中国科学: 化学 2025 年 第 55 卷 第 1 期: 37 ~ 49
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 生物质资源转化与利用专刊

植物多酚高值转化与应用研究进展

王毓[1,2], 何云翔[1,2,3], 洪工画[1,2], 王晓玲[1,2,3], 郭俊凌[1,2,3*]

1. 四川大学轻工科学与工程学院, 成都 610065
2. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 成都 610065
3. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 成都 610065
*通讯作者, E-mail: junling.guo@scu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-14; 接受日期: 2024-11-28; 网络版发表日期: 2024-12-11
国家自然科学基金(编号: 22178233, 22108181)和国家科技部(编号: 2022YFA0912800)资助项目

摘要 植物多酚, 又称单宁, 是自然界中广泛存在且仅次于纤维素、半纤维素和木质素的第四大植物生物质资源. 数百年来, 其一直作为鞣剂应用于制革工业中, 尚缺乏高端及精细化工领域的研究. 植物多酚特有的邻苯二酚/连苯三酚结构能与不同基底材料形成多重相互作用力, 因此利用植物多酚与金属离子配位构建的金属多酚网络可作为一种新型表界面功能化手段. 本文概括性地介绍了多酚生物质材料的发展, 以及本课题组以多酚作为骨架分子构建新型功能材料体系的相关研究工作, 聚焦其对微孔传质的强化及非均质生物界面传质过程的调控, 重点介绍该类生物质材料在水体贵重金属离子吸附、新型污染物去除、药物递送和细胞治疗领域的应用.

关键词 植物多酚, 高值转化, 表面修饰, 传质调控, 吸附分离

1 引言

植物多酚(polyphenols), 又称单宁(tannins), 是一类广泛存在于自然界中含有多元酚结构的天然产物, 其全球年产量数以亿吨计, 是仅次于纤维素、半纤维素和木质素的第四大植物生物质资源[1,2](表1, 图1a). 植物多酚具有较为活泼的化学性质, 人类最早对其有意识地利用是将其作为制革鞣剂(又名栲胶), 因此对植物多酚的科学认识与制革技术的发展也近乎同步[3]. 例如, 植物多酚通过与胶原蛋白分子发生疏水键-多点氢键结合, 产生胶原纤维间的交联, 增强了胶原的热稳定性和抗微生物侵蚀性, 被称为“植鞣”. 植物多酚具有较好的溶解性、较强的抗氧化性和抗菌抗病毒活性, 被广泛应用于各个领域[4,5]. 例如, 在染整行业, 可用于水溶性染料的制备[6,7]; 在食品工业, 可作为抗氧化剂延长产品的保质期[8]; 在医疗卫生领域, 可作为抑菌剂抑制微生物生长[9]; 在饲料行业, 可用于保护动物肠道健康、缓解腹泻等症状[10]. 但是, 植物多酚作为一种大宗生物质资源和皮革化工产品, 其主要应用仍局限于制革工业, 在高端及精细化工领域的应用相对缺乏. 因此, 无论是从生物质资源可持续发展的角度, 还是从化工产业链拓展升级的角度, 亟需开展以植物多酚为核心的高值转化研究与跨领域应用探索.

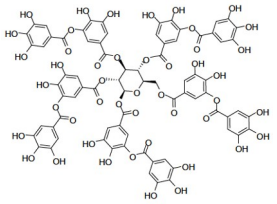
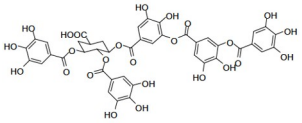
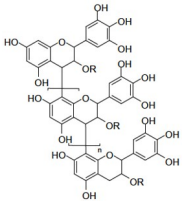
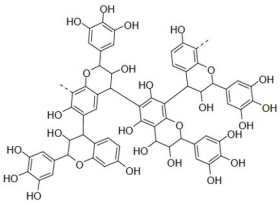
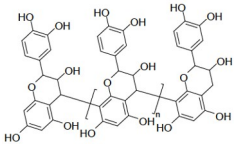
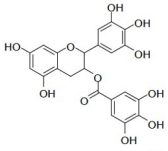
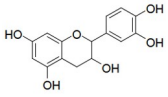
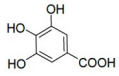
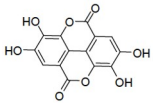
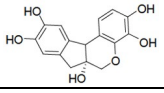
近年来, 国内外学者开始广泛关注植物多酚的高值转化与前沿应用研究, 主要将多酚类化合物作为骨架分子构建功能材料, 采用的构筑方法包括氧化自聚

引用格式: Wang Y, He Y, Hong G, Wang X, Guo J. Conversion of plant polyphenols into high-value products and multi-disciplinary applications. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 37–49, doi: 10.1360/SSC-2024-0209

© 2024 《中国科学》杂志社

表 1 代表性植物多酚的结构、类型及来源

Table 1 The structures, classification, and sources of representative plant polyphenols

序号	名称	结构式	类型	来源
1	单宁酸		水解类	五倍子、石榴、葡萄、紫荆、可可、没药、栲树、柞树、橡树
2	塔拉单宁		水解类	塔拉树豆荚
3	杨梅单宁		缩合类	杨梅树树皮、树叶
4	黑荆树单宁		缩合类	黑荆树皮
5	落叶松单宁		缩合类	落叶松树皮、树叶
6	表没食子儿茶素没食子酸酯		黄酮类	绿茶、红茶、可可豆
7	表儿茶素		黄酮类	附子、何首乌、鸡血藤等中药材; 荔枝、蜂胶、葡萄籽、红酒
8	没食子酸		酚酸类	掌叶大黄、大叶桉、山茱萸、马桑、漆树
9	鞣花酸		酚酸类	石榴果皮、莓果、核桃、五倍子
10	苏木精		酚酸类	苏木

合、生物大分子反应、层层自组装等[11~15]. 通过与金属离子配位构建的金属多酚网络(metal-phenolic network, MPN)形成了一类具有代表性的新兴材料体系. MPN合成条件温和、生物相容性高、设计多样化, 这

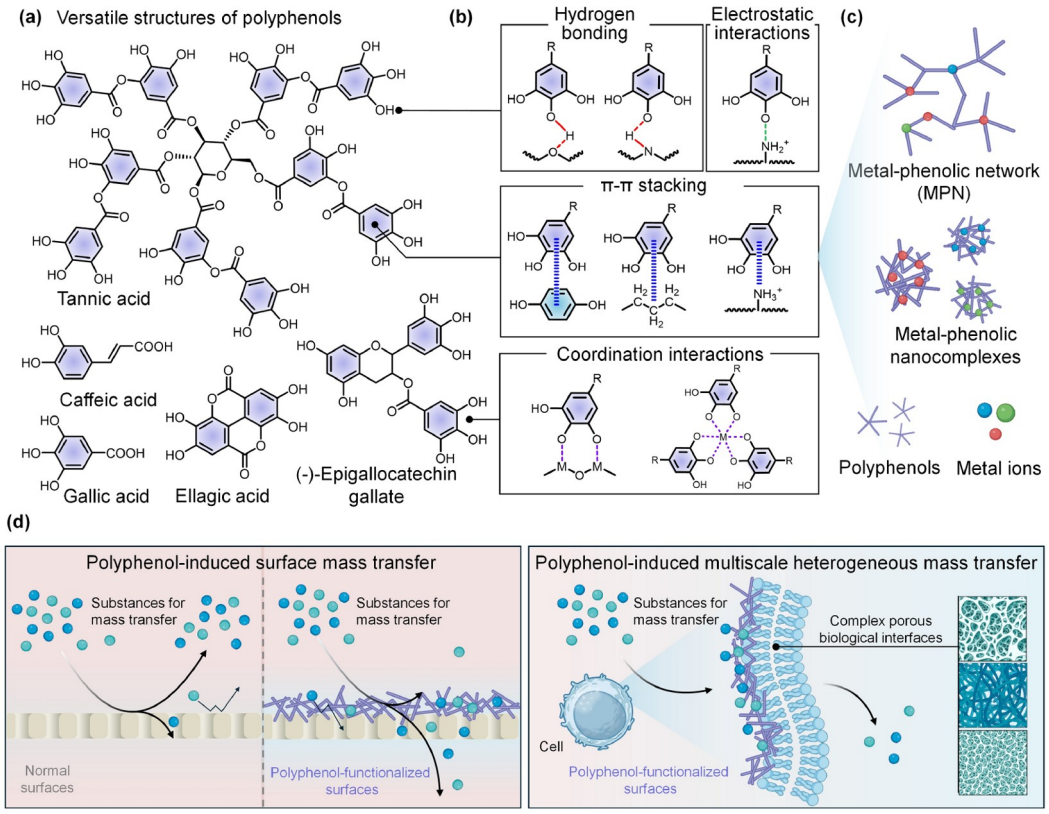


图 1　(网络版彩图)代表性植物多酚的结构及其对表界面传质的调控. (a) 代表性植物多酚结构式示意图. (b) 植物多酚独特分子结构及其多重作用力示意图. (c) MPN结构示意图. (d) 植物多酚构建功能化表面并实现表界面传质调控和多尺度非均质传质调控示意图

Figure 1　(Color online) The structures of representative polyphenols and the regulation of mass transfer. (a) Illustration of the structure of representative plant polyphenol. (b) Unique molecular structure and multiple molecular interactions of plant polyphenol. (c) Illustration of the metal-phenolic networks (MPN). (d) The polyphenol-based functional interface, which can modulate the mass transfer across the different phases and multiscale heterogenous tissues.

些优点使其展现出较大的应用潜力，相关研究覆盖了环境、能源、分离、催化等多个领域，特别是与化工相关的应用研究迅速增加，呈现了多领域、多学科交叉的特点.

在化工领域中，传质是体系中由于物质浓度不均匀而发生的质量转移过程. 传质在各种化工生产过程中至关重要，如在反应器中提高反应效率、在分离设备中实现组分高效分离等[16]. 研究表界面的微观作用机制，并实现新型化工过程传质调控，不仅能提升化工生产效率，还在环境、能源、分离、催化等多个领域发挥重要作用. 植物多酚因其独特的邻苯二酚/连苯三酚结构, 能与各类物质(如金属离子、金属氧化物、无机化合物、高分子、蛋白质、多肽、核酸等)形成氢键、疏水键或配位键等多重相互作用力，展现出较强的亲和性(图1b, c). 由此可见, 通过植物多酚与各类物质相作用, 可形成一种新型表界面功能化手段, 对传质过程的调控发挥重要作用[2,17].

基于此，本文聚焦表界面传质调控的关键科学问题(图1d), 主要结合本课题组近年来相关研究工作, 探讨了多酚生物质材料在吸附分离、药物递送和细胞治疗等交叉领域的应用. 本文旨在简要地介绍植物多酚高值转化研究的发展历程和最新进展，从而展望其作为大宗生物质资源在新兴领域的跨学科应用前景和发展思路.

2　植物多酚基表面功能化及传质调控

2.1　植物多酚高值转化应用研究的发展

国内外代表性课题组对植物多酚化学与高值转化研究做出了重要贡献，本文作者郭俊凌在多个阶段参

与了该领域的发展. 四川大学石碧院士课题组[18~24]以“植鞣”工艺为启发, 对多酚化学结构以及多酚与金属离子、蛋白质相互作用进行了深入研究. 该部分研究是最早有意识地将植物多酚作为精细化学品应用于化学化工领域. 例如, 2004年, 课题组廖学品、邓德会等[18,19]利用植物多酚与皮胶原纤维产生的多点氢键结合作用, 对皮胶原进行功能化改性, 制备了多酚改性皮胶原纤维吸附材料, 实现了对重金属、核素和贵金属的高效吸附分离. 2010年, 课题组黄鑫、吴昊、郭俊凌等[20~23]研究了多酚对贵金属(金、银、钯等)的吸附和还原作用, 获得了金属纳米颗粒-胶原纤维复合材料, 并应用于微波吸收、电磁屏蔽、红外吸收、化学催化等领域. 2013年, Caruso课题组Hirotaka Ejima、郭俊凌等提出了利用多酚与金属离子配位构建MPN[24], 实现了对不同基底材料(高分子、金属氧化物、细胞等)表面的修饰[25]. 2016年, 郭俊凌等[26~28]报道了以多酚为骨架分子的细胞表面修饰方法, 并进一步发展了细胞工厂和细胞治疗平台. 2018年至今, 在石碧院士多酚化学理论体系指导下, 本课题组以多种植物多酚(杨梅单宁、黑荆树单宁、没食子酸、单宁酸、鞣花酸等)为骨架分子, 聚焦表界面传质调控关键科学问题, 以应用为导向, 拓展了多酚生物质材料体系. 基于该思路, 本文首先简要探讨了植物多酚多重作用力与传质调控机理的关系, 之后依据主要研究方向进行相关工作的介绍.

2.2 多酚多重作用力与传质调控机理

植物多酚与蛋白质、金属离子等具有较强的相互作用, 对调控物质在均相和非均相体系的传递过程中发挥重要作用(图1d). 多酚分子结构中的邻苯二酚/连苯三酚所形成的多重相互作用力, 是实现不同相间和微纳界面传质调控的化学基础[24,25,29]. (1) 多酚形成的氢键、π-π堆积以及静电作用等多重分子间相互作用力, 使其能够对具有不同表面化学性质的物质表面实现功能化, 同时还增强了所形成的功能化表面与其他物质的相互作用, 促使功能化表面表现出优异的吸附能力和一定的选择性. (2) 多酚的溶解度及与金属离子络合的能力随pH值而变化, 使其与金属离子络合形成的功能化MPN可调控不同酸碱性相间传质过程, 为药物缓释或控释提供新思路. (3) 多酚具有双亲性, 可以调节界面的润湿性, 对于提高化学反应效率、改善涂层附着力和增强材料的亲疏水性能至关重要. (4) 通过多酚的表面功能化, 可为客体物质提供活性位点, 在化学反应过程中, 促使物质在同/异相之间的有效传递. 基于以上性质, 本课题组探索了其在环境技术、药物递送和细胞治疗领域的应用.

3 吸附过程强化与环境领域应用

现代吸附分离广泛应用于化工、轻工、炼油、冶金和环保等领域. 其中污水净化(新型污染物、重金属吸附)[30~33]、贵金属回收[34,35]及核素提取[36]等是液相-固相传质的代表性应用. 通常水体中吸附质(如污染物、重金属等)浓度低、扩散系数低, 与吸附剂相互作用力较弱. 同时, 传统吸附材料有效吸附位点较少且吸附机理单一, 导致吸附质在吸附材料界面的传质动力和吸附速率较低[36~38]. 因此, 需要通过表面功能化手段, 构筑具有较高传质动力学的新型吸附材料, 实现吸附质的高效吸附分离. 目前, 微孔吸附材料被广泛应用于吸附分离领域, 国内外研究者对其的设计开发趋势通常围绕以下两个方面开展, 以提高表界面传质动力和吸附速率, 实现物质的高效分离: (1) 增加吸附材料的比表面积及界面有效吸附位点数; (2) 丰富界面的作用力种类及提高界面的选择性(图2).

3.1 水体贵、重金属离子的吸附

工业污水和电子产品废水常常含有贵、重金属,

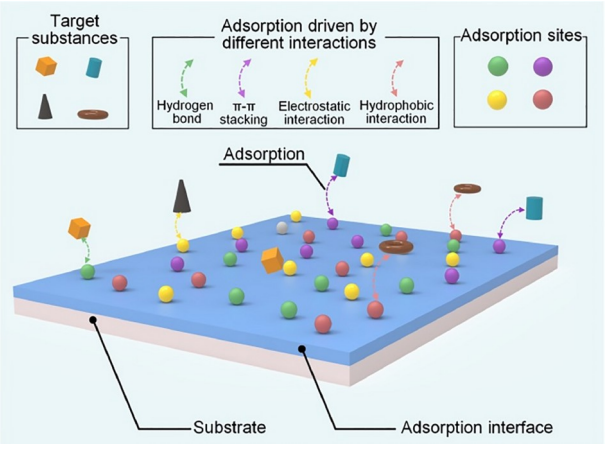


图 2 (网络版彩图)吸附界面对吸附质的吸附机理图

Figure 2 (Color online) Illustration of the mass transfer of target adsorbates through adsorptive interfaces.

不仅对动植物的健康造成严重威胁，也造成资源浪费[34~36]. 有效回收利用贵金属(金、银、钯等)及核素(铀)，将极大地缓解能源紧缺及环境污染压力. 朱广山课题组[39,40]基于多孔芳香骨架和共价有机框架开发设计了一系列具有高亲和力的吸附材料，实现了钪、铀、镧系稀土等有价金属从水体到吸附材料上的高效吸附. 另外，王殳凹课题组[41]构筑了一个纳米尺度的多金属氧酸盐(POM)簇，强化了六价镅的吸附，发展了一种全新高效的镅/镧系离子一次性分离方法.

植物多酚作为一种广泛存在于植物中的天然产物, 在绿色发展和经济成本上都展现出显著的优势, 因此将其应用于水处理领域具有巨大潜力. 由于植物多酚的邻苯二酚/连苯三酚基团对贵、重金属离子具有较高的结合常数，因此可有效地吸附贵、重金属离子. 此外, 植物多酚还具有一定的还原势能, 可将部分贵金属离子还原为相应的贵金属纳米颗粒，并维持其稳定性[1,34,35]. 2004年，石碧院士课题组[35,36,42~44]构筑了具有开创性的植物多酚基吸附材料，对水体重金属的吸附过程进行了系统性研究[45]. 例如，将多种多酚(杨梅单宁、落叶松单宁、黑荆树单宁)接枝在胶原纤维上和多孔二氧化硅表面[46~48]，利用多酚的邻苯二酚/连苯三酚结构与金属离子的可逆络合作用，制备了对重金属(铜、铬、汞)和贵金属(金、银、钯)等离子具有高选择性的多酚基吸附材料[42~44].

多酚生物质材料还可实现对放射性核素的吸附和富集. 海洋含铀总量巨大(蕴藏量约40亿吨)，但浓度却极低(3 μg/L)，使铀吸附分离的传质动力学受到明显限制，且由于复杂阴阳离子的干扰，海水提铀极为困难[49~51]. 本课题组与石碧院士课题组[36]将黑荆树单宁接枝在微孔滤膜上，设计了一种基于MPN表面功能化的微孔膜. 利用邻苯二酚/连苯三酚基团可选择性与铀形成稳定配合物的特性，构建了通量大、选择性高、可多次循环使用的新型海水提铀膜材料，解决了高吸附速率与高吸附容量难以兼容的问题. 该多酚功能化微孔膜实现了对华东地区天然海水中铀的高效富集，达到了10 L海水提取27.81 mg铀，为传统电化学和吸附法的9倍以上[52]. 此外，本课题组与石碧院士课题组[53,54]通过对多酚改性胶原纤维的生物相容性进行优化, 制备了生物相容性好的血液灌流材料, 实现了对血液中胆红素、重金属等有害物的高效吸附.

3.2　水体新型污染物的去除

近年来，在生产建设或者其他活动中由人类行为产生的水体新型污染物受到了国内外科研人员的广泛关注, 其不仅具有尺度、电荷和化学组分的多样性, 而且在环境中分布较广并常以极低浓度存在，使传统吸附分离技术面临巨大挑战. 朱广山、邢明阳、徐建鸿等课题组[55~57]分别开发设计了一系列具有高效传质动力的吸附材料, 实现了对水体纳米污染物的去除. 邢明阳课题组[56]研究开发了一种MoS_2/氧化石墨烯改性复合海绵，其对纳米污染物具有较强的静电吸附能力, 实现了对超细悬浮物(粒径小于500 nm)在海绵上的高效吸附(去除率可达90%). Dichtel等[58]基于β-环糊精与四氢呋喃交联聚合制备了具有超高亲和力的吸附材料，可实现对8种水体有机物(二氯苯酚、萘酚、萘胺、异丙甲草胺、双酚A、双酚S、乙炔雌二醇及盐酸普萘洛尔)的高速和高效去除，其吸附速率为活性炭的18~200倍. 另外，基于吸附分离的研究理论，邢华斌、陆安慧、曹达鹏等课题组[59~62]对气体分离进行了系统研究. 邢华斌课题组[61]设计开发了具有局部筛分孔道的分子筛材料——ZU-609，其对丙烯具有超快的吸附动力学行为, 实现了对丙烯的扩散传质强化(扩散系数提高了1~2个数量级)及丙烯/丙烷的精准分离.

由前述可知，植物多酚可对具有不同化学组成和表界面性质的基底材料实现快速简便的表界面功能化, 并赋予吸附界面更为丰富的作用力种类, 有望实现更高速和高效的吸附. 因此, 本课题组以多种植物多酚作为骨架分子，构筑了MPN吸附材料体系，并聚焦水体新型污染物难以去除的挑战. 通过MPN对不同基底材料的表面进行功能化修饰，丰富了其界面作用力机制，克服了超低浓度污染物传质动力低的问题，开发了适用于多种污染物的吸附分离材料[37,38,45]. 相比于传统吸附材料, MPN吸附材料具有以下优势: (1) 可对表界面传质过程进行调控，增强了吸附质从水介质到材料表界面的传质动力，提高了吸附速率和效率[37]; (2) 通过调节与吸附质分子之间的相互作用，实现对特定污染物的高选择性吸附[37,38]; (3) 在复杂水环境中展现出良好的稳定性和抗污能力，且在超低浓度条件下保持高效的传质性能[35,37,38].

例如，抗生素的滥用对生态系统和人类健康带来巨大威胁. 然而，传统吸附材料难以实现对多种抗生

素低能耗、高效率的去除. 微孔吸附膜虽有望在高流速下实现对抗生素的吸附, 但抗生素分子在高流速下与吸附位点的接触时间减少, 导致吸附效率严重下降. 本课题组[37]通过MPN功能化改性聚酰胺微孔滤膜, 在其表面和内部孔道内壁上均匀地构筑了金属多酚吸附界面, 制备了单宁酸-铁离子微孔膜吸附膜(PA_{rab})(图3a). 相对于传统吸附材料, PA_{rab}可与抗生素分子形成多重分子间相互作用, 包括氢键、疏水作用、静电作用等, 丰富了吸附界面作用力种类. 另外, 由于金属多酚吸附界面的形成, 微孔滤膜的有效活性位点比例增加, 表现出较高的传质动力学(PA_{rab}和活性炭对环丙沙星的伪二级动力学模型的速率常数(k_{obs})分别为67.4 × 10^{-3}和64.0 × 10^{-4} mg g^{-1} min^{-1}), PA_{rab}吸附速率为活性炭的10倍. 丰富的吸附作用机制和较高传质动力, 保证了PA_{rab}在高流速下的高效吸附性能, 这是传统吸附材料难以实现的. 相对于传统纳滤膜, 该材料的流速提高了28~4800倍, 而能耗降低了3~20倍(图3b). 单层PA_{rab}可实现对10种抗生素(盐酸环丙沙星、盐酸四环素、盐酸土霉素、罗红霉素、克林霉素、卡拉霉素、庆大霉素、克拉霉素、万古霉素及大观霉素)的高通量和高效率去除(图3c). PA_{rab}实现了对水体抗生素的高通量、高效率、低能耗、低成本且环境友好的广谱性吸附分离.

另一方面, 纳米/微米塑料(nano-/micro plastics, NMPs)是一种新型污染物, 其化学组成复杂、大小形状和表面电荷多样, 且在水中浓度较低, 传统吸附分离材料与NMPs分子间作用力较弱, 难以对其进行广谱式的快速流动捕获, 因此去除水体中的NMPs极具挑战[63~67]. 同时, 由于NMPs粒径分布较宽(nm~mm), 基于粒径大小筛分的纳滤膜无法拦截比其孔径更小的NMPs, 而尺寸过大的NMPs则会导致纳滤膜孔隙的堵塞从而大大降低过滤效率[68,69]. 本课题组[39]利用MPN对木质纤维进行功能化, 在其表面形成金属多酚吸附界面, 研究制备了单宁酸-铁离子-木质纤维吸附材料(Biocap) (图3d). 通过Biocap吸附界面与NMPs之间的多重分子间作用力, 增强了NMPs从水相到吸附材料表面的传质动力, 实现了对不同化学组成(聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯及聚甲基丙烯酸甲酯)、尺寸大小(110 nm~22 μm)和表面电荷(正电、负电及中性)的多种NMPs的捕获去除(图3e, f). 对聚苯乙烯微米塑料(~1 μm)和纳米塑料(~110 nm)的去除率可分别达到99.8%和97.6% (图3g). 此外, Biocap对纳米/微米塑料的吸附捕获性能未受到pH、细菌生物膜、无机盐离子、无机颗粒(SiO_2和Al_2O_3)和重金属离子的明显影响.

4 药物递送和细胞治疗应用中的非均质传质优化

人体是由细胞、组织、器官组成的跨尺度生物多孔、多相介质, 因此活性物质(如多肽、细胞因子和药物)在体内的递送过程复杂, 不仅牵涉多尺度、非均质传质过程, 还存在靶向部位有效吸附位点少、传质动力低等诸多挑战. 由前述内容可知, 植物多酚可与各类生物分子、有机分子等发生多重相互作用, 可有效对活性物质进行包裹和表面功能化, 从而优化其在生物组织的传质过程. 另外, 植物多酚具有优异的生物活性和生物相容性, 使多酚生物质材料在药物递送或细胞治疗领域具有广阔的应用前景.

4.1 活性物质在生物组织内的递送

生物活性物质是调节生理过程和疾病治疗中的关键, 这些药物、蛋白质、多肽、细胞因子和核酸等生物活性分子在人体组织的递送效率、靶向性和生物利用度, 直接影响治疗效果. 近年来, 许多课题组在活性物质精准递送领域取得了重要进展. 例如, 陈国颂和王伟伟课题组[70,71]开发的糖基超分子水凝胶, 不仅保留了细胞–基质之间的相互作用, 还可通过调控活性物质的传质和生化信号的传导来调节细胞的黏附、迁移、增殖、分化等行为. 张希院士课题组[72,73]通过超分子自组装策略调控界面分子相互作用力和浸润性质, 实现复杂双药体系在肿瘤组织中的递送. 谭蔚泓院士课题组[74]基于核酸适配体构筑具有靶向性、稳定性和逻辑门控特性的多模态生物活性纳米结构, 实现肿瘤组织治疗性活性物质的递送和富集. 汪贻广和朱俊杰课题组[75~77]分别进行了功能纳米材料表界面性质的研究, 构建了在复杂组织中具有高效靶向功能的药物递送系统.

基于植物多酚独特的化学结构和生物相容性, 及其与活性物质形成多重相互作用力的性质, 本课题组研究了植物多酚与递送的活性物质之间的多重相互作用, 提出了有效包载并保护活性物质的自组装策略, 优

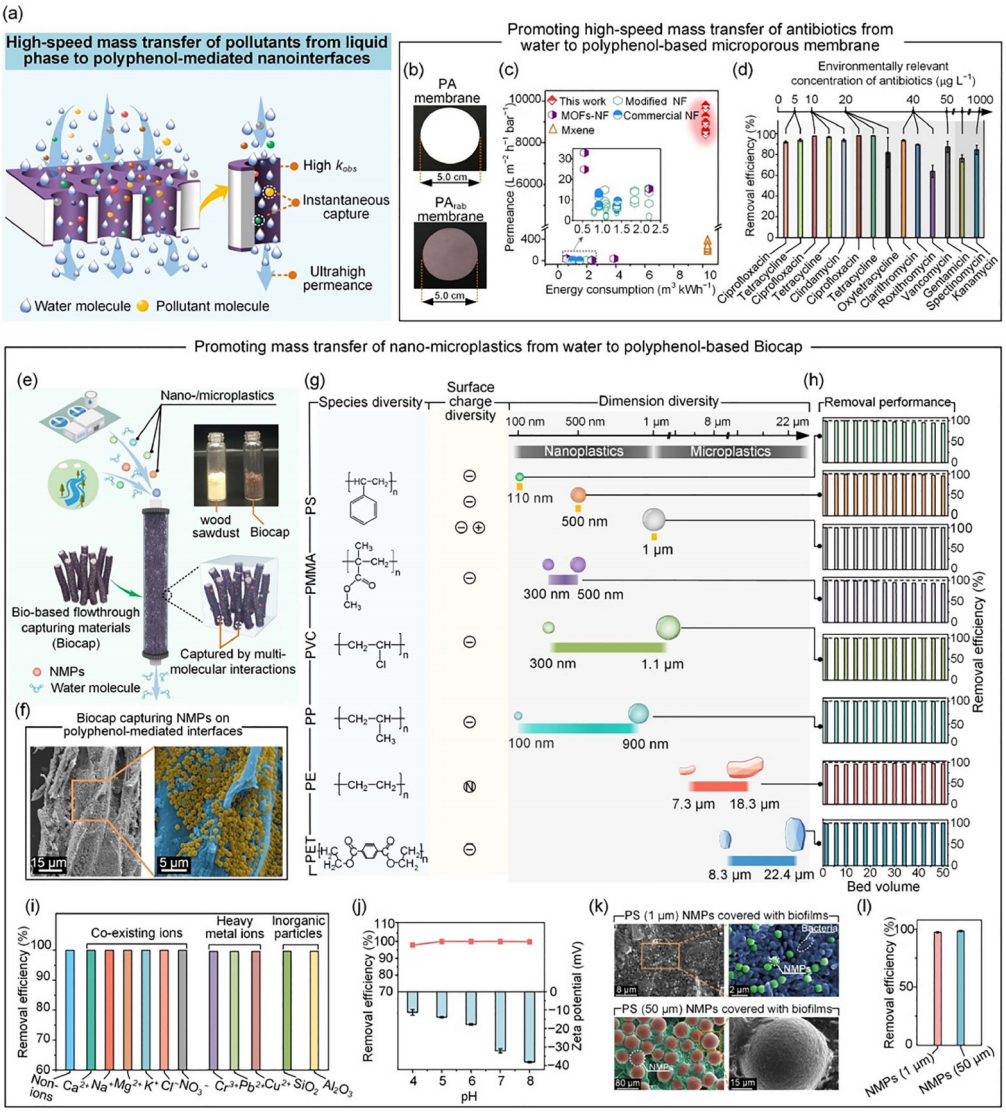


图 3　(网络版彩图)植物多酚基材料对水体抗生素和纳米/微米塑料的高效吸附[38,39]. (a) 植物多酚基多孔材料对吸附质的高速吸附示意图. (b) 以聚酰胺微孔膜为基材, 制备的单宁酸-铁离子微孔膜吸附材料(PA_{rab})和PA膜的实物光学图. (c) PA_{rab}与其他材料的水通量和能耗对比图. (d) PA_{rab}对不同抗生素的吸附. (e) 以木质纤维为基材, 制备的单宁酸-铁离子-木质纤维吸附材料(Biocap)对纳米/微米塑料的吸附示意图(插图为木质纤维与Biocap的实物图). (f) Biocap捕获纳米/微塑料的SEM图. (g) Biocap实现对不同化学组成、尺寸及表面电荷的纳米/微米塑料的吸附. (h) Biocap的吸附效率图. 无机盐离子、重金属离子(i)和pH (j)对Biocap纳米/微塑料捕获性能的影响. (k) 细菌生物膜包覆的荧光PS纳米/微塑料SEM图. (l) Biocap对被细菌生物膜包覆的纳米/微塑料的去除

Figure 3　(Color online) Efficient adsorption of antibiotics and nano-/micro-plastics by plant polyphenol-based materials in aqueous media [38,39]. (a) Schematic of mass transfer of absorbates by polyphenol-based materials. (b) Optical images of PA_{rab} (formed by tannic acid and Fe^{III}) and PA. (c) Permeance comparisons of PA_{rab} with other materials as a function of normalized energy consumption. (d) Adsorption of a broad spectrum of antibiotics by PA_{rab}. (e) Schematic of the adsorption of NMPs by Biocap (formed by tannic acid and Fe^{III}) (inset: the optical image of wood fibers and Biocap). (f) SEM images of Biocap after NMP capture. (g) Schematic of the removal of NMPs with multidimensionality by Biocap. (h) Removal efficiencies of NMPs by Biocap. Effects of environmental factors (i) and pH (j) on the NMP capture performance. (k) Confocal fluorescence microscopy images of fluorescence-labelled NMPs covered by biofilms. (l) Removal efficiency of NMPs by Biocap filters system.

化了活性物质在多尺度、非均质生物组织的吸附、扩散和跨膜传质, 提高了活性物质的递送效率和治疗效果, 为生物医学尤其是药物递送提供了新策略(图4a). 例如, 在短肠症中, 由于小肠长度的减少, 使现有的营

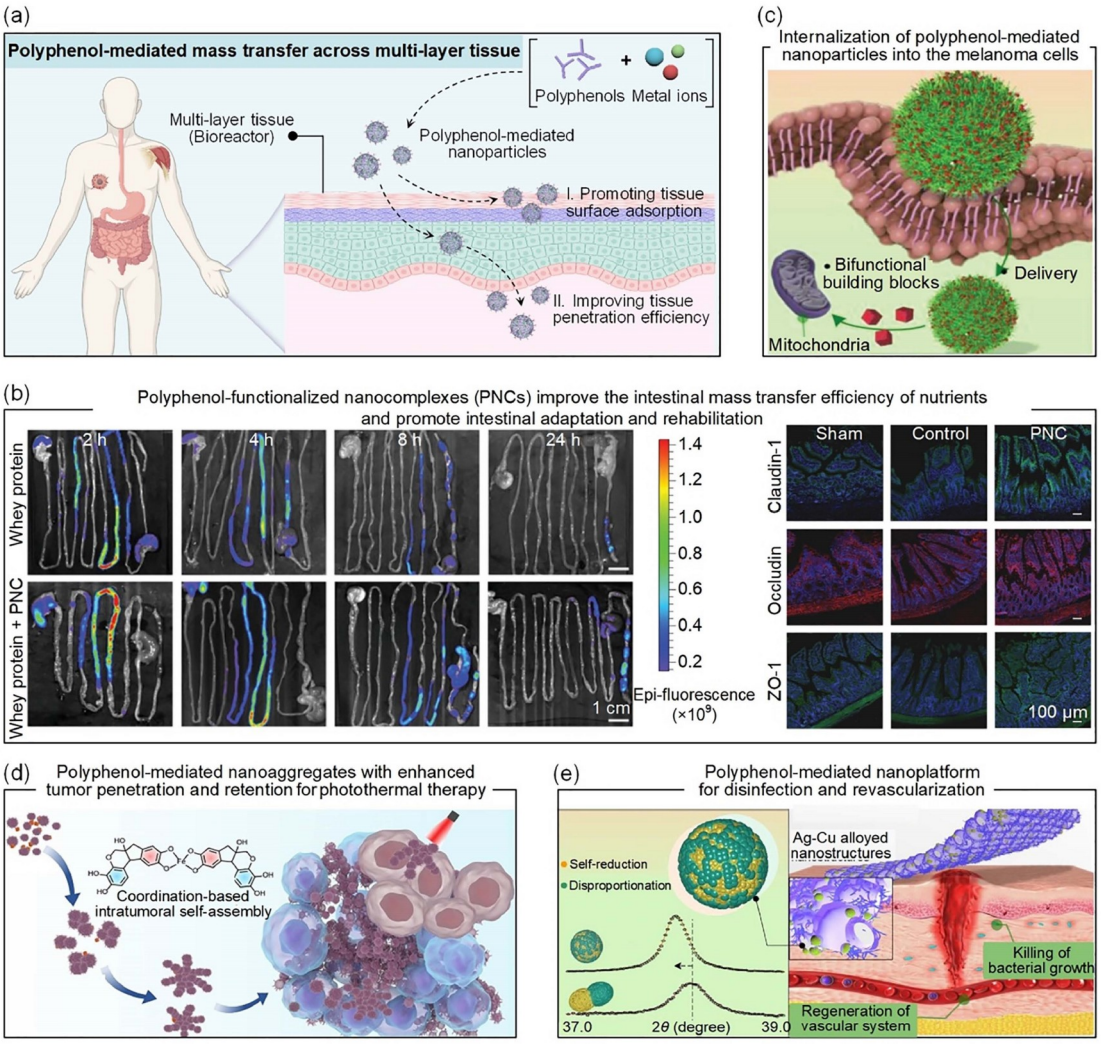


图 4 (网络版彩图)植物多酚增强活性物质在肠道、肿瘤和皮肤组织的传质. (a) 植物多酚包裹活性物质在非均相生物组织的传质示意图. (b) 表没食子儿茶素没食子酸酯-铁离子纳米复合物包裹营养物质提升了营养物质(蛋白、油脂和膳食纤维等)在小肠黏膜的高效界面传质效率并促进了肠道适应和康复[78]. (c) 表没食子儿茶素没食子酸酯-钐离子纳米复合物在黑色素瘤中的传质[79]. (d) 具有动态尺寸控制的苏木精-铁纳米复合物在肿瘤内渗入和滞留[81]. (e) 单宁酸-铁离子纳米复合物包裹血管再生因子促进伤口愈合和血管再生[82]

Figure 4 (Color online) Plant polyphenols enhance mass transfer of active substances in intestinal, tumor and skin tissues. (a) Schematic illustration of mass transfer of encapsulated active substances by plant polyphenols in heterogeneous biological tissues. (b) Epigallocatechin gallate-Fe^{III} nanocomplexes encapsulating nutrients (protein, fat, and dietary fiber, *etc*) to improve the interfacial mass transfer efficiency of nutrients in the intestinal mucosa and promotes intestinal adaptation and rehabilitation [78]. (c) Mass transfer of epigallocatechin gallate-Sm^{III} nanocomplexes in metastatic melanoma [79]. (d) The infiltration and retention of hematoxylin-Fe^{III} nanocomplexes with dynamic and tunable size in tumors [81]. (e) Tannic acid-Fe^{III} nanocomplexes encapsulating angiogenesis factors to promote wound healing and revascularization [82].

养物质无法有效地吸附在肠道中，从而难以满足最基本的营养需求，导致了较高的死亡率. 基于植物多酚可与蛋白质、油脂等通过氢键和疏水作用结合的特性，利用植物多酚(表没食子儿茶素没食子酸酯)和亚铁离子构筑了植物多酚基营养复合物，用于搭载蛋白、油脂和膳食纤维等营养物质[14,78]. 由于植物多酚官能团与肠道黏膜组织的高亲和力，有效增加了肠道的营养物质吸附位点，实现了营养物质在小肠黏膜的高效吸收(图4b).

多酚生物质递送系统也可增强药物在肿瘤部位的富集和治疗效果. 本课题组与石碧院士课题组[79,80]利用植物多酚(表儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯)

与稀土金属钐离子自组装形成具有pH响应性的纳米颗粒, 该纳米颗粒能够渗透肿瘤组织, 并实现钐离子在肿瘤细胞内的靶向释放, 增强对结肠癌和皮肤黑色素瘤的抑制作用(图4c). 此外, 利用植物多酚(苏木精)和铁离子配位形成超小粒径的苏木精-铁纳米复合物, 可有效渗入肿瘤组织深部, 并且该纳米复合物可在瘤内进一步动态自组装聚集形成更大粒径颗粒, 显著延长了其在肿瘤组织的滞留(图4d). 该苏木精-铁纳米复合物所具有的瘤内动态自组装和尺度可控特性, 解决了传统光热疗法瘤内穿透深度不足和滞留短暂的问题[81].

另一方面, 严重损伤的内器官和缺损的骨骼等难以通过机体自愈合进行修复. 因此, 实现细胞因子在受损组织中的扩散传递是该类组织工程材料设计的关键. 本课题组[82,83]利用单宁酸-铁复合物和银/铜双金属MPN对伤口敷料材料进行表面功能化, 有效包载了关键血管生长因子或siRNA等, 并通过响应机制设计, 实现其在特定pH值或酶活性下的响应性解离, 优化了该类物质在跨尺度复杂组织内的传输和释放过程, 并有效促进了多种受损组织的血管再生和组织修复过程(图4e).

4.2　活性物质跨细胞膜传质的双向控制

细胞是生命活动的基本单位, 可被视为微型反应器. 细胞膜是物质分离和交换的关键界面, 而跨膜传质过程复杂, 不仅牵涉到细胞表面化学反应, 还涉及生物物理过程的影响, 如主动/被动吸附、释放及膜蛋白识别等, 因此实现亚细胞纳米尺度的跨膜传质调控是一个巨大挑战. 黄和院士、谭天伟院士、应汉杰院士等课题组[84~87]利用合成生物学和工程化设计理念, 对细胞进行有目标的设计、改造、重新合成, 从而设计出高效的细胞工厂, 实现功能分子的胞内合成和跨膜运输. 彭孝军院士课题组[88]开发了细胞膜表面工程化新策略, 该策略利用吡唑酮与细胞膜蛋白高稳定性结合, 实现对细胞的低损伤、长期靶向的追踪. 刘庄课题组[89]基于生物材料的免疫工程技术, 发展了对肿瘤酸性微环境具有响应的免疫细胞修饰技术, 实现了对肿瘤免疫微环境的有效调控.

基于以上工作的启发, 本课题组[26,27]利用多酚与细胞表面的亲和性, 对多种细胞进行了表面工程化修饰, 在细胞表面构筑了多功能吸附位点, 实现了活性物质(药物、细胞因子、荧光分子等)在细胞表面的有效吸附(图5a). 一方面, 利用免疫细胞的趋化性, 构建了可在疾病部位精准递送的多功能工程化细胞. 例如, 巨噬细胞具有肿瘤趋化性, 因此利用单宁酸和铁离子对巨噬细胞进行表面功能化, 实现对PD-L1单克隆抗体药物的负载, 可提升药物在肿瘤部位的富集, 实现更有效的肿瘤免疫抑制(图5b)[27,90]. 另一方面, 本课题组[91]还开发了一种非跨膜方式的新型活细胞标记技术, 为体内示踪成像提供了新策略. 利用近红外荧光分子修饰了单核细胞, 实现了单核细胞对体内肿瘤的示踪成像.

肠道和菌群是人体重要的免疫屏障, 长期口服抗生素对肠道菌群的破坏是临床治疗的难点, 因为抗生素会无选择性地杀死肠道内共生菌群, 破坏肠道微生态平衡. 本课题组[92]利用单宁酸和铁离子的络合作用, 在肠道菌群细胞的表面构筑了单细胞MPN外壳, 形成了“盔甲益生菌”, 其功能是在不影响肠道菌群正常生理功能的前提下, 有效降低抗生素向胞内的跨膜扩散, 从而保护了肠道菌群的稳态(图5c). 同时, 单细胞MPN外壳还可以防止细胞内物质向外的不利扩散. 例如, 癌细胞胞内物质可作为新癌抗原激发剂, 使免疫系统对该类肿瘤具有记忆效应, 实现肿瘤免疫抑制. 然而, 癌细胞胞内物质(RNA和短肽等)易穿透胞膜在胞外组织中扩散, 影响肿瘤免疫治疗. 本课题组[93]通过在癌细胞表面构筑单宁酸-锰离子的单细胞MPN外壳, 阻止了胞内物质向胞外扩散, 并利用多酚络合的锰离子激发了免疫干扰素基因刺激因子(stimulator of interferon gene, STING)通路, 实现了免疫细胞的高效识别和激活, 为肿瘤免疫治疗提供了新思路(图5d), 该成果已在四川大学华西医院开展药物I期临床试验.

5　总结与展望

植物多酚作为一种丰富的植物生物质资源, 其独特的邻苯二酚/连苯三酚结构赋予其多样且独特的化学、物理、生物学性质, 使其在构建新型生物质功能材料方面表现出一定的优势.

本文简述了本课题组及其他课题组近年的工作, 主要聚焦在多酚基表面功能化及传质调控, 通过构建生物质功能材料, 初步探索了其在水体贵重金属离子吸附、新型污染物去除、药物递送和细胞治疗等领域的应用. 这些研究不仅仅是对传统制革应用的简单再

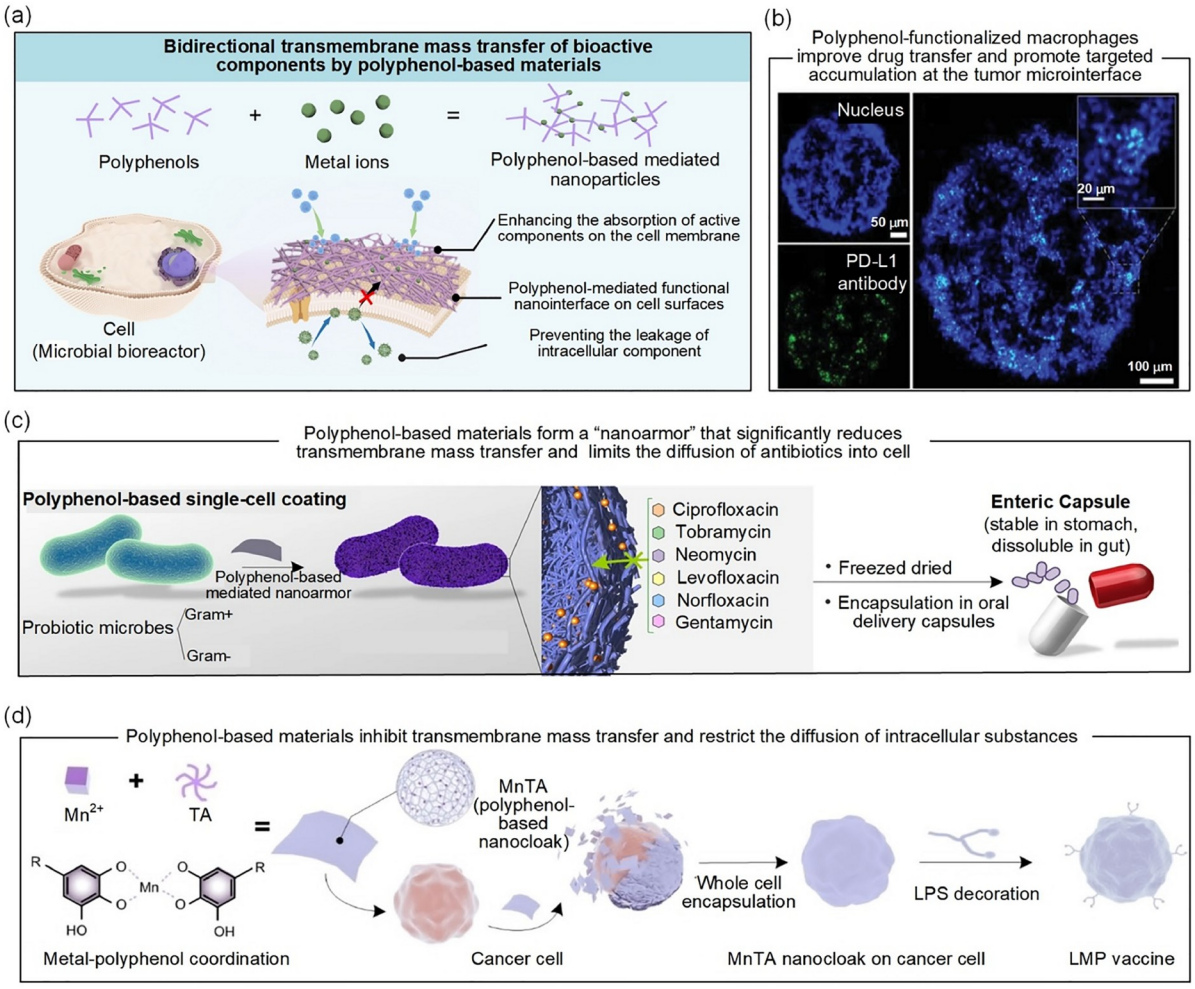


图 5 (网络版彩图)植物多酚增强活性物质的跨细胞膜传质. (a) 植物多酚基材料在非均质细胞表面的传输示意图. (b) 通过在细胞上组装多酚功能化的单宁酸-铁离子生物活性纳米复合物来模块化组装"Cellnex"网络[90]. (c) 单宁酸和铁离子形成的"纳米盔甲"能够实现快速且高度生物相容的单细胞封装, 保护益生菌免受多种抗生素的影响[92]. (d) 基于脂多糖(LPS)修饰的单宁酸-锰离子MPN外壳包覆活癌细胞, 一种新型的全细胞癌症疫苗(LMP)的制备示意图[93]

Figure 5 (Color online) Plant polyphenols enhance the transmembrane transport of active substances. (a) Schematic diagram of the mass transfer regulation of polyphenol-based materials on the cell surface. (b) Modular assembly of "Cellnex" by assembling polyphenol-functionalized bioactive nanocomplexes (formed by tannic acid and Fe^{III}) on cells [90]. (c) The "nanoarmor" formed by tannic acid and Fe^{III} enables rapid and highly biocompatible single-cell encapsulation, protecting probiotics from the effects of various antibiotics [92]. (d) A schematic illustration of the preparation of a novel whole-cell cancer vaccine (referred to as LMP vaccine) developed by cloaking living cancer cells with lipopolysaccharide (LPS)-modified tannic acid-Mn^{II} nanocloaks [93].

使用, 而是充分基于制革工艺原理的启发, 对这类生物质资源的分子结构和性质有了更全面、更深刻地理解, 从而更行之有效地加以利用.

在未来的研究中, 将在以下三个方面开展工作: (1) 开辟植物多酚从分子层面到高附加值精细化学品设计的新途径, 探索其在绿色催化和环境友好染料、高效能光电材料的开发等多个精细化工领域的应用潜力. (2) 系统探究多酚细胞表面工程化对细胞生化过程的影响, 升级细胞工程化平台, 聚焦重大疾病的治疗与机理研究, 开发新型的工程化细胞治疗策略. (3) 面向工业化的植物多酚高值转化研究, 聚焦农业、食品、畜牧业等相关的技术攻关与产业化应用. 总之, 本课题组将与其他课题组共同努力, "老树发新芽"式地探索植物多酚作为大宗生物质资源, 在新兴领域的跨学科发展思路, 发掘其在现代化工和生物医学领域中更大更广阔的应用潜力和前景.

参考文献

1 Shi B, Zeng W, Di Y. *Chemistry and Application of Plant Tannins*. Beijing: Science Press, 2022 (in Chinese) [石碧, 曾维才, 狄莹. 植物单宁化学及应用. 北京: 科学出版社, 2022]
2 Ju Y, Liao H, Richardson JJ, Guo J, Caruso F. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 4287–4336
3 Zhou L, Huang YC, Peng ZY. *Shandong Chem Ind*, 2022, 51: 71–74 (in Chinese) [周雷, 黄迎春, 彭志远. 山东化工, 2022, 51: 71–74]
4 do Valle IF, Roweth HG, Malloy MW, Moco S, Barron D, Battinelli E, Loscalzo J, Barabási AL. *Nat Food*, 2021, 2: 143–155
5 Wu D, Zhou J, Creyer MN, Yim W, Chen Z, Messersmith PB, Jokerst JV. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 4432–4483
6 Choi H, Rheem HB, Nguyen DT, Han SY, Lee H, Choi IS. *Langmuir*, 2024, 40: 23033–23040
7 Habib N, Akram W, Adeel S, Amin N, Hosseinnezhad M, Haq E. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29: 35048–35060
8 Lee SJ, Gwak MA, Chathuranga K, Lee JS, Koo J, Park WH. *Food Hydrocolloids*, 2023, 136: 108249
9 Shen Y, Lin H, Yang M, Gong X, Guan B, Han Y, Wang S, Wang Y. *Adv Mater*, 2023, 35: 2210936
10 He H, Qin Q, Xu F, Chen Y, Rao S, Wang C, Jiang X, Lu X, Xie C. *Sci Adv*, 2023, 9: eadf3887
11 Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB. *Science*, 2017, 318: 426–430
12 Rahim MA, Ejima H, Cho KL, Kempe K, Müllner M, Best JP, Caruso F. *Chem Mater*, 2014, 26: 1645–1653
13 Guo Z, Liu T, Gao W, Iffelsberger C, Kong B, Pumera M. *Adv Mater*, 2023, 35: 2210994
14 Zhang H, He Y, Zhang Y, Pan J, Guo T, Huang H, Dai M, Shang J, Gong G, Guo J. *Biomacromolecules*, 2024, 25: 2852–2862
15 Lomova MV, Brichkina AI, Kiryukhin MV, Vasina EN, Pavlov AM, Gorin DA, Sukhorukov GB, Antipina MN. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 11732–11740
16 Hegely L, Roesler J, Alix P, Rouzineau D, Meyer M. *AIChE J*, 2017, 63: 3246–3275
17 Xu LQ, Neoh KG, Kang ET. *Prog Polym Sci*, 2018, 87: 165–196
18 Liao X. *Sci China Ser B*, 2003, 46: 495–504
19 Deng D, Tang R, Liao X, Shi B. *Langmuir*, 2018, 24: 368–370
20 Huang X, Jiao L, Liao X, Shi B. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 5623–5628
21 Wu H, Wu C, He Q, Liao X, Shi B. *Mater Sci Eng-C*, 2010, 30: 770–776
22 Guo J, Wang X, Liao X, Zhanga W, Shi B. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8188–8195
23 Wu H, He L, Gao MM, Gao SY, Liao XP, Shi B. *New J Chem*, 2011, 30: 651–658
24 Ejima H, Richardson JJ, Liang K, Best JP, van Koeverden MP, Such GK, Cui J, Caruso F. *Science*, 2013, 341: 154–157
25 Guo J, Ping Y, Ejima H, Alt K, Meissner M, Richardson JJ, Yan Y, Peter K, von Elverfeldt D, Hagemeyer CE, Caruso F. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5546–5551
26 Guo J, Tardy BL, Christofferson AJ, Dai Y, Richardson JJ, Zhu W, Hu M, Ju Y, Cui J, Dagastine RR, Yarovsky I, Caruso F. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 1105–1111
27 Guo J, Suástegui M, Sakimoto KK, Moody VM, Xiao G, Nocera DG, Joshi NS. *Science*, 2018, 362: 813–816
28 Zhao Z, Pan DC, Qi QM, Kim J, Kapate N, Sun T, Shields C. Wyatt IV, Wang LLW, Wu D, Kwon CJ, He W, Guo J, Mitragotri S. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003492
29 Guo LX, Ma YM, Qiang TT, Ren LF. *CIESC J*, 2021, 72: 2448–2464 (in Chinese) [郭林新, 马养民, 强涛涛, 任龙芳. 化工学报, 2021, 72: 2448–2464]
30 Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 463–487
31 Ma P, Jia X, Zhang X, Li Y, He Y, Li T, Wu C, Joo YH, Lee SH, Meng T, Brozena AH, Li S, Wang Q, Wei CI, Briber RM, Mao Y, Hu L. *Matter*, 2024, 7: 2567–2580
32 Liang L, Cao J, Zhang Y, Liu X, Li J, Yang B, Lv W, Yang Q, Xing M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2403766121
33 Gaß H, Sarcletti M, Müller L, Hübner S, Yokosawa T, Park H, Przybilla T, Spiecker E, Halik M. *Adv Sci*, 2023, 10: 2302495
34 Huang X, Wang Y, Liao X, Shi B. *Chem Commun*, 2009, 31: 4687–4689
35 Liao X, Zhang M, Shi B. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 2222–2227
36 Luo W, Xiao G, Tian F, Richardson JJ, Wang Y, Zhou J, Guo J, Liao X, Shi B. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 607–614

37 Wang Y, He Y, Wang Q, Wang X, Tardy BL, Richardson JJ, Rojas OJ, Guo J. *Matter*, 2023, 6: 260–273

38 Wang Y, Wang M, Wang Q, Wang T, Zhou Z, Mehling M, Guo T, Zou H, Xiao X, He Y, Wang X, Rojas OJ, Guo J. *Adv Mater*, 2023, 35: 2301531

39 Yuan Y, Yang Y, Meihaus KR, Zhang S, Ge X, Zhang W, Faller R, Long JR, Zhu G. *Nat Chem*, 2023, 15: 1599–1606

40 Yuan Y, Yang Y, Ma X, Meng Q, Wang L, Zhao S, Zhu G. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706507

41 Zhang H, Li A, Li K, Wang Z, Xu X, Wang Y, Sheridan MV, Hu HS, Xu C, Alekseev EV, Zhang Z, Yan P, Cao K, Chai Z, Albrecht-Schönzart TE, Wang S. *Nature*, 2023, 616: 482–487

42 Sun X, Huang X, Liao X, Shi B. *J Hazard Mater*, 2011, 186: 1058–1063

43 Huang X, Liao X, Shi B. *J Hazard Mater*, 2010, 173: 33–39

44 Huang X, Liao X, Shi B. *J Hazard Mater*, 2009, 170: 1141–1148

45 Wang M, Wang Y, Pang N, Wang M, He Y, Wang X, Guo J. *Langmuir*, 2024, 170: 1141–1148

46 Huang X, Wang Y, Liao X, Shi B. *J Hazard Mater*, 2010, 183: 793–798

47 Huang X, Wang Y, He Q, Liao X, Shi B. *Catal Lett*, 2009, 133: 192–200

48 Chen C, Lv G, Huang X, Liao XP, Zhang WH, Shi B. *Bull Korean Chem Soc*, 2012, 33: 403–408

49 Xie Y, Liu Z, Geng Y, Li H, Wang N, Song Y, Wang X, Chen J, Wang J, Ma S, Ye G. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 97–162

50 Yang L, Xiao H, Qian Y, Zhao X, Kong XY, Liu P, Xin W, Fu L, Jiang L, Wen L. *Nat Sustain*, 2022, 5: 71–80

51 Yuan Y, Yu Q, Cao M, Feng L, Feng S, Liu T, Feng T, Yan B, Guo Z, Wang N. *Nat Sustain*, 2021, 4: 708–714

52 Liu C, Hsu PC, Xie J, Zhao J, Wu T, Wang H, Liu W, Zhang J, Chu S, Cui Y. *Nat Energy*, 2017, 2: 17007

53 Li M, Wang X, Gong G, Tang Y, Zhang Y, Guo J, Liao X, Shi B. *J Hazard Mater*, 2022, 428: 128145

54 Li M, Wang X, Gong G, Li X, Tang Y, Wang Q, Zhou J, Guo J, Liao X, Shi B. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130791

55 Chen D, Li Y, Zhao X, Shi M, Shi X, Zhao R, Zhu G. *ACS Cent Sci*, 2023, 9: 2326–2332

56 Zhu L, Yan Q, Ran M, Liu X, Bao Y, Duan X, Xing M. *Sci Bull*, 2023, 68: 892–896

57 Chen Z, Yuan J, Dong Y, Liu H, Liang F, Yang Z, Wang Y, Xu J. *Fundamental Res*, 2022, 2: 588–594

58 Alsbaiee A, Smith BJ, Xiao L, Ling Y, Helbling DE, Dichtel WR. *Nature*, 2016, 529: 190–194

59 Yu C, Guo Z, Yang L, Cui J, Chen S, Bo Y, Suo X, Gong Q, Zhang S, Cui X, He S, Xing H. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202218027

60 Cui J, Zhang Z, Yang L, Hu J, Jin A, Yang Z, Zhao Y, Meng B, Zhou Y, Wang J, Su Y, Wang J, Cui X, Xing H. *Science*, 2024, 383: 179–183

61 Zheng Z, Wang YS, Wang M, Zhao GH, Hao GP, Lu AH. *Nat Commun*, 2024, 15: 8919

62 Zheng X, Shen Y, Wang S, Huang K, Cao D. *Chin J Chem Eng*, 2021, 39: 88–95

63 Sarcletti M, Park H, Wirth J, Englisch S, Eigen A, Drobek D, Vivod D, Friedrich B, Tietze R, Alexiou C, Zahn D, Apeleo Zubiri B, Spiecker E, Halik M. *Mater Today*, 2021, 48: 38–46

64 Mitrano DM, Beltzung A, Frehland S, Schmiedgruber M, Cingolani A, Schmidt F. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 362–368

65 McIlwraith HK, Kim J, Helm P, Bhavsar SP, Metzger JS, Rochman CM. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 12372–12382

66 Yuan W, Christie-Oleza JA, Xu EG, Li J, Zhang H, Wang W, Lin L, Zhang W, Yang Y. *Water Res*, 2022, 210: 118002

67 Koelmans AA, Redondo-Hasselerharm PE, Nor NHM, de Ruijter VN, Mintenig SM, Kooi M. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 138–152

68 Leppänen I, Lappalainen T, Lohtander T, Jonkergouw C, Arola S, Tammelin T. *Nat Commun*, 2022, 13: 1814

69 Ozden S, Monti S, Tozzini V, Dutta NS, Gili S, Caggiano N, Link AJ, Pugno NM, Higgins J, Priestley RD, Arnold CB. *Mater Today*, 2022, 59: 46–55

70 Xu X, Ye L, Li L, Chen G. *ACS Mater Lett*, 2023, 5: 1145–1152

71 Liu W, Gao R, Yang C, Feng Z, Ou-Yang W, Pan X, Huang P, Zhang C, Kong D, Wang W. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn7006

72 Tang X, Mei S, Xu JF, Zhang X. *Chem Commun*, 2024, 60: 5286–5289

73 Yang J, Yang Z, Wang H, Chang Y, Xu J, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402291

74 Xiao Y, Pan T, Da W, Liu Y, Chen S, Chen D, Liu K, Zheng Y, Xie D, Gao Y, Xu H, Sun Y, Tan W. *Sig Transduct Target Ther*, 2024, 9: 272

75 Yan Y, Chen BL, Yin QQ, Wang ZH, Yang Y, Wan FJ, Wang YQ, Tang MM, Xia MM, Chen MF, Liu JX, Wang SL, Zhang Q, Wang YG. *Nat Commun*, 2022, 13: 2004

76 Du H, Zhao S, Wang Y, Wang Z, Chen B, Yan Y, Yin Q, Liu D, Wan F, Zhang Q, Wang Y. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2003757

77 Zhang Z, Xu H, Fan Y, Zhang X, Wang W, Zhu JJ, Min Q. *Nano Lett*, 2023, 23: 1820–1829

78 Zhou Z, Li K, Shi L, Wang Y, He Y, Hu W, Guo J. *Adv Healthc Mater*, 2022, 12: 2201933
79 Li K, Dai Y, Chen W, Yu K, Xiao G, Richardson JJ, Huang W, Guo J, Liao X, Shi B. *Adv Biosys*, 2018, 3: 1800241
80 Li K, Xiao G, Richardson JJ, Tardy BL, Ejima H, Huang W, Guo J, Liao X, Shi B. *Adv Sci*, 2019, 6: 1801688
81 He X, Zhu H, Shang J, Li M, Zhang Y, Zhou S, Gong G, He Y, Blocki A, Guo J. *Theranostics*, 2022, 12: 6258–6272
82 Später T, Assunção M, Lit KK, Gong G, Wang X, Chen YY, Rao Y, Li Y, Yiu CHK, Laschke MW, Menger MD, Wang D, Tuan RS, Khoo KH, Raghunath M, Guo J, Blocki A. *Bioactive Mater*, 2022, 17: 526–541
83 Xie Y, Chen S, Peng X, Wang X, Wei Z, Richardson JJ, Liang K, Ejima H, Guo J, Zhao C. *Bioactive Mater*, 2022, 16: 95–106
84 Tang Y, Gong G, He X, Dai M, Chen M, Wang B, Wang Y, Wang X, Guo J. *Adv Healthc Mater*, 2022, 12: 2201578
85 Zheng D, Zheng Y, Tan J, Zhang Z, Huang H, Chen Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 5510
86 Li Z, Wang Q, Liu H, Wang Y, Zheng Z, Zhang Y, Tan T. *Bioresource Tech*, 2023, 390: 129865
87 Tan Z, Zhu C, Fu J, Zhang X, Li M, Zhuang W, Ying H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16464–16468
88 Xiong T, Chen Y, Peng Q, Li M, Lu S, Chen X, Fan J, Wang L, Peng X. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 24158–24166
89 Wang C, Zhong L, Xu J, Zhuang Q, Gong F, Chen X, Tao H, Hu C, Huang F, Yang N, Li J, Zhao Q, Sun X, Huo Y, Chen Q, Zhao Y, Peng R, Liu Z. *Nat Biomed Eng*, 2024, 8: 561–578
90 Liao X, Gong G, Dai M, Xiang Z, Pan J, He X, Shang J, Blocki AM, Zhao Z, Shields Iv CW, Guo J. *Adv Sci*, 2023, 10: 2207488
91 Zhang Y, Wang J, He Y, Pan J, Jin X, Shang J, Gong G, Richardson JJ, Manners I, Guo J. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303463
92 Pan J, Gong G, Wang Q, Shang J, He Y, Catania C, Birnbaum D, Li Y, Jia Z, Zhang Y, Joshi NS, Guo J. *Nat Commun*, 2022, 13: 2117
93 He X, Gong G, Chen M, Zhang H, Zhang Y, Richardson JJ, Chan WY, He Y, Guo J. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: 202314501

Conversion of plant polyphenols into high-value products and multi-disciplinary applications

Yu Wang[1,2], Yunxiang He[1,2,3], Gonghua Hong[1,2], Xiaoling Wang[1,2,3], Junling Guo[1,2,3*]

[1]*College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*
[2]*National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China*
[3]*Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering (Sichuan University), Ministry of Education, Chengdu 610065, China*
**Corresponding author (email: junling.guo@scu.edu.cn)*

Abstract: Plant polyphenols, known as tannins, are widely found in nature and are the fourth largest plant biomass resource after cellulose, hemicellulose, and lignin. For centuries, they have been used as tanning agents in the leather industry. However, less attention has been paid to developing polyphenols as high-value fine chemicals. The unique dihydroxyphenyl (catechol) or trihydroxyphenyl (galloyl) groups impart polyphenols with the capability to form multiple interactions with different substrates. Therefore, metal-phenolic networks constructed by coordinating plant polyphenols with metal ions emerge as a representative and new-emerging platform for surface modification of materials. This article provides a general introduction to the development history of polyphenol-based materials and the construction of new functional materials using plant polyphenols as building blocks in conjunction with the relevant work from our group, focusing on the strength of the surface/interface mass transfer through microporous pores and the mass transfer regulation through heterogeneous biological tissues. Besides, this article emphasizes the application in adsorption of heavy and precious metal ions, removal of emerging contaminants, drug delivery, and cell therapy.

Keywords: plant polyphenol, high-value product conversion, surface modification, mass transfer regulation, adsorptive separation

doi: 10.1360/SSC-2024-0209