

橘皮中抗氧化成分含量与纳米银还原率的关系

王婷, 陈晓, 于嘉伦, 徐丹
(西南大学 食品科学学院, 重庆 400715)

摘要: **目的** 探究不同品种柑橘果皮中主要抗氧化成分的含量与其抗氧化活性、纳米银还原效率间的关系。**方法** 从 8 个品种的橘皮中分别提取类黄酮、可溶性酚酸和维生素 C, 测定各自的成分、含量以及抗氧化活性; 采用 8 种橘皮的提取液制备纳米银, 测定其还原率和纳米银粒径; 将橘皮中抗氧化性物质的含量分别与 IC₅₀ 值 (DPPH 质量分数降到 50% 时抗氧化剂的质量分数) 和纳米银还原率进行相关性分析。**结果** 8 种橘皮中类黄酮、酚酸和维生素 C 的含量有显著性差异; 8 种橘皮的提取液均可成功制备纳米银, 其中天草柑橘皮的还原率最高, 且所制得的纳米银粒径最小。橘皮对纳米银的还原效率与其类黄酮、酚酸和维生素 C 的抗氧化性显著相关, 与类黄酮中的新橙皮苷、酚酸中的芥子酸以及维生素 C 的含量显著相关。**结论** 纳米银的合成主要利用了橘皮类黄酮中的新橙皮苷、酚酸中的芥子酸和维生素 C 的还原性, 且所测量的 8 种柑橘中天草柑橘皮合成纳米银的效果最好。

关键词: 柑橘皮; 纳米银; 类黄酮; 酚酸; 维生素 C; 抗氧化活性

中图分类号: TB484.6; TS255.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0041-06

Relationship between the Content of Antioxidant Components in Citrus Peels and Their Reduction Efficiency towards Nano-silver

WANG Ting, CHEN Xiao, YU Jia-lun, XU Dan
(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: The work aims to study the relationship between the content of antioxidant components in citrus peels, their antioxidant activities and the reduction efficiency towards nano-silver. Flavonoids, soluble phenolic acids and vitamin C were extracted from the citrus peels of eight different varieties, respectively. The constituents, contents and their antioxidant activities were determined. Nano-silver was then synthesized separately with the extracts of these citrus peels, and the reduction efficiency and size of nano-silver were determined. Correlation analysis was conducted between the contents of antioxidant components and IC₅₀ values (the mass fraction of antioxidant when DPPH mass fraction was reduced to 50%), as well as the reduction efficiency towards nano-silver, respectively. The contents of flavonoids, phenolic acids and vitamin C in the eight kinds of citrus peels were significantly different. Nano-silver was successfully synthesized by all the extracts of these citrus peels, separately. However, peels of Amakusa showed the highest reduction efficiency and the lowest size of nano-silver prepared. The reduction efficiency of citrus peel extracts towards nano-silver was significantly correlated with the antioxidant activities of flavonoids, phenolic acids and vitamin C in citrus peels, and was also significantly correlated with the contents of new hesperidin of flavonoids, erucic acid of phenolic acids and vitamin C. The synthesis of nano-silver was mainly contributed by the reduction effects of new hesperidin of flavonoids, erucic acid of phenolic acids and vitamin C in citrus peels. The peels of Amakusa show the best performance to synthesize nano-silver among the eight varieties of citrus tested in this study.

KEY WORDS: citrus peel; nano-silver; flavonoid; phenolic acid; vitamin C; antioxidant activity

收稿日期: 2017-05-09

基金项目: 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项一般项目 (cstc2015shmszx80011); 中央高校基本科研业务费重点项目 (XDJK2016B012)

作者简介: 王婷 (1997—), 女, 西南大学本科生, 主攻食品包装材料。

通讯作者: 徐丹 (1983—), 女, 博士, 西南大学副教授, 主要研究方向为纳米复合包装材料。

纳米银除具有良好的耐光、耐热和化学稳定性等,还具有广谱高效的抗菌性^[1]。将纳米银添加到食品包装中制备抗菌活性包装,可通过银离子的持续稳定释放来实现持久抗菌的目的,从而延长食品的保质期^[2]。目前,纳米银的制备方法有物理法、化学法和生物法^[3-5]。生物法是利用植物、微生物等所含的抗氧化成分来还原银离子,并发挥稳定剂的作用^[6],因此该方法具有成本低、条件温和、效率高和环境友好等优点,且所得纳米银有良好的分散性和生物相容性,推动了其在食品包装中的应用。如 Youssef 等^[7]将海洋细菌合成的纳米银粒子添加到聚苯乙烯(PS)中,制备的复合膜对金黄色葡萄球菌、绿脓假单胞菌、白色念珠菌和曲霉菌均具有良好的抗菌效果。已有研究将纳米银粒子加入聚乙烯^[8]、聚氯乙烯^[9]和低密度聚乙烯^[10]中制备薄膜,分别用于大米、鸡胸肉和鲜切胡萝卜的包装,研究发现这些复合膜可有效抑制细菌的生长,延长产品的保质期。

我国是柑橘的主产地之一,柑橘皮渣等加工副产品的增值利用对促进柑橘产业的发展具有重要意义。柑橘皮渣富含的多种抗氧化活性成分不仅具有良好的保健效果^[11],也可用于食品保鲜^[12]和纳米材料的合成^[13]。这些成分主要有类黄酮、酚酸和维生素 C^[14-17],其中类黄酮主要有柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷等^[18],可溶性酚酸中含量较多且对自由基有明显清除作用的是对香豆酸、阿魏酸和芥子酸^[19-20]。国内外已利用榕树叶、杨桃叶、芒果皮和海藻等的提取物来合成纳米银^[21-24],但对橘皮提取物的研究较少。这里利用 8 种新鲜橘皮的提取物分别制备纳米银,同时测定各橘皮中类黄酮、可溶性酚酸和维生素 C 的含量;采用 DPPH 自由基清除法分别评价其抗氧化活性;最后,将纳米银还原率和上述抗氧化物质的含量及 IC₅₀ 值分别进行相关性分析,以探究橘皮中抗氧化物质的含量、抗氧化活性和纳米银还原效率间的关系。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:新鲜丑柑、纽荷尔、血橙、砂糖橘、甜橙、无核桔、澳橙和天草柑,均购于本地市场;橙皮苷、柚皮苷、新橙皮苷、阿魏酸、芥子酸、对香豆酸、绿原酸和维生素 C 的色谱纯标准品(质量分数均大于 98%),均购于上海金穗生物技术有限公司;色谱纯甲醇,购于天津市四友精细化学品有限公司;色谱纯磷酸二氢钾、分析纯 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、硝酸银,均购于四川成都市科龙化工试剂厂;分析纯 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH),购于东京化成工业株式会社。

主要仪器:LC-20A 高效液相色谱仪(LC solution

工作站),UV-2450 型紫外分光光度计,日本岛津公司;LGJ-10 型冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;Nano-ZS90 型马尔文粒度仪,英国马尔文公司;AAS-5000 型原子吸收分光光度计,北京达丰瑞仪器仪表有限公司。

1.2 方法

1.2.1 柑橘皮的处理

将当天购买的新鲜柑橘清洗、晾干后,将橘皮剥离、切碎后冻干,而后磨成粉过 60 目筛,密封保存于 -20℃ 冰箱中。

1.2.2 类黄酮的提取与测定

类黄酮的提取参考 Zhao^[25]的方法并进行适当修改。称取 2 g 橘皮粉末,用甲醇定容至 25 mL,超声 30 min 后抽滤,该滤液即为类黄酮提取液。

色谱条件:流动相 A 为体积分数为 2% 的乙酸水溶液,流动相 B 为甲醇,等梯度洗脱(A 与 B 体积比为 7:3),流速为 1 mL/min;PDA 检测波长为 283 nm,检测时间为 30 min;柱温为 30℃;进样量为 10 μL。

标准曲线的绘制:分别称取 5 mg 橙皮苷、新橙皮苷和柚皮苷标准品至 3 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,超声溶解 5 min,得到各自的对照品储备液;分别取 1 mL 储备液至 5 mL 容量瓶中,用甲醇定容,得到质量浓度为 100 μg/mL 的混合对照品储备液,分别稀释至 20, 4, 0.8, 0.16 μg/mL;经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,按照以上色谱条件进样测定,根据谱图分别绘制 3 种类黄酮的峰面积-质量浓度标准曲线。

类黄酮含量测定:取少量提取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,按照上述色谱条件进样测定;将样品峰的保留时间及特征吸收光谱与标准品对照定性,根据标准曲线采用外标法计算其含量。

1.2.3 酚酸的测定

酚酸的测定参照 Ademosun 等^[26]的方法并加以改进。称取 1 g 橘皮粉末,用甲醇定容至 25 mL,30℃ 下超声 30 min。抽滤后取 10 mL 滤液,40℃ 下旋转蒸发至无溶剂。将 12 mL 的 NaOH 溶液(4 mol/L)在室温下避光水解 4 h,然后用 6 mol/L 盐酸调节 pH 值至 1~2。在分液漏斗中用体积比为 1:1 的乙酸乙酯和乙醚溶液提取 3 次(乙酸乙酯和乙醚的总体积与提取液的体积比为 1:1),合并萃取液,35℃ 下旋转蒸发至无溶剂。最后用 10 mL 甲醇溶解,得到酚酸提取液。

色谱条件:流动相 A 为乙酸水溶液(体积分数为 4%),流动相 B 为甲醇,等梯度洗脱(A 与 B 的体积比为 4:1),流速为 1 mL/min;PDA 检测波长为 320 nm,检测时间为 35 min;柱温为 30℃;进样

量为 10 μL ; 根据样品峰的保留时间及特征吸收光谱与标准品对照进行定性, 峰面积用外标法定量。

标准工作曲线的绘制和样品中酚酸含量的测定方法参照 1.2.2 节。

1.2.4 维生素 C 的测定

维生素 C 的测定参考 Yang^[27]的方法并做适当调整。称取 1 g 橘皮粉末, 用体积分数为 1% 的草酸溶液定容至 25 mL, 离心后取上清液, 采用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后用于 HPLC 检测。

色谱条件: 流动相 A 为 KH_2PO_4 溶液 (浓度为 0.05 mol/L), 流动相 B 为甲醇, 等梯度洗脱 (A 与 B 体积比为 97 : 3), 流速为 0.4 mL/min; PDA 检测波长为 254 nm, 检测时间为 30 min; 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量为 10 μL ; 根据样品峰的保留时间及特征吸收光谱与标准品对照进行定性, 峰面积用外标法定量。

1.2.5 DPPH 自由基清除能力的测定

DPPH 自由基清除能力的测定参考 Sicari 等^[28]的方法, 配制浓度为 1 mmol/L 的 DPPH 甲醇溶液, 分别加入不同浓度的样品提取液, 摇匀后避光反应 30 min。以甲醇为空白对照组, 测定其在 517 nm 处的吸光度。溶液吸光度降低表示溶液中的 DPPH 被样品中所含物质清除。样品对溶液中 DPPH 自由基清除率 η (%) 的计算方法为:

$$\eta = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为甲醇的吸光度值; A_1 为样品的吸光度值。相同的方法可应用于抗氧化剂 BHT 的测定。

1.2.6 纳米银的合成

取 12.5 g 橘皮于烧杯中, 加入纯水打成匀浆, 95 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 20 min 后过滤得到提取液。取 10 mL 提取液, 用 20 mL 去离子水稀释后, 加入 10 mL 的 AgNO_3 溶液 (浓度为 10 mmol/L), 90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中持续搅拌 2 h 即得纳米银分散液。冷却后在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。

1.2.7 纳米银粒径的测定

将上述 40 mL 纳米银分散液稀释到 300 mL, 取 1 mL 于样品池中, 用粒度仪测定纳米银的粒径分布。

1.2.8 纳米银还原率的测定

测定纳米银分散液的紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱, 扫描波长范围为 300 ~ 800 nm。将纳米银分散液离心后, 用原子吸收分光光度计测定上清液中的银离子浓度, 纳米银还原率 λ (%) 的计算方法为:

$$\lambda = (c - c_0) / c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: c 为反应后溶液中的银离子浓度; c_0 为反应前的银离子浓度。

1.2.9 数据分析

柑橘皮抗氧化测定的每种测试均重复 3 次, 采用

单因素方差分析和 Duncan's 多重比较法进行显著性分析, 采用 Pearson 相关性分析确定柑橘皮中各抗氧化物质与纳米银还原率的关系。

2 结果与分析

2.1 橘皮中类黄酮、酚酸和维生素 C 的含量

采用液相色谱法对 8 种橘皮中的类黄酮、酚酸和维生素 C 的成分与含量进行测定。类黄酮的色谱见图 1 (酚酸与维生素 C 的图谱未列出), 将图 1 中各物质对应的出峰位置与标准品对照, 出峰时间 15 min 后的 3 种峰依次为柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷, 由此可知类黄酮的主要成分为柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷。测定各峰面积, 结合标准曲线分别计算出其含量。同理得到橘皮中酚酸的主要成分为芥子酸、阿魏酸、对香豆酸和绿原酸, 并计算得到其含量。各成分含量见表 1, 可看出, 8 种橘皮中类黄酮总含量最高的是澳橙, 其次为天草柑, 酚酸总含量和维生素 C 含量最高的均为天草柑。3 种成分的总含量在品种间均差异显著, 但各橘皮中类黄酮的总含量均远高于其余 2 种成分。

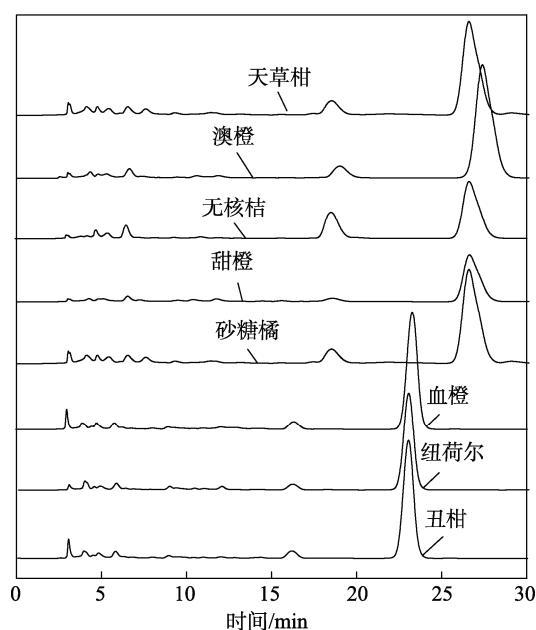


图 1 8 种橘皮中 3 种类黄酮成分的液相色谱

Fig.1 Liquid chromatograms of three flavonoids in eight citrus peels

2.2 橘皮提取物的抗氧化活性

以 BHT 作为对照, 评价各橘皮中提取出的类黄酮、酚酸和维生素 C 对 DPPH 自由基的清除能力。当样品的 IC_{50} 值低于 BHT 的 IC_{50} 值时, 说明该样品的抗氧化活性强, 反之则弱^[29]。8 种橘皮中提取的类黄酮、酚酸和维生素 C 的 IC_{50} 值见图 2, 天草柑、澳橙、无核桔、甜橙和砂糖橘的橘皮中所含类黄酮、酚酸和维生素 C 均具有较高的抗氧化活性, 尤其是天

表 1 8 种橘皮中 3 种类黄酮、4 种酚酸和维生素 C 的含量
Tab.1 The content of three flavonoids, four phenolic acids and vitamin C in eight citrus peels mg/g

柑橘 品种	类黄酮			酚酸				维生素 C
	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷	芥子酸	阿魏酸	对香豆酸	绿原酸	
天草柑	325.8±5.0 ^b	16.5±2.0 ^d	2825.1±4.0 ^c	404.4±3.9 ^a	5.9±2.1 ^d	49.7±3.9 ^b	95.4±5.1 ^a	620.2±8.2 ^a
砂糖橘	46.2±5.8 ^e	13.6±2.1 ^d	2866.7±5.8 ^b	129.5±10.3 ^c	8.0±2.4 ^e	15.2±2.9 ^d	1.0±0.6 ^b	234.0±9.6 ^d
无核桔	588.9±21.0 ^a	ND	1773.8±21.4 ^d	129.3±16.7 ^c	22.8±5 ^{3c}	46.9±7.5 ^b	2.1±0.6 ^b	287.7±11.2 ^c
甜橙	80.9±6.7 ^d	2.8±0.9 ^d	1426.3±26.1 ^e	113.3±19.3 ^c	31.9±7.4 ^c	43.6±11.1 ^{bc}	1.3±0.4 ^b	241.0±20.6 ^d
澳橙	292.6±18.3 ^c	1.0±0.3 ^d	3560.5±23.8 ^a	191.5±16.1 ^b	33.4±5.6 ^c	70.6±4.7 ^a	2.0±0.6 ^b	373.2±11.1 ^b
血橙	15.9±6.1 ^f	1647.7±27.6 ^a	5.7±2.6 ^f	20.6±6.1 ^d	75.5±3.4 ^b	35.0±5.4 ^{bc}	0.4±0.2 ^b	162.4±12.8 ^e
纽荷尔	11.5±2.1 ^f	1287.7±28.1 ^c	1.9±0.7 ^f	7.1±1.3 ^d	77.9±14.5 ^b	31.6±10.2 ^c	0.1±0.0 ^b	94.0±19.9 ^f
丑柑	17.8±6.7 ^f	1456.2±15.9 ^b	3.9±0.8 ^f	21.1±5.3 ^d	94.6±7.1 ^a	47.5±17.1 ^{bc}	0.6±0.2 ^b	55.6±18.2 ^g

注：ND 为未检出；同列数据中上标的不同英文字母表示在 $P<0.05$ 水平上的差异显著

草柑。其余 3 个品种中只有维生素 C 的抗氧化活性较高。
类黄酮和酚酸的 IC₅₀ 值与其含量间的相关性分析结果见表 2—3。可以看出，总类黄酮的 IC₅₀ 值与新橙皮苷含量呈显著负相关；总酚酸的 IC₅₀ 值与芥子酸含量呈显著负相关。8 种橘皮中维生素 C 的 IC₅₀ 值与其含量也均为显著负相关(−0.898)。由此说明，8 种橘皮中，总类黄酮和总酚酸的抗氧化活性主要由其中的新橙皮苷和芥子酸所贡献，所含维生素 C 均具有良好的抗氧化活性。

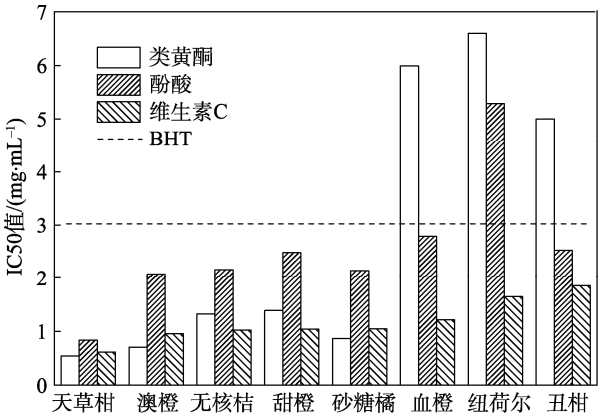


图 2 8 种橘皮中提取的类黄酮、酚酸和维生素 C 的 IC₅₀ 值
Fig.2 The IC₅₀ values of flavonoids, phenolic acids and vitamin C extracted from eight citrus peels

表 2 柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷的含量与总类黄酮 IC₅₀ 值间的相关性分析
Tab.2 Correlation analysis between the content of naringin, hesperidin and neohesperidin and the total flavonoid IC₅₀ value

成分	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷	总类黄酮
柚皮苷	1.000			
橙皮苷	−0.616	1.000		
新橙皮苷	0.519	−0.882 ^{**}	1.000	
总类黄酮	−0.623	0.950 ^{**}	−0.876 ^{**}	1.000

注：^{**}表示在 0.01 水平（双侧）上显著相关

表 3 芥子酸、阿魏酸、对香豆酸、绿原酸的含量与总酚酸 IC₅₀ 值间的相关性分析
Tab.3 Correlation analysis between the content of sinapic acid, ferulic acid, p-coumaric acid and chlorogenic acid with IC₅₀ value of total phenolic acids

成分	芥子酸	阿魏酸	对香豆酸	绿原酸	总酚酸
芥子酸	1.000				
阿魏酸	−0.773 [*]	1.000			
对香豆酸	0.365	−0.014	1.000		
绿原酸	0.872 ^{**}	−0.462	0.194	1.000	
总酚酸	−0.750 [*]	0.643	−0.343	−0.558	1.000

注：^{*}表示在 0.05 水平（双侧）上显著相关；^{**}表示在 0.01 水平（双侧）上显著相关

2.3 采用橘皮提取物合成纳米银

各纳米银分散液的 UV-Vis 吸收光谱见图 3，各橘皮提取液对纳米银的还原率、所得纳米银的平均粒径和粒度中值见表 4。各分散液均在 420 nm 左右出现吸收峰，为纳米银的表面等离子体共振而产生的特征峰^[30]。由此说明，各品种橘皮均可成功用于纳米银的

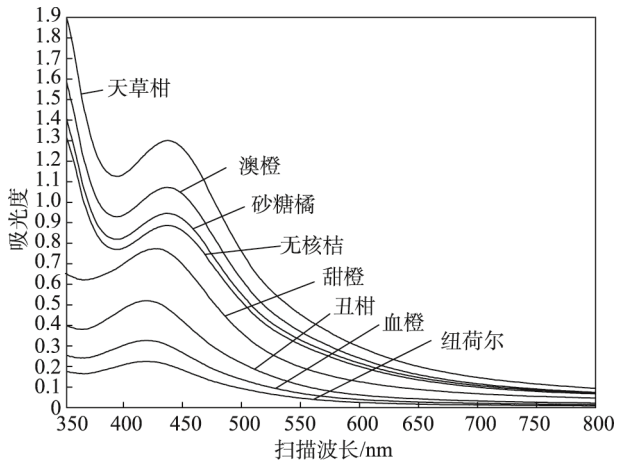


图 3 纳米银分散液的 UV-Vis 吸收光谱
Fig.3 UV-visible absorption spectra of the nano-silver dispersions

制备,但合成的纳米银品种间还原率差异较大。还原率的大小顺序与 UV-Vis 吸收强度的顺序一致,与 2.2 节中类黄酮和酚酸抗氧化活性的强弱顺序也一致。纳米银的粒径大小与橘皮品种也有关,天草柑合成的纳米银粒径最小。

表 4 各橘皮提取液对纳米银的还原率、所得纳米银的平均粒径和粒度中值

Tab.4 The reduction rate of nanometer silver in each citrus peels, the average particle size silver and the median particle size of the obtained nano

品种	还原率/%	平均粒径/nm	粒度中值/nm
天草柑	91.3	23.4	21.0
澳橙	85.6	72.8	68.1
砂糖橘	79.5	65.7	58.8
无核桔	78.1	49.2	43.8
甜橙	74.9	47.1	43.8
丑柑	68.2	39.0	37.8
血橙	64.1	30.3	28.2
纽荷尔	61.4	95.7	78.8

由柑橘皮中抗氧化性物质含量与纳米银还原率相关性分析结果可看出,纳米银还原率与橘皮中类黄酮总量($R^2=0.870$, $P<0.01$)及其中的新橙皮苷含量($R^2=0.923$, $P<0.01$)呈显著正相关,与酚酸总量($R^2=0.826$, $P<0.05$)及其中的芥子酸含量($R^2=0.923$, $P<0.01$)呈显著正相关,与维生素 C 含量($R^2=0.905$, $P<0.01$)呈显著正相关,该结果与 2.2 节中抗氧化活性的相关性分析结果一致。由此说明,橘皮合成纳米银的效率与类黄酮、酚酸和维生素 C 的含量均相关,且类黄酮和酚酸的还原效果主要由新橙皮苷和芥子酸所贡献。

3 结语

所测 8 种橘皮提取物均可成功合成纳米银,但品种间的合成效率差异显著。其合成效率与类黄酮、酚酸和维生素 C 的含量相关,且类黄酮和酚酸的还原效果主要与新橙皮苷和芥子酸的含量有关。天草柑的橘皮中 3 类活性物质的含量均较高,其抗氧化活性在 8 个品种中具有显著优势,对纳米银的合成效果也最好。

参考文献:

[1] 吴宗山,李莉.天然产物绿色合成小尺寸纳米银及抗菌性[J].精细化工,2014,31(8):964—968.
WU Zong-shan, LI Li. Green Synthesis of Small Size Silver Nanoparticles by Nature Product and Their Antimicrobial Properties[J]. Fine Chemicals, 2014, 31(8): 964—968.

[2] BHOIR S A, CHAWLA S P. Silver Nanoparticles Syn-

thesized Using Mint Extract and Their Application in Chitosan/Gelatin Composite Packaging Film[J]. International Journal of Nanoscience, 2017, 16(1): 1—10.

[3] SWARNAVALI G C J, DINAKARAN S, RAMAN N, et al. Bio Inspired Synthesis of Monodispersed Silver Nano Particles Using Sapindus Emarginatus Pericarp Extract-Study of Antibacterial Efficacy[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2017, 21(2): 172—179.

[4] ABBASI A R, KALANTARY H, YOUSEFI M, et al. Synthesis and Characterization of Ag Nanoparticles Polythylene Ibers under Ultrasound Irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012(9): 853—857.

[5] PANDIAN A M K, KARTHIKEYAN C, RAJASIMMAN M. Isotherm and Kinetic Studies on Nano-sorption of Malachite Green onto Allium Sativum Mediated Synthesis of Silver Nano Particles[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2016(8): 171—181.

[6] GENGAN R M, ANAND K, PHULUKDAREE A, et al. A549 Lung Cell Line Activity of Biosynthesized Silver Nanoparticles Using Albizia Adianthifolia Leaf [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 105(1): 87—91.

[7] YOUSSEF A M, ABDEL-AZIZ M S. Preparation of Polystyrene Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles Using Marine Bacterium for Packaging[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(6): 607—613.

[8] LI Li, ZHAO Chan-juan, ZHANG Ya-dong, et al. Effect of Stable Antimicrobial Nano-silver Packaging on Inhibiting Mildew and in Storage of Rice[J]. Food Chemistry, 2017(5): 477—482.

[9] AZLIN-HASIM S, CRUZ-ROMERO M C, MORRIS M A, et al. The Potential Application of Antimicrobial Silver Polyvinyl Chloride Nanocomposite Films to Extend the Shelf-Life of Chicken Breast Fillets[J]. Food and Bioprocess Technology, 2016, 9(10): 1661—1673.

[10] BECARO A A, PUTI F, PANOSSO A R, et al. Post-harvest Quality of Fresh-Cut Carrots Packaged in Plastic Films Containing Silver Nanoparticles[J]. Food and Bioprocess Technology, 2016, 9(4): 637—649.

[11] MANTHEY J A, GROHMANN K, GUTHRIE N. Biological Properties of Citrus Flavonoids Pertaining to Cancer and Inflammation[J]. Current Medicinal Chemistry, 2001, 8(2): 135—153.

[12] VIJI P, BINSI P K, VISNUVINAYAGAM S, et al. Efficacy of Mint (Mentha Arvensis) Leaf and Citrus (Citrus Aurantium) Peel Extracts as Natural Preservatives for Shelf Life Extension of Chill Stored Indian Mackerel[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(10): 6278—6289.

[13] COLAK H, KARAKOSE E. Green Synthesis and Characterization of Nanostructured ZnO Thin Films Using Citrus Aurantifolia (Lemon) Peel Extract by Spin-coating Method[J]. Journal of Alloys and Com-

- pounds, 2017(9): 658—662.
- [14] 秦艳. 脐橙皮多酚的抗氧化特性及其应用研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2013.
QIN Yan. Research on Antioxidant Properties of Polyphenols in Navel Orange Peel and Its Application[D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2013.
- [15] 吴剑. 柑橘活性成分及皮渣再利用研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2013, 49(3): 93—96.
WU Jian. Research Progress of Citrus Peels Active Composition and Reutilization[J]. Food and Fermentation Technology, 2013, 49(3): 93—96.
- [16] ALZAWQARI M H, AL-BADDANCY A A, AL-BAADANI H H, et al. Effect of Feeding Dried Sweet Orange (*Citrus Sinensis*) Peel and Lemon Grass (*Cymbopogon Citratus*) Leaves on Growth Performance, Carcass Traits, Serum Metabolites and Antioxidant Status in Broiler During the Finisher Phase[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(17): 17077—17082.
- [17] 乔丽萍. 超声场中柑橘皮多酚稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
QIAO Li-ping. Ultrasound Assisted Extraction of Phenolics and Their Stability from Citrus Peel[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [18] 焦士蓉, 黄承钰. 柑橘属类黄酮生物活性的研究进展[J]. 西华大学学报, 2008, 27(1): 32—35.
JIAO Shi-rong, HUANG Cheng-yu. Research Progress on Bioactivity of Flavonoids[J]. Journal of Xihua University, 2008, 27(1): 32—35.
- [19] 汤春甫. 橘皮酚酸的提取、纯化及测定方法研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
TANG Chun-fu. Studies on the Extraction, Purification and Determination Methods of Phenolic Acids from Citrus Peels[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2010.
- [20] 谈小艳, 王芳, 薛佳尔, 等. 橘皮提取物的抗氧化能力与有效成分分析[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(14): 3052—3055.
DAN Xiao-yan, WANG Fang, XUE Jia-er, et al. Antioxidant Ability of the Extracts from Orange Peels and Its Effective Components[J]. Hubei Agricultural Science, 2012, 51(14): 3052—3055.
- [21] MISHRA P M, SAHOO S K, NAIK G K, et al. Biomimetic Synthesis, Characterization and Mechanism of Formation, of Stable Silver Nano Particles Using *Averrhoa Carambola* L. Leaf Extract[J]. Materials Letters, 2015(6): 566—571.
- [22] JAYACHANDRA R N, RANI M, SUDHA R S. Green Synthesized Nano Silver: Synthesis, Physicochemical Profiling, Antibacterial, Anticancer Activities and Biological in Vivo Toxicity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017(9): 33—45.
- [23] KUMAR C R, RAMAIAH S, ANBARASU A. Green Synthesis of Silver Nano Particles Biosynthesized from Marine Alga *Colpomenia Peregrina* and Their Characterization[J]. Journal of Pure and Applied Microbiology, 2015, 9(4): 3363—3366.
- [24] 杨宁, 郝林, 杨鹏. 芒果皮提取物合成纳米银及抑菌性研究[J]. 山西农业大学学报, 2013, 33(1): 59—65.
YANG Ning, HAO Lin, YANG Peng. Mango Peel Extract Mediated Novel Route for Synthesis of Silver Nanoparticles and Antibacterial Application of Silver Nanoparticles[J]. Journal of Shanxi Agricultural University, 2013, 33(1): 59—65.
- [25] ZHAO P, DUAN L, GUO L, et al. Chemical and Biological Comparison of the Fruit Extracts of Citrus *Wilsonii* Tanaka and Citrus Medical[J]. Food Chemistry, 2015(3): 54—60.
- [26] ADEMOSUN A O, OBOH G, PASSAMONIT S, et al. Modulation of HMG-CoA Reductase and Glutathione-linked Enzymes and Protection Against Pro-oxidant Induced Oxidative Damage in Colon (Caco-2) Cells and Rat Colon Homogenates by Phenolic Extracts from Shaddock (*Citrus Maxima*) Peels[J]. Journal of Applied Biomedicine, 2017, 15(1): 1—8.
- [27] YANG U J, KO S, SHIM S M. Vitamin C from Standardized Water Spinach Extract on Inhibition of Cytotoxicity and Oxidative Stress Induced by Heavy Metals in HepG2 Cells[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological, 2014, 57(2): 161—166.
- [28] SICARI V, LOIZZO M R, BRANCA V, et al. Bioactive and Antioxidant Activity from Citrus *Bergamia* Risso (*Bergamot*) Juice Collected in Different Areas of Reggio Calabria Province, Italy[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 19(9): 1962—1971.
- [29] 吴亚琼. 柑橘皮黄酮提取、纯化和抗氧化性研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2008.
WU Ya-qiong. Extraction, Purify and Antioxidation of Flavonoids in Citrus Fruit Peels[D]. Xianyang: Northwest Agriculture and Forestry University, 2008.
- [30] 姜宇, 李福艳, 刘冲冲, 等. 山楂提取物生物合成纳米银对四种常见水产病原菌的抑制作用[J]. 海洋与湖沼, 2016, 47(1): 253—260.
JIANG Yu, LI Fu-yan, LIU Chong-chong, et al. Inhibitory Effects of Hawthorn Extract Biosynthesis Nano Silver on Four Common Aquatic Pathogens[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2016, 47(1): 253—260.