

综论

β -环糊精聚合物在水体污染物吸附中的应用

郭丽^{1,2,3,4}, 王彦斌^{1,2,3,4}, 于浩^{1,2,3,4}, 赵进琴^{1,2,3,4},
苏琼^{1,2,3,4*}, 于京^{1,2,3,4*}

(1. 西北民族大学 化工学院, 甘肃 兰州 730030; 2. 环境友好复合材料国家民委重点实验室, 甘肃 兰州 730030; 3. 甘肃省生物质功能复合材料工程研究中心, 甘肃 兰州 730030; 4. 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用省级重点实验室, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 工业的快速发展使水体污染问题日趋严重且威胁人类健康。因此, 针对水体污染物的去除治理迫在眉睫。高性能吸附剂的成功制备使吸附技术成为最具应用前景的技术之一。 β -环糊精聚合物既保留了 β -环糊精结构中具有吸附位点的羟基基团和空腔结构, 又解决了 β -环糊精单体在水体中易溶解及稳定性较差的问题, 在去除水体污染物方面备受关注。然而, β -环糊精聚合物会因不同的制备方法而具有不同的吸附性能。该文详细阐述了交联型、星型、线型、固载型 4 种 β -环糊精聚合物的结构特点及制备方法, 综述了近年来对水体污染物中重金属、染料、内分泌干扰物等污染物的吸附机理和应用, 并对其未来发展进行了展望。

关键词: β -环糊精; 吸附剂; 吸附机理; 废水处理; β -环糊精聚合物

中图分类号: TQ424.3; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0233-12

Application of β -cyclodextrin polymers for adsorption of aqueous pollutants

GUO Li^{1,2,3,4}, WANG Yanbin^{1,2,3,4}, YU Hao^{1,2,3,4}, ZHAO Jinqin^{1,2,3,4},
SU Qiong^{1,2,3,4*}, YU Jing^{1,2,3,4*}

(1. School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Environmentally Friendly Composite Materials of the State Ethnic Affairs Commission, Lanzhou 730030, Gansu, China; 3. Gansu Provincial Biomass Functional Composite Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730030, Gansu, China; 4. Key Laboratory of Utility of Environmental Friendly Composite Materials and Biomass in Universities of Gansu Province, Lanzhou 730030, Gansu, China)

Abstract: The rapid industrial development leads to severe water pollution, which poses threat to human health. Therefore, the removal and treatment of water pollutants is of urgency. The successful preparation of high-performance adsorbents has made adsorption one of the most promising technologies for water pollutant treatment. β -Cyclodextrin polymers retain the hydroxyl group and cavity structure with adsorption sites in cyclodextrin structure, while solve the problems of easy dissolution and poor stability of β -cyclodextrin monomer in water, attracting much attention in the removal of aqueous pollutants. However, the adsorption performance of β -cyclodextrin polymers was determined by their preparation methods. Herein, the structural characteristics and preparation methods of four kinds of β -cyclodextrin polymers (crosslinked, star, linear and supported) were described in detail, followed by discussion on the mechanism and application in adsorption of heavy metals, dyes, endocrine disruptors and so on in water pollutants in recent years. Finally, the future development of β -cyclodextrin polymers was also prospected.

Key words: β -cyclodextrin; adsorbents; adsorption mechanism; wastewater treatment; β -cyclodextrin polymers

收稿日期: 2023-03-14; 定用日期: 2023-05-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230203

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22066020、21968032、22165025、21865028); 甘肃省科技计划项目 (20YF8FA045); 中央高校基本科研业务费项目 (31920220044、31920220158、31920230003); 西北民族大学化学学科创新团队建设项目 (110130139、110130141); 省级一流专业建设项目 (2019SJYLZY-08); 甘肃省高校创新创业项目 (2021SJCXCXYXM-01、2021SJCXCXYTD-01)

作者简介: 郭丽 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 2711045643@qq.com. 联系人: 苏琼 (1968—), 女, 教授, E-mail: hgsq@xbmu.edu.cn; 于京 (1987—), 女, 副教授, E-mail: yujinghaha123@136.com.

近年来，工业生产中的有害废水及其含有的重金属、染料、内分泌干扰物等，严重威胁到生态安全和人类健康。因此，废水中污染物的去除引起了广泛的关注。吸附法具有成本低、操作简单、效果明显等优点^[1-5]。目前，活性炭是商业中使用最广泛的吸附剂，但其易造成二次污染，处理费用昂贵^[6-7]。因此，寻找一种高效、经济、可重复使用的吸附剂至关重要。

β -环糊精 (β -CD) 是一种由葡萄糖单元组成的环状低聚糖，来源于淀粉水解，其尺寸适中、晶体结构稳定、对人体无害、可生物降解，被认为是一种有前景的吸附剂^[8-9]。 β -CD 的空腔结构能够通过主客体包合作用去除污染物，同时其含有的羟基不仅利于修饰，也可作为吸附位点。由于 β -CD 在水中稳定性差、易溶解，因此不能直接将其用于处理废水，可通过交联、聚合、接枝和固载等方法提高 β -环糊精的吸附性能。 β -环糊精聚合物 (β -CDP) 具有 β -环糊精结构特征的同时又可结合其他分子的性质，可作为性能优异的吸附剂，在污染物的去除方面成为研究热点^[10]。

本文主要介绍了交联型、星型、线型、固载型 4 种 β -环糊精聚合物的结构特点及制备方法，总结了 β -CDP 对水中重金属、染料、内分泌干扰物等污染物的吸附机理和应用，并对 β -CDP 未来的发展方向进行了展望。

1 β -环糊精聚合物的类型及制备方法

天然环糊精 (CD) 是由淀粉酶降解产生的环状低聚糖^[11]，由 α -1,4-糖苷键连接的葡萄糖单元组成，具有稳定的内疏水腔和外亲水表面。 β -CD 是目前研究最广泛的环糊精，由于其安全性高且成本低，在吸附废水中重金属、染料、内分泌干扰物等方面有着广泛的应用^[12-18]。不同的制备方法所得到的 β -环

糊精聚合物结构特点、吸附性能等有所不同。

目前，根据 β -CDP 的制备方法及结构特点，将其大致分为交联型 β -环糊精聚合物、星型 β -环糊精聚合物、线型 β -环糊精聚合物和固载型 β -环糊精聚合物^[19]，其结构示意图如图 1 所示。

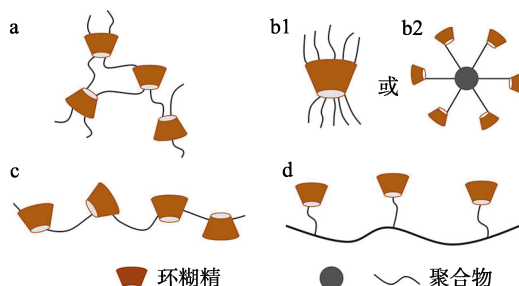


图 1 交联型 β -环糊精聚合物 (a)、星型 β -环糊精聚合物 (b1、b2)、线型 β -环糊精聚合物 (c) 和固载型 β -环糊精聚合物 (d) 的结构示意图^[19]

Fig. 1 Structural diagram of cross-linked β -cyclodextrin polymer (a), star β -cyclodextrin polymer (b1, b2), linear β -cyclodextrin polymer (c) and supported β -cyclodextrin polymer (d)^[19]

1.1 交联型 β -环糊精聚合物

交联型 β -环糊精聚合物是通过 β -CD 及其衍生物与交联剂作用形成不溶于水的交联 CD 网络结构。其中，交联剂含有多官能团或双官能团。常用的交联剂有柠檬酸 (CA)^[20]、四氟对苯二腈 (TFN)^[21]、环氧氯丙烷 (ECH)^[22]、戊二醛^[23]、乙二醇^[24]、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺^[25]等。

LI 等^[20]通过酯化反应将 CA 与 β -CD 进行交联，制备出具有网络结构的 CA 交联 β -CD 聚合物 (CA- β -CD)，制备过程如图 2 所示。该聚合物对水中重金属铀 (U^{6+}) 的最大吸附容量达 150 mg/g。该吸附剂在 5 次吸附-解吸循环后对 U^{6+} 仍具有高选择性和优异的可重复使用性，解吸效率为 80% 左右。其中 CA 不仅作为交联剂，也提供了可作为吸附位点的羧基基团。

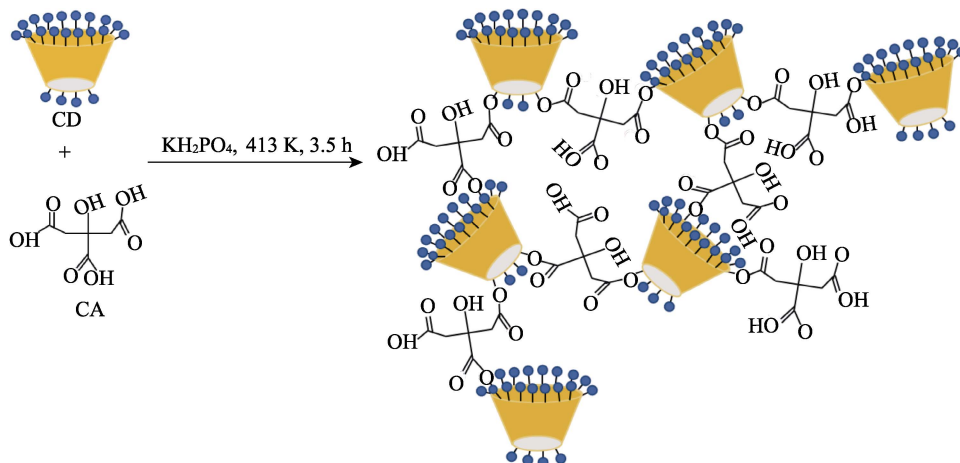


图 2 柠檬酸交联 β -环糊精聚合物的制备示意图^[20]

Fig. 2 Schematio diagram of preparation of citric acid crosslinked β -cyclodextrin polymer^[20]

赵春雷等^[26]以 β -CD 为单体, ECH 为交联剂, 在碱性介质中合成了 ECH- β -CD 共聚物 (ECH- β -CD)。吸附结果显示, 其对内分泌干扰物双酚 A (BPA) 的最大吸附容量为 114.8 mg/g, 吸附为氢键作用、疏水作用以及 β -CDP 空腔的包合作用。ECH- β -CD 吸附-脱附再生循环 6 次后吸附率没有明显降低, 基本稳定在 85.6%~88.4%, 表明其在吸附 BPA 方面具有较大的潜力。

陈珂^[27]利用亲核取代原理, 以 TFN 为交联剂, 成功制备出 TFN 交联 β -CD 基聚合物 (TFN- β -CDP)。经 Langmuir 等温吸附模型拟合后得出: TFN- β -CDP 对 BPA、对氯间二甲苯酚 (PCMX)、卡马西平 (CBZ) 的最大吸附容量分别为 164、143 和 141 mg/g。吸附过程主要以表面吸附为主, 表现为芳香族污染物的 π 电子与 β -CD 上一 OH 之间的相互作用, 其次是主-客体之间的包合作用。

引入交联剂的目的一方面是使 β -CD 形成不溶于水的聚合物, 降低其在水中的溶解度, 减少吸附剂损耗, 更易与水体分离, 提高重复利用率; 另一方面是通过交联作用引入提供吸附位点的反应性基团, 提高吸附效率。若引入刚性交联剂, 则可形成具有高比表面积的多孔聚合物, 使其更利于吸附。

1.2 星型 β -环糊精聚合物

星型 β -环糊精聚合物是含有 β -环糊精独特空腔结构的多“臂”聚合物, β -环糊精及其衍生物作为引发剂, 通过氮氧化物介导聚合 (NMP)^[28]、原子转移自由基聚合 (ATRP)^[29] 和可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合^[30] 等方法与聚合物链进行线性连接

合成多种星型 β -环糊精聚合物。

穆承广等^[31]通过胺化反应和 ATRP 法, 以 β -CD 为“核”, 1 条聚乙二醇 (MPEG) 和 2~4 条聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 为“臂”, 制备出星型杂臂聚合物 (MPEG-CD-PNIPAM_x)。其对芘分子包合实验表明, MPEG-CD-PNIPAM_x 结构中 β -CD 的空腔和胶束粒子的内核均可包合疏水性小分子, 因此该聚合物拥有双客体分子包合能力。

LI 等^[32]采用 ATRP 法, 以 2,3,6-三氧-(2-溴-2-甲基丙酰基)- β -环糊精 (21 Br- β -CD) 为引发剂, [2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵 (MeDMA) 为阳离子单体, 利用核优先法合成了新型阳离子星型 β -环糊精聚合物 [Star-P(MeDMA)_s]。将其与阴离子聚丙烯酰胺共同用于吸附溶液中的甲苯, 吸附率高达 75.7%。聂晓娟^[33]以异辛酸亚锡 [Sn(Oct)₂] 为催化剂、双季戊四醇为引发剂, 利用开环聚合反应使 6-己内酯开环合成六臂聚己内酯 (6As-PCL-OH), 制备过程如图 3a 所示。再以二环己基碳二亚胺 (DCC) 为脱水剂、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 为催化剂, 使 6As-PCL-OH 与 *N*-BOC-4-氨基苯甲酸发生酯化反应, 合成末端为芳胺的六臂星形聚合物 (6As-PCL-PABA-NH₂)。其进一步与 β -CD 单醛发生加成-脱水反应, 合成亚胺基团连接的末端为 β -CD 的六臂星形聚合物 (6As-PCL-PABA- β -CD), 制备过程如图 3b 所示。吸附结果表明, 6As-PCL-PABA- β -CD 对碱性品红和番红花红 T 的最大吸附容量分别为 12.12 和 15.04 mg/g, 吸附作用力主要为静电相互作用、 π - π 相互作用、氢键作用。

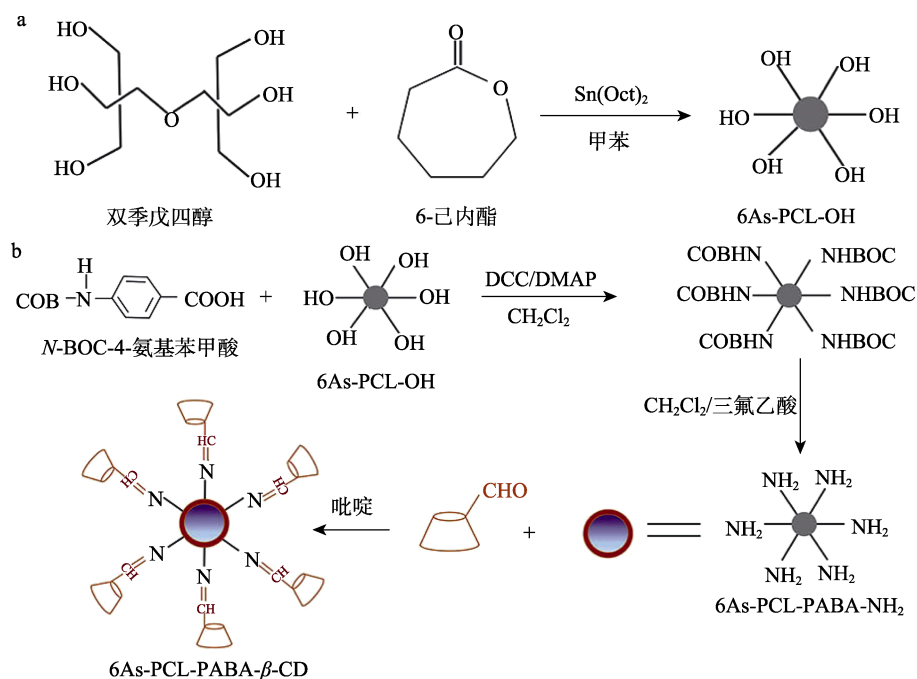


图 3 6As-PCL-PABA- β -CD 的制备过程示意图^[33]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation process of 6As-PCL-PABA- β -CD^[33]

在星型 β -环糊精聚合物中, β -CD 既可作为“核”, 也可作为“臂”, 其不仅具有 β -CD 独特的空腔结构, 还可形成三维网状结构, 多个臂链立体结构之间还可形成包结客体分子的新“空间”特性, 提供较其他类型 β -环糊精聚合物更多的包结作用位点。但星型 β -环糊精聚合物成本高、制备复杂, 在废水处理中鲜有报道, 大部分被应用于药物分子携带及基因传递中^[34-35]。

1.3 线型 β -环糊精聚合物

线型 β -环糊精聚合物是指利用交联剂与环糊精单体的羟基反应, 直接聚合形成的环糊精聚合物。该聚合物规整性比交联型 β -环糊精聚合物更优, 但在聚合过程中需适当控制反应程度, 以防止交联。

XUE 等^[36]通过化学接枝法将线型 β -环糊精聚合物接枝到多壁碳纳米管 (MWCNTs) 上, 合成了线型 β -环糊精聚合物多壁碳纳米管 (MWCNTs-CDP), 将其作为一种新型纳米吸附剂用于废水中重金属 U^{6+} 的吸附, 其对 U^{6+} 的最大吸附容量为 89.54 mg/g, 吸附机理为表面络合、静电作用。KOOPMANS 等^[37]以 ECH 为交联剂, 将 β -CD 溶于 NaOH 溶液中, 向其中加入甲苯, 成功合成了线型 β -环糊精聚合物 (L-ECH- β -CD), 当 ECH 摩尔分数为 5% 时, 制得的产物产率最大, 为 65%, 其合成路线如图 4 所示。 β -CD 首先与甲苯形成 β -CD/甲苯复合物, 其空间位阻是保证线型聚合物合成的关键。徐建国^[38]用质量分数为 15% 的 NaOH 溶液活化 β -CD 后与甲苯反应, 随后利用 ECH 将 β -CD 交联, 成功制备出白色絮状线型 β -CD 聚合物 (L- β -CDP)。

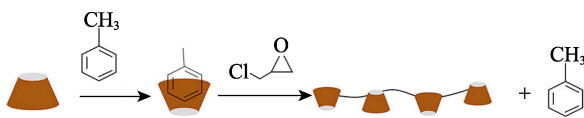


图 4 线型 β -环糊精聚合物的合成路线示意图^[37]

Fig. 4 Schematic diagram of synthetic route of β -linear cyclodextrin polymer^[37]

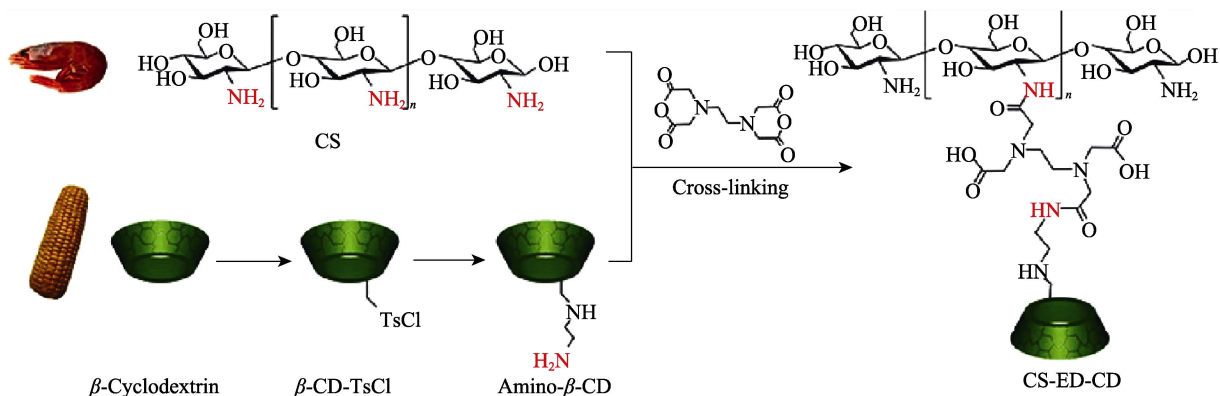


图 5 CS-ED-CD 的合成路线示意图^[43]

Fig. 5 Schematic diagram of synthesis route of CS-ED-CD^[43]

交联剂用量、反应体系 pH、反应溶剂和反应时间等会影响线型 β -环糊精聚合物的聚合度。线型 β -环糊精聚合物的合成方法相对简单, 但其多为水溶性, 因此用于吸附方面的研究较少。

1.4 固载型 β -环糊精聚合物

固载型 β -环糊精聚合物是指 β -CD 的羟基和分子骨架化合物上的反应基团相互作用, 以化学键的方式将 β -CD 与高分子骨架连接而成。目前, 常用的高分子骨架有壳聚糖 (CS)^[39]、纤维素^[40-41]、淀粉^[42]等。

申向宇^[42]以可溶性淀粉为固载基体、柠檬酸为交联剂、 NaH_2PO_4 为催化剂, 通过酯化脱水反应合成了 β -环糊精聚合物 (C- β -CDP)。吸附结果表明, C- β -CDP 对苯胺的最大吸附容量为 9.95 mg/g, 吸附主要是静电吸附、 β -CD 空腔的包合作用。

ZHAO 等^[43]将 β -CD 与对甲苯磺酰氯 (TsCl) 进行酰胺化反应制备了甲苯磺酰化 β -CD (β -CD-TsCl), β -CD-TsCl 再引入氨基制备了氨基修饰的 β -CD (Amino- β -CD), 随后以 CS 链为骨架固定 Amino- β -CD, 乙二胺四乙酸 (EDTA) 为交联剂, 通过缩聚反应制备出 CS-ED- β -CD (CS-ED-CD) 聚合物, 其合成路线如图 5 所示。该吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别为 0.803、1.258 mmol/g; 对双酚 S (BPS)、环丙沙星、普鲁卡因和丙咪嗪的最大吸附容量分别为 0.177、0.142、0.203、0.149 mmol/g。其中, CS 结构中的羟基和氨基官能团可通过螯合、静电吸附以及离子交换等作用吸附重金属离子, 而有机污染物在 CS-ED-CD 上的吸附主要是 β -CD 主客体包合作用。龙敏等^[44]以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和 3-氯-2-羟丙基磺酸钠对 CS 进行季铵化和磺化处理, 以碳二亚胺为交联剂, 对处理后的 CS 和羧甲基环糊精进行交联, 通过反相悬浮法制得了 N -磺化- O -季铵化 CS 固载 β -环糊精衍生物微球 (N -SF- O -QACS- β -CD)。吸附结果表明, N -SF- O -QACS- β -CD 对甲基橙 (MO) 的最大吸附容量为 38.72 mg/g, 吸附主要是静电作用、氢键作用和 β -CD 空腔的包合作用。

固载型 β -环糊精聚合物有较好的稳定性、机械性和实用性, 主要用于去除水中的污染物、药物载体等。为达到对污染物的高效吸附和与水体环境分离等目标, 会在上述 β -CDP 制备的过程中引入磁性纳米粒子或其他无机纳米材料。

交联型和固载型 β -环糊精聚合物在吸附方面的研究更为成熟, 两者均可吸附多种类型的污染物, 吸附效果的优劣在于其交联或固载的化合物基团能否增加吸附位点。星型 β -环糊精聚合物的结构相对复杂, 在聚合过程中, 当环糊精空腔不被占据时, 能够提供更多的包合作用位点, 若用于吸附则效果较交联型 β -环糊精聚合物更好, 但有可能存在空间位阻大的问题, 具体还需进一步探究; 线型 β -环糊精聚合物大多具有水溶性, 其合成需控制反应程度, 若要在吸附领域广泛应用还需克服这些困难。

2 β -环糊精聚合物的吸附机理及应用

工业废水中含有的重金属、染料、内分泌干扰物等污染物对环境的影响及其造成的各种健康问题越来越受到重视。随着对 β -环糊精聚合物的深入研究, 其在处理废水方面有着不可估量的作用^[45]。为使 β -环糊精聚合物的应用领域更广泛, 对其吸附机理的研究至关重要。

2.1 β -环糊精聚合物吸附水中重金属的机理及应用

重金属不能被微生物或化学反应分解, 其污染物的处理较困难, 且能在生物体中积累, 可造成慢性中毒, 严重危害人体健康, 并造成环境污染^[46-49]。研究表明, 重金属能够与 β -CD 的羟基络合, 形成金属- β -CD 复合物, 进而促进重金属离子的吸附^[50]。

SHAHABI 等^[51]以硫脲 (TU) 为原料、ECH 为交联剂, 合成了一种新型的不溶性交联 β -环糊精聚合物 (ECH- β -CD-TU), 吸附结果表明, 其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别为 285.126 和 126.58 mg/g, β -CD-ECH-TU 的吸附效率在 5 次再生循环中保持不变, 可作为一种高效的吸附剂用于水净化系统, 如室内水过滤系统。SHARMA 等^[52]以戊二醛 (glu) 为交联剂, 利用微波反应制备了 β -CD 接枝 CS 吸附剂 (β -CD@CS-glu), 吸附结果表明, 其对 Pd^{2+} 的最大吸附容量为 202.02 mg/g。Pd²⁺ 通过与 CS 和 β -CD 中存在的氧和氮的孤对电子配位, 在 pH 接近中性时, CS 通过螯合机制与金属离子结合, 吸附机理如图 6 所示。

β -CDP 对重金属的吸附机理主要包括: 交联剂分子链上的羧基、氨基等与金属离子发生络合反应; β -CDP 的羟基与金属离子发生氢键结合; β -CDP 空腔对污染物分子的包合作用等。 β -CDP 吸附重金属的机理与性能如表 1 所示。

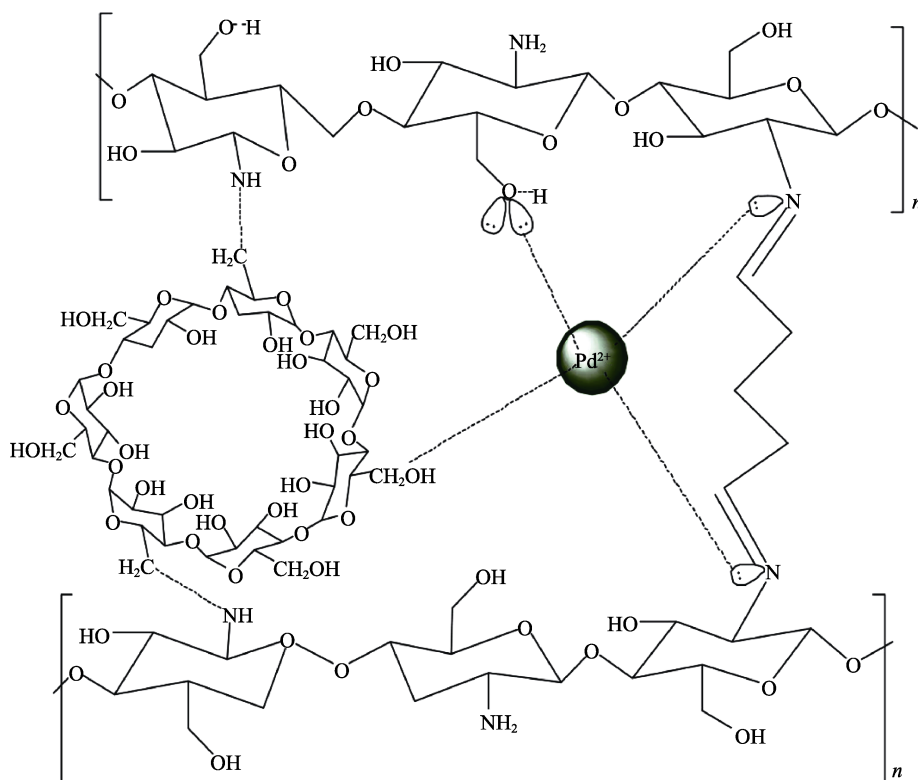


图 6 β -CD@CS-glu 吸附重金属的机理示意图^[52]

Fig. 6 Schematic diagram of mechanism of β -CD@CS-glu adsorption of heavy metals^[52]

表 1 β -CDP 对重金属的吸附机理与性能
Table 1 Adsorption mechanism and properties of heavy metals by β -CDP

聚合物类型	聚合物吸附剂	污染物	吸附机理	最大吸附容量/(mg/g)	参考文献
固载型	梧桐叶基生物炭固载环糊精聚合物 (CB- β -CD)	Cd ²⁺	络合、静电、共沉淀作用	116.50	[53]
	CS 固载环糊精聚合物 (CS- β -CD)	Pb ²⁺	螯合、静电、空腔包合、阳离子交换作用	219.00	[54]
交联型	TFN 交联磁性环糊精聚合物 (TFN- β -CDP@Fe ₃ O ₄)	Nd ³⁺	络合、静电作用	8.88	[55]
		Gd ³⁺		7.76	
	1,2,3,4-丁烷四羧酸交联环糊精聚合物 (BTCA- β -CD)	U ⁶⁺	螯合、 β -CD 的羧基和羟基配位作用	165.40	[56]
		Eu ³⁺		175.60	
	TFN 交联 β -CD、六水合硝酸铀酰的环糊精聚合物 (AO- β -CDP)	U ⁶⁺	络合、静电、空腔包合作用	221.54	[57]
	CA 交联 β -CD 聚合物 (CA- β -CD)	U ⁶⁺	络合、静电、空腔包合作用	150.00	[21]
线型	线型环糊精聚合物多壁碳纳米管 (MWCNTs- β -CDP)	U ⁶⁺	络合、静电作用	89.54	[36]

2.2 β -环糊精聚合物吸附水中染料的机理及应用

染料是废水中的主要污染物之一，具有不可生物降解性、高毒性，存在致癌、致畸和致突变的潜在危害^[58-62]，因此染料会对水生和陆地生态系统以及人类健康造成严重威胁。理想的染料处理方式是既能在短时间内高效去除，又不产生二次污染。

由于带电荷的染料在静电作用下会被带相反电荷的材料强烈吸附，因此在 β -环糊精聚合物上引入正（负）官能团，有助于对阴（阳）离子染料的吸附。

张宗元等^[63]将 β -CD 与 TFN 交联聚合的同时，添加磁性 Fe₃O₄，制备了磁性多孔 β -环糊精聚合物复合材料 (TFN- β -CD@Fe₃O₄)。吸附结果显示，其对亚甲基蓝 (MB) 和柠檬黄的最大吸附容量分别

为 332.5、57.2 mg/g。重复进行 5 次实验后，材料对 MB 与柠檬黄的去效率仍都 >80%，证明 TFN- β -CD@Fe₃O₄ 有较好的重复利用性。吸附主要是静电吸引作用和 β -CD 空腔的包合作用。XU 等^[64]将 TFN 交联的 β -CD 与二乙醇胺 (DEA) 反应，合成了 β -CD 基聚合物 (TFN-CDP-DEA)，吸附结果显示，在 pH 为 5 时，其对刚果红 (CR) 的最大吸附容量为 813 mg/g，其中静电引力在 TFN-CDP-EDA 吸附阴离子染料中起着主要作用，吸附机理如图 7 所示。

通常，对于染料的去除主要是静电吸附和 β -CD 空腔的包合作用，其次是 π - π 相互作用、氢键等其他作用力。近年来， β -CDP 对染料的吸附机理与性能如表 2 所示。

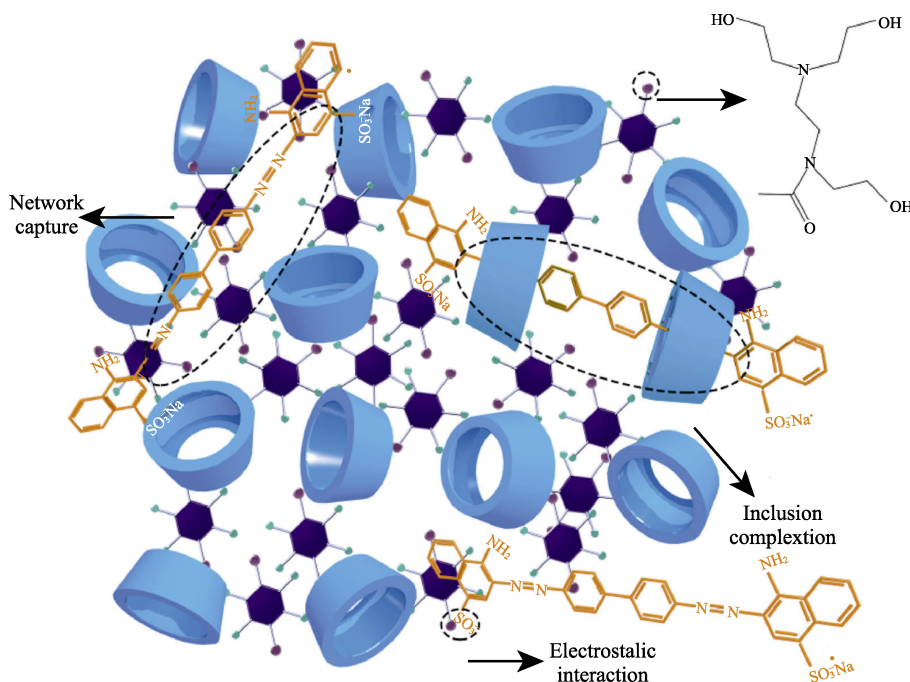


图 7 TFN-CDP-EDA 吸附染料的机理示意图^[64]

Fig. 7 Schematic diagram of mechanism of TFN-CDP-EDA adsorption for dye^[64]

表 2 β -CDP 对染料的吸附机理与性能
Table 2 Adsorption mechanism and properties of dyes by β -CDP

聚合物类型	聚合物吸附剂	污染物	吸附机理	最大吸附容量/(mg/g)	参考文献
固载型	纤维素固载环糊精聚合物 (BAN-EPI-CDP)	结晶紫	静电、空腔包合、氢键作用	43.10	[65]
	<i>N</i> -磺化- <i>O</i> -季铵化 CS 固载环糊精聚合物 (<i>N</i> -SF- <i>O</i> -QACS- β -CD)	MO	静电、空腔包合、缔合作用	38.72	[44]
交联型	CA 交联 β -CD 聚合物 (CA- β -CD)	MB	静电、空腔包合作用	5.10	[66]
		CR		12.00	
	刚性 TFN 交联 β -CD 聚合物 (TFN- β -CD)	金胺	静电、空腔包合、氢键作用	1322.30	[67]
		碱性橙 2		578.48	
		孔雀石绿		539.43	
		盐酸副品红		1108.58	
		维多利亚蓝 B		5265.01	
	ECH 交联苯并三氮唑衍生生化环糊精聚合物 (ECH- β -CDB)	铬黑 T	静电、空腔包合、 π - π 相互作用	261.10	[68]
	对苯二异氰酸酯交联 β -环糊精聚合物 (P-E- β -CDP)	MB		50.43	[69]
		罗丹明 B		528.32	
植酸交联 β -环糊精聚合物 (PA- β -CD)	MB	静电、空腔包合、氢键作用	1095.00	[70]	
	碱性绿 4		2005.58		
	阿斯特拉松粉红 FG		1736.32		
	结晶紫		1930.23		
星型	亚胺基团连接的末端为 β -CD 的六臂星形聚合物 (6As-PCL-PABA- β -CD)	碱性品红	静电、氢键、 π - π 相互作用	12.12	[33]
		番红花红 T		15.04	

2.3 β -环糊精聚合物吸附水中内分泌干扰物的机理及应用

内分泌干扰物 (EDCs) 是外源性有机微污染物, 其分子结构类似于生物体内的激素^[71], 可干扰机体或动物所维持的自身平衡, 并在发育过程中影响天然激素的合成、分泌、结合和代谢^[72]。

BPA 是一种典型的 EDCs, 对人类和动物具有类似雌激素的作用, 其对人类健康的不利影响已得到充分证实^[73-75]。SHI 等^[76]合成了一种 CA 交联硅藻土和 β -环糊精 (DA@ β -CD) 吸附剂, 吸附结果表明, 其对 BPA 最大吸附容量为 27.86 mg/g, DA@ β -CD 易于再生, 3 次循环后去除率仍保持在 91.15%。吸附主要是 β -CD 空腔对 BPA 的包合作用

和氢键作用。

吕启祥等^[77]以 ECH 为交联剂制备出 β -CD 聚合物 (ECH- β -CD), 吸附结果表明, 其对 BPS 最大吸附容量为 69.7 mg/g, 吸附率为 69.7%。吸附结果显示, BPS 分子主要是依靠氢键和疏水作用进入 β -CD 空腔内形成包结物, 吸附机理如图 8 所示。TANG 等^[78]以 TFN 为交联剂, 制备了 β -CD 介孔聚合物 (TFN- β -CDP), 吸附结果表明, 其对 17 β -雌二醇 (E2)、17 α -乙炔基雌二醇 (EE2) 和 BPA 的最大吸附容量分别为 126.16、145.81 和 118.05 mg/g。这种高吸附容量可能是由聚合物的介孔结构和对 β -CD 的良好负载能力, 促使雌激素迅速嵌入 β -CD 空腔内, 形成主客体包合物所致。

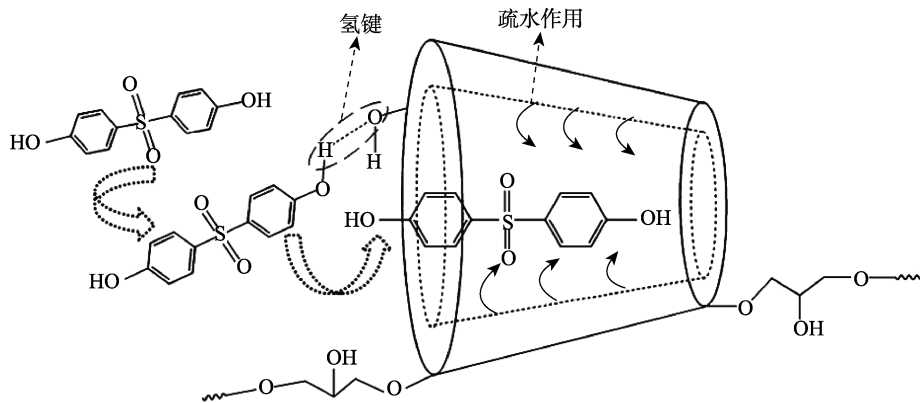


图 8 β -CDP 吸附内分泌干扰物的机理示意图^[77]

Fig. 8 Schematic diagram of mechanism of β -CDP adsorption of endocrine disruptors^[77]

内分泌干扰物的去除机理主要是 β -CDP 空腔对污染物的包合作用, 其次是氢键作用、静电作用等。

近年来, β -CDP 对内分泌干扰物的吸附机理与性能如表 3 所示。

表 3 β -CDP 对内分泌干扰物的吸附机理与性能
Table 3 Adsorption mechanism and properties of endocrine disruptors by β -CDP

交联剂	聚合物吸附剂	污染物	吸附机理	最大吸附容量/(mg/g)	参考文献
TFN	TFN 交联 β -CD 聚合物 (TFN- β -CD)	BPA	空腔包合、氢键、 π - π 作用	164.40	[79]
	TFN 交联 β -CD 微介孔聚合物 (TFN β -CD)	BPA	空腔的包合、多孔作用	502.00	[80]
	TFN 交联多孔 MoS ₂ -环糊精聚合物 (TFN-MoS ₂ CDPFs)	BPA	空腔的包合、多孔作用	21.51	[81]
CA	CA 交联硅藻土和 β -CD 聚合物 (DA@ β -CD)	BPA	空腔包合、氢键、静电、疏水相互作用	27.86	[76]
Zr ⁴⁺	Zr ⁴⁺ 交联羧甲基- β -环糊精聚合物 (Zr/CM- β -CD)	BPA	空腔包合作用	182.50	[82]
		雌二醇		210.50	

2.4 β -环糊精聚合物同时吸附水中多种污染物的机理

目前, β -CDP 已成功应用于某一类污染物的吸附。但工业废水及天然水体中所含的污染物种类多样且复杂。不同种类污染物间的理化性质不同, 使吸附材料同时处理水中的共存污染物成为一项艰巨的任务。

ZHAO 等^[58]以 EDTA 为交联剂, 制备了 EDTA- β -环糊精 (EDTA- β -CD) 吸附剂, 吸附结果显示, 其对 Cu²⁺和 Cd²⁺的最大吸附容量分别为 1.241 和 1.106 mmol/g, 对 MB、番红 O 和结晶紫的最大吸附容量分别为 0.262、0.169 和 0.280 mmol/g。吸附主要是 EDTA 作为金属离子的螯合位点发挥吸附作用, 与阳离子染料之间的静电作用及 β -CD 空腔的包合作用。ZHOU 等^[83]将 CA 交联的 β -CD 接枝到聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (PDMAEMA) 上, 合成了一种新型两性吸附剂 (CD/CA-g-PDMAEMA), 用于同时吸附阳离子染料 (MB)、阴离子染料 (MO) 和内分泌干扰物 (BPA)。吸附结果显示, 在 pH 为 6.5 时, 该吸附剂对 BPA 的最大吸附容量为 79.0 mg/g; 在 pH 为 4.0 时, 对 MO 最大吸附容量为 165.8 mg/g; pH 为 11.0 时, 对 MB 最大吸附容量为 335.5 mg/g。吸附主要是 BPA 与 β -CD 形成包合物, 而 MB 和 MO 分子通过静电吸引与 CD/CA-g-PDMAEMA 上的羧基和叔氨基相互作用。其吸附机理如图 9 所示。

对于水中同时存在的多种污染物的去除, 一般会存在竞争吸附。吸附机理相对复杂, 吸附位点也有所不同。比如 MB 和 BPA 共存时, MB 会优先被静电吸附、BPA 会优先被主客体识别作用吸附; 当 MB 单独存在时会既有静电吸附又存在主客体识别作用。 β -CDP 对多种污染物的吸附机理与性能如表

4 所示。

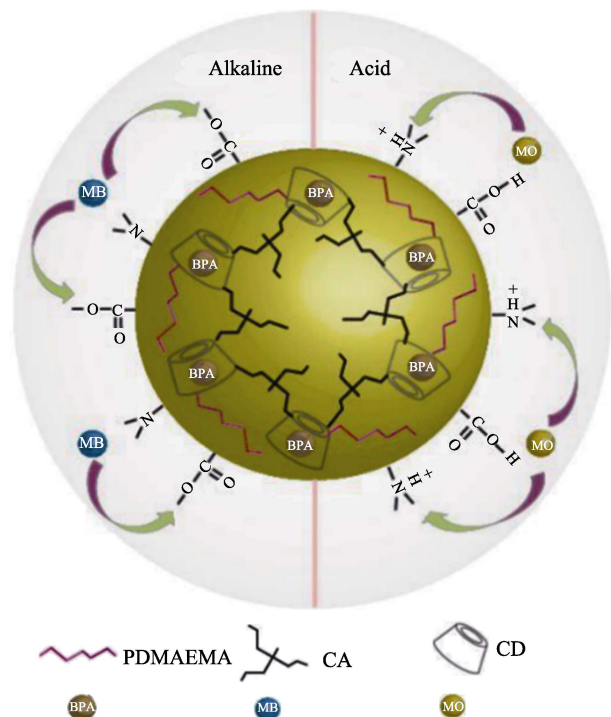


图 9 β -CDP 同时吸附多种污染物的机理示意图^[83]
Fig. 9 Schematic diagram of mechanism of simultaneous adsorption of multiple pollutants by β -CDP^[83]

综上所述, β -CDP 对不同污染物的吸附机理不同, 重金属的去除机理主要是螯合作用; 染料去除主要是静电吸附作用; 内分泌干扰物的去除主要是 β -CDP 空腔的包合作用。同时, 对于它们的去除机理也存在 π - π 相互作用、氢键作用以及络合作用等。吸附机理的研究, 对于理解吸附现象的本质和控制吸附过程等具有重要意义, 也为实现对不同种类污染物以及复杂污染物的高效去除提供理论依据。

表4 β -CDP对多种污染物的吸附机理与性能
Table 4 Adsorption mechanism and performance of β -CDP on a variety of pollutants

聚合物类型	聚合物吸附剂	污染物	吸附机理	最大吸附容量/(mg/g)	参考文献
交联型	CA交联聚合物(CA- β -CD)	BPA	空腔包合、静电作用	83	[84]
		MB		295	
		Cu ²⁺		58	
	2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪交联聚合物(CD@TCT@PEI)	Pb ²⁺	空腔包合、螯合、氢键、静电作用	113.52	[85]
		对苯二酚		364.86	
	二乙烯基苯交联多孔聚合物(PCD-Gs)	Cd ²⁺	空腔包合、螯合、 π - π 作用	163.1	[86]
		BPA		205.3	
	4,4'-双氯甲基-1,1"-联苯聚合物(BQCD-BP)	BPA	空腔包合、氢键、离子交换、疏水作用	257.75	[87]
		腐植酸		142.00	
	ECH和TFN交联聚合物(ECH/TFN- β -CDP)	BPA	空腔包合、离子交换作用	103	[88]
		腐植酸		40	
		富里酸		166	
	Zr ⁴⁺ 交联羧甲基- β -环糊精(Zr/CM- β -CD)	Cd ²⁺	空腔包合、螯合作用	118.34	[82]
		Cu ²⁺		78.80	
		BPA		182.15	
雌二醇		210.53			
TFN交联微介孔聚合物(TFN- β -CDP)	2-萘酚	空腔包合、颗粒内扩散、微孔和中孔的协同作用	520	[80]	
	2,4-二氯苯酚		460		
	盐酸普萘诺尔		152		
TFN交联聚合物(TFN- β -CDP)	BPA	空腔包合、表面吸附作用	164	[27]	
	CBZ		141		
	PCMX		143		
固载型	4,4',4"-三苯基甲烷三异氰酸酯固载聚合物(TTI- β -CD)	苯乙酮	空腔包合、氢键、范德华、 π - π 作用	426.5	[89]
		1-苯乙醇		266.0	
	再生纤维素微滤膜固载聚合物(RC- β -CD)	苯酚	氢键、膜和孔内扩散、疏水、 π - π 作用	14	[90]
		异丙甲草胺		41	
	纤维素接枝聚苯乙烯固载苜蓿基 β -CD聚合物(HCCM)	苯乙酮	空腔包合、介孔结构、 π - π 作用	299.34	[91]
		1-苯乙醇		145.96	
CS固载聚合物(CS-ED-CD)		Pb ²⁺	空腔包合、静电吸附、离子交换、螯合作用	166.00	[40]
		Cd ²⁺		141.00	
		BPS		44.25	
		丙咪嗪		43.57	
		环丙沙星		47.00	

3 结束语与展望

党的二十大报告指出, 尊重自然、顺应自然、保护自然, 是全面建设社会主义现代化国家的内在要求。必须牢固树立和践行绿水青山就是金山银山的理念, 站在人与自然和谐共生的高度谋划发展。“十四五”阶段仍然要坚持保持力度, 延展深度, 拓展广度, 用更高的标准深入打好污染防治攻坚战。近年来, 为解决水中污染物问题, 研究人员做出巨大努力来开发多功能吸附材料, 这为 β -环糊精聚合物的研究提供了平台, 使其更多地被用于污染物吸附中。

目前, 交联型 β -环糊精聚合物被广泛用于重金属、染料、内分泌干扰物等污染物的吸附, 交联剂的选择和污染物的类型均会影响其吸附性能。不同种类吸附剂对同种染料的吸附效果不同, 如PA- β -CD对MB的最大吸附容量为1095.00 mg/g, 而CA- β -CD对MB的最大吸附容量仅为5.10 mg/g。同种吸附剂对不同染料的吸附效果也不同, 如TFN- β -CD对维多利亚蓝B的最大吸附容量为5265.01 mg/g, 而对孔雀石绿的最大吸附容量仅为539.43 mg/g。

因此, 交联型 β -环糊精聚合物今后的研究重点是对交联剂和目标污染物的选择; 固载型 β -环糊精

聚合物是目前的研究热点, β -环糊精和载体均对污染物有吸附作用, 通过载体的筛选和吸附机理的研究, 能够实现对污染物的选择性吸附, 固载型 β -环糊精聚合物是很有前景的吸附剂; 星型和线型 β -环糊精聚合物在吸附方面的研究相对匮乏, 目前其仅用于少数重金属和染料分子的吸附。星型 β -环糊精聚合物的制备较复杂。大多数线型 β -环糊精聚合物具有水溶性和结构单一的不足, 使其在吸附污染物方面应用较少。对于这两种聚合物应进一步加大研究力度, 提高吸附能力。

目前, 虽然已制备出不同类型的 β -环糊精聚合物, 并成功实现对重金属、染料、内分泌干扰物以及多种污染物的高效吸附。但是, 其制备会存在反应步骤多、条件苛刻等问题。此外, 工业化生产需考虑生产设备、成本、运营、收益等实际问题, 且工业废水成分复杂、浓度差异大, 也增加了处理难度。为加快 β -环糊精聚合物用于工业废水处理中, 需更为深入透彻地研究其对不同种类污染物的吸附机理, 以提高 β -环糊精聚合物的吸附效率。研发低成本, 高效率, 制备工艺简单且能够同时吸附多种污染物的多功能 β -环糊精聚合物是未来的研究方向。

参考文献:

- [1] BHATNAGAR A, SILLANPÄÄ M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption-A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 497-510.
- [2] LIAO X P, ZHANG Q. Mesoporous polymer nanospheres immobilized with functional polyols for rapid removal of boric acid and organic micropollutants[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(8): 2089-2098.
- [3] CHINOUNE K, BENTALEB K, BOUBERKA Z, *et al.* Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 123: 64-75.
- [4] RAFATULLAH M, SULAIMAN O, HASHIM R, *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 70-80.
- [5] ROSALES E, PAZOS M, SANROMÁN M, *et al.* Application of zeolite-Arthro bacter viscosus system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and azure B[J]. *Desalination*, 2012, 284: 150-156.
- [6] SABIO E, GONZÁLEZ E, GONZÁLEZ J, *et al.* Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol[J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2285-2293.
- [7] SHENDE R, MAHAJANI V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye[J]. *Waste Management*, 2002, 22(1): 73-83.
- [8] SIKDER M T, RAHMAN M M, JAKARIYA M, *et al.* Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: A comparative overview and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 920-941.
- [9] CRINI G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(1): 38-70.
- [10] YADAV M, THAKORE S, JADEJA R. A review on remediation technologies using functionalized cyclodextrin[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(1): 236-250.
- [11] MOUSAVI S H, MOHAMMADI A. A cyclodextrin/glycine-functionalized TiO₂ nanoadsorbent: Synthesis, characterization and application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 114: 1-15.
- [12] LOFTSSON T, DUCHÊNE D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007, 329(1/2): 1-11.
- [13] BARBOSA P F P, CUMBA L R, ANDRADE R D A, *et al.* Chemical modifications of cyclodextrin and chitosan for biological and environmental applications: Metals and organic pollutants adsorption and removal[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(6): 1352-1366.
- [14] LU P P, CHENG J C, LI Y F, *et al.* Novel porous β -cyclodextrin/pillar[5]arene copolymer for rapid removal of organic pollutants from water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 216: 149-156.
- [15] XUE J H, ZHANG H, DING D, *et al.* Linear β -cyclodextrin polymer functionalized multiwalled carbon nanotubes as nanoadsorbent for highly effective removal of U(VI) from aqueous solution based on inner-sphere surface complexation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(10): 4074-4083.
- [16] XIAO L L, CHING C, LING Y H, *et al.* Cross-linker chemistry determines the uptake potential of perfluorinated alkyl substances by β -cyclodextrin polymers[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3747-3752.
- [17] CAI X Y, LIU Q Q, XIA C L, *et al.* Recyclable capture and destruction of aqueous micropollutants using the molecule-specific cavity of cyclodextrin polymer coupled with KMnO₄ oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9264-9272.
- [18] WANG Z H, ZHANG P B, HU F, *et al.* 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.
- [19] GUO Q Y (郭秋月). Preparation and study of cross-linked copolymer of β -cyclodextrin derivative[D]. Changzhou: Changzhou University (常州大学), 2021.
- [20] LI W, LIU H J, LI L X, *et al.* Green synthesis of citric acid-crosslinked β -cyclodextrin for highly efficient removal of uranium (VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 322(3): 2033-2042.
- [21] LI C J, KLEMES M J, DICHTEL W R, *et al.* Tetrafluoroterephthalonitrile-crosslinked beta-cyclodextrin polymers for efficient extraction and recovery of organic micropollutants from water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1541: 52-56.
- [22] CHAO A C, SHYU S S, LIN Y C, *et al.* Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 91(2): 157-162.
- [23] MOCANU G, VIZITIU D, CARPOV A. Cyclodextrin polymers[J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2001, 16(4): 315-342.
- [24] MARTEL B, MORCELLET M, RUFFIN D, *et al.* Finishing of polyester fabrics with cyclodextrins and polycarboxylic acids as crosslinking agents[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2002, 44(1): 443-446.
- [25] GIDWANI B, VYAS A. Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 114: 130-137.
- [26] ZHAO C L (赵春雷), ZHAO Y (赵悦), WANG R (王锐), *et al.* Synthesis of β -cyclodextrin/epichlorohydrin copolymer and adsorption of bisphenol A[J]. *Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附)*, 2019, 35(1): 50-59.
- [27] CHEN K (陈珂). Study on removal of emerging micropollutants from water by tetrafluoroterephthalonitrile cross-linked cyclodextrin polymeric materials[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2018.
- [28] HAWKER C J, BOSMAN A W, HARTH E. New polymer synthesis

- by nitroxide mediated living radical polymerizations[J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 3661-3688.
- [29] MATYJASZEWSKI K, XIA J H. Atom transfer radical polymerization[J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(9): 2921-2990.
- [30] PLAMPER F A, SCHMALZ A, PENOTT-CHANG E, *et al.* Synthesis and characterization of star-shaped poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) and its quaternized ammonium salts[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5689-5697.
- [31] MU C G (穆承广), FAN X D (范晓东), TIAN W (田威), *et al.* Nanomicelles based on star heteropodextrin polymers: Construction and encapsulation properties[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2011, 32(8): 1896-1903.
- [32] LI J S, MODAK P R, XIAO H N. Novel flocculation system based on 21-arm cationic star polymer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 289(1/2/3): 172-178.
- [33] NIE X J (聂晓娟). Preparation of star cyclodextrin polymer and study on adsorption performance of organic dye molecules[D]. Taiyuan: North University of China (中北大学), 2020.
- [34] ZHOU Z S, LI G Y, WANG N R, *et al.* Synthesis of temperature/pH dual-sensitive supramolecular micelles from β -cyclodextrin-poly(*N*-isopropylacrylamide) star polymer for drug delivery[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 172: 136-142.
- [35] LI X (李霞), MA H Y (马红艳), NIE X J (聂晓娟), *et al.* Preparation of star cyclodextrin polymer and its application[J]. *Chemical progress (化学进展)*, 2020, 32(7): 935-942.
- [36] XUE J H, ZHANG H, DING D X, *et al.* Linear β -cyclodextrin polymer functionalized multiwalled carbon nanotubes as nanoadsorbent for highly effective removal of U(VI) from aqueous solution based on inner-sphere surface complexation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(10): 4074-4083.
- [37] KOOPMANS C, RITTER H. Formation of physical hydrogels *via* host-guest interactions of β -cyclodextrin polymers and copolymers bearing adamantyl groups[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(20): 7418-7422.
- [38] XU J G (徐建国). A study of cyclodextrin polymers combined with nucleic acid probes to detect small molecules and DNA[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2013.
- [39] CHEN Y, SONG G L, QIU Y H, *et al.* The recent progress in the preparation of chitosan 6-OH immobilized cyclodextrin and its application[J]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2016, 13(2): 154-163.
- [40] CRINI G, PEINDY H N. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups[J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 70(3): 204-211.
- [41] CRINI G, MORCELLET M. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins[J]. *Journal of Separation Science*, 2002, 25(13): 789-813.
- [42] SHEN X Y (申向宇). Synthesis and characterization of starch and fiber solid-loaded β -cyclodextrin polymers[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2010.
- [43] ZHAO F P, REPO E, YIN D L, *et al.* One-pot synthesis of trifunctional chitosan-EDTA-beta-cyclodextrin polymer for simultaneous removal of metals and organic micropollutants[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-14.
- [44] LONG M (龙敏), DAI N C (戴念慈), CHEN H Y (陈洪勇), *et al.* Application of novel chitosan solid-supported cyclodextrin derivative in printing and dyeing wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering and Equipment (化学工程与装备)*, 2018, 261(10): 14-15.
- [45] LIU D S, HUANG Z, LI M, *et al.* Novel porous magnetic nanospheres functionalized by β -cyclodextrin polymer and its application in organic pollutants from aqueous solution[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 639-649.
- [46] SHARMA R K, AGRAWAL M. Biological effects of heavy metals: An overview[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2005, 26(2): 301-313.
- [47] AYANGBENRO A S, BABALOLA O O. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(1): 94-109.
- [48] YI Y J, YANG Z F, ZHANG S H. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze river basin[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2575-2585.
- [49] JAN A T, AZAM M, SIDDIQUI K, *et al.* Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16(12): 29592-29630.
- [50] NORKUS E. Metal ion complexes with native cyclodextrins. An overview[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2009, 65(3/4): 237-248.
- [51] SHAHABI N M, SOLTANI N H, SHEIBANI H, *et al.* Fabrication of poly(β -cyclodextrin-epichlorohydrin-thiourea) to efficient removal of heavy metal ions from wastewater[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(6): 1626-1636.
- [52] SHARMA S, RAJESH N. Expedient preparation of β -cyclodextrin grafted chitosan using microwave radiation for the enhanced palladium adsorption from aqueous waste and an industrial catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1927-1935.
- [53] WANG Z Y (王泽亚), GONG X Y (龚香宜), REN D J (任大军), *et al.* Study on the removal of cadmium ions in water by β -cyclodextrin modified sycamore leaf-based biochar[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2022, 53(8): 8092-8098.
- [54] GONG W (龚伟), LI M L (李美兰), YUAN L (袁浪), *et al.* Adsorption behavior of β -cyclodextrin/chitosan crosspolymer on Pb^{2+} in water[J]. *Journal of Thermosetting Resins (热固性树脂)*, 2019, 34(3): 37-42.
- [55] NKINAHAMIRA F, ALSBAIEE A, ZENG Q, *et al.* Selective and fast recovery of rare earth elements from industrial wastewater by porous beta-cyclodextrin and magnetic beta-cyclodextrin polymers[J]. *Water Research*, 2020, 181: 115857.
- [56] TANG T (唐婷). Simple preparation of cyclodextrin-based polycarboxylic acid polymer and its effective removal of uranium and europium[D]. Hengyang: University of South China (南华大学), 2021.
- [57] ZHONG X, WANG R D, XU G H, *et al.* Adsorptive removal of uranium(VI) from wastewater using a crosslinked amidoxime-functionalized β -cyclodextrin polymer[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(43): 20592-20601.
- [58] ZHAO F P, REPO E, YIN D L, *et al.* EDTA-cross-linked β -cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10570-10580.
- [59] JIA Z G, LI Z Y, LI S B, *et al.* Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly(vinyl alcohol) microspheres[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 220: 56-62.
- [60] AFKHAM I, SABER-TEHRANI M, BAGHERI H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution[J]. *Desalination*, 2010, 263(1/2/3): 240-248.
- [61] SANSUK S, SRIJARANAI S, SRIJARANAI S. A new approach for removing anionic organic dyes from wastewater based on electrostatically driven assembly[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6477-6484.
- [62] VANHULLE S, TROVASLET M, ENAUD E, *et al.* Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 584-589.

- [63] ZHANG Z Y (张宗元), XU Q (徐强), ZHANG Y Y (张媛媛), *et al.* Preparation of magnetic porous β -cyclodextrin polymer and adsorption of dyes[J]. Journal of Ludong University (鲁东大学学报), 2018, 34(4): 327-332.
- [64] XU M Y, JIANG H L, XIE Z W, *et al.* Highly efficient selective adsorption of anionic dyes by modified β -cyclodextrin polymers[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 108: 114-128.
- [65] HEMINE K, LUKASIK N, GAZDA M, *et al.* β -Cyclodextrin-containing polymer based on renewable cellulose resources for effective removal of ionic and non-ionic toxic organic pollutants from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126286.
- [66] SULAIMAN N S, ZAINI M A A, ARSAD A. Evaluation of dyes removal by beta-cyclodextrin adsorbent[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 39: 907-910.
- [67] ZHAO C L (赵传靓), WANG Z J (王子婕), YAN Y (闫仪), *et al.* Adsorption properties and subject-guest effects of cyclodextrin porous polymers on dye molecules in water[J]. Journal of Environmental Sciences (环境科学), 2022, 43(2): 907-919.
- [68] LI X, NIE X J, ZHU Y N, *et al.* Adsorption behaviour of Eriochrome Black T from water onto a cross-linked β -cyclodextrin polymer[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 578: 123582.
- [69] MA H M (马慧敏). Study on adsorption of dyes in water by cyclodextrin nanocomposites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology (天津理工大学), 2021.
- [70] LI Y, YU E L, SUN S N, *et al.* Fast and highly efficient adsorption of cationic dyes by phytic acid crosslinked beta-cyclodextrin[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 284: 119231.
- [71] LI J (李剑), XU F (徐飞), LI S D (李少旦), *et al.* Research progress on environmental estrogens[J]. Modern Journal of Preventive Medicine (现代预防医学), 2006, 33(8): 1355-1359.
- [72] LIU X L (刘先利), LIU B (刘彬), DENG N S (邓南圣). Research progress on environmental endocrine disruptors[J]. Shanghai Journal of Environmental Science (上海环境科学), 2003, 22(1): 57-63.
- [73] CUNHA B B, BOTERO W G, OLIVEIRA L C, *et al.* Kinetics and adsorption isotherms of bisphenol A, estrone, 17 β -estradiol, and 17 α -ethinylestradiol in tropical sediment samples[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, 223(1): 329-336.
- [74] XUE J C, LIU W B, KANNAN K. Bisphenols, benzophenones, and bisphenol A diglycidyl ethers in textiles and infant clothing[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(9): 5279-5286.
- [75] ROGERS J A, METZ L, YONG V W. Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: A focus on bisphenol A and its potential mechanisms[J]. Molecular Immunology, 2013, 53(4): 421-430.
- [76] SHI S L, OCAMPO-PÉREZ R, LV J P, *et al.* Diatomite cross-linked β -cyclodextrin polymers: A novel vision of diatomite adsorbent for the removal of bisphenol A[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101602.
- [77] LYU Q X (吕启祥), GONG H (宫红), WANG R (王锐). Preparation of β -cyclodextrin/epichlorohydrin polymer and its adsorption properties for bisphenol S[J]. Journal of Environmental Science Research (环境科学研究), 2018, 31(11): 1933-1939.
- [78] TANG P X, SUN Q M, SUO Z L, *et al.* Rapid and efficient removal of estrogenic pollutants from water by using beta-and gamma-cyclodextrin polymers[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 344: 514-523.
- [79] ZHOU Y B, CHENG G, CHEN K, *et al.* 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.
- [80] WANG Z H, CUI F C, PAN Y W, *et al.* Hierarchically micro-mesoporous β -cyclodextrin polymers used for ultrafast removal of micropollutants from water[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 213: 352-360.
- [81] LIU J, YANG Y M, BAI J W, *et al.* Hyper-cross-linked porous MoS₂-cyclodextrin-polymer frameworks: Durable removal of aromatic phenolic micropollutant from water[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(5): 3621-3627.
- [82] TANG P X, SUN Q M, ZHAO L D, *et al.* 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.
- [83] ZHOU Y B, HU Y H, HUANG W W, *et al.* A novel amphoteric β -cyclodextrin-based adsorbent for simultaneous removal of cationic/anionic dyes and bisphenol A[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 47-57.
- [84] HUANG W W, HU Y H, LI Y Y, *et al.* Citric acid-crosslinked β -cyclodextrin for simultaneous removal of bisphenol A, methylene blue and copper: The roles of cavity and surface functional groups[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 82: 189-197.
- [85] XU W F, LIU X, TANG K. Adsorption of hydroquinone and Pb(II) from water by beta-cyclodextrin/polyethyleneimine bi-functional polymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 294: 119806.
- [86] QIN Y B, LIU Z H, TAO C Y, *et al.* Multifunctional β -cyclodextrin polymer for simultaneous and effective removal of organic micropollutants, heavy metals, and detrimental microorganisms from water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(34): 12307-12317.
- [87] SUN L, XU G Z, TU Y Z, *et al.* Multifunctional porous beta-cyclodextrin polymer for water purification[J]. Water Research, 2022, 222: 118917.
- [88] HU X J, XU G Z, ZHANG H C, *et al.* Multifunctional beta-cyclodextrin polymer for simultaneous removal of natural organic matter and organic micropollutants and detrimental microorganisms from water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(10): 12165-12175.
- [89] ZHOU L Q (周利琴). β -Cyclodextrin and starch-based polymers adsorbed and separated aromatic organic compounds in water[D]. Nanning: Guangxi University (广西大学), 2021.
- [90] MENG J Q (孟建强), GAO H H (郜慧慧), PAN Y (潘赢), *et al.* Preparation and adsorption performance of β -cyclodextrin modified multi-stage porous cellulose membrane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University (天津工业大学学报), 2022, 41(3): 1-8.
- [91] CHENG Y (程昀), DING J J (丁俊杰), JI H B (纪红兵), *et al.* β -Cyclodextrin-cellulose-based super-crosslinked microspheres were separated by acetophenone and 1-phenylethanol[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(6): 1325-1331.