

# 环糊精改性淀粉的发展及在环境治理领域的应用

郝琳, 郭宏洋, 要皓文, 李小平, 肖秀婵\*

成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都  
Email: \*474698386@qq.com

收稿日期: 2021年6月9日; 录用日期: 2021年6月23日; 发布日期: 2021年7月9日

## 摘要

淀粉作为一种天然水溶性高聚物, 经过不同处理方法改性后对部分有机物、重金属离子等具有一定的吸附性, 是一种理想的新型环境功能材料。但单一使用仍然存在机械强度低、吸附容量小等问题。环糊精因内含复杂的立体空腔结构, 且具备“外亲水, 内疏水”的特别性能, 能与许多客体分子结合形成包合物。因此通过各种改性手段将二者有机的结合起来制备出的环糊精改性淀粉微球, 既能克服淀粉微球单一使用的不足之处, 同时兼具环糊精在结构上优势。本文介绍了环糊精改性淀粉微球的发展现状, 并从印染废水处理、农药污染治理、重金属离子吸附处理三方面简述了环糊精改性淀粉微球在环境治理领域中的应用。

## 关键词

改性淀粉, 环糊精, 污染治理, 环境

# Development of Cyclodextrin Modified Starch and Its Application in Environmental Treatment

Lin Hao, Hongyang Guo, Haowen Yao, Xiaoping Li, Xiuchan Xiao\*

School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Institute of Technology, Chengdu Sichuan  
Email: \*474698386@qq.com

Received: Jun. 9<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2021; published: Jul. 9<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 郝琳, 郭宏洋, 要皓文, 李小平, 肖秀婵. 环糊精改性淀粉的发展及在环境治理领域的应用[J]. 材料化学前沿, 2021, 9(3): 80-85. DOI: 10.12677/amc.2021.93010

## Abstract

As a kind of natural water-soluble polymer, starch has a certain adsorption capacity for some organic matter and heavy metal ions after modified by different treatment methods, which is an ideal new environmental functional material. However, there are still some problems such as low mechanical strength and small adsorption capacity. Cyclodextrin can combine with many guest molecules to form inclusion complexes because of its complex three-dimensional cavity structure and special properties of “hydrophilic outside and hydrophobic inside”. Therefore, the cyclodextrin modified starch microspheres prepared by various modification methods can not only overcome the shortcomings of single use of starch microspheres, but also have the advantages of cyclodextrin in structure. In this paper, the development status of cyclodextrin modified starch microspheres was introduced, and the application of cyclodextrin modified starch microspheres in the field of environmental treatment was summarized from three aspects of printing and dyeing wastewater treatment, pesticide pollution treatment and heavy metal ion adsorption treatment.

## Keywords

Modified Starch, Cyclodextrin, Pollution Control, Environment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

我国的经济发展和工业化逐渐加快,由此所导致的环境问题也受到人们的广泛关注,且研发廉价、高效、可生物降解的新型材料成为当务之急。淀粉作为一种天然水溶性高聚物,经过物理、化学、生物等不同处理方法改性后对部分有机物、重金属离子等具有一定的吸附性。然而,机械强度较低、表面孔径较小、稳定性差、吸附容量太低等问题限制了淀粉微球作为环境功能材料的发展[1][2]。环糊精是近几十年兴起一种热门功能材料,凭借其特有的立体空腔环状结构和“外亲水、内疏水”的特性,使得它自身能与多种化合物形成主-客体包合物[3][4]。因此通过各种改性手段将二者有机的结合起来制备出的环糊精改性淀粉微球,既能克服淀粉微球单一使用的不足之处,又兼具环糊精在结构上的优势等功能,在环境治理行业中有潜在的应用前景。

本文对环糊精改性淀粉微球相关的国内外研究成果进行了综述分析,并对其在环境治理领域的发展及应用做了简单介绍,以期对环糊精改性淀粉微球相关领域的研究者们提供一定的参考和启发。

## 2. 环糊精改性淀粉微球的发展

### 2.1. 改性淀粉简介

淀粉作为一类由葡萄糖缩聚而成的天然高分子化合物,分子链中存在着量大且活性高的羟基,给予了淀粉改性研究的可能[1]。改性淀粉是在保留天然淀粉良好特性的基础上,按照不同的需求以表面官能团修饰、调控孔结构、引入新基团等手段对淀粉或淀粉微球进行优化改良而开发出应用效果好、范围广的新型功能材料[2]。

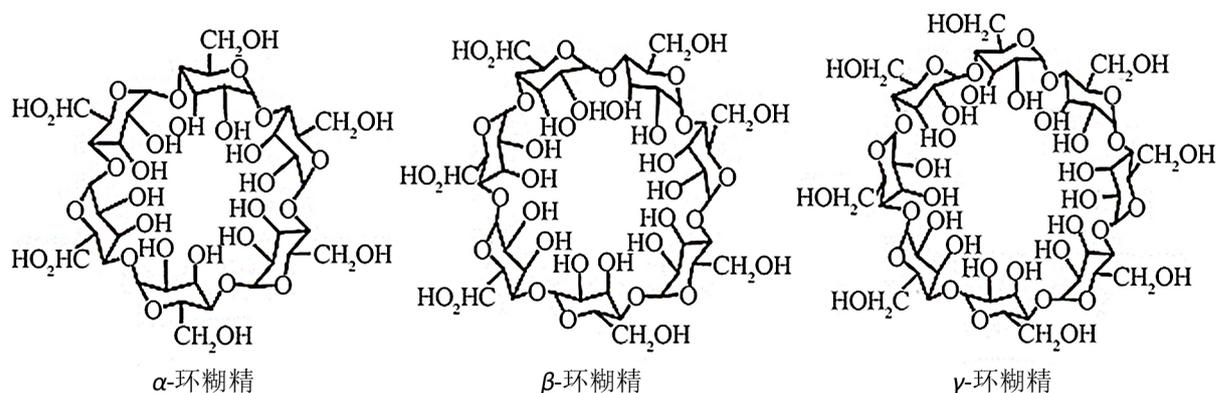
依照反应原理不同,改性淀粉微球按照改性方法分类可分为物理改性淀粉、化学改性淀粉、生物(酶法)改性淀粉以及复合改性淀粉四类[5],其主要特点和应用领域如表1所示。

**Table 1.** Classification and characteristic application of modified starch by treatment method**表 1.** 改性淀粉按处理方法分类的特点与应用

分类	物理改性淀粉	化学改性淀粉	生物改性淀粉	复合改性淀粉
改性方法	热液处理、微波处理、电离放射线处理、球磨处理	酸水解、氧化、醚化、酯化、交联	各种酶解处理	综合使用两种或者两种以上处理方法
主要特点	无污染, 安全性高, 可作为清洁生产和食品加工的资源	应用最为广泛, 疏水性强, 分子内部和分子间的联系紧密	改性条件温和, 环保无污染, 健康卫生, 易被人体消化吸收	综合多种改性方法的优点, 综合性能优越
应用领域	食品配料、医药辅料、饲料、纺织上浆、铸造	食品配料、造纸表面施胶、纺织上浆、医药、日化用品	食品配料、医药辅料、造纸表面施胶、日化用品	造纸表面施胶、纺织上浆、石油、铸造、医药辅料

## 2.2. 环糊精简介

环糊精(Cyclodextrin, 以下简称 CD)是由多个葡萄糖分子首尾连接构成的具有复杂空腔结构的环状低聚糖物质的总称, 具有无毒无害、水溶性、多孔性、稳定等特点的白色晶体粉末[3]。环糊精分子结构为环状空腔型, 因其结构的特殊、外部亲水内腔疏水性特性, 常用于形成包合物或者改性剂, 改善包埋物的理化性能。实际应用中常见的为含葡萄糖单元数目分别为 6、7、8 个的环糊精, 即  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD, 如图 1 所示。环糊精在食品香精香料稳定化、光敏成分保护、医药辅料及靶向剂、日用化工持香等领域都有广泛应用。在常见环糊精中,  $\beta$ -CD 相对于  $\alpha$ -CD 和  $\gamma$ -CD 来说, 因空腔结构大小适中、生产技术比较成熟且成本最低而被广泛使用在各个领域[4]。

**Figure 1.** Three common natural cyclodextrins**图 1.** 三种常见的环糊精

## 2.3. 环糊精改性淀粉微球的制备方法

反相乳液聚合法是目前国内外应用最广泛的淀粉微球制备方法[6]。此方法是将淀粉和环糊精溶于水作为水相, 加入交联剂进行交联反应, 使水相在乳化剂作用下分散于有机溶剂(油相)中, 形成一种油包水型(W/O)的乳液, 即反相乳液, 最后加入引发剂引发聚合反应。制备过程中, 可通过控制乳液中水相含量、乳化剂种类与含量以及搅拌速率来制备不同尺寸和形态的淀粉微球。

反相乳液聚合法距今已有近 50 年的历史, 最开始是由美国人 Vanderhoff 在 1962 年提出了这一理念[7]。随后, 因此法实际操作简单, 反应条件易于控制, 聚合效率高而被广泛到工业生产、医药制造、石油开采等领域。直到 1965 年, Momnigst-Paislye 利用反相乳液聚合法成功生产出聚丙烯酰胺微球, 这是该方法首次被应用到制备微球的工艺中, 随着对该法理论体系和产品的不断更新升级, 微球的制备工艺也逐渐呈现出多样化[8]。相较而言, 国内利用反相乳液法制备微球的技术起步较晚, 但近年来发展迅速,

主要用于聚丙烯酰胺类微球的合成和载药淀粉微球的改性[6]。

### 2.3.1. 悬浮聚合法

悬浮聚合法是聚合物生产的一种非常重要的聚合方法，也是高分子微球常用的传统制备方法之一。悬浮聚合的机理是在悬浮分散作用和机械搅拌共同作用下，溶有引发剂的单体以小液滴的形式分散在介质中的聚合反应过程[9]。

1980年，Sttoffer等人使用逆向悬浮乳液聚合法制备出Pd、Pt和Rd的单分散金属纳米微粒成为了该法制备纳米粒子的首例，受到国内外纳米微粒合成领域研究者的广泛关注[10]。王蕾等将丙烯酸与淀粉进行接枝反应，通过悬浮自由基聚合制备一种新的淀粉基微球，该微球兼具孔道吸附和微空腔络合吸附的双相选择吸附性能[11]。

### 2.3.2. 水包水乳液法

虽然前文提到的反相乳液(W/O)聚合法是当前研究和生产制备淀粉微球的主要方法，但因其需要加入大量的有机溶剂，可能影响产品的使用安全性，因此水包水(W/W)乳液法作为一种更加环保的淀粉微球制备方法逐渐发展开来。用W/W法制备淀粉微球的原理有两种，一是利用淀粉的凝沉特性，使通过氢键作用使淀粉分子再度结合，制备的微球称为凝沉型淀粉微球；二是利用水溶性交联剂使淀粉分子交联在一起，制备得到微球可称为交联型淀粉微球[12]。

Elfstrand等最早将水包水(W/W)乳液法应用于淀粉微球的制备[13]，此后，科研界对水包水(W/W)乳液法的关注越来越多[14]。李秉正等曾采用W/W法，以木薯淀粉为原料制备了淀粉微球，并且发现该淀粉微球呈规整的圆球形且对人体肝细胞无毒，具有较好的生物相容性[15]。但相对W/O法而言，现在我国对W/W法的探索研究成果报道还是较少，多数出现于国外的科研期刊。

## 3. 环糊精改性淀粉微球在环境治理领域的应用

### 3.1. 在印染废水处理中的应用

印染废水含有大量带发色基团有机物，部分废水中还含有酚类、芳烃等物质，具有生物毒性，处理不当将对环境造成极大的威胁[16]。在印染废水处理中，絮凝沉淀技术因成本较低，脱色率高且处理规模较大，被认为是性价比最高的印染废水处理方法。而在众多有机絮凝沉淀剂中，改性淀粉材料作为一种天然高分子絮凝剂凭借其成本低，来源广，易生物降解的优势脱颖而出。

张倩倩等以2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂，在异丙醇中制备了一种阳离子玉米淀粉絮凝剂，在最佳反应条件下，这种絮凝剂对印染废水脱色率和COD去除率分别高达97.1%和83.3% [17]。为了絮凝效率、经济性的提高，淀粉絮凝剂也常与其他絮凝剂复合应用于印染废水的处理中[18]，如杜亚峰等制备的一种淀粉/氢氧化镁复合型絮凝剂，对处理工艺进行优化后，作者发现该复合型絮凝剂的脱色效果非常优秀，对印染废水的脱色率高达98%以上[19]。梁卡以玉米淀粉为固载基体，柠檬酸作为交联剂，次亚磷酸钠作为催化剂，在聚合反应中引入 $\beta$ -环糊精，完成了 $\beta$ -环糊精固载玉米淀粉的制备。作者经研究证明，该环糊精改性淀粉作为吸附材料，对废水中的染料具有极强的去除性能，对藏红T染料去除效果远好于传统的无机吸附材料[20]。这充分说明了环糊精改性淀粉材料作为一种高效且环境友好型的印染废水处理剂拥有广阔的应用前景。

### 3.2. 在农药污染治理中的应用

当前，国内生产和投入使用的常见农药中有不少属于疏水性有机农药，易被土壤胶体吸附，从而造成农药在土壤中的积累、残留，对土壤环境造成危害。淀粉微球经环糊精改性后也具备了其“内疏水、

外亲水”特殊结构，并且不易被土壤吸附、可生物降解，不会造成二次污染，可作为农药药剂生产中的增溶剂，增加农药的溶解性和稳定性，减少有机溶剂的使用从而减少农药的污染[21]。2001年，罗跃初在研究中发现 $\beta$ -CD对疏水性有机农药的增溶作用主要是由于 $\beta$ -CD与农药形成主-客体包合物，而使农药在水中的溶解度增加。农药分子的几何形状与环糊精分子空腔结构的匹配程度越高、农药的疏水性越高， $\beta$ -CD及衍生物对该农药的增溶性就越好[22]。

环糊精改性淀粉微球有机挥发物质具有缓释性能。肖秀婵等以淀粉为原料，以 $\beta$ -环糊精为载体，利用反相胶乳法制备淀粉- $\beta$ -环糊精微球，作者研究发现该复合微球内部空间大，对挥发性分子二氢芳樟醇的吸附效果好，具有发展成一种高效环保的茉莉香精缓释剂的潜能[23]。这表明环糊精改性淀粉微球对挥发性分子有一定的吸附性能，可与一些农药制剂中挥发性的小分子形成包合物，使成分挥发速率减慢，提高农药试剂的有效浓度，减少农药不必要消耗，从而减少农药对环境的污染。

### 3.3. 在重金属离子吸附中的应用

工业污水中，重金属废水污染具有不易溶解移动，无法生物降解，难处理等特点，治理起来尤为困难。淀粉微球因其外形规则、粒度均匀、可降解且具有很好的生物相容性和空间网络结构等特点，被认为是一种很具潜力的天然的重金属离子吸附材料，在水处理方面的前景广阔[24]。Yang等采用反相乳液法，用可溶性淀粉为原料，以EPI为交联剂制得淀粉微球，然后将淀粉微球溶于乙醇并用一定浓度的氯乙酸处理，反应一段时间后，加入盐酸进行中和，制得阴离子型淀粉微球，而后用其处理含 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 的废水，实验表明该微球对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 有较好的吸附性，吸附量随着 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 初始浓度的增加而增加，且吸附效果比同类的生物吸附剂效果要好[25]。王秋菊用聚乙烯醇作为发泡材料，制备得到多孔淀粉/ $\beta$ -环糊精磁性复合微球，并用所得微球进行水中 $\text{Cr(VI)}$ 吸附实验，得出在最佳吸附条件下，该微球对 $\text{Cr(VI)}$ 的吸附量最高，达到了 $56.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并且比其他部分接枝淀粉的吸附量都更大，进一步说明了多孔淀粉微球用于处理重金属污染废水的潜力巨大[26]。

## 4. 总结与展望

经环糊精改性的淀粉微球既能克服淀粉微球单一使用产生的稳定性差、吸附量小、机械强度低等不足之处，同时又可拥有环糊精的分子识别、包结等功能，作为一种环境功能材料前景广阔。目前，对于环糊精改性淀粉微球的制备方法常见的有三种，即反相乳液聚合法(W/O)、悬浮聚合法和水包水乳液聚合法(W/W)。其中，水包水乳液聚合法无需使用有机溶剂，制得的微球使用安全性高，相对其他两种制备方法而言更加绿色环保。但国内对水包水乳液法制备淀粉微球的研究报道较少，有关W/W法的反应条件对制备效果影响的研究也不够完善。本文中综述了环糊精改性淀粉微球在印染废水处理、农药污染治理、重金属离子废水处理三方面的作用，很好地说明了这项技术在环境污染治理中有着广阔的发展前景。但是环糊精改性淀粉微球目前只适用于实验室内研究，暂未投入大型工业生产应用中，所以应加强对于环糊精改性淀粉微球的生产研究，研制出能够用于工业大量生产的设备，将此项技术真正落实到环境治理行业中。

## 基金项目

四川省大学生创新创业训练项目(S202011116089)。

## 参考文献

- [1] 杨莹, 黄丽婕. 改性淀粉的制备方法及应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(20): 381-385.
- [2] 苏秀霞, 胡金龙, 张婧, 晏春苗, 徐佳. 改性淀粉微球的研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(5): 12-18.

- [3] 王宇星, 王彦斌, 苏琼, 等. 环糊精絮凝剂在废水处理中的应用进展[J]. 当代化工研究, 2017, 10(22): 78-79.
- [4] 张兴芳, 王荫榆, 郭本恒, 等. 重组大肠杆菌摇瓶发酵产环糊精葡基转移酶条件的优化[J]. 食品工业科技, 2009, 30(217): 182-184+187.
- [5] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 70-71.
- [6] 朱强娟. 反相乳液聚合法调剖——驱油微球的研制与评价[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [7] Morris, J.D. and Chang, K.T. (2011) Composition and Method for Recovering Hydrocarbon Fluids from a Subterranean Reservoir. US 7888296 B2.
- [8] Neff, R.E. and Ryles, R.G. (1990) Cross-Linked Cationic Polymeric Microparticles. US 4968435.
- [9] 张存位. 悬浮聚合法制备阻燃聚苯乙烯的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [10] 魏晓岩. 逆向悬浮聚合法制备交联淀粉及其吸附特性研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 甘肃农业大学, 2018.
- [11] 王蕾, 赵研, 王昊, 董珍珍, 李杰, 李仲谨. 具有双相选择吸附功能的丙烯酸接枝的淀粉基微球的制备[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(15): 3657-3659
- [12] 洗学权, 黎演明, 杨辉, 潘丽霞, 李秉正. 凝沉型及交联型淀粉微球的水包水乳液法制备及理化特性比较研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(3): 25-30+37.
- [13] Elfstrand, L., Eliasson, A.C., Jönsson, M., *et al.* (2010) From Starch to Starch Microspheres: Factors Controlling the Microspheres Quality. *Starch-Starke*, **58**, 381-390. <https://doi.org/10.1002/star.200600489>
- [14] Li, B.Z., Wang, L.J.D., Adhikari, B., *et al.* (2012) Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch Microspheres Using a Two-Stage Water-in-Water Emulsion Method. *Carbohydrate Polymers*, **88**, 912-916. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.043>
- [15] 李秉正, 潘丽霞, 黄纪民, 苏志恒. 水包水乳液法制备木薯淀粉微球的研究[J]. 广西科学院学报, 2014, 30(2): 95-100.
- [16] 张宇峰, 滕洁, 张雪英, 等. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(4): 23-27.
- [17] 张倩倩, 邱业先, 朱艳霞, 等. 阳离子淀粉絮凝剂的制备及对印染废水的处理[J]. 苏州科技学院学报: 自然科学版, 2011, 28(3): 45-49.
- [18] 隋聚艳. 天然高分子絮凝剂处理印染废水研究进展[J]. 印染助剂, 2018, 35(1): 16-21.
- [19] 壮亚峰, 姚国胜, 李杰励. 氢氧化镁-淀粉复合絮凝剂对印染废水的脱色研究[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(2): 29-31.
- [20] 梁卡. B-环糊精固载淀粉及其在纺织上浆与印染废水处理方面的应用[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- [21] 张晓光, 刘洁翔, 范志金, 王海英. 环糊精及其衍生物在农药领域应用的研究进展[J]. 农药学学报, 2009, 11(3): 291-297.
- [22] 罗跃初.  $\beta$ -环糊精及其衍生物对农药增溶和毒性影响研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南农业大学, 2001.
- [23] 肖秀婵, 黄娜, 陈凤连, 秦淼, 任亚琦, 刘佳欣. 一种茉莉花香精缓释微球的制备和性能研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2020, 45(9): 154-161.
- [24] 张永春, 李艳, 马毅. 淀粉微球的制备及应用进展[J]. 山东轻工业学院学报(自然科学版), 2010(4): 55-57.
- [25] Yang, Y.T., Wei, X.Z. and Wan, J.M. (2011) Equilibrium and Kinetic Characteristic of Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  on a Novel Anionic Starch Microspheres. *Water, Air, & Soil Pollution*, **219**, 103-112. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0690-8>
- [26] 王秋菊. 淀粉/ $\beta$ -环糊精多孔磁性复合微球的制备及对水中 Cr(VI)的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南工业大学, 2015.