/%	水分/%	实收量/kg	工业化收率/%
椪柑	泸溪浦市	96.5	10.2	285	24.7
椪柑	泸溪浦市	96.0	9.8	295	25.5
椪柑	泸八什坪	97.0	9.5	298	26.2
椪柑	泸八什坪	97.0	10.2	301	26.2
椪柑	泸八什坪	97.0	10.0	300	26.2
椪柑	泸溪浦市	96.5	9.5	288	25.2
椪柑	泸溪浦市	96.0	10.1	295	25.5
椪柑	泸溪武溪	96.0	9.9	287	24.8
椪柑	泸溪浦市	95.0	10.1	295	25.2
脐橙	洪江	97.0	9.7	289	25.3
脐橙	洪江	97.0	9.5	290	25.5
脐橙	辰溪	97.0	10.0	291	25.4
脐橙	辰溪	96.5	9.7	299	26.1
脐橙	辰溪	97.0	10.3	292	25.4
脐橙	龙山里耶	97.0	9.7	318	27.9
脐橙	龙山里耶	98.0	10.0	315	27.8

[†] 投料量1 t。

的试验结果表明:脐橙和椪柑枳实的工业化收率24.0%~28.0%,橙皮苷纯度为95.0%~98.0%。

2.4 橙皮苷和辛弗林产品质量指标

橙皮苷和辛弗林联产工艺优化后提取的某批次产品指标进行检测,产品的理化及微生物指标检测结果见表5,橙皮苷的纯度97.0%,辛弗林纯度24.8%,满足生产企业出口内控指标(橙皮苷≥90.0%,辛弗林≥20.0%)要求。

2.5 联产工艺经济效益分析

工业化生产从单一提取橙皮苷到联合提取橙皮苷与辛弗林是一次工艺进步,也是生产效益的提升。按1 t枳实原料计算,一般可提取20 kg 20%含量的辛弗林,按辛弗林(含量100%)600元/kg的商品价格计算,可增加20 kg×20% (平均含量)×600元/kg=2 400元,原料成本不变,辅料、人

表 5 联产工艺提取的橙皮苷与辛弗林产品质量指标

Table 5 Quality index of hesperidin and synephrine product with cogeneration process

产品	纯度/ %	灼烧残渣/ %	干燥失重/ %	铅(以 pb 计)/ (mg · kg ⁻¹)	总砷/ (mg · kg ⁻¹)	细菌总数/ (CFU · g ⁻¹)	霉菌和酵母/ (CFU · g ⁻¹)
橙皮苷	97.0	0.22	3.67	0.05	0.03	4 600	390
辛弗林	24.8	1.86	3.70	1.70	0.16	2 000	15

工等成本稍有增加,辅料包括盐酸等试剂 200 元;燃料 100 元;人工 400 元;包装 30 元,共增加约 730 元/t 枳实的生产成本,扣除辛弗林提取工艺增加成本,联产工艺新增收益约 1 670 元/t 枳实。

3 结论

(1) 本研究提出了枳实中橙皮苷与辛弗林的工业化联产工艺,先利用酸溶液常温下浸提枳实,所得的滤液采用阳离子交换、真空浓缩等工艺制备辛弗林,酸浸提后的滤渣采用碱提酸沉法获得橙皮苷。目前工业化联产橙皮苷与辛弗林未见文献报道,联产工艺制备的橙皮苷纯度 95.0%~98.0%,工业化收率达 24.0%~28.0%;辛弗林纯度 20.0%以上,工业化收率达 3.0%以上。研究结果表明联产工艺稳定、可行,产品质量符合企业出口内控指标要求。

(2) 传统工艺加热提取橙皮苷,可联产得到纯度为 0~6.0%的辛弗林产品(没有工业价值)。联产工艺中辛弗林的提取通过优化树脂吸附工艺,使得辛弗林纯度和工业化收率明显提高,联产新增收益 1 670 元/t 枳实,大大提高了枳实资源的综合利用价值。

(3) 联产工艺研究仅在浸提与树脂交换等工艺环节的关键参数进行了优化,未对联产工艺中如枳实原料要求、浸提温度、浸提时间等进行深入研究,橙皮苷与辛弗林的纯度、工业化收率仍有提升空间。

参考文献

[1] 毛华荣,傅虹飞,王鲁峰,等.不同柑橘品种生理落果中橙皮苷

和辛弗林含量测定[J].食品科学,2009,30(14):223-226.

[2] 许玲玲,杨晓东,李群力,等.果胶酶解法提取陈皮中橙皮苷的工艺研究[J].中国现代中药,2015,17(11):1196-1200.

[3] HAAZ S, FONTAINE K R, CUTTER G, et al. *Citrus aurantium* and synephrine alkaloids in the treatment of overweight and obesity: an update[J]. *Obes Rev*, 2006(7): 79-88.

[4] FUNG-BERMAN A, MYERS A. *Citrus aurantium*, an ingredient of dietary supplements marketed for weight loss: current status of clinical and basic research[J]. *Exp Biol Med*, 2004, 229(8): 698-704.

[5] 张锐,施旻,刘建群,等.亚临界水提取陈皮中橙皮苷的工艺研究[J].中成药,2013,35(11):2531-2533.

[6] 朱茉莉,高少洁,雷洁,等.桔皮中橙皮苷提取工艺的研究[J].食品与发酵科技,2012,48(6):57-60.

[7] 王颖,高翔,王卫博,等.红橘果皮中橙皮苷提取工艺研究[J].石家庄学院学报,2013,15(3):32-36.

[8] 张文娟,潘灵刚,陶缘,等.响应面分析法优化超声辅助提取椪柑幼果中辛弗林的工艺[J].中国食品学报,2015,15(9):91-98.

[9] 郑敏敏,郑利,林升得,等.桔柚皮中橙皮苷的超声强化碱提酸沉法提取工艺优选[J].中国中医药科技,2014,21(6):647-649.

[10] 王佳,周家雨,郭军伟,等.枳实中辛弗林和橙皮苷的联合提取工艺研究[J].天然产物研究与开发,2009,21(6):1057-1060.

[11] 朱思明,于淑娟,扶熊.橙皮苷提取方法的研究[J].食品研究与开发,2009,30(7):17-20.

(上接第 106 页)

[7] MIN Ting, XIE Jun, ZHENG Meng-lin. The effect of different temperatures on browning incidence and phenol compound metabolism in fresh-cut lotus root [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2017, 123: 69-76.

[8] CHEN Xiang-ning, REN Lu-pei, LI Meng-lin. Effects of clove essential oil and eugenol on quality and browning control of fresh-cut lettuce[J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 432-439.

[9] 李明霞,韩建群,王琦,等.低强度微波处理对猕猴桃细胞壁降解酶活性的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(11):52-57.

[10] 崔宽波,钱龙,白羽嘉.微波非热处理对鲜榨橙汁品质影响的研究[J].食品工业,2010(4):56-58.

[11] 费丽娟,董明,季月月.低功率微波处理佐贺清香草莓的生物效应[J].食品与发酵工业,2014,40(4):200-204.

[12] 何雨婷,张林玉,何友保.低功率微波处理对香菇采后生理及

品质的影响[J].食品工业科技,2016(10):338-341.

[13] 李薇,李继文,王学峰.气相色谱法测定乙烯、丙烯中的微量含氧化合物[J].石油化工,2013,42(6):681-685.

[14] 曹建康,姜微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2011:101-103.

[15] 严娟,蔡志翔,张斌斌.桃果肉总酚提取和测定方法的研究[J].江苏农业学报,2013,29(3):642-647.

[16] 牛瑞雪.1-MCP 和 DPA 对砀山酥梨黑皮病抑制效果及其机理的研究[D].西安:陕西师范大学,2009:1-2.

[17] 李丽梅,赵哲,何近刚,等.不同品种梨果实酚类物质和康抗氧化性能分析[J].食品科学,2014,35(17):83-88.

[18] 鞠志国,朱广廉,曹宗巽.莱阳茌梨果实褐变与多酚氧化酶及酚类完整区域化分布的关系[J].植物生理与分子生物学报,1998,14(4):356-361.