

淀粉基微球的滴入法制备及性能

左绕针^{1,2}, 仇丹^{2,3*}, 杨琪琪³, 邓尚贵¹, 王亚娟³

(1. 浙江海洋大学 食品与药学学院, 浙江 舟山 316022; 2. 天津大学浙江研究院, 浙江 宁波 315201; 3. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以玉米淀粉、木薯淀粉、糯玉米淀粉 3 种天然淀粉为原料, 在高温糊化后以滴入法制备了淀粉基微球。采用 SEM、DSC 和 XRD 对淀粉基微球进行了表征。考察了淀粉种类、淀粉质量分数、针头孔径对淀粉基微球平均粒径的影响, 探究了玉米淀粉基微球的 α -淀粉酶酶解性能和在高温水溶液中的释放行为, 并评价了玉米淀粉基微球负载亚甲基蓝 (MB) 的性能。结果表明, 在糊化温度 80 °C、淀粉质量分数 10.0%, 采用内径 0.21 mm 的 27 G 型针头制备的 3 种淀粉基微球形貌均一, 粒径介于 1.0~1.5 mm 之间, 收率均>90%, 微球内部存在不同程度的中空结构; 淀粉基微球糊化放热峰基本消失、晶型改变 (由典型的 A 型晶体结构转变为较弱的 V 型结晶结构) 且结晶度显著降低; 3 种淀粉基微球平均粒径均随着淀粉质量分数和针头孔径的增大而增大, 相同制备条件下, 玉米淀粉基微球的平均粒径最大; 玉米淀粉基微球经 α -淀粉酶 24 h 酶解后 (酶解率 42.78%) 基本转变为水溶物, 比玉米淀粉 (酶解率 41.91%) 有更高的酶解率; 玉米淀粉基微球负载 MB 时, MB 添加量过大会导致包封率下降、释放率增大, 不利于负载。与其他玉米淀粉基载体 (玉米淀粉、多孔玉米淀粉) 相比, 玉米淀粉基微球负载 MB 的载药量 (2.01%±0.03%) 和包封率 (60.33%±0.90%) 最大, 在温度>70 °C 的水溶液中 MB 释放率最低, 90 °C 水溶液中 MB 的释放率为 73.17%±0.61%。

关键词: 淀粉; 淀粉基微球; 滴入法; 粒径; 结晶度; 释放; 淀粉化学品

中图分类号: O636.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2290-10

Preparation and properties of starch-based microspheres by dropping method

ZUO Raozhen^{1,2}, QIU Dan^{2,3*}, YANG Qiqi³, DENG Shanggui¹, WANG Yajuan³

(1. School of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: Starch-based microspheres were prepared *via* dropping method after high temperature gelatinization of three kinds of natural starch, corn starch, cassava starch and waxy corn starch, respectively, and characterized by SEM, DSC and XRD. The effects of starch type, starch mass fraction and needle aperture on the average particle size of starch-based microspheres were analyzed. The enzymolysis performance and release behavior of α -amylase in high temperature aqueous solution of corn starch-based microspheres were studied, while the performance of methylene blue (MB) loaded onto corn starch-based microspheres was evaluated. The results showed that the three kinds of starch-based microspheres, prepared at gelatinization temperature 80 °C, starch mass fraction 10.0% and with a 27 G needle of inner diameter 0.21 mm, exhibited homogeneous and different degrees of inside hollow structure, with particle size between 1.0 and 1.5 mm and yield was >90%. Meanwhile, the gelatinization heat release peak of starch-based microspheres basically disappeared, the crystal shape changed (from the typical A-type crystal structure to the weak V-type crystal structure) and the crystallinity decreased significantly. The average

收稿日期: 2023-09-18; 定用日期: 2023-11-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230780

基金项目: 宁波市自然科学基金项目 (2021J1142)

作者简介: 左绕针 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 350538924@qq.com。联系人: 仇丹 (1981—), 男, 教授, E-mail: qiudan-zju@163.com。

particle size of all three kinds of starch-based microspheres increased with the increase of starch mass fraction and needle aperture, with the average particle size of corn starch-based microspheres the largest under the same preparation conditions. After 24 h enzymatic hydrolysis by α -amylase (enzymatic hydrolysis rate 42.78%), the corn starch-based microspheres were basically transformed into water soluble matter, which had a higher enzymatic hydrolysis rate than corn starch (enzymatic hydrolysis rate 41.91%). When corn starch-based microspheres were loaded with MB, excessive MB addition caused the encapsulation rate to decrease and the release rate to increase, which was not conducive to the loading. Compared with other corn starch-based carriers (corn starch and porous corn starch), the drug loading capacity ($2.01\% \pm 0.03\%$) and encapsulation rate ($60.33\% \pm 0.90\%$) of MB loaded on corn starch-based microspheres were the largest. The release rate of MB was the lowest in aqueous solution with temperature $>70\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the release rate of MB was $73.17\% \pm 0.61\%$ in aqueous solution with $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words: starch; starch-based microspheres; dropping method; particle size; crystallinity; release; starch chemicals

淀粉存在于许多植物的组织中, 是世界上最丰富的再生资源之一。淀粉基微球是一种新兴的高分子载体, 保留了天然淀粉的部分性质, 可以调控得到不同结构和功能的产品, 在食品、制药、材料和环境工程等领域得到广泛应用^[1-4]。淀粉基微球的微观结构直接决定了其负载和释放特性、机械性能和吸附性能等^[5]。

淀粉基微球的制备方法很多, 每种方法具有不同的特点。其中, 乳液交联法是制备淀粉基微粒的经典方法, 一般是将淀粉水解后形成水相, 然后与油相制备成不溶的乳液体系, 再通过交联剂的作用使淀粉析出成为微球^[6], 但该法必须先将淀粉充分水解, 且交联剂对水溶性淀粉分子链的作用机制复杂; 喷雾干燥法是淀粉水溶液受到高压喷头剪切力的作用形成微液滴, 然后水分迅速蒸发得到微球^[1], 但该法得到的微球粒径不均一; 沉淀法则是将淀粉在酸性^[7]或添加淀粉酶^[8]的条件下水解, 然后与乙醇等化学试剂混合产生沉淀聚集为微球, 但酸水解法存在周期长、收率低、微球易聚集等缺点^[9], 而酶处理法的产率较低^[8]; 此外, 利用淀粉溶液在长时间低温处理后易回生老化的特点, 也可以制备淀粉基微球^[10-11], 但一般产率都不高, 且微球形貌难以调控。

综上所述, 现有方法都需要先水解淀粉, 导致淀粉的分子链会发生不同程度的破坏。短时间加热的天然淀粉糊化液能够保留淀粉的完整分子结构, 但一般黏度很大, 温度一旦低于糊化温度会迅速转变为不连续的复杂胶体, 因此, 加工难度大、应用受限。此外, 现有的淀粉基微球制备方法存在形貌难以均一、收率较低及淀粉分子结构变化大等共性问题, 而均一微球具有更高的应用价值^[12]。纤维素是分子结构与淀粉相近的天然多糖, 可通过将其球形液滴滴入凝固体系的方式制得 $0.5\sim 3.0\text{ mm}$ 粒径范

围的纤维素基微球^[13]。可能由于淀粉的溶解和凝固方式与纤维素完全不同, 因此, 鲜见以滴入法制备淀粉基微球的报道。

本文拟以简单的滴入法工艺来制备淀粉基微球, 考察淀粉种类、淀粉质量分数、针头孔径等因素对微球粒径的影响。通过系列实验优化和结构表征, 建立对滴入法制备淀粉基微球的科学认识, 实现淀粉基微球形貌均一、高收率等调控目标, 从而促进淀粉和淀粉基微球在相关领域的更大应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

玉米淀粉、木薯淀粉、糯玉米淀粉, 食品级, 上海源叶生物科技有限公司; 玉米多孔淀粉, 辽宁立达生物科技有限公司; 辛酸甘油酯 (ODO), 食品级, 山东优素化工科技有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 广州市锦源化学有限公司; α -淀粉酶 (低温, 4000 U/g , 稀释 4 倍后为 1000 U/g), 食品级, 河北百灵威超精细材料有限公司; α -淀粉酶 (耐高温, 150000 U/g , 稀释 150 倍后为 1000 U/g), 食品级, 宁夏夏盛实业集团有限公司; 无水葡萄糖, 分析纯, 天津市鼎盛鑫化工有限公司; 3,5-二硝基水杨酸, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 酒石酸钾, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 亚甲基蓝 (MB), 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

TG16-WS 型台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; SCIENTZ-10N/A 型冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; 22G 型、24G 型、27G 型针头 (平口针头), 东莞锐峰五金电子工具有限公司; NS608T 型体视显微镜, 江南永新光学仪器有限公司; MULHE MH 型注射器, 牧赫农牧有限公司; DSC 214 Polyma 型差示扫描量热仪 (DSC),

德国 Netzsch 公司; Phenom Pro 型扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 Phenom 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Cary 60 型紫外-可见分光光度计, 美国 Agilent 科技公司。

1.2 方法

1.2.1 淀粉基微球的制备

取 3.0000 g 淀粉和适量去离子水配制成不同质量分数 (5.0%、7.5%、10.0%、12.5%、15.0%) 的淀粉水分散液, 在不同淀粉的糊化温度 (75~80 °C) 下加热 2~3 min; 然后, 用注射器吸取淀粉糊化液, 以 30 °C 的 ODO 为凝固浴, 在凝固浴正上方约 15 cm 处, 将淀粉糊化液滴通过不同型号的针头手动匀速滴入凝固浴 (速率约为 1 滴/s, 通过每滴间平移注射器避免液滴黏连, 如图 1 所示); 将凝固浴在 -18 °C 下预冷 12 h, 再经真空 -45 °C 冷冻干燥 24 h 得到固化的淀粉基微球; 再将凝固浴过滤, 以 50 mL 无水乙醇洗涤 3 次, 除去微球表面残留的 ODO; 最后, 将滤饼淀粉基微球在 30 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h, 得到最终样品。

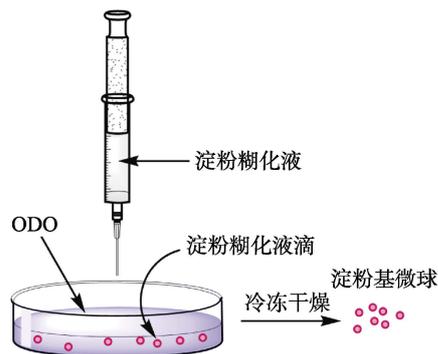


图 1 淀粉基微球的滴入法制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of starch-based microspheres by dropping method

以淀粉种类、淀粉质量分数、针头孔径 3 种因素为变量, 以淀粉基微球的粒径为响应值进行单因素实验。实验中, 淀粉质量统一为 3.0000 g, 分别改变淀粉种类 (玉米淀粉、木薯淀粉、糯玉米淀粉)、淀粉质量分数 (5.0%、7.5%、10.0%、12.5%、15.0%) 和针头孔径 (22 G 型针头, 外径 0.70 mm, 内径 0.41 mm; 24 G 型针头, 外径 0.55 mm, 内径 0.29 mm; 27 G 型针头, 外径 0.40 mm, 内径 0.21 mm) 3 个因素, 考察其对微球粒径的影响 (当考察淀粉质量分数时, 针头型号固定为 27 G; 当考察针头孔径大小时, 淀粉质量分数控制为 10.0%)。

1.2.2 淀粉基微球收率的计算

待质量分数为 w (%) 的淀粉水分散液在烧杯中完全糊化后, 对烧杯、注射器、针头和淀粉糊化液进行称量, 总质量为 m_0 (g); 注射器吸取适量淀

粉糊化液进行滴入法操作, 滴入环节完毕后再称量上述物品, 其总质量 m_1 (g); 最后, 对制得的淀粉基微球称量, 其质量为 m_2 (g)。按式 (1) 计算得到淀粉基微球的收率 (%)。

$$\text{收率}/\% = m_2 / [(m_0 - m_1)w] \times 100 \quad (1)$$

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 平均粒径测试

将制得的淀粉基微球以 10 粒为 1 组, 置于显微镜观测台中, 以 1 cm 标准线为基准, 显微镜放大倍数为 6 倍, 在此条件下进行测定, 以微球的最大直径计为粒径, 经计算每组 10 粒微球的粒径算数平均值和标准差即可得到淀粉基微球的“平均粒径 \pm 平方差”。共测定 3 组。

1.3.2 SEM 测试

将待测样品和切样后的样品, 分别用导电胶固定在样品台上。其中, 粉末样品需要均匀按压, 然后将未压紧的粉末吹掉。然后对所有样品表面进行喷金, 加速电压为 10 kV, 观察样品形貌并拍照。

1.3.3 DSC 测试

将 3.5 mg 样品倒入 60 μ L 铝坩锅中, 加入样品质量 70% 的去离子水, 将铝坩锅密封并在室温下平衡 24 h, 然后转移到差示扫描量热仪中进行加热。差示扫描量热仪用钢进行校准, 用空铝坩锅作为参比。样品盘以 10 °C/min 的速率从 20 °C 加热到 100 °C。起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、结束温度 (T_c) 和凝胶化焓 (ΔH) 等参数经自动计算得到。

1.3.4 XRD 测试

称取适量样品置于样品盘中, 采用配备有 Cu K_{α} 辐射源的 XRD 对样品进行扫描, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 10 (°)/min, 扫描范围 $2\theta = 4^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。

1.4 玉米淀粉基微球的酶解性能

玉米淀粉是应用最广泛的工业淀粉, 因此本文以玉米淀粉基微球为例, 进一步研究其酶解性能和在高温水溶液中的释放行为。

1.4.1 葡萄糖标准曲线建立

在 WANG 等^[14]的方法基础上进行适当调整。

分别称取 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg 葡萄糖标准品于 10.0 mL 容量瓶中, 并用去离子水定容, 即可制得质量浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L 的葡萄糖溶液。分别移取上述葡萄糖溶液和去离子水各 1 mL 置于 10 mL 具塞刻度管中, 加入 3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 试剂 2 mL, 混合均匀后, 置于沸水浴中加热 5 min, 然后于冰水中迅速冷却, 并用去离子水定容至 25 mL, 以相同条件下不加葡萄糖溶液的空白溶液作参照, 于 520 nm 下测定其吸光度, 得到葡萄糖溶液的吸光度 (y)-质量浓度 (x) 标准曲

线, 拟合方程为 $y=5.6406x-0.0118$ ($R^2=0.9990$)。

1.4.2 DNS 法测定酶解率

在 ALMEIDA 等^[15]报道的 α -淀粉酶水解条件基础上进行适当调整。

称取 0.500 g 玉米淀粉基微球, 配制质量分数为 1% 的淀粉基微球水分散液; 搅拌均匀后倒入 100 mL 三口烧瓶中, 加入 0.125 g α -淀粉酶(低温 1000 U/g), 置于 30 °C 恒温水浴中持续搅拌 24 h。每隔 1 h 取出 1 mL 反应液至具塞刻度管, 在 100 °C 的沸水中灭酶 10 min, 之后以 4000 r/min 的条件离心 10 min。取 0.5 mL 上清液置于具塞刻度管中, 按照 1.4.1 节方法步骤测定其吸光度。根据所测样品的吸光度, 计算出相应酶解液上清液中还原糖的质量浓度 (ρ , g/L), 根据式 (2) 计算样品的酶解率 (%):

$$\text{酶解率}/\% = \rho NVf/m \times 100 \quad (2)$$

式中: ρ 为上清液还原糖质量浓度, g/L; N 为样品稀释倍数; V 为反应体系中液体体积, mL; f 为还原糖换算为淀粉的换算系数, 0.9; m 为酶解前玉米淀粉基微球的质量, mg。

酶解 24 h 后, 将产物直接在 -45 °C 冷冻干燥 24 h, 然后进行 SEM 测试。

1.5 淀粉基微球的释放性能

1.5.1 MB 标准曲线建立

MB 常被用作化学指示剂、染料、生物染色剂和药物^[16]。以紫外-可见分光光度计对 MB 溶液进行全波段扫描, 得到 MB 的最大吸收波长为 660 nm。

配制质量浓度 100 g/L 的 MB 溶液, 分别移取 0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 mL 至 50 mL 容量瓶定容后在 660 nm 处测其吸光度, 得到 MB 溶液的吸光度 (y_1)-质量浓度 (x_1) 标准曲线, 拟合方程为 $y_1=102.288x_1+0.00176$ ($R^2=0.9999$)。

1.5.2 不同温度水中 MB 的稳定性

配制质量浓度为 1 g/L 的 MB 溶液, 移取 2 mL 置于样品瓶中, 分别在 30、50、60、70、90 °C 下加热搅拌 1 h, 吸取 0.20 mL, 定容到 50 mL 容量瓶中, 以相同条件下的空白溶液作参照, 于 660 nm 下测定其吸光度, 根据 1.5.1 节的 MB 溶液的吸光度-质量浓度标准曲线方程计算质量浓度, 其质量浓度从 0.00400 g/L 分别变为 (0.00387±0.00002)、(0.00382±0.00001)、(0.00383±0.00001)、(0.00389±0.00001)、(0.00387±0.00001) g/L, 说明 MB 在 30~90 °C 水溶液中加热 1 h 后质量浓度保持基本稳定 (变化 <5%)。

1.5.3 玉米淀粉、玉米多孔淀粉和玉米淀粉基微球负载 MB

在王玲玲^[17]报道的多孔淀粉吸附条件基础上稍作修改。

分别称取 3.0000 g 玉米淀粉和玉米多孔淀粉, 在常温磁力搅拌下加入到含有 100 mg MB 的 27 mL 水溶液中, 持续搅拌 30 min 后过滤, 滤饼使用 50 mL 无水乙醇洗涤 3 次, 在 30 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h 后得到最终负载 MB 的玉米淀粉和玉米多孔淀粉。

3.0000 g 玉米淀粉完全糊化后, 加入 100 mg MB, 完全溶解, 然后以 1.2.1 节方法, 按照淀粉质量分数 10.0%、针头型号 27 G 和温度 80 °C 的条件制备淀粉基微球, 冻干过滤后以 50 mL 无水乙醇洗涤 3 次, 除去微球表面残留的 ODO; 最后, 将淀粉基微球在 30 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h, 得到负载 MB 的玉米淀粉基微球。

1.5.4 不同温度水中玉米淀粉、玉米淀粉基微球、玉米多孔淀粉的释放行为

分别称取负载 MB 的 3 种淀粉基载体 (玉米淀粉、玉米多孔淀粉和玉米淀粉基微球) 80 mg 加入到 2 mL 去离子水中, 加入 0.0053 g α -淀粉酶 (耐高温 1000 U/g) 60 °C 下搅拌酶解 5 h, 在 6000 r/min 条件下离心 10 min, 吸取 1 mL 上清液, 定容到 50 mL 容量瓶中, 以相同条件下三者均未负载 MB 的空白溶液作参照, 于 660 nm 下测定其吸光度, 根据 1.5.1 节的 MB 溶液的吸光度-质量浓度标准曲线方程计算出淀粉和微球中 MB 的实际质量浓度 (g/L)。按照式 (3) 和 (4) 计算载药量和包封率。

$$L_p/\% = \rho_1 NV/m \times 100 \quad (3)$$

$$E/\% = L_p/L_t \times 100 \quad (4)$$

式中: L_p 为 MB 实际载药量, %; ρ_1 为淀粉和微球中 MB 的实际质量浓度, g/L; N 为测定液的稀释倍数, 50; V 为溶液总体积, 2 mL; m 为淀粉基载体质量, 80 mg; E 为包封率, %; L_t 为 MB 理论载药量, %。

再分别称取负载 MB 的 3 种淀粉基载体 (玉米淀粉、玉米多孔淀粉和玉米淀粉基微球) 80 mg 加入到 2 mL 去离子水, 分别在 30、50、60、70 和 90 °C 下加热搅拌 1 h, 在 6000 r/min 条件下离心 10 min, 吸取 1 mL 上清液, 定容到 50 mL 容量瓶中, 以相同条件下玉米淀粉、玉米多孔淀粉以及玉米淀粉基微球的空白溶液作参照, 于 660 nm 下测定其吸光度, 根据 1.5.1 节的 MB 溶液的吸光度-质量浓度标准曲线方程计算出三者 MB 的质量浓度 (g/L)。最后, 根据式 (5) 计算释放率:

$$R/\% = \rho_1/\rho_2 \times 100 \quad (5)$$

式中: R 为释放率, %; ρ_1 为测定载药量时, 淀粉和微球中 MB 的实际质量浓度, g/L; ρ_2 为测定释放率时, 淀粉和微球中 MB 的实际质量浓度, g/L。

1.5.5 不同释放时间对玉米淀粉基微球释放率的影响

使用 1.5.3 节制备的 MB 玉米淀粉基微球, 称取

微球 80.0 mg 加入到 2 mL 去离子水中, 在 60 °C 下分别加热搅拌 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 h, 再根据 1.5.4 节测量条件计算释放率。

1.5.6 不同 MB 添加量对玉米淀粉基微球释放率的影响

分别称取 60.0、80.0、100.0、120.0 和 140.0 mg 的 MB 加入到完全糊化后的玉米淀粉中, 根据 1.5.3 节的条件制备不同 MB 添加量的玉米淀粉基微球。之后, 将不同 MB 添加量玉米淀粉基微球在 60 °C 下加热搅拌 1 h, 再根据 1.5.4 节测量条件计算释放率。

2 结果与讨论

2.1 淀粉基微球的制备

图 2 为玉米淀粉质量分数为 10.0%、针头型号为 27 G 时制备玉米淀粉基微球的显微镜图。

从图 2 可以看出, 玉米淀粉基微球的外部形貌趋近一致, 且都以光滑平整的球形为主, 平均大小适中, 平均粒径为(1.340±0.045) mm。



图 2 玉米淀粉基微球的显微镜图

Fig. 2 Micrograph of corn starch-based microspheres

2.1.1 淀粉质量分数的影响

图 3 为淀粉质量分数对淀粉基微球平均粒径的影响结果。

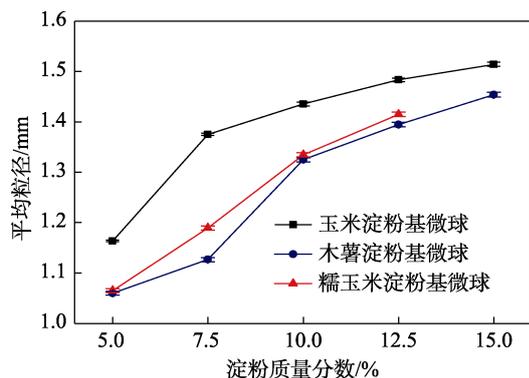


图 3 淀粉质量分数对淀粉基微球平均粒径的影响

Fig. 3 Effect of starch mass fraction on particle size of starch-based microspheres

从图 3 可以看出, 当淀粉质量分数逐渐上升时, 淀粉基微球的粒径逐渐增大。这是因为, 随着淀粉质量分数的增大, 糊化效果变得不理想, 难以形成可流动的均相流体, 导致所形成的淀粉微球拖尾严重, 平均粒径增大, 标准差增大, 均一性下降, 甚

至不再能制备微球。经实验测试, 玉米淀粉和木薯淀粉的成球极限质量分数为 15.0%, 糯玉米淀粉的成球极限质量分数为 12.5%, 超过各自的极限质量分数后均无法正常制备微球。从图 3 还可以看出, 在淀粉质量分数相同时, 玉米淀粉基微球的平均粒径最大, 其次为糯玉米淀粉基微球, 而木薯淀粉基微球平均粒径最小。其原因可能是, 随着水温升高达到糊化温度, 水分子进入淀粉微晶束间隙后淀粉会不可逆地大量吸水而形成无定形淀粉分子链, 糊化程度越高则会导致淀粉分子链重新缔合的难度越大^[18]。3 种不同淀粉的糊化温度依次为: 玉米淀粉 (75.1 °C) > 糯玉米淀粉 (72.2 °C) > 木薯淀粉 (69.1 °C) ^[19-21], 因此, 在相同糊化温度 (75~80 °C) 条件下, 显然玉米淀粉糊化程度不如糯玉米淀粉和木薯淀粉, 导致其形成的微球平均粒径最大, 糯玉米淀粉次之, 而糊化程度最高的木薯淀粉微球平均粒径最小。

2.1.2 针头的影响

表 1 为针头对淀粉基微球平均粒径的影响。

表 1 针头孔径对淀粉基微球平均粒径的影响
Table 1 Effect of pinhead pore size on particle size of starch-based microspheres

淀粉种类	不同针头制备的微球平均粒径/mm		
	27 G	24 G	22 G
玉米淀粉	1.472±0.004	1.662±0.004	1.933±0.006
木薯淀粉	1.290±0.004	1.316±0.004	1.489±0.008
糯玉米淀粉	1.317±0.005	1.318±0.005	—

注: “—”代表无法成球。

从表 1 可以看出, 在针头相同时, 制备的微球平均粒径大小顺序为: 玉米淀粉基微球 > 糯玉米淀粉基微球 > 木薯淀粉基微球, 这与 2.1.1 节结果一致; 同时, 由相同淀粉制备的微球的平均粒径均会随着针头孔径的增大而增大, 同时标准差变大, 说明小孔径 (内径 0.21 mm) 的 27 G 针头更适合制备均一的淀粉基微球。

与玉米淀粉、木薯淀粉不同的是, 糯玉米淀粉的支链淀粉含量较高, 糊化后黏度更大^[22], 导致在使用 22 G 针头 (内径 0.41 mm) 制备微球时, 糯玉米淀粉糊化液因高黏度而难以形成正常液滴, 导致无法成球 (图 4)。

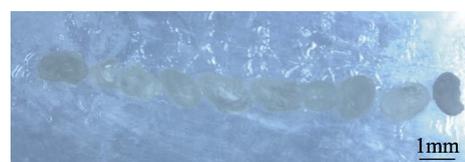


图 4 针头为 22 G 时所成糯玉米淀粉微球的显微镜图

Fig. 4 Micrograph of corn starch microspheres formed by 22 G needle

2.1.3 淀粉基微球的收率

经过对淀粉质量分数和针头影响所制备微球的平均粒径的考察, 得到较优的制备淀粉基微球的条件: 淀粉质量分数 10.0%、针头 27 G、温度 80 °C。通过滴入法制备 3 种淀粉基微球, 其收率分别为 90.00%±0.09% (玉米淀粉)、90.80%±0.10% (木薯淀粉) 和 91.25%±0.08% (糯玉米淀粉), 收率均可达到 90% 以上, 这显著高于其他制备方法所得淀粉基微球的收率数据^[3,23]。

2.2 淀粉基微球的结构表征

2.2.1 SEM 分析

图 5 为在较优条件 (淀粉质量分数 10.0%、针头 27 G、温度 80 °C) 下通过滴入法制备的 3 种淀粉基微球的 SEM 图。

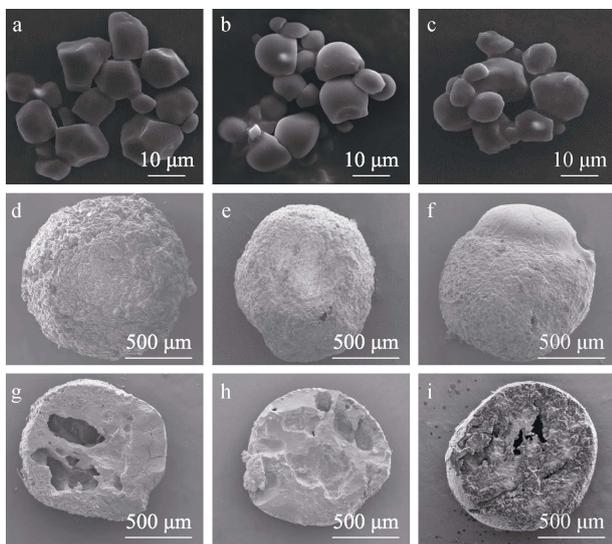


图 5 玉米淀粉 (a)、木薯淀粉 (b)、糯玉米淀粉 (c) 的 SEM 图; 玉米淀粉基微球 (d)、木薯淀粉基微球 (e)、糯玉米淀粉基微球 (f) 及其对应剖面 (g~i) SEM 图

Fig. 5 SEM images of corn starch (a), cassava starch (b), waxy corn starch (c); SEM images of corn starch-based microspheres (d), cassava starch-based microspheres (e), waxy corn starch-based microspheres (f) and their corresponding section SEM images (g~i)

从图 5 可以看出, 玉米淀粉是多边形的颗粒 (图 5a), 木薯淀粉是椭圆形、球形和截短的颗粒 (图 5b), 而糯玉米淀粉是含有多边形、球形以及椭圆形的颗粒 (图 5c), 3 种淀粉的平均粒径介于 5~20 μm 之间。

3 种淀粉经过滴入法均可制备具有相似形貌和表面结构的微球, 3 种微球的形状接近球形, 表面较为粗糙且偶有小孔, 平均粒径介于 1.0~1.5 mm 之间 (图 5d~f); 此外, 从切面图 (图 5g~i) 可以看出, 淀粉基微球内部均存在不同程度的中空结构,

这可能是因为淀粉液滴在冷冻干燥过程中全部固化, 当固态冰晶升华去除后, 会形成形状不一的微孔。

2.2.2 DSC 分析

图 6 为在较优条件 (淀粉质量分数 10%、针头 27 G、温度 80 °C) 下通过滴入法制备的 3 种淀粉基微球的 DSC 曲线。

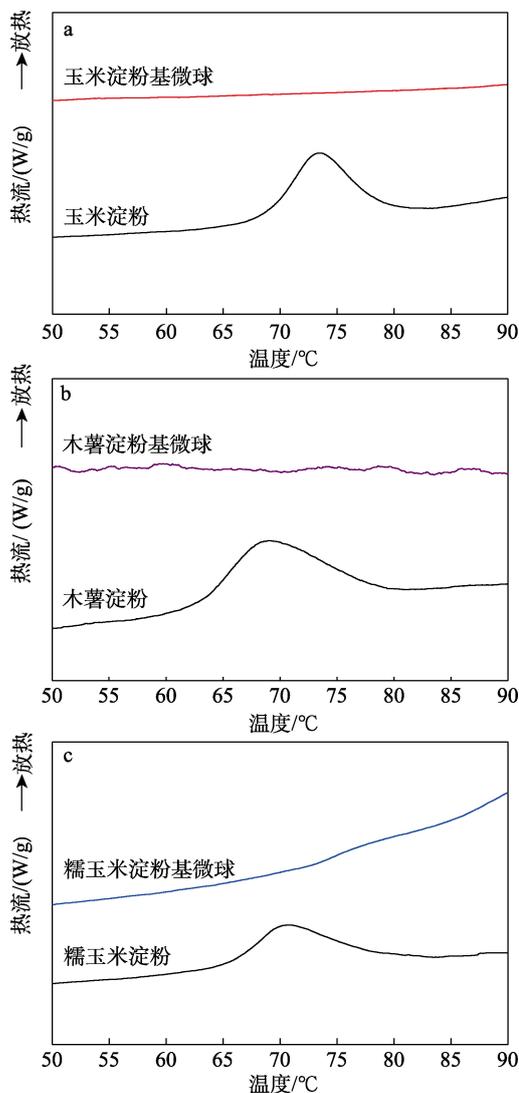


图 6 玉米淀粉 (a)、木薯淀粉 (b)、糯玉米淀粉 (c) 及其制备的淀粉基微球的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of corn starch (a), cassava starch (b), waxy corn starch (c) and their corresponding starch-based microspheres

由图 6 可以看出, 相对于玉米淀粉, 玉米淀粉基微球 DSC 曲线上的放热峰不明显 (图 6a), 同时也没有伴随着能量的变化, 说明淀粉基微球的结构处于非晶态。这种结构形成的原因在于, 制备微球时糊化作用破坏了淀粉分子之间的氢键和分子结构。此外, 木薯淀粉基微球 (图 6b)、糯玉米淀粉基微球 (图 6c) 与玉米淀粉基微球结果类似, 说明

各类淀粉基微球相较其原淀粉，糊化放热峰均基本消失，晶型可能已发生较大改变。

2.2.3 XRD 分析

图 7 为在较优条件（淀粉质量分数 10.0%、针头 27 G、温度 80 °C）下通过滴入法制备的 3 种淀粉基微球的 XRD 谱图。

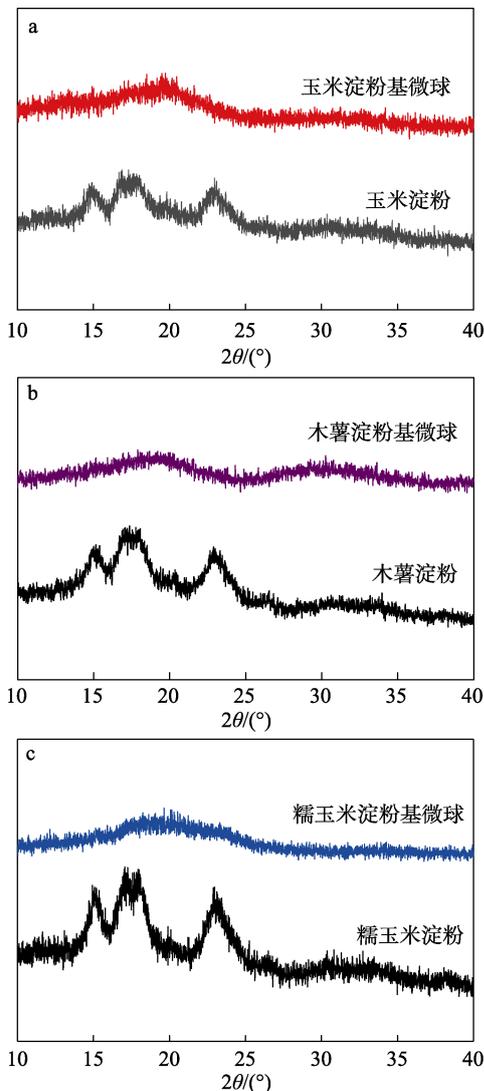


图 7 玉米淀粉 (a)、木薯淀粉 (b)、糯玉米淀粉 (c) 及其制备的淀粉基微球的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of corn starch (a), cassava starch (b), waxy corn starch (c) and their corresponding starch-based microspheres

从图 7 可以看出，玉米淀粉表现为典型的 A 型晶体结构，在 $2\theta=15^\circ\sim 25^\circ$ 之间形成尖锐的峰，结晶度为 26.34%。而玉米淀粉基微球则表现为较弱的 V 型结晶结构，基本呈无定形结构（图 7a）。这些变化出现的主要原因是，糊化过程破坏了分子间的排列规律，从而减弱了分子链之间、分子之间作用力以及氢键的作用，导致玉米淀粉基微球的结晶度降低^[24]。与玉米淀粉类似，木薯淀粉（图 7b）与糯玉

米淀粉（图 7c）在 $2\theta=15^\circ\sim 25^\circ$ 上也有 3 个尖锐的峰，也表现为典型的 A 型晶体结构，结晶度分别为 21.88%和 0.92%；而与玉米淀粉基微球类似，木薯淀粉基微球与糯玉米淀粉基微球，也都表现出被高温破坏后的 V 型结晶结构，高温糊化仍是其变成基本无定形结构的主要原因。这些结果与 DSC 数据结果相符。

2.3 玉米淀粉基微球的 α -淀粉酶酶解分析

图 8 为玉米淀粉与玉米淀粉基微球的酶解时间-酶解率的变化曲线。

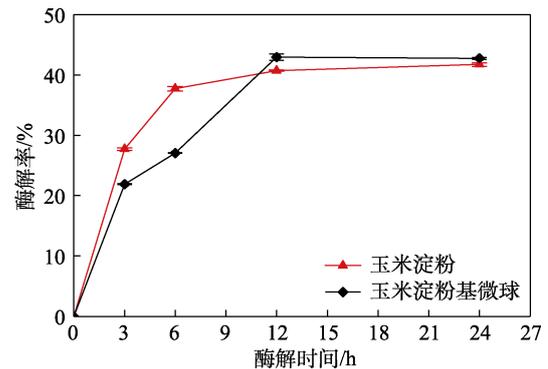


图 8 酶解时间对玉米淀粉和玉米淀粉基微球酶解率的影响

Fig. 8 Effect of enzymatic time on enzymatic hydrolysis rate of corn starch and corn starch-based microspheres

从图 8 可以看出，随着时间的增加，玉米淀粉和玉米淀粉基微球的酶解率均随之增加，当酶解时间 < 6 h 时，相同时间玉米淀粉的酶解率略高于玉米淀粉基微球；而酶解时间 > 6 h 后，玉米淀粉的酶解率增加变缓，而玉米淀粉基微球的酶解率逐渐超过玉米淀粉。这可能是因为酶解的初始阶段，小颗粒淀粉比表面积更大，更容易水解^[25]，由于玉米淀粉的平均粒径远小于玉米淀粉基微球（图 5），导致酶解初期玉米淀粉的酶解率比玉米淀粉基微球大；随着酶解时间的延长，玉米淀粉内的结晶区很难被酶解，而玉米淀粉基微球因结晶度降低（图 7）而比玉米淀粉更容易被酶解，于是玉米淀粉基微球的 24 h 酶解率（42.78%）要高于玉米淀粉（41.91%）。 α -淀粉酶是内作用酶，通过随机水解淀粉的 α -1,4-糖苷键，从表面上的选定点向颗粒中心水解，导致颗粒破碎^[25]。

图 9 为玉米淀粉酶解产物、玉米淀粉基微球酶解产物的 SEM 图。

由图 9 可见，玉米淀粉的 24 h 酶解产物还保留了一些颗粒结构（图 9a），而玉米淀粉基微球的 24 h 酶解产物已基本转变为水溶物（图 9b），从而印证了玉米淀粉基微球 24 h 酶解率较玉米淀粉更高的结论。

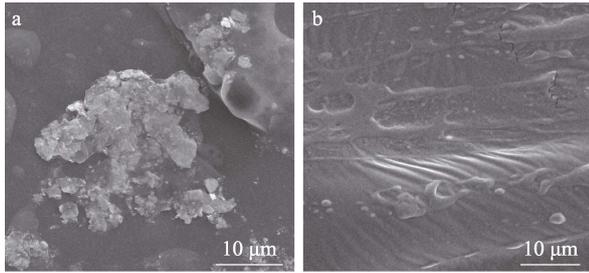


图 9 玉米淀粉 (a) 及玉米淀粉基微球 (b) 酶解产物的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of enzymolysis products from corn starch (a) and corn starch-based microspheres (b)

2.4 玉米淀粉基微球在水溶液中的释放性能

2.4.1 水溶液温度对 MB 释放率的影响

表 2 为 3 种玉米淀粉基载体对 MB 的载药量和包封率。

表 2 玉米淀粉、玉米多孔淀粉和玉米淀粉基微球负载 MB 的能力

Table 2 Loading of MB by corn starch, corn porous starch and corn starch-based microspheres

样品	理论载药量/%	实际载药量/%	包封率/%
玉米淀粉	3.23	1.59±0.02	47.98±0.60
玉米多孔淀粉	3.23	1.86±0.02	55.66±0.62
玉米淀粉基微球	3.23	2.01±0.03	60.33±0.90

从表 2 可以看出, 玉米淀粉基微球具有更大的载药量 (2.01%±0.03%) 和包封率 (60.33%±0.90%), 较玉米淀粉的载药量 (1.59%±0.02%) 和包封率 (47.98%±0.60%) 提升 0.42% 和 12.35%; 较玉米多孔淀粉的载药量 (1.86%±0.02%) 和包封率 (55.66%±0.62%) 提升 0.15% 和 4.67%, 表明玉米淀粉基微球对 MB 的负载能力更强。这是因为, 玉米淀粉 (图 5a) 和 多孔玉米淀粉 (图 10) 平均粒径不均一, 介于 5~20 μm 之间 (图 5), 而玉米淀粉基微球平均粒径较大但明显更均一 (图 5d)。

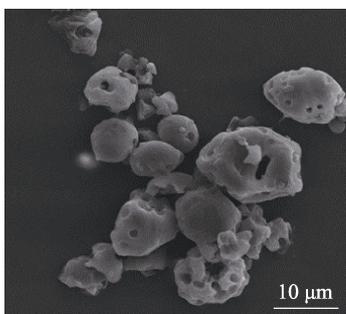


图 10 玉米多孔淀粉 SEM 图

Fig. 10 SEM image of porous corn starch

此外, 玉米淀粉以表面吸附为主进行负载, 多孔玉米淀粉通过表面吸附和孔道吸附进行负载, 而

玉米淀粉基微球是在 MB 的均相溶液中形成的, 负载作用较吸附方式可能更为有利。

图 11 为不同玉米淀粉基载体在不同温度水溶液中的释放率。

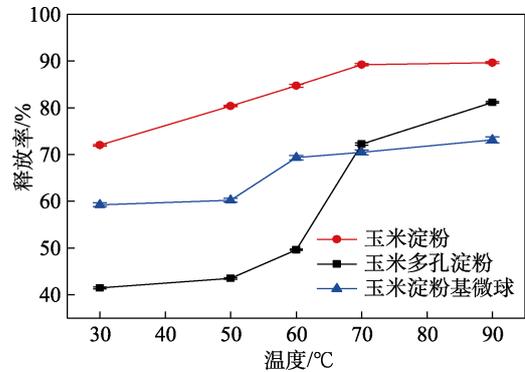


图 11 水溶液温度对玉米淀粉、玉米多孔淀粉和玉米淀粉基微球 MB 释放率的影响

Fig. 11 Effect of solution temperature on release rates of MB by corn starch, corn porous starch microspheres and corn starch-based microspheres

从图 11 可以看出, 随着温度的升高, 玉米淀粉基微球的释放率从 59.28%±0.40% (30 °C) 增加到 73.17%±0.61% (90 °C), 这高于文献报道的交联淀粉微球在 25 °C 时的释放率^[6], 其原因可能是, 本文制备的淀粉基微球未改变淀粉天然结构, 糊化后分子间氢键减弱, 导致其在水溶液中的稳定性不如保留淀粉晶体结构和交联强化的交联淀粉微球; 另外, 在 30~60 °C 水溶液中, 玉米淀粉基微球的释放率低于玉米淀粉但高于玉米多孔淀粉, 说明在低于淀粉糊化温度时, 多孔淀粉以孔道方式吸附负载的 MB 不易被释放, 而淀粉表面吸附负载的 MB 均较淀粉基微球释放更快; 当温度>70 °C 后, 玉米淀粉基微球的释放率基本不变, 是三者中最低的, 多孔淀粉的释放率快速增大, 超过了玉米淀粉基微球并接近玉米淀粉的释放率, 这可能是由于达到糊化温度后, 多孔淀粉的孔道结构被显著破坏而趋向于常规淀粉的表面吸附作用。

由于本文的淀粉基微球是淀粉与 MB 等亲水性物质先形成溶液均相, 再通过液滴固化成球, 在此过程中, 淀粉分子链与亲水性物质充分缠绕、包覆, 即使在高温水溶液等恶劣加工环境下, 淀粉基微球仍显示了对亲水性物质较好的负载效果。表 2 和图 11 的结果充分说明, 具有更高载药量的淀粉基微球在高温水环境下较其他淀粉基载体仍然具有显著优势。

2.4.2 释放时间和 MB 添加量对玉米淀粉基微球 MB 释放率的影响

图 12 为释放时间和 MB 添加量对玉米淀粉基微球 MB 释放率的影响。

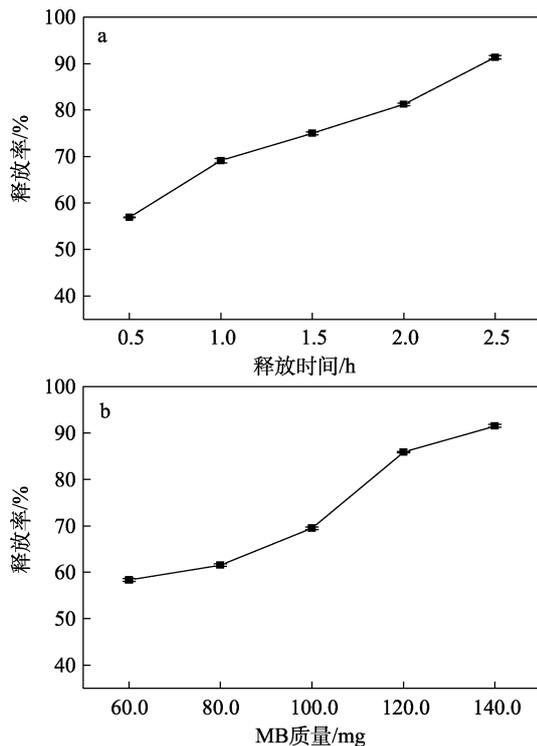


图 12 释放时间 (a) 和 MB 添加量 (b) 对玉米淀粉基微球 MB 释放率的影响

Fig. 12 Effects of release time (a) and additive amount of MB (b) on release rate of MB by corn starch-based microspheres

从图 12a 可以看出, 在 2.5 h 内, 玉米淀粉基微球 MB 释放率随时间呈线性增长趋势, 在 2.5 h 时, MB 释放率 >90%。从图 12b 可以看出, 随着 MB 添加量的增大, 玉米淀粉基微球 MB 释放率呈线性增长趋势, 从 MB 添加量 60.0 mg 时的 $58.34\% \pm 0.30\%$ 释放率增大到 140.0 mg 时的 $91.52\% \pm 0.33\%$ 。从 MB 添加量为 60.0~140.0 mg 时的载药量和包封率数据来看 (MB 添加量为 60.0 mg 时, 载药量为 $1.46\% \pm 0.30\%$, 包封率为 $73.12\% \pm 0.15\%$; MB 添加量为 140.0 mg 时, 载药量为 $2.94\% \pm 0.32\%$, 包封率为 $62.60\% \pm 0.55\%$), MB 添加量的增加导致载药量增加, 但包封率却降低, 从而导致释放率相应地增加。结果表明, MB 添加量过大会导致包封率下降, 释放率增大, 不利于负载。

3 结论

本文将 3 种天然淀粉高温糊化后以滴入法制备得到了 3 种淀粉基微球, 此微球既保留了淀粉的完整分子结构, 又实现了淀粉基微球形貌均一、高收率等调控目标。

(1) 淀粉基微球的平均粒径随着淀粉质量分数和针头孔径的增大而增大; 较优制备条件为: 淀粉质量分数 10.0%、针头 27 G (内径 0.21 mm)、温度

80 °C。此时 3 种淀粉基微球形貌均一, 平均粒径最大 (1.0~1.5 mm), 收率均可达到 90% 以上, 内部均存在不同程度的中空结构。

(2) 与天然淀粉相比, 淀粉基微球放热峰基本消失, 晶型由典型的 A 型晶体结构转变为较弱的 V 型结晶结构, 且结晶度显著降低; 玉米淀粉基微球 α -淀粉酶 24 h 酶解率 (42.78%) 比玉米淀粉 (41.91%) 更高。

(3) 3 种玉米淀粉基载体中, 玉米淀粉基微球对 MB 的载药量 ($2.01\% \pm 0.03\%$) 和包封率 ($60.33\% \pm 0.90\%$) 最大, 在 30~60 °C 水溶液中 1 h 的 MB 释放率低于玉米淀粉但高于玉米多孔淀粉, 当温度 >70 °C 后释放率最低, 表明, 在高温水环境下淀粉基微球负载亲水性物质较其他淀粉基载体具有显著优势。

本文以简单的滴入法成功制备了形貌均一且具有特定应用性能的淀粉基微球, 可为淀粉及其他天然高分子材料的微球化提供参考, 并将促进淀粉和淀粉基微球在相关领域的更广泛应用。

参考文献:

- [1] GLENN G M, KLAMCZYNSKI A P, WOODS D F, *et al.* Encapsulation of plant oils in porous starch microspheres[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(7): 4180-4184.
- [2] WANG L (王磊), LI Z J (李仲谨), ZHAO X F (赵新法), *et al.* Preparation and characterization of starch microspheres as drug-carrier[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2007, 24(1): 86-90.
- [3] TESHAY D, ABRHS S, YILMA Z, *et al.* Preparation, optimization, and evaluation of epichlorohydrin cross-linked enset [*Ensete ventricosum (Welw.) Cheeseman*] starch as drug release sustaining excipient in microsphere formulation[J]. *Biomed Research International*, 2020, 2020: 2147971.
- [4] MIAO Z C, WANG L, MA S D, *et al.* Novel functional material of starch microsphere and the adsorption properties for divalent nickel[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011, 21(4): 832-835.
- [5] BAI X, DONG Z, WU X L, *et al.* Changes in crystalline structure of microspheres of corn starch and amylose under isothermal and temperature cycling treatments[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 51: 220-223.
- [6] PUNCHA-ARNON S, JIRANANTHAKUL W, UTTAPAP D. Effects of crosslinking temperature and time on microstructure and stability of cassava starch microspheres[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 344-352.
- [7] MISKEEN S, PARK E Y, KIM J Y. Controlled fragmentation of starch into nanoparticles using a dry heating treatment under mildly acidic conditions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 123: 810-816.
- [8] CHANG Y J, YANG J D, JIANG L W, *et al.* Chain length distribution of β -amylase treated potato starch and its effect on properties of starch nanoparticles obtained by nanoprecipitation[J]. *Starch*, 2019, 71(9/10): 1800321.
- [9] KIM H Y, PARK S S, LIM S T. Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 126: 607-620.
- [10] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, UY J J, ALNAIEF M, *et al.* Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1378-1386.
- [11] XIA H P, LI B Z, GAO Q Y. Effect of molecular weight of starch on

- the properties of cassava starch microspheres prepared in aqueous two-phase system[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 177: 334-340.
- [12] MA G H, YUE H. Advances in uniform polymer microspheres and microcapsules: Preparation and biomedical applications[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, 38(9): 911-923.
- [13] GERICKE M, TRYGG J, FARDIM P. Functional cellulose beads: Preparation, characterization, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113: 4812-4836.
- [14] WANG P P, QIN X S, YANG Q Y, *et al.* Comparative structural characterization of spiral dextrin inclusion complexes with vitamin E or soy isoflavone[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(39): 8744-8753.
- [15] ALMEIDA R L J, NATHÁLIA S R, SANTOS E S D. Modification of red rice starch by a combination of hydrothermal pretreatments and α -amylase hydrolysis[J]. *Carbohydrate polymers*, 2022, 296: 119963.
- [16] FANG Y Y, WANG L J, LI D, *et al.* Preparation of crosslinked starch microspheres and their drug loading and releasing properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(3): 379-384.
- [17] WANG L L (王玲玲). Study on the extraction of paclitaxel from *Taxus cuspidate* and its oral delivery system of porous[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2020.
- [18] GUO L, FANG F, ZHANG Y, *et al.* Effect of glutathione on gelatinization and retrogradation of wheat flour and starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 95: 103061.
- [19] ZHANG K (张凯), LI X H (李新华), ZHAO Q C (赵前程), *et al.* Study and comparison on gelatinization characteristics of starches from different maize varieties[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University (沈阳农业大学学报)*, 2005, 36(1): 107-109.
- [20] GU B (古碧), LIN Y (林莹), LI K (李凯), *et al.* Gelatinization characteristics variation of starch during the growth and development of cassava[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops (热带作物学报)*, 2011, 32(2): 334-338.
- [21] DING W Y (丁卫英), ZHANG L (张玲), HAN J M (韩基明), *et al.* Research progress of waxy-corn starch[J]. *Farm Products Processing (农产品加工)*, 2019, 8: 63-64, 70.
- [22] CHENG L, HU Y M, HUANG T, *et al.* A combined action of amylose and amylopectin fine molecular structures in determining the starch pasting and retrogradation property[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 2717-2725.
- [23] MARYAM M, KASIM A, EMRIADI E, *et al.* Preparation and characterization of sago (*Metroxylon* sp.) starch nanoparticles using hydrolysis-precipitation method[C]//The 2nd International Conference on Research and Learning of Physics, 2020: 012021.
- [24] GODERIS B, DRIES D M, NIVELLE M A, *et al.* Reassessment of the generic features of starch gelatinization: An advanced SAXS study on maize and potato starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133: 107941.
- [25] SUJKA M, JAMROZ J. Starch granule porosity and its changes by means of amylolysis[J]. *International Agrophysics*, 2007, 21(1): 107-113.

(上接第 2257 页)

- [9] MAGYAR S, HANCSÓK J, KALLÓ D. Reactivity of several olefins in the HDS of full boiling range FCC gasoline over PtPd/USY[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(8): 736-739.
- [10] GHOSH P, ANDREWS A T, QUANN R J, *et al.* Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of FCC naphtha[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(12): 5743-5759.
- [11] OHNO S, WILDE M, MUKAI K, *et al.* Mechanism of olefin hydrogenation catalysis driven by palladium-dissolved hydrogen[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(21): 11481-11489.
- [12] REN Z S (任泽胜), WANG Y R (王元瑞), XIAO P (肖鹏), *et al.* Researches in hydrogenation of C_{20}^+ mixed α -olefin to wax[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2007, 15(6): 35-37.
- [13] DING S J, JIANG S J, WANG J F, *et al.* Effects of the Ni-Mo ratio on olefin selective hydrogenation catalyzed on Ni-Mo-S active sites: A theoretical study by DFT calculation[J]. *Fuel*, 2020, 277: 118136.
- [14] CAMMAROTA R C, LU C C. Tuning nickel with Lewis acidic group 13 metaloligands for catalytic olefin hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12486-12489.
- [15] ZHANG J X, WANG T Z, SHI C X, *et al.* Achieving super dispersed metallic nickel nanoparticles over MCM-41 for highly active and stable hydrogenation of olefins and aromatics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144197.
- [16] HUO L F (霍立芳), WANG X F (王雪峰), HOU X Y (侯潇云), *et al.* Effect of Mo and W additions performance of Ni/ γ - Al_2O_3 catalyst for olefins hydrogenation[J]. *Journal of Fuel Chemistry (燃料化学学报)*, 2007, 35(5): 595-598.
- [17] SUN J D (孙晋冬). Application of process simulation in capacity expansion revamping of Chinacoal Yulin methanol synthesis unit[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [18] RUAN X Q (阮细强), TIAN B L (田保亮), FENG H Q (冯海强), *et al.* Catalyst for selective hydrogenation of C_5 fraction to remove alkynes[J]. *Petrochemical Industry (石油化工)*, 2005, 34(5): 412-415.
- [19] ZHANG K Y (张孔远), GUO Y D (郭宇栋), ZHENG Y (郑运), *et al.* Study on NiO/ Al_2O_3 catalyst for selective hydrogenation of olefins in reformate[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2022, 53(5): 14-20.
- [20] ZHU X R, CHO H R, PASUPONG M, *et al.* Charge-enhanced dry impregnation: A simple way to improve the preparation of supported metal catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(4): 625-630.
- [21] LYU J K (吕金昆). Preparation of supported nickel and skeletal ruthenium catalysts and their catalytic activity for the transformation of biomass derived levulinic acid[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2018.
- [22] YAZAWA Y, TAKAGI N, YOSHIDA H, *et al.* The support effect on propane combustion over platinum catalyst: Control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233(1): 103-112.
- [23] ZHOU H H (周浩浩), GUO F (郭方), RONG Z M (荣泽明), *et al.* Hydrogenation of styrene-isoprene-styrene block copolymer catalyzed by Ni/ γ - Al_2O_3 [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(4): 872-880.
- [24] TANIKE T, CHAMMINGKWAN P, THANG V Q, *et al.* Validation of BET specific surface area for heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on α_5 -plot[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 437/438: 24-27.
- [25] WANG S D, WANG Y X, WU X R, *et al.* Pore-size dependent catalytic activity of supported Pd catalysts for selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 273: 118629.
- [26] ESKANDARI S, TATE G, LEAPHART N R, *et al.* Nanoparticle synthesis via electrostatic adsorption using incipient wetness impregnation[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10383-10391.
- [27] REN J, LIU Y L. Promoting syngas production from steam reforming of toluene using a highly stable Ni/(Mg, Al) O_x catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300: 120743.
- [28] ESTRADA-SZWARCKOPF H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak[J]. *Carbon*, 2004, 42(8/9): 1713-1721.
- [29] DU J P, GAO J J, GU F N, *et al.* A strategy to regenerate coked and sintered Ni/ Al_2O_3 catalyst for methanation reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20661-20670.
- [30] ZHOU L, LI L D, WEI N N, *et al.* Effect of Ni/ Al_2O_4 formation on Ni/ Al_2O_3 stability during dry reforming of methane[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(16): 2508-2516.