

多孔硅/槲皮素复合材料的制备及抗氧化性能

赵春梅*, 胡香莲, 李梦杰, 任梦倩

(郑州工程技术学院化工食品学院, 河南郑州 450044)

摘要: 该研究以正硅酸乙酯为硅源, 用改良的 Stöber 法制备了多孔二氧化硅微球, 并用 3-氨丙基乙氧基硅对其进行氨基功能化, 成功将其与槲皮素复合, 制备了多孔硅/槲皮素复合纳米材料。研究表明, 多孔二氧化硅微球的比表面积、比孔容和平均孔径分别为 1530.63 m²/g、0.92 cm³/g 和 2.40 nm。对比实验证明每毫克氨基功能化的二氧化硅微球能够负载 0.09 mg 槲皮素, 是功能化之前的 2.25 倍。原因有两个, 一是因为氨基是亲水性基团, 氨基化的二氧化硅微球具有更好的水分散性; 另一方面, 氨基可与槲皮素分子中的羟基形成氢键, 使得氨基化的二氧化硅微球更容易与槲皮素复合。用 DPPH 法表征了该复合纳米材料的自由基清除率。结果表明, 在相同条件下, 多孔硅/槲皮素复合纳米材料和纯槲皮素的自由基清除率分别为 48.44% 和 32.81%, 这说明与多孔二氧化硅微球复合可以提高槲皮素的抗氧化活性, 可能与多孔二氧化硅微球对槲皮素的保护作用有关。

关键词: 槲皮素; 多孔二氧化硅微球; 多孔硅-槲皮素复合物; 抗氧化性能

文章编号: 1673-9078(2021)10-214-219

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.10.0013

Preparation and Antioxidant Properties of Porous Silica/Quercetin Hybrid Materials

ZHAO Chun-mei*, HU Xiang-lian, LI Meng-jie, REN Meng-qian

(School of Chemical Engineering and Food Science, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Quercetin, as a kind of flavonol compound, has been applied in the fields of food and medicine, because of its attracting physiological functions and pharmacological activities such as anti-oxidation, anti-tumor, lipid-lowering and anti-bacteria. Porous silica is a new type of carrier material and it has many advantages including large specific surface area, good compatibility, ordered and controllable pore channels. More importantly, it is easy to be modified. In this paper, porous silica microspheres were prepared by modified Stöber method, and they were functionalized by introducing amino groups. Based on this, porous silica/quercetin composite materials were synthesized successfully. The prepared porous silica spheres exhibited high specific area (153.63 m²/g), specific pore volume (0.92 cm³/g) and uniform distribution of pore size (2.40 nm). The control experiments displayed that 0.09 mg quercetin could be loaded per milligram amino-functionalized silica spheres, which was 2.25 times that of the pre-functionalized silica sphere. The possible reason is that amino groups are hydrophilic, so the water dispersion of silica spheres becomes better after introducing amino groups. On the other hand, hydrogen bonds can form easily between amino and hydroxyl groups, so that amino groups functionalized silica spheres can be composite with quercetin easily. The free radical removing activities of the hybrid materials were characterized by DPPH method. The results showed the free radical removing activities of porous silica/quercetin composite materials and pure quercetin were 48.44% and 32.81% under the same condition, respectively. This indicates that the antioxidant activities of composite materials were higher than that of pure quercetin, which may be related to the protective effect of porous silica microspheres on quercetin.

Key words: quercetin; porous silica microspheres; porous silica/quercetin hybrid; antioxidant properties

引文格式:

赵春梅, 胡香莲, 李梦杰, 等. 多孔硅/槲皮素复合材料的制备及抗氧化性能[J]. 现代食品科技, 2021, 37(10): 214-219, +282

ZHAO Chun-mei, HU Xiang-lian, LI Meng-jie, et al. Preparation and antioxidant properties of porous silica/quercetin hybrid materials [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 214-219, +282

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (20A150042); 郑州工程技术学院 2020 年校级大学生创新创业训练计划项目 (202011068031)

作者简介: 赵春梅 (1982-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 有机-无机复合纳米材料, E-mail: 12chunmei@163.com

添加抗氧化剂是延长食品货架期、提高食品贮藏安全性的重要方法。由于化学合成的抗氧化剂存在一些不安全因素, 天然抗氧化剂越来越受到研究者的关注。槲皮素是一种天然抗氧化剂, 属于黄酮醇类物质, 常见于植物的果实、叶子、根、茎中^[1]。槲皮素不仅

具有抗氧化性能,还具有调节肠道菌群^[2]、降脂减肥^[3]、抗肿瘤^[4]及清除氧自由基^[5]等性能,广泛应用于食品^[6]和医药^[7-9]等领域。但槲皮素作为抗氧化剂单独使用时仍存在水溶性和稳定性较差的问题,其抗氧化活性有时不能满足需要。将槲皮素与其它抗氧化剂复合能在一定程度上改善槲皮素的抗氧化性能和稳定性。如槲皮素与 EGCG (表没食子儿茶素没食子酸酯)^[10]、辣椒素^[11]等联合使用时表现出良好的协同抗氧化作用。与槲皮素自身相比,槲皮素与大豆分离蛋白^[12,13]、粉防己碱^[14]等形成的复合物具有更强的抗氧化性,水溶性也得到了一定程度的提高。另外,槲皮素通过与本身不具有抗氧化性的载体材料复合,实现提高抗氧化活性、改善稳定性的目的。如在聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (PLGA) 负载槲皮素体系中,PLGA 纳米粒对槲皮素有一定的缓释作用,同时也克服了槲皮素水溶性和稳定性差的缺点,从而表现出比纯槲皮素更优异的利尿活性^[15]。壳聚糖和海藻酸钠也是负载槲皮素的良好载体材料^[16,17]。如刘康等采用离子交联法和自组装法制备了负载槲皮素的壳聚糖纳米粒,其研究结果表明 QUE-CS-NPs 颗粒的粒径分布较窄且性质稳定,由于槲皮素制备成纳米粒后比表面积增大,有利于其与活性自由基接触并发生反应,从而使其体外抗氧化作用增强。

多孔二氧化硅微球具有比表面积大、孔径均匀可调、生物相容性好等特点,可作为催化剂、药物等的载体材料^[18,19]。如介孔二氧化硅负载的 TiO₂ 具有比纯二氧化钛更高的光催化活性^[18]。另外,多孔二氧化硅还具有无毒无害的优点,且易于表面修饰,因此在吸附挥发性有机物 (VOCs) 方面也有明显的优势^[20]。目前国内外学者关注的焦点主要在于利用多孔硅改善槲皮素的水溶性,但对槲皮素与多孔二氧化硅微球复合物的抗氧化性能研究较少^[21]。本文采用改良的 Stöber 法制备了多孔二氧化硅微球并对其进行氨基功能化,功能化的二氧化硅微球表面的氨基能够与槲皮素分子上的羟基形成氢键等弱相互作用,从而实现多孔二氧化硅微球与槲皮素的复合,获得多孔硅/槲皮素复合抗氧化剂,并用 DPPH 法表征其抗氧化活性。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

氨水 (25%~28%), 烟台市双双化工有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 天津市天力化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵 (分析纯), 常州新华活性材料研究所; 正硅酸四乙酯 (分析纯), Shanghai Macklin

Biochemical Co. Ltd.; 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (分析纯), 天津希恩思生化科技有限公司; 槲皮素 (分析纯), Shanghai Macklin Biochemical Co. Ltd.; 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH, 分析纯), 罗恩试剂。

1.2 主要仪器与设备

TG16 高速离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; B11-3 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司; FA2004 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; SX-G 16103 节能箱式电炉, 天津中环电炉股份有限公司; DHG-9070A 电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; TU-1810 紫外-可见吸收光谱仪, 北京普析通用仪器有限责任公司; ASAP2020, HD88 物理吸附分析仪, 美国 micromeritics 公司; Quanta 250 场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI; Alpha II 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker。

1.3 实验方法

1.3.1 多孔二氧化硅微球的制备

将十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 6.594 g) 加入到无水乙醇 (178 mL) 和蒸馏水 (156 mL) 的混合液中, 室温下搅拌 30 min, 使 CTAB 完全溶解。然后将氨水 (22.5 mL, wt 25%~28%) 和正硅酸四乙酯 (TEOS, 14.5 mL) 的无水乙醇 (26 mL) 溶液加入至反应瓶中, 继续搅拌 2 h。把反应液转移至离心管中离心 (3000 r/min, 10 min), 依次用水和无水乙醇洗涤。将洗涤后的固体放入 50 °C 的烘箱中干燥 3 h, 然后在 550 °C 的马弗炉中煅烧 6 h。用研钵研细, 密封于保鲜袋中备用, 记为 MSN。

1.3.2 多孔二氧化硅微球的氨基功能化

将多孔二氧化硅微球粉末 (1.276 g) 加入至三口烧瓶中, 依次加入无水乙醇 (76.5 mL) 和 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APTS, 1.275 mL), 在氮气保护下回流 (100 °C, 12 h)。冷却至室温后把反应液转移至离心管中离心 (3000 r/min, 10 min), 用无水乙醇洗涤 2 次。将沉淀放入 50 °C 的烘箱中干燥 6 h 后得到白色粉末, 记为 MSN-NH₂。

1.3.3 槲皮素标准曲线绘制

(1) 用电子天平准确称取槲皮素 (Q, 0.0115 g) 于 50 mL 容量瓶中, 加适量无水乙醇溶解, 待完全溶解后, 继续加入无水乙醇定容, 即得到浓度为 0.23 mg/mL 的母液。

(2) 取 5 只棕色样品瓶, 分别加入 0.42 mL、0.50 mL、0.72 mL、0.83 mL、1.00 mL 母液, 再分别加入 4.58 mL、4.50 mL、4.28 mL、4.17 mL、4.00 mL 的无

水乙醇补充至 5 mL, 即得到浓度分别为 19.32、23.00、33.12、38.18、46.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的槲皮素溶液。

(3) 用紫外-可见吸收光谱仪测得上述五种不同浓度槲皮素溶液的吸收光谱, 选用 256 nm 处的吸光度值绘制标准曲线。

1.3.4 多孔硅/槲皮素复合抗氧化剂的制备

根据文献方法^[22]制备多孔硅与槲皮素的复合物。称取槲皮素(0.12 g)于圆底烧瓶中, 加入无水乙醇(100 mL), 使之完全溶解后加入 MSN (0.35 g), 置于 40 °C 油浴中搅拌 12 h, 自然冷却至室温后, 把反应液转移至离心管中离心 (3000 r/min, 10 min), 用无水乙醇洗涤 2 次。将沉淀放入烘箱中 50 °C 干燥 12 h, 即可得到多孔硅-槲皮素复合抗氧化剂 (MSN-Q)。

氨基功能化多孔硅-槲皮素复合抗氧化剂 (MSN-NH₂-Q) 与 MSN-Q 的制备方法相同, 槲皮素与 MSN-NH₂ 的用量分别为 0.12 g 和 0.50 g。

1.3.5 二氧化硅微球的结构表征

二氧化硅微球的形貌表征: 将少量二氧化硅微球粉末分散于适量无水乙醇中, 取适量滴在硅片上, 自然晾干, 用场发射扫描电子显微镜在高真空模式下测试。

二氧化硅微球的孔结构表征: 在液氮温度下 (77 K), 以氮气为吸附气体测量样品的吸脱附曲线, 据此计算样品的比表面积、比孔容和孔径大小。

氨基功能化二氧化硅微球的红外光谱分析: 取适量氨基功能化的二氧化硅微球与溴化钾混匀、研细、压片, 用傅里叶变换红外光谱仪测定, 扫描范围是 400~4000 cm^{-1} 。

1.3.6 自由基清除率测试

本文采用 DPPH 法测试样品的自由基清除率^[23], 具体方法如下:

先准确称取 0.0040 g 的 DPPH 溶于 100 mL 的无水乙醇, 即配制成浓度为 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 DPPH 溶液, 避光保存。另准确称取 0.0094 g 的槲皮素溶于 25 mL 无水乙醇中, 获得浓度为 1.25 mmol/L 的槲皮素溶液。

取三支试管, 分别加入 1 mL、0.95 mL、0.95 mL 无水乙醇, 再依次加入 2 mL 浓度为 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 DPPH 乙醇溶液, 分别加入 0 mL、0.05 mL 浓度为 1.25 mmol/L 的槲皮素溶液和 0.05 mL 等浓度的 MSN-NH₂-Q 乙醇混合液, 混匀后静置 30 min, 分别测试它们的紫外-可见吸收光谱。根据 517 nm 处的吸光度计算自由基清除率。其中空白样品的吸光度值记为 A_0 , 待测样品的吸光度值为记 A_i 。自由基清除率 p 的计算公式为:

$$p/\% = \left(1 - \frac{A_i}{A_0}\right) \times 100\%$$

1.3.7 数据处理

槲皮素负载量以五组平行实验数据的平均值为准。文中的红外光谱、吸附-脱附曲线、孔径分布图、标准曲线及紫外-可见吸收光谱图运用 OriginLab Origin Pro V 8.5 绘制。

2 结果与讨论

2.1 多孔二氧化硅微球的制备

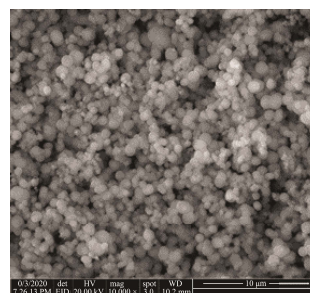


图1 二氧化硅微球的扫描电子显微镜照片

Fig.1 Scanning electron microscope image of silica microspheres

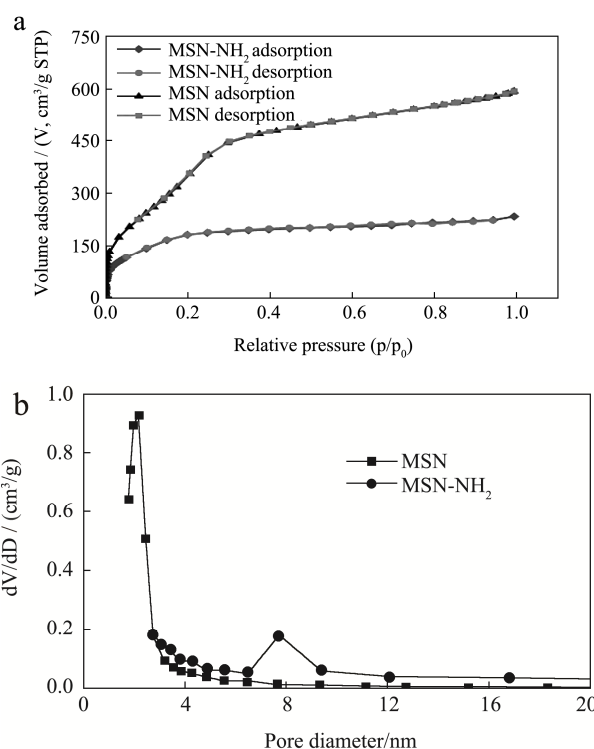


图2 二氧化硅微球的氮气吸附-脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig.2 N₂ absorption-desorption curve (a) and pore distribution (b) of silica microsphere

本文用改良的 Stöber 法^[24], 即以正硅酸乙酯为硅源, 无水乙醇为溶剂, 十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 在氨水催化下制备多孔二氧化硅微球。对所制备的多孔二氧化硅微球的形貌和孔结构进行了表征。其扫描电子显微镜照片如图 1 所示。由图可以看出二氧

化硅颗粒呈规则的球形, 其直径分布在 0.42~0.93 μm 范围。

氨基化前、后的二氧化硅微球的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布如图 2 所示。由图 2 可以看出, 氨基化前、后的二氧化硅微球均属于 IV 型吸附, 且孔径分布较窄^[25]。由测量结果可知, 二氧化硅微球的比表面积和比孔容分别为 1530.63 m^2/g 和 0.92 cm^3/g , 平均孔径为 2.40 nm。氨基化的二氧化硅微球的比表面积和比孔容分别为 688.56 m^2/g 和 0.36 cm^3/g , 平均孔径为 7.82 nm。比氨基化之前相比, 比表面积和比孔容都有一定程度的减小, 平均孔径增大。这是因为微孔对比表面积、比孔容及平均孔径的影响较大, 而有有机基团的引入导致部分微孔被堵塞。

2.2 多孔二氧化硅微球的功能化

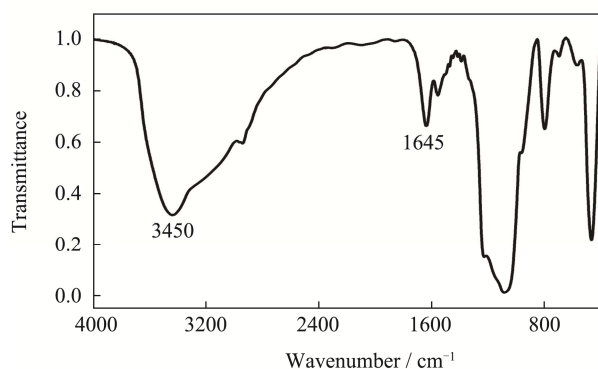


图 3 氨基功能化二氧化硅微球的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of amino-functionalized silica microsphere

为了引入亲水基团, 提高二氧化硅微球对槲皮素的负载量, 本文用 APTS 对二氧化硅微球进行了氨基功能化。APTS 是一个双官能团分子, 分子的一端是乙氧基硅基, 另一端是氨基。该化合物在碱性条件下发生水解反应, 带有乙氧基硅基的一端形成硅羟基, 它能够与多孔二氧化硅表面的硅羟基发生缩合反应; 另一端的氨基是亲水基团, 不仅有利于改善二氧化硅微球的水分散性, 也有助于槲皮素的羟基与氨基形成氢键, 从而更提高二氧化硅微球负载槲皮素的能力。用傅里叶变换红外光谱对氨基功能化的二氧化硅微球的结构进行了表征。氨基功能化的多孔二氧化硅微球的红外光谱图如图 3 所示, 在 1645 cm^{-1} 、3450 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 其归属于伯胺的弯曲振动峰, 表明氨基已成功修饰在二氧化硅微球的表面。

2.3 槲皮素标准曲线的绘制

五种浓度分别为 19.32、23.00、33.12、38.18、46.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的槲皮素溶液的紫外-可见吸收光谱如图 4 所

示, 可以看出槲皮素溶液在 256 nm 和 372 nm 处都有吸收峰, 而在 256 nm 处是最大吸收峰, 372 nm 附近的吸收峰位波动范围大, 不适合选用。故选用 256 nm 处的吸光度绘制标准曲线。标准曲线的线性回归方程为 $y=0.0617x+0.5334$, 相关系数 $R^2=0.99$ 。

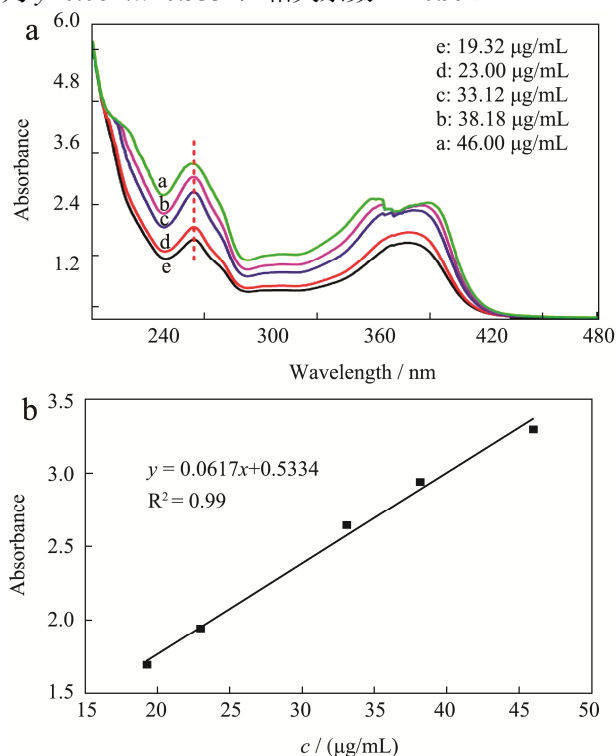


图 4 槲皮素乙醇溶液紫外-可见吸收光谱 (a) 和标准曲线 (b)

Fig.4 UV-Vis spectra (a) and standard curve (b) of quercetin solution in ethanol

2.4 多孔硅/槲皮素复合抗氧化剂的制备

槲皮素是一种多羟基化合物, MSN 外表面也含有丰富的硅羟基, 两者之间可以通过氢键相结合, 从而实现 MSN 与槲皮素的复合。MSN-NH₂ 表面含有氨基, 也易于与槲皮素通过弱相互作用结合。本文分别以 MSN 和 MSN-NH₂ 为载体制备了两种介孔硅/槲皮素复合物。通过测试复合后离心所得上清液的吸光度, 并根据标准曲线计算槲皮素在两种载体中的负载量, 计算结果如表 1 所示。由表可以看出, 每毫克 MSN 和 MSN-NH₂ 负载的槲皮素分别为 0.04 mg 和 0.09 mg, 即质量相同的 MSN-NH₂ 所负载槲皮素的量是 MSN 的两倍。这是因为虽然二氧化硅微球表面有大量的硅羟基, 但是高温煅烧后会损失很多, 不仅其亲水性大大减弱, 与槲皮素的复合能力也会显著降低。而氨基功能化后的二氧化硅微球表面有大量的氨基, 不仅亲水性好, 而且容易与槲皮素分子的羟基形成氢键, 因此更有利于槲皮素的负载。

表1 槲皮素在 MSN 和 MSN-NH₂ 中的负载量

Table 1 Amount loaded of quercetin in MSN and MSN-NH₂

样品名称	序号	上清液吸光度	上清液浓度/($\mu\text{g/mL}$)	Q 用量/mg	负载量/(mg/mg)
MSN-Q	1	2.18	26.69	120.90	0.04
	2	2.17	26.53		0.05
	3	2.18	26.69		0.04
	4	2.19	26.85		0.03
	5	2.16	26.36		0.05
	平均值	2.18	26.62		0.04
	标准偏差	0.01	0.19		0.01
NH ₂ -MSN-Q	1	2.10	25.39	120.70	0.09
	2	2.11	25.55		0.08
	3	2.11	25.55		0.08
	4	2.09	25.23		0.09
	5	2.10	25.39		0.09
	平均值	2.10	25.42		0.09
	标准偏差	0.01	0.14		0.01

2.5 多孔硅/槲皮素复合物的抗氧化性能

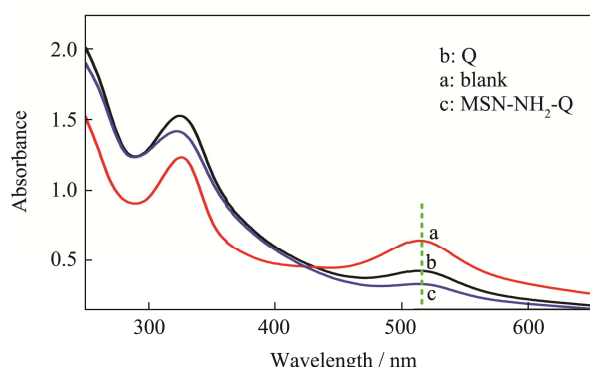


图5 MSN-NH₂-Q、Q 和空白样品 (blank) 的紫外-可见吸收光谱图

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of MSN-NH₂-Q, Q and blank sample

DPPH 的无水乙醇溶液在 517 nm 处有最大吸收值。当向 DPPH 溶液的反应体系中加入抗氧化剂时，抗氧化剂能够结合或替代 DPPH，使得其在 517 nm 处的吸光度减小。因此可根据溶液在 517 nm 处的吸光度减小值定量地表征材料的抗氧化活性。本文以此为基础对比研究纯槲皮素和介孔硅/槲皮素复合物的抗氧化活性。空白对照组 (blank)、Q、MSN-NH₂-Q 的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示。它们在 517 nm 处的吸光度分别为 0.64、0.43 和 0.33。通过计算可得 Q 和 MSN-NH₂-Q 的自由基清除率分别为 32.81% 和 48.44%。这说明槲皮素与二氧化硅微球复合后，其抗氧化性能有一定的提高。多孔二氧化硅具有优异的生物相容性和良好的化学稳定性，是一种良好的载体材

料，常用于药物缓/控释体系，能够吸附和保护药物小分子^[26]。在槲皮素/多孔硅复合体系中，槲皮素存在于多孔二氧化硅微球的孔道内，多孔二氧化硅微球对其起到保护和缓释作用，这与 Lee 等^[27]的研究结果一致。由于槲皮素是一种天然抗氧化剂，二氧化硅也具有无毒的特点，因此该复合材料有望用做食品包装材料。

3 结论

本文采用改良的 Stober 法制备了多孔二氧化硅微球，然后将其氨基功能化，通过槲皮素与二氧化硅微球表面的氨基之间的弱相互作用实现了多孔二氧化硅微球与槲皮素的复合，成功制备了多孔硅/槲皮素复合材料，并用 DPPH 法表征其抗氧化性能。得出的主要结论如下：

(1) 本文制备的二氧化硅微球比表面积和孔径较大，孔径分布较窄。

(2) 槲皮素与二氧化硅微球可通过弱相互作用复合；与未功能化的二氧化硅微球相比，氨基功能化的二氧化硅微球负载槲皮素的量提高了约一倍。

(3) DPPH 法测得多孔硅/槲皮素复合物的自由基清除率为 48.44%，明显高于纯槲皮素的自由基清除率，说明多孔硅/槲皮素复合物的抗氧化活性更高。

综上所述，将槲皮素与多孔二氧化硅微球复合是提高槲皮素抗氧化性的有效手段之一。这一策略有望拓展到防腐剂等其他食品添加剂，这将给新型食品添加剂的开发与利用提供新的思路和方法。

参考文献

- [1] Russo M, Spagnuolo C, Tedesco I, et al. The flavonoid quercetin indisease prevention and therapy: facts and fancies [J]. *Biochemical Pharmacology*, 2012, 83(1): 6-15
- [2] 陈樱萌,苏立杰,丁静华,等.槲皮素对肠道菌群的调节作用研究[J].*食品研究与开发*,2020,41(10):6-15
CHEN Ying-meng, SU Li-jie, DING Jing-hua, et al. Study on the regulation of quercetin on intestinal flora [J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(10): 6-15
- [3] 孙卉,滕浩,杜密英,等.槲皮素降脂减肥机制研究进展[J].*食品工业科技*,2019,40(16):349-353,362
SUN Hui, TENG Hao, DU Mi-ying, et al. Research progress in the mechanism of anti-obesity effect of quercetin [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(16): 349-353, 362
- [4] Priya E, Selvakumar K, Bavithra S, et al. Anti-cancer activity of quercetin in neuroblastoma: an *in vitro* approach [J]. *Neurological Sciences*, 2014, 35(20): 163-170
- [5] Nabavi S, Russo G, Daglia M, et al. Role of quercetin as an alternative for obesity treatment: you are what you eat! [J]. *Food Chemistry*, 2015, 179: 305-310
- [6] De Barros Vibhal G, Silva-Pereira M, Teixeira J, et al. Gelatine/PVA copolymer film incorporated with quercetin as a prototype to active antioxidant packaging [J]. *Journal of Food Science Technology*, 2020, 17: 1-9
- [7] Wong S, Chin K, Ima-Nirwana. Quercein as an agent for protecting the bone: a review of the current evidence [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(17): 6448
- [8] Alvarez-Arellano L, Salazar-García M, Corona J. Neuroprotective effects of quercetin in pediatricneurological diseases [J]. *Molecules*, 2020, 25(23): 5597
- [9] Ezzati M, Yousefi B, Velaei, et al. A review on anti-cancer properties on quercetin in breast cancer [J]. *Life Sciences*, 2020, 248: 117463
- [10] Colon M, Nerin C. Synergistic, antagonistic and additive interactions of green tea polyphenols [J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(2): 211-220
- [11] 段方娥,何强.辣椒素与槲皮素、芦丁协同抗氧化作用研究 [J].*食品科技*,2019,44(10):294-299
DUAN Fang-e, HE Qiang. Study on synergistic antioxidant of capsaicin, quercetin and rutin [J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(10): 294-299
- [12] Beermann C, Euler M, Herzberg J, et al. Anti-oxidative capacity of enzymatically released peptides from soybean protein isolate [J]. *European Food Research & Technology*, 2009, 229(4): 637-644
- [13] Wang Y, Wang X. Binding, stability, and antioxidant activity of quercetin with soy protein isolate particles [J]. *Food Chemistry*, 2015, 188: 24-29
- [14] 陈映冰,崔元璐.载槲皮素-粉防己碱纳米凝胶的制备、表征与体外评价[J].*天津中医药*,2017,34(11):770-774
CHEN Yi-bing, CUI Yuan-lu. Preparation and characterization of quercetin-tetrandrine nanoparticle and evaluation *in vitro* and *in vivo* [J]. *Tianjin Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2017, 34(11): 770-774
- [15] Md Khlid A, Mohammed A, Shahid J, et al. Development and evaluation of PLGA polymer based nanoparticles of quercetin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 213-219
- [16] 刘康,秦梦,杨婷婷,等.槲皮素/壳聚糖纳米粒的制备、表征及其体外抗氧化活性研究[J].*中国生化药物杂志*,2016,36(11):17-21
LIU Kang, QIN Meng, YANG Ting-ting, et al. Preparation, characterization and antioxidation activity *in vitro* of quercetin loaded chitosan nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Biochemical and Pharmaceuticals*, 2016, 36(11): 17-21
- [17] 廖霞,杨小兰,李瑶,等.槲皮素微胶囊的贮藏稳定性及抗氧化活性[J].*食品科学*,2017,38(1):60-66
LIAO Xia, YANG Xiao-lan, LI Yao, et al. Storage stability and antioxidant activity of quercetin microcapsules [J]. *Food Science*, 2017, 38(1): 60-66
- [18] Thejaswini T, Prabhakaran D, Maheswari M. Structurally engineered TiO₂-SiO₂ monolithic designs for the enhanced photocatalytic degradation of organic textile dye pollutants [J]. *Functional Materials Letters*, 2017, 10(2): 1750006
- [19] Yang P, Gai S, Lin J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery [J]. *Chemical Society Review*, 2012, 41(9): 3679-3698
- [20] Chen J, Sun C, Huang Z, et al. Fabrication of functionalized porous silica nanocapsules with a hollow structure for high performance of toluene adsorption-desorption [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(11): 5805-5814
- [21] Halevas E, Mavroidi B, Nday C, et al. Modified magnetic core-shell mesoporous silica nano-formulations with encapsulated quercetin exhibit anti-amyloid and antioxidant activity [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2020, 213: 111271

(下转第 282 页)