文章编号:1674-2869(2024)03-0285-06

# 丙烯酰胺改性魔芋葡甘聚糖絮凝性能研究

胡晓薇[1],单绪才[1],雷福厚[2],李国祥*[1]
1. 湖北民族大学化学与环境工程学院,湖北 恩施 445000;
2. 广西民族大学化学化工学院,广西林产化学与工程重点实验室,广西 南宁 530006

**摘 要**:为了制备一种具备高效处理污水能力的新型絮凝剂,以丙烯酰胺为醚化剂,在碱性条件下通过迈克尔加成反应合成了魔芋葡甘聚糖醚类衍生物(AMKGM)。以傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、X射线衍射、热分析仪和扫描电子显微镜对AMKGM的结构和形貌进行表征。并以AMKGM为新型絮凝剂,研究其对蒙脱土溶液的絮凝性能,考察了絮凝剂的质量分数、絮凝时间、絮凝温度和pH值等主要因素的影响。研究结果表明:成功制备了AMKGM絮凝剂,当絮凝时间为90 min,絮凝剂质量分数为0.75%时,在酸性和碱性条件下,AMKGM都表现了良好的絮凝效果,最高絮凝效率为98%,重现性好,且实验温度范围内对AMKGM的絮凝性能没有显著的影响。

**关键词**:魔芋葡甘聚糖;醚类衍生物;絮凝;化学改性
**中图分类号**:O657.7 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202403010

# Flocculation performance of acrylamide modified konjac glucomannan

*HU Xiaowei*[1], *SHAN Xucai*[1], *LEI Fuhou*[2], *LI Guoxiang*[*1]
1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China

**Abstract**: In order to prepare a novel flocculant with high efficiency for wastewater treatment, konjac glucomannan ether derivative (AMKGM) was synthesized under alkaline conditions using acrylamide as the etherifying agent via Michael addition reaction. The structure and morphology of AMKGM were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance spectrometry, X-ray diffraction, thermogravimetric analyzer, and scanning electron microscope. Employing AMKGM as a new flocculant, its flocculation performance on montmorillonite solution was investigated, exploring the effects of flocculant mass fraction, flocculation time, flocculation temperature, and pH value as major factors. The research results indicate that the AMKGM flocculant was successfully prepared. When the flocculation time is 90 minutes and the mass fraction of the flocculant is 0.75%, good flocculation effects are observed for AMKGM under both acidic and alkaline conditions, with the highest flocculation efficiency reaching 98%. The reproducibility is excellent, and within the experimental temperature range, there is no significant influence on the flocculation performance of AMKGM.

**Keywords**: konjac glucomannan; ether derivatives; flocculation; chemical modification

**收稿日期**:2024-03-10
**基金项目**:国家自然科学基金(51563007);广西林产化学与工程重点实验室开放基金(GXFG2008)
**作者简介**:胡晓薇,硕士研究生。Email: 921151472@qq.com
***通信作者**:李国祥,博士,教授。Email: liguoxiang9541@163.com
**引文格式**:胡晓薇,单绪才,雷福厚,等.丙烯酰胺改性魔芋葡甘聚糖絮凝性能研究[J].武汉工程大学学报,2024,46(3):285-290.

随着现代社会的发展和进步，人类生态文明日益受到重视，水资源综合利用成为生态文明建设的核心要素之一[1]。其中，污水资源化利用是高效利用水资源的有效途径[2]。絮凝法因其具有低成本、高效率的优势而备受重视，广泛应用于污水处理领域[3]。絮凝剂作为絮凝技术的核心，根据其来源和组成，可简单分为无机和有机絮凝剂。无机絮凝剂在使用过程中存在投加量大、产生的污泥多、絮体较松散、含水率很高、污泥脱水困难、残留在水中的铝离子会导致二次污染、铁离子会对设备有腐蚀作用、运行费用高，甚至可能会通过食物链危及人类健康等诸多缺点，限制了无机絮凝剂的发展[4]。相比之下，有机絮凝剂在使用过程中因投加量少，形成的絮体大、不增加泥量、降低了热值、无腐蚀性，所以在污水处理中一直发挥着极其重要的作用。但人工合成类高分子有机絮凝剂在生产中所用到的原料大多具有神经毒性，甚至有致畸、致癌等副作用[5-7]，而来源于自然界的天然高分子絮凝剂，由于对环境友好，絮凝能力强，使用pH范围广，沉淀效果好的优势，显示出巨大的应用潜力[8]。

近年来，众多研究学者聚焦于对天然高分子材料进行改性制备天然高分子絮凝剂，例如：以丙烯酰胺、三氯乙酸、2，3-环氧丙基三甲基氯化铵等为醚化剂，在碱性条件下合成丙烯酰胺改性甲壳素、羧甲基甲壳素和甲壳素季铵盐等高分子醚类衍生物，其作为絮凝剂等均显示了较为优异的絮凝效果[9-12]。但是，仍然存在制备工艺复杂、温度耐受性低、pH适用范围窄等问题，限制了天然高分子絮凝剂的实际应用。为此，设计开发制备简单、pH适用范围宽、温度耐受性好的絮凝剂成为当前的研究热点。魔芋葡甘聚糖（konjac glucomannan，KGM）是一种天然的高分子多糖。魔芋葡甘聚糖主链是由*D*-甘露糖和*D*-葡萄糖以*β*-1，4吡喃糖苷键连结而成[13]，具有优良的生物可降解性、凝胶性、成膜性等多种特性，可广泛应用于食品、医药、化工、纺织以及化妆品等领域[14-16]。丙烯酰胺改性魔芋葡甘聚糖（acrylamide modified konjac glucomannan，AMKGM）是KGM的醚类衍生物。从分子结构来看，该衍生物可能兼具天然高分子和合成高分子化合物的一些优良特性。将其应用于絮凝剂使用时，KGM优良的成膜性和凝胶性，有利于提高AMKGM的絮凝性能。与此同时，将KGM改性制备成AMKGM也是对KGM的高值化利用，拓宽了天然生物质材料的应用领域。因此，本文利用丙烯酰胺为醚化剂合成AMKGM，并将其作为絮凝剂，考察其对蒙脱土溶液的絮凝性能。希望提供一种高效净化废水的新型的絮凝剂，并为KGM可再生资源的资源化利用开拓新的应用领域和潜力空间。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

KGM（湖北宜昌，湖北一致魔芋生物科技股份有限公司），其他试剂和药品均为国产分析纯。X射线衍射仪（日本岛津公司，XRD-7000）；紫外-可见分光光度计（日本Shimadzu公司，UV-2600）；热分析仪（日本日立公司，TG/DTA7300）；扫描电子显微镜（日本电子JEOL公司，JSM-6510LV）。

### 1.2 丙烯酰胺改性魔芋葡甘聚糖的合成

将1.0 g KGM溶于200 mL的质量分数为15%的氢氧化钠溶液中，将上述溶液加入至500 mL的圆底烧瓶中，温度升至40 ℃，通过恒压滴液漏斗将提前配制好的丙烯酰胺溶液逐滴滴加到KGM溶液中，搅拌反应12 h。然后用稀盐酸中和，并通过截留分子量为8 000~14 000的透析袋透析7 d，经旋转蒸发和冷冻干燥，得白色絮状产物AMKGM。

### 1.3 表 征

将干燥好的AMKGM样品和光谱纯KBr在玛瑙研钵中充分碾碎并混合均匀，在红外压片机上进行压片，保证压片的透明度和完整性。然后采用170SX傅里叶光谱仪做红外光谱测试，扫描范围500~4 000 $cm^{-1}$。另取干燥样品用$D_2O$溶解，通过Varian INOVA-600核磁仪作$^1H$ NMR测试，样品质量分数约为0.5%，四甲基硅烷（tetramethyl silane，TMS）为内标。

KGM和AMKGM粉末样品经真空干燥48 h后备用。在管电压40 kV，电流30 mA，Cu*K*α辐射（$\lambda$ = 0.154 nm）条件下，用X射线衍射仪对样品进行扫描，扫描范围2°~80°，扫描速度8(°)/min。热分析在$N_2$存在的氛围中进行，从25 ℃以10 ℃/min的升温速率升温至900 ℃。

KGM和AMKGM粉末样品干燥至恒重，使用导电胶固定于样品台，进行表面喷金制样处理，并在JSM-6510LV型扫描电子显微镜下调整合适的焦距及缩放倍数观测其表观形貌的差别。

### 1.4 絮凝实验

配制质量分数为0.25%的蒙脱土溶液和一定质量分数的AMKGM水溶液。取50 mL蒙脱土悬浮液置于150 mL锥形瓶中，然后移取10 μL

AMKGM水溶液滴入锥形瓶内，振荡使其充分混合和絮凝，静置后取上清液，在检测波长$\lambda$=500 nm处，测其吸光度。记未絮凝前悬浮液的吸光度为$A_0$，絮凝后上清液的吸光度为$A_1$。用以下公式计算絮凝效率($\eta$)：

$$\eta = [(A_1 - A_0)/A_1] \times 100\%$$

依照类似方法，分别考察絮凝温度、时间、质量分数、pH等因素对絮凝效率的影响。

## 2　结果与讨论

### 2.1　丙烯酰胺改性魔芋葡甘聚糖的结构分析

KGM与丙烯酰胺在碱性条件下进行醚化反应。丙烯酰胺通过碱催化与KGM分子链上的羟基发生Michael加成反应得到魔芋葡甘聚糖氨基甲酰乙基醚；然后酰胺基团在强碱作用下水解成羧基，最终产物为魔芋葡甘聚糖羧乙基醚。AMKGM的红外光谱如图1所示。由图1可知，位于3 400 $cm^{-1}$附近的缔合—OH伸缩振动峰明显减小，这说明，随着反应的进行，KGM分子链上的羟基参与醚化反应，导致体系的缔合羟基数量减少。在2 900和1 400 $cm^{-1}$左右处吸收峰略有增强，此为—$CH_2$—的吸收峰，这是由体系引入了丙烯酰胺烷基部分所致。此外，还可以看出，位于1 057 $cm^{-1}$处的吸收峰是C—O—C伸缩振动，这是醚键官能团的特征。

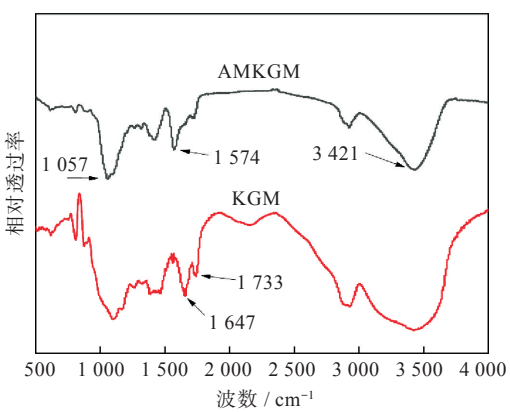



**图1　AMKGM和KGM的FTIR谱图**

Fig. 1　FTIR spectra of AMKGM and KGM

图2为AMKGM溶解在$D_2O$中的$^1$H NMR图。在化学位移1.0~2.1是KGM分子中乙酰基团上甲基的质子峰，化学位移2.2~3.5处的吸收峰对应于与酰胺基相连的亚甲基上的质子和与羧基相连的亚甲基上的质子。化学位移3.6~4.4对应于其他亚甲基上的质子和KGM骨架上的质子。这些都较好说明了丙烯酰胺成功地连接到了KGM主链上。

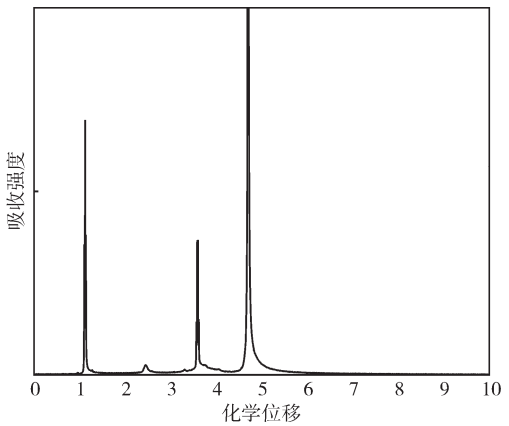



**图2　AMKGM的核磁共振氢谱图**

Fig. 2　$^1$H NMR spectrum of AMKGM

AMKGM的X射线衍射分析如图3(a)所示。由图3(a)可知KGM在2$\theta$ = 20.5°处有1个宽的衍射峰，在32.2°处有1个小且弱的峰。和KGM相比，AMKGM在上述位置处的衍射峰明显减弱，在2$\theta$ = 30°~50°范围完全消失，这说明丙烯酰胺基团的引入可能会破坏分子内或分子间的氢键，这会改变KGM原来的分子取向，对天然高分子链的聚集态结构有较大影响，使得AMKGM的结晶度显著降低。较低的结晶度更有利于AMKGM在水中的分散和溶解，更好地发挥絮凝剂的作用。

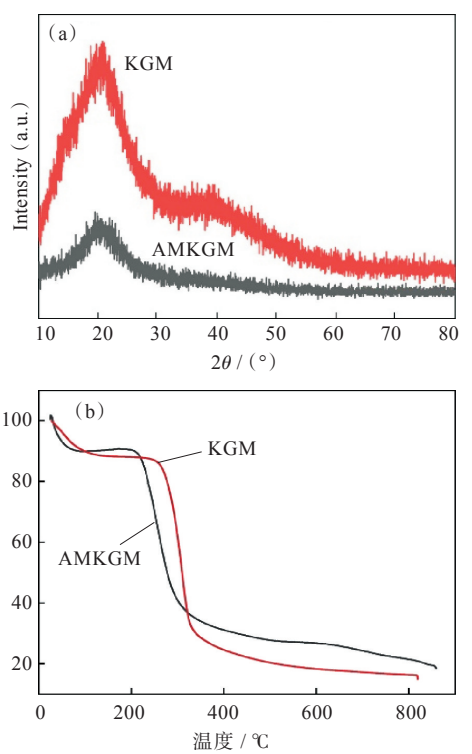



**图3　KGM和AMKGM的XRD谱图(a)与$N_2$中的TG曲线(b)**

Fig. 3　XRD patterns (a) and TG curve in $N_2$ atmosphere (b) of KGM and AMKGM

图3(b)展示了KGM和AMKGM的TG曲线。由图3(b)可知2个样品在30~100 ℃经过升温后分别损失了约10%的质量,这主要是样品中自由水的散失,在继续升温的过程中,热分解曲线上KGM和AMKGM都出现了显著的失重现象。210~310 ℃为其最大的质量损失阶段,这主要归因于多糖的链状结构开始被破坏和糖环的脱水及部分糖单元的分解。样品的氧化和碳化发生在320~700 ℃范围内。对比两条曲线,AMKGM的热稳定性略低于KGM。这可能是—$NH_2$链接到KGM主链上,影响了分子间的氢键形成,使得AMKGM的结晶度有所降低,从而降低了AMKGM的热稳定性,这与前面的分析结果一致,进一步表明成功合成了AMKGM。

图4为KGM和AMKGM的微观形貌图。其中图4(a, b, c)为KGM在不同放大倍数下的形貌,在低倍数下可以明显看出KGM呈现分布不规则颗粒状,高倍数下能观察到KGM表面呈现明显的沟壑状不光滑性。经过改性后的AMKGM微观形貌如图4(d, e, f)所示,从低倍数SEM图中明显看到AMKGM呈现多片层堆叠结构,高倍数下观察到AMKGM的表面相比于KGM更加光滑。多片层堆叠结构可以增加其比表面积,使AMKGM材料表面的极性基团更容易与蒙脱土颗粒结合,从而提高其絮凝效率。更进一步说明了AMKGM的成功制备,以及对KGM醚化修饰的必要性。

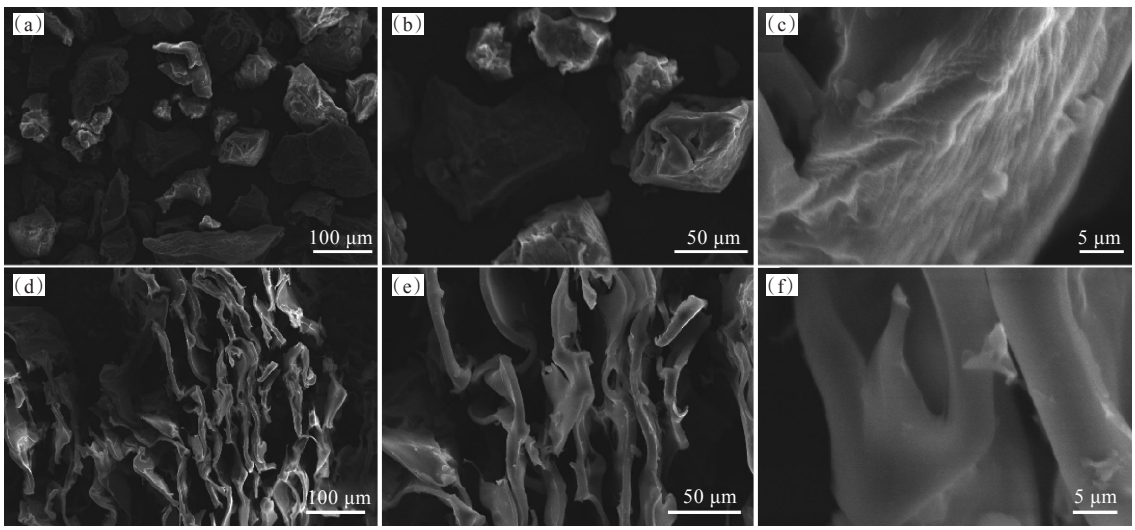



**图4 KGM(a, b, c)和AMKGM(d, e, f)在不同放大倍数下的SEM图**

Fig. 4 SEM images of KGM (a, b, c) and AMKGM (d, e, f) at different magnifications

### 2.2 絮凝时间对絮凝性能的影响

絮凝时间是影响絮凝效率的重要因素,在pH为7,室温条件下[(25 ± 1) ℃]将10 μL、质量分数为0.75%的AMKGM溶液与50 mL质量分数0.25%的蒙脱土悬浮液进行充分混合,考察时间对絮凝效率的影响,结果如图5(a)所示。由图5(a)可知在0~90 min之内絮凝时间和絮凝效率成明显的正相关,而且在前20 min内,絮凝效率增加速率较其他时间段更快,随后增速有所减小;在60 min时,絮凝效率快速增长阶段已经结束,在90 min时,絮凝效率增长趋势基本稳定,表明絮凝效率已经接近最大值,此时继续延长絮凝时间,对絮凝效果的影响甚微,故絮凝时间应以90 min为宜。与其他同类型絮凝剂相比,絮凝时间略有增加[17]。一方面,这可能是AMKGM在化学合成过程中,KGM分子链上的羟基与丙烯酰胺发生迈克尔加成反应时,羟基参与反应不完全,导致取代度不高,从而造成絮凝过程中活性官能团有限;另一方面可能是AMKGM高分子链在水体系中分子链呈无规线团或半刚性链状态,伸展不充分,从而使部分活性官能团被屏蔽,影响絮凝效果,造成絮凝时间延长。但是此种絮凝剂可以通过一步反应进行合成,制备工艺简单,絮凝效果良好,且不需要添加助滤剂,是一种优良的新型絮凝剂。

### 2.3 絮凝剂质量分数对絮凝性能的影响

采用絮凝时间为90 min,pH为7,室温条件下[(25 ±1) ℃]考察AMKGM溶液的质量分数对絮凝效率的影响,结果如图5(b)所示。由图5(b)可知,当絮凝剂的质量分数在0.00%~0.75%范围变化时,絮凝效率与絮凝剂质量分数成正相关,且在质量分数为0.75%时絮凝效率约为77%,此时絮凝性能最好;继续增加絮凝剂的质量分数,絮凝效率

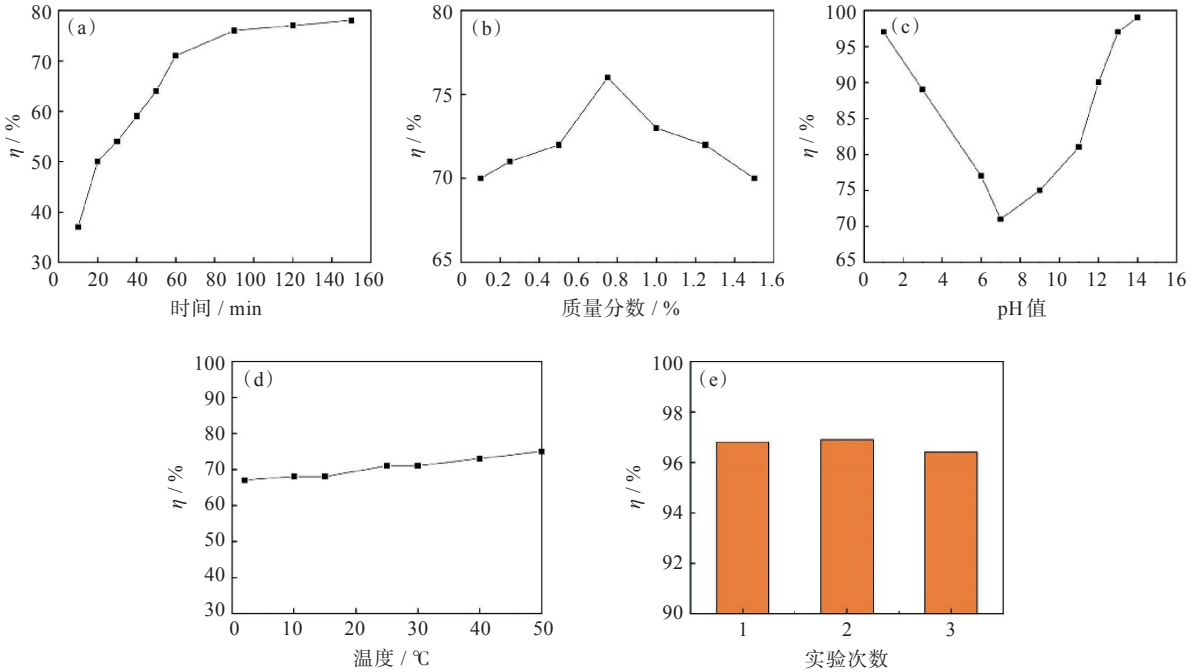



**图5　不同因素对絮凝性能的影响：(a)时间，(b)质量分数，(c)pH值，(d)温度，(e)重复实验**

Fig. 5　Effect of different factors on flocculation: (a) time, (b) mass fraction, (c) pH values, (d) temperature, (e) repeated experiment

与絮凝剂质量分数成负相关且絮凝效率关于0.75%呈对称分布。这可能归功于絮凝剂质量分数较低时，水体中的蒙脱土悬浮颗粒带有的正电荷不能完全被中和。随着负电荷的增加，能够中和更多的正电荷，导致絮凝效率逐渐增加，当絮凝效率达到最大值后，继续向体系中加入絮凝剂会产生过剩的负电荷，导致蒙脱土胶粒表面被带有负电荷的絮凝剂所包裹，使得溶液中又产生了新的胶体。胶体的产生是导致絮凝效率下降的主要因素。依据实验结果，质量分数为0.75%时较为合适。

### 2.4　pH值对絮凝效果的影响

配制不同pH的50 mL质量分数0.25%的蒙脱土溶液，将其置于锥形瓶中，并加入质量分数为0.75%的AMKGM絮凝剂，絮凝时间90 min，室温条件下(25 ± 1) ℃考察pH值对絮凝效率的影响，结果如图5(c)所示。由图5(c)可知除中性以外，酸性和碱性溶液中都有良好的絮凝效果，最高絮凝效率约为98%。这可能是AMKGM作为一种阴离子絮凝剂的功能，当溶液呈酸性时，带正电荷的阳离子与包覆蒙脱土的絮凝剂阴离子形成聚集体，加速了溶液中颗粒物质的沉降。当溶液呈碱性时，虽然碱的加入会使得胶粒表面的负电荷增多而减小其絮凝效果，但是AMKGM可能与胶粒表面负电性较强的氧原子作用形成氢键从而加强了絮凝效果，而且随着pH值的增大，絮凝的效果越来越好。与文献[18]报道的絮凝剂相比，AMKGM能在更广的范围内发挥絮凝作用，体现了更加优良的性能。

### 2.5　温度对絮凝效果的影响

将10 μL、质量分数为0.75%的AMKGM溶液与50 mL质量分数0.25%的蒙脱土悬浮液进行充分混合，在pH为7，絮凝时间90 min，室温条件下[(25±1) ℃ ]考察2~50 ℃温度范围内的絮凝性能，结果如图5(d)所示。由图5(d)可知，虽然温度的变化范围较大，但絮凝效率的变化范围约为8%，优于文献[17]报道的多糖絮凝剂。可见温度对AMKGM溶液的絮凝效果没有显著的影响，表明AMKGM在实验温度范围内都具有稳定的絮凝性能，其温度耐受性良好。这可能是极性功能基团的影响所致。一般来说，极性基团的数量是影响絮凝剂吸附水中悬浮粒子的关键因素。温度的变化，并不能有效增加极性基团的数量，所以絮凝效率在实验温度范围内并没有较大的改变。因此，本工作成功制备了一种更加优良的多糖衍生物类絮凝剂。

### 2.6　絮凝剂在最优条件下的重复实验

将10 μL、质量分数为0.75%的AMKGM溶液与50 mL质量分数0.25%的蒙脱土悬浮液进行充分混合，在pH为14，絮凝时间90 min，室温条件下(25 ± 1) ℃重复3次实验，结果如图5(e)所示。由图5(e)可知在最优条件下，AMKGM的絮凝效率

均保持在96%以上,实验结果的重复性较好,说明AMKGM絮凝剂是一种絮凝效果好且絮凝性能稳定的新型絮凝剂。

## 3 结 论

成功制备了丙烯酰胺改性魔芋葡甘聚糖醚类衍生物絮凝剂,其水溶性和在高温时的热稳定性较KGM有明显的提高。AMKGM是一种优良的新型絮凝剂,其絮凝效果在实验温度范围内没有显著影响,在较宽pH条件下,对蒙脱土溶液具有优异的絮凝性能,最高絮凝效率达到98%,且重现性好。AMKGM相较于市面上的人工合成类有机高分子絮凝剂,具有绿色环保、制备方法简单易行、原料来源丰富等优势,且无需加入助滤剂即可取得良好的絮凝效果。因此,AMKGM在污水资源化利用方面有潜在的应用价值。

**参考文献**


[1] 李雪姣,吴东姣. 习近平生态文明思想引领高校学生党员“生态新人”培育[J]. 北京教育,2023(11):71-74.

[2] 宋姗姗,马艳. 污水资源化利用的健康风险评价研究进展[J]. 净水技术,2022,41(2):115-119.

[3] 刘宗,唐佳伟,张春晖,等. 电絮凝法去除水中微量叔丁醇的研究[J]. 中国环境科学,2021,41(1):122-130.

[4] 骆禹璐,王啸天,高敏,等. 改性天然高分子絮凝剂制备的研究进展[J]. 高分子通报,2022(8):1-11.

[5] 陆曦,刘鉴雯,周晟葆,等. 基于重金属去除功能的改性淀粉絮凝剂的研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2021,43(5):547-552.

[6] 王学川,王利红,朱镜柏. 生物质絮凝剂的研究进展[J]. 现代化工,2020,40(1):33-37.

[7] 吴雨,罗颖华,李道通,等. 食品危害物丙烯酰胺的神经毒性作用机制及膳食干预研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(21):44-54.

[8] 张继伟,徐晶晶,刘帅霞. 环境友好絮凝剂在印染废水处理中的应用进展[J]. 化工进展,2016,35(7):2205-2214.

[9] 石杰,龚雪芹,杨超,等. 丙烯酰胺均相改性甲壳素及共混膜研究[J]. 天然产物研究与开发,2016,28(4):477-481,606.

[10] 喻宁波,石杰,邓杰,等. 羧甲基甲壳素的均相合成及吸湿保湿性能[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版),2019,37(1):26-29.

[11] 石杰,喻宁波,邓杰,等. 丙烯酰胺改性甲壳素聚电解质的流变性质研究[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版),2019,37(2):126-130.

[12] PU Y L, SHI J, SHI B, et al. Quaternized chitin used as chiral stationary phase for HPLC and the high enantioseparation of 1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-naphthalenamine racemates[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193:809-813.

[13] ZHANG C, CHEN J D, YANG F Q. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104:175-181.

[14] YE S X, JIN W P, HUANG Q, et al. Da-KGM based GO-reinforced FMBO-loaded aerogels for efficient arsenic removal in aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 94:527-534.

[15] CHEN Y Y, ZHAO H Y, LIU X W, et al. TEMPO-oxidized konjac glucomannan as appliance for the preparation of hard capsules[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 143: 262-269.

[16] LONG X Y, PAN J X, YAO L Q. Lipase-catalyzed esterification of konjac glucomannan in isooctane[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 35(4):1-7.

[17] 李艳琴,杨超,龚雪琴,等. 甲壳素季铵盐的均相合成及絮凝性能研究[J]. 天然产物研究与开发,2016,28(8):1305-1308, 1295.

[18] 刘明源,周琳,陈雨嫣,等. 多糖生物絮凝剂在污水处理中的应用[J]. 安徽化工,2021,47(3):88-89,92.


本文编辑:张 瑞