

固载化 β -环糊精吸附环境污染物的研究进展

韩叶强^a 周文杰^a 沈海民^{*,a} 刘秋平^a
于文艳^b 纪红兵^c 余远斌^{*,a}

(^a 浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)

(^b 浙江工业大学材料科学与工程学院 杭州 310014)

(^c 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘要 β -环糊精由于其独特的结构特性和物理、化学性质, 广泛用于环境污染物的吸附. 详细介绍了固载 β -环糊精的一些新方法、新策略以及固载化 β -环糊精对环境污染物的吸附性能研究, 并对一些吸附机理进行阐述. 固载所用载体主要包括无机材料、有机高分子材料和天然产物高分子. 基于不同载体固载环糊精所构筑的吸附材料, 不仅可以充分发挥环糊精结构上的先天优势, 同时也兼具固载化的优势, 提高材料吸附性能及其可回收性的同时, 减少环境污染, 对吸附材料“绿色化”具有重要的意义.

关键词 β -环糊精; 固载; 吸附; 污染物

Progress in the Immobilization of β -Cyclodextrin and Their Application in Adsorption of Environmental Pollutants

Han, Yeqiang^a Zhou, Wenjie^a Shen, Haimin^{*,a} Liu, Qiuping^a Yu, Wenyan^b
Ji, Hongbing^c She, Yuanbin^{*,a}

(^a College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

(^b College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

(^c School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract β -Cyclodextrin has been widely applied in the adsorption of environmental pollutants due to its unique characteristics in structure, and its physical and chemical properties. This review describes some new methods and strategies in the immobilization of β -cyclodextrin to construct adsorbents and their application in the adsorption of environmental pollutants, and some absorbent mechanisms are also discussed. The supporters involved mainly include the inorganic materials, organic polymers, and natural polymers. The immobilization of β -cyclodextrin to construct adsorbents can not only make full use of the inherent advantage in the structure of β -cyclodextrin, but also possess the advantage of immobilization, which can enhance the adsorption performance of adsorbents and their retrievabilities, and meanwhile no additional pollution happens during their application. It is very important in the greenization of adsorbent.

Keywords β -cyclodextrin; immobilization; adsorption; pollutants

环糊精(cyclodextrin, 简称 CD)主要包括 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精. 自 1891 年 Villiers^[1]报道发现以来, 已有 120 多年的历史. 作为一组以淀粉经葡萄糖转移酶

降解而得到的由 D-(+)-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成的环状低聚寡糖, 无毒且可生物降解, 可作为可再生资源加以利用. 环糊精因其独特的空腔结构能

* E-mail: haimshen@zjut.edu.cn

Received August 5, 2015; revised October 22, 2015; published online November 3, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21306176, 21276006, 21476270), the Scientific Research Launching Foundation of Zhejiang University of Technology (No. G2817101103), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (No. LQ14B020002), the Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department (No. Y201328036) and the National Natural Science Foundation of Zhejiang University of Technology (No. 2014XY003).

国家自然科学基金(Nos. 21306176, 21276006, 21476270)、浙江工业大学科研启动基金(No. G2817101103)、浙江省自然科学基金(No. LQ14B020002)、浙江省教育厅科研(No. Y201328036)、浙江工业大学校自然科学基金(No. 2014XY003)资助项目.

与有机化合物形成“主-客体”包络络合物以及其分子识别性能备受关注。例如从食物里提取胆固醇^[2,3], 封装食物或化妆品^[4], 药物输送的载体^[5~7]和对环境污染物(二噁英、三氯磷酸酯、苯酚等)进行吸附并从污染体系中分离^[8~10]等领域都有深入的研究。同时环糊精良好的兼容性, 可作为超分子化学中的一种主体分子广泛用于各种研究^[11~14], 如超分子自组装^[15]、电化学应用^[14]、生物传感器^[16]等。

淀粉经葡萄糖转移酶降解后, 最易得到 β -环糊精, 而 α -环糊精和 γ -环糊精相对量较少。 β -环糊精制备方法简单, 价格低廉, 并且 β -环糊精“截顶圆锥”的空腔结构和适中的空腔大小(直径 6.5 Å, 深度 8 Å), 对于许多有机分子都有很好的包络吸附作用, 因此被广泛应用于环境污染物的吸附研究。但天然 β -环糊精在水溶液中具有较好的溶解性, 从而限制了其在吸附领域中的应用^[17]。近期, 各种环糊精衍生物的制备, 改善、拓展了天然 β -环糊精的物理、化学性质并使其能够广泛、有效的用于吸附研究。

环糊精因其自身特有的包络络合作用与选择性在药物输送^[17]、生物活性超分子自组装^[15]、手性分离^[23]等领域都有相关综述, 但在环境污染物吸附领域的综述性文章较少。因此作者基于以环糊精超分子材料构筑仿生催化酶^[18~21]、固载化环糊精材料的构筑以及对环境污染物净化处理^[22,28]研究的工作基础, 综述固载化 β -环糊精的一些新方法、新策略以及对环境污染物的吸附性能研究, 为广大读者在固载化环糊精的构筑与应用提供参考。

使用不同材料对 β -环糊精进行固载修饰, 改善 β -环糊精在体系中的稳定性、分散性等性能, 并充分借助 β -环糊精单元结构对环境体系中污染物的包络络合作用以及氢键等弱相互作用, 通过 β -环糊精特有的“截顶圆锥”的空腔结构对环境污染物包络富集, 从而达到环境污染物从体系中分离并达到高效吸附及易回收的目的。

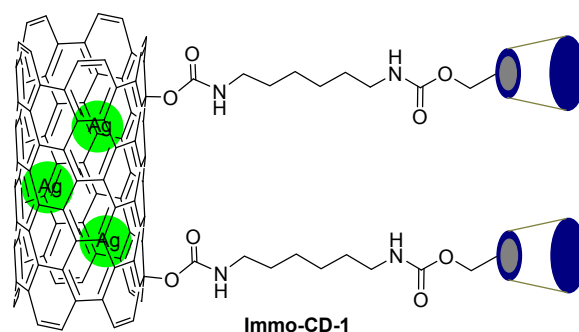
目前用于 β -环糊精固载的载体主要分为无机材料、有机高分子材料和天然产物高分子三大类。三类材料因各自的物理、化学性质, 对 β -环糊精进行固载修饰, 改善其性能。

1 以无机材料为载体

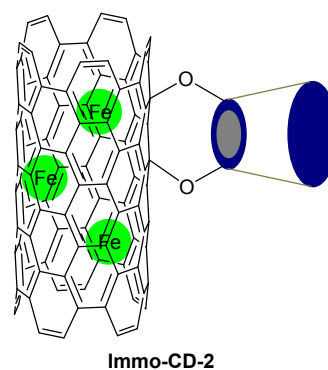
以无机材料作为载体固载 β -环糊精, 构建环境污染物吸附材料, 主要无机载体有多层纳米碳管、氧化石墨烯、SiO₂ 粒子、磁性 Fe₃O₄ 粒子等。所采用的无机载体材料多具有尺寸小、比表面积高等特点, 可以增强 β -环糊精在水相中的分散效果, 从而提高其包络吸附性能。同时 β -环糊精也可增加载体在水相中的分散效果, 两者

相互作用, 共同促进吸附过程的进行。

在众多固载材料中, 多层纳米碳管由于来源广泛、制备容易和表面具有丰富官能团等特点, 在 β -环糊精固载研究中被广泛应用。Lukhele 等^[24]以六亚甲基-1,6-二异氰酸酯为偶联剂, DMF 为溶剂, 将 β -环糊精固载到浸渍有 Ag 纳米粒子的多壁碳纳米管上, 合成水处理材料 Immo-CD-1。该材料同时具有 Ag 纳米粒子以及 β -环糊精单元, 在水相中不仅表现出高效的抗菌性能, 而且也可以吸附水相中的环境污染物。如 0.03 g 上述材料可以将 30 mL, 10 μ g/g *p*-硝基苯酚水溶液中 58% 的 *p*-硝基苯酚吸附, 是一种性能优秀的污水处理材料。



Keletso 等^[25]报道通过化学气相沉淀法(CVD)制备掺氮纳米碳管(N-CNTs), 之后采用微波合成法将金属粒子 Fe 分散于 N-CNTs, 最终制备出高效的吸附材料 Fe/N-CNT/ β -Cyclodextrin (Immo-CD-2), 制备过程绿色环保。该材料用于吸附水溶液中低浓度的阿司匹林和扑热息痛。在 298 K, 30 min 中, 该材料对阿司匹林和扑热息痛的最大吸附量分别为 101 和 75.2 mg·g⁻¹。该材料绿色、环保的制备方法以及对水相中低浓度污染物的高效、快速吸附的特性可为大规模医药生产过程中的废水净化提供有效方法。



Mamba 等^[26]在经过磷酸化的多层碳纳米管上借助 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的偶联作用固载 β -环糊精, 吸附水相中浓度为 1000 μ g/g 的 4-氯苯酚和 Co²⁺。 β -环糊精的包络络合作用以及多层碳纳米管上多官能团结构协同作用使得该材料有效降低了水相中 4-氯苯酚和 Co²⁺

的浓度, 饱和吸附量分别达到 22.27 和 8.22 mg/g.

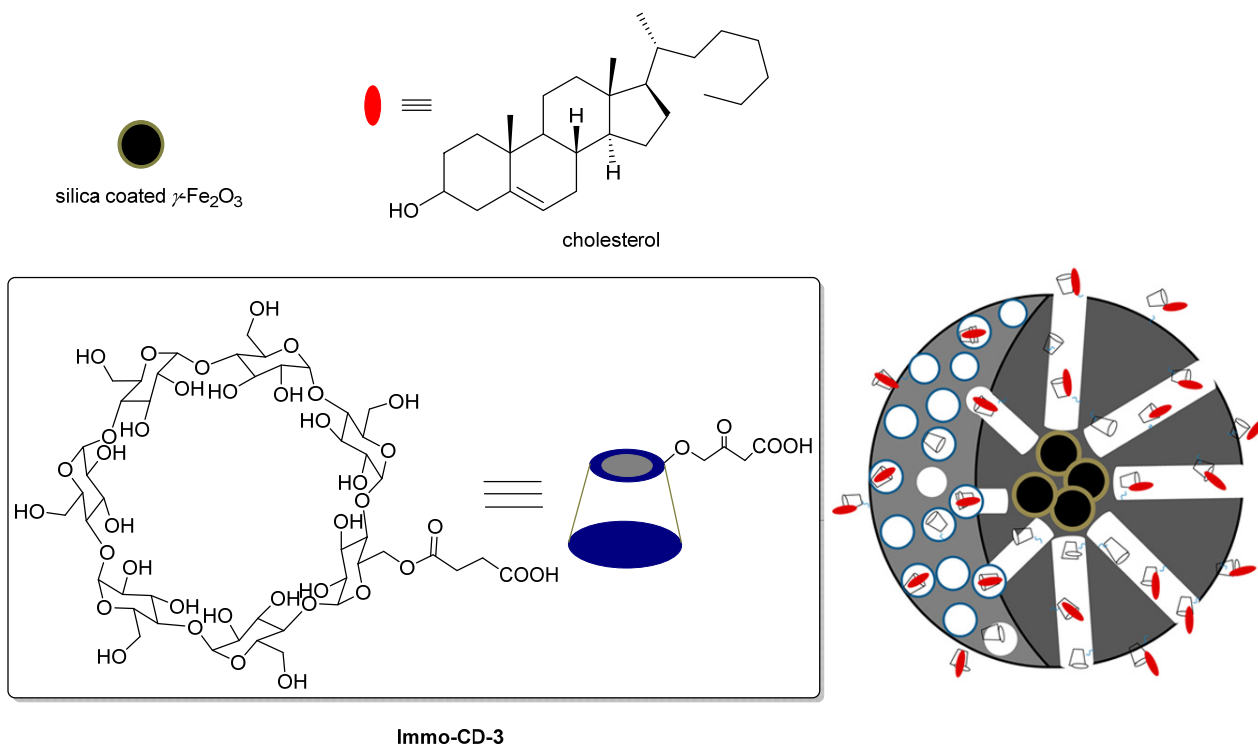
SiO_2 纳米粒子由于来源广泛, 表面富含羟基官能团, 多孔性, 也是一种用来固载 β -环糊精的常用无机材料. Arjyabaran 等^[27]巧妙地利用 SiO_2 的多孔特性制备了以磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为核, SiO_2 包裹的凝胶材料(magnetic mesoporous silica, MMS). 该多孔性材料用一级胺进行表面处理后与经琥珀酸酐修饰的 β -环糊精进行反应, 制备吸附材料 **Immo-CD-3**, 用于吸附胆固醇. 虽然固载有 β -环糊精的凝胶材料(MMS-CD)颗粒直径为 150~200 nm, 相对 MMS 而言直径变大, 但由于 β -环糊精的存在, MMS-CD 的吸附性能有明显的提升. 在对牛奶中胆固醇的吸附实验中, 结晶状胆固醇的脱除率维持在 90%左右, 而 MMS 对胆固醇的脱除率约 50%. 对于吸附水溶液中未溶解的胆固醇, MMS-CD 较 MMS 的吸附量有了更大的提升. 由于磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 存在, 吸附完成后只需外加磁场就能将吸附有胆固醇的吸附材料从溶液中分离, 在乙醇中浸泡即能够将胆固醇从吸附材料上脱附. 经过 5 次重复利用后, 该材料对胆固醇的脱附率依旧维持在 80%以上, 可利用性能好.

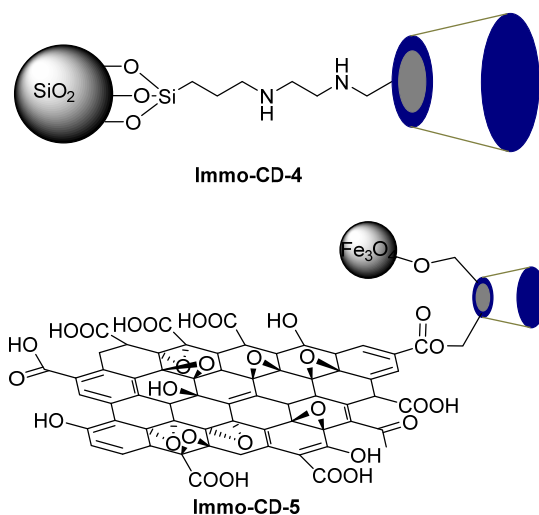
本课题组^[28]以(3-氯丙基)三甲氧基硅烷和乙二胺为偶联剂, 在 SiO_2 固体表面固载 β -环糊精构筑吸附材料 **Immo-CD-4**, 用于吸附水溶液中的 *p*-硝基苯酚. 该材料吸附 *p*-硝基苯酚的饱和吸附量为 41.5 mg/g, 虽然与其他文献报道相比吸附量相对较小, 但是该材料的吸附过程能够在 5 s 内完成, 速度快、效率高, 并且循环使用 5 次后依旧保持了高效的吸附能力, 可以作为一种高效的

吸附材料用于废水处理. 同时, 本课题组对材料进行了吸附机理研究, 发现该固载材料的吸附能力高于 β -环糊精以及 SiO_2 吸附量的总和. 通过二维核磁以及吸附前后红外谱图的对照, 了解到该材料不仅仅利用环糊精的空腔对 *p*-硝基苯酚进行包结吸附, 同时, 环糊精自身的羟基以及偶联基团仲氨基上的氢在水溶液中与 *p*-硝基苯酚存在氢键作用, 使得该吸附材料吸附能力大大上升.

为了使吸附材料在对水相中的环境污染物进行吸附处理时减少对环境的二次污染并达到容易回收再利用的目的, 将 β -环糊精直接固载到磁性材料表面或将磁性材料分散到固载体系中, 广泛进行理论研究. 目前, β -环糊精及其衍生物与 Fe_3O_4 纳米粒子进行共价固载研究报道较多, 本综述也主要对此方面进行论述.

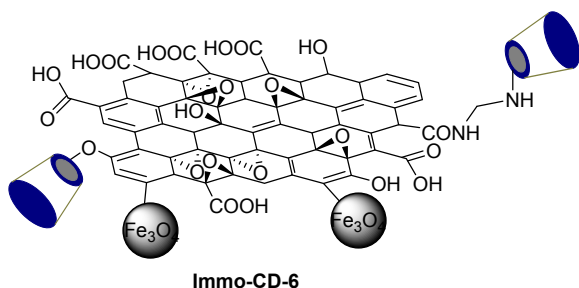
Wang 等^[29]通过共价作用将修饰有磁性 Fe_3O_4 粒子的 β -环糊精固载在氧化石墨烯表面, 构筑材料 **Immo-CD-5**, 用于吸附水相中的对苯二胺. 实验结果表明, 在 5 °C, pH=8 的条件下, 该材料吸附对苯二胺的饱和吸附量达到 1102.58 mg/g, 且脱附率可达 98%. 在通过 5 次重复利用后, 该材料依旧能够保持 81%的吸附活性. 该材料的优良吸附性能以及易脱附循环利用的特点, 可为处理大量污染废水提供切实可行的理论依据. Wang 等^[30]也利用氧化石墨烯、 Fe_3O_4 和 β -环糊精构筑类似吸附材料, 用于吸附水相中孔雀绿染料的研究. 研究发现, 该吸附材料吸附能力优越, 在优化条件下, 最大吸附量为 990.10 mg/g, 且重复循环使用率高, 通过 5 次





重复使用后, 依旧保持了 80% 的吸附性能。

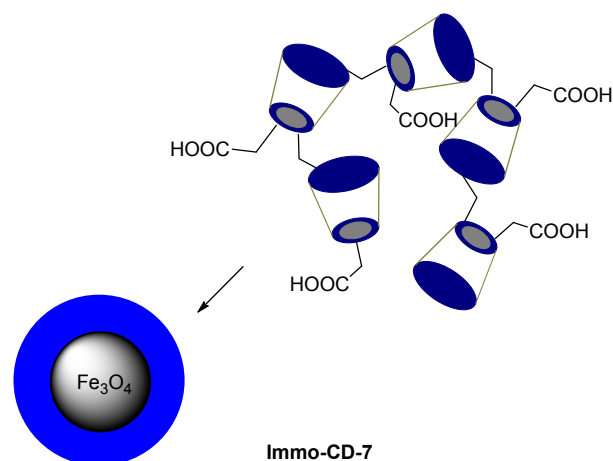
Wang 等^[31]以乙二胺为交联剂, 将 β -环糊精固载到吸附有磁性 Fe_3O_4 粒子的氧化石墨烯上, 构筑材料 **Immo-CD-6** 以增强氧化石墨烯在水相中的分散性, 用于吸附水相中的污染物 Cr(VI) 。通过实验表明, 该材料在 50 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 2.5 的条件下, 其最大饱和吸附量可达 89.15 mg/g, 比未固载 β -环糊精的氧化石墨烯的吸附能力有了明显提升($q_{\text{MGO}}=20$ mg/g)。同时 Wang 等进行了 pH 大小对材料吸附性能影响的测试。在 pH=2 时, 吸附效果较好。通过机理探究发现, 在酸性较强的条件下, Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 的形式存在, HCrO_4^- 被 β -环糊精空腔包结的同时, 氧化石墨烯还能以氢键、静电作用与 HCrO_4^- 相结合, 从而使吸附效果显著提升。同时, 以 Cl^- 为代表, 探究了离子强度对吸附作用的影响, 研究发现: 当 Cl^- 浓度增加, 与 Cr(VI) 的吸附有竞争作用, 并且使 β -环糊精的筛选性能降低, 从而对 Cr(VI) 的吸附能力明显下降。磁性粒子 Fe_3O_4 的存在, 可轻易分离、回收再利用, 达到资源再利用并且降低了吸附剂在使用过程中对环境的污染。



Liu 等^[32]也通过共价作用将 β -环糊精固载到经磁性 Fe_3O_4 修饰的氧化石墨烯上, 对水相中的生物难降解污染物酸性品红和罗丹明 6G 进行吸附研究。该材料的吸附效果比未固载 β -环糊精的磁性氧化石墨烯有了明显

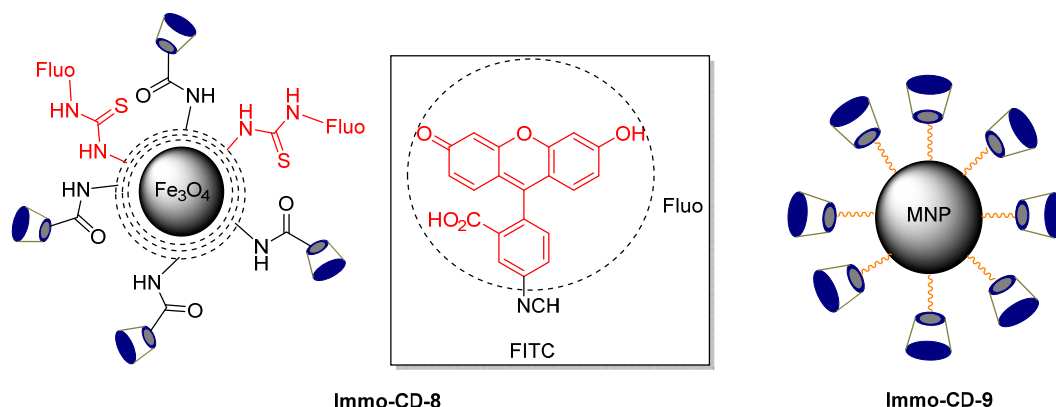
的提升, 分别提高 170% 和 130%。并且该材料通过 6 次重复利用后, 依旧保持着 90% 的吸附性能。

Badrudodoza 等^[33]将羧甲基- β -环糊精聚合物固载在磁性 Fe_3O_4 纳米粒子表面构筑材料 **Immo-CD-7**, 用于对水相中重金属离子 Pb^{2+} , Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的选择性吸附研究。该材料对三种离子的最大饱和吸附量分别为 64.5, 27.7 和 13.2 mg/g。之后 Badrudodoza 等又用该材料对多组分溶液的重金属离子溶液进行吸附研究, 发现在 Pb^{2+} , Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 三种重金属离子都存在的情况下, 该材料依旧能够吸附溶液中约 95% 的 Pb^{2+} , 而对其他两种离子的吸附能力明显下降, 体现出该材料优良的选择吸附性能。并且该材料 Fe_3O_4 的存在, 容易从水溶液中分离再利用, 对污染水溶液中的重金属污染物选择性富集回收具有很大的潜力。



Li 等^[34]利用环氧氯丙烷作为偶联剂, 将羧甲基- β -环糊精固载在磁性 Fe_3O_4 上, 并引入 FITC 作为荧光剂, 构筑吸附材料 **Immo-CD-8** 用于检测胆固醇晶体。通过实验并结合 MRI 成像表明, 该材料无论在动物体内还是在水溶液中, 都能够快速检测到胆固醇晶体。因此该方法可以作为一种便宜、高效的检测手段。

地西泮是治疗失眠、焦虑等一些精神疾病的药物而被广泛使用^[35]。但药物的滥用, 医药废水的排放造成了严重的环境污染, 进而通过食物链进入人体导致血液中地西泮含量过高, 引起疾病, 甚至导致死亡。因此对于这一现象, Cai 等^[36]首次使用 β -环糊精固载修饰的衍生物对废水和血液中的地西泮进行了吸附研究。他们将 Fe_3O_4 纳米粉末与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷共价偶联后与 1,1'-羰基二咪唑- β -环糊精反应构筑吸附材料 **Immo-CD-9**, 该材料颗粒直径为 (196.1 ± 19.8) nm。通过热重分析, 该材料在 200 $^{\circ}\text{C}$ 至 450 $^{\circ}\text{C}$, 重量减少了 1.2%, 热稳定性较好。在对水溶液中的地西泮进行吸附

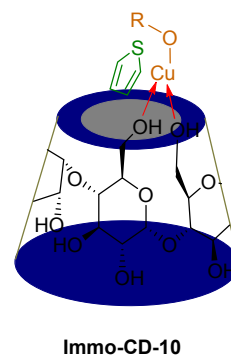


研究中发现, 该材料能够吸附 74% 的地西洋, 而未固载 β -环糊精的吸附材料只能吸附近 20% 的地西洋. 由于 β -环糊精具有很好的生物相容性, 该材料在小白兔体内用于吸附研究时, 未引起小白兔的生理病变, 但对地西洋的吸附能力没有在水溶液中效果理想. 当小白鼠体内血液中地西洋浓度为 20 mg/L 时, 该吸附材料能吸附 50% 的地西洋. 且该吸附材料由于含有磁性 Fe_3O_4 核, 在外加磁场中能够快速分离. 但该材料未能够充分利用 β -环糊精的选择性优势, 在选择性吸附中未能得到良好的效果.

Yu 等^[37]通过一步法, 以聚乙二醇 400(PEG400)为交联剂, 将羟丙基- β -环糊精固载到磁性纳米 Fe_3O_4 粒子表面, 构筑了吸附材料羟丙基- β -环糊精/聚乙二醇 400/ Fe_3O_4 . 由于固载了高度亲水的羟丙基- β -环糊精, 显著提升了 Fe_3O_4 在水溶液中的分散性和稳定性. Yu 等通过 langmuir 等温吸附模型将吸附实验数据拟合、计算, 得到该材料对水溶液中刚果红的最大吸附量为 1.895 g/g, 将 Fe_3O_4 的吸附能力提高近 18 倍. 并且该材料的高比表面积以及 Fe_3O_4 固有的磁性能力, 能很好的从水溶液中分离出并进行脱附再利用. 因此, 该材料是一种很有工业价值的废水处理材料.

众所周知, 在石油重整、炼制过程中, 将石油中的含硫化合物脱除以防止催化剂中毒是非常关键的步骤. 催化加氢脱硫是现工业中广泛使用的方法, 对于硫醇和硫化物都能够达到深度脱硫的目的. 但是用该方法脱除石油中的噻吩则比较困难, 费用也相对较高. 因此, 对于催化加氢脱除噻吩的缺陷, Song 等^[38]制备了新型的 π -络合物吸附剂 Immo-CD-10, 其中 Cu(I) 以分子水平分散在 β -环糊精表面. 该材料能够利用 π 电子云之间的络合作用高效捕捉噻吩. 实验表明, 在 Cu(I) 固载量为 1.7 mmol/g, 对噻吩的吸附能够到达 89.4 mg/g, 比天然 β -环糊精对噻吩的吸附量(47.9 mg/g)提高了 1.8 倍, 明显优于传统的脱硫方法. 该材料制备的策略给我们提供了一种制备新型吸附材料的方法. 若该材料再经过后续

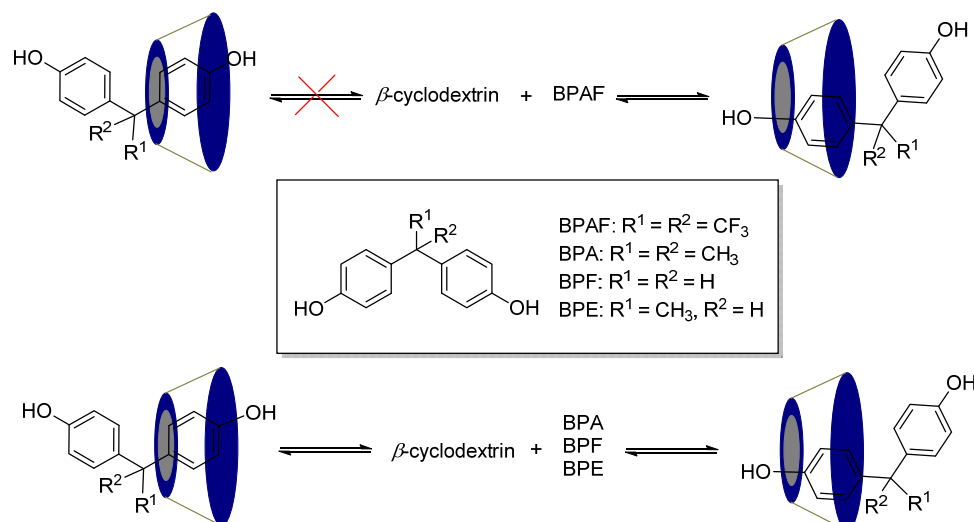
修饰, 改善脱附性能并到达回收再利用的目的, 在脱硫工业中将具有巨大的潜力.



Zhang 等^[39]将 β -环糊精固载到 TiO_2 表面, 构筑纳米吸附材料. 研究发现, CDs/ TiO_2 纳米材料比 TiO_2 更具有活性, 能够更有效的降解污染物^[40,41]. Zhang 等用该材料对双酚 A、双酚 E、双酚 F 和双酚 AF 进行了降解研究. 在未固载环糊精条件下, TiO_2 对四种环境污染物的吸附降解量约为 5 $\mu\text{mol/g}$, 固载了 β -环糊精后, 除了对双酚 AF 的吸附降解率有所下降, 对其他三种污染物的吸附降解率均有明显上升, 分别约为 15.7, 21.8, 22.2 $\mu\text{mol/g}$. 之后 Zhang 等对该吸附降解过程进行了机理研究(Scheme 1). 通过二维核磁共振波谱发现, 双酚 AF 只能通过 β -环糊精的下端口进入其空腔内, 而该材料 β -环糊精的下端口已经作用于 TiO_2 表面, 因此导致双酚 AF 无法进入空腔, 也因为 TiO_2 固载环糊精后, 与双酚 AF 的直接接触面积减少, 导致对双酚 AF 的吸附降解能力下降.

2 以有机高分子材料为载体

将 β -环糊精固载于有机高分子材料上, 构筑吸附材料用于吸附处理水溶液中的环境污染物. 根据报道, 高分子载体材料主要包括聚丙烯、聚乙烯亚胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸类高分子聚合物, 主要通过含 β -环糊精单体

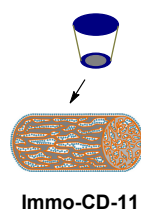


图式 1 配合物在溶液中的预测结构

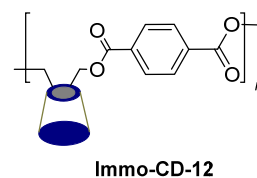
Scheme 1 Possible structure of the complexes in aqueous solution

与其它共聚单体共聚或利用高分子材料表面的接枝技术来实现固载。

Wu 等^[42]利用聚多巴胺在多孔电纺丝聚苯乙烯纤维表面包裹一层薄膜后, 利用多重氢键作用将 β -环糊精固载在其表面, 构筑吸附材料 **Immo-CD-11**。该材料的高比表面积, 聚多巴胺具有众多吸附有机分子和离子的功能基团以及 β -环糊精空腔边缘多羟基的特点, 在对水溶液中的酚酞进行吸附研究时, 能将水溶液中 84% 的酚酞吸附, 而未固载 β -环糊精的中间体材料由于静电相斥作用使吸附能力降低, 只能够吸附溶液中约 20% 的酚酞, 表现了该材料优良的吸附性能。同时该材料吸附结束后, 在 pH 为 4 和 10 的水溶液中浸泡 24 h 后, 再经过乙醇脱附处理, 该材料的吸附能力比原来只下降 6%, 其优良的稳定性能以及较好的吸附能力可以作为一种重复利用的污水处理材料。



Poon 等^[43]分别以 1,4-苯二甲酰氯和 1,10-癸二酰氯为交联试剂, 将 β -环糊精交联, 形成聚合物 **Immo-CD-12**, 并进行了对有机污染物的吸附性能研究。研究发现, 交联试剂与 β -环糊精的物质的量比不仅影响所制备交联聚合物的水溶性和稳定性, 对所制备 β -环糊精交联聚合物的吸附性能也有较大影响。当 β -环糊精与 1,4-苯二甲酰氯的物质的量比为 1 : 9 时, β -环糊精与 1,10-癸二酰氯的物质的量比为 1 : 6 和 1 : 9 时所制备的 β -



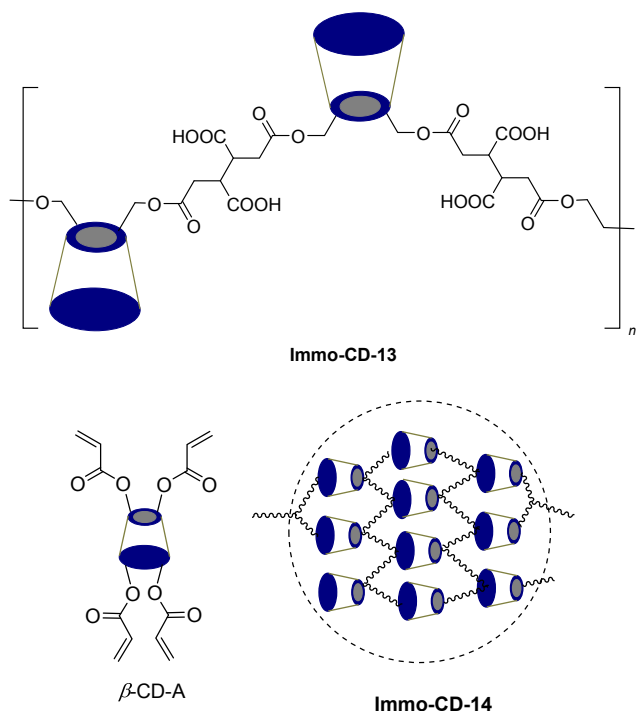
环糊精交联聚合物为水不溶性, 并且在酸性条件下稳定。对水溶液中 *p*-硝基苯酚的饱和吸附量为 2.7~5.2 mmol/g, 与市售颗粒状活性炭的吸附性能相当, 可用于环境治理, 进行污水的吸附处理。

Han 等^[44]将烯丙基- β -环糊精与聚苯乙烯通过乳液共聚制备多孔性吸附材料, 该吸附材料拥有亲水和憎水基团, 更容易在水/油两相中移动, 可形成 W/O 水体系。在该材料进行吸附考察中, 以苯酚为模型污染物, 在 60 °C 其最大吸附量为 5.74 mg/g。由于该材料为块状结构, 容易从溶液中分离出来。并且该材料吸附完成后在乙醇溶液中能够轻易进行脱附, 经过 5 次循环利用后依旧保持着稳定的吸附性能。因此该吸附材料可以用于单相或多相体系中的酚类物质处理。用乙醇进行脱附, 乙醇通过蒸馏回收再利用, 同时也能达到对污染物富集、提取的目的。

Kono 等^[45]以 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐为交联试剂, 将 β -环糊精交联聚合制备水溶性和水不溶性聚合物 **Immo-CD-13**, 用于吸附水相中的环境污染物双酚 A。经研究发现, 聚合物制备过程中, 交联温度、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐和 β -环糊精的投料比例对所制备聚合物的水溶性具有较大影响, 交联温度和 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐比例越高, 越易生成水不溶性交联聚合物。经过吸附实验研究发现, 水不溶性聚合物比水溶性聚合物对水相中的环境污染物双酚 A 具有更好的吸附性能, 并且

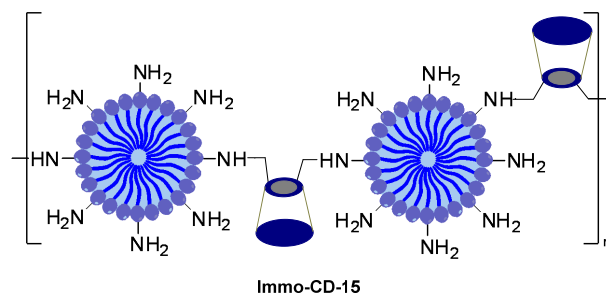
吸附性能随着聚合物中 β -环糊精含量的增加而增加,当 β -环糊精含量为0.589 mmol/g时,该水不溶性聚合物吸附双酚A的饱和吸附容量为0.250 mmol/g,性能优异。

Song 等^[10]以丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸丁酯为单体, β -环糊精丙烯酸酯为交联试剂,通过交联聚合制备了 β -环糊精交联聚合物微球 **Immo-CD-14**,用于吸附油类物质。 β -环糊精组分的存在,增加了聚合物微球的孔隙率,使该聚合物微球吸附油类化合物的速率和容量得到提升,当 β -CD-A 含量为7%时吸附效果较佳。该聚合物微球对四氯化碳、氯仿、二甲苯、甲苯、汽油、煤油和柴油的吸附量分别达到83.4, 75.1, 48.7, 42.8, 30.0, 27.1和18.2 g/g,表现出高效的吸附性能。并且该聚合物微球还具有很强的稳定性和再重复使用性能,重复使用10次后依旧保持着良好的吸附性能,可广泛应用于泄露油类物质的回收和污水处理。



Li 等^[46]以树枝状聚酰胺氨基化合物为交联试剂,将全(6-脱氧-6-*p*-甲苯磺酰基)- β -环糊精交联聚合,制备水不溶性吸附材料 **Immo-CD-15**。该材料不仅能够吸附溶液中的金属离子,对有机环境污染物也有很好的吸附能力。该材料用于对水相中的重金属离子 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,有机环境污染物 2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚和胭脂红 4R 的吸附研究。该材料虽然比表面积相对于市售活性炭或者其他吸附材料要低很多,却具有很好的吸附能力。对上述环境污染物的吸附量随着溶液中环境污染物浓度的上升而上升,在 Cu^{2+} 的起始浓度为 121.7 mg/L 时,该吸附材料的饱和吸附量为 108.3 mg/g; Pb^{2+} 的起

始浓度为 121.2 mg/L 时,该吸附材料的饱和吸附量为 99.7 mg/g;有机环境污染物 2,4-二氯苯酚的起始浓度为 198.7 mg/L 时,该吸附材料的饱和吸附量为 101.0 mg/g。从而突破了吸附材料研究中,力争提高比表面积以增强吸附效果的限制。另外,研究还发现,该吸附材料吸附环境污染物过程中,不仅有 β -环糊精单元的包结络合作用,材料表面富含的氨基,羟基等官能团也起着重要的作用。



Kayaci 等^[47]则通过非共价相互作用分别将 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精与柠檬酸的交联聚合物固载到电纺聚酯纳米纤维上,拟构筑一种选择性过滤材料,用于除去水溶液中的有机环境污染物。研究表明,交联 β -环糊精的聚合物吸附效果最好。由于电纺聚酯纳米纤维高比表面积和环糊精包结络合作用相结合,该吸附材料可将水相中菲的浓度降低至 0.5 mg/g 以下,具有作为过滤材料应用于水净化与污水处理的发展潜力。

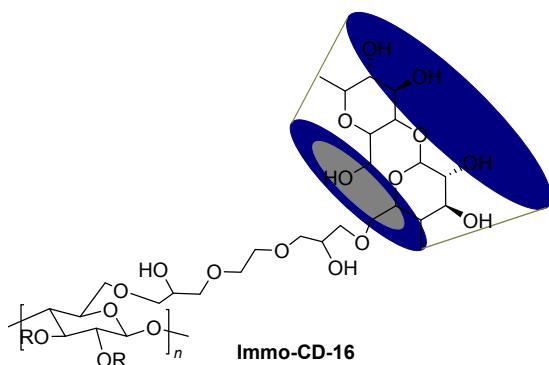
Huang 等^[48]以丙烯酸和 *N,N'*-亚甲基-二丙烯酰胺为交联试剂将 β -环糊精交联聚合,构筑可生物降解的吸附材料,对 Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 进行吸附实验。该材料对重金属的吸附机理过程属于离子交换机理,对三者的饱和吸附量分别为 210.6, 116.41 和 98.88 mg/g。并且该材料在 21 d 内生物降解率达到 79.4%,是一种可用于水相中重金属离子吸附的环保型材料。

3 以天然产物高分子为固载材料

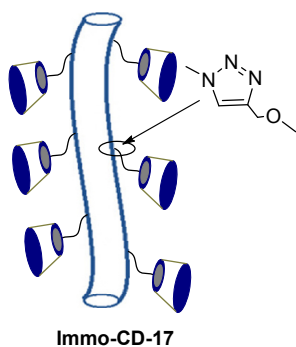
将 β -环糊精固载在天然产物高分子材料上,构建生物兼容性的环境污染物吸附材料。其中可用于充当载体的天然产物高分子包括纤维素、壳聚糖、木粉等。主要通过接枝技术实现将 β -环糊精固载到天然产物高分子材料表面。以天然产物高分子材料为载体的固载化 β -环糊精具有良好的分散性,优异的生物兼容性和良好的可降解性。在吸附处理过程中,部分材料残留在环境中,可以直接被生物所降解,对环境的二次污染小,是一种绿色环保的环境污染物处理材料。

Kono 等^[49]用乙二醇二缩水甘油为偶联剂,将 β -环糊精与羟甲基纤维素钠共价偶联,制备吸附材料 **Immo-**

CD-16. 该材料在水溶液中呈现凝胶状态, 测定水中的形态学及膨胀率结果显示, 该材料随着固载 β -环糊精量的增加, 膨胀效果下降, 吸水能力也随之下降. 之后 Kono 等在用该凝胶材料进行对水溶液中双酚 A 的吸附性能测定中发现, 随着 β -环糊精的固载量增加, 吸附效果也随之上升, 最大吸附量可达 $167 \mu\text{mol/g}$. 吸附有双酚 A 的水凝胶材料可以直接通过离心作用从溶液中快速分离, 达到水质净化的目的, 并且吸附速度快, 可生物降解, 可作为一种绿色、环保的废水净化材料.



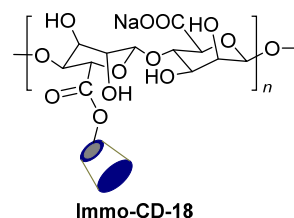
Celebioqlu 等^[50]将经过 NaN_3 处理的 β -环糊精通过“click”反应接枝到电纺醋酸纤维素纳米纤维表面, 构筑吸附材料 **Immo-CD-17**, 对水溶液中的有机污染物——菲进行吸附实验研究, 并进行了过滤测试. 由于醋酸纤维素纳米纤维表面的多孔性、高比面积以及 β -环糊精的包结合作用相结合, 该材料对菲表现出很好的吸附能力. 因此, 将该材料作为一种分子过滤器用于污水处理和水净化具有很大的发展潜力.



除了纤维素被广泛用于固载 β -环糊精的载体, 壳聚糖作为载体在研究中也取得了优良的吸附效果. Lü 等^[51]在用 β -环糊精修饰过的硅胶颗粒上在接枝羟甲基壳聚糖, 构筑一种新型的固相萃取材料. Lü 等用该材料进行了水相中 Cd(II) 的萃取吸附性能测试. 经测定, 该材料的最大吸附量为 11.3 mg/g , 并且选择性能好, 当溶液中存在 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 时, 不影响该材料对 Co^{2+} 的吸附. 尽管该材料的吸附效果与其

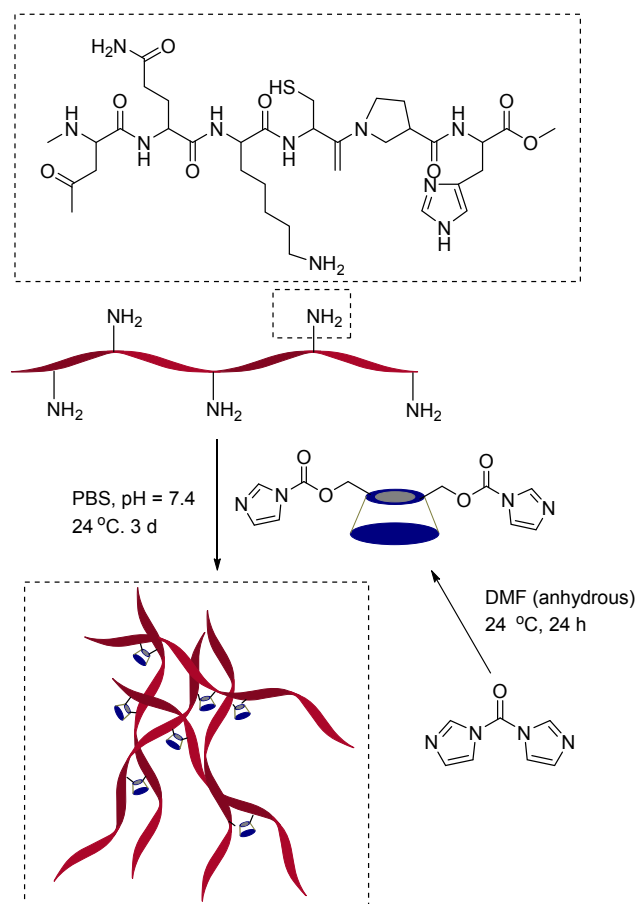
他文献报道相比较低, 但是该材料的选择性吸附, 以及该材料经过 20 次重复使用后, 吸附效果未见明显下降等特点, 可将该材料用于废水中某些金属离子的选择性富集萃取, 不仅能够达到净水的目的, 也能够资源再回收利用.

Yang 等^[52]通过海藻酸钠和 β -环糊精的酯化反应, 将 β -环糊精固载到海藻酸钠上构筑水凝胶材料 **Immo-CD-18**. 通过对亚甲基蓝的吸附及脱附实验研究发现, 该材料能将溶液中 98.6% 的亚甲基蓝吸附, 与未经过修饰的 β -环糊精相比, 吸附能力有了显著的提高. 同时, 该吸附材料在乙醇溶液中脱附率达到 98.1%, 能够有效地循环再利用. 此外, 该材料均为天然产物, 在环境中可以被快速降解, 可以作为一种安全、环保的染料废水处理材料.



Liu 等^[53]在固载吸附材料过程中, 利用 β -环糊精偶联作用, 而非利用传统的偶联方法、试剂. 在传统的环糊精修饰过程中, 一般都选择乙二醇、环氧氯丙烷、聚乙烯等作为偶联试剂, 此方法突破了传统的环糊精固载修饰方法. 同时, Liu 等还利用 β -环糊精的“主-客体”作用, 进行了抗癌药物甲氨蝶呤的吸附与缓释作用. Liu 等在合成过程中, 采用了猪的明胶作为原料, 与经二巯基咪唑活化的 β -环糊精进行共价聚合, 构建吸附材料 (Scheme 2). 根据 β -环糊精固载量的不同 (0, 11.1%, 13.5%, 15.2%), 对四个材料进行性能检测. 实验表明, 随着 β -环糊精固载量的增加, 吸附甲氨蝶呤量随之增加 (7.8, 12.2, 14.9, 16.4 mg/g). 之后在进行了缓释性能测定中发现, 明胶在磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 溶液中缓释效果很差, 吸附有甲氨蝶呤的明胶加入 PBS 溶液后随即发生脱附, 脱附率可达 75%, 随着 β -环糊精的增加, 缓释性能有明显的提升, 固载率 15.2% 的吸附材料在约 170 h 后未发生完全脱附, 且 30~90 h 缓释作用不明显, 表明该材料吸附后具有较强的稳定性. 同时, 该材料使用来源广泛的明胶, 生物可降解, 在生物体内排斥作用小, 可以作用药物靶向运输, 亦可用于昂贵药物的提取、分离.

Hu 等^[54]利用木质素 (sawdust) 和 β -环糊精构筑了材料用于吸附废水中的苯胺 (Eq. 1). 环氧氯丙烷是常见的偶联试剂, 但是具有一定的毒性, 因此 Hu 等在制备吸



图式 2 吸附材料的合成及应用

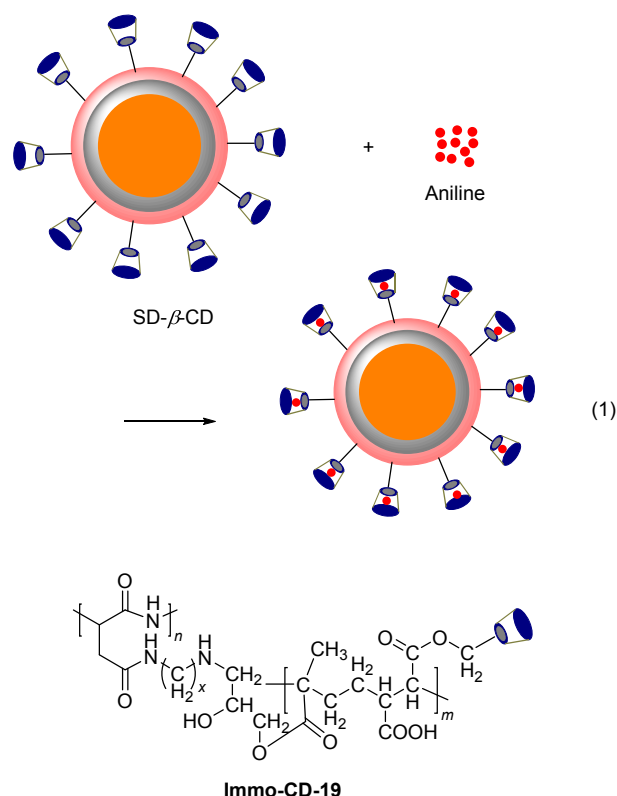
Scheme 2 Synthesis of the adsorbent and its application

附材料过程中运用了新合成策略, 避开了环氧氯丙烷的使用. 他们以柠檬酸为偶联剂, 联接木质素与 β -环糊精形成聚合材料. 该材料由于引入环糊精, 使得其吸附能力大大提升 ($q_{\max, \text{raw sawdust}} < 10 \text{ mg/g}$, $q_{\max, \text{SD-}\beta\text{-CD}} > 80 \text{ mg/g}$). 因为 β -环糊精具有上口直径 $6.5 \text{ \AA}$, 深度 $8 \text{ \AA}$ 的空腔结构^[55], 能够与苯环结构 ($6.8 \text{ \AA}$) 相互作用而将其包裹在空腔里面, 从而达到包结吸附的目的, 继而将苯胺从水中分离.

Sun 等^[56]将 β -环糊精固载到聚天冬氨酸上, 构筑生物可降解材料 **Immo-CD-19**, 进行对布洛芬的吸附及缓释性能. 该材料饱和和吸附性能约为 4 mg/g , 比天冬氨酸的吸附性能提高了一倍多. 虽然该材料的吸附能力与其他材料相比较小, 但该材料可以被生物降解, 可以用于废水中微量污染物的处理, 也可以用做药物载体以扩大水不溶性药物的使用范围.

4 结论与展望

β -环糊精来源于可再生资源, 无毒, 可生物降解, 并且具有“内腔疏水, 外壁亲水”的特殊结构和性质, 已成为构筑各种功能材料的优良结构单元, 特别是吸附材



料的构建以及对环境污染物的吸附性能测试.

本综述基于课题组对环糊精化学的研究, 以固载材料的不同, 介绍了不同固载化环糊精的构筑方法及其在吸附领域中的应用. 希望通过本综述, 读者能够深入了解 β -环糊精在吸附领域中的发展方向及其前景. 未修饰的 β -环糊精在水相中溶解性较好, 使用过程中回收困难, 使 β -环糊精在应用上受到限制. 对 β -环糊精进行适当的修饰, 不但可以增加 β -环糊精主体官能团的种类和数量, 可以更容易与其他材料进行固载修饰, 增加 β -环糊精的水不溶性以及分散性能, 同时一定程度上也能增加吸附性能.

通过以上综述表明, 对于 β -环糊精的固载没有局限在单独材料的使用, 很多研究报道所制备的吸附材料同时使用 2 种或 2 种以上的固载材料, 通过多种材料的相互协同作用, 改善并提高 β -环糊精固载材料在水相中的分散、吸附、再回收等性能. 因此, 在选择载体材料时, 应全面考虑 β -环糊精以及固载材料表面的官能团特性、固载率、制备方法等要素, 以降低成本、切合实际应用为目标, 力求以简易的制备方法构筑性能更加优异的固载化 β -环糊精, 从而缩小理论研究与实际应用的差距.

同时, 以可再生资源构建吸附材料, 不仅完全符合“绿色化学”理念, 对化学工业的“绿色化”发展具有重要的推动作用. β -环糊精构筑材料的生物兼容性、环保性, 以及可以有效吸附水中有机污染物, 易于回收不造

成环境的二次污染, 是今后实现化学工业“绿色化”发展的重要研究方向之一。

References

- [1] Villiers, A. *Compt. Rend.* **1891**, 112, 536.
- [2] Astray, G.; Gonzalez-Barreiro, C.; Mejuto, J. C.; Rial-Otero, R.; Simal-Gandara, J. *Food Hydrocolloids* **2009**, 23, 1631.
- [3] Szejtli, J.; Szente, L. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2005**, 61, 115.
- [4] Del Valle, E. M. M. *Process Biochem.* **2004**, 39, 1033.
- [5] Arima, H.; Kondo, T.; Irie, T.; Uekama, K. *J. Pharm. Sci.* **1992**, 81, 1119.
- [6] Kristmundsdóttir, T.; Loftsson, T.; Holbrook, W. P. *Int. J. Pharm.* **1996**, 139, 63.
- [7] Pitha, J.; Harman, S. M.; Michel, M. E. *J. Pharm. Sci.* **1986**, 75, 165.
- [8] Cathum, S. J.; Dumouchel, A.; Punt, M.; Brown, C. E. *Soil Sediment Contam.* **2007**, 16, 15.
- [9] Yamasaki, H.; Makihata, Y.; Fukunaga, K. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, 83, 991.
- [10] Song, C.; Ding, L.; Yao, F.; Deng, J.; Yang, W. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 91, 217.
- [11] Zhou, D. X.; Sun, T.; Deng, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 239 (in Chinese).
(周冬香, 孙涛, 邓维, 有机化学, **2012**, 32, 239.)
- [12] Sun, T.; Li, J. Y.; Hao, A. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 2054 (in Chinese).
(孙涛, 李建业, 郝爱友, 有机化学, **2012**, 32, 2054.)
- [13] Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 875.
- [14] Ramamurthy, V.; Eaton, D. F. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 300.
- [15] Maher, Fathalla.; Amelia, N.; Li, S. C.; Russell, S.; Ulrike, D.; Janarthanan, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9966.
- [16] Camacho, C.; Matias, J.; Cao, R.; Matos, M.; Chico, B.; Hernandez, J.; Longo, M.; Sanroman, M.; Villalonga, R. *Langmuir* **2008**, 24, 7654.
- [17] Kaneto, U.; Fumitoshi, H.; Tetsumi, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2045.
- [18] Shen, H. M.; Ji, H. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 791 (in Chinese).
(沈海民, 纪红兵, 有机化学, **2011**, 31, 791.)
- [19] Shen, H. M.; Ji, H. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 975 (in Chinese).
(沈海民, 纪红兵, 有机化学, **2012**, 32, 975.)
- [20] Shen, H. M.; Ji, H. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1684 (in Chinese).
(沈海民, 纪红兵, 有机化学, **2012**, 32, 1684.)
- [21] Shen, H. M.; Ji, H. B. *Tetrahedron* **2013**, 69, 8360.
- [22] Shen, H.-M.; Zhu, G.-Y.; Yu, W.-B.; Wu, H.-K.; Ji, H.-B.; Shi, H.-X.; Zheng, Y.-F.; She, Y.-B. *RSC Adv.* **2015**, 5, 84410.
- [23] Ai, F.; Wang, Y.; Chen, H.; Yang, Y. H.; Tan, T. T. Y.; Ng, S. C. *Analyst* **2013**, 138, 2289.
- [24] Lukhele, L. P.; Krause, R. W. M.; Mamba, B. B.; Momba, M. N. B. *Water SA* **2010**, 36, 433.
- [25] Keletso, M.; Maurice S. O.; Sabelo D. M. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 2, 18.
- [26] Mamba, G.; Mbianda, X. Y.; Govender, P. P. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 98, 470.
- [27] Sinha, A.; Basiruddin, S.; Chakraborty, A.; Jana, N. R. *ACS Appl. Mater Interfaces* **2015**, 7, 1340.
- [28] Shen, H.-M.; Zhu, G.-Y.; Yu, W.-B.; Wu, H.-K.; Ji, H.-B.; Shi, H.-X.; She, Y.-B.; Zheng, Y.-F. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 356, 1155.
- [29] Wang, D.; Liu, L.; Jiang, X.; Yu, J.; Chen, X.; Chen, X. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 329, 197.
- [30] Wang, D.; Liu, L.; Jiang, X.; Yu, J.; Chen, X. *Colloids Surf. A* **2015**, 466, 166.
- [31] Wang, H.; Liu, Y. G.; Zeng, G. M.; Hu, X. J.; Hu, X.; Li, T. T.; Li, H. Y.; Wang, Y. Q.; Jiang, L. H. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 113, 166.
- [32] Liu, X.; Yan, L.; Yin, W.; Zhou, L.; Tian, G.; Shi, J.; Yang, Z.; Xiao, D.; Gu, Z.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 12296.
- [33] Badruddoza, A. Z.; Shawon, Z. B.; Tay, W. J.; Hidajat, K.; Uddin, M. S. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 91, 322.
- [34] Li, H.; El-Dakdouki, M. H.; Zhu, D. C.; Abela, G. S.; Huang, X. *Chem. Commun. (Camb)* **2012**, 48, 3385.
- [35] Riss, J.; Cloyd, J.; Gates, J.; Collins, S. *Acta Neurol. Scand* **2008**, 118, 69.
- [36] Cai, K.; Li, J.; Luo, Z.; Hu, Y.; Hou, Y.; Ding, X. *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, 47, 7719.
- [37] Yu, L.; Xue, W.; Cui, L.; Xing, W.; Cao, X.; Li, H. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, 64, 233.
- [38] Song, X. L.; Sun, L. B.; He, G. S.; Liu, X. Q. *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, 47, 650.
- [39] Zhang, X.; Yang, Z.; Li, X.; Deng, N.; Qian, S. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 825.
- [40] Anandan, S.; Yoon, M. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 271.
- [41] Tachikawa, T.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 7585.
- [42] Wu, H.; Kong, J.; Yao, X.; Zhao, C.; Dong, Y.; Lu, X. *Chem. Eng. J.* **2015**, 270, 101.
- [43] Poon, L.; Wilson, L. D.; Headley, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127, 4889.
- [44] Han, J.; Xie, K.; Du, Z.; Zou, W.; Zhang, C. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 120, 85.
- [45] Kono, H.; Nakamura, T. *React. Funct. Polym.* **2013**, 73, 1096.
- [46] Li, N.; Wei, X.; Mei, Z.; Xiong, X.; Chen, S.; Ye, M.; Ding, S. *Carbohydr. Res.* **2011**, 346, 1721.
- [47] Kayaci, F.; Aytac, Z.; Uyar, T. *J. Hazard Mater.* **2013**, 261, 286.
- [48] Huang, Z.; Wu, Q.; Liu, S.; Liu, T.; Zhang, B. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 97, 496.
- [49] Kono, H.; Onishi, K.; Nakamura, T. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 98, 784.
- [50] Celebioglu, A.; Demirci, S.; Uyar, T. *Appl. Surf. Science* **2014**, 305, 581.
- [51] Lü, H.; An, H.; Wang, X.; Xie, Z. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, 61, 359.
- [52] Yang, J.-S.; Han, S.-y.; Yang, L.; Zheng, H.-C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, n/a.
- [53] Liu, C.; Zhang, Z.; Liu, X.; Ni, X.; Li, J. *RSC Adv.* **2013**, 3, 25041.
- [54] Hu, Q.; Gao, D.-W.; Pan, H.; Hao, L.; Wang, P. *RSC Adv.* **2014**, 4, 40071.
- [55] Morin-Crini, N.; Crini, G. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 38, 344.
- [56] Sun, Z. Y.; Shen, M. X.; Yang, A. W.; Liang, C. Q.; Wang, N.; Cao, G. P. *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, 47, 1072.

(Lu, Y.)