

β -环糊精改性硅藻土载体的制备、表征及其对肉桂精油的负载与缓释性能研究

张舒婷¹, 滕桂香^{1*}, 王洪雨¹, 俞梦圆¹, 蒙延赞¹, 赵萌¹, 杨燕¹, 张春²

¹兰州交通大学生物与制药工程学院, 甘肃 兰州

²兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年3月10日; 录用日期: 2026年4月3日; 发布日期: 2026年4月13日

摘要

本研究以天然硅藻土(D)为基材, 通过碱处理与 β -环糊精(β -CD)功能化修饰, 成功制备了一种新型多孔载体材料(β -CD-AMD)。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)及氮气吸附-脱附(BET)等手段对载体结构进行表征。系统考察了 β -CD-AMD对肉桂精油(CEO)的负载行为, 通过响应面法优化了负载条件, 并利用动力学模型、等温吸附模型及热力学参数探究其负载机理。进一步研究了不同温度下CEO从载体中的释放特性, 并结合释放动力学模型分析其缓释行为。结果表明, β -CD-AMD具有规整的多级孔结构, 活性位点增多; 在最优条件(时间120 min、温度25°C、精油与载体比1.5 mL/g)下, CEO包封率可达85.3%, 最大理论负载容量为1462 mg/g。负载过程符合准二级动力学和Langmuir等温模型, 为自发、放热的物理化学协同作用。体外释放实验显示, β -CD-AMD能显著延缓CEO释放, 在20°C和30°C下分别于21天和17天内实现97%以上的累积释放, 释放行为遵循Korsmeyer-Peppas模型。该载体展现出优异的缓释性能和热稳定性, 为疏水性活性物质的包载与控释提供了新策略。

关键词

硅藻土, β -环糊精, 肉桂精油, 负载, 缓释, 动力学

Preparation and Characterisation of β -Cyclodextrin-Modified Diatomaceous Earth Carriers and Investigation of Their Loading and Controlled-Release Properties for Cinnamon Essential Oil

*通讯作者。

文章引用: 张舒婷, 滕桂香, 王洪雨, 俞梦圆, 蒙延赞, 赵萌, 杨燕, 张春. β -环糊精改性硅藻土载体的制备、表征及其对肉桂精油的负载与缓释性能研究[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(2): 140-152. DOI: 10.12677/amc.2026.142016

Shuting Zhang¹, Guixiang Teng^{1*}, Hongyu Wang¹, Mengyuan Yu¹, Yanzan Meng¹, Meng Zhao¹, Yan Yang¹, Chun Zhang²

¹School of Biological and Pharmaceutical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: March 10, 2026; accepted: April 3, 2026; published: April 13, 2026

Abstract

This study successfully prepared a novel porous carrier material (β -CD-AMD) using natural diatomaceous earth (D) as the substrate, through alkaline treatment and functionalisation with β -cyclodextrin (β -CD). The structure of the carrier was characterised using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and nitrogen adsorption-desorption (BET) techniques. The loading behaviour of cinnamon essential oil (CEO) onto β -CD-AMD was systematically investigated. Loading conditions were optimised using response surface methodology, and the loading mechanism was explored through kinetic models, isothermal adsorption models, and thermodynamic parameters. The release characteristics of CEO from the carrier at different temperatures were further studied, with sustained-release behaviour analysed using release kinetic models. The results indicate that β -CD-AMD exhibits a regular multi-level pore structure with an increased number of active sites. Under optimal conditions (120 min loading time, 25°C temperature, 1.5 mL/g oil-to-carrier ratio), the CEO encapsulation rate reached 85.3%, with a maximum theoretical loading capacity of 1462 mg/g. The loading process conformed to pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model, representing a spontaneous, exothermic physicochemical synergistic interaction. In vitro release studies demonstrated that β -CD-AMD significantly retards CEO release, achieving over 97% cumulative release within 21 days at 20°C and 17 days at 30°C. The release behaviour conformed to the Korsmeyer-Peppas model. This carrier exhibits excellent sustained-release properties and thermal stability, offering a novel strategy for the encapsulation and controlled release of hydrophobic active substances.

Keywords

Diatomaceous Earth, β -Cyclodextrin, Cinnamon Essential Oil, Loading, Sustained Release, Kinetics

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

植物精油因其广谱抗菌活性和环境友好性，在食品保鲜和农业病害防治领域备受关注[1]。肉桂精油(CEO)的主要成分肉桂醛对多种植物病原菌具有显著抑制作用，但其高挥发性、光热敏感性及易氧化性严重限制了实际应用[2] [3]。因此，开发能够保护精油活性并实现可控释放的载体材料成为研究热点。

硅藻土(D)是一种天然生物硅材料，具有独特的多孔结构、高比表面积、良好热稳定性和生物相容性，已被用作药物缓释载体[4]。然而，天然硅藻土表面亲脂性低、活性位点有限，直接负载精油时存在突释现象。通过碱处理可去除表面杂质、暴露更多硅羟基，有利于疏水性物质的吸附[5]；进一步用 β -环糊精

(β -CD)修饰, 可利用其疏水空腔与聚合物链的氢键作用, 增强对精油的包合能力[6]。 β -CD 具有无毒、可生物降解等特点, 已广泛用于药物递送系统[7]。

本研究旨在制备 β -CD 改性碱处理硅藻土载体(β -CD-AMD), 系统评价其对肉桂精油的负载性能和缓释行为, 通过多种模型阐明负载机理, 为开发高效稳定的植物精油控释体系提供理论依据。

2. 材料和方法

2.1. 材料

实验所用主要试剂和仪器见表 1 和表 2。

Table 1. Main reagents

表 1. 主要试剂

试剂	规格/型号	厂家
硅藻土($\text{SiO}_2 > 80\%$)	/	上海麦克林生化科技有限公司
β -环糊精	分析纯(AR)	上海麦克林生化科技有限公司
氢氧化钠	分析纯(AR)	天津市汇杭化工科技有限公司
无水乙醇	分析纯(AR)	上海麦克林生化科技有限公司
肉桂精油	分析纯(AR)	上海麦克林生化科技有限公司

Table 2. Main instrument

表 2. 主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6030A	上海一恒科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	Gemini SEM 500	ZEISS (德国)
全自动比表面积及孔隙度分析仪	ASAP 2460	Micromeritics (美国)
X 射线衍射仪器	D8Advance	BRUKER (德国)
傅里叶红外光谱仪	VERTEX 70	BRUKER (德国)
同步热分析仪	STA 449 F5 Jupiter	NETZSCH (德国)

2.2. β -CD-AMD 载体制备

将 5 g 硅藻土加入 10% NaOH 溶液中, 100℃ 搅拌 2 h 进行碱处理, 过滤、水洗至中性, 再用 H_2O_2 去除残留杂质, 80℃ 干燥过夜, 得碱改性硅藻土(AMD)。取 3 g AMD 分散于 50 mL 蒸馏水中, 超声(240 W, 120 min)形成均匀悬浮液。另取 3 g β -CD 溶于 50 mL 50%乙醇溶液, 超声 12 h 后, 将 β -CD 溶液加入 AMD 悬浮液中, 60℃ 下超声(240 rpm)反应 6 h。产物过滤、水洗, 60℃ 干燥, 得 β -CD-AMD 载体。

2.3. 载体表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss-Ultra 55)观察样品形貌; 傅里叶变换红外光谱(FTIR-8400S, 岛津)分析化学官能团($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$); X 射线衍射(XRD, PANalytical)测定晶体结构($0^\circ\sim 70^\circ$); 热重分析仪(TGA)评估热稳定性; 比表面积及孔隙分析仪(Beckman Coulter SA 3100)测定 N_2 吸附-脱附等温线, 计算 BET 比表面积和孔径分布。

2.4. CEO 负载实验

称取 25 mg β -CD-AMD 于 1 mL 无水乙醇中, 加入不同体积 CEO (0.5~10 μ L/mg), 超声(200 W, 30 min)后离心, 取上清液于 280 nm 测吸光度, 根据标准曲线计算 CEO 含量, 按公式(1)计算包封率(EE)。通过单因素实验确定最佳负载时间、温度及精油/载体比, 并采用 Box-Behnken 响应面法优化。

$$EE = \left(1 - \frac{\text{Amount of free active ingredient}}{\text{Total amount of active ingredient}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

2.5. 释放实验

分别取 CEO/ β -CD-AMD、CEO/AMD、CEO/ β -C 样品(含 100 μ L CEO), 分散于 20 mL 磷酸盐缓冲液 (pH 7.4) cc, 置于 20 $^{\circ}$ C 和 30 $^{\circ}$ C 恒温振荡器中。定时取样 1 mL, 同时补加等量新鲜介质。样品于 285 nm 测吸光度, 按公式(2)计算累积释放率。所有实验重复三次。

$$\text{CEO release} = \frac{\text{The amount of Release CEO}}{\text{Amount of loaded CEO}} \times 100\% \quad (1)$$

2.6. 数据分析

采用准一级、准二级动力学模型拟合负载过程; Langmuir、Freundlich、Dubinin-Radushkevich 等温模型分析平衡数据; 高级单层等温模型计算活性位点参数; 范特霍夫方程求取热力学参数(ΔG , ΔH , ΔS)。释放曲线用零级、一级、Higuchi 和 Korsmeyer-Peppas 模型拟合。

3. 结果与讨论

3.1. 载体形貌与结构

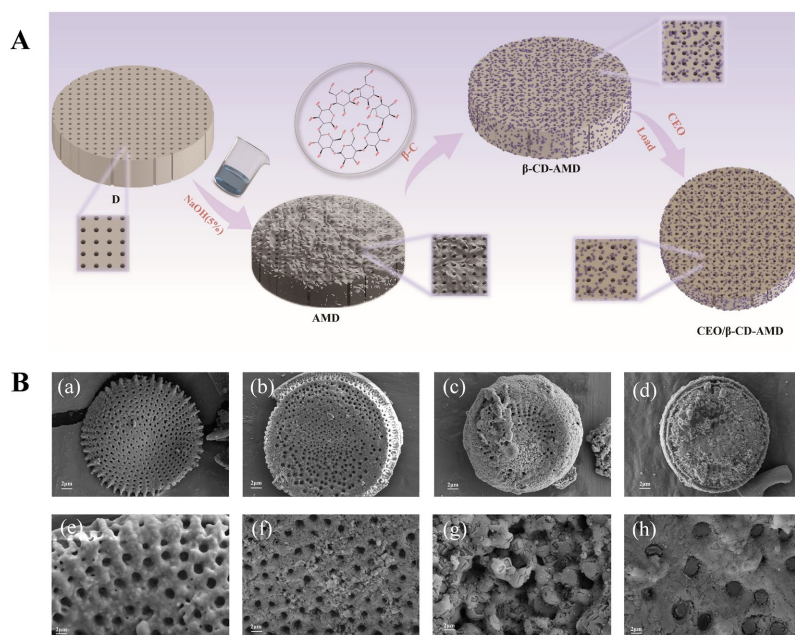


Figure 1. (A) is the preparation process of CEO/ β -CD-AMD; (B) SEM images of D (a, e); AMD (b, f), β -CD-AMD (c, g) and CEO/ β -CD-AMD (d, h)

图 1. (A) 为 CEO/ β -CD-AMD 的制备过程; (B) 扫描电子显微镜图像: D (a, e); AMD (b, f), β -CD-AMD (c, g) 及 CEO/ β -CD-AMD (d, h)

SEM 图像(图 1)显示,如图 1(a)、图 1(e)所示,天然硅藻土呈圆筒状或盘状,表面均匀分布大量直径约 300~400 nm 的气孔,孔道规整,符合典型的介孔材料特征[8]。经 NaOH 碱处理后(图 1(b)、图 1(f)),硅藻土表面明显粗糙化,孔径扩大,表明碱处理成功去除了表面杂质并活化了硅羟基,这有利于后续 β -CD 的接枝[9]。 β -CD 修饰后(图 1(c)、图 1(g)),硅藻土表面及孔道内壁覆盖了一层絮状或颗粒状物质,形成簇状突起,部分孔口因 β -CD 的嵌入而略微收缩,证明 β -CD 已成功接枝到硅藻土表面[10]。负载肉桂精油后(图 1(d)、图 1(h)),可观察到孔道内及表面附着油状薄膜,部分区域形成球状突起,表明精油被有效包埋于载体孔道及 β -CD 空腔内。

3.2. 化学组成与热稳定性

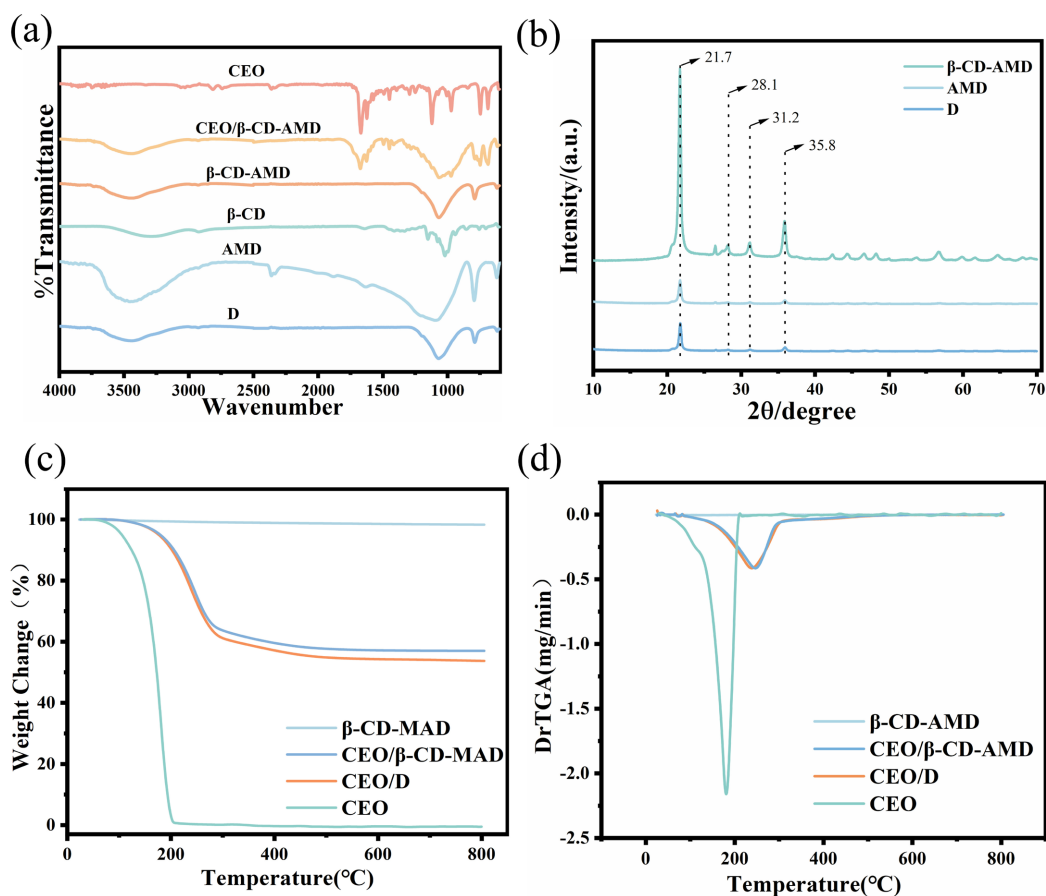


Figure 2. Infrared spectra (a); XRD patterns (b); and ATG (c) and DTG (d)

图 2. 红外光谱(a); X 射线衍射图谱(b); 热重分析曲线(c)与热重分析 - 差热分析曲线(d)

FTIR 光谱(图 2(a))显示,天然硅藻土(DE)在 3445 cm^{-1} (O-H 伸缩振动)、 1068 cm^{-1} (Si-O-Si 不对称伸缩)和 792 cm^{-1} (Si-O 对称伸缩)处出现特征吸收峰。碱改性后(AMD), O-H 峰红移至 3455 cm^{-1} 且强度增加,表明表面硅羟基数量增多[11]。 β -CD 在 2925 cm^{-1} (C-H)、 1150 cm^{-1} (C-O-C)和 1028 cm^{-1} (C-O)处有强吸收。 β -CD-AMD 不仅保留了 DE 和 β -CD 的特征峰,且 O-H 峰进一步红移至 3469 cm^{-1} , Si-O-Si 峰移至 1065 cm^{-1} ,说明 β -CD 与硅羟基之间形成了氢键[12]。负载 CEO 后,CEO 的醛基特征峰(1670 cm^{-1} , 1627 cm^{-1})在复合物中发生位移,分别移至 1678 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} ,证实 CEO 与载体存在氢键相互作用[13]。

XRD 图谱(图 2(b))表明, DE 在 21.7° 处有一个宽的弥散峰, 属于无定形 SiO_2 的特征衍射。碱处理和 β -CD 修饰后, 该宽峰依然存在, 但 β -CD-AMD 在 28.1° 、 31.2° 和 35.8° 等处出现新的尖锐衍射峰, 归属于 β -CD 晶体的特征峰, 证明 β -CD 以结晶态存在于载体表面[10]。

TGA/DTG 曲线(图 2(c)、图 2(d))显示, β -CD-AMD 在 $30^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内总失重率低于 5%, 表现出优异的热稳定性。纯 CEO 在 150°C 左右开始剧烈分解, 至 250°C 几乎完全挥发。CEO/ β -CD-AMD 和 CEO/DE 在 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 的失重速率明显降低, 400°C 时残留质量分别为 44% 和 41%, 而 CEO 此时已基本失重完全, 说明硅藻土载体能有效延缓 CEO 的热分解, 提升其热稳定性[14]。

3.3. 孔隙特性

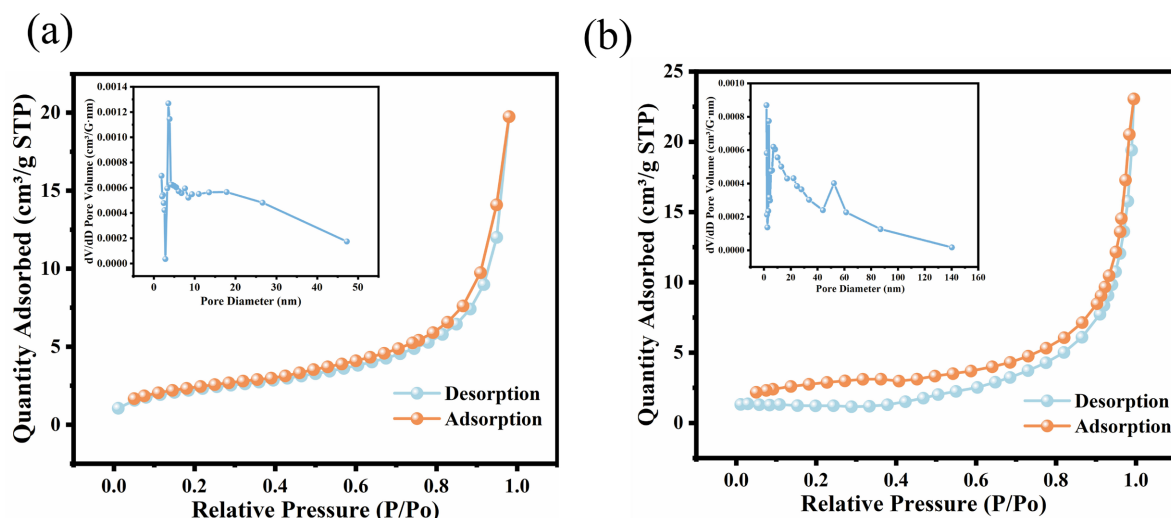


Figure 3. BET of β -CD-AMD (a) and raw diatomite (b)
图 3. β -CD-AMD (a) 和原始硅藻土(b) 的 BET 比表面积

N_2 吸附-脱附等温线(图 3(a)、图 3(b))显示, DE 和 β -CD-AMD 均呈现典型的 IV 型等温线及 H3 型滞后环, 表明材料具有介孔结构且孔形为狭缝状[15]。由 BET 法计算得 DE 的比表面积为 $7.92 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容 $0.0306 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 14.8 nm ; β -CD-AMD 的比表面积降至 $5.22 \text{ m}^2/\text{g}$, 但总孔容增至 $0.0357 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径扩大至 27.3 nm (表 1)。比表面积下降可归因于 β -CD 填充了部分微孔和小介孔, 而孔容和孔径的增加则是碱处理刻蚀孔壁以及 β -CD 形成新介孔结构的综合结果[14]。扩大的孔道有利于精油分子进入并存储于载体内部。

3.4. 负载条件优化

3.4.1. 单因素实验结果

通过单因素实验考察了负载时间、温度和 EO/D 对包封率的影响。结果表明, 包封率随负载时间延长而增加, 120 min 后趋于平衡; 随温度升高先增后减, 25°C 时达到最大; 随 EO/D 增加先升后降, $1.5 \mu\text{L}/\text{mg}$ 时包封率最高。因此, 选择时间 60~180 min、温度 $20\sim 35^\circ\text{C}$ 、EO/D $1.0\sim 2.0 \mu\text{L}/\text{mg}$ 进行响应面优化。

3.4.2. 响应面优化结果

采用 Box-Behnken 设计三因素三水平实验, 共 17 个试验点, 结果见表 S1。通过 Design-Expert 软件对数据进行二次多项式回归拟合, 得到包封率(Y)对时间(A)、温度(B)、EO/D(C)的回归方程:

$$Y = 84.92 + 2.38A + 1.95B + 3.12C - 0.45AB - 0.63AC - 1.08BC - 3.27A^2 - 4.01B^2 - 4.56C^2 \quad (R^2 = 0.991,$$

Adj $R^2 = 0.980$)。方差分析表明,模型极显著($p < 0.0001$),失拟项不显著($p = 0.126$),说明模型拟合良好,可用于分析和预测。各因素对包封率的影响大小为: C (EO/D) > A (时间) > B (温度)。交互项中 BC (温度与 EO/D)交互作用显著($p < 0.05$),其余交互项不显著。

响应面图(图 4)直观反映了各因素交互作用。在固定 EO/D 为 1.5 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 时(图 4(a)),包封率随时间和温度增加呈先升后降趋势,存在最佳区域。在固定温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时(图 4(b)),包封率随时间和 EO/D 增加先升后降,等高线呈椭圆形,表明交互作用较弱。在固定时间为 120 min 时(图 4(c)),包封率随温度和 EO/D 增加先升后降,响应曲面较陡,表明两者交互作用显著。

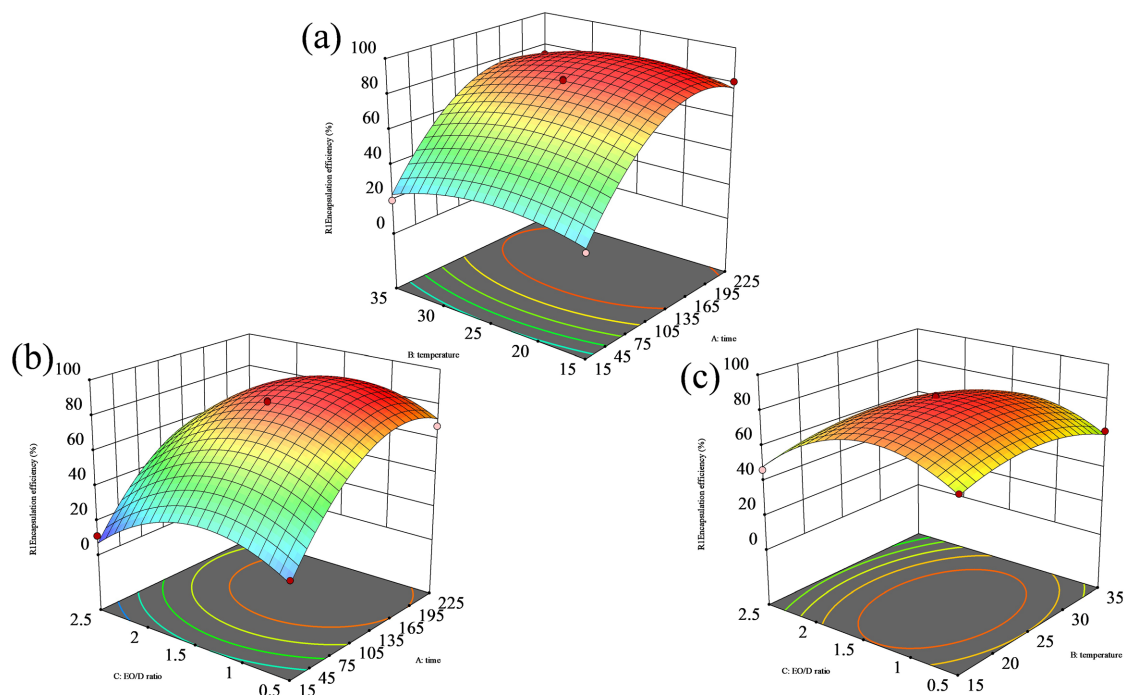


Figure 4. Response surface graphs of the effect of factor A & B on encapsulation efficiency (a), factor A & C on encapsulation efficiency (b) and factor B & C on encapsulation efficiency (c)

图 4. 因子 A 与 B 对包封率影响的响应面图(a)、因子 A 与 C 对包封率影响的响应面图(b)以及因子 B 与 C 对包封率影响的响应面图(c)

通过模型预测得到最优条件:时间 120 min,温度 25.2 $^{\circ}\text{C}$,EO/D 1.52 $\mu\text{L}/\text{mg}$,预测包封率 85.6%。考虑实际操作,调整为时间 120 min,温度 25 $^{\circ}\text{C}$,EO/D 1.5 $\mu\text{L}/\text{mg}$,在此条件下进行三次验证实验,平均包封率为 85.3% \pm 1.2%,与预测值接近,表明模型可靠。

温度对包封率的影响与 CEO 的热挥发性密切相关:适当升温可加速分子运动,提高扩散速率,但超过 25 $^{\circ}\text{C}$ 后肉桂醛挥发加剧,导致负载量下降[16]。EO/D 过低时传质推动力不足,精油分子难以进入孔道;过高时则可能堵塞孔道并形成非润湿性液膜,阻碍后续吸附,同时造成精油浪费[17]。

3.5. 负载动力学研究

采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行非线性拟合,结果见表 3。 β -CD-AMD 的准二级模型相关系数($R^2 = 0.996$)略高于准一级($R^2 = 0.989$),且理论平衡负载量($Q_{e,cal} = 1155.8 \text{ mg/g}$)与实验值($Q_{e,exp} = 1120 \text{ mg/g}$)更接近,表明准二级模型能更好地描述负载过程,负载过程涉及化学吸附或弱化学作用(氢键)。AMD 和 β -C 的拟合结果也显示准二级模型更优。

颗粒内扩散模型(图 5)显示 β -CD-AMD 负载 CEO 分为三个阶段: 第一阶段(0~20 min)为瞬时表面吸附或外膜扩散, 斜率较大; 第二阶段(20~90 min)为颗粒内扩散控制阶段, 斜率较小; 第三阶段(90 min 后)为平衡阶段, 曲线趋于平缓。拟合直线不过原点, 表明颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤, 负载过程受多步机制共同控制[18]。

Table 3. Kinetic model fitting parameters for CEO loaded on three carriers
表 3. 三种载体负载 CEO 的动力学模型拟合参数

模型	参数	β -C	AMD	β -C-AMD
准一级	Qe,cal (mg/g)	1122	1171	1156
	k ₁ (min ⁻¹)	0.53	0.86	1.55
	R ²	0.96	0.92	0.99
准二级	Qe,cal (mg/g)	1903	1841	1529
	k ₂ (g/mg·min) ×10 ³	1.65	3.07	9.23
	R ²	0.96	0.91	0.99

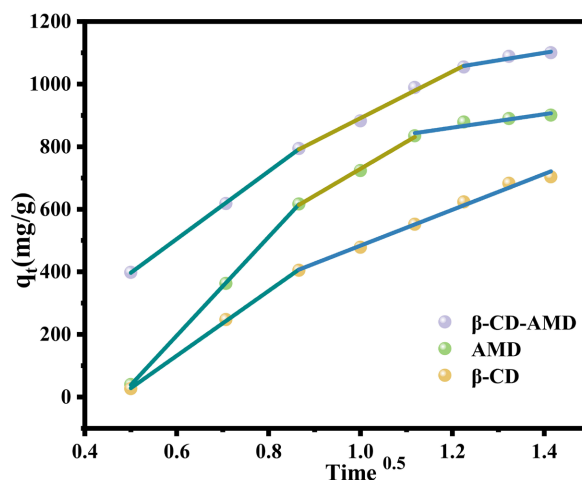


Figure 5. Fitting of CEO encapsulation results of β -C, AMD, and D-AMD with the Intraparticle diffusion diffusion model
图 5. β -C、AMD 及 β -CD-AMD 对 CEO 包封结果的颗粒内扩散模型的拟合情况

3.6. 负载等温线与热力学研究

表 4 是为 β -C、AMD 和 β -CD-AMD 在 25°C 下的平衡吸附等温线吸附模型拟合参数, 随着平衡浓度增加, 负载量逐渐增大并趋于饱和。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行非线性拟合, 参数列于表 3。 β -CD-AMD 的 Langmuir 模型拟合 $R^2 = 0.95$, 高于 Freundlich ($R^2 = 0.84$), 表明吸附为单层均匀吸附, 最大吸附容量 Q_{max} 达 1462 mg/g。AMD 和 β -C 也符合 Langmuir 模型, 但 Q_{max} 分别为 971 mg/g 和 780 mg/g, 显著低于 β -CD-AMD, 说明 β -CD 改性显著提高了载体的负载能力。分离因子 RL 在 0~1 之间, 表明吸附过程有利。

为深入探究吸附机制, 采用 Dubinin-Radushkevich (D-R)模型计算平均吸附能 E (kJ/mol)。 β -CD-AMD 的 E 值为 9.6 kJ/mol, 介于 8~16 kJ/mol 之间, 表明吸附过程涉及物理和弱化学作用(如氢键、范德华力)(Sayed 等, 2022)。热力学参数(表 5)显示, ΔG 均为负值且随温度升高绝对值增大, 表明负载过程自发进行且升温有利于自发; ΔH 为负值(-2.8 至 -2.0 kJ/mol), 表明放热过程; ΔS 为正值(57~66 J/mol·K), 表明

固液界面无序度增加[19]。这些结果进一步证实负载是自发、放热的物理化学协同过程。

Table 4. Fitting parameters of isothermal adsorption models

表 4. 等温吸附模型拟合参数

模型	参数	β -C	AMD	β -C-AMD
Langmuir	Qmax (mg/g)	780	971	1462
	KL (L/mg)	1.25×10^{-5}	5.19×10^{-6}	0.042
	R ²	0.99	0.99	0.95
Freundlich	KF (mg/g)	48.4	50.6	248.7
	1/n	0.53	0.52	1.28
	R ²	0.88	0.82	0.84

Table 5. Thermodynamic parameters of the loading process

表 5. 负载过程热力学参数

材料	ΔG (kJ/mol) at different T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
β -C	-18.8	-19.4	-20.0
AMD	-19.9	-20.5	-21.1
β -CD-AMD	-22.0	-22.7	-23.3

3.7. 体外释放行为

图 6 为 CEO 在 20°C 和 30°C 下从 β -CD-AMD、AMD 和 β -C 中的累积释放曲线。在 20°C 时(图 6(a)), β -CD-AMD 在 21 天内累积释放 97.3%, 而 AMD 和 β -C 在 7 天内分别释放 56.2%和 65.3%, 随后释放趋于平缓; 30°C 时(图 6(b))释放速率加快, β -CD-AMD 在 17 天内释放 99%, AMD 和 β -C 在 7 天内分别释放 67.4%和 95.9%。 β -CD-AMD 的缓释效果显著优于其他两组, 主要归因于: (1) 硅藻土的多孔结构延长了扩散路径; (2) β -CD 的空腔包合作用及与 CEO 形成的氢键网络增加了脱附能垒; (3) 碱处理暴露的硅羟基增强了载体与 CEO 的亲合力[10] [11] [20]。

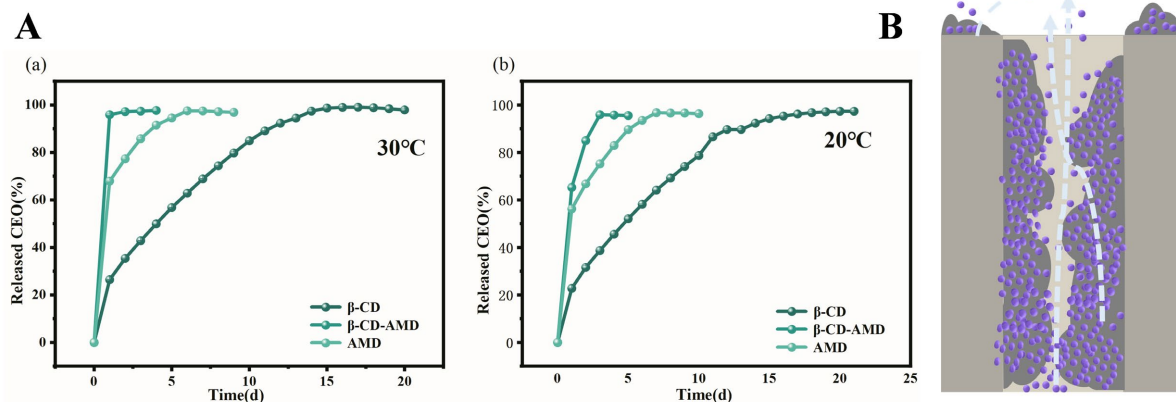


Figure 6. (A): the release profiles of the encapsulated CEO from β -CD-AMD, AMD, β -C within the 30°C (a) the release profiles of the encapsulated CEO from β -CD-AMD, AMD, β -C within the 20°C (b); (B): schematic illustration of the sustained release of CEO molecules

图 6. (A): CEO 在 β -CD-AMD、AMD、 β -C 中的释放曲线(30°C 下(a)和 20°C 下(b)); (B): CEO 分子缓释的示意图

释放初期(前 12 h), β -CD-AMD 在 20°C 和 30°C 的突释量分别为 21.2% 和 26.4%, 显著低于 AMD (56.2% 和 67.4%) 和 β -C (65.3% 和 95.9%), 表明 β -CD-AMD 能有效抑制突释现象。这得益于 CEO 被包埋于 β -CD 空腔及硅藻土孔道深处, 表面吸附的 CEO 较少。

采用四种动力学模型对释放曲线进行拟合, 相关系数列于表 6。 β -CD-AMD 在两种温度下均以 Korsmeyer-Peppas 模型拟合最佳($R^2 > 0.99$), 释放指数 n 分别为 0.62 (20°C) 和 0.58 (30°C), 介于 0.45~0.89 之间, 属于非 Fickian 扩散(即扩散与骨架溶蚀协同作用), 符合多孔介质中药物释放的特征[21]。一级模型拟合度也较高($R^2 > 0.98$), 表明释放速率与残留浓度相关。Higuchi 模型拟合度高提示扩散是主要释放机制之一。综合结果, β -CD-AMD 通过物理包埋和化学键合双重作用实现了对 CEO 的长期缓释。

Table 6. Parameters of release kinetics and model fitting

表 6. 释放动力学模型拟合参数

模型	温度	β -CD-AMD (R^2)	AMD (R^2)	β -C (R^2)
零级模型	20°C	0.873	0.506	0.781
	30°C	0.899	0.870	0.888
一级模型	20°C	0.989	0.565	0.998
	30°C	0.985	0.543	0.998
Higuchi	20°C	0.973	0.979	0.981
	30°C	0.999	0.967	0.999
Korsmeyer-Peppas	20°C	0.957	0.989	0.999
n 值(K-P)	20°C	0.62	0.45	0.48
	30°C	0.58	0.49	0.52

3.8. 性能比较

Table 7. Performance comparison of β -CD-AMD carrier with other typical essential oil carriers

表 7. β -CD-AMD 载体与其他典型精油载体的性能比较

载体类型	负载容量 (mg/g)	缓释周期	制备成本与简便性	主要优势	主要不足	参考文献
β -CD-AMD	1462 (最高)	20 天释放 97%	中等(原料廉价)	负载量高、缓释长、成本低、生物相容性好	批次均一性待提高、实际环境适用性需验证	本研究
介孔二氧化硅 (MCM-41)	200~400	25°C 7 天释放约 90%	中等(需模板剂、煅烧)	比表面积高、孔道可调	表面亲水、对疏水精油亲和力和力弱、负载量相对较低	Janatova 等, 2015 [22]
金属有机框架 (ZIF-8)	800~1000	48 h 完全释放	高(需有机配体、溶剂热)	超高比表面积、pH 响应释放	合成复杂、成本高、生物安全性存疑	Liu 等, 2021 [23]
壳聚糖微球	300~500	48 h 释放 80%以上	中等(原料较贵、需交联)	天然来源、生物可降解	溶胀性强、突释明显	Hosseini 等, 2013 [24]
环糊精聚合物	700~900	10~14 天	中等(需交联)	包含能力强、增溶效果好	可能溶胀、机械强度不足	Zhang 等, 2023 [25]

为客观评价 β -CD-AMD 载体的应用潜力, 选取文献中四种典型精油载体进行横向比较(见表 7): 介孔二氧化硅(MCM-41)、金属有机框架(ZIF-8)、壳聚糖微球和环糊精聚合物, 从负载容量、缓释周期、制备成本等方面综合分析。负载效率方面, β -CD-AMD 对肉桂精油最大负载量达 1462 mg/g, 显著高于 MCM-

41 (200~400 mg/g)、ZIF-8 (800~1000 mg/g)、壳聚糖微球(300~500 mg/g)和环糊精聚合物(700~900 mg/g);其高效包载得益于碱处理扩大孔径及 β -CD接枝增强疏水相互作用。缓释周期方面, β -CD-AMD在20°C下21天累积释放97%,长于MCM-41(7天释放90%)、ZIF-8(48h完全释放)、壳聚糖微球(48h释放80%)和环糊精聚合物(10~14天)。长效缓释归因于硅藻土多级孔结构的物理屏障、 β -CD空腔包合及氢键网络的协同作用;制备成本上, β -CD-AMD优势显著:硅藻土来源广泛、价格低廉,改性工艺简单温和,无需有机溶剂,易于放大生产;而MCM-41需模板剂和煅烧,ZIF-8需有机配体和溶剂热,壳聚糖原料价高且需交联,环糊精聚合物也需交联步骤,成本均较高[22]-[25]。但本载体存在不足:天然硅藻土孔隙结构存在批次差异,可能影响均一性;部分 β -CD可能物理附着,长期使用有脱落风险;释放实验仅在缓冲液中进行,未考虑实际环境因素影响。综合而言, β -CD-AMD在负载效率、缓释周期和制备成本方面具有综合优势,适用于长效保护的精油控释,在农业和食品领域前景良好。

4. 结论

本研究成功制备了 β -CD改性碱处理硅藻土载体(β -CD-AMD),其多孔结构及表面化学性质有利于疏水性肉桂精油的高效负载与缓慢释放。优化后包封率达85.3%,最大负载容量约1462 mg/g;负载过程为自发、放热的物理化学协同作用。释放实验表明 β -CD-AMD能显著延长CEO释放时间,有效抑制突释效应。该载体材料在植物精油等活性物质的包载和控释领域具有良好应用前景。

基金项目

本研究得到兰州青年科技人才创新项目(2024433 QN-47)、庆阳市“揭榜挂帅”项目(QY-JBGS-2025A-003)、国家自然科学基金(32460620)及兰州市科技计划项目(2024-2-21)的支持。

参考文献

- [1] Almasi, L., Radi, M., Amiri, S. and McClements, D.J. (2021) Fabrication and Characterization of Antimicrobial Biopolymer Films Containing Essential Oil-Loaded Microemulsions or Nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, **117**, Article ID: 106733. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106733>
- [2] Randrianarivelo, R., Sarter, S., Odoux, E., BRAT, P., Lebrun, M., Romestand, B., et al. (2009) Composition and Antimicrobial Activity of Essential Oils of *Cinnamosma fragrans*. *Food Chemistry*, **114**, 680-684. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.007>
- [3] Yildiz, Z.I., Kilic, M.E., Durgun, E. and Uyar, T. (2019) Molecular Encapsulation of Cinnamaldehyde within Cyclodextrin Inclusion Complex Electrospun Nanofibers: Fast-Dissolution, Enhanced Water Solubility, High Temperature Stability, and Antibacterial Activity of Cinnamaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **67**, 11066-11076. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02789>
- [4] Liu, T., Chen, Y., Zhao, S., Guo, J., Wang, Y., Feng, L., et al. (2023) The Sustained-Release Mechanism of Citrus Essential Oil from Cyclodextrin/cellulose-Based Pickering Emulsions. *Food Hydrocolloids*, **144**, Article ID: 109023. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109023>
- [5] Bariana, M., Aw, M.S., Kurkuri, M. and Losic, D. (2013) Tuning Drug Loading and Release Properties of Diatom Silica Microparticles by Surface Modifications. *International Journal of Pharmaceutics*, **443**, 230-241. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.12.012>
- [6] Hădărugă, N.G., Bandur, G.N., David, I. and Hădărugă, D.I. (2019) A Review on Thermal Analyses of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. *Environmental Chemistry Letters*, **17**, 349-373. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0806-8>
- [7] Shu, C., Yusufali, Z., Ho, K.K.H.Y. and Sun, X. (2025) Nanoencapsulated Cinnamaldehyde@ β -Cyclodextrin Inclusion Complexes as a Sustained Release Strategy for Postharvest Rambutan Preservation. *Food Hydrocolloids*, **159**, Article ID: 110724. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110724>
- [8] Sprynskyy, M., Kovalchuk, I. and Buszewski, B. (2010) The Separation of Uranium Ions by Natural and Modified Diatomite from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 700-707. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.069>

- [9] Xue, B., Yi, T., Li, D., Li, F. and Luo, F. (2022) The Effect of Alkali Treatment and Organic Modification of Diatomite on the Properties of Diatomite Composite Separators. *New Journal of Chemistry*, **46**, 23268-23275. <https://doi.org/10.1039/d2nj04292d>
- [10] Shi, S., Ocampo-Pérez, R., Lv, J., Liu, Q., Nan, F., Liu, X., *et al.* (2021) Diatomite Cross-Linked β -Cyclodextrin Polymers: A Novel Vision of Diatomite Adsorbent for the Removal of Bisphenol A. *Environmental Technology & Innovation*, **23**, Article ID: 101602. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101602>
- [11] Zhao, Y., Geng, J., Cai, J., Cai, Y. and Cao, C. (2020) Adsorption Performance of Basic Fuchsin on Alkali-Activated Diatomite. *Adsorption Science & Technology*, **38**, 151-167. <https://doi.org/10.1177/0263617420922084>
- [12] Alfassam, H.E., Al Othman, S.I., Al-Waili, M.A., Allam, A.A. and Abukhadra, M.R. (2023) Characterization of β -Cyclodextrin Hybridized Diatomite as Potential Delivery Systems of Oxaliplatin and 5-Fluorouracil Drugs; Equilibrium Modeling of Loading and Release Kinetics. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **62**, 478-503. <https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2223849>
- [13] Hu, D., Xu, Y., Gao, C., Meng, L., Feng, X., Wang, Z., *et al.* (2024) Preparation and Characterization of Starch/PBAT Film Containing Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin/Ethyl Lauroyl Arginate/Cinnamyl Essential Oil Microcapsules and Its Application in the Preservation of Strawberry. *International Journal of Biological Macromolecules*, **259**, Article ID: 129204. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129204>
- [14] Alfassam, H.E., Ashraf, M., Al Othman, S.I., Al-Waili, M.A., Allam, A.A. and Abukhadra, M.R. (2023) Insight into the Physicochemical and Cytotoxic Properties of β -Cyclodextrin Hybridized Zeolitic Diatomite as an Enhanced Carrier of Oxaliplatin Drug: Loading, Release, and Equilibrium Studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **33**, 2984-3001. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02731-8>
- [15] Yao, J., Zhang, G., Zhang, Y., Wu, X., Liu, C. and Rao, Z. (2025) Fabrication and Thermal Properties of Composite Phase Change Materials Based on Modified Diatomite for Thermal Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **113**, Article ID: 115749. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115749>
- [16] Gao, Q., Sun, Y., He, R., Zheng, J., Zhang, B., Tan, C.P., *et al.* (2023) Molecular Encapsulation of Cinnamaldehyde in V-Type Starch: The Role of Solvent and Temperature. *Food Hydrocolloids*, **136**, Article ID: 108285. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108285>
- [17] Yang, S., Miao, Q., Huang, Y., Jian, P., Wang, X. and Tu, M. (2020) Preparation of Cinnamaldehyde-Loaded Polyhydroxyalkanoate/Chitosan Porous Microspheres with Adjustable Controlled-Release Property and Its Application in Fruit Preservation. *Food Packaging and Shelf Life*, **26**, Article ID: 100596. <https://doi.org/10.1016/j.foodpsl.2020.100596>
- [18] Lin, X., Xie, Y., Lu, H., Xin, Y., Altaf, R., Zhu, S., *et al.* (2021) Facile Preparation of Dual La-Zr Modified Magnetite Adsorbents for Efficient and Selective Phosphorus Recovery. *Chemical Engineering Journal*, **413**, Article ID: 127530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127530>
- [19] Alfassam, H.E., Ashraf, M., Al Othman, S.I., Al-Waili, M.A., Allam, A.A. and Abukhadra, M.R. (2023) Synthesis and Characterization of Cellulose Functionalized Zeolitic Diatomite as an Enhanced Carrier of Oxaliplatin Drug; Loading, Release, and Cytotoxicity. *International Journal of Biological Macromolecules*, **235**, Article ID: 123825. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123825>
- [20] Lu, L., Xu, J., Huang, X., Hu, L., Ji, K., Jiang, C., *et al.* (2025) Mussel Foot Protein Membrane-Enclosed Crystalline Drug with Zero-order Release Kinetics for Long-acting Therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, Article ID: 2502205. <https://doi.org/10.1002/anie.202502205>
- [21] Rezaeinia, H., Ghorani, B., Emadzadeh, B. and Tucker, N. (2019) Electrohydrodynamic Atomization of Balangu (*Lallemantia royleana*) Seed Gum for the Fast-Release of *Mentha longifolia* L. Essential Oil: Characterization of Nano-Capsules and Modeling the Kinetics of Release. *Food Hydrocolloids*, **93**, 374-385. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.018>
- [22] Janatova, A., Bernardos, A., Smid, J., Frankova, A., Lhotka, M., Kourimská, L., *et al.* (2015) Long-Term Antifungal Activity of Volatile Essential Oil Components Released from Mesoporous Silica Materials. *Industrial Crops and Products*, **67**, 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.019>
- [23] Liu, J., Wu, D., Zhu, N., Wu, Y. and Li, G. (2021) Antibacterial Mechanisms and Applications of Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanomaterials. *Trends in Food Science & Technology*, **109**, 413-434. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.012>
- [24] Hosseini, S.F., Zandi, M., Rezaei, M. and Farahmandghavi, F. (2013) Two-Step Method for Encapsulation of Oregano Essential Oil in Chitosan Nanoparticles: Preparation, Characterization and *in Vitro* Release Study. *Carbohydrate Polymers*, **95**, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.031>
- [25] Zhang, D., Lv, P., Zhou, C., Zhao, Y., Liao, X. and Yang, B. (2019) Cyclodextrin-Based Delivery Systems for Cancer Treatment. *Materials Science and Engineering: C*, **96**, 872-886. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.031>

附 录**Table S1.** Response surface model parameters**表 S1.** 响应面模型参数

Run	A time (min)	B temperature (°C)	C EO/D ratio (ml/g)	Encapsulation efficiency (%)
1	225	15	1.5	80.7
2	120	25	1.5	85.3
3	15	25	0.5	21.4
4	120	35	2.5	42.3
5	225	25	2.5	51.4
6	120	15	0.5	63.8
7	225	25	0.5	67.5
8	120	25	1.5	83.9
9	120	25	1.5	84.6
10	15	35	1.5	19.6
11	225	35	1.5	74.1
12	15	15	1.5	24.8
13	120	15	2.5	46.7
14	15	25	2.5	11.2
15	120	35	0.5	61.6
16	120	25	1.5	84.1
17	120	25	1.5	84.2
