

超滤、纳滤膜技术 分离浓缩玫瑰茄花青素研究

张赛男¹, 李林福¹, 陈毅勇²

(1. 赣南医学院药学院, 江西赣州 341000;

2. 漳州农业科技园区研发中心, 福建漳州 363000)

摘要:对超滤膜、纳滤膜技术在玫瑰茄花青素的纯化、浓缩过程中的影响进行研究。在单因素实验的基础上, 再对微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜进行膜组件的整合, 确定了玫瑰茄色素制备的最佳膜组件, 即 UH100 超滤膜和 NS027 纳滤膜的组合, 并明确了各自的操作条件, 即操作压力分别为 0.4 MPa 和 1.5 MPa、操作温度分别为 30~35 °C 和 40 °C。通过优化的膜组件处理的实验组与对照组的对比研究表明: 实验组产品得率高, 并且纯化物中花青素含量也高, 可达 32.7 mg/g 干粉重。

关键词: 玫瑰茄, 花青素, 纯化, 浓缩, 膜技术

Research of separation and concentration of roselle anthocyanins by ultrafiltration-nanofiltration membrane

ZHANG Sai-nan¹, LI Lin-fu¹, CHEN Yi-yong²

(1. College of pharmacy, Gannan Medical University, Ganzhou 341000, China;

2. Zhangzhou agricultural sci-tec park, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: Effects of purification and concentration processes of anthocyanin of roselle was studied by the ultrafiltration and nanofiltration membrane technology. Based on single factor experiments, the influence of the anthocyanin of roselle was concentrated by the ultrafiltration membrane, nanofiltration membrane and reverse osmosis membrane technology. The results showed that the best membrane combination was UH100 ultra-filtration membrane and NS027 nano-filtration membrane, operation pressure respectively was 0.4 MPa and 1.5 MPa, and operation temperature respectively was 30~35 °C and 40 °C, which had higher extraction rate and the anthocyanin content of product was up to 32.7 mg/g.

Key words: roselle; anthocyanins; purification; concentration; membrane technology

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)23-0143-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.23.021

玫瑰茄花萼中所含的花色苷类色素在酸性环境中较稳定^[1], 为加工带来了便利, 但果胶等多糖成分在浸提过程中随着色素一块溶出, 降低了产品品质, 也影响了花青素的得率, 因此在加工过程中应该尽可能剔除^[2-3]。目前用于提纯花青素类的主要有柱层析、大孔树脂吸附、高速逆流色谱法等, 但就目前树脂材料的多变性以及玫瑰茄花青素的提纯过程中需剔除果胶等多糖成分, 这些方法虽可得到纯度较高的产品, 但产品得率偏低, 从工业生产上分析, 这样操作条件下, 获取的产品成本昂贵^[4-5]。膜分离技术是利用具有选择透过性的薄膜, 在外力的推动下对双组分或多组分体系进行分离、提纯或浓缩的技术。根据分离要求的不同, 其中微滤膜, 超滤膜用于澄清过滤, 而纳滤膜, 反渗透膜主要用于浓缩。由

于膜分离技术一般是在常温下操作, 不需要加热, 被分离的物质能保持原来的性质, 减少有效成分损失。因此, 采用膜分离技术在常温条件下即可实现对玫瑰茄花青素的分离、提纯, 不但耗能少、操作简便, 且可得到的产品高纯度。本实验利用超滤和纳滤膜技术, 对花青素进行提纯研究, 在单因素实验的基础上, 再对微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜进行膜组件的整合, 以期获得最佳膜处理组合与条件, 为玫瑰茄色素的加工提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玫瑰茄干花萼 江莲实业发展有限责任公司提供; 氯化钾、乙酸钠、NaOH、HCl、H₂SO₄、乙醇, 均为分析纯 西陇化工有限公司; 半乳糖醛酸、葡萄糖, 均

收稿日期: 2015-03-16

作者简介: 张赛男 (1986-), 女, 本科, 助理实验师, 主要从事中草药及医学药剂方面研究, E-mail: 289141075@qq.com。

表1 超滤膜技术参数

Table 1 Technical parameters of different ultra-filtration membranes

膜序	膜型号	膜材料	截留精度(MWCO)	膜通量(L/(m ² ·h))	pH	压力(MPa)	温度(℃)
A	UH100	改良纤维素	10 ku	600	0~14	2.5	65
B	UH60	改良纤维素	6 ku	600	0~14	2.5	65
C	US100	聚醚砜	10 ku	500	2~12	1.5	75
D	US80	聚醚砜	8 ku	450	2~12	1.5	75
E	US50	聚醚砜	5 ku	400	2~12	1.5	75
F	US10	聚醚砜	1 ku	300	2~12	1.5	75

表2 纳滤膜技术参数

Table 2 Technical parameters of different Nano-filtration membranes

膜序	膜型号	膜材料	截留精度(MWCD)	pH	膜通量(L/(m ² ·h))	操作压力(MPa)	温度(℃)
a	NS100	芳香聚酰胺	1 ku	2~12	300	1.5	65
b	NS075	芳香聚酰胺	750 u	2~12	250	1.5	65
c	NS036	芳香聚酰胺	360 u	1~13	200	2.5	70
d	NS027	芳香聚酰胺	270 u	1~13	200	2.5	70
e	NS010	芳香聚酰胺	160 u	1~13	150	5.5	85

为优级纯 上海信裕生物科技有限公司。

U2600 型分光光度计 恒温水浴锅金坛市新航仪器厂;TDL80-2B 台式离心机 上海安亭科学仪器厂;高速搅碎机 上海舜玉恒平科学仪器有限公司;Bioq-UNR-D3-2540 小试型卷式膜分离 汇合堂生物工程设备(上海)有限公司;WF 膜、UF 膜、NF 膜、RO 膜 上海朗极膜分离设备工程有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 色素浸提 称取一定量的玫瑰茄干花萼放入三角瓶中,以 0.1 mol/L 柠檬酸水溶液为溶剂,温度 60 ℃,反应时间为 90 min,料液比 1:15 (g/mL),进行提取,取样分析测定。

1.2.2 超滤分离

1.2.2.1 超滤膜材料的选择 将一定量玫瑰茄粗提取液倒入超滤设备中,在 0.4 MPa 压力下,分别测定 10、20、30、40、50 min 时膜通量,整个分离过程液体的温度控制在 30~35 ℃。分别收集透过液和浓缩液,取样分析检测。然后换用另一种材料的超滤膜,进行上述相同操作,具体如表 1 所示。

1.2.2.2 超滤膜压力的确定 通过上述实验确定最佳超滤膜分离材料,在此膜条件下,分别测定 0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 MPa 压力下,整个分离过程液体的温度控制在 30~35 ℃,膜通量与时间的关系,确定最佳压力条件。

1.2.3 纳滤膜浓缩 选取不同型号和材质的纳滤膜,将超滤过后的透过液进行纳滤膜浓缩,在 1.5 MPa 压力下,分别测定 10、20、30、40、50 min 时膜通量,整个分离过程液体的温度控制在 40 ℃。玫瑰茄超滤透过液经纳滤膜设备浓缩到一定浓度,取样分析测定各个指标。具体纳滤膜技术参数如表 2 所示。

1.2.4 不同膜分离浓缩技术组合 在上述 1.2.2 与 1.2.3 单因素实验的基础上,再对微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜进行膜组件的整合,筛选出最佳膜

处理组合与条件。膜组合条件以及技术参数如表 3 和表 4 所示。分别测定分离前和分离浓缩后花青素含量,并计算花青素损失率。

表3 不同膜分离浓缩组合实验

Table 3 The experiment groups of different membranes

组别	膜型号		
1	微滤	NS027 纳滤	
2	UH100	NS027 纳滤	
3	UH60	NS027 纳滤	
4	微滤	NS027 纳滤	RO100
5	UH100	NS027 纳滤	RO100
6	UH100	NS027 纳滤	RO90

1.2.5 花青素含量测定 本实验应用 pH 示差法对花青素含量进行测定。结合朗伯-比尔定律^[6]可得出,在两个不同的 pH 下,花青素的含量与花青素溶液的吸光度的差值成一定的比例。玫瑰茄植物中不止含有一种花青素,并且所含有的花青素的消光系数都有稍微差别,所以测定的结果就取决于所选用的标准。玫瑰茄花青素主要成分为飞燕草素和矢车菊素。参考文献[7]选取经验公式。

花青素色素(相当于矢车菊-3-葡萄糖苷的量, mg/L) = $\frac{A \times MW \times DF \times 10^3}{\epsilon \times l}$

式中, A = (A_{520 nm} - A_{700 nm}) pH_{1.0} - (A_{520 nm} - A_{700 nm}) pH_{4.5}; MW(分子量) = 449.2 g/mol, 矢车菊-3-葡萄糖苷的分子量; DF, 稀释倍数,按 D 中方法计算; l, 光路长, cm; ε = 269000, 矢车菊-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数, L × mol⁻¹ × cm⁻¹; 10³, 由 g 换算成 mg 的转换系数。

注:蒸馏水作参比;用 A_{700 nm} 来消除样液混浊的影响。

1.2.6 果胶含量、截留率测定 采用文献^[8]果胶质的快速测定方法,准确移取样品测定液 1 mL 于 10 mL

表4 不同膜分离浓缩组合的技术参数

Table 4 Technical parameters of different membrane groups

组别	操作压力(MPa)			温度(°C)			流速(m/s)		
1	0.1	1.5	-	40	30~35	-	-	2.5	-
2	0.4	1.5	-	30~35	30~35	-	1.5	2.5	-
3	0.4	1.5	-	30~35	30~35	-	1.5	2.5	-
4	0.1	1.5	4.5	40	30~35	40	-	2.5	3
5	0.4	1.5	4.5	30~35	30~35	40	1.5	2.5	3
6	0.4	1.5	5	30~35	30~35	40	1.5	2.5	3

注:“-”表示无。

表5 玫瑰茄浸提液中的主要成分

Table 5 Major ingredients in the pigment extract of Hibiscus sabdariffa

项目	名称	相对分子质量
色素	飞燕草素-3-接骨木二糖苷(C27H31O17)	672.532
	矢车菊素-3-接骨木二糖苷(C27H30O16)	610.524
	飞燕草素-3-葡萄糖苷(C21H21O12)	465
	矢车菊素-3-葡萄糖苷(C21H21O11)	449.2
果胶		$10^5 \sim 10^6$

容量瓶中,用84%的硫酸定容至刻度。激烈振摇混合,然后在沸水浴中加热15 min。冷却后测定295 nm下的吸光度值。以同样方法测定半乳糖醛酸的标准溶液吸光度,制作标准曲线。计算果胶含量、果胶截留率。果胶截留率 = 浓缩液中果胶总含量/原液中果胶总量 $\times 100\%$ 。

1.2.7 色素透过率计算 色素透过率 = 透过液中花青素总含量/原液中花青素总量 $\times 100\%$ 。

1.2.8 产品得率 产品得率 = 最终玫瑰茄花青素干粉质量/玫瑰茄花萼原料的质量 $\times 100\%$ 。

2 结果与分析

2.1 超滤分离实验

2.1.1 超滤膜材料的选择 超滤的目的是有效去除浸提液中果胶等大分子,并且使色素能够较好的透过。所以膜的选择主要考虑三个方面即:果胶的截留率要高、色素透过率要好、膜通量大^[9]。表5列出了玫瑰茄色素浸提液中主要成分含量与相对分子质量,由表5可见,果胶和色素的相对分子质量相差悬殊,本实验中选取了6种不同膜材料的超滤膜(截留相对分子质量在1000~10000 u之间),可有效的截留果胶等大分子,并保证大量的色素分子透过超滤膜。

由表1可知,超滤膜运行时的操作温度和压力最大可达75 °C和2.5 MPa,而在实际操作过程中,其操作温度在30~35 °C,操作压力为0.4 MPa,这些都在备选超滤膜的工作条件范围之内。本实验在操作温度30~35 °C、压力0.4 MPa和料液流速1.5 m/s的条件下,分别对这6种超滤膜的果胶截留率、膜通量和色素透过率进行测试,结果见图1和表6。

从表6和图1可以看出,膜通量越大,果胶截留率越小,色素透过率越大;膜截留分子量越大,果胶截留率越小,而色素透过率越大。膜A对色素的透过率在5种膜中最高,50 min后达80.9%,高出最低透过率的30.1%,同样膜A的膜通量在10 min时的

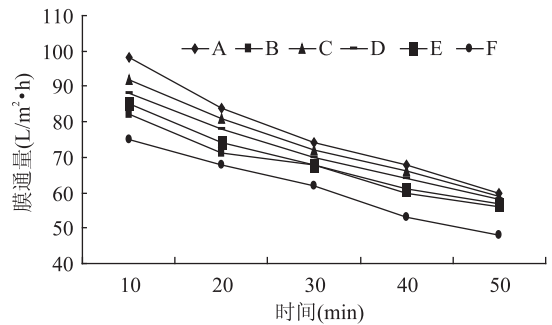


图1 不同超滤膜通量随时间变化曲线

Fig.1 The curve shows the flux changes with different ultrafiltration membranes alongtime

表6 超滤膜过滤玫瑰茄浸提液的测试结果

Table 6 The test results of

filtering Hibiscus sabdariffa extracts with ultrafiltration membrane

膜序	果胶截留率(%)		色素透过率(%)		膜通量 (L/m²·h)/10 min
	10 min	50 min	10 min	50 min	
A	96.3	86.7	30.5	80.9	98.3
B	98.5	90.3	23.4	75.2	81.6
C	97.2	89.5	29.2	70.8	92.1
D	98.8	90.9	28.5	68.5	88.3
E	99.2	91.7	25.7	65.4	84.9
F	99.8	95.2	20.5	50.8	47.8

也最大,为98.3 L/m²·h;但对果胶的截留率相对于其他膜稍偏低,50 min后为86.7%。相同时间内,果胶截留率F > E > D > B > C > A;随着时间的延长,各种膜材料的处理的原液中果胶截留率都有所下降。在开始的前10 min色素透过率A > C > D > E > B > F,但随着时间的延长透过率A > B > C > D > E > F;膜通量A > C > D > E > B > F。其中膜B、D、E和F的果胶截留率都大于90%,但色素透过率和膜通量较低,最低的F色素透过率只有50.8%,这无法将果胶与

色素最大限度的分离。随着时间的延长,各种膜对色素的透过率都会有所提高,60 min 左右可以达到80%以上,综合考虑各方因素,选取膜 A 即 UH100 超滤膜为实验用超滤膜材料。

2.1.2 超滤操作压力的确定 如图2所示,通常提高操作压力可以增加膜的通量,在同一操作压力下,随着时间的延长,膜通量也随着下降。在0.4 MPa 压力下,膜通量随着操作压力的增加提高幅度较大,但随着压力的进一步加大,膜通量增加并不明显。分析原因,过高的操作压力,会使膜之间产生一定的压实效应,造成膜支撑层的多孔通道变窄^[10],液体流动阻力增大,从而导致膜通量的下降,综合能耗等原因,选取操作压力为0.4 MPa。

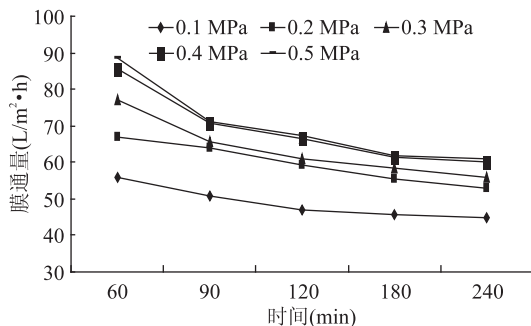


图2 操作压力与超滤膜通量的关系曲线

Fig.2 Relationship between operation pressure and flux of Ultra-filtration membrane

2.1.3 操作温度的确定 通过玫瑰茄提取工艺条件的优选,本实验提取温度为60℃,通过初步过滤处理之后,液体温度一般为50~55℃,这并没有超出超滤膜最大承受范围,但长时间的高温会使色素发生一定程度的降解。并且在运行过程中,由于机械放热也会使料液温度有所升高,所以本实验控制温度在30~35℃,以确保色素的稳定和最低损失率。

2.1.4 UH100 超滤膜分离果胶和色素实验 经过上述实验,得出选取 UH100 超滤膜,在0.4 MPa 条件下,温度控制在30~35℃,流速为1.5 m/s,对玫瑰茄粗提取进行超滤分离实验,测定果胶截留液和色素透过率的数据见图3和图4所示。随着时间的推移,果胶截留率不断下降,部分果胶分子还是在膜压力的作用下随着色素液透过膜,与此同时,色素随着时间的延长,不断的透过超滤膜,在前2 h内,透过率变化较大,从原先的30.5%增大到93.5%;但随着浓缩液浓度的不断增加,在膜表面产生了一定的极差反应,阻挡了色素的通过,所以后面的曲线没有大的变化。为了最小化减少损失,我们可以在膜超滤到120 min时,加水对膜进行洗滤,经过实验表明,洗滤的色素分离率可以达到98.8%。

2.2 纳滤膜浓缩

2.2.1 纳滤膜材料选择 由表2所示,纳滤膜的最大压力范围为1.5~5.5 MPa,温度范围为65~85℃。实验操作过程中,不同的膜材料所使用的压力,以及料液的温度都有所差别。本实验在操作温度40℃、压力0.8 MPa 和料液流速2.5 m/s 的条件下,分别对这

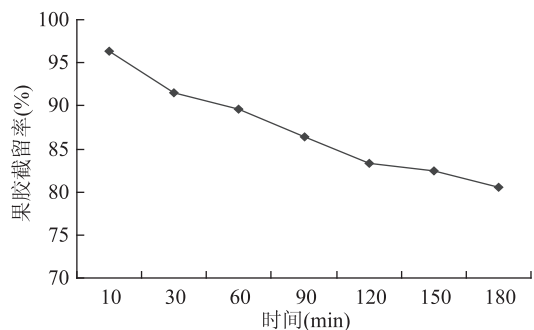


图3 UH100 超滤膜超滤玫瑰茄果胶截留率变化曲线

Fig.3 The curve shows the retention rate of roselle pectin with UH100Ultra-filtratio along time

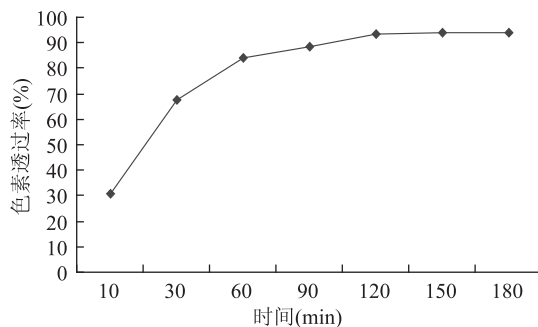


图4 UH100 超滤膜超滤玫瑰茄色素透过率变化曲线

Fig.4 The curve shows the permeation rate of Hibiscus sabdariffa pigments with UH100Ultra-filtratio along time

5种纳滤膜的膜通量和色素截留率进行测试,结果见图5和表7。

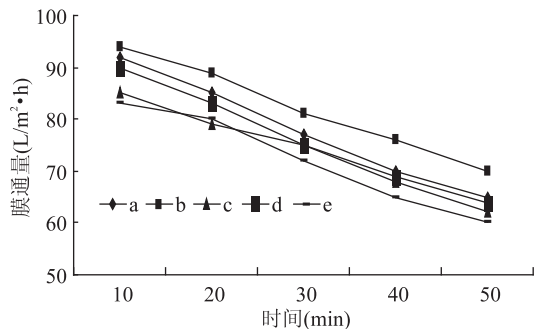


图5 纳滤膜通量随时间变化曲线

Fig.5 The curve shows the flux changes with Nano-filtration membrane along time

表7 不同纳滤膜浓缩玫瑰茄超滤液的测定结果

Table 7 The data of UF liquid treated with different nano-filtration membranes

测定组别	色素截留率(%)			膜通量(L/m ² ·h) /120 min
	30 min	60 min	120 min	
a	92.8	80.3	75.2	70.3
b	94.7	83.5	79.6	68.9
c	99.49	97.3	96.5	67.5
d	99.56	98.6	98.0	62.7
e	99.8	98.9	98.3	58.3

从图5和表7可以看出,纳滤膜e对色素的截留

率在5种膜中最高,2h后可以高达98.3%,高出最低截留率的23.1%,则说明截留分子量越小,其对色素的截留率越大,但其膜通量在120min时的通量最小。纳滤膜d的截留率仅次于膜e,也可以达到98%,而它的膜通量就比之要大。相同时间内,色素截留率 $e > d > c > b > a$,膜通量 $a > b > c > d > e$ 。其中膜d和e的色素截留率都大于98%,但膜e的膜通量较小。因此,选取膜d即NS027纳滤膜。

2.2.2 纳滤膜压力的确定 如图6所示,操作压力越大,膜通量相应的也越大,但随着时间的延长,膜通量会有一定程度的下降,并且不同操作压力条件下,各种膜通量下降的幅度也不尽相同。从图6可以看出,操作压力1.5 MPa和2.0 MPa条件下,膜通量显著高于其他组。分析原因,压力越大所消耗的能量越多,并且考虑到整个膜的使用寿命,选取纳滤膜的操作压力为1.5 MPa。

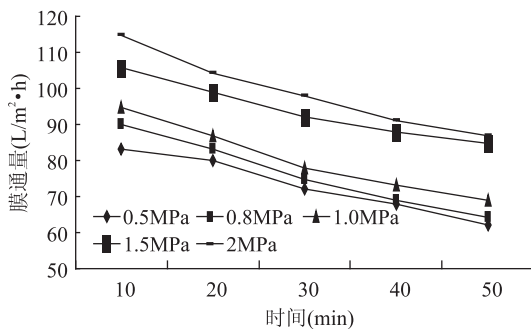


图6 操作压力与纳滤通量的变化曲线

Fig.6 Relationship between operation pressure and membrane flux of nano-filtration

2.2.3 纳滤膜温度的确定 在超滤膜的实验中,我们所操作的温度是30~35℃,在经过膜处理后,随着机械产热,并且温度越高,分子间的运动就越剧烈,从而使膜通量越大。经过实验,膜通量的增加与温度成线性增长关系;但是过高的温度会影响色素的稳定性,综合各方因素,在实际操作中,本实验选取温度为40℃。

2.3 不同膜技术组合实验

2.3.1 不同膜组合材料的选择 在上述单因素实验的基础上,对微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜进行膜组件的整合,筛选出最佳膜处理组合与条件。

参照表3和表4所示,分别测定分离前和分离浓缩后花青素含量,其结果如表8所示。选取相同品种的玫瑰茄干花萼1kg,测定花青素含量为5.565~5.601 mg/g干花萼,经过不同的膜在相同时间内分离浓缩,其体积分别为4.8、4.4、4.2、4.3、3.5、3.4 L,并且花青素含量也有所不同,其中最大损失率为5号组合为10.4%,最小损失率的为1号组合为6.7%。参照图7和图8,1号组合花青素损失率越低,其所得产品质量最高,但是参照纯化物花青素含量其含量最低只有25.5 mg/g。最终产品质量 $1 > 3 > 2 > 4 > 5 > 6$,纯化物花青素含量 $6 > 5 > 4 > 2 > 3 > 1$,5号和6号组合,主要是选取的反渗透膜的型号不同,他们在产品得率和花青素损失率方面差别不是很大;2号和5号组合相比,2号的产品得率明显高于5号组,并且其纯

化物花青素含量为32.7 mg/g相对5号的35.9 mg/g相差不大。考虑到反渗透膜操作压力一般在4~5 MPa左右,它的正常运行需要消耗更多的能量,所以选取2号组合即超滤-纳滤膜。1号组合在所有组合中其产品得率最高,花青素损失率低,但是它纯化物中花青素的含量只有25.5 mg/g干粉重。综合比较,本实验中选择2号组合为分离浓缩玫瑰茄浸提液的膜条件。

表8 不同膜技术组合实验组测定结果

Table 8 The results of experiment group of different membranes

组别	粗提取液		膜分离浓缩液		花青素损失率(%)
	总体积(L)	花青素含量(mg/g)	总体积(L)	花青素含量(mg/g)	
1	20	5.586	4.8	5.212	6.7
2	20	5.565	4.0	5.087	8.6
3	20	5.587	4.2	5.179	7.3
4	20	5.601	4.0	5.069	9.5
5	20	5.591	3.5	5.010	10.4
6	20	5.589	3.4	5.025	10.1

注:mg/g表示折算成1g干花萼中花青素的含量。

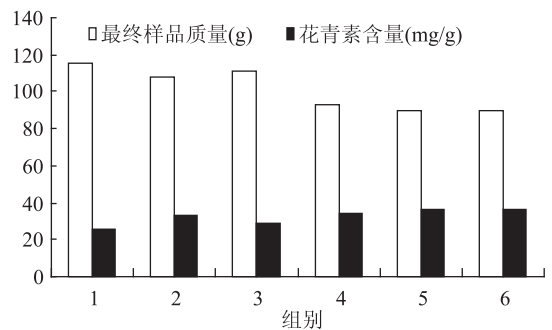


图7 最终产品质量及花青素含量的测定结果

Fig.7 The results of the final product quality and anthocyanins content

注:mg/g表示1g纯化物中所含有的花青素含量。

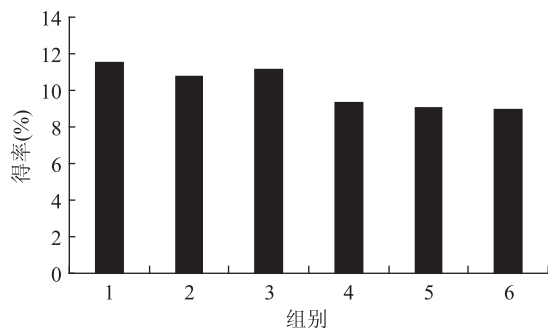


图8 产品得率的测定

Fig.8 The results of product yield

3 结论

本实验通过对玫瑰茄浸提液超滤分离提纯、纳滤膜浓缩、反渗透膜浓缩的研究,通过单因素和膜组件的整合,确定了加工玫瑰茄色素的最佳膜组件的组合,即UH100超滤膜和NS027纳滤膜的组合,操作

(下转第151页)

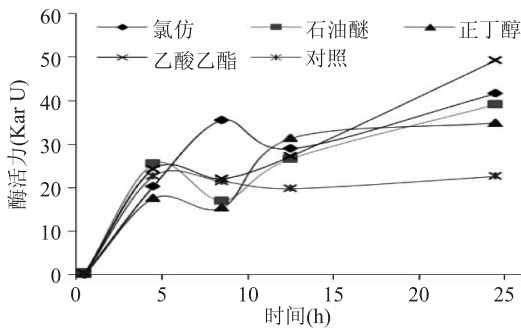


图6 胡椒提取物对枯草芽孢杆菌 AST 活力的影响

Fig.6 Effect of pepper extract on *B. subtilis* AST activity

胞膜的通透性,导致酶的泄漏。同时,由于酶的泄漏,导致胞内酶减少,活性降低,影响了细胞内多肽和蛋白质正常的合成和分解代谢。由此,可推断其抑菌机理是胡椒提取物影响了菌体的正常代谢途径,导致供给细胞生长繁殖所需的能量和关键物质不能及时合成,导致菌体衰亡。

参考文献

- [1] Sadaka F, Nguimjeu C, Brachais C, et al. Withdrawn: Review on antimicrobial packaging containing essential oils and their active biomolecules [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2014, 350-374.
- [2] Han J H. Antimicrobial packaging systems [J]. *Innovations in food packaging*, 2005, 1: 80-107.
- [3] Kapoor I, Singh B, Singh G. Essential oil and oleoresins of *Cinnamomum tamala* (tejpat) as natural food preservatives for pineapple fruit juice [J]. *Journal of food processing and preservation*, 2008, 32(5): 719-728.
- [4] Mulholland D A. The future of ethnopharmacology: A southern African perspective [J]. *Journal of ethnopharmacology*, 2005, 100(1): 124-126.
- [5] 范宇森. 胡椒高产栽培技术 [J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(2): 547-548.
- [6] 任杰, 许园元, 胡坤. 胡椒碱对人胃癌 SGC-7901 细胞抗肿瘤活性的体外实验研究 [J]. *常州大学学报: 自然科学版*, 2014, 26(4): 49-52.
- [7] 李兴平, 赵颖韬, 邓慧, 等. 胡椒及胡椒碱的解热作用研究

(上接第 147 页)

压力分别为 0.4 MPa 和 1.5 MPa, 操作温度分别 30~35 °C 和 40 °C, 通过实验, 经过优化的膜组件相对于其他组产品得率高, 并且纯化物中花青素含量也高, 可达 32.7 mg/g 干粉重, 为生产高纯度的玫瑰茄色素产品提供了一个较好的方法。

参考文献

- [1] 郭宏, 彭义交. 膜分离技术集成在玫瑰茄色素加工中的应用 [J]. *食品科学*, 2011, 32(14): 341-345.
- [2] 彭慧敏. HPLC 法测定玫瑰花中原花青素 B2 的含量 [J]. *山东中医药大学学报*, 2011, 35(3): 180-181.
- [3] 张国铭, 高虹. DA-201 吸附树脂纯化分离玫瑰茄红色素的研究 [J]. *广东化工*, 2007, 34(2): 23-25.
- [4] 尹中平, 洪艳平, 徐明生. 大孔树脂吸附法粗提取玫瑰茄

[J]. *中药药理与临床*, 2013(3): 63-66.

- [8] 崔广智, 金树梅. 胡椒碱抗抑郁作用研究 [J]. *辽宁中医药大学学报*, 2010(7): 42-43.
- [9] 徐燕, 刘德清. 胡椒中天然防腐剂的提取方法及其抑菌作用研究 [J]. *中国调味品*, 2007(7): 57-60.
- [10] Chaudhry N M, Tariq P. Bactericidal activity of black pepper, bay leaf, aniseed and coriander against oral isolates. [J]. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 2006, 19(3): 214-218.
- [11] Dorman H, Deans S G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils [J]. *Journal of applied microbiology*, 2000, 88(2): 308-316.
- [12] 杨敏, 袁佳依, 陈文学. 胡椒提取物抑菌活性研究 [J]. *食品工业科技*, 2013(4): 125-128.
- [13] 陈文学, 胡月英, 葛畅, 等. 黑胡椒抑菌活性物质提取工艺优化 [J]. *食品工业科技*, 2010, 31(11): 279-282.
- [14] 范丽霞. 几株放线菌发酵液抑菌活性成分的研究 [D]. 西安: 西北农林科技大学, 2013.
- [15] 王佳. 大肠杆菌积累丙酮酸的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [16] Crowley L V. The Reitman - Frankel colorimetric transaminase procedure in suspected myocardial infarction [J]. *Clinical chemistry*, 1967, 13(6): 482-487.
- [17] Yao X, Zhu X, Pan S, et al. Antimicrobial activity of nobiletin and tangeretin against *Pseudomonas* [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(4): 1883-1890.
- [18] 陈从珍. 桔萜酸对四种病害的药效及其对辣椒疫霉菌生长的影响 [D]. 西安: 西北农林科技大学, 2009.
- [19] Spoel S H, Dong X. Making sense of hormone crosstalk during plant immune responses [J]. *Cell host & microbe*, 2008, 3(6): 348-351.
- [20] Barreca D, Bellocco E, Laganà G, et al. Biochemical and antimicrobial activity of phloretin and its glycosylated derivatives present in apple and kumquat [J]. *Food Chemistry*, 2014, 160: 292-297.
- [21] 董晓燕. 生物化学 [M]. 第 1 版. 北京: 高等教育出版社, 2010, 426-427.
- [22] Ma Y, Yang B, Guo T, et al. Antibacterial mechanism of Cu^{2+} -ZnO/cetylpyridinium-montmorillonite *in vitro* [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(3): 348-353.

红色素 [J]. *江西农业大学学报*, 2007, 29(6): 1026-1030.

- [5] 许立松, 马银海. 大孔树脂吸附法提取玫瑰茄红色素 [J]. *食品科学*, 2009(12): 120-122.
- [6] Fuleki T, Francis FJ. Quantitative Method for Anthocyanins 2 Determination of Total Antocyanin and Degradation Index for Cranberry Juice [J]. *Food Science*, 1968(33): 78-83.
- [7] 李升锋, 徐玉娟, 张友胜, 等. 玫瑰茄花青素提取条件优化研究 [J]. *广东农业科学*, 2006(11): 83-88.
- [8] 吴淑梅, 张津风, 张林. 果胶质的快速测定 [J]. *食品研究与开发*, 1984(3): 26-27.
- [9] 余华. 玫瑰茄红色素的结构定性研究 [J]. *食品科技*, 2004(7): 55-57.
- [10] 李怀江, 姜智瑞. 纳滤膜技术研究与应用探讨 [J]. *发酵科技通讯*, 2007(10): 36.