

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091302

余伟, 黄牧, 李爱民, 等. 多功能型天然高分子水处理剂的研究[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1293-1310.

YU Wei, HUANG Mu, LI Aimin, et al. Multi-functional natural polymer based water treatment agents [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1293-1310.

## 多功能型天然高分子水处理剂的研究\*

余 伟 黄 牧 李 爱 民 杨 琥\*\*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

**摘 要** 化学药剂一直以来在水处理领域里发挥着重要作用, 主要有混凝剂/絮凝剂、杀菌剂、阻垢剂等. 传统的水处理剂往往功能较为单一, 存在种类繁多、投加大、设备复杂、操作繁琐等诸多问题. 且不同的药剂之间还有可能互相抑制, 降低水处理效率. 因此, 研发兼具混凝/絮凝、抑/灭菌、阻垢等多功能水处理剂已得到人们的广泛关注. 近年来, 天然高分子水处理剂由于其绿色环保等特点而备受瞩目, 因此研发多功能型天然高分子水处理剂具有重要的科学和现实意义. 然而, 到目前为止, 天然高分子水处理剂的开发与应用还十分有限, 作用机制也很不清楚, 均有待进一步的深入研究. 本文首先依次介绍了混凝剂/絮凝剂、杀菌剂与阻垢剂, 并从其作用机理与材料结构特征出发, 对其多功能性的实现进行了探讨; 重点介绍目前絮凝-抑/灭菌双功能和絮凝-阻垢双功能天然高分子水处理剂的研发进展; 同时从构效关系等角度出发, 展望了多功能型天然高分子水处理剂的未来发展.

**关键词** 天然高分子水处理剂, 多功能, 混凝/絮凝, 抑/灭菌, 阻垢.

## Multi-functional natural polymer based water treatment agents

YU Wei HUANG Mu LI Aimin YANG Hu\*\*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

**Abstract:** Water treatment agents, including coagulants/flocculants, bactericidal agents, and scale inhibitors, play important roles in the field of water treatment. However, traditional water treatment agents usually bear only single function, which result in a wide variety of agents with high doses, complicated devices, and fussy operations in real applications. Thus, it is of great significance in scientific research and practical applications to develop multifunctional water treatment agents containing coagulation/flocculation, bacteriostasis/sterilization, and scale inhibition. Moreover, natural polymer based water agents have been recently paid much more attentions due to their vital characteristics of high efficiency, low cost, and environmental friendliness. It is greatly significant to develop natural polymer based multi-functional water treatment agents. However, field operation datas in natural polymer based multi-functional water treatment agents are very limited, and their widespread use awaits field operation experience. This paper introduces coagulants/flocculants, bactericidal agents, and scale inhibitors as well as their application mechanisms. On the basis of structure-activity relationship, the realization of their multiple functions and the future development have been discussed in detail.

2017 年 9 月 13 日收稿 (Received: September 13, 2017).

\* 国家自然科学基金 (51778279) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51778279).

\*\* 通讯联系人, E-mail: yanghu@nju.edu.cn

Corresponding author, E-mail: yanghu@nju.edu.cn

**Keywords:** natural polymer based water treatment agents, multi-function, coagulation/flocculation, bacteriostasis/sterilization, scale inhibition.

当前世界面临着严重的淡水短缺问题,而同时各类污水排放量的增加更是加剧了用水紧张的状况<sup>[1-2]</sup>.水处理剂是一类重要的精细化工产品,在工业污水及生活废水的净化处理中具有重要作用<sup>[3-4]</sup>.水处理剂的大规模使用,不仅为人类提供了大量清洁的饮用水和工农业用水,极大缓解了受污水体的环境危害,同时还有效地维护了生态系统的平衡.

具体而言,水处理剂主要可用于脱除水体中的悬浮物、除臭脱色、抑/灭菌、软化水质、抑制水垢形成,及减少原水对设备的损伤等.因此,根据其功能特征,水处理剂可划分为混凝剂/絮凝剂、杀菌剂、阻垢剂、缓蚀剂及吸附剂等<sup>[5]</sup>.在多年的研究实践中,面对情况复杂的各类水体,人们常常需要添加多种水处理剂来满足净化要求.但是,同时投加多种药剂不仅提高了操作难度,增加了生产成本,而且多种药剂之间还容易互相形成干扰,影响处理效果.此外,传统的化学药剂在使用过程中不可避免地会在水体中发生残留,造成二次污染,增大用水安全风险<sup>[6-9]</sup>.

因此,未来水处理剂应兼具有绿色化、高效化,以及多功能化等重要特征.所谓多功能水处理剂,是指具有混凝/絮凝、抑/灭菌、阻垢等中的两种或多种功能的水处理剂,这其中混凝/絮凝功能是根本.事实上,关于多功能水处理剂的研究早已引起人们的广泛关注,其中美国是最早研究多功能水处理剂的国家,Derek<sup>[10]</sup>在1971年发明了一种咪唑啉磷酸胺水处理剂,其兼具有混凝/絮凝、阻垢和缓蚀等功能,但在不同的用途中其添加量是不同的.中国在多功能水处理剂研发中也开展了许多有益的工作,华南理工大学肖锦课题组以含胶植物刨花楠木粉(F691粉)为主要原料,成功开发了系列多品种多功能水处理剂材料<sup>[11]</sup>.尽管多功能水处理剂的研发已取得了一些进展,但大多仍停留在实验室阶段,规模化生产及实际应用还不多,协同作用机理也不清楚.近年来,天然高分子材料由于兼具有环境友好、可再生、来源广泛,且完全脱离石油资源等优点,而备受关注;此外,从材质上看,天然高分子链上富含大量游离的活性功能基团,一方面其本身对水体中的污染物具有良好的絮凝络合作用,另一方面还适于进一步的化学改性,因此以天然高分子为基材研发新型高效多功能水处理剂材料无疑具有重要的现实意义.

本文将围绕天然高分子材料,以混凝剂/絮凝剂、杀菌剂与阻垢剂的作用机理及其结构特征入手,具体介绍多功能型天然高分子水处理剂的国内外研究现状.从材料构效关系角度出发,通过材料分子结构的控制(如:特征功能基团以及分子量等),进行分子设计,提高水处理剂效率,同时展望其未来发展,为新型高效多功能型天然高分子水处理剂的研发及实际应用提供一定的理论依据及思路.

## 1 水处理剂

### 1.1 混凝剂/絮凝剂

混凝/絮凝是一项操作简便、成本低廉、效果明显的水处理技术,有着广泛的应用,也是环境领域研究的热点之一<sup>[12-13]</sup>.混凝剂/絮凝剂的选择是最为关键的环节之一,对最终的水处理效果有着至关重要的影响<sup>[14-15]</sup>.混凝剂/絮凝剂种类较多,由于水体中大多数无机、有机及微生物悬浮胶体颗粒表面均带有负电荷,因此大多混凝剂/絮凝剂带有较强正电性.混凝剂/絮凝剂根据材质可主要分为两大类<sup>[16-20]</sup>:(1)无机盐混凝剂:主要有铝盐和铁盐等;(2)有机高分子絮凝剂:主要包括有机合成高分子絮凝剂和天然高分子絮凝剂.其中无机盐混凝剂(如:聚合氯化铝等)以及合成有机高分子絮凝剂(如:聚丙烯酰胺及其衍生物等)是目前水厂应用最为广泛的药剂品种.

由于不同混凝剂/絮凝剂自身结构性质存在着区别,其与水中污染物颗粒的相互作用方式也各有不同,目前学术界广泛接受的混凝/絮凝机理有以下4种<sup>[21-25]</sup>:(1)简单电中和机制<sup>[26-27]</sup>;(2)电荷碎片机制<sup>[27-28]</sup>:与简单电中和机制相比,混凝剂与水体污染物颗粒间发生不完全电中和作用,具有显著去浊效果;(3)粘接架桥机制<sup>[17,23,29]</sup>:指有机高分子絮凝剂由于具有较大的分子量和较长的分子链,可使水体中颗粒间相互聚集形成大尺寸絮体,有效沉降净化水体;(4)网捕卷扫机制:铝盐或铁盐等水解生成的沉淀产物,其在沉降过程中,可将水体中残留污染物有效捕捉,共同去除.

### 1.2 杀菌剂

杀菌剂是指对微生物高度敏感、加入到水中能够有效杀死或抑制微生物的化学物质,通常可分为氧

化型和非氧化型两大类.常用的氧化型杀菌剂有含氯杀菌剂(氯气、次氯酸盐、二氧化氯等)、含溴杀菌剂(溴、溴化钠等)、臭氧、过氧化氢、高铁酸钾等<sup>[5, 11, 30-32]</sup>.这类强氧化剂对于污水中的一些悬浊物、有机污染物以及细菌等都具有很好的去除效果,但在实际使用过程中也存在着不稳定易分解等缺陷,有时还会干扰其他水处理剂作用,从而影响最终水处理效果.非氧化型杀菌剂有氯酚类、季铵盐、有机硫化物、醛类、重金属盐、重金属复合物等<sup>[33-35]</sup>.相对于氧化型杀菌剂,非氧化型杀菌剂在一定程度上弥补了其结构不稳定性等缺陷<sup>[5]</sup>.

目前对于杀菌剂的作用机理并没有完全研究清楚,不同杀菌剂的作用机制各不相同,而且同种杀菌剂可能还包含多重杀菌作用.总体来看,杀菌剂几乎可以作用于菌体的各部位,可破坏细胞内的各种结构以及重要的细胞器,包括:细胞壁、质膜、线粒体、核糖体和细胞核等;影响这些结构上或里面所发生的用于维持生命的一系列有序的化学反应,包括:重要代谢物质的合成(合成代谢)以及通过生物氧化作用分解大分子物质获得所需能量的过程(分解代谢),阻碍正常生命活动的进行<sup>[8, 36-40]</sup>.

### 1.3 阻垢剂

除了混凝剂/絮凝剂以及杀菌剂外,阻垢剂也是一类重要的水处理药剂,其主要作用是分散水中的难溶性无机盐(如:钙、镁,或钡盐等),阻止或干扰其在金属表面的沉淀与结垢,使金属设备维持良好的传热效果<sup>[3, 41-46]</sup>.阻垢剂种类繁多,从分子量来区分,可分为小分子阻垢剂和高分子阻垢剂<sup>[7]</sup>.其中小分子的阻垢剂主要以含磷化合物为主,大分子阻垢剂则包含合成聚合物和天然高分子两大类.合成聚合物阻垢剂多以含磷、含羧酸,以及含磺酸基团的单体通过均聚或共聚而成<sup>[47-49]</sup>;天然高分子阻垢剂,主要包括氨基酸类及多糖类等<sup>[50-53]</sup>.

阻垢作用机理一般包括络合增溶作用、分散作用、晶格畸变作用,以及溶限效应等<sup>[47, 54-56]</sup>.这些机理可以较好地解释阻垢过程中的一些现象,但也都不够全面,一般情况下是多种作用相互协同,共同影响最终阻垢效果.

## 2 天然高分子水处理剂及常见化学改性方法

### 2.1 天然高分子水处理剂

传统水处理药剂尽管普遍具有性能良好、成本低廉及运行稳定等优点,但大多本身存在着许多安全隐患问题,在使用后难免会在水中残留引发二次污染,例如:无机铝铁盐混凝剂金属离子和聚丙烯酰胺类絮凝剂高毒性小分子单体的残留,氧化型杀菌剂不稳定易分解且具有高毒性,以及含磷阻垢剂残留磷元素易引发水体富营养化等,这无疑亟需更为绿色环保高效的材料来替代.天然高分子是自然界中动、植物以及微生物资源中的大分子,如:纤维素、淀粉、壳聚糖等,它们在被废弃后很容易分解成水、二氧化碳等,且来源广、无毒性,是环境友好材料.此外,更为值得一提的是,天然高分子材料是完全脱离石油资源的一类可再生资源,可以说是取之不尽用之不竭.将天然高分子通过化学或物理方法改性,制备高效环保的水处理剂无疑极具经济和社会价值.

#### 2.1.1 天然高分子絮凝剂

然而,众所周知,材料结构决定性能,性能反映结构.因此,从构效关系上看,不同水处理剂材料所具备的不同水处理性能,是与其所含有的不同功能基团相对应的.表1简述了不同天然高分子水处理剂结构特征及其主要应用机制.多糖类天然高分子具有六元糖环结构,由糖苷键链接,其高分子链刚性较强,在水溶液中具有较大的流体力学尺寸,在作为絮凝剂使用时,具有良好的粘结架桥作用;另一方面,天然高分子糖环上富含大量活性基团,如羟基等,与水体中污染物具有良好的络合吸附作用<sup>[57]</sup>,因此尽管多糖类天然高分子絮凝剂分子量大多在几十万上下,却有着与超高分子量聚丙烯酰胺絮凝剂(千万以上)相似的絮凝效果.天然高分子絮凝剂中壳聚糖性能最为突出,这是由于壳聚糖除具备前述结构特征外,壳聚糖糖环上还含有氨基,在弱酸性条件下,其易于质子化而使得壳聚糖带有正电荷,与水体中普遍带有负电性的胶体颗粒具有良好的电中和作用,从而兼具有混凝和絮凝双重作用<sup>[20]</sup>.为了进一步提高天然高分子絮凝剂絮凝性能,人们从电中和与粘结架桥机制角度出发,对天然高分子进行化学改性.一方面可通过引入强阳离子基团(如:季铵盐等),改善电中和混凝作用;另一方面,进一步提高天然高分子絮凝剂在水溶液中的流体力学尺寸,增强粘结架桥絮凝效果<sup>[20]</sup>.其最为常见的方法是增加絮凝剂分子

量,如接枝共聚法等;另外,也可通过引入同种离子基团来实现,如:羧酸基团等.尽管引入的羧酸基团带有负电性,不利于电中和作用,但同种电荷引入高分子链上,会引起链内静电排斥作用,使得高分子链在水溶液中表现出更为伸展的构象,流体力学尺寸增大<sup>[58]</sup>.与阴离子聚丙烯酰胺类似,阴离子改性天然高分子絮凝剂大多作为助凝剂使用.

表 1 不同天然高分子水处理剂结构特征及主要应用机制

Table 1 Summary of structural characteristics and application mechanisms of different natural polymer based water treatment agents

药剂品种 Water treatment agents	分子量 Molecular weight	特征功能基团 Characteristic functional groups	应用机理 Application mechanisms	代表药剂 Representatives
絮凝剂	中,高	离子基团(季铵盐、羧酸基等)	电中和,粘结架桥等	壳聚糖、淀粉、纤维素及其衍生物等
杀菌剂	低,中	阳离子基团(季铵基团等),氨基等	静电吸引,氢键或与细胞壁膜的其他相互作用等,造成室阻效应,溶胞作用等;渗透进入细胞内,抑制和破坏蛋白质和 mRNA 合成,或与胞内金属离子发生螯合作用等;絮凝聚集等	壳聚糖等
阻垢剂	低	阴离子基团(羧基、磺酸基等)	络合增溶、分散作用、晶格畸变,以及溶限效应等	聚天冬氨酸、木质素、单宁等

### 2.1.2 天然高分子杀菌剂

对于天然高分子杀菌剂,其中最著名的是低聚壳聚糖<sup>[59-62]</sup>,由于大多细菌体表面带有负电荷,而壳聚糖在一定溶液条件下表现出弱阳离子性特征,进而可通过静电作用吸附并聚集在细胞壁上,产生室阻效应,导致细菌生长受抑而死亡<sup>[8]</sup>.且由于壳聚糖的阳离子性还兼具有絮凝作用,可通过对细菌悬浊液絮凝聚集脱除<sup>[63-64]</sup>,此外,低分子量壳聚糖还有利于其渗透进入细胞内,与细胞内 DNA 作用,抑制和破坏蛋白质和 mRNA 合成,起到杀菌作用;并且壳聚糖还可能与体内微量金属元素发生螯合作用,进而破坏细胞生长发育<sup>[8]</sup>.其中,利用其独特的氨基基团,易与细菌体发生静电相互作用,进而产生室阻效应,是目前较为广泛接受的一种壳聚糖及其衍生物主要杀菌机制.对于其他改性天然高分子杀菌剂,大多是通过引入强阳离子基团(如:季铵基团等),增强药剂与菌体的静电相互作用来实现其抑/灭菌性能的<sup>[65-66]</sup>.事实上,季铵盐类物质本身也是一类优良的杀菌剂<sup>[34]</sup>.

### 2.1.3 天然高分子阻垢剂

天然高分子阻垢剂目前研究得最多的是聚天冬氨酸及其衍生物<sup>[7,67-68]</sup>.Roweton 等<sup>[67]</sup>综述了绿色高效聚天冬氨酸系阻垢剂的研究进展.其他天然高分子阻垢剂的研究也十分活跃,包括木质素、单宁、纤维素、淀粉、壳聚糖,以及它们的羧甲基化及磺化衍生产物等<sup>[50-53]</sup>.从阻垢机理上看,阻垢剂实现阻垢性能主要依赖于其结构中的供电子基团,如羧基、磷酸基、磺酸基等,因此大多有机高分子阻垢剂均带有上述阴离子酸根基团,其可通过络合增溶、分散和晶格畸变等作用来达到阻垢的效果.另外,由于各类阻垢剂功能基团的不同,实际应用中针对不同水体,性能各有长短,其中聚羧酸类阻垢剂含大量羧酸基团,具有良好的络合作用和热稳定性<sup>[47, 50, 56]</sup>;磺酸类聚合物阻垢剂中的磺酸基能有效抑制磷酸钙垢,且具有良好的分散氧化铁和稳定锌的能力<sup>[69]</sup>;有机磷酸聚合物阻垢剂中的含磷基团对水中的碱土离子有较强的螯合作用,且能对成垢晶体产生晶格畸变效应<sup>[43]</sup>.此外,分子量也是决定有机高分子阻垢剂阻垢性能的一个重要指标,目前市面上常见的高分子阻垢剂的分子量一般控制在 10 kDa 以下.例如:聚天冬氨酸对碳酸钙和硫酸钡最佳阻垢作用的相对分子质量范围为:3 kDa—4 kDa,对硫酸钙最佳阻垢作用的相对分子质量范围为:1 kDa—2 kDa.而有关于更高分子量阻垢剂的研究报道较少.

## 2.2 天然高分子常见化学改性方法

由于天然高分子链上含有丰富的适宜化学改性的官能团,从上述各类天然高分子水处理剂及其机理介绍可以看到,可进一步根据其应用目的,通过化学手段引入不同功能基团,实现并拓展天然高分子材料的水处理性能.接下来,简要介绍适于天然高分子材料的一些常见化学改性方法,如:醚化、胺化、酯

化、酰化、接枝共聚、氧化,以及 Mannich 反应等<sup>[19]</sup>.

### 2.2.1 醚化

天然高分子上的羟基、氨基等活性基团能够在碱催化条件下,和不同的醚化剂(如氯代羧酸类化合物、环氧乙烷,以及胺类化合物等)反应,生成不同的衍生物<sup>[70-76]</sup>.

图 1 是采用氯乙酸为醚化剂,在氢氧化钠催化下,使纤维素改性,制得羧甲基纤维素<sup>[76]</sup>.另外, Banerjee 等<sup>[71]</sup>采用阳离子醚化剂 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵对天然植物瓜尔胶进行醚化改性,在糖环骨架上接入醚化剂,合成了阳离子型改性瓜尔胶絮凝剂,用于处理含藻水体. Yan 等<sup>[73]</sup>在氢氧化钠/尿素混合溶剂体系中合成了一种阳离子型纤维素,系统研究了反应时间和投料比对产物阳离子度的影响,最终产物对于高岭土悬浊液具有明显的絮凝效果.

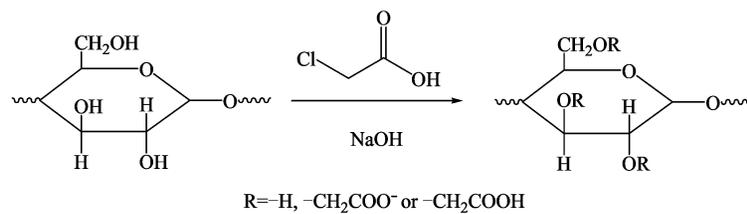


图 1 纤维素-氯乙酸醚化反应式<sup>[76]</sup>

Fig.1 Cellulose-chloroacetic acid etherification reaction<sup>[76]</sup>

### 2.2.2 酯化

此外,天然高分子糖环上富含大量羟基,可与无机酸或有机酸发生酯化反应,可得到多种改性产物<sup>[74-76, 77-80]</sup>. Shogren<sup>[77]</sup>用磷酸钠对糯性玉米淀粉磷酸酯化,反应时间为 4 h,合成了取代度为 0.0017—0.1 的系列磷酸酯改性淀粉絮凝剂,如图 2 所示,并将其应用于处理高岭土悬浊液,取得了良好的絮凝净化效果. Xie 等<sup>[78]</sup>通过酯化法合成了一系列磷酸酯化魔芋粉,研究表明,酯化程度越高,产物的絮凝效率也越高,同时,经过酯化处理的高分子具有更好的生物降解能力. Hokkanen 等<sup>[79]</sup>采用琥珀酸酐修饰纤维素,并用于水溶液中重金属离子的吸附去除,取得了良好效果. Xiao 等<sup>[80]</sup>利用酯化反应,合成了琥珀酸酐修饰木质素,产物具有很好的热稳定性.

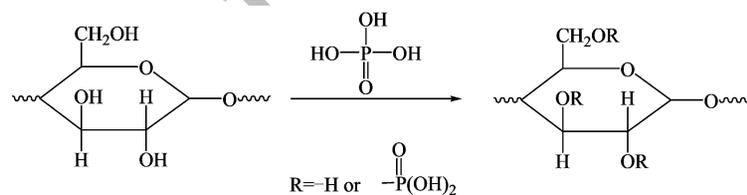


图 2 淀粉-磷酸酯化反应式<sup>[77]</sup>

Fig.2 Starch-phosphate esterification reaction<sup>[77]</sup>

### 2.2.3 接枝共聚

接枝共聚也是对天然高分子进行结构和功能改性的有效手段之一.它是应用自由基聚合方法,将双官能团或多官能团小分子,如:丙烯酰胺等乙烯基单体,在惰性气体氛围下,通过自由基引发,接枝到天然高分子链上,接枝共聚是制备共聚高分子化合物的一种常见手段<sup>[74, 81-82]</sup>.从合成工艺上看,接枝改性包括:乳液接枝、悬浮接枝,和溶液接枝共聚等.此外,接枝共聚反应除可采用化学引发/引发剂(如 Fenton 试剂、锰(III)、铈(V)以及过硫酸盐等)引发,还可通过  $\gamma$  射线、微波辐射、紫外光,或是在电子束条件下引发进行<sup>[83-87]</sup>.另外,从聚合机制上看,自由基引发位点可直接在糖环活性基团上,也可通过开环引发.

Mishra 等<sup>[87]</sup>在氮气氛围下,利用微波辐射引发丙烯酰胺与淀粉进行接枝共聚反应,得到改性絮凝剂 St-g-PAM,如图 3 所示,并将其应用于处理高岭土悬浊液,实验结果表明,St-g-PAM 絮凝剂对该水样具有很好的除浊效果. Biswal 等<sup>[72]</sup>以硝酸铈铵为引发剂,合成了羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺絮凝剂. Tripathy 等<sup>[88]</sup>在过硫酸氢钾-硫脲氧化还原引发体系下,制备了羧甲基纤维素接枝聚 N-乙烯基甲酰胺.

相对于羧甲基纤维素,接枝产物对于含煤及含金属离子废水均有良好的净化效果.作者认为,接枝产物增强了絮凝剂与煤颗粒、金属离子间的相互作用.

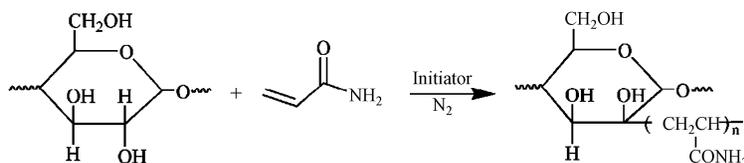


图3 淀粉接枝聚丙烯酰胺反应示意图<sup>[87]</sup>

Fig.3 Illustration of a graft copolymerization for preparation of starch-graft-polyacrylamide<sup>[87]</sup>

#### 2.2.4 氧化、Mannich 反应及其他改性方法

氧化、Mannich 反应等也是常用的天然高分子改性方法.通过氧化、Mannich 反应等,可以得到许多性能优良的天然高分子衍生物<sup>[75,89-92]</sup>.Suopajarvi 等<sup>[91]</sup>分别以高碘酸钠和亚氯酸钠为氧化剂,将纤维素 2,3 号位的羟基依次氧化为醛基和羧基,得到了一种阴离子型的改性纤维素絮凝剂,如图 4 所示,其对城市污水具有很好的絮凝效果.Jiang 等<sup>[90]</sup>以淀粉,甲醛,二甲胺等为原料,利用干法合成了阳离子型的淀粉改性絮凝剂,反应式如图 5 所示,并对染料污水产生了很好的絮凝效果.Fang 等<sup>[92]</sup>通过 Mannich 反应,合成了一系列不同阳离子度和不同分子量的木质素改性材料,其对三种不同的阴离子染料都表现出良好的净化效果.

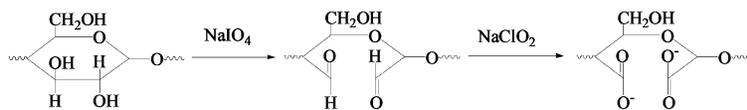


图4 纤维素氧化反应式<sup>[91]</sup>

Fig.4 The oxidation of cellulose<sup>[91]</sup>

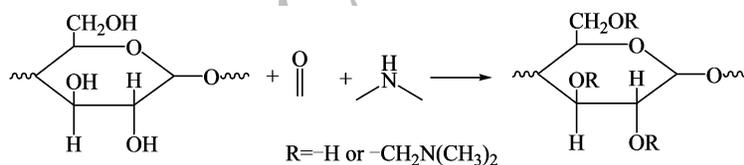


图5 淀粉 Mannich 反应式<sup>[90]</sup>

Fig.5 The Mannich reaction of starch<sup>[90]</sup>

此外,除了上述醚化、酯化、接枝共聚、氧化,以及 Mannich 反应,针对天然高分子材料,还有其他改性方法,如交联,常用交联剂有:戊二醛,甲醛,乙二醛,环氧氯丙烷等,以及水解等<sup>[19]</sup>.为了得到富含多功能基团的改性材料,人们通常连续采用上述一种或多种技术,对材料进行多步改性,引入多种官能团,进一步提高材料实际应用性能<sup>[93-96]</sup>.

### 3 多功能水处理剂的种类和作用机制

正如前文所述,进一步提高水处理剂应用效率,实现其多功能化是当前水处理剂研发的重要方向之一.根据前面分别就混凝剂/絮凝剂、杀菌剂,以及阻垢剂等药剂的作用机理介绍,从构效关系出发,可以看到,在特征功能基团、分子量范围,以及作用机理上,不同种类水处理剂之间既有许多差异,又存在着某些共同特征.

一般来说,混凝/絮凝、杀菌和阻垢在作用机理上还是存在较大区别.例如,在分子量方面,絮凝剂除了电中和外,还强调架桥、网捕的作用,这一般可通过增大药剂的分子量来实现;而对于杀菌作用来说,小分子量的杀菌剂则似乎拥有更强的活性,更易于破坏细胞膜进入胞内有效杀死细胞;而对于阻垢作用来说,小分子量的阻垢剂也往往比大分子量的阻垢剂表现出更优异的性能.

但是长期的研究发现,混凝剂/絮凝剂、杀菌剂,以及阻垢剂之间依然还是有许多共通之处<sup>[97-98]</sup>,特别是特征功能基团上。季铵盐类杀菌剂和强阳离子型絮凝剂均含有大量季铵盐基团,由于水体中菌体及胶体颗粒大多带有负电荷,其具有良好的杀菌和电中和混凝作用。Quinlan<sup>[97]</sup>合成了一种聚季铵噻嗪类水处理剂,既可以作为缓蚀剂、絮凝剂,也可用于杀灭油田水中的细菌。Godos 等<sup>[98]</sup>研究发现,多种絮凝剂对于养殖废水中海藻-细菌共生体都具有良好的絮凝脱除效果,其中对小球藻的脱除率可达 90%—98%,对斜生栅藻、绿球藻等的最佳脱除率也可达到 80%以上。而有机高分子阻垢剂和阴离子型絮凝剂常均包含有阴离子型功能基团,如羧酸基、磺酸基等,使其具有兼具阻垢和絮凝双重作用的可能。

综上,活性功能基团的相似性为研发多功能性水处理剂提供了重要依据,且这些活性功能基团,如季铵基、羧酸基、磺酸基等,均可方便地引入到高分子链上,多功能性天然高分子水处理剂的制备完全具有可能性;另一方面,尽管实现不同功能所需要的分子量分布有所不同,但也有重叠,并非完全独立。随着研究的发展,逐渐发现一些大分子量阻垢剂和杀菌剂,其同时还兼有絮凝功能。此外,通过同种药剂不同分子量组成的配合使用(即药剂各组份的分子量各不相同)可弥补单一分子量水处理剂的缺陷,同时实现多功能化。

### 3.1 絮凝-抑/灭菌双功能天然高分子水处理剂

天然高分子材料由于其长链结构,以及富含的大量活性基团,其本身对水体就具有絮凝净化作用。事实上,天然高分子早在远古时代就已被用作净水剂,特别是经过适当的化学改性,天然高分子絮凝剂可应用于处理各种水体,表现出优异的絮凝澄清效果<sup>[15,17,19,27,95-96,99-101]</sup>。天然高分子杀菌剂,目前主要集中在壳聚糖及其衍生物,其他天然高分子杀菌剂报道较少,少量报道也主要集中在季铵盐改性天然高分子材料上<sup>[95-96]</sup>。表 2 总结了不同天然高分子及其衍生物抑/灭菌性能及机理<sup>[59-63,102-113]</sup>。

#### 3.1.1 壳聚糖及其衍生物

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基产物,化学名称为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖,是一种结构简单且同时兼具有絮凝与抑/灭菌功能的天然高分子材料。它的前体甲壳素广泛存在于虾蟹等甲壳动物及昆虫、藻类中,是世界上仅次于纤维素的第二大天然高分子化合物<sup>[20,114-115]</sup>。壳聚糖分子链中含有反应性基团—NH<sub>2</sub>、—OH,在酸性溶液中会形成阳离子聚电解质,显示出良好的絮凝性能。此外,壳聚糖还具有良好的络合作用,使得其能与水中的过渡金属离子、腐殖酸类物质及表面活性剂等产生络合作用,实现对水溶性有机污染物的脱除。特别是经过适当的化学改性,进一步提高其水溶性及分子量后,壳聚糖及其衍生物在降低水体浊度、吸附金属离子以及脱除水溶性有机物等方面均表现出优良的性能<sup>[20,116-121]</sup>。

Divakaran 等<sup>[117]</sup>对壳聚糖的絮凝性能进行了系统研究,针对高岭土悬浊液,在 pH=7.5 时具有最佳絮凝效果,浊度脱除率达到 90%,形成的絮体颗粒大且沉降速度也快。Guibal 等<sup>[120]</sup>与 Renault 等<sup>[122]</sup>分别系统总结了壳聚糖对水体悬浮颗粒以及溶解性有机物混凝/絮凝性能及相关机制;Crini 等<sup>[123]</sup>回顾了近年来壳聚糖在水体中吸附脱除染料物质的研究工作。最近 Yang 等<sup>[20]</sup>不仅针对壳聚糖本身,还就各种壳聚糖衍生物絮凝剂的研究,从合成制备、水处理性能、絮凝机理和构效关系等方面,总结了国内外在这一领域中的重要研究成果。

除了絮凝作用外,壳聚糖还可以抑制细菌生长,甚至杀灭细菌<sup>[59-62]</sup>。大量研究表明,壳聚糖抑/灭菌功效体现在两个方面<sup>[28,104]</sup>,一是由于微生物菌体表面大多带有负电荷,因此壳聚糖可吸附在细菌表面,对细菌悬浊液具有絮凝聚集脱除的效果<sup>[63-64]</sup>,但这种作用并不能保证直接杀死细菌;二是可直接破坏细胞结构,有效杀灭细菌<sup>[60,106]</sup>。对于后者,Goy 等<sup>[8]</sup>认为壳聚糖杀菌基本包含 3 种杀菌机制:(1)通过静电作用弱阳离子性壳聚糖吸附在带有负电性的菌体表面,破坏细胞内部渗透压,抑制细胞生长,同时可促进细胞壁上蛋白质物质水解(hydrolysis of the peptidoglycans in the microorganism wall),破坏细胞壁,这也是最为广泛接受的一种机制;(2)壳聚糖渗透进入细胞内,与细胞内 DNA 作用,抑制和破坏蛋白质和 mRNA 合成,起到杀菌作用;(3)壳聚糖利用其与金属离子优良的螯合作用,通过与体内微量金属元素作用,进而破坏细胞生长发育,该机理在较高 pH 条件下,由于壳聚糖上氨基去质子化作用,更为显著。

壳聚糖的杀菌机制研究仍存在一定争议,即使是较为广泛接受的静电相互作用原理也存在争议。Strand 等<sup>[103]</sup>系统研究了壳聚糖结构以及细菌表面电荷与疏水性对 8 种不同细菌絮凝作用的影响,发现絮凝效果与优选的壳聚糖及其浓度有关,而壳聚糖及细菌表面结构对最终絮凝效果并没有决定性影响,

这说明单纯的电荷作用在对革兰氏阴性菌的絮凝过程中不占据主导地位.当然,关于这一观点还有待进一步的实验证明.

表 2 天然高分子及其衍生物抑/灭菌性能及机理

Table 2 Performances and mechanisms of natural polymer and its derivatives on bacteriostasis/sterilization

种类 Species	研究对象 Research objects	模式与机理 Modes and mechanisms	参考文献 References
壳聚糖	<i>B. cereus</i> , <i>B. megaterium</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>E. cloacae</i> , <i>E. coli</i> , <i>L. brevis</i> , <i>L. bulgaricus</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>L. plantarum</i> , <i>M. aeruginosa</i> , <i>M. luteus</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>Rhodococcus sp.</i> , <i>S. aureus</i> , <i>S. marcescens</i> , <i>S. typhimurium</i> , <i>V. parahaemolyticus</i> , <i>Z. mobilis</i>	絮凝聚集; 细胞壁或细胞膜受损; 抑制 DNA 转录	[59-63, 102-105]
O-羧甲基化壳聚糖	<i>E. coli</i>	细胞壁或细胞膜受损	[59]
壳聚糖乙酸酯	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	絮凝; 细胞壁或细胞膜受损	[106]
壳聚糖-g-聚丙烯酰胺/蒙脱石	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	生长抑制	[107]
壳聚糖-精氨酸	<i>E. coli</i> , <i>P. fluorescens</i>	细胞膜受损; 细胞膜通透性增加	[108]
羧甲基壳聚糖-g-聚[(2-甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基氯化铵]	<i>E. coli</i>	絮凝聚集; 细胞壁受损	[64]
甲基化 N-(3-吡啶基甲基)壳聚糖氯化物	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	细胞膜受损	[109]
纤维素-N-(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	生长抑制	[65]
阳离子羟乙基化淀粉和胺化羟乙基纤维素	Cell debris of <i>B. amyloliquefaciens</i> H	絮凝聚集	[66]
羧甲基淀粉-g-胺甲基化聚丙烯酰胺	<i>E. coli</i>	絮凝聚集; 细胞壁受损	[110-111]
3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵醚化淀粉	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	絮凝聚集; 细胞壁受损	[112]
淀粉-g-聚[(2-甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基氯化铵]	<i>E. coli</i>	絮凝聚集; 细胞壁受损	[113]

多位研究者证明壳聚糖的杀菌性能与壳聚糖分子量有很大关联<sup>[8,28,61-62,100-101,124]</sup>.Zheng 等<sup>[61]</sup>分别研究了壳聚糖对于一种典型革兰氏阳性菌——金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和革兰氏阴性菌——大肠杆菌(*E. coli*)的抑/灭菌作用,结果表明,壳聚糖对于这两种细菌具有普遍的抑制效果.在分子量小于 300 kDa 的条件下,对于 *S. aureus*,随着壳聚糖分子量的增大,抑菌效果也在增强;而对于 *E. coli* 则相反,分子量越低,杀菌效果反而越强.No 等<sup>[62]</sup>研究发现壳聚糖( $\geq 28$  kDa)对于各种细菌普遍具有抑制作用,而壳聚糖低聚物( $\leq 22$  kDa)分子量越小,对革兰氏阴性菌的杀灭效果越明显,对革兰氏阳性菌则没有此规律.另外,针对不同菌体,另有研究者还发现,除了壳聚糖分子量,壳聚糖脱乙酰度、体系的 pH 以及离子强度等均对不同细菌的絮凝及吸附作用产生影响<sup>[8,63,125]</sup>.

同时,溶解性差、分子量相对较低等问题,使得壳聚糖应用受到了诸多限制.针对这些缺点,人们采用化学改性的方法进行性能改善.醚化、酯化、接枝共聚等改性技术,均可应用于壳聚糖,以增强其溶解性.引入有效官能团后,其电荷强度以及分子量均得到提高,从而进一步改善其水处理效率,拓宽应用范围<sup>[20,105,107]</sup>.其中季铵盐改性壳聚糖絮凝剂,使得其表面带有更强的正电荷<sup>[64,126]</sup>,易与水体中带负电荷的悬浮物或者细胞膜、细胞壁产生静电作用,相互吸引.因此,很多带有季铵基团的水处理剂能够兼具絮凝和杀菌双重作用.Yang 等<sup>[64,127]</sup>通过接枝共聚制备了羧甲基壳聚糖接枝聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(CMC-g-PDMC),不仅对高浊度水体以及腐殖酸均具有优异的絮凝性能,而且对于水体中大肠杆菌的脱除率也达到较高水平.Sajomsang 等<sup>[109]</sup>合成了含有两种不同季铵基团的壳聚糖衍生物,并且详细探

究了不同阳离子基团抗菌性能的区别,结果发现,位阻效应和分子柔顺性的差别造成了同一高分子链上不同阳离子基团的杀菌效果各不相同。除了季铵盐改性,Tang 等<sup>[108]</sup>报道了高、低两种取代度的壳聚糖-精氨酸杀菌剂,对荧光假单胞菌和大肠杆菌均取得了良好的杀菌效果。此外,高分子杀菌剂还会与细胞生长所必需的微量金属离子产生络合作用,抑制细菌毒素的合成和细胞的生长<sup>[128]</sup>。除了杀菌作用,壳聚糖改性絮凝剂还具有优良的除藻功能<sup>[129]</sup>。

### 3.1.2 其它天然高分子及其衍生物

除了壳聚糖外,其它天然高分子经过改性处理,也可实现絮凝和杀菌的双重效果。Yan<sup>[73]</sup>在尿素/氢氧化钠水溶液中合成了一种阳离子型纤维素絮凝剂,该絮凝剂在较宽的 pH 范围内对于高岭土悬浊液具有明显的絮凝效果。Song 等<sup>[65]</sup>同样在尿素/氢氧化钠体系中对纤维素进行了季铵化改性,制备了具有不同取代度的季铵化纤维素水处理剂。该水处理剂不仅对蒙脱土悬浮液和染料溶液具有很好的絮凝效果,而且还能有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长。对淀粉及其衍生物用胺类改性剂进行改性,可得到阳离子型改性淀粉絮凝剂。其中季铵型阳离子淀粉和叔胺型阳离子淀粉是阳离子改性淀粉的主要类型,它们都带有正电荷,对负电荷的颗粒具有优良的絮凝效果<sup>[110-113, 130]</sup>。Yang 课题组<sup>[110-113]</sup>以淀粉为原料,分别采用醚化、接枝以及 Mannich 反应合成了 3 种不同阳离子改性絮凝剂材料,分别应用于处理高岭土悬浮液和细菌悬浮液及其混合溶液,结果表明,3 种淀粉改性絮凝剂均能有效地去除浊度,并且在一定 pH 条件下有效破坏细菌细胞,达到杀菌效果。这是由于引入的季铵基团/叔胺基团利于混凝过程中的电中和混凝作用,同时药剂更易于与表面带负电的菌体相互作用,破坏细胞的正常新陈代谢,从而达到抑制菌体的效果。此外,Mazeika 等<sup>[66]</sup>利用阳离子化淀粉和羟乙基纤维素胺化产物对解淀粉芽孢杆菌碎片进行絮凝脱除处理,结果表明,这两种物质的脱除效果都要优于壳聚糖。Vandamme 等<sup>[131]</sup>利用改性过的阳离子淀粉絮凝剂对水体中微藻:三角褐指藻和微绿球藻进行絮凝处理,结果表明对微藻的收获效率均有所提高,且药剂不会对微藻产生毒性;相对于壳聚糖,成本也大大降低。

Wang 等<sup>[132]</sup>利用 Mannich 反应合成了单宁酸改性絮凝剂 A-TN,并进一步季铵化得到了另一种絮凝剂 Q-TN,并研究了两种絮凝剂对水体中铜绿微囊藻的絮凝效果。结果表明,具有较强阳离子性的 Q-TN 具有更大的絮凝 pH 适应范围,对于微藻的去除率可达到 90%以上,并且对于细胞的分泌物也有很好的去除效果。Rahul 等<sup>[70]</sup>制得的阳离子木质素改性絮凝剂对海藻的富集收获处理同样表现出良好的效果。另外,Ferreira 等<sup>[133]</sup>从辣木种子中提取出水溶性的血凝素,研究发现它是一种具有絮凝及抑菌性能的天然高分子材料。

此外,肖锦课题组<sup>[11]</sup>以胶植物刨花楠木粉(F691 粉)为主要原料,其内含约 50%的纤维素,15%的水溶性多糖和 30%的木质素以及少量的单宁、果胶等组分。他们分别采用吡啶季铵盐、吡啶季铵盐、异喹啉季铵盐,以及其它几种常见季铵盐阳离子醚化剂等为改性试剂,制备了系列絮凝-抑/灭菌双功能天然高分子水处理剂,包括阳离子型和两性型,发现其对高岭土悬浊液以及油田废水等均具有良好的絮凝澄清效果,同时对硫酸盐还原菌(SBR)具有良好抑制和杀灭性能。另外,上述絮凝-抑/灭菌双功能水处理剂还发现兼具有良好的缓蚀作用。

### 3.2 絮凝-阻垢双功能天然高分子水处理剂

天然高分子絮凝-阻垢双功能水处理剂的报道,到目前为止,还为数甚少,絮凝阻垢协同机制的研究也就少之更少了。从阻垢机理上看,有机高分子阻垢剂实现阻垢性能主要依赖于其结构中的阴离子酸根基团,如:羧基、磷酸基、磺酸基等,通过络合增溶、分散和晶格畸变等作用来达到阻垢的目的。这一结构特点在一定程度上与带有阴离子基团的高分子絮凝剂相类似,他们含有与阻垢剂相同或相似的阴离子功能基团,其可以用于不同污水的絮凝净化处理。例如:Yang 等<sup>[27, 134]</sup>合成了一种接枝型两性壳聚糖絮凝剂——羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酰胺(CMC-g-PAM),由于其高分子链上兼具有阴、阳离子基团,其水溶性及抗盐性均得到大幅提高;且相比于其前体壳聚糖和羧甲基壳聚糖,接枝上的聚丙烯酰胺链还有效地提高了 CMC-g-PAM 分子量,进而改善了粘结架桥和网捕作用,能更为有效地去除水体浊度;因此天然高分子接枝聚丙烯酰胺是一种十分常见的改性技术。此外,由于 CMC-g-PAM 的两性特征,其在不同 pH 条件下表现出不同的电性特征,从而能分别有效去除水体中不同离子型染料物质(阴离子和阳离子染料)。Singh 等<sup>[135]</sup>以直链淀粉为基底合成了主要功能基团为羧基和季铵基团的两性型絮凝剂(Amp.

AP),并用于对于高岭土,铁矿粉以及亚甲蓝的絮凝脱除实验,均取得了良好的净化效果.Cai 等<sup>[93]</sup>以纤维素为原料合成了羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺,并在碱性条件下进一步对其进行水解处理,使接枝链上的酰胺基水解得到更多羧酸基团,将其应用于阳离子染料亚甲基蓝的絮凝脱除,结果表明共聚物的絮凝性能随着水解度的增加而提高,这是由于随着水解度的增加,侧链羧酸基团含量也增加,使得絮凝剂与阳离子染料之间的电中和作用增强,从而进一步改善其絮凝效果.相似的,Sen 等<sup>[94]</sup>将聚丙烯酰胺接枝羧甲基淀粉(CMS-g-PAM)进行水解处理后得到水解聚丙烯酰胺接枝羧甲基淀粉,用于纺织废水的处理,结果表明,该阴离子型絮凝剂对于水体中的悬浊物和色度都具有着优异的脱除效果.Pal 等<sup>[136]</sup>发现采用微波辅助法合成的聚丙烯酰胺接枝羧甲基瓜尔胶(CMG-g-PAM),相比于传统引发剂引发接枝得到的 CMG-g-PAM 产物,分子量及在水溶液中粘度与旋转半径得到进一步提升,针对高岭土悬浊液、亚甲蓝染料水溶液以及市政污水,具有更佳的净化处理效果.

### 3.2.1 多糖及其衍生物

由于阻垢剂与阴离子型絮凝剂在功能基团上具有相似性,这无疑为研发絮凝-阻垢双功能水处理剂提供了契机.Gamage 等<sup>[137]</sup>研究了壳聚糖对于多种金属离子吸附性能和对蛋白质的絮凝效果,结果表明,壳聚糖对于多数金属离子的络合率达到 98%以上,具有良好潜在的阻垢性能;此外,其对蛋白质也有较高的絮凝脱除效率.Guo 等<sup>[53]</sup>制备了壳聚糖接枝马来酸酐-苯乙烯磺酸钠-丙烯酰胺共聚物作为阻垢剂,由于羧酸基以及磺酸基等功能基团的共同作用,其对碳酸钙的阻垢率高达 95.62%,并且适用于高温和高硬度水体中.Zhang 等<sup>[138]</sup>制备了可生物降解的两性型壳聚糖衍生物——羧甲基季铵盐低聚壳聚糖(CMQAOC),由于羧酸基团及壳聚糖糖环本身含有的羟基与氨基具有优良的络合增容及晶格畸变等作用,在投加量为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,CMQAOC 对于碳酸钙和硫酸钙的阻垢率均达到 80%以上;同时,季铵盐取代度达到 0.74 以上时,对于腐生菌和硫酸盐还原菌的杀菌率分别达到了 98.9%和 100%.Demadis 等<sup>[139]</sup>研究发现磷酸酯化的壳聚糖(PCH)可以有效抑制硅酸水溶液的凝固,当 PCH 浓度在  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,可以维持  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硅酸水溶液的稳定状态.

Wang 等<sup>[50]</sup>就一种结构简单的淀粉衍生物——羧甲基淀粉针对碳酸钙垢体的阻垢性能进行了系统研究,结果表明,随着羧甲基取代度的增加,分子中羧酸基团数量增多,对溶液中钙离子的络合作用增强,阻垢效果提高;对具有不同分子量的样品的阻垢性能研究发现,分子量较低的样品达到最佳阻垢效果所需的投加量较低,这是由于分子量较低阻垢剂分子移动性更好,更易于和成垢离子络合.Guo 等<sup>[51]</sup>合成了一系列氧化淀粉接枝共聚产物,通过静态阻垢法测试发现它们对碳酸钙具有优异的阻垢性能,而且对于钙离子的耐受度很高,适用于处理高硬度水体.

Chauhan 等<sup>[140]</sup>合成的两种以果胶为基底的接枝共聚产物 pectin<sub>H</sub>-g-poly(AAm) 和 pectin<sub>H</sub>-g-poly(AAm-co-Amine),都对硫酸钙具有很好的阻垢效果.进一步的扫描电镜成像(SEM)分析和 X 射线衍射(XRD)分析表明,接枝共聚物改变了硫酸钙晶体的形态,由管状结构转化成为松散的球状形貌.Zhang 等<sup>[141]</sup>以从玉米秸秆中提取出的植物多糖为原料,采用环氧氯丙烷和亚硫酸氢钠进行改性,制得了 PS-NAEP 阻垢-分散剂,考察了阻垢剂浓度、pH、水体硬度和温度等环境因素对其阻硫酸钙、磷酸钙垢效率的影响.结果表明,PS-NAEP 对硫酸钙的阻垢率达到了 95%,而对磷酸钙的阻垢率为 55%.通过 SEM 和 XRD 对水垢形貌及晶型的观察发现,阻垢效率越高,对于水垢晶体的形貌和晶型的破坏也越严重.同时 PS-NAEP 对于氧化铁悬浊液也具有很好的分散稳定效果.此外,Lakshatanov 等<sup>[142]</sup>发现由于海藻酸上的羧酸基团,其对碳酸钙具有明显的阻垢性能,并且随着海藻酸浓度增大,抑制效果更佳.他们还进一步从碳酸钙沉降速度推演出,一根海藻酸分子链可吸附大约 100—150 个钙离子,从而有效抑制碳酸钙晶体形成.为了进一步探究天然高分子对碳酸钙的阻垢机制,Butler 等系统考察了带有羧酸或磺酸基团的 5 种不同天然高分子(黄原胶、冻胶、海藻酸钠、果胶和卡拉胶)对碳酸钙结晶行为的影响<sup>[143]</sup>.他们发现,在不易凝胶化的黄原胶和冻胶存在条件下,碳酸钙从原有规整的菱面体晶体转变为堆积形貌;而在易凝胶化的海藻酸钠、果胶,和卡拉胶存在条件下,碳酸钙易以天然高分子凝胶颗粒为模板,形成结构松散的中空花环状晶体.此外,他们还研究了卡拉胶和果胶浓度对碳酸钙结晶的影响,随着卡拉胶浓度增大,钙离子易于吸附在高分子上,从而降低其过饱和度,抑制碳酸钙晶体的形成;而果胶浓度增大有利于提高碳酸钙结晶成核的倾向.

Verraest 等<sup>[144]</sup>以菊粉(又称为天然果聚糖)为原料,制备了羧甲基菊粉,并系统研究了羧甲基菊粉对于碳酸钙的自然沉降、碳酸钙晶体的晶型以及晶种生长速率的影响,研究发现羧甲基菊粉的存在对碳酸钙的生长有着显著抑制作用,且其羧甲基取代度、高分子链长和投加量是影响其对碳酸钙阻垢效果的主要因素.此外,希腊 Grete 大学 Demadis 课题组,也对菊粉改性阻垢剂进行了系统研究,他们分别开发了阴离子型和阳离子型菊粉改性阻垢剂,发现阴离子型羧甲基菊粉(CMI)的加入可以进一步促进硅胶水溶液的稳定,同时该物质的加入也对二氧化硅沉淀的形态造成了影响<sup>[145]</sup>.他们还系统研究 3 种不同季铵盐取代度的阳离子改性菊粉阻垢剂,发现它们对硅胶同样具有良好的稳定作用,且随着阳离子取代度的增加,稳定性能随之提高<sup>[146]</sup>.

此外,肖锦课题组<sup>[11]</sup>仍然以胶植物刨花楠木粉(F691 粉)为主要原料,分别采用氯乙酸、亚硫酸钠、三氯化磷、磷酸,以及水玻璃等为改性试剂,制备了羧酸基、磺酸基、膦酸基,以及硅系改性絮凝-阻垢双功能天然高分子水处理剂,包括阴离子型和两性型,发现其对甘蔗汁以及油田废水等均具有良好的絮凝除浊作用,且具有良好的阻垢性能.同时也发现上述絮凝-阻垢双功能水处理剂还兼具有良好的缓蚀效果.

### 3.2.2 其它天然高分子及其衍生物

目前絮凝-阻垢双功能水处理剂的研究主要集中在多糖类物质上,这主要是由于多糖富含羟基等活性官能团,易于进行改性,且改性方法已较为成熟.也有一些研究报道了其他天然高分子及其衍生物在絮凝、阻垢及缓蚀等方面的应用.Miksic 等<sup>[147]</sup>分别从大豆、牛奶、海藻中提取出大豆蛋白衍生物、酪蛋白以及聚多糖等作为研究对象,探讨了这些天然高分子的阻垢和缓蚀性能.研究发现由于这些绿色水处理剂带有丰富的功能基团,对  $\text{CaSO}_4$  均具有良好阻垢效果,对  $\text{CaCO}_3$  垢体也有一定阻垢作用;此外,针对碳钢,镀锌钢,铝及铜均有着良好的缓蚀效果.Fatombi<sup>[148]</sup>发现在  $\text{pH}=6$  的条件下,从椰子奶油中提取的酪蛋白对高岭土悬浊液具有较好的絮凝效果,这是由于酪蛋白对高岭土胶体颗粒具有良好的吸附架桥絮凝作用.Seki 等<sup>[149]</sup>发现甲基化酪蛋白(甲基度:81%)对具有一定盐度稀释海水中的硅藻土具有很好的絮凝效果,絮体尺寸是在淡水条件下的 2 倍,且絮体大小均一,沉降速度为  $3 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .Sinha 等<sup>[150]</sup>则合成了酪蛋白接枝聚丙烯酰胺应用于含煤废水的净化处理,由于聚丙烯酰胺接枝链的引入,酪蛋白的絮凝效率得到有效提高,且接枝率越高,絮凝效果越佳.

Qiang 等<sup>[151]</sup>以胶原蛋白为材料,多醛酸类化合物为改性剂,制备了一种改性胶原蛋白阻垢剂.阻垢实验结果表明,改性胶原蛋白相比于未改性胶原蛋白具有很好的阻垢效果,其阻垢性能受到钙离子浓度,  $\text{pH}$  和温度的影响,即:随着钙离子浓度,  $\text{pH}$  和温度的升高,阻垢性能下降.通过 SEM 及 XRD 表征,在改性胶原蛋白存在条件下,发现碳酸钙晶体生长畸变,晶体更趋向于松散的球霏石晶型而不是原本致密的方解石晶型.

此外,木质素衍生物也是一类重要的天然高分子阻垢剂.Banerjee 等<sup>[152]</sup>研究发现木质素衍生物,由于其丰富的含氧功能基团,与金属离子具有良好的螯合作用,不仅可以有效减少金属表面已经沉积形成的水垢,还能直接抑制钙垢的形成.Ouyang 等<sup>[52]</sup>研究并比较了木质素磺酸钠及其与聚丙烯酸接枝共聚产物对于钙离子的阻垢效果以及对碳钢的缓蚀效果,结果表明,未改性木质素磺酸钠阻垢缓蚀性能有限,且在低投加量时会加速碳钢的腐蚀;而接枝产物由于大量羧酸基团的引入,大大增强了负电荷密度,不仅加强了对碳酸钙晶格的破坏作用,进而显著提高其阻垢效果;对碳钢的缓蚀效果也得到大幅提升.

## 5 小结与展望

目前,针对天然高分子水处理剂的多功能化研究尚处于起步阶段,远不够系统和全面.这既有一定的客观因素,如实际水质复杂、水处理剂分子结构(如分子量、特征功能基团等)对絮凝、抑/灭菌,及阻垢性能的影响不同等,也存在着水处理作用机理研究还不够深入等原因.图 6 为絮凝-抑/灭菌-阻垢效应关系图.鉴于未来水处理剂研发绿色化及高效化的迫切需求,而天然高分子本身具备来源广泛、毒性低、易降解、活性功能基团丰富,且分子量分布宽等显著优势,若能对此加以充分利用,研发多功能型天然高分子水处理剂,则可有效克服和避免传统水处理剂功能单一以及潜在引发水体二次污染的局限性.因此,可以说多功能型天然高分子水处理剂具有着广阔的发展空间.

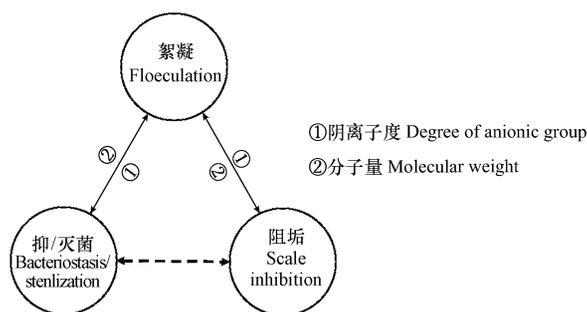


图 6 絮凝-抑/灭菌-阻垢效应关系图

Fig.6 The relationship diagram between flocculation, bacteriostasis/sterilization and scale inhibition

具体而言,对于絮凝-抑/灭菌双功能天然高分子水处理剂的研发,其中壳聚糖由于其本身就兼具絮凝和抑/灭菌双重功效,而备受关注.特别是经过进一步的化学改性,使得其在水体 pH 以及处理对象等均可具有更为宽阔的应用范围.但是壳聚糖的使用成本是制约其实际应用的重要瓶颈之一,针对这一问题,一方面人们争取在壳聚糖从其生产源头—甲壳素脱乙酰化制备技术上有所突破;另一方面进一步进行功能修饰,使得其应用效率即性价比得以大幅提高.此外,采用其他更为价廉的天然高分子材料,如纤维素、淀粉等,经过适当改性作为替代无疑也是一条可行之路.对于具体改性手段,需根据实际水体的特征及其水处理机制(絮凝及抑/灭菌机理),进行分子设计.其中季铵盐改性无疑是制备兼具絮凝和抑/灭菌双功能天然高分子水处理剂的重要手段之一,这是因为水体中大多悬浮胶体颗粒与细菌表面均带有负电荷,强阳离子季铵盐基团的引入,非常有利于水处理剂与胶体颗粒或菌体间发生静电相互作用,从而有效地净化水体,并杀灭细菌.

在絮凝-阻垢双功能天然高分子水处理剂的研发中也存在一些难点,首先,天然高分子絮凝剂普遍分子量较大( $>>10$  kDa),而目前常见的高分子类阻垢剂分子量一般在 10 kDa 以下.因此在今后的研究中,如何突破这些限制成为了重点.可以利用天然高分子易于降解的特点,通过水解或超声波等作用,适当降低天然高分子分子量,使得其在保持良好的粘结构架絮凝作用前提下,增强其在溶液中活动迁移性能,更易于实现晶格畸变和分散阻垢作用,从而达到兼具絮凝及阻垢双重净水效果.另外,在功能基团修饰上,由于磷元素的存在易于引起水体富营养化,造成水体污染,应采用羧酸、磺酸基团进行修饰改性,大力开发无磷化絮凝-阻垢双功能天然高分子水处理剂.

Zhang 等<sup>[138]</sup>制备了一种羧甲基季铵盐低聚壳聚糖(CMQAOC),该水处理剂同时兼具阻垢和杀菌性能;Ketsetzi 等<sup>[146]</sup>也发现季铵盐改性阳离子菊粉相比于阴离子改性菊粉同样也具有良好的阻垢性能.这说明从分子设计角度出发,引入多官能团,特别是包含阴阳离子基团的两性型材料;其包含的阴离子型基团依靠络合作用,既可以吸附水中的游离金属离子,也可以吸附在已形成的水垢上,阻碍晶体的进一步生长;而阳离子型基团则更有助于增强水处理剂和水中带有负电荷的悬浮胶体颗粒或菌体发生电荷相互作用,实现絮凝及抑/灭菌等功能.此外,还可进一步通过控制 pH 等条件,分别使水处理剂材料上不同离子型的功能基团占据主导地位,可以避免拮抗效应,实现水处理剂的多功能性,提高水处理效率.这无疑为研发絮凝、抑/灭菌及阻垢三功能天然高分子水处理剂提供可能.另外,目前受到广泛关注的由微生物产生的生物絮凝剂,是一类具有高效、廉价、无毒、无二次污染的天然高分子水处理剂.其组成主要包括多糖、蛋白质、多肽以及脂类等物质,高分子链上含有丰富的羟基、氨基、羧基等活性功能基团,因此生物絮凝剂完全可能在抑菌及阻垢等其他水处理功能上具有活性,但相关研究还鲜有报道,生物絮凝剂的多功能性还有待进一步研究与探讨.

到目前为止,由于水体的复杂性以及分子水平上研究材料界面作用机理的局限性等,水处理机制研究,包括絮凝机理、抑/灭菌机理,以及阻垢机理,还很难突破,大多仅停留在定性描述上,许多在实际水处理过程中发现的作用规律及现象无法圆满解释.例如:壳聚糖絮凝剂从电中和机理角度看,脱乙酰度越高,氨基含量越大,分子链上可能带有的正电荷就越多,絮凝效应越明显.但实验事实表明,脱乙酰度对壳聚糖实际絮凝效果影响并不显著<sup>[153]</sup>.此外,高分子絮凝剂母液浓度对实际絮凝性能也有很大影响<sup>[154]</sup>.并且在絮凝过程中,何种条件为简单电中和机制主导,何种条件为静电簇机制主导通常难以准确

划分;且粘接架桥机制和网捕卷扫机制时常也很难区分;在絮凝过程的不同阶段,几种絮凝机制通常同时或交替出现,这就更加难以从微观角度,精确地描述和控制整个絮凝过程<sup>[21]</sup>.而在抑/灭菌机理方面,细菌表面结构以及电荷相互作用对菌体的破坏作用影响仍存在争议等<sup>[103]</sup>.这些可能均与天然高分子材料特殊的链结构特征及其溶液性质有关<sup>[155-157]</sup>.因此,应对水处理剂的应用机理,从界面分子水平上展开系统全面研究以迄取得更多的突破,特别是絮凝-抑/灭菌、絮凝-阻垢,以及絮凝-抑/灭菌-阻垢等作用间的协效作用机制,为多功能水处理剂的研发提供必要的理论依据.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [ 2 ] SCHWARZENBACH R P, ESCHER B I, FENNER K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems[J]. *Science*, 2006, 313(5790): 1072-1077.
- [ 3 ] METCALF I, EDDY H. 废水工程处理与回用第四版[M]. 北京:清华大学出版社, 2003.  
METCALF I, EDDY H. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*[M]. Fourth Edition. Beijing: Tsinghua University Press, 2003(in Chinese).
- [ 4 ] 张立珠, 赵雷. 水处理剂:配方·制备·应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.  
ZHANG L Z, ZHAO L. *Water treatment agents: Formula, Preparation and Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010(in Chinese).
- [ 5 ] 李道荣. 水处理剂概论[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.  
LI D R. *An Overview of Water Treatment Chemicals*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005(in Chinese).
- [ 6 ] SHARMA B R, DHULDHOYA N C, MERCHANT U C. Flocculants-an ecofriendly approach[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2006, 14(2): 195-202.
- [ 7 ] HASSON D, SHEMER H, SHER A. State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: A review article[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(12): 7601-7607.
- [ 8 ] GOY R C, BRITTO D, ASSIS O B G. A review of the antimicrobial activity of chitosan[J]. *Polímeros*, 2009, 19(3): 241-247.
- [ 9 ] MARTINOD A, EUVRARD M, FOISSY A, et al. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors[J]. *Desalination*, 2008, 220(1-3): 345-352.
- [ 10 ] DEREK R. Use of phosphoramides as corrosion inhibitors[P]. United States, No 3591330. 1971.
- [ 11 ] 肖锦. 多功能水处理剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.  
XIAO J. *Multifunctional agents for water treatment*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008(in Chinese).
- [ 12 ] MATILAINEN A, VEPSALAINEN M, SILLABPAA M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 159(2): 189-197.
- [ 13 ] 李凤亭、张善发、赵艳. 混凝剂与絮凝剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.  
LI F T, ZHANG S F, ZHAO Y. *Coagulants and Flocculants*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005(in Chinese).
- [ 14 ] WU Y F, LIU W, GAO N Y, et al. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment[J]. *Water Research*, 2011, 45(12): 3704-3711.
- [ 15 ] BOLTO B A. Soluble polymers in water purification[J]. *Progress in Polymer Science*, 1995, 20(6): 987-1041.
- [ 16 ] MONJE-RAMIREZ I, de Velasquez M T O. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes[J]. *Water Research*, 2004, 38(9): 2358-2366.
- [ 17 ] BOLTO B, GREGORY J. Organic polyelectrolytes in water treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2301-2324.
- [ 18 ] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京:中国建筑工业出版社出版, 2006.  
TANG H X. *Inorganic polymer flocculants and flocculation theory*[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006(in Chinese).
- [ 19 ] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.  
ZHANG L L. *Modified material and application of natural polymers*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006(in Chinese).
- [ 20 ] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. *Water Research*, 2016, 95: 59-89.
- [ 21 ] ZHOU Y, FRANKS G V. Flocculation mechanism induced by cationic polymers investigated by light scattering[J]. *Langmuir*, 2006, 22(16): 6775-6786.
- [ 22 ] THOMAS D N, JUDD S J, FAWCETT N. Flocculation modelling: A review[J]. *Water Research*, 1999, 33(7): 1579-1592.
- [ 23 ] LYKLEMA J. Modern trends of colloid science in chemistry and biology[M]. Switzerland: Birkhäuser Basel, 1985: 55-73.
- [ 24 ] GREGORY J. Particles in water: properties and processes[M]. Florida: CRC Press, 2004.
- [ 25 ] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京:科学出版社, 2005.  
XU X J. *Mechanisms of chemical flocculants*[M]. Beijing: Science Press, 2005(in Chinese).
- [ 26 ] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100: 475-502.

- [27] YANG Z, YUAN B, HUANG X, et al. Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-*graft*-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant[J]. *Water Research*, 2012, 46(1): 107-114.
- [28] ROUSSY J, VAN VOOREN M, DEMPSEY B A, et al. Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions[J]. *Water Research*, 2005, 39(14): 3247-3258.
- [29] GREGORY J, BARANY S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 169(1): 1-12.
- [30] DEBORDE M, von GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1-2): 13-51.
- [31] HUERTA-FONTELA M, TERESA GALCERAN M, VENTURA F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2011, 45(3): 1432-1442.
- [32] JIANG J Q, LLOYD B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1397-1408.
- [33] PATTANAYAIYING R, H-KITTIKUN A, CUTTER C N. Effect of lauric arginate, nisin Z, and a combination against several food-related bacteria[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2014, 188: 135-146.
- [34] ZHANG H, OYANEDEL-CRAVER V. Comparison of the bacterial removal performance of silver nanoparticles and a polymer based quaternary amine functionalized silsesquioxane coated point-of-use ceramic water filters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 272-277.
- [35] TRUEBA A, OTERO F M, GONZALEZ J A, et al. Study of the activity of quaternary ammonium compounds in the mitigation of biofouling in heat exchangers-condensers cooled by seawater[J]. *Biofouling*, 2013, 29(9): 1139-1151.
- [36] FINNEGAN M, LINLEY E, DENYER S P, et al. Mode of action of hydrogen peroxide and other oxidizing agents: differences between liquid and gas forms[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2010, 65(10): 2108-2115.
- [37] SIEDENBIEDEL F, TILLER J C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles[J]. *Polymers*, 2012, 4: 46-71.
- [38] MAILLARD J Y. Bacterial target sites for biocide action[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2002, 92(s1): 16S-27S.
- [39] LINLEY E, DENYER S P, MCDONNELL G, et al. Use of hydrogen peroxide as a biocide: new consideration of its mechanisms of biocidal action[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2012, 67(7): 1589-1596.
- [40] RABEA E I, BADAWY M E T, STEVENS C V, et al. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6): 1457-1465.
- [41] KIM M-M, AU J, RAHARDIANTO A, et al. Impact of conventional water treatment coagulants on mineral scaling in RO desalting of brackish water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 3126-3135.
- [42] ANTONY A, LOW J H, GRAY S, et al. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1-2): 1-16.
- [43] LIN Y P, SINGER P C. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates[J]. *Water Research*, 2005, 39(19): 4835-4843.
- [44] AMJAD Z. The science and technology of industrial water treatment[M]. Florida: CRC Press, 2010.
- [45] BOELS L, KEESMAN K J, WITKAMP G J. Adsorption of phosphonate antiscalant from reverse osmosis membrane concentrate onto granular ferric hydroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9638-9645.
- [46] KNEPPER T P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 708-724.
- [47] SHAKKTHIVEL P, VASUDEVAN T. Acrylic acid-diphenylamine sulphonic acid copolymer threshold inhibitor for sulphate and carbonate scales in cooling water systems[J]. *Desalination*, 2006, 197(1-3): 179-189.
- [48] WANG C, LI S P, LI T D. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor[J]. *Desalination*, 2009, 249(1): 1-4.
- [49] 张彦河, 郭茹辉, 张利辉, 等. 乌头酸-丙烯酸共聚物的合成及性能研究[J]. *工业水处理*, 2005, 25(2): 48-50.
- [50] ZHANG Y H, GUO R H, ZHANG L H, et al. Study on the synthesis and performance of aconitic acid-acrylic acid copolymer[J]. *Industrial Water Treatment*, 2005, 25(2): 48-50 (in Chinese).
- [51] WANG Y W, LI A M, YANG H. Effects of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its scale inhibition[J]. *Desalination*, 2017, 408: 60-69.
- [52] GUO X R, QIU F X, DONG K, et al. Scale inhibitor copolymer modified with oxidized starch: synthesis and performance on scale inhibition[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52(3): 261-267.
- [53] OUYANG X P, QIU X Q, LOU H M, et al. Corrosion and scale inhibition properties of sodium lignosulfonate and its potential application in recirculating cooling water system[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(16): 5716-5721.
- [54] GUO X R, QIU F X, DONG K, et al. Preparation, characterization and scale performance of scale inhibitor copolymer modification with chitosan[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(6): 2177-2183.
- [55] DARTON E G. Membrane chemical research: Centuries apart[J]. *Desalination*, 2000, 132(1-3): 121-131.
- [56] TANTAYAKOM V, SREETHAWONG T, FOGLER H S, et al. Scale inhibition study by turbidity measurement[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(1): 57-65.

- [56] REDDY M M, HOCH A R. Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 235(2): 365-370.
- [57] LABILLE J, THOMAS F, MILAS M, et al. Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides; effect of macromolecule charge and structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(1): 149-156.
- [58] 李永峰, 黄中子, 徐菁利. 聚丙烯酰胺混凝剂的合成和混凝应用的研究[J]. *黑龙江科学*, 2010, 1(3): 5-11.  
LI Y F, HUANG Z Z, XU J L. The synthesis of PAM flocculants and its flocculation application[J]. *Heilongjiang Science*, 2010, 1(3): 5-11 (in Chinese).
- [59] LIU X F, GUAN Y L, YANG D Z, et al. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(7): 1324-1335.
- [60] LIU H, DU Y M, WANG X H, et al. Chitosan kills bacteria through cell membrane damage[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2004, 95(2): 147-155.
- [61] ZHENG L Y, ZHU J F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(4): 527-530.
- [62] NO H K, PARK N Y, LEE S H, et al. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2002, 74(1-2): 65-72.
- [63] STRAND S P, VARUM K M, ØSTGAARD K. Interactions between chitosans and bacterial suspensions: Adsorption and flocculation[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, 27(1): 71-81.
- [64] YANG Z, DEGORCE-DUMAS J R, YANG H, et al. Flocculation of escherichia coli using a quaternary ammonium salt grafted carboxymethyl chitosan flocculant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6867-6873.
- [65] SONG Y B, ZHANG J, GAN W P, et al. Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/urea aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 49(3): 1242-1246.
- [66] MAZEIKA D, STRECKIS S, RADZEVICIUS K, et al. Flocculation of bacillus amyloliquefaciens h disintegrates with cationized starch and aminated hydroxyethylcellulose[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014, 36(1): 146-153.
- [67] ROWETON S, HUANG S J, SWIFT G. Poly (aspartic acid): Synthesis, biodegradation, and current applications [J]. *Journal of environmental polymer degradation*, 1997, 5(3): 175-181.
- [68] ZHANG Y, YIN H Q, ZHANG Q S, et al. Synthesis and characterization of novel polyaspartic acid/urea graft copolymer with acylamino group and its scale inhibition performance[J]. *Desalination*, 2016, 35: 92-98.
- [69] 路长青, 汪鹰, 马迎军, 等. 磺酸共聚物的合成及阻垢分散性能的研究[J]. *工业水处理*, 1995, 15(3): 14-17.  
LU C Q, WANG Y, MA Y J, et al. Synthesis and scale inhibition/dispersion properties of sulfonic acid copolymer[J]. *Industrial water treatment*, 1995, 15(3): 14-17 (in Chinese).
- [70] RAHUL R, KUMAR S, JHA U, et al. Cationic inulin: A plant based natural biopolymer for algal biomass harvesting[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 868-874.
- [71] BANERJEE C, GHOSH S, SEN G, et al. Study of algal biomass harvesting using cationic guar gum from the natural plant source as flocculant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 675-681.
- [72] BISWAL D R, SINGH R P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57(4): 379-387.
- [73] YAN L F, TAO H Y, BANGAL P R. Synthesis and flocculation behavior of cationic cellulose prepared in a NaOH/urea aqueous solution [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2009, 37(1): 39-44.
- [74] KURITA K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1921-1971.
- [75] THARANATHAN R N. Starch-value addition by modification[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, 45(5): 371-384.
- [76] HEINZE T, LIEBERT T. Unconventional methods in cellulose functionalization [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1689-1762.
- [77] SHOGREN R L. Flocculation of kaolin by waxy maize starch phosphates[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(4): 639-644.
- [78] XIE C X, FENG Y J, CAO W P, et al. Novel biodegradable flocculating agents prepared by phosphate modification of Konjac [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(4): 566-571.
- [79] HOKKANEN S, REPO E, SILLANPAA M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 40-47.
- [80] XIAO B, SUN X F, SUN R C. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 71(2): 223-231.
- [81] FLORY P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [82] ARAI K, CERESA R. Block and graft copolymerization[M]. Vol 1. New York: Wiley Interscience, 1973.
- [83] LEE J S, KUMAR R N, ROZMAN H D, et al. Pasting, swelling and solubility properties of UV initiated starch-graft-poly(AA) [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(2): 203-211.
- [84] ZHAO L, MITOMO H, ZHAI M L, et al. Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(4): 439-446.
- [85] SINGH V, KUMAR P, SANGHI R. Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides-A review[J]. *Progress*

- in *Polymer Science*, 2012, 37(2): 340-364.
- [86] WANG J P, CHEN Y Z, ZHANG S J, et al. A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3397-3402.
- [87] MISHRA S, MUKUL A, SEN G, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(1): 106-111.
- [88] TRIPATHY J, MISHRA D K, BEHARI K. Graft copolymerization of N-vinylformamide onto sodium carboxymethylcellulose and study of its swelling, metal ion sorption and flocculation behaviour[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75(4): 604-611.
- [89] LIIMATAINEN H, VISANKO M, SIRVIO J A, et al. Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(5): 1592-1597.
- [90] JIANG Y X, JU B Z, ZHANG S F, et al. Preparation and application of a new cationic starch ether-Starch-methylene dimethylamine hydrochloride[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(2): 467-473.
- [91] SUOPAJARVI T, LIIMATAINEN H, HORMI O, et al. Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 59-67.
- [92] FANG R, CHENG X S, XU X R. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(19): 7323-7329.
- [93] CAI T, YANG Z, LI H J, et al. Effect of hydrolysis degree of hydrolyzed polyacrylamide grafted carboxymethyl cellulose on dye removal efficiency[J]. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2605-2614.
- [94] SEN G, GHOSH S, JHA U, et al. Hydrolyzed polyacrylamide grafted carboxymethylstarch (Hyd. CMS-g-PAM): An efficient flocculant for the treatment of textile industry wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 495-501.
- [95] LIU Z Z, WEI H, LI A M, et al. Evaluation of structural effects on the flocculation performance of a co-graft starch-based flocculant[J]. *Water Research*, 2017, 118: 160-166.
- [96] Du Q, WEI H, LI A M, et al. Evaluation of the starch-based flocculants on flocculation of hairwork wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601-602: 1628-1637.
- [97] QUINLAN P M. Silicon-containing quaternary ammonium thiazines[P]: United States, No 4418195, 1983.
- [98] GODOS D I, GUZMAN H O, SOTO R, et al. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 923-927.
- [99] ZHANG W X, SHANG Y B, YUAN B, et al. The flocculating properties of chitosan-graft-polyacrylamide flocculants ( II )—Test in pilot scale[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(4): 2016-2024.
- [100] YANG Z, WU H, YUAN B, et al. Synthesis of amphoteric starch-based grafting flocculants for flocculation of both positively and negatively charged colloidal contaminants from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 209-217.
- [101] LI H J, CAI T, YUAN B, et al. Flocculation of both kaolin and hematite suspensions using the starch-based flocculants and their flocculation properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(1): 59-67.
- [102] HELANDER I M, NURMIAHO-LASSILA E-L, AHVENAINEN R, et al. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2001, 71(2-3): 235-244.
- [103] STRAND S P, NORDENGEN T, ØSTGAARD K. Efficiency of chitosans applied for flocculation of different bacteria[J]. *Water Research*, 2002, 36(19): 4745-4752.
- [104] HUGHES J, RAMSDEN D K, SYMES K C. The flocculation of bacteria using cationic synthetic flocculants and chitosan [J]. *Biotechnology Techniques*, 1990, 4(1): 55-60.
- [105] PEI H-Y, MA C-X, HU W-R, et al. The behaviors of microcystis aeruginosa cells and extracellular microcystins during chitosan flocculation and flocs storage processes[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151: 314-322.
- [106] LI Y, CHEN X G, LIU N, et al. Physicochemical characterization and antibacterial property of chitosan acetates [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(2): 227-232.
- [107] FERFERA-HARRAR H, AIOUAZ N, DAIRI N, et al. Preparation of chitosan-g-poly ( acrylamide)/montmorillonite superabsorbent polymer composites: Studies on swelling, thermal, and antibacterial properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(1): 1-14.
- [108] TANG H, ZHANG P, KIEFT T L, et al. Antibacterial action of a novel functionalized chitosan-arginine against Gram-negative bacteria [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(7): 2562-2571.
- [109] SAJOMSANG W, RUKTANONCHAI U R, GONIL P, et al. Quaternization of N-(3-pyridylmethyl) chitosan derivatives: Effects of the degree of quaternization, molecular weight and ratio of N-methylpyridinium and N,N,N-trimethyl ammonium moieties on bactericidal activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(4): 1143-1152.
- [110] HUANG M, WANG Y W, CAI J, et al. Preparation of dual-function starch-based flocculants for the simultaneous removal of turbidity and inhibition of *Escherichia coli* in water[J]. *Water Research*, 2016, 98: 128-137.
- [111] HUANG M, YANG H, LI A M. Flocculation/sterilization dual-function starch-based water treatment agents[DB]. *Atlas of Science*. [2016-10-6]. <http://atlasofscience.org>.
- [112] LIU Z Z, HUANG M, LI A M, et al. Flocculation and antimicrobial properties of a cationized starch[J]. *Water Research*, 2017, 119: 57-66.

- [113] HUANG M, LIU Z Z, LI A M, et al. Dual functionality of a graft starch flocculant: Flocculation and antibacterial performance[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196, 63-71.
- [114] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
JIANG T D. Chitosan[M]. Beijing: Chemical industry press, 2007(in Chinese).
- [115] YANG R, YANG H, LI A M. What is coagulation/flocculation and chitosan-based flocculants used in water treatment? [DB]. Atlas of Science.[2016-8-2]. <http://atlasofscience.org>.
- [116] KUMAR M N V R. A review of chitin and chitosan applications[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, 46(1): 1-27.
- [117] DIVAKARAN R, PILLAI V N S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan[J]. *Water Research*, 2001, 5(16): 3904-3908.
- [118] YANG H, LU Y, CHENG R S. Handbook of chitosan research and applications: Research progress on the preparation and application of amphoteric chitosan[M]. New York: Nova Science Publishers, 2011: 227-240.
- [119] RINAUDO M. Chitin and chitosan: Properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): 603-632.
- [120] GUIBAL E, VAN VOOREN M, DEMPSEY B A, et al. A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants[J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41(11): 2487-2514.
- [121] LI K, LI P, CAI J, et al. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 310-318.
- [122] RENAULT F, SANCEY B, BADOT P-M, et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes-an eco-friendly approach[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(5): 1337-1348.
- [123] CRINI G, BADOT P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(4): 399-447.
- [124] LIU N, CHEN X G, PARK H J, et al. Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of Escherichia coli[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64(1): 60-65.
- [125] STRAND S P, VANDVIK M S, VARUM K M, et al. Screening of chitosans and conditions for bacterial flocculation [J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 126-133.
- [126] WU H, YANG R, LI R H, et al. Modeling and optimization of the flocculation processes for removal of cationic and anionic dyes from water by an amphoteric grafting chitosan-based flocculant using response surface methodology[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(17): 13038-13048.
- [127] YANG Z, LI H J, YAN H, et al. Evaluation of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 480-488.
- [128] CUERO R G, DUFFUS E, OSUJI G, et al. Aflatoxin control in preharvest maize: Effects of chitosan and two microbial agents[J]. *Journal of Agricultural Science*. 1991, 117(2): 165-169.
- [129] DONG C L, CHEN W, LIU C. Flocculation of algal cells by amphoteric chitosan-based flocculant[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 170: 239-247.
- [130] WANG J P, YUAN S J, WANG Y, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties[J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2643-2648.
- [131] VANDAMME D, FOUBERT I, MEESSCHAERT B, et al. Flocculation of microalgae using cationic starch[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2010, 22(4): 525-530.
- [132] WANG L, LIANG W Y, YU J, et al. Flocculation of *Microcystis aeruginosa* using modified larch tannin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5771-5777.
- [133] FERREIRA R S, NAPOLEAO T H, SANTOS A F S, et al. Coagulant and antibacterial activities of the water-soluble seed lectin from *Moringa oleifera*[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2011, 53(2): 186-192.
- [134] YANG Z, YANG H, JIANG Z W, et al. Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254-255: 36-45.
- [135] SINGH R P, PAL S, RANA V K, et al. Amphoteric amylopectin: A novel polymeric flocculant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 294-299.
- [136] PAL S, GHORAI S, DASH M K, et al. Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and microwave assisted method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1580-1588.
- [137] GAMAGE A, SHAHIDI F. Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water[J]. *Food Chemistry*, 2007, 104(3): 989-996.
- [138] ZHANG H X, SUN D X, ZHU Y C, et al. Preparation of carboxymethyl-quaternized oligochitosan and its scale inhibition and antibacterial activity[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2014, 4(2): 65-75.
- [139] DEMADIS K D, KETSETZI A, PACHIS K, et al. Inhibitory effects of multicomponent, phosphonate-grafted, zwitterionic chitosan biomacromolecules on silicic acid condensation[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3288-3293.
- [140] CHAUHAN K, KUMAR R, KUMAR M, et al. Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition [J]. *Desalination*, 2012, 305: 31-37.
- [141] ZHANG H X, WANG F, JIN X H, et al. A botanical polysaccharide extracted from abandoned corn stalks: Modification and evaluation of

- its scale inhibition and dispersion performance[J]. *Desalination*, 2013, 326: 55-61.
- [142] LAKSHITANOV L Z, BOVET N, STIPP S L S. Inhibition of calcite growth by alginate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (14): 3945-3955.
- [143] BUTLER M F, GLASER N, WEAVER A C, et al. Calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymers[J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(3): 781-794.
- [144] VERRAEST D L, PETERS J A, VAN BEKKUM H, et al. Carboxymethyl inulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, 73(1): 55-62.
- [145] DEMADIS K D, STATHOULOPOULOU A. Multifunctional, environmentally friendly additives for control of inorganic foulants in industrial water and process applications[J]. *Materials Performance*, 2006, 45(1): 40-44.
- [146] KETSETZI A, STATHOULOPOULOU A, DEMADIS K D. Being "green" in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments[J]. *Desalination*, 2008, 223(1/3): 487-493.
- [147] MIKSIC B A, FURMAN A, KHARSHAN M. Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials[C]. 10<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, 2005.
- [148] FATOMBI J K. Flocculation of kaolinite suspensions in water by coconut cream casein[J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2011, 3(12): 918-924.
- [149] SEKI H, SUZUKI A, SHINGUH M, et al. Flocculation of diatomite by methylated milk casein in seawater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 270(2): 359-363.
- [150] SINHA S, MISHRA S, SEN G. Microwave initiated synthesis of polyacrylamide grafted casein (CAS-g-PAM)--its application as a flocculant[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 60: 141-147.
- [151] QIANG X H, SHENG Z H, ZHANG H. Study on scale inhibition performances and interaction mechanism of modified collagen[J]. *Desalination*, 2013, 309: 237-242.
- [152] BANERJEE S, LE T. Scale inhibition and removal in continuous pulp digesters[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(30): 10283-10286.
- [153] BRATSKAYA S, SCHWARZ S, LAUBE J, et al. Effect of polyelectrolyte structural features on flocculation behavior: Cationic polysaccharides vs. synthetic polycations[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, 290(8): 778-785.
- [154] QIAN J W, XIANG X J, YANG W Y, et al. Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentration[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(8): 1699-1704.
- [155] CAI Z C, DAI J, YANG H, et al. Study on the interfacial properties of viscous capillary flow of dilute acetic acid solutions of chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(3): 488-491.
- [156] ZHONG D, HUANG X, YANG H, et al. New insights into viscosity abnormalities of sodium alginate aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(4): 948-952.
- [157] YANG H, ZHENG Q, CHENG R S. New Insight into "Polyelectrolyte Effect" [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 407: 1-8.