

· 综述 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0284-12

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024040284

含环糊精吸附剂的合成与应用*

金秋^{1**}, 王霄鹏¹, 王丽霞¹, 袁金颖^{2**}

(¹河南农业大学理学院, 郑州 450002; ²清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 环糊精是直链淀粉在酶作用下水解生成的无毒、天然、廉价的环状低聚糖, 其疏水空腔可以通过主客体作用包覆污染物中的疏水分子, 尤其是芳香类分子, 从而提高其吸附效率和吸附选择性。采用环糊精直接和交联剂反应或者采用环糊精对吸附剂进行修饰, 可以得到含有环糊精的吸附剂。含有环糊精的吸附剂在吸附分离等领域有广阔的应用前景。文章综述了近年来环糊精在吸附分离材料方面的研究进展, 总结了含环糊精吸附剂的不同合成方法; 并针对含环糊精吸附剂对有机分子、重金属离子及有机染料等污染物的吸附特点进行分类和探讨; 最后对含环糊精吸附剂的未来发展方向进行展望, 旨在引起研究者对含有环糊精吸附剂的研究兴趣, 并为其提供一些新的启发和思路。

关键词: 环糊精, 吸附剂, 有机分子, 吸附

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A

1 前言

随着工业的快速发展, 工业废水、废气及废渣等各种污染物的不达标排放量逐年增加, 对水、空气和土壤都造成了严重的污染, 对人类赖以生存的环境造成威胁, 已严重影响人类的日常生活活动^[1-2]。这些有机或无机污染物有毒、有害, 对人类的健康不利。其中, 以采矿、电镀、制革等行业释放出的重金属离子 (Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{2+})、有机染料、有机小分子污染物 (苯酚、苯胺、双酚 A、对硝基苯酚、氯苯等) 及各种杀虫剂等最为常见^[3-4]。重金属离子和有机污染物毒性强、危害性大、降解困难, 如果进入人体, 易在机体内累积并引发癌症、基因突变等多种病变, 对人类健康造成很大伤害^[5-10]。多年来, 人们采用各种方法和技术手段对环境污染进行治理, 常用的方法有化学沉淀

法、离子交换法、膜过滤法、电化学处理法及吸附法等^[11-21]。采用吸附法治理环境污染时, 最常用的吸附剂是活性炭、吸附树脂及吸附纤维等高分子吸附剂。与活性炭相比, 高分子吸附剂有较强的机械强度、较大的比表面积和良好的再生性能, 在吸附分离领域应用广泛。大部分高分子吸附剂的水溶性较差, 对具有疏水性的有机小分子污染物具有较好的吸附效果^[22]。研究表明, 含有环糊精的高分子吸附剂与传统高分子吸附剂相比, 对重金属离子及有机污染物分子具有更好的吸附性能和吸附选择性。

环糊精是支链淀粉在一定条件下由 D-(+)-吡喃葡萄糖通过 α -1,4 糖苷键形成的环状低聚糖。Villiers 于 1891 年首次发现环糊精后, Schardinger 在 1904 年详细描述了环糊精的制备和性质^[23]。作为多糖的一种, 环糊精来源广泛, 价格低廉, 无毒且易降解, 是一种可再生资源。

* 收稿日期: 2023-09-28

作者简介: 金秋 (1975—), 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子。

**通信作者: 金秋, E-mail: jinqiukl@henau.edu.cn; 袁金颖, E-mail: yuanjy@mail.tsinghua.edu.cn.

引用本文: 金秋, 王霄鹏, 王丽霞, 袁金颖. 含环糊精吸附剂的合成与应用 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 284-295.

Citation: JIN Qiu, WANG Xiao-peng, WANG Li-xia, YUAN Jin-ying. Synthesis and Application of Adsorbents Containing Cyclodextrins [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 284-295.

目前已经发现的环糊精通常含有6~12个葡萄糖单体, 最常见的有 α -环糊精(6个葡萄糖单体)、 β -环糊精(7个葡萄糖单体)和 γ -环糊精(8个葡萄糖单体)3种(见图1), 其中以 β -环糊精最为常见且价格最低。环糊精还有多种衍生物, 常见的有甲基环糊精、羟乙基化环糊精、羟丙基化环糊精及酰基化环糊精等。环糊精内侧为疏水空腔, 外侧则含有大量羟基, 亲水性较高^[24-27]。环糊精的疏水性空腔能和水溶液中适宜尺寸的多种有机物分子形成主-客体络合物, 因此对很多有机分子具有良好的立体选择性和识别性能^[28-31]。环糊精分子外侧的亲水性羟基可以和高价金属离子产生螯合作用, 有效吸附金属离子。在吸附分离领

域, 含有环糊精的吸附剂广泛用于治理环境污染, 原因在于环糊精的存在可以提高吸附剂对水溶性有机小分子及重金属离子等污染物的吸附效果^[32-34]。基于环糊精的以上结构特点, 合成含有环糊精结构单元的高分子吸附剂在吸附分离等领域逐渐得到重视。合成方法上, 可以通过不同的物理或化学方法, 把环糊精修饰或镶嵌到高分子吸附剂上, 得到环糊精修饰的高分子吸附剂, 从而达到提高高分子吸附剂对重金属离子或有机污染物的吸附性能和吸附选择性的目的^[35-36]。除了应用在吸附分离领域以外, 环糊精在环保、医药、高分子合成及化妆品等诸多领域也有广泛应用^[37-41]。

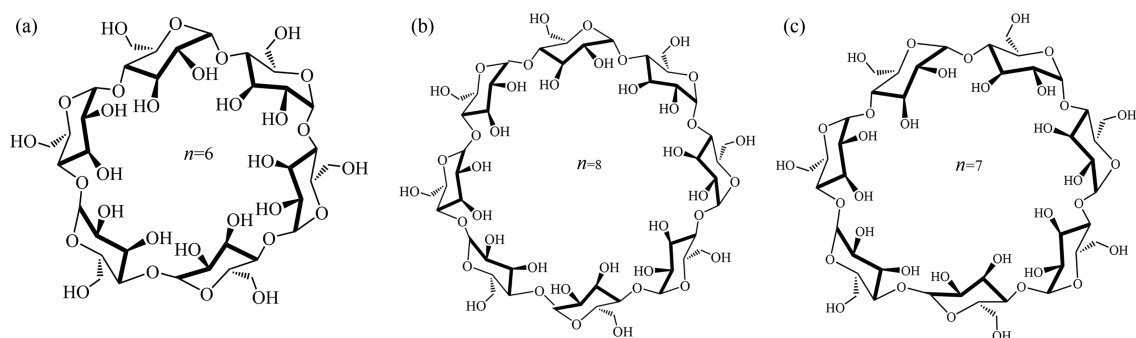


图1 常见环糊精基本结构: (a) α -环糊精; (b) β -环糊精; (c) γ -环糊精。

Figure 1 Basic structure of common cyclodextrins: (a) α - cyclodextrin; (b) β - cyclodextrin; (c) γ - cyclodextrin.

近年来, 含环糊精结构单元的高分子吸附剂的合成及应用的研究发展迅速, 应用范围也不断扩大。为了让含有环糊精结构单元的吸附剂得到更广泛的关注和应用, 本文重点从含环糊精结构单元的高分子吸附剂的合成方法和应用范围2个方面进行概述, 同时对近年来含环糊精吸附剂的发展和应用方向进行展望, 以期含环糊精结构单元的高分子吸附剂的合成和应用的研究工作提供启示。

2 含环糊精结构单元的高分子吸附剂的合成方法

2.1 环糊精或功能化环糊精直接聚合得到高分子吸附剂

高分子吸附剂通常是通过小分子单体在一定的反应条件下聚合得到的, 因此以环糊精为基本原料合成吸附剂一般通过以下途径: 先用含有不同功能基团的化合物对环糊精进行功能化修饰, 得到功能化环糊精有机小分子, 然后

进行不同的聚合反应, 最后在环糊精分子上引入双键等不饱和键, 利用不饱和键直接聚合反应, 或与丙烯酸、丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶等含有不饱和键的化合物发生嵌段共聚反应, 得到含有环糊精的高分子吸附剂。王佳玉等^[42]采用双键修饰的 β -环糊精和二乙烯基苯发生共聚反应, 制备了一种多孔的高比表面积的聚合物, 实现了对水溶性有机污染物的选择性吸附, 合成过程见图2; 其次, 采用含有苯环等芳香环的化学物质与环糊精上的羟基反应, 在环糊精分子上引入芳香环; 最后利用芳香环易发生亲电取代反应的化学性质, 采用1, 4-二氯甲基苯(DCX)及4, 4'-二氯甲基联苯(BCMBP)等交联剂发生傅-克烷基化交联反应, 得到含环糊精的吸附树脂。Tu等^[43]首先采用苕基溴和环糊精反应, 得到含有苯环结构的环糊精PBCD, 再以4, 4'-二氯甲基联苯或1, 4-二氯甲基苯为交联剂, 在 FeCl_3 的催化下, 与含有苯环的环糊精PBCD上的苯环发生傅-克烷基化交

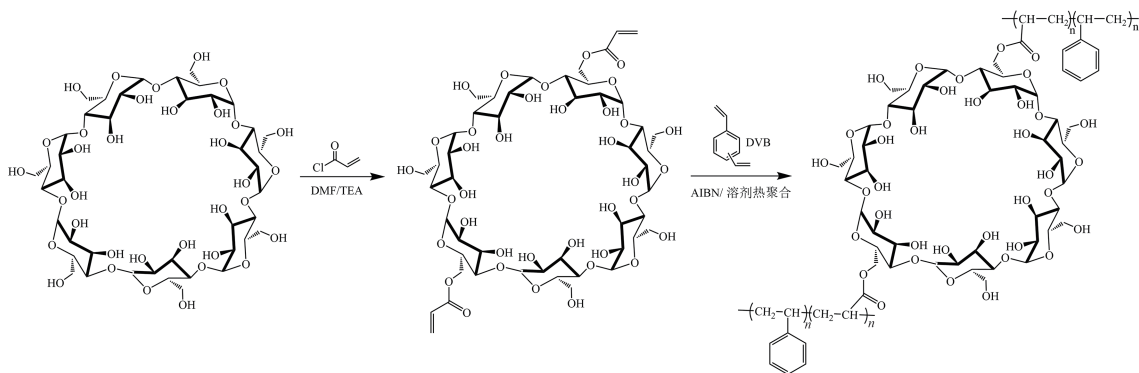


图2 双键修饰的 β -环糊精和二乙烯基苯共聚反应示意图。

Figure 2 Schematic diagram of copolymerization reaction between Double-bond modified β -cyclodextrin and divinylbenzene.

联反应, 得到含环糊精的高分子吸附剂PBCD-B-D, 该树脂的比表面积高达 $1445 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时研究了该树脂对3-苯基苯酚、2-萘酚、对硝基苯酚及4-氯酚的吸附性能。结果表明, 树脂PBCD-B-D对这些水溶性的有机污染物1 min内的去除率高达95%, 对3-苯基苯酚和2-萘酚的吸附速率常数是颗粒状活性炭的827~1187倍, 吸附量是颗粒状活性炭的2倍, 且该树脂可以采用甲醇实现再生利用。

除了采用不饱和键或芳香环对环糊精进行修饰聚合之外, 环糊精还可以直接和环氧氯丙烷、

甲醛、二异氰酸酯及四氟对苯二腈等交联剂发生交联反应, 得到交联型环糊精高分子吸附剂。该方法合成步骤简单, 所得吸附剂的环糊精含量较高, 但机械强度较低, 因此其应用受到一定的限制^[44-46]。Xu等^[47]以 β -环糊精、环氧氯丙烷及四氟对苯二腈为原料, 合成一种含有环糊精的大孔和超微孔丰富的高分子吸附剂(合成过程见图3), 并以双酚A及3-苯基苯酚为吸附对象, 研究了该吸附剂的吸附性能。结果表明, 该吸附剂对有机微污染物吸附速率极快, 分别是同等条件下活性炭和商业树脂XAD-4的45倍和581倍。

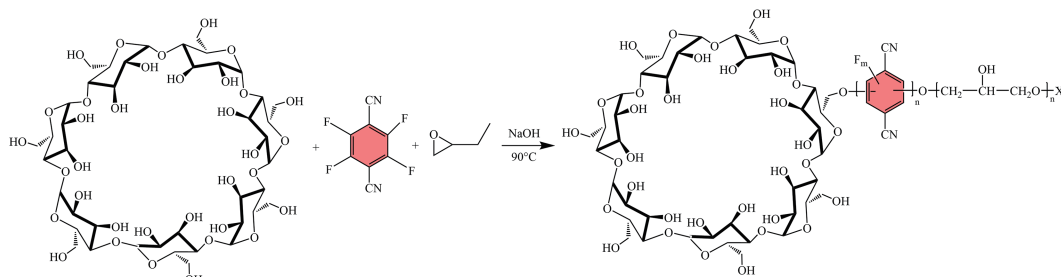


图3 β -环糊精、环氧氯丙烷及四氟对苯二腈聚合反应示意图。

Figure 3 Schematic diagram of polymerization reaction of β -cyclodextrin, epichlorohydrin, and tetrafluoro p-phenylenediamine.

Wang等^[48]以 β -环糊精、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸为原料, 使其直接发生化学反应, 合成了一种含有 β -环糊精的水凝胶, 并研究了该水凝胶对亚甲基蓝的吸附性能。研究表明, 该水凝胶对亚甲基蓝的最大吸附量达 2638.22 mg/g 。Junthip等^[49]采用 β -环糊精和柠檬酸在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应30 min, 制得含有环糊精的非水溶性高分子吸附剂, 并研究了不同吸附条件下其对农药百草枯的吸附性能。赵春雷等^[50]以环氧氯丙烷和 β -环糊精为原料进行交联

共聚反应, 得到含 β -环糊精的吸附剂, 并考察了不同条件下该吸附剂对双酚A的吸附性能, 结果表明, 该吸附剂对双酚A的10 min吸附率在80%以上。双酚A与吸附剂之间的氢键作用及环糊精空腔对芳香环的包合作用是该吸附剂吸附的主要动力, 该吸附剂还具有良好的循环再生性能。邹东雷等^[51]采用 β -环糊精和环氧氯丙烷合成了含有环糊精的交联聚合物, 并研究了其对氯苯的吸附性能, 研究表明, 水溶液中的氯苯可以和聚合物上的 β -环糊精发生包

合作用而被有效除去, 其去除率达到80%, 吸附饱和后的聚合物可以用乙醇脱附再生。陈永明等^[52]采用 β -环糊精和环氧氯丙烷聚合得到吸附剂, 然后利用对甲基苯磺酰氯处理吸附剂, 采用乙二胺和二乙烯三胺对树脂进行修饰, 得到含有环糊精的碱性吸附树脂, 并研究了树脂对邻硝基苯酚和对硝基苯酚的吸附性能。结果表明, 所合成的树脂具有良好的亲水性, 树脂对吸附质的吸附能力明显提升。树脂吸附作用的主要动力是 β -环糊精的疏水空腔和吸附质之间的主客体包合作用以及胺基与吸附质之间的酸碱反应。吴宏翔等^[53]分别以六亚甲基二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯及二苯基甲烷二异氰酸

酯为交联剂和 β -环糊精发生聚合反应, 得到3种含有环糊精的聚氨酯复合吸附材料, 并研究其对双酚A和亚甲基蓝的吸附性能。结果表明, 此3种含有环糊精的聚氨酯复合吸附材料具有良好的吸附性, 且经过多次再生后吸附性能稳定, 具有良好的可再生性。Alsbaiee等^[33]采用 β -环糊精和四氟对苯二腈发生交联反应, 制备出由刚性芳香环相连接的具有介孔结构的高分子吸附剂(反应过程见图4), 该吸附剂具有较大的比表面积; 以活性炭为参照, 研究了其对水溶液中双酚A的吸附性能。结果表明, 与活性炭相比, 该吸附剂对污染物的吸附速率更快, 吸附更彻底。

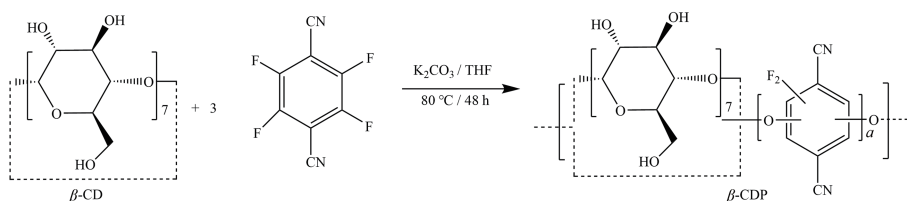


图4 β -环糊精和四氟对苯二腈交联反应过程。

Figure 4 Crosslinking reaction process of β -cyclodextrin and tetrafluoro benzonitrile.

Zhou等^[54]采用环糊精和四氟对苯二腈发生亲核取代反应, 制备出含有环糊精的高分子吸附剂 β -CDP, 研究了 β -CDP在单一或混合吸附体系下对双酚A、氯二甲基苯酚及酰胺咪嗪3种有机污染物的去除作用, 结果表明, 吸附剂 β -CDP对双酚A、氯二甲基苯酚及酰胺咪嗪的最大吸附量分别为164.4、144.1、136.4 mg/g。

Wang等^[55]利用4,4'-二氟二苯砜和环糊精反应(反应过程见图5), 制备出一种交联 β -环糊精聚合物, 该聚合物能够快速通过吸附作用去除水中99%以上的广谱有机微污染物; 对双酚A的静态吸附实验结果表明, 该聚合物的吸附速度快、吸附能力强, 对双酚A的最大吸附量为113.0 mg/g。

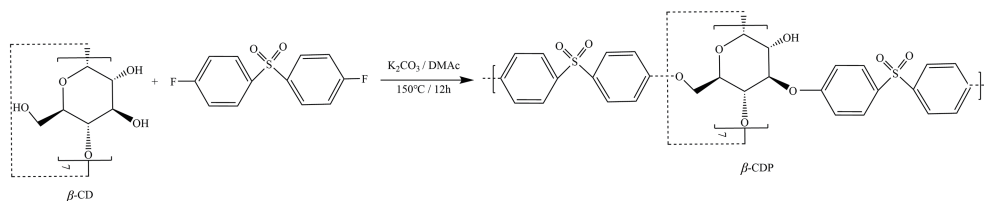


图5 β -环糊精与4,4'-二氟二苯砜反应过程。

Figure 5 Reaction process of β -cyclodextrin with 4,4'-difluorodiphenylsulfone.

直接采用环糊精或功能化环糊精和交联剂发生聚合反应得到的含环糊精吸附剂的特点是环糊精含量较高, 而且可以根据具体需要对环糊精含量进行控制; 其缺点是合成成本相对较高, 并且吸附剂的降解性能相对较差。以上研究结果表明, 吸附剂中环糊精结构单元的存在可以明显提高吸附剂对水溶液中污染物的吸附

效率, 具有明显的吸附优势和广阔的应用前景。

2.2 环糊精修饰的人工合成高分子吸附剂

目前, 市面上的有机高分子吸附剂以人工化学合成的吸附树脂和吸附纤维为主。吸附树脂和吸附纤维等高分子吸附剂本身具有一定的吸附能力, 利用这些高分子吸附剂上残留的、固有的或人工修饰的官能团和环糊精直接或间

接反应,可以制备出含有环糊精的高分子吸附剂。赵晓斌等^[56]将苯乙烯和二乙烯基苯在水溶液中进行悬浮聚合,得到含有悬挂双键的吸附树脂珠体,利用树脂上剩余的双键和甲基丙烯酸环氧丙酯进行聚合反应引发接枝共聚反应,再利用树脂上的活性环氧基团和 β -环糊精上的

羟基反应,成功地将 β -环糊精修饰到树脂珠体上(合成过程见图6);研究了树脂对苯酚、苯胺、对硝基苯胺及邻硝基苯胺的吸附性能。结果表明,树脂上 β -环糊精含量越高,对上述物质的吸附能力越强, β -环糊精对该类物质的包络作用提高了树脂的吸附能力。

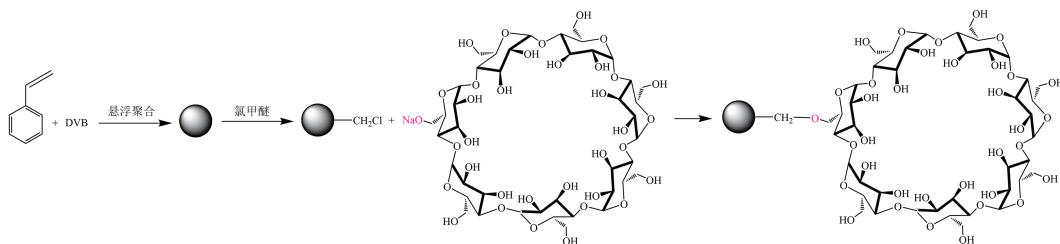


图6 树脂进行环糊精修饰过程示意图.

Figure 6 Schematic diagram of resin modification process with cyclodextrin.

赵晓斌等^[57-59]还以苯乙烯和二乙烯基苯悬浮聚合得到的高分子聚合物珠体为基本原料,利用氯甲醚、环氧氯丙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯等对树脂进行修饰,再与 β -环糊精反应,得到一系列具有包络吸附功能的高分子吸附剂,并研究了此高分子吸附剂对胆红素、酚类及安眠药的吸附性能。结果表明,该高分子吸附剂可以实现对上述物质的高容量吸附,并呈现选择性识别功能。

环糊精修饰的人工合成高分子吸附剂的优点是环糊精的引入提高了原吸附剂对污染物的吸附性能和吸附选择性,容易再生利用等;其缺点是合成过程为非均相反应,比小分子均相反应相对困难,所得吸附剂中环糊精含量有限,人工合成高分子吸附剂自身降解性能相对较差。

2.3 环糊精修饰的天然高分子吸附剂

天然高分子吸附剂的种类很多,壳聚糖和木质素是自然界中储量最大和最常见2种。

2.3.1 环糊精修饰的壳聚糖基吸附剂

壳聚糖是甲壳素在碱性条件下受热脱去N-乙酰基后得到的一种高分子化合物,又名脱乙酰甲壳素、聚氨基葡萄糖。甲壳素广泛存在于虾、蟹等低等动物外壳,藻类等低等植物及蘑菇等真菌中,结晶度较高。甲壳素来源广泛,价格低廉,在自然界中含量丰富,是一种可再生高分子资源,并且具有良好的吸附功能和生物降解性。壳聚糖是一种碱性多糖,具有生物碱的特性,其分子链上含有大量氨基和羟基,因此可以采用不同的化学反应进行衍生化处理,

对壳聚糖进行修饰和改性,制备不同性质、不同用途的高分子聚合物。其中,采用环糊精对壳聚糖进行改性是其中1个修饰改性方向。将环糊精修饰到壳聚糖上所得的聚合物,除了具有环糊精包络识别性能之外,还具有易降解、无毒、原料来源广泛及价格低廉等优点,在化学分离、污水处理、药物负载等领域得到广泛应用^[60-62]。喻红竹等^[63]首先对 β -环糊精进行羧甲基化处理,然后利用氯化亚砷对羧甲基- β -环糊精进行酰氯化处理,通过酰氯化产物和壳聚糖反应将 β -环糊精接枝到壳聚糖分子上,得到一种新型的含有 β -环糊精的壳聚糖吸附剂,并研究了该吸附剂对水溶液中苯酚的吸附性能。研究表明,由于 β -环糊精的引入,环糊精和苯酚之间的包络作用促进了吸附剂对苯酚的吸附,其对苯酚的吸附性能优于单纯壳聚糖的。魏永峰等^[64]以壳聚糖和 β -环糊精为原料,合成了一种含环糊精的壳聚糖衍生聚合物CTS- β -CD,并研究了不同条件下该聚合物对对硝基苯酚的吸附性能。结果表明,在初始浓度为150 mg/L、pH值为11.2、温度为35 °C时,该聚合物对对硝基苯酚的吸附量为83.76 mg/g,而相同条件下未用环糊精修饰的壳聚糖的最大吸附量仅为29.20 mg/g。Chiu等^[65]以二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)为交联剂,把环糊精修饰固载到壳聚糖上,研究了HMDI及 β -环糊精浓度、交联时间、反应温度等因素对固载效果的影响,并对固载反应条件进行了优化。葛亚芳等^[66]用壳聚

糖和甲醛反相悬浮聚合,得到甲醛保护壳聚糖微粒,以环氧氯丙烷为交联剂和 β -环糊精反应得到环糊精修饰的壳聚糖吸附剂,并考察了pH值、浓度、NaCl含量等对2,4-二硝基苯酚吸附性能的影响。结果表明,环糊精修饰的壳聚糖聚合物微粒耐酸碱,在pH值为3.6的情况下对2,4-二硝基苯酚的平衡吸附量高达325 mg/g。Kekes等^[67]采用环糊精修饰壳聚糖得到含环糊精的高分子吸附剂,通过吸附实验证明,该吸附剂对 Cr^{6+} 具有良好的吸附效果,最大吸附量为555.56 mg/g,而同等条件下,未经修饰的壳聚糖对 Cr^{6+} 的最大吸附量仅为400.00 mg/g。

Usman等^[68]采用次氨基三乙酸作为交联剂,分别与 β -环糊精及壳聚糖上的羟基反应,得到 β -环糊精修饰的壳聚糖吸附剂,并研究了其对金属离子和染料的共吸附行为。结果表明,该吸附剂对Hg(II)、亚甲基蓝、甲基橙的最大吸附量分别为178.3、162.6、132.5 mg/g。

2.3.2 环糊精修饰的木质素基吸附剂

除了壳聚糖以外,木质素也常用来制备高分子吸附剂。木质素是一类由苯丙烷以碳-碳键和醚键连接而成的无定形聚合物,其在植物和一些藻类的支持组织中大量存在,是细胞壁的重要组成部分。木质素在自然界储量丰富,是分布广泛的可再生生物质资源之一。木质素还可以从造纸废液中提取,成本是活性炭的1/20。木质素本身具有多孔结构,并且含有羟基、羰基、羧基、甲氧基等多种活性官能团。这些官能团可以与金属离子发生配位作用,形成木质素-金属螯合物,因此表现出对金属离子良好的吸附性能。Srivastava等^[69]研究了木质素对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能,在温度为40 °C的条件下,木质素对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的平衡吸附量可分别达1865 mg/g和95 mg/g。何蕊等^[70]利用以马尾松为原料的木质素制备了低成本重金属吸附剂,并以麦草木质素和活性炭为参照,研究了不同pH值、不同温度条件下木质素对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能。结果表明,木质素对水溶液中 Pb^{2+} 的主要吸附动力为其表面的功能基团和金属离子之间的化学作用力。活性炭比表面积是木质素的200多倍,然而在相同的实验条件下,木质素对 Pb^{2+} 的单位比表面积饱和吸附量却是活性炭的1000多倍。为了进一步提高木质素对污染物

的吸附选择性和吸附性能,可以通过化学方法对木质素进行改性,获得具有更高性能的木质素基吸附材料。胡春平等^[71]采用环氧氯丙烷对木质素进行修饰,得到含环氧官能团的木质素基环氧树脂,再将 β -环糊精接枝固载到木质素基环氧树脂上,制备出具有包络吸附性能的木质素基 β -环糊精吸附剂,并考察了其对 Cu^{2+} 的吸附性能。

壳聚糖和木质素是最常用作吸附剂的天然高分子材料。除此以外,一些其他的天然高分子材料也可以和环糊精反应制备高分子吸附剂。Mpatani等^[72]用 β -环糊精对甘蔗渣进行修饰处理,研究了所得吸附剂对双酚A、亚甲基蓝、中性红的吸附性能。结果表明,吸附剂在298 K的温度条件下,对双酚A、亚甲基蓝、中性红的最大吸附量分别为121、963、685 mg/g,并可以用75%的乙醇和0.1 mol/L的HCl溶液进行再生。

壳聚糖、木质素等天然高分子吸附剂经过环糊精修饰后,对重金属离子及有机污染物的吸附性能和吸附选择性有所提高。该修饰过程属于非均相反应,吸附剂中环糊精含量比较有限。但天然高分子吸附剂经环糊精修饰后,其无毒、易降解及价格低廉的优点仍保留,因此从长远看,采用环糊精对天然高分子吸附剂进行修饰改性,仍是研究的重点方向之一。

2.4 环糊精的物理共混及静电纺丝

采用环糊精直接聚合或对高分子吸附剂进行修饰改性,都可以制备含有环糊精的高分子吸附剂。此外,还可以在特定条件下通过静电纺丝或机械共混法合成含环糊精的高分子吸附剂。鲁冠秀等^[73]以六氟异丙醇和水为溶剂,采用共混法得到环糊精质量分数高达70%的纳米纤维,然后经过交联处理得到交联型纳米纤维,并考察了该纤维对染料的吸附性能。研究表明,该纤维对多种含芳香环的染料具有良好的吸附性。张旺等^[74]以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,采用聚丙烯腈(PAN)和不同量的 β -环糊精混合,利用静电纺丝法得到一系列含有 β -环糊精的纳米纤维,并研究了纤维对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明,纤维中的 β -环糊精能够显著提高纤维对亚甲基蓝的吸附能力。共混法所合成的吸附剂中由于缺乏化学键作用,吸附剂的稳定性有待提高。

2.5 环糊精修饰的无机吸附材料

硅胶和活性炭是最常用的无机吸附材料。20世纪90年代初,美国Mobil公司首次合成了硅胶类介孔分子筛。该分子筛具有孔径可调、比表面积较大、骨架结构稳定及表面有可供修饰的硅羟基等优点,因此在吸附及催化领域引起人们广泛的研究兴趣^[75]。Huq等^[76]通过环糊精的硅氧烷单体原位一步合成,在介孔硅胶骨架上成功引入环糊精,得到含环糊精结构单元和规整孔结构的环糊精修饰介孔硅吸附材料。

除了硅胶以外,氧化石墨烯也具有较大的比表面积。氧化石墨烯表面含有丰富的含氧官能团,亲水性能较好,因此也是一种理想的无机吸附材料。研究表明,氧化石墨烯对金属离子及阳离子染料均有较好的吸附性能。Yang等^[77]通过交联法,用 β -环糊精(β -CD)对氧化石墨烯进行修饰改性,得到 β -环糊精修饰的氧化石墨烯复合吸附材料(β -CD/GO),并研究了该吸附材料在不同温度、不同吸附时间、不同吸附材料浓度等条件下对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明,在反应温度为70℃、吸附时间为60 min、吸附材料浓度为0.04 g/L的吸附条件下,复合吸附材料 β -CD/GO对亚甲基蓝的吸附去除率比同等条件下单纯氧化石墨烯的高出20%~90%;复合吸附剂的最大吸附量为76.4 mg/g,利用无水乙醇可以实现对吸附剂的有效再生。邹静等^[78]采用氧化石墨烯、环糊精、水合肼及氨水溶液进行还原反应,得到含环糊精的氧化石墨烯复合吸附材料,并研究了不同pH值、不同温度、不同吸附时间等条件下环糊精复合吸附材料对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能。结果表明,该复合吸附材料对水溶液中的 Cu^{2+} 表现出优异的吸附性能,在中性吸附条件下,经24 h平衡吸附后,平衡吸附量高达212.22 mg/g,去除率为83.46%。氧化石墨烯较大的比表面积、表面的含氧基团及环糊精较高的羟基含量是其吸附量大的主要因素。由此可见,将环糊精和无机吸附材料相结合,也可以显著提高吸附剂的吸附效率和吸附选择性。

3 含环糊精的高分子吸附剂的应用领域

3.1 在环境保护领域

3.1.1 对重金属离子的吸附

环境污染治理中,重金属离子污染问题一

直是环境工作者的重点研究领域之一。重金属离子毒性大、难降解,对人类及其他生物体的健康构成严重威胁。环糊精结构单元含有大量羟基,这些羟基能够通过静电作用、离子交换、螯合作用、酸碱作用等与各种重金属离子形成配合物^[79],因此环糊精及其衍生物能够有效地对重金属离子进行吸附分离。在有毒重金属离子中,最常见的有 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 等,采用含环糊精类高分子吸附剂对这些重金属离子进行吸附的研究工作表明,环糊精结构单元的存在对重金属离子吸附有促进作用,可以大大提高吸附剂对重金属离子的吸附效率^[67-70]。

3.1.2 对染料及其他有机化合物的吸附

有机污染物和各种重金属离子通常共存于工业废水中。环糊精及其衍生物内部的疏水空腔和外部多羟基的基本结构,决定了它们既可以吸附重金属离子,又可以和有机化合物分子之间通过范德华力、疏水作用及氢键等产生包络作用而提高吸附效果^[80-81]。因此,含环糊精结构的高分子吸附剂可以同时去除废水中的重金属离子和各种有机污染物。采用含环糊精结构的吸附剂对污水中常见的苯酚、苯胺、亚甲基蓝、双酚A及对硝基苯酚等有机污染物的吸附性能研究都取得了良好的实验结果^[52-56,63-64,68,70,72]。这些实验证明,环糊精的存在,可以提高吸附剂对各类有机污染物的吸附效率。

3.2 在医用高分子领域

在医学领域内,血液净化要用到高分子吸附剂,尤其是安眠药、农药等人体内的外源性毒物及疾病引起的尿素、胆红素过高等^[82],通常要采用血液灌流进行清除。环糊精作为一种天然产物,无毒无害无副作用,并且可以和百草枯^[48]、胆红素及安眠药^[57-59]等多种常见血液污染物产生包络作用,大大提高吸附效率,临床上用来挽救特殊病人的生命。含有环糊精的高分子吸附剂在医用高分子吸附剂方面也有着广阔的应用前景,是未来吸附剂研究和开发的重点方向之一。

4 总结与展望

本文对近年来含有环糊精的高分子吸附剂的合成方法及应用方面的研究工作进行了总结

和概述。含有环糊精的高分子吸附剂可以通过环糊精或其衍生物在一定条件下直接发生聚合反应得到;也可以采用环糊精对天然高分子吸附剂、人工合成高分子吸附剂及无机吸附剂等进行修饰,合成出系列含有环糊精结构单元的高分子吸附剂。然而,高分子吸附剂与常用的活性炭及硅胶吸附剂相比,虽然有吸附量大、吸附选择性好及易再生等优势,但成本仍然较

高。因此,如何高效利用壳聚糖、木质素及纤维素等自然界储量丰富的天然高分子资源进行改性和修饰制备出成本更低、吸附效果更好的高分子吸附剂,是研究人员要努力的方向之一。随着工农业的迅速发展,对高分子吸附剂的需求范围越来越广,需求量也越来越大。如何针对不同的应用需求设计合成出更高效廉价的高分子吸附剂也是研究人员努力的方向。

参考文献

- 1 Verma M, Lee I, Oh J, Kumar V, Kim H. Synthesis of EDTA-functionalized graphene oxide-chitosan nanocomposite for simultaneous removal of inorganic and organic pollutants from complex wastewater[J]. *Chemosphere*, **2022**, 287:132385.
- 2 Liu Y H, Chen Y N, Li Y P, Chen L, Jiang H J, Li H, Luo X L, Tang P, Yan H Q, Zhao M Y, Yuan Y, Hou S Z. Fabrication, application, and mechanism of metal and heteroatom co-doped biochar composites (MHBCs) for the removal of contaminants in water: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 431: 128584.
- 3 Mahmuda A, Tajuddin S, Ullah A K M A. Water quality assessment of an industrial zone polluted aquatic body in Dhaka, Bangladesh[J]. *American Journal of Environmental Protection*, **2014**, 3(5): 232-237.
- 4 Li X Z, Yang Y, Xu X, Xu C Q, Hong J L. Air pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons generated by human activities and their health effects in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2016**, 112: 1360-1367.
- 5 Ben W W, Zhu B, Yuan X J, Zhang Y, Yang M, Qiang Z M. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: comparison of wastewater treatment processes[J]. *Water Research*, **2018**, 130: 38-46.
- 6 Bansod B K, Tejinder K, Ritula T, Shakshi R, Inderbir S. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, **2017**, 94: 443-455.
- 7 Puga A, Moreira M M, Pazos M. Continuous adsorption studies of pharmaceuticals in multicomponent mixtures by agroforestry biochar[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2022**, 10: 106977.
- 8 Shahid M K, Kashif A, Fuwad A, Choi Y. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water: a critical review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 442: 213993.
- 9 Liu M Y, Zhang X T, Han R P, Qu L B. Crosslinked polyethylenimine/polyacrylonitrile blend membrane for multifunctional adsorption of heavy metals and endocrine disrupting chemicals in solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2022**, 365: 120124.
- 10 Zhou Y B, Cheng G, Chen K, Lu J, Lei J Y, Pu S Y. Adsorptive removal of bisphenol A, chloroxylenol, and carbamazepine from water using a novel β -cyclodextrin polymer[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 170: 278-285.
- 11 Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92: 407-418.
- 12 Hashim M A, Soumyadeep M, Sahu J N, Sengupta B. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater[J]. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92: 2355-2388.
- 13 Zagklis D P, Vavouraki A I, Kornaros M E, Paraskeva C A. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 285: 69-76.
- 14 Xiao J D, Xie Y B, Cao H B. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation [J]. *Chemosphere*, **2014**, 121: 1-17.
- 15 Zhao L, Ji Y F, Kong D Y, Lu J H, Zhou Q S, Yin X M. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 303: 458-466.
- 16 M. Kamaraj, P. Suresh Babu, S. Shyamalagowri, M.K.S. Pavithra, J. Aravind, Woong Kim, M. Govarthan. β -cyclodextrin polymer composites for the removal of pharmaceutical substances, endocrine disruptor chemicals,

- and dyes from aqueous solution-a review of recent trends[J]. *Journal of Environmental Management*, **2024**, 351: 119830.
- 17 Sone B, Makamu E, Mohamed H E A, Oputu O, Fester V. Green-synthesized ZnO via Hyphaene thebaica fruit extracts: structure & catalytic effect on the ozonation of Coralene Rubine-S2G azo disperse dye[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **2021**, 16: 100515.
- 18 Muniyasamy A, Sivaporul G, Gopinath A, Lakshmanan R, Chellam P V. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-,poly-) by advanced oxidation process-ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach[J]. *Journal of Environmental Management*, **2020**, 265: 110397.
- 19 Qu J H, Tian X, Zhang X B. Free radicals-triggered reductive and oxidative degradation of highly chlorinated compounds via regulation of heat-activated persulfate by low-molecular-weight organic acids[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2022**, 310:121359.
- 20 Santos D H S, Duarte J L S, Tavares M, Tavares M G. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA[®] electrodes[J]. *Chemical Engineering Processing-Process Intensification*, **2020**, 153: 107940.
- 21 Hamous H, Khenifi A, Orts F, Bonastre J, Cases F. Carbon textiles electrodes modified with RGO and Pt nanoparticles used for electrochemical treatment of azo dye[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2021**, 887: 115154.
- 22 Wang W Y, Wu G Y, Zhu T, Yang Y, Zhang Y Y. Synthesis of-thiazole Schiff base modified SBA-15 mesoporous silica for selective Pb(II) adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2021**, 125: 349-359.
- 23 Crini G, Morcellet M. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins[J]. *Journal of Separation Science*, **2002**, 25: 789-813.
- 24 Mohamed M H, Wilson L D, Pratt D Y, Guo R, Wu C, Headley J V. Evaluation of the accessible inclusion sites in copolymer materials containing beta-cyclodextrin[J]. *Carbohydrate Polymer*, **2012**, 87: 1241-1248.
- 25 Yañez C, Araya M, Bollo S. Complexation of herbicide bentazon with native and modified β -cyclodextrin[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2010**, 68: 237-241.
- 26 Prabakaran M, Gong S Q. Novel thiolated carboxymethyl chitosan-g- β -cyclodextrin as mucoadhesive hydrophobic drug delivery carriers[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 73(1): 117-125.
- 27 Yilmaz E, Memon S, Yilmaz M. Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two β -cyclodextrin-based polymers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 174(1): 592-597.
- 28 Nafie G, Vitale G, Ortega C, Antonio L, Nashaat N N. Nanopyroxene grafting with β -cyclodextrin monomer for wastewater applications[J]. *Material Interfaces*, **2017**, 9: 42393-42407.
- 29 Tang P X, Sun Q M, Zhao L D, Tang Y L, Liu Y Q, Pu H Y, Gan N, Liu Y Y, Li H. A simple and green method to construct cyclodextrin polymer for the effective and simultaneous estrogen pollutant and metal removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 366: 598-607.
- 30 Cui Y Y, Bi Y P, Yang C X. Solvent regulation and template-free synthesis of β -cyclodextrin-based microporous organic network nanosheets for ultrafast and efficient removal of aromatic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 435: 134829.
- 31 Ma J T, Zhang Y, Zhao B F, Jia Q. Supramolecular adsorbents in extraction and separation techniques: a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, **2020**, 1122: 97-113.
- 32 Li H Y, Meng B, Chai S H, Liu H L, Dai S. Hyper-crosslinked β -cyclodextrin porous polymer: an adsorption-facilitated molecular catalyst support for transformation of water-soluble aromatic molecules[J]. *Chemical Science*, **2016**, 7(2): 905-909.
- 33 Alsaiee A, Smith B J, Xiao L L. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer[J]. *Nature*, **2015**, 529(7585): 190-194.
- 34 Zhou Y B, Gu X C, Zhang R Z, Lu J. Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol A under UV light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2015**, 54(1): 426-433.
- 35 Shen H M, Zhu G Y, Yu W B. Fast adsorption of p-nitrophenol from aqueous solution using beta-cyclodextrin grafted silica gel[J]. *Applied Surface Science*, **2015**, 356: 1155-1167.
- 36 Liu J, Yang Y M, Bai J W, Wen H, Chen F J, Wang B D. Hyper-cross-linked porous MoS₂-cyclodextrin-polymer

- frameworks: durable removal of aromatic phenolic micropollutant from water[J]. *Analytical Chemistry*, **2018**, 90: 3621-3627.
- 37 Liu H H, Cai X Y, Wang Y. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water[J]. *Water Research*, **2011**, 45(11): 3499-3511.
- 38 Sikder T, Rahman M, Jakariya, Hosokawa T, Kurasaki M, Saito T. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: a comparative overview and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 355: 920-941.
- 39 童林荟. 环糊精化学基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, **2001**.
- 40 刘育, 厉斌, 张毅民, 卜显和, 李玉梅, 陈荣悌. 超分子体系中的分子识别研究III-环糊精双核铜配合物对芳香氨基酸的手性识别[J]. *科学通报*, **1995**, 40 (20): 1858-1861.
- 41 Chen I, Chen M, Xu C Y, Yam K L. Critical review of controlled release packaging to improve food safety and quality[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **2019**, 59: 2386-2399.
- 42 王佳玉, 齐德胜, 吴自华, 于双江, 魏舒. β -环糊精基多孔聚合物用于水溶性有机小分子的吸附研究[J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, **2020**, 43(4): 129-135.
- 43 Tu Y Z, Xu G Z, Lu J, Hu X J, Xu J, Xie X C, Li A M. Amphiphilic hyper-crosslinked porous cyclodextrin polymer with high specific surface area for rapid removal of organic micro pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 382: 123015.
- 44 Nozaki T, Maeda Y, Kitano H. Cyclodextrin gels which have a temperature responsiveness[J]. *Polymer Chemistry*, **1997**, 35(8): 1535-1541.
- 45 Takayuki H, Masaya K, Hiroyuki A, Makoto K, Masahiko S. Molecularly imprinted cyclodextrins as selective receptors for steroids[J]. *Macromolecules*, **1999**, 32(7): 2265-2269.
- 46 赵晓斌, 何炳林. 环糊精高聚物研究与开发应用进展[J]. *离子交换与吸附*, **1994**, 10(5):472-478.
- 47 Xu G Z, Xie X C, Qin L, Hu X J, Zhang D L, Xu J, Li D W, Ji X W, Huang Y, Tu Y Z, Jiang L, Wei D Y. Simple synthesis of a swellable porous β -cyclodextrin-based polymer for rapid removal of organic micro-pollutants from water[J]. *Green Chemistry*, **2019**, 21(22):6062-6072.
- 48 Wang J W, Dai L, Liu Y Q, Li R F, Yang X T, Lan G H, Qiu H Y, Xu B. Adsorption properties of β -cyclodextrin modified hydrogel for methylene blue[J]. *Carbohydrate Research*, **2021**, 501:108276.
- 49 Junthip J. Water-insoluble cyclodextrin polymer crosslinked with citric acid for paraquat removal from water[J]. *Journal of Macromolecular Science*, **2019**, 56(6): 555-563.
- 50 赵春雷, 赵悦, 王锐, 宫红, 姜恒. β -环糊精/环氧氯丙烷共聚物的合成及对双酚A的吸附研究[J]. *离子交换与吸附*, **2019**, 35(1): 50-59.
- 51 邹东雷, 唐抒圆, 熊厚峰, 唐绍福, 李春华, 陈鹏. β -环糊精交联聚合物对氯苯的吸附特性[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, **2012**, 42(4): 1166-1172.
- 52 陈永明, 何炳林. 胺修饰 β -环糊精交联树脂的制备及吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, **1996**, 17(7): 1157-1159.
- 53 吴宏翔, 袁镇豫, 王煜, 郭旭虹, 王杰. 基于环糊精包合作用的聚氨酯复合吸附材料[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, **2020**, 46(6): 737-744.
- 54 Zhou Y B, Cheng G, Chen K, Lu J, Lei J Y, Pu S Y. Adsorptive removal of bisphenol A, chloroxylenol, and carbamazepine from water using a novel β -cyclodextrin polymer[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 170(Apr.): 278-285.
- 55 Wang Z H, Zhang P B, Hu F, Zhao Y F, Zhu L P. A crosslinked β -cyclodextrin polymer used for rapid removal of a broad-spectrum of organic micropollutants from water[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 177: 224-231.
- 56 赵晓斌, 何炳林. β -环糊精高聚物对芳香类化合物包络吸性能研究[J]. *功能高分子学报*, **1994**, 7(2): 148-152.
- 57 赵晓斌, 何炳林. 新型包络高分子清除酚类及安眠药类化合物研究(IV)[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, **1992**(4): 9-14.
- 58 Zhao X B, He B L. Sorption of unconjugated bilirubin by means of novel immobilized β -cyclodextrin polymers [J]. *Reactive Polymers*, **1994**, 24: 1-8.
- 59 Zhao X B, He B L. Synthesis and characterization of polymer-immobilized β -cyclodextrin with an inclusion recognition functionality[J]. *Reactive Polymers*, **1994**, 24: 9-16.
- 60 Xu W L, Liu J D, Sun Y P. Preparation of a cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) cross-linked chitosan derivative

- via glyoxal of glutaraldehyde[J]. *Chinese Chemical Letters*, **2003**, 14(9): 667-770.
- 61 Zhang X G, Wu Z M, Gao X J. Chitosan bearing pendant cyclodextrin carrier for controlled protein release [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 77: 394-401.
- 62 Jia J, Wu D Q, Yu J Y. Upgraded β -cyclodextrin-based broad-spectrum adsorbents with enhanced antibacterial property for high-efficient dyeing wastewater remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 461: 132610.
- 63 喻红竹, 曹佐英, 陈晓青. β -环糊精化学修饰壳聚糖及其对水中酚吸附性能的研究[J]. *净水技术*, **2006**, 25(4): 54-57.
- 64 魏永峰, 张苏敏. 具有包络作用的壳聚糖的合成及其吸附性能[J]. *应用化学*, **2005**, 22(7): 772-775.
- 65 Chiu S H, Chung T W, Giridhar R, Wu W T. Immobilization of β -cyclodextrin in chitosan beads for separation of cholesterol from egg yolk[J]. *Food Research International*, **2004**, 37(3): 217-223.
- 66 葛亚芳, 李明春, 辛梅华, 谢峰. 壳聚糖固载环糊精微球的制备及吸附硝基酚[J]. *化工进展*, **2010**, 29(2): 233-237.
- 67 Kekes T, Kolliopoulos G, Tzia C. Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/ β -cyclodextrin beads: novel materials for water decontamination[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(4):105581.
- 68 Usman M, Ahmed A, Yu B, Wang S, Cong H L. Simultaneous adsorption of heavy metals and organic dyes by β -cyclodextrin-Chitosan based cross-linked adsorbent[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 255:117486.
- 69 Srivastava S K, Singh A K, Shaema A. Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor: a paper industry waste material[J]. *Environmental Technology*, **1994**, 15(4): 353-361.
- 70 何蕊, 李忠, 赵桢霞, 奚红霞. 低成本木质素吸附剂对废水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究[J]. *离子交换与吸附*, **2006**, 22(6): 481-488.
- 71 胡春平, 方桂珍, 李志娜, 金钟玲. 木质素基 β -环糊精醚的合成及对 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. *中国造纸学报*, **2008**, 23(4):148-152.
- 72 Mpatani F M, Aryee A A, Kani A N, Guo Q H, Dovi E, Qu L B, Li Z H, Han R P. Uptake of micro pollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse- β -cyclodextrin polymer by adsorption process [J]. *Chemosphere*, **2020**, 259: 127439.
- 73 鲁冠秀, 刘庆文, 孔祥怡, 丛乐乐, 宋岩, 赵晴, 杨清彪, 李耀先. PVA/GA/ β -CD 纳米纤维的制备及染料吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, **2018**, 38(8): 1465-1469.
- 74 张旺, 陈铭, 刁国旺. β -环糊精功能化聚丙烯腈纳米纤维的制备及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, **2011**, 32(9): 2227-2230.
- 75 范毅, 冯钰铸, 达世禄, 施治国, 徐丽. β -环糊精键合改性介孔硅胶的表征和吸附性能评价[J]. *应用化学*, **2004**, 24(9): 878-883.
- 76 Huq R, Mercier L. Incorporation of cyclodextrin into mesostructured silica[J]. *Chemistry of Materials*, **2001**, 13(12): 4512-4519.
- 77 Yang Z G, Liu X Z, Liu X P, Wu J F, YU Z S. Preparation of β -cyclodextrin/graphene oxide and its adsorption properties for methylene blue[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2021**, 200: 111605.
- 78 邹静, 王芳辉, 杨艳丽, 马少华. 环糊精氧化石墨烯复合材料的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. *中国塑料*, **2019**, 33(4): 17-21.
- 79 Morin-Crini N, Winterton P, Fourmentin S, Wilson L D, Fenyvesi V, Crini G. Water-insoluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms[J]. *Progress in Polymer Science*, **2018**, 78: 1-23.
- 80 Zhao D, Zhao L, Zhu C S, Huang W Q, Hu J L. Water-insoluble β -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue[J]. *Journal of Inclusion Phenomenon Macroscopic Chemistry*, **2009**, 63: 195-201.
- 81 Sancey B, Trunfio G, Charles J, Badot P M, Crini G. Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutant removal: an interesting environmental approach[J]. *Journal of Inclusion Phenomenon Macroscopic Chemistry*, **2011**, 70: 316-320.
- 82 何炳林, 赵晓斌. 新型 β -环糊精固载化高分子对内、外源性毒物的包络吸附研究[J]. *高等学校化学学报*, **1992**, 13(7): 1006-1107.

Synthesis and Application of Adsorbents Containing Cyclodextrins

JIN Qiu^{1*}, WANG Xiao-peng¹, WANG Li-xia¹, YUAN Jin-ying^{2*}

(¹College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; ²Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Cyclodextrins (CDs) are derived from the enzymatic hydrolysis of starch, CDs are nontoxic, natural and inexpensive torus-shaped cyclic oligosaccharides. The interior cavity of the CD molecule is hydrophobic, which could trap aromatic contaminants through the host-guest and hydrophobic interaction to improve the adsorption efficiency and selectivity. Adsorbents containing cyclodextrins can be synthesized by the direct reaction of cyclodextrin and crosslinker or by the modification of the adsorbents using cyclodextrin. Adsorbents containing cyclodextrins have important applications in the fields of adsorption and separation. This review focuses on the research progress of adsorbents containing cyclodextrins in recent years. Different methods of the synthesis of adsorbents containing cyclodextrins are also summarized, and the adsorption characteristics of adsorbents containing cyclodextrins for organic molecules, heavy metal ions and organic dyes are classified and discussed too. Finally, the outlook on the future development of adsorbents containing cyclodextrins is presented. We hope that, this paper can arouse the interest of researchers to the study of adsorbents containing cyclodextrins, and provide some inspiration and new ideas for readers.

Keywords Cyclodextrin, Adsorbent, Organic molecules, Adsorption

* Corresponding author: JIN Qiu, E-mail: jinqiukl@henau.edu.cn; YUAN Jin-ying, E-mail: yuanjy@mail.tsinghua.edu.cn.