

天然高分子多糖在处理亚甲基蓝中的研究

郭振军, 高子良, 陶 哲, 韩文晖, 鲍丙银

滁州学院土木与建筑工程学院, 安徽 滁州

收稿日期: 2026年6月13日; 录用日期: 2026年7月6日; 发布日期: 2026年7月13日

摘 要

亚甲基蓝作为一种典型的阳离子染料, 因其结构稳定, 生物毒性强且难以自然降解, 已成为水环境中典型的污染物之一。天然高分子多糖因其来源广泛, 生物可降解, 富含活性官能团等特点, 在亚甲基蓝废水处理中展现出良好的应用前景。本文系统综述了壳聚糖, 纤维素, 海藻酸钠和 β -环糊精等多糖材料的结构特性及其对亚甲基蓝的吸附性能与作用机制。研究表明, 这些材料主要通过静电相互作用, 氢键, 主客体包合, 孔隙填充及离子交换等多重机制协同实现对亚甲基蓝的高效去除。通过化学改性, 交联, 复合或磁功能化等手段, 可显著提升其吸附容量, 再生性能及固液分离效率。其中, 改性壳聚糖复合材料最高吸附量可达1284.50 mg/g, 海藻酸钠磁球在磁场下可实现快速回收, β -环糊精及其衍生物对低浓度染料表现出优异的去除率。未来研究应进一步优化多糖材料的结构设计, 提高其在实际废水中的选择性和稳定性, 推动其向工程化应用发展。

关键词

亚甲基蓝, 壳聚糖, 海藻多糖, β -环糊精, 纤维素, 吸附

Research on the Treatment of Methylene Blue Using Natural Polysaccharides

Zhenjun Guo, Ziliang Gao, Zhe Tao, Wenhui Han, Bingyin Bao

College of Civil and Architecture Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

Received: June 13, 2026; accepted: July 6, 2026; published: July 13, 2026

Abstract

Methylene blue, as a typical cationic dye, has become one of the typical pollutants in aquatic environments due to its structural stability, strong biological toxicity, and difficulty in natural degradation. Natural polymer polysaccharides, characterized by their wide range of sources, biodegradability, and rich active functional groups, have shown promising application prospects in the treatment

文章引用: 郭振军, 高子良, 陶哲, 韩文晖, 鲍丙银. 天然高分子多糖在处理亚甲基蓝中的研究[J]. 水污染及处理, 2026, 14(3): 168-178. DOI: 10.12677/wpt.2026.143018

of methylene blue wastewater. This paper systematically reviews the structural characteristics of polysaccharide materials such as chitosan, cellulose, sodium alginate, and β -cyclodextrin, as well as their adsorption performance and mechanism towards methylene blue. Research indicates that these materials achieve efficient removal of methylene blue primarily through multiple mechanisms such as electrostatic interactions, hydrogen bonding, host-guest inclusion, pore filling, and ion exchange. By means of chemical modification, crosslinking, compositing, or magnetic functionalization, their adsorption capacity, regeneration performance, and solid-liquid separation efficiency can be significantly enhanced. Among them, the highest adsorption capacity of modified chitosan composite materials can reach 1284.50 mg/g, sodium alginate magnetic spheres can be quickly recovered under a magnetic field, and β -cyclodextrin and its derivatives exhibit excellent removal rates for low-concentration dyes. Future research should further optimize the structural design of polysaccharide materials, improve their selectivity and stability in actual wastewater, and promote their development towards engineering applications.

Keywords

Methylene Blue, Chitosan, Algal Polysaccharide, β -Cyclodextrin, Cellulose, Adsorption

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

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

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



Open Access

1. 引言

随着印染、纺织、医药和水产养殖等行业的快速发展,大量合成染料被排入水体,其中亚甲基蓝作为一种典型的噻嗪类阳离子染料,因其色泽鲜艳,染色牢固而被广泛使用。然而,亚甲基蓝分子结构中含有稳定的吩噻嗪环体系,具有较强的化学惰性和抗降解能力,能够在自然环境中长期残留,对水生生态系统和人体健康构成持续威胁。现有研究表明,亚甲基蓝不仅抑制水体光合作用,破坏水生食物链,还可能诱发人体溶血反应和遗传毒性[1]。因此,开发高效,经济,环境友好的亚甲基蓝废水处理技术成为当前环境科学领域的研究热点[2]-[6]。

目前,处理亚甲基蓝的方法主要包括吸附法,高级氧化法,电化学法和生物降解法等[7]-[9]。其中,吸附法因操作简便,成本较低,不易产生二次污染等优势,在实际工程中得到广泛应用。传统吸附剂如活性炭虽具有较好的吸附性能,但存在再生困难,成本偏高,非选择性吸附等问题。近年来,天然高分子多糖类材料因其来源丰富,可再生,生物可降解且富含羟基,羧基,氨基等活性官能团,逐渐成为吸附材料研究的前沿方向。

壳聚糖,纤维素,海藻酸钠和 β -环糊精等多糖材料,能够通过静电吸引,氢键,主客体包合,孔隙填充及离子交换等多种机制,实现对亚甲基蓝的高效捕获。与合成高分子材料相比,天然多糖不仅具有良好的亲水性和生物相容性,还可通过化学交联,接枝改性或与磁性,碳基材料复合,进一步提升其吸附容量,机械强度和再生性能。基于此,本文系统综述了近年来天然高分子多糖在亚甲基蓝吸附处理中的研究进展,重点分析了不同多糖材料的结构特性,吸附机制,改性策略及其在废水处理中的应用效能,旨在为新型绿色吸附材料的设计与应用提供理论参考和技术支撑。

2. 亚甲基蓝的特征

亚甲基蓝(MB)是一种典型的噻嗪类阳离子染料[10],化学式为 $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$,亚甲基蓝的结构

式见图1,外观呈深绿色结晶或暗褐色粉末,具有金属光泽,溶于水后呈现鲜明的天蓝色。其分子结构由三个芳香环稠合而成,带有正电荷,这种稳定的共轭体系赋予其较高的化学惰性,在自然环境中难以被生物降解或光解。亚甲基蓝的最大吸收波长位于664 nm附近,该特性使其在分光光度法分析中被广泛用于定量检测[11]。作为阳离子型染料,MB分子带正电,能够通过静电相互作用与带负电的材料表面或生物分子结合,这一性质既是其染色功能的基础,也是其被吸附去除的关键靶点[12]。在工业上,亚甲基蓝主要用于腈纶,棉,麻,纸张及竹木制品的染色,同时作为生物染色剂在微生物学和组织学中用于细胞核和细菌的着色。此外,亚甲基蓝还具有可逆的氧化还原特性,在还原态下变为无色亚甲基白,遇空气又可恢复蓝色,因此被用作氧化还原指示剂和某些药物的治疗剂[13]。然而,亚甲基蓝对人体和环境存在潜在危害:吸入或接触可引起心跳加速,呕吐,组织坏死,对水生生物具有发育毒性;含MB的废水色度高,透光性差,会抑制水体光合作用,破坏水生生态系统。因其稳定的芳香结构与显著的水溶性,亚甲基蓝常被作为模型污染物,用于评价新型吸附材料或光催化技术的处理效果。

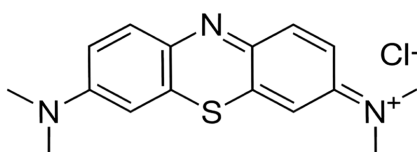


Figure 1. Structural formula of methylene blue
图1. 亚甲基蓝的结构式

2.1. 亚甲基蓝的来源

亚甲基蓝是一种人工合成的有机化合物,并非天然存在于自然界中。它最早于1876年首次被合成,最初的用途是作为纺织工业的染料,为棉,丝,毛等织物赋予鲜艳的蓝色[14]。

其工业生产主要通过化学方法制备。核心原料是N,N-二甲基苯胺,经过一系列复杂的化学反应,包括亚硝化,还原,氧化,硫化及缩合等步骤,最终生成亚甲基蓝粗品。为了获得高纯度的产品,粗品还需经过多次重结晶和干燥等精制过程[15]。

因其独特的氧化还原特性,亚甲基蓝的应用早已超越了染料的范畴。在医药领域,它是治疗高铁血红蛋白血症的特效解毒剂[16]-[18];在水产养殖中,它能有效杀灭真菌和部分寄生虫,用于治疗鱼病[19][20];在化学分析中,它可作为氧化还原指示剂来检测物质新鲜度[21]。如今,亚甲基蓝已成为一种广泛应用于化学,生物,医学等多个领域的重要化学品。

2.2. 亚甲基蓝的危害

亚甲基蓝的核心动因在于其兼具环境持久性污染与多重生物毒性。作为一种化学结构异常稳定的有机化合物,它难以被自然界微生物有效降解,一旦随工业废水或养殖排放进入水体,便会长期滞留并阻碍阳光穿透,进而抑制水生植物光合作用,破坏生态链基础;同时,它还会抑制硝化细菌活性,干扰水体自净系统。在生物健康层面,亚甲基蓝不仅对人体具有潜在危害,接触可能引发皮肤刺激,胃肠道不适及呼吸系统问题,对患有蚕豆病的人群更可能诱发严重的溶血性贫血,甚至存在致突变风险;此外,它对鱼类等水生生物亦表现出显著毒性,高浓度下可直接致死。因此,为了防止其对生态环境造成长期破坏,并避免对人类及动植物健康产生危害,必须对含有亚甲基蓝的废水进行严格且有效的处理。

2.3. 亚甲基蓝废水的处理方法

处理亚甲基蓝主要依靠吸附,高级氧化,电化学法和生物降解四种方法。对于难降解的高浓度废水,

高级氧化法[22]和电化学法[23]则更好的发挥其作用。这些方法不满足于简单的转移污染物,而是通过产生羟基自由基等强氧化剂,像分子剪刀一样将亚甲基蓝复杂的化学键彻底剪断,最终将其矿化为二氧化碳,水和无机盐,实现真正的无害化[24]。

生物降解法则是利用特定微生物的代谢作用,将染料作为碳源或能源进行分解[25]。虽然这种方法运行成本低且环境友好,但微生物对环境变化敏感,处理周期较长,通常用于低浓度废水的深度处理。在实际工程中,为了兼顾效率与成本,往往会采用吸附 + 氧化或生化 + 物化的组合工艺,以确保出水达标。

吸附法因操作简便,成本相对较低且不易产生二次污染而被视为一种高效,有前景的方法[26],其原理是利用多孔性固体材料作为分子海绵,将水中的染料分子捕获并固定[27]。除了传统的活性炭,天然高分子多糖正成为该领域的研究热点。这类材料主要包括海藻酸钠, β -环糊精,壳聚糖,纤维素及其衍生物等。与刚性炭材料不同,这些多糖分子链上富含羟基,羧基和氨基等活性官能团,能通过静电引力或氢键与亚甲基蓝分子发生特异性结合[28]-[30]。例如,带负电的海藻酸盐水凝胶就像一个个带有电荷的捕鼠夹,能主动吸附带正电的阳离子染料;此外,多糖材料通常具有良好的亲水性和生物可降解性[31],避免了吸附剂本身成为二次污染物。

3. 天然高分子多糖的性质

天然高分子多糖是由多个单糖单元通过糖苷键连接而成的大分子,广泛存在于植物,动物和微生物中。它们最突出的优势在于绿色环保,作为可再生资源,来源丰富且具有优异的生物可降解性和生物相容性,是可持续发展的理想材料[32]。

在结构上,多糖分子链上密集分布着羟基,氨基,羧基等活性官能团[33][34]。例如,纤维素具有高结晶度的刚性结构,提供了优良的机械强度[35];壳聚糖是天然多糖中少见的带正电的碱性多糖,其氨基赋予了独特的反应活性;海藻酸钠则富含羧基,具有良好的水溶性和凝胶形成能力[36];而环糊精拥有外亲水,内疏水的独特空腔结构[37][38]。

这些结构特点赋予了多糖卓越的功能性。它们对亚甲基蓝等阳离子染料表现出优异的亲和力,主要通过静电吸引,氢键作用以及环糊精的包合作用来高效捕获染料分子。此外,通过交联,接枝或其他材料复合,可以进一步提升其性能,制备出高吸附容量,形态多样的功能材料,在废水处理领域展现出巨大的应用潜力。

3.1. 天然高分子多糖材料在处理亚甲基蓝中的优势

与合成吸附剂相比,天然高分子多糖在处理亚甲基蓝废水时展现出独特的技术优势。活性官能团与吸附机制:壳聚糖的氨基通过质子化与 MB 阳离子形成静电吸引,而环糊精的疏水空腔则可通过主客体包合作用对染料分子进行选择性的吸附,这种多重作用机制显著提升了单位材料的吸附容量[39][40]。绿色可持续属性,海藻酸钠等材料具有良好的凝胶成型能力,可被加工成珠状或膜状吸附剂,结合磁性四氧化三铁改性后更可在磁场作用下快速从水体中分离,避免了粉末材料易流失,难回收的问题[41]。三维结构强化传质,多糖链上丰富的活性位点为化学交联或接枝改性提供了便利,能够构建稳定的三维网络结构,使材料在多次吸附-脱附再生后仍能保持稳定的吸附性能,有效降低了长期运行成本[42][43]。这些源于天然结构的特性,使多糖材料在处理阳离子染料时兼具了高效,便捷与可持续发展的综合优势。

3.2. 天然高分子多糖吸附亚甲基蓝的作用机理

天然高分子多糖在处理亚甲基蓝废水时,并非依赖单一的物理拦截,而是通过分子层面的化学特异

性与宏观物理结构的协同作用,构建了一套多维度的净化机制。静电相互作用是吸附过程的主要驱动力之一。张萌等指出,壳聚糖质子化的氨基与 MB 阳离子之间的静电吸引是主要驱动力。薛诚等也指出,聚丙烯酸接枝后表面含有大量羧基,显示出负电性,可通过静电作用吸附带正电荷的 MB 分子[44]。

主客体包合作用是环糊精类材料特有的识别机制。温志国等指出, β -环糊精具有外亲水,内疏水的键合结构和优良的包含能力。康永锋等进一步明确指出,去除机制归因于主客体包含效应,氢键和静电吸引之间的协同效应。氢键作用是多糖类吸附剂普遍存在的吸附机制。张丽辉等[45]通过傅里叶变换红外光谱分析发现,吸附后氨基,羟基,羧基的特征峰发生移动,表明这些基团参与了吸附过程。陈国浩等也指出,吸附过程存在氢键,静电作用等相互作用力。孔隙填充与物理吸附主要依赖于吸附剂的三维多孔结构。李婷婷等通过扫描电镜观察到复合微球呈现三维网络多孔结构,为染料分子提供了容纳空间。梁兴毅等在吸附动力学研究表明,吸附符合拟一级动力学模型,表明 RCM 对 MB 的吸附过程是物理吸附过程。化学吸附与离子交换在某些改性材料中发挥重要作用。张丽辉等的动力学研究表明吸附符合伪二级动力学模型,表明该过程主要为化学吸附。陈国浩等指出,傅里叶变换红外光谱中 551 cm^{-1} 的 Si-O-Al 键振动峰强度减弱,这可能是 MB 与吸附剂之间发生离子交换。疏水相互作用在特定条件下也参与吸附过程。康永锋等指出,当 pH 值接近亚甲基蓝的 11.2 pKa 时,染料分子有趋于中性的趋势,此时 γ -CD-MOF-COOH 与 MB 之间的静电吸引减弱,暗示疏水相互作用可能成为辅助机制。 π - π 堆积作用在碳基复合的多糖材料中较为显著。汤凯丽等[46]制备了 β -环糊精/活性炭复合材料,活性炭表面的芳香环结构与亚甲基蓝分子中的芳香环之间可产生 π - π 堆积相互作用。

4. 不同天然高分子多糖在处理亚甲基蓝中的应用

在亚甲基蓝废水处理的实际应用中,不同种类天然高分子多糖被加工成多种形态的吸附材料,展现出各自独特的使用方式与处理效能。壳聚糖常通过交联或接枝改性制备成复合吸附剂,例如张丽辉等利用天冬氨酸改性壳聚糖并交联 β -环糊精制得 A-CS/CD 材料,在 25°C 下对亚甲基蓝的吸附容量高达 1284.50 mg/g ,且 5 次循环后仍保持 88% 的初始吸附量。海藻酸钠则凭借其快速交联能力,被制成直径可控的磁球或微球,和芹等以海藻酸钠包裹 Fe_3O_4 磁流体,在 CaCl_2 中固化得到磁性海藻酸钠磁球,用于处理 140 mg/L 的亚甲基蓝溶液时吸附量达 992.9 mg/g ,同时可在磁场下 2 秒内完成固液分离。纤维素类材料多被再生为多孔微球或与无机材料复合,李婷婷等将微晶纤维素与海藻酸钠,海泡石复合,通过悬浮液滴法制备了三维网络多孔微球,其对亚甲基蓝的饱和吸附容量达到 333.3 mg/g ,且经过 5 次再生后吸附能力仍保留 85.4%。环糊精除了作为交联共聚单体,还被构建为金属有机骨架材料,康永锋等采用柠檬酸修饰 γ -环糊精金属有机骨架得到 γ -CD-MOF-COOH,在低浓度亚甲基蓝溶液中的去除率始终高于 96.23%,最大吸附量达 335.74 mg/g ,且 5 次循环后去除率仍高于 98.62%。此外,将不同多糖进行复合或与碳材料,分子筛等联用也是常见的应用形式,例如壳聚糖与 β -环糊精经戊二醛交联后再接枝聚丙烯酸,所得 CCP 吸附剂在 15 分钟内即可去除 88.53% 的亚甲基蓝;海藻酸钠与煤矸石基分子筛复合后,对混合染料中的亚甲基蓝表现出选择性吸附能力。这些应用实例表明,通过针对不同多糖的结构特点进行形态设计与功能化修饰,能够显著提升其在染料废水处理中的实用性和经济性。

4.1. 壳聚糖在处理亚甲基蓝中的作用

壳聚糖是自然界中储量丰富的天然碱性多糖,由甲壳素脱乙酰化而成。其分子链上富含游离氨基和羟基,这些活性官能团能够通过静电吸引,氢键及络合等作用有效吸附亚甲基蓝等阳离子染料。然而,天然壳聚糖在酸性介质中易溶解,机械强度差,比表面积有限,严重制约了其直接作为吸附剂的应用。因此,张丽辉等利用接枝交联法将天冬氨酸和 β -环糊精引入壳聚糖,制备了 A-CS/CD 复合材料。研究发

现,壳聚糖的氨基和羟基能与 MB 分子形成强烈的氢键与静电作用,同时环糊精的空腔结构也参与了吸附,使最大吸附容量高达 1284.50 mg/g,且 5 次再生后仍保持初始吸附量的 88%。薛诚等则通过聚丙烯酸接枝改性制备了吸附剂,利用壳聚糖的氨基作为交联位点稳定结构,同时引入大量羧基使材料表面带负电,通过静电吸引带正电的 MB 分子,在 15 分钟内就去除了 88.53%的 MB。潘媛媛等[47]制备了柠檬酸改性的磁性壳聚糖微球,巧妙利用壳聚糖氨基 pH 敏感的特性:酸性条件下质子化会排斥 MB,而碱性条件下去质子化则增强吸附,同时引入的羧基增加了吸附位点,最终使吸附量提高了 16%,且可利用磁性实现快速回收。王瑞等[48]将壳聚糖与聚乙烯醇复合并添加桂皮提取物,利用壳聚糖的氨基与肉桂醛发生交联反应,使复合膜结构变得疏松多孔,显著增加了与 MB 的接触面积,同时与聚乙烯醇形成氢键增强了力学性能。

4.2. 纤维素在处理亚甲基蓝中的作用

纤维素在亚甲基蓝废水处理中通过不同结构设计和改性策略发挥了多重且互补的作用。首先,在物理吸附方面,梁兴毅等直接利用再生纤维素微球的粗糙中空结构[49],实现了对 MB 的物理吸附,虽平衡时间较长且吸附量相对较低,但证实了纯纤维素骨架自身的吸附潜力。为突破这一容量限制,李婷婷等将微晶纤维素与海藻酸钠,海泡石复合,构建出三维多孔 MCC-SA-SEP 微球,利用纤维素作为网络骨架的协同效应,将 MB 饱和吸附容量大幅提升至 333.3 mg/g,并实现了良好的循环再生性能。进一步地,谭磊等通过均相接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯对纤维素进行化学改性,制得 Cell-g-PGMA,使吸附机制从物理吸附转向化学吸附主导,理论最大吸附量达到 271.39 mg/g。除了直接吸附,高凯茹等[50]还开发了纤维素的催化功能,以氧化纤维素和羧甲基纤维素为载体制备载银水凝胶,利用纤维素上羧基固定银纳米颗粒,在 4 分钟内即可完全催化还原 MB,且循环 7 次后活性不减。可见,纤维素既可充当物理吸附剂,也可作为复合材料的增强骨架,还能通过接枝改性提升化学吸附能力,甚至转化为催化载体,这些不同角色共同体现了纤维素在染料去除中的高度可塑性与应用价值。

4.3. 海藻酸钠在处理亚甲基蓝中的作用

海藻酸钠在处理亚甲基蓝中的核心作用体现在其作为天然高分子骨架,通过多种机制显著提升复合吸附剂的吸附性能和可回收性。和芹等制备的海藻酸钠磁球利用海藻酸钠与 Ca^{2+} 交联形成凝胶,成功包裹 Fe_3O_4 磁流体,不仅赋予材料超顺磁性[51],吸附剂可在 2 秒内磁分离避免二次污染,而且海藻酸钠提供的羧基与亚甲基蓝阳离子产生静电吸引[52],结合物理吸附实现了高达 992.9 mg/g 的吸附量。海藻酸钠带负电,通过静电引力高效吸附阳离子亚甲基蓝,在中碱性环境表现最佳;壳聚糖带正电,对亚甲基蓝存在静电排斥,主要依赖氢键或物理吸附。实际应用中,常需对壳聚糖进行改性以增强吸附效果。陈国浩等将海藻酸钠负载到煤矸石分子筛上,发现海藻酸钠的引入增强了复合材料表面的负电性,并通过氢键作用促进了亚甲基蓝的吸附。李婷婷等以海藻酸钠和微晶纤维素构建双网络多孔微球,海藻酸钠在此不仅提供了丰富的羧基吸附位点,还通过与 Ca^{2+} 交联形成稳定的三维网络结构,支撑起多孔框架,且五次再生后仍保持 85.4%的吸附能力。朱薇等[53]采用一步水热法制备海藻酸钠/氧化石墨烯复合气凝胶,海藻酸钠上的羧基与氧化石墨烯形成氢键,同时大量 $-\text{COO}^-$ 基团与阳离子染料亚甲基蓝产生强静电吸引[54],使吸附率高达 99.41%。聂锦旭等[55]将海藻酸钠与膨润土,活性炭复合制成微球,海藻酸钠作为凝胶基质将膨润土和活性炭均匀包裹固定,解决了粉末吸附剂固液分离困难的问题,同时其羧基在 pH 为 4~11 范围内保持去质子化状态,持续提供负电吸附位点,使材料经过 7 次循环使用后吸附量仍保持在初次使用的 90%以上。海藻酸钠通过交联成形,提供羧基吸附位点并赋予磁性或稳定性,显著提升亚甲基蓝去除率与循环使用性能。

4.4. β -环糊精在处理亚甲基蓝中的作用

在亚甲基蓝吸附研究中, β -环糊精(β -CD)因其独特的外亲水, 内疏水空腔结构, 能够通过主客体包合作用有效捕获染料分子, 成为提升复合材料吸附性能的关键功能单元[56]。温志国等利用 β -CD 与丙烯酸制备互穿网络聚合物 p- β -CD-AA, 发现丙烯酸的引入使材料溶胀并增大比表面积, 从而增强 β -CD 空腔对亚甲基蓝的可及性, 最终去除率达 90% 以上, 且吸附符合 Freundlich 模型, 体现了 β -CD 在非均相多层吸附中的核心作用。汤凯丽则采用柠檬酸交联 β -CD 并掺杂活性炭或氧化石墨烯, 制备出 CA- β -CD/AC 和 CA- β -CD/GO 复合材料, 其中 β -CD 的交联结构稳定了材料骨架, 而空腔与染料间的包合作用协同静电吸引显著提高了吸附容量[57], 最大分别达 862.07 mg/g 和 609.756 mg/g, 且符合 Langmuir 模型, 突出了 β -CD 在单分子层吸附中的贡献。康永锋等进一步对 γ -CD-MOF 进行柠檬酸羧基化修饰, 得到 γ -CD-MOF-COOH, 利用 β -CD 类似物的空腔以及引入的羧基增强静电和氢键作用, 使材料对低浓度亚甲基蓝的去除率高达 96% 以上, 且循环 5 次仍保持 98.62% 的去除率, 展现了环糊精骨架在稳定结构和多机制协同吸附中的优势。张旺等[58]通过静电纺丝将 β -CD 负载于聚丙烯腈纳米纤维上, 纤维中 β -CD 保留了空腔结构, 对亚甲基蓝的吸附能力显著优于纯 PAN 纤维, 证实 β -CD 即使在固相载体中仍能发挥超分子识别与包合作用。李宏占等[59]合成马来酰胺酸交联 β -CD 聚合物, 发现 β -CD 聚合物对亚甲基蓝的吸附为 Langmuir 单分子层吸附, 且受 pH 影响显著——酸性条件下质子化抑制包合, 中性至碱性条件下去质子化增强静电与氢键作用, 说明 β -CD 的吸附依赖空腔包结与表面官能团协同。许悦等[60]对比了 β -CD-EPI 及其羧甲基衍生物, 结果显示羧甲基化后吸附速率更快, 且在中性至碱性条件下因羧基去质子化而增强静电吸引, 同时高温不利于吸附, 印证了 β -CD 空腔包合作用为放热过程。此外, 将 β -CD 接枝到纤维素骨架上, 可以结合两者优势以提升材料性能。该方法利用纤维素的高机械强度、可再生性及易加工性作为骨架支撑, 同时引入 β -CD 特有的“外亲水、内疏水”空腔结构作为功能单元。通过接枝共聚或交联反应, 不仅解决了 β -CD 水溶性高、难以回收的问题, 还赋予了纤维素材料特异性吸附、分子识别和包合能力, 从而显著增强了其在染料吸附、废水处理等领域的应用潜力[61]。综上, β -环糊精在各类研究中通过其空腔包合, 羟基/羧基修饰提供的静电及氢键作用, 以及作为交联网络中的功能单元增大比表面积和活性位点, 显著提升了复合材料对亚甲基蓝的吸附效率与稳定性。

4.5. 多糖在处理亚甲基蓝中的性能对比

在亚甲基蓝吸附研究中, 多种多糖基材料被广泛探索并展现出优异的性能。简单对比如表 1。张萌等综述了改性壳聚糖复合材料的研究进展, 指出壳聚糖富含氨基和羟基, 可通过静电吸引, 氢键等机制有效吸附 MB, 但天然壳聚糖机械强度差, 在酸性条件下易溶, 需通过无机复合, 有机高分子复合或碳基复合等方式提升其吸附容量与稳定性, 其中壳聚糖-蒙脱土/聚苯胺纳米复合材料[62]对 MB 的最大吸附量可达 250 mg/g。和芹等以海藻酸钠为主要原料, 加入 Fe_3O_4 磁流体和十二烷基苯磺酸钠, 通过 CaCl_2 交联制备了海藻酸钠磁球, 该磁球在 25℃, 初始 MB 浓度 140 mg/L 条件下吸附 240 min 达到平衡, 吸附量高达 992.9 mg/g, 去除率可达 92.2%, 且磁球具备良好的磁响应特性, 便于回收再生, 经过 4 次循环后吸附量仍保持在 740.6 mg/g。许悦等对比研究了 β -环糊精-环氧氯丙烷聚合物及其羧甲基化衍生物对 MB 的吸附性能, 发现羧甲基化衍生物因表面羧基和羟基去质子化后增强了静电相互作用, 具有更快的吸附速率; 两种吸附剂在中性或碱性条件下吸附效果更佳, 且由于环糊精空腔包结作用为放热过程, 高温不利于吸附。梁兴毅等采用乳液法制备了再生纤维素微球, 其晶型由纤维素 I 型转变为 II 型, 结晶度降低, 结构更松散; 再生纤维素微球对 MB 的吸附在 72 h 达到平衡, 在 pH = 10 时吸附量最大为 6.11 mg/g, 吸附过程符合拟一级动力学模型, 以物理吸附为主。综合来看, 壳聚糖, 海藻酸钠, 环糊精和纤维素等多

糖基材料通过不同改性策略，在 MB 吸附中各有优势：海藻酸钠磁球吸附量最高，壳聚糖复合材料机制多样，环糊精聚合物适合静电调控，再生纤维素微球则兼具绿色制备和负载其他功能分子的潜力。

Table 1. Comparison of the properties of natural polysaccharides
表 1. 天然高分子多糖性能对比一览表

多糖类型	具体改进/复合方法	最大吸附容量 (mg/g)	吸附条件与核心 机理	再生效率及方法	优缺点简评
壳聚糖	交联/接枝改性： 1. 天冬氨酸 + β -环糊精(A-CS/CD) 2. 聚丙烯酸接枝 (CCP) 3. 柠檬酸改性磁性微球	1284.5 (A-CS/CD 复合材料) 250 (壳聚糖 - 蒙脱土/聚苯胺)	条件：25℃，pH 中性至碱性 机理：静电吸引、氢键、主客体包含、磁性分离	88%左右(1 和 2 经过 5 次循环) 方法：结构稳定，脱附容易	优点：吸附容量极高，氨基活性位点丰富。 缺点：天然形态机械强度差，酸性介质中易溶解，需改性增强稳定性。
海藻酸钠	磁性/复合成球： 1. 包裹 Fe ₃ O ₄ 磁流体+Ca ²⁺ 交联 2. 负载煤矸石分子筛 3. 与氧化石墨烯/膨润土复合	992.9 (海藻酸钠磁球) 201~900+ (其他复合形态)	条件：25℃，pH = 4~11 机理：静电吸引、物理吸附、磁场响应、氢键	大于 90% (7 次循环) 方法：利用磁性快速回收，循环使用性能优异	优点：成型性好，磁分离便捷，生物相容性好。 缺点：单一使用时可能需解决溶胀问题，常需交联剂固定。
纤维素	多孔结构/接枝改性： 1. 微晶纤维素 + 海藻酸钠 + 海泡石 2. 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Cell-g-PGMA) 3. 再生微球	333.3 (MCC-SA-SEP 多孔微球) 271.39 (接枝改性) 6.11 (纯再生微球)	条件：pH = 10，72 h 机理：物理吸附、化学吸附、氢键、骨架支撑	85.4% (5 次再生) 方法：材料结构稳定，易于通过物理或化学方法再生	优点：来源最丰富，可作为复合材料的增强骨架，绿色环保。 缺点：纯纤维素吸附容量较低，需通过接枝或复合提升化学吸附能力。
β -环糊精	交联/金属有机骨架： 1. 柠檬酸交联 + 活性炭/氧化石墨烯 2. 羧甲基化衍生物 3. 金属有机骨架 (CD-MOF)	962.07 (CA- β -CD/AC 复合材料) 335.74 (γ -CD-MOF-COOH)	条件：中性至碱性 机理：主客体包含、静电吸引、 π - π 堆积	大于 98.62% (5 次循环) 方法：结构稳定，脱附容易，去除率极高	优点：对低浓度染料去除率极高，选择性好。 缺点：高温不利于吸附，常需与其他材料复合以提高机械强度。

5. 总结

天然高分子多糖材料因其独特的结构特征和优良的环境兼容性，在亚甲基蓝废水处理领域展现出显著的应用潜力。本文系统梳理了壳聚糖，纤维素，海藻酸钠及 β -环糊精等多糖类吸附剂的研究进展，结果表明：这些材料主要通过静电相互作用，氢键，主客体包含，孔隙填充及离子交换等多重机制的协同作用，实现对亚甲基蓝的高效捕获。其中，改性壳聚糖复合材料凭借氨基与羟基的协同效应，最高吸附量可达 1284.50 mg/g；海藻酸钠基磁球在实现高吸附容量的同时，可在磁场下 2 秒内完成固液分离，显

著提升了材料的可回收性； β -环糊精及其金属有机骨架衍生物对低浓度亚甲基蓝表现出持续稳定的去除能力；纤维素基材料则通过多孔结构设计或接枝改性，实现了从物理吸附向化学吸附的转变，并拓展了催化还原等新兴应用方向。

尽管上述研究取得了显著进展，当前天然高分子多糖吸附剂在实际废水处理中的应用仍面临若干挑战。首先，多数研究仍停留在实验室模拟阶段，对真实工业废水中多种污染物共存条件下的选择性吸附能力缺乏系统评估。其次，多糖材料的机械强度和化学稳定性在长期运行中仍有待提升，尤其是在酸性或高盐介质中易发生溶胀或降解。此外，吸附后的染料脱附与材料再生工艺尚不成熟，部分改性方法涉及有机试剂，可能削弱多糖材料的绿色属性。

未来研究可围绕以下几个方向深入展开：一是开发绿色，温和的多糖改性策略，如酶促交联或生物矿化，以保持材料的环境友好性；二是构建多功能一体化吸附材料，集成磁分离，光催化和选择性识别等特性，提升复杂水体中的处理效率；三是加强吸附机理的原位表征与理论模拟，揭示多机制协同作用的微观过程；四是推进多糖吸附剂的中试放大与连续流工艺研究，评估其在实际废水处理中的经济性与长效稳定性。综上，天然高分子多糖基吸附材料在亚甲基蓝污染控制中具有广阔前景，通过结构优化与功能集成，有望推动其从实验室研究向工程应用的实质性跨越。

基金项目

2025 年度滁州学院大学生创新创业训练计划项目(2025cxxl147)；2026 年度滁州学院大学生创新创业训练计划项目(2026cxxl146)。

参考文献

- [1] 张洪博. 重离子束选育高效降解亚甲基蓝菌株及其降解机理研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2025.
- [2] 刘颖. 三维石墨烯/壳聚糖/ β -环糊精复合材料对水中亚甲基蓝及环丙沙星的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [3] Ghodbane, I., Zougar, S., Lamari, R. and Kherrrat, R. (2020) Development of New Modified Electrode Based on β -Cyclodextrin for Methylene Blue Detection. *Sensor Review*, **40**, 477-483. <https://doi.org/10.1108/sr-12-2019-0304>
- [4] 张萌, 刘婧茜. 改性壳聚糖复合材料对亚甲基蓝的吸附性能研究进展[J]. 工业微生物, 2025, 55(6): 70-72.
- [5] 杜漫漫, 莫朝慧. 反硝化生物阴极耦合电催化反应器除碳脱氮研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(11): 54-59.
- [6] 梁楠, 胡鲲, 杨先乐. 亚甲基蓝代谢及生物毒性研究概况[J]. 渔业致富指南, 2016(10): 17-19.
- [7] Zhao, F., Liu, L., Yang, F. and Ren, N. (2013) E-Fenton Degradation of MB during Filtration with Gr/PPy Modified Membrane Cathode. *Chemical Engineering Journal*, **230**, 491-498. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.117>
- [8] Yan, H., Yang, H., Li, A. and Cheng, R. (2016) pH-Tunable Surface Charge of Chitosan/Graphene Oxide Composite Adsorbent for Efficient Removal of Multiple Pollutants from Water. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 1397-1405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.030>
- [9] Nuengmatcha, P., Chanthai, S., Mahachai, R. and Oh, W. (2016) Sonocatalytic Performance of ZnO/Graphene/TiO₂ Nanocomposite for Degradation of Dye Pollutants (Methylene Blue, Texbrite BAC-L, Texbrite BBU-L and Texbrite NFW-L) under Ultrasonic Irradiation. *Dyes and Pigments*, **134**, 487-497. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.006>
- [10] 顾玲, 闫璟, 柯苗, 等. β -环糊精包结物修饰碳糊电极对水体污染物亚甲基蓝的检测[J]. 分析试验室, 2016, 35(8): 966-970.
- [11] Tang, K., Li, Y., Zhang, X., Li, M., Du, Q., Li, H., et al. (2020) Synthesis of Citric Acid Modified β -Cyclodextrin/Activated Carbon Hybrid Composite and Their Adsorption Properties toward Methylene Blue. *Journal of Applied Polymer Science*, **137**, e48315. <https://doi.org/10.1002/app.48315>
- [12] Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N. and Mitropoulos, A.C. (2017) Chitosan Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Polymer International*, **66**, 1800-1811. <https://doi.org/10.1002/pi.5467>
- [13] 林扬. 基于调节氧化还原稳态的纳米药物协同放疗增强肿瘤铁死亡的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2023.

- [14] 郑利梅, 豆超群, 申艳敏, 等. 光度法考察八元瓜环与金橙 G、亚甲基蓝的作用[J]. 广州化工, 2011, 39(18): 51-52, 114.
- [15] Mohr, H., Bachmann, B., Klein-Struckmeier, A. and Lambrecht, B. (1997) Virus Inactivation of Blood Products by Phenothiazine Dyes and Light. *Photochemistry and Photobiology*, **65**, 441-445. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1997.tb08586.x>
- [16] 程超, 吴萍萍. 亚甲基蓝的合成[J]. 广东化工, 2017, 44(20): 89, 86.
- [17] Mohr, H., Lambrecht, B. and Selz, A. (1995) Photodynamic Virus Inactivation of Blood Components. *Immunological Investigations*, **24**, 73-85. <https://doi.org/10.3109/08820139509062763>
- [18] 王敦成, 卜凤荣, 许金波, 等. 亚甲基蓝/光化学法灭活血浆中指示病毒及对血浆成分影响的初步研究[J]. 中华实验和临床病毒学杂志, 2000, 14(1): 53-56.
- [19] 梁楠, 胡鲲, 刘腾飞, 等. 亚甲基蓝及其代谢物在异育银鲫体内分布及消除规律的研究[J]. 南方水产科学, 2017, 13(1): 19-25.
- [20] 卜凡, 黄利强. 亚甲基蓝-LED 光动力法抑杀海洋弧菌研究[J]. 中国动物保健, 2025, 27(5): 177-179.
- [21] 任苏明. 百里酚蓝-亚甲基蓝混合指示剂测定十二烷基苯磺酸钠活性物含量[J]. 日用化学工业, 1994(4): 30-31, 51.
- [22] 薛贺升. 海绵铁/臭氧高级氧化技术降解亚甲基蓝的研究[D]: [硕士学位论文]. 吉林: 东北电力大学, 2023.
- [23] Cao, Y., Hu, Y., Sun, J. and Hou, B. (2010) Explore Various Co-Substrates for Simultaneous Electricity Generation and Congo Red Degradation in Air-Cathode Single-Chamber Microbial Fuel Cell. *Bioelectrochemistry*, **79**, 71-76. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.12.001>
- [24] 王莉, 王俊波, 潘华, 等. 亚甲基蓝染料电化学氧化脱色与终产物分析[J]. 复旦学报(自然科学版), 2020, 59(2): 232-239.
- [25] 陈玉凤. 凝集体液滴的原始细胞模型构建及其有机染料的去除研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2021.
- [26] Desbrières, J. and Guibal, E. (2017) Chitosan for Wastewater Treatment. *Polymer International*, **67**, 7-14. <https://doi.org/10.1002/pi.5464>
- [27] 谢宇轩, 曹雪凝, 庞凡, 等. 壳聚糖衍生的氮自掺杂多孔碳材料的制备及亚甲基蓝吸附性能[J]. 化工进展, 2026, 45(3): 1808-1817.
- [28] Wang, F., Zhang, L., Wang, Y., Liu, X., Rohani, S. and Lu, J. (2017) Fe₃O₄@SiO₂@CS-TETA Functionalized Graphene Oxide for the Adsorption of Methylene Blue (MB) and Cu(II). *Applied Surface Science*, **420**, 970-981. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.179>
- [29] Fan, L., Zhang, Y., Luo, C., Lu, F., Qiu, H. and Sun, M. (2012) Synthesis and Characterization of Magnetic β -Cyclodextrin-Chitosan Nanoparticles as Nano-Adsorbents for Removal of Methyl Blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, **50**, 444-450. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.12.016>
- [30] 邹正冬. 柠檬酸改性 β -环糊精修饰的壳聚糖吸附材料的制备及对染料与重金属的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2018.
- [31] 刘月华, 季金苟, 郭红霞, 等. 基于避蚊胺/ β -环糊精/O-羧甲基壳聚糖亲水性纳米胶囊载药及缓释性能研究[J]. 农药学报, 2017, 19(4): 528-532.
- [32] 和芹, 陈伟, 舒世立, 等. 海藻酸钠磁球制备及对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2021, 60(4): 532-539.
- [33] 郭俊元, 甘鹏飞, 陈诚, 等. 磁性壳聚糖的制备及处理亚甲基蓝废水[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2422-2430.
- [34] 薛诚, 刘东方, 李松荣, 等. 壳聚糖的改性及其对亚甲基蓝废水吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 25-29.
- [35] 梁兴毅, 李亚, 荀京天, 等. 再生纤维素微球的制备及其吸附亚甲基蓝和叶酸负载[J]. 应用化学, 2024, 41(10): 1445-1456.
- [36] 李婷婷, 李瑞雪, 马政, 等. 纤维素-海藻酸钠-海泡石多孔微球的制备及其对亚甲基蓝吸附性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(12): 4273-4281.
- [37] 温志国, 田冲, 钱月恩. β -环糊精-丙烯酸互穿网络聚合物吸附亚甲基蓝研究[J]. 当代化工研究, 2022(22): 160-162.
- [38] Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. and Vilarinho, F. (2021) Adsorption of Methylene Blue by Chitosan-Based Materials: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **293**, Article ID: 126116.
- [39] 陈国浩, 李纪阳, 刘罡, 等. 海藻酸钠-煤矸石复合分子筛的制备及其亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2025, 53(5): 202-210.

- [40] 康永锋, 董清丽, 于颖媛, 等. 改性环糊精金属有机骨架材料对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 安全与环境学报, 2023, 23(4): 1231-1240.
- [41] Ma, Y., Shao, W., Sun, W., Kou, Y., Li, X. and Yang, H. (2018) One-Step Fabrication of β -Cyclodextrin Modified Magnetic Graphene Oxide Nanohybrids for Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Methylene Blue in Aqueous Solutions. *Applied Surface Science*, **459**, 544-553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.025>
- [42] Zhao, F., Repo, E., Yin, D. and Sillanpää, M.E.T. (2013) Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a Novel EGTA-Modified Chitosan Material: Kinetics and Isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, **409**, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.062>
- [43] 谭磊, 姚睿, 郝燕, 等. 均相体系中改性纤维素的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(2): 218-222, 229.
- [44] Liu, J., Liu, G. and Liu, W. (2014) Preparation of Water-Soluble β -Cyclodextrin/Poly(Acrylic Acid)/Graphene Oxide Nanocomposites as New Adsorbents to Remove Cationic Dyes from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **257**, 299-308. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.021>
- [45] 张丽辉, 段文猛, 邓春萍, 等. 改性壳聚糖复合材料对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 应用化工, 2022, 51(7): 1954-1959.
- [46] 汤凯丽. β -环糊精复合材料的制备及对亚甲基蓝吸附性研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2020.
- [47] 潘媛媛, 李巧玲, 李凯旋, 等. 柠檬酸改性磁性壳聚糖的制备及对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(10): 82-85.
- [48] 王瑞, 刘志明, 王海英. 聚乙烯醇/壳聚糖复合膜的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(9): 44-48.
- [49] Kundu, C.K., Song, L. and Hu, Y. (2024) Micro Crystalline Cellulose Aided Surface Modification and Deposition of Green Polyelectrolytes for the Improved Hydrophilicity and Flame Retardancy of Polyamide 66 Fabric. *International Journal of Biological Macromolecules*, **254**, Article ID: 127610. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127610>
- [50] 高凯茹, 张欣瑶, 崔茂祺, 等. 纤维素基载银水凝胶对亚甲基蓝的催化还原性能[J]. 河北科技大学学报, 2025, 46(3): 268-275.
- [51] Mahmoud, M.E. and Abdelwahab, M.S. (2019) Fabricated and Functionalized Magnetite/Phenylenediamine/Cellulose Acetate Nanocomposite for Adsorptive Removal of Methylene Blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, **128**, 196-203. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.102>
- [52] 吴鹏, 刘志明. 海藻酸钠/纤维素水凝胶球的制备与应用[J]. 功能材料, 2015(10): 10144-10147, 10152.
- [53] 朱薇, 江坤, 游峰, 等. 三维立体介孔结构的海藻酸钠/氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其对亚甲基蓝的吸附[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2215-2225.
- [54] 隋坤艳, 谢丹, 高聿, 等. 海藻酸钠/碳纳米管复合凝胶球的制备及其吸附性能[J]. 功能材料, 2010(2): 268-270.
- [55] 聂锦旭, 杨树荣, 张丰麟, 等. 海藻酸钠/膨润土/活性炭复合微球对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(8): 201-206.
- [56] Liu, Y., Zhang, H.Y., Li, L. and Wang, H. (2004) Nano-Supramolecular Chemistry. Chemical Industry Press, 61 p.
- [57] 幸让新. 新疆薄皮核桃壳活性炭制备及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 石河子: 石河子大学, 2010.
- [58] 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.
- [59] 李宏占, 马超, 张晓梅, 等. 新型 β -环糊精交联聚合物的制备及其吸附亚甲基蓝性能的研究[J]. 石油化工, 2012, 41(12): 1424-1428.
- [60] 许悦, 王琛, 朱圣雅, 等. β -环糊精聚合物对亚甲基蓝染料分子的吸附对比研究[J]. 广州化工, 2015, 43(7): 67-69.
- [61] 陈雯婧, 吴远悦, 谢知音, 等. 可再生纤维素/环糊精聚合物对水中亚甲基蓝吸附行为[J]. 合成化学, 2023, 31(1): 52-60.
- [62] Minisy, I.M., Salahuddin, N.A. and Ayad, M.M. (2021) Adsorption of Methylene Blue onto Chitosan-Montmorillonite/Polyaniline Nanocomposite. *Applied Clay Science*, **203**, Article ID: 105993. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105993>