

第一章 緒論

1-1 幾丁質與幾丁聚醣簡介

幾丁質 (chitin) 及幾丁聚醣 (chitosan) 的應用範圍極為廣泛，是最近頗受矚目的生物材料。最早在西元 1811 年，法國植物學家 Braconnot 從洋菇分離出幾丁質，並將其命名為 "fungin"，表示其為真菌類產物。西元 1823 年，法國科學家 Odier 在昆蟲表皮堅硬部位發現類似物質，乃命名為 Chitin，即希臘語「信封」或「包覆物質」。西元 1859 年，Rouget 將幾丁質以強鹼加熱處理，產生的物質可溶解於有機酸，並稱其為幾丁聚醣 [1]。

幾丁質是地球上含量僅次於纖維素的第二豐富有機物 [2]。主要存在於甲殼動物、軟體動物與昆蟲之外骨骼及外殼，藻類、真菌與酵母菌等微生物細胞壁中亦含有幾丁質 [3]。幾丁質係由約 1000~3000 個 N-乙酰葡萄糖胺 (N-acetyl-D-glucosamine) 單體以 β -1,4 鍵結所構成的直鏈狀醣類，結構與纖維素相仿，其在 C-2 位置上所接的是乙酰胺基，分子量約在百萬左右 [3]，並經常與蛋白質結合，以黏多醣 (mucopolysaccharide) 的形式存在。幾丁質之分子量視其來源及製造條件而定，依其雙螺旋對稱軸分子排列方向，分為 α 型、 β 型及 γ 型三種

[4-6]。 α 型為斜方晶系 (rhombic) 以 α -form 排列，是幾丁質中最主要的形式。每晶格由八個 N-乙醯葡萄糖胺呈反方向平行 (anti-parallel) 排列而成，其羰基及羥基會形成分子間/分子內氫鍵，所以在水中較不易膨潤 [7]，構形緻密且堅硬，為自然界最穩定、普遍之構造，大部分昆蟲及甲殼類動物的外骨骼屬之。 β 型為單斜晶系 (monoclinic)，每個晶格由兩個 N-乙醯葡萄糖胺呈平行 (parallel) 排列，如烏賊軟骨中之幾丁質，結構與纖維素相似，組織較為鬆散 [5]， γ 型則為 α 型及 β 型交錯排列，如藻類或真菌中之幾丁質。

幾丁聚醣是幾丁質脫去乙醯基後的產物，因脫去乙醯基後而裸露的胺基 ($-\text{NH}_2$)，是使幾丁聚醣具有各種活性的重要官能基，通常去乙醯化程度 (degree of deacetylation) 達 65 % 以上即成為可溶於酸性溶液的幾丁聚醣產物 [8,9]。幾丁質、幾丁聚醣及纖維素之結構如圖 1-1 所示 [10]。

由於幾丁聚醣的親水性、重金屬吸附性及抑菌性等特性皆優於幾丁質，因此幾丁質常被反應成幾丁聚醣，以應用於各個領域。

1-2 幾丁聚醣的理化特性

如圖 1-1 所示，纖維素的化學結構是由相同單體組成的同質高分子 (homopolymer)。然而，幾丁質與幾丁聚醣的化學結構卻是異質高分子

(heteropolymer)。幾丁聚醣的特性和其來源、去乙醯化程度、分子量、溶劑及溶液的特性有關 [11]。

去乙醯化程度 (degree of deacetylation) 是檢驗幾丁聚醣的一個重要因子。這個比例對於幾丁聚醣的溶解度及溶液的特性有很大的影響。幾丁質的去乙醯化程度通常小於 10%，因此它只溶解於少數溶劑。幾丁聚醣因為其去乙醯化程度較高，可溶解於 pH 值 6.5 以下的水溶液。已被採用於分析幾丁質或幾丁聚醣之去乙醯化程度的方法有很多種，包括：紅外線光譜 (IR spectroscopy) [12,13]、氣相層析儀 (gas chromatography) [14]、凝膠穿透層析儀 GPC (gel permeation chromatography) [15]、紫外線光譜 (UV spectrophotometry) [15]、核磁共振儀 (^{13}C -NMR) [16,17]、酸鹼滴定法 [16,18]。

高效液相層析儀 (HPLC) 曾被用來測量幾丁聚醣的分子量分佈 [19]。光散射儀 (light scattering) 曾被用來測量幾丁聚醣的重量平均分子量 M_w (weight average molecular weight) [20]。Wu 等人 [22] 曾用 GPC 計算出幾丁聚醣的分子量分布。若是將幾丁質經由去乙醯化反應轉化成幾丁聚醣，將會降低其分子量、提高其去乙醯化程度、改變其聚集的特性，研究指出其重量平均分子量 M_w 會由 $1.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$ 降低成 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ [11]。

如同典型的多醣類 (polysaccharides)，幾丁質與幾丁聚醣由於本身具有很強的氫鍵 (hydrogen bonding)，因此於加熱過程在其熔融前會先裂解。所以，若要對於該類物質加以利用或加工，必須以適當的溶劑將其溶解。幾丁質與幾丁聚醣對於各種溶液的溶解性摘要於表 1-1。幾丁聚醣可溶於 pH 值 6.5 以下的水溶液環境，如：稀鹽酸、硝酸、磷酸等無機酸以及醋酸、乙二酸、甲酸、乳酸、蘋果酸等有機酸。幾丁聚醣在高溫及強鹼下不穩定，在酸性條件的情況下，是一聚陽離子電解質，且在溶液中為一親水性的蚯蚓狀 (worm-like) 分子，其流體性質取決於分子構形、氫鍵數目或鄰近分子之靜電排斥力。而幾丁聚醣在溶液中之構形會受到溶劑種類、pH 值、離子強度、溶質濃度的影響。幾丁聚醣的比重 0.1~0.2 g/mL，其表面積約為 3.7 m²/g [21]。幾丁聚醣粉末狀呈無色無味，溶液略有刺激性澀味。

1-3 幾丁聚醣的重金屬吸附特性

幾丁聚醣可吸附金屬的特性早在 1970 年就開始被證實 [23,24]。近年來許多學者致力於探討幾丁聚醣及其衍生物對於重金屬的吸附行為。它可有效的從水溶液中吸附銀 [24]、鎘 [25]、砷 [26]、金 [27,28]、鉛 [29]、銅 [30-32]、鎳 [30,33]、鉻 [30,34]、汞 [33,35]。除了著重在

幾丁聚醣之重金屬吸附表現的研究，也有研究針對其吸附的機制。幾丁質與幾丁聚醣由於具有羥基 (-OH)、乙醯胺基 (-NHCOCH₃)、胺基 (-NH₂) 與孔洞性，所以具有吸附之活性位置。關於幾丁聚醣的官能基，雖然羥基 (-OH) 對於吸附金屬也有貢獻，但是一般認為主要與金屬作用的反應性基團是胺基 (-NH₂) [36]。

幾丁聚醣與重金屬的吸附模式是多重的，包括了螯合 (chelation)、靜電吸引 (electrostatic attraction) 等機制，依情況而可能有不同的優勢機制 [37]。根據金屬種類、pH 值、溶液的組成不同，這些幾丁聚醣的反應性基團會經由不同的機制和金屬反應。在 pH 值接近中性 (或弱酸性) 的條件下，胺基的氮 (nitrogen) 之自由電子對會和金屬離子結合 [38–41]。另一方面，在酸性溶液中幾丁聚醣的胺基會被質子化 (protonation)，這使得幾丁聚醣具有陽離子的性質，而其電性會吸引金屬陰離子 (metal anions) [42–43]。上述這些因子會影響幾丁聚醣質子化的程度及金屬離子的特性，所以幾丁聚醣吸附金屬的作用機制可能會受這些因子影響而不同。金屬離子和 ligand 的螯合作用會形成金屬陰離子，這會使得原本幾丁聚醣吸附金屬的螯合機制轉變成質子化胺基的靜電吸附機制。

1-3-1 幾丁聚醣與重金屬的螯合作用

螯合作用是幾丁聚醣與金屬離子結合的主要機制之一。大部分關於幾丁聚醣吸附重金屬之螯合機制的研究都以銅為研究目標。許多相關理論假說被提出，他們大致分為兩類：(a)架橋模型 (bridge model)：金屬離子被數個胺基共同結合。這些胺基若屬於同一高分子鏈，則形成分子內複合物 (intramolecular complex)。這些胺基若屬於不同高分子鏈，則形成分子間複合物 (intermolecular complex) [44-47]。(b)墜子模型 (pendant model)：金屬離子只與一個胺基以類似墜子的形式結合 [40-51]。Muzzarelli 等人 [52] 利用 IR，證實了銅離子與胺基產生鍵結。通常銅離子和兩個羥基 (-OH) 及一個胺基 (-NH₂) 結合，第四個位置可能被一個水分子或葡萄糖胺環上第三個碳原子上的羥基 (-OH) 所佔據 (圖 1-2)。Piron [53] 利用幾丁聚醣粉末吸附 UO₂²⁺，由反應機構中推測出其吸附模式，發現其與 Muzarelli 所提出之銅離子與幾丁聚醣的吸附模式是一致的。

1-3-2 幾丁聚醣與重金屬的靜電吸引作用

幾丁聚醣與金屬離子結合的另一主要機制為靜電吸引作用。幾丁聚醣的胺基在酸性水溶液之質子化作用，會受其去乙酰化程度及其電荷密

度所影響。當幾丁聚醣藉由靜電吸引作用吸附陰離子時，這些因子都是影響其吸附能力的關鍵因子。許多研究和下列內容有關：幾丁聚醣及其衍生物對於金屬陰離子或陰離子性染料的吸附。在中性的 pH 值時，幾丁聚醣的胺基約有 50 % 是保持在被質子化 (protonated) 的狀態，因此理論上可做為靜電吸引金屬陰離子之用途。然而，自由胺基的存在可能造成與金屬陽離子間的直接螯合，金屬陽離子又通常伴隨著陰離子性物質存在。當 pH 值愈低，胺基的質子化作用增加，靜電吸引作用的效率也會提昇。Udaybhaskar 等人的研究指出，六價鉻與幾丁聚醣主要是藉由靜電吸引的機制產生吸附作用。因為六價鉻一般均以陰離子化合物 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) 的形態存在，其溶液會與幾丁聚醣帶正電的胺基 (NH_3^+) 產生離子交換的作用 [54]。

1-4 幾丁聚醣的應用

幾丁聚醣除了具備上述的重金屬吸附特性外，還具有其他的特性。幾丁聚醣在酸性的條件下，其第二個碳 (C-2) 位置上的自由胺基 (NH_2) 會被質子化而形成具有正電荷的胺基 (NH_3^+)，因而具有抗菌活性 (antibacterial activity) [55-58]。幾丁聚醣具備生物可分解性，其可被人體血清內的溶菌酵素 (lysozyme) 所分解 [59]。藉由改變幾丁聚醣的官能

基數目及種類，可以調控其生物可分解性。另外，幾丁聚醣可吸附油脂、膽固醇：幾丁聚醣被視為膳食纖維之一，且幾丁聚醣降低血漿及肝臟中膽固醇的效果高於其他膳食纖維 [60]。

由於幾丁質與幾丁聚醣可被化學改質，因此幾丁聚醣類物質及其相關衍生物的可能應用領域非常廣泛，包括：重金屬吸附劑 [23-35]、染料吸附劑 [61]、抑菌劑 [11]、機能性食品 [11]、化妝品 [62]、傷口敷料及人工皮膚 [63-69]、隱形眼鏡 [70]、藥物釋放系統 (drug-delivery system) [71,72]、抗凝血劑 [73]、紙張加工劑 [74]、電池 [75]。



1-5 參考文獻

- [1] Jeuniaux, C. *Advanced Chitin Sci* 1, Vol. 1, 1996.
- [2] Lang, E. R.; Kienzle-Sterzr, C. A.; Rodriquez-Sanchenz, D.; Rha, C. K. *Proceedings of the Second International Conference on Chitin and Chitosan*; Hirano, S., Tokur, S., Eds.; The Japanese Society of Chitin and Chitosan: Japan, 1982; pp 34-38.
- [3] Knorr, D. *Food Technol* 1984, 38, 85.
- [4] Hackman, R. H. *Aust J Biol Sci* 1960, 13, 568.
- [5] Hackman, R. H. *Aust J Biol Sci* 1965, 18, 935.
- [6] Muzzarelli, R. A. A.; Barontini, G.; Rocchetti, R. *Biotech. Bioeng* 1978, 20, 87.
- [7] Muzzarelli, R. A. A.; Rocchetti, R. *Carbohy Poly* 1985, 5, 461.
- [8] Muzzarelli, R. A. A. *Chitin*; Pergamon: Oxford, 1977.
- [9] Domard, A.; Rinaudo, M. *Int J Biol Macromol* 1983, 5, 49.
- [10] Hsu, W.J. MS Thesis, National Chiao Tung University, Hsinchu, 1990.
- [11] Majeti, N.V.; Ravi K. *React Funct Polym* 2000, 46, 1.
- [12] Baxter, A.; Dillon, M.; Taylor, K.D.A.; Roberts, G.A.F. *Int J Biol Macromol* 1992, 14, 166.
- [13] Domszy, J.; Roberts, G. *Macromol Chem* 1985, 186, 1671.
- [14] Lal, G.; Hayes, E. *J Anal Appl Pyrol* 1984, 6, 183.
- [15] Aiba, S. *Int J Biol Macromol* 1986, 8, 173.
- [16] Raymond, L.; Morin, F.; Marchessault, R. *Carbohyd Res* 1993, 243, 331.
- [17] Pelletier A, Lemire I, Sygusch J, Chornet E, Overend R, *Biotech. Bioeng.*, Vol.36, p.310, 1990.
- [18] Terayama, H. *J Pol Sci* 1992, 8, 243.
- [19] Wu, A.C.M. *Methods Enzymol* 1988, 161, 447.
- [20] Muzzarelli, R.A.A.; Lough, C.; Emanuelli, M. *Carbohyd Res* 1987, 164, 433.
- [21] Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. *Colloid Inter Sci* 2002, 255, 64.
- [22] Wu, A.; Bough, W.; Conrad, E.; Alden, K. *J Chromatog* 1976, 12, 87.

- [23] Muzzarelli, A. A. Natural Chelating Polymers; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1973.
- [24] Masri, M. S.; Reuter, F. W.; Friedman, M. J Appl Polym Sci 1974, 18, 675.
- [25] Evans, J. R.; Davids, W. G.; MacRae, J. D.; Amirbahman, A. Water Res 2002, 36, 3219.
- [26] Dambies, L.; Vincent, T.; Guibal, E. Water Res 2002, 36, 3699.
- [27] Wan Ngah, W. S.; Liang, K. H. Ind. Eng. Chem Res 1999, 38, 1411.
- [28] Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guibal, E. Hydrometallurgy 2003, 71, 191.
- [29] Gyliene, O.; Rekertas, R.; Šalkauskas, M. Water Res 2002, 36, 4128.
- [30] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M. Environ Prog 1990, 9, 35.
- [31] Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. Colloid Inter Sci 2002, 255, 64.
- [32] Chu, K. H. J Hazard Mater 2002, B90, 77.
- [33] McKay, G.; Blair, H. S.; Findon, A. Ind J Chem 1989, 28A, 356.
- [34] de Castro Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. A.; de A. Moura, M. C. P.; Barros Neto, E. L.; de Paiva Telemaco, E. Langmuir 2001, 17, 4256.
- [35] Peniche-Covas, C.; Alvarez, L. W.; Arguella-Monal, W. J Appl Polym Sci 1992, 46, 1147.
- [36] Guibal, E. Sep Purif Technol 2004, 38, 43.
- [37] Terada, K. Analytical Science 1990, 7, 187.
- [38] Randall, J.M.; Randall, V. G.; McDonald, G.M.; Young, R.N.; Masri, M.S. J Appl Polym Sci 1979, 23, 727.
- [39] McKay, G.; Blair, H.S.; Findon, A. Indian J Chem 1989, 28, 356.
- [40] Peniche-Covas, C.; Alvarez, L.W.; Argüelles-Monal, W. J Appl Polym Sci 1992, 46, 1147.
- [41] Vasconcelos, M.T.; Leal, M.F.; Soares, H.M.V.M. Anal Chim Acta 1996, 330, 273.
- [42] Qian, S.; Huang, G. Jiang, J.; He, F.; Wang, Y. J Appl Polym Sci 2000, 77, 3216.
- [43] Guibal, E.; Ruiz, M.; Vincent, T.; Sastre, A.; Navarro Mendoza, R. Sep Sci Technol 2001, 36, 1017.
- [44] Muzzarelli, R.A.A.; Tanfani, F.; Emanuelli, M.; Gentile, S. J Appl Biochem 1980, 2, 380.
- [45] Schlick, S. Macromolecules 1986, 19, 192.
- [46] Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.;

- Alagui, A. *Polymer* 2002, 43, 1267.
- [47] Park, J.W.; Park, M.-O.; Park, K.K. *Bull Kor Chem Soc* 1984, 5, 108.
- [48] Ogawa, K.; Yui, T. *Biosci Biotech Biochem* 1993, 57, 1466.
- [49] Nieto, J.M.; Peniche-Covas, C.; Del Bosque, J. *Carbohydr Polym* 1987, 18, 221.
- [50] Domard, A. *Int J Biol Macromol* 1987, 9, 98.
- [51] Chiessi, E.; Paradossi, G.; Venanzi, M.; Pispisa, B. *J Inorg Biochem* 1992, 46, 109.
- [52] Muzzarelli, A. A. *Natural Chelating Polymers*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1973
- [53] Piron, E.; Michard, P.; Guibal, E. *Micropor Mater*, 1998, 21, 1265.
- [54] Udaybhaskar, P.; Iyengar, L.; Prabhakara Rao, A.V.S. *J Appl Polym Sci* 1990, 39, 739.
- [55] Sudarshan, N. R.; Hoover, D. G.; Knorr, D. *Food Biotechnol* 1992, 6, 257.
- [56]
- [56] Chen, C.-S.; Liao, W.-Y.; Tsai, G.-J. *J Food Prot*, 1998, 61, 1124.
- [57] Wang, G.H. *J Food Prot*, 1992, 55, 916.
- [58] Simpson, B. K.; Gagne, N.; Ashie, I. N. A.; Noroozi, E. *Food biotechnol* 1997, 11, 25.
- [59] Kjell, M. V.; Mildrid, M. M.; Ragnhild, J. N. H.; Olav, S. *Carbohydr Res* 1997, 299, 99.
- [60] Nagyvary, J. J.; Falk, J. D.; Schmidt, M. L.; Wilkins, A. K.; Bradbury, E. L. *Nutr Rep Int* 1979, 20, 677.
- [61] Weber, W.B. *Physicochemical Process for Wastewater Control*; Wiley: New York, 1992.
- [62] Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Wiley: New York, 1985.
- [63] Nara, K.; Yamaguchi, Y.; Tane, H. *US Patent* 4651725, 1987.
- [64] Kifune, K.; Yamaguchi, Y.; Kishimoto, S. *Trans Soc Biomater*, 1988, 11, 216.
- [65] Kim, K.Y.; Min, D.S.; *Trans Soc Biomater*, 1988, 11, 658.
- [66] Sagar, B.; Hamlyn, P.; Wales, D. *Eur Patent* 0460774 A2, 1991.
- [67] Sagar, B.; Hamlyn, P.; Wales, D. *UK Patent* 21888135, 1987.
- [68] Sagar, B.; Hamlyn, P.; Wales, D. *UK Patent* 2148959, 1985.
- [69] Sagar, B.; Hamlyn, P.; Wales, D. *UK Patent* 2165865, 1986.
- [70] Markey, M.L.; Bowman, M.L.; Bergamini, M.V.W. *Chitin and Chitosan*; Elsevier Applied Science: London, 1989.
- [71] Graham, N.B. *Chem Ind* 1990, 15, 482.

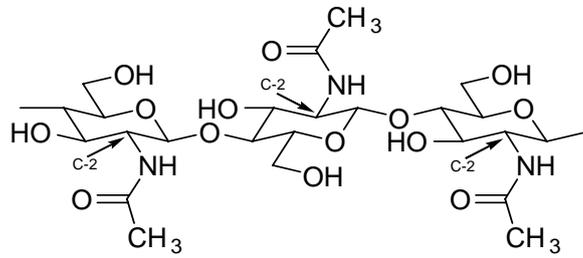
- [72] Yao, K.D.; Peng, T.; Feng, H.B.; He, Y.Y. J Polym Sci 1994, 32, 1213.
- [73] Hirano, S. Polym Int 1999, 48, 732.
- [74] Allan, G.; Crospy, G.D.; Lee, J.H.; Miller, M.L.; Reif, W.M. In:
Proceedings of a Symposium on Man-made Polymers in Paper Making,
1972.
- [75] Arof, L.; Subban, R.H.Y.; Radhakrishna, S. Emerging Technologies and
Business; Plenum Press: New York, 1995.



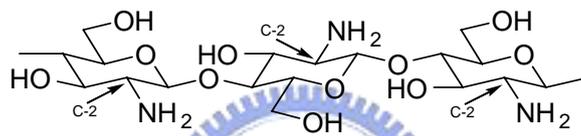
表 1-1 幾丁質與幾丁聚醣的溶解特性

溶質	可溶解之溶劑	不溶解之溶劑
幾丁質 (chitin)	Dimethylacetamide (含 5 % lithium chloride)	水 稀酸 鹼 酒精 其他有機溶劑
幾丁聚醣 (chitosan)	鹽酸 硝酸 磷酸 醋酸 乙二酸 甲酸 乳酸 蘋果酸	水 鹼 酒精

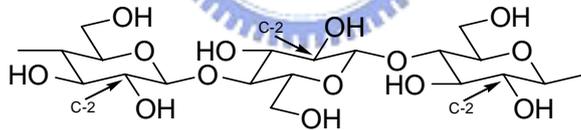




(a) CHITIN



(b) CHITOSAN



(c) CELLULOSE

圖 1-1 多醣類的化學結構：(a)幾丁質(chitin)、(b)幾丁聚醣(chitosan)、(c)

纖維素(cellulose)。

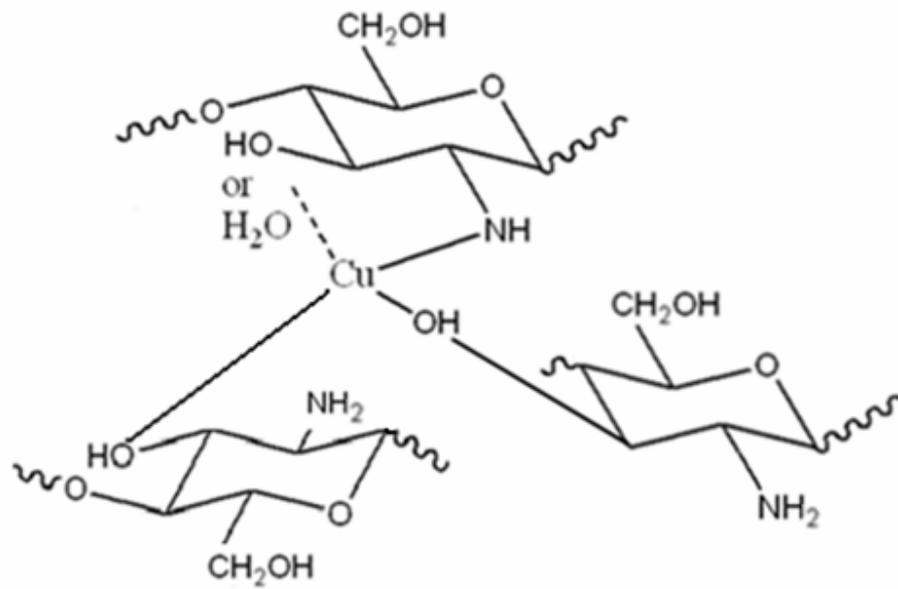


圖 1-2 銅離子與幾丁聚醣的吸附模式。



第二章 幾丁聚醣的製備與分析

2-1 幾丁聚醣的製備

目前已有幾種取得幾丁質及幾丁聚醣的方法被應用，包括：(1) 從蝦、蟹等甲殼類的殼中以化學萃取法製備、(2) 以發酵法大量生產含幾丁質或幾丁聚醣的微生物，再將其萃取出來、(3) 利用去乙酰醣素 (deacetylase) 將幾丁質反應成幾丁聚醣。上述各種方法中，目前仍以第(1)之化學萃取法較符合經濟效益，也較廣為工業界採用。由於甲殼類動物的外骨骼中除了幾丁質外，還含有：以碳酸鈣為主要成份的無機鹽、蛋白質、脂質及色素，這些雜質都必須依序去除。取得幾丁質後，再經由進一步的反應可得到幾丁聚醣。工業上以化學萃取法大量生產幾丁聚醣之方式，主要是以蝦或蟹之外殼為原料，經由鹼液和酸液處理加工而得，步驟大概包含三部分：(1) 以氫氧化鈉 (NaOH) 溶液去除蛋白質；(2) 以鹽酸 (HCl) 溶液去除鈣鹽；(3) 以過錳酸鉀 (KMnO₄) 去除脂質及色素；(4) 以高溫高濃度鹼液進行脫去乙酰基的反應，主要步驟如圖 2-1 所示。化學萃取法所採用的蝦蟹殼原料 (通常為廢棄物)，多數可由全球各臨海地區的海產加工業源源不絕的提供 [1]。但是在提昇產物的純度及減少製程污染兩方面，化學萃取法仍有改善的空間，因此

發酵法及去乙酰醯素的應用值得留意。本論文中，依據個別實驗需要不同，使用之幾丁聚醣的規格也不相同。基本上分成兩類：(1) 部分去乙酰醯化幾丁聚醣，(2) 高度去乙酰醯化幾丁聚醣。

部分去乙酰醯化幾丁聚醣的製備方式，是參考 Coughlin 等人提出的方法再加以修飾 [2]，詳述如下：首先洗淨蟹殼 (crab shell)，並將它們浸泡在濃度 1% 的氫氧化鈉水溶液中 18 小時以去除蛋白質。接著以去離子水將它們洗淨，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。然後以研磨機研磨，並需通過 #20 (0.85 mm) 的震動篩，篩選出直徑小於 0.85 mm 的蟹殼。研磨過的蟹殼以濃度 5% 的鹽酸浸泡 6 小時，再以去離子水清洗數次，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。接著經由 0.5% 的過錳酸鉀 (KMnO₄) 溶液脫色及脫脂後 [3]，再以去離子水清洗數次，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時後，即可得到幾丁質。將幾丁質以濃度 50% 的氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液在 90 °C 分別反應 10、20、40、60 分鐘，幾丁質的劑量 (dosage) 為 5%。將鹼液排掉後，以去離子水清洗反應過的幾丁質 (即幾丁聚醣) 數次，然後於溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。如此，即可製備出部分去乙酰醯化幾丁聚醣。

高度去乙酰醯化幾丁聚醣的製備方式和部分去乙酰醯化幾丁聚醣的製備方式相似。首先將蟹殼以與上述相同的方式進行反應，取得幾丁質。

然後將處理過的蟹殼（幾丁質）加入至 50 % 的氫氧化鈉水溶液中，並控制溫度在 100 °C，攪拌五小時，得到幾丁聚醣。接著反覆用水清洗直到中性，烘乾並保存。最後，將製備出的高度去乙醯化幾丁聚醣經過研磨機研磨，再以 #150 (0.106 mm) 及 #200 (0.075 mm) 的震動篩篩選出大小介於 0.075 mm ~ 0.106 mm 的幾丁聚醣粉末。

2-2 幾丁聚醣的分析

2-2-1 幾丁聚醣的去乙醯度分析

幾丁聚醣是由幾丁質經過去乙醯化反應後所得的產物。因為其去乙醯化反應的程度不同，因此會得到不同去乙醯度的幾丁聚醣。最常被用來分析去乙醯度的方法有兩種：

第一種是利用紅外線光譜 (IR spectroscopy) 對應於固定吸收峰的波長來計算 [4,5]，公式為：

$$\% \text{N-acetyl} = (A_{1655} / A_{3450}) \times (100 / 1.33)$$

$$\text{去乙醯度 (\%)} = 1 - (\% \text{N-acetyl})$$

其中 1655 cm^{-1} 代表 amide I band 的吸收峰 (可用來測量 N-乙醯基的含量)，而 3450 cm^{-1} 代表 hydroxyl band 的吸收位置。本實驗使用紅外線光譜法測定幾丁聚醣的去乙醯度，紅外線光譜分析的操作詳如後述

(2-2-3)。

第二種是利用酸鹼滴定法來計算 [6-8]：將幾丁聚醣粉末溶解於 0.1N HCl 中，用 0.1N 的 NaOH 來進行滴定。由滴定曲線可以求出體積的變化量 ΔV (volume change)，分別計算葡萄糖胺 (glucosamine) 和乙醯葡萄糖胺 (acetyl glucosamine) 的莫耳數，利用公式：

$$\text{去乙醯度 (\%)} = \frac{\text{葡萄糖胺莫耳數}}{\text{葡萄糖胺莫耳數} + \text{乙醯葡萄糖胺莫耳數}}$$

2-2-2 幾丁聚醣的分子量分析



本實驗以凝膠穿透層析儀 (GPC) 測定幾丁聚醣的分子量。該項分析的原理，是利用層析管柱可以將混合液內的溶質依分子量大小的不同加以分離。當我們利用此方法，將幾丁聚醣溶液經層析管柱分離後，即可以依其出現之順序來估算該幾丁聚醣之分子量的範圍。本分析所採用的 GPC 標準品及緩衝液為：(1) 標準品為 Shodex Standard P-82 kit，含有八個不同分子量之多醣體 (polysaccharide)，分子量如表 2-1 所示。(2) 緩衝溶液: 0.2M 醋酸/0.3M 醋酸鈉 (CH_3COONa)。本分析的樣品處理為：因為幾丁聚醣為顆粒狀或片狀，先將 0.2 wt % 幾丁聚醣溶於 1 wt % 醋酸。待其完全溶解後，稀釋至適當濃度，取 1 ml 以孔徑 0.2 μm 的濾

芯 (syringe filter unit) 過濾，並於室溫下以超音波震盪 20 分鐘，以去除氣泡。本分析所使用的儀器為：(1) HITACHI Pump L-7110，(2) HITACHI RI Detector L-7490，(3) TSKGEL G3000PWXL Column，其特性如下：長度 7.8 mm×30cm; pH2~pH12; 最適流速：0.5 ~ 0.8 ml/min; 最大承受壓力：40 Kgf/cm²; 更換緩衝液時最大流速：0.3 ml/min; 使用溫度 ≤ 80 °C。

2-2-3 幾丁聚醣的紅外線光譜分析

紅外線光譜的產生是因為當與分子振動頻率相同的紅外光入射在分子上時，能量將被吸收，若以連續紅外光掃描，即可獲得各波長的吸收而得到一紅外光譜。而高分子的微結構和官能基會因化學鍵形成與振動方式不同而有各種吸收頻率，藉著這些特性官能基可鑑定化合物之分子結構。幾丁聚醣在紅外光區有三個具代表性的吸收峰，分別為：1695 cm⁻¹ 為胺基 (-NH₂) 的吸收峰、1655 cm⁻¹ 為乙醯胺基 (-NHCOCH₃) 的吸收峰、3450 cm⁻¹ 是對應羥基 (-OH) 的吸收峰。本分析使用的儀器：FTIR (Bio-Rad, FTS-135)。分析步驟為：取少許幾丁聚醣粉末加入 KBr 粉末，磨碎混合均勻後以壓片機打錠。紅外線光譜分析的測定條件設定為：(1) resolution: 4 cm，(2) scanning condition: 16 scan / specimen。

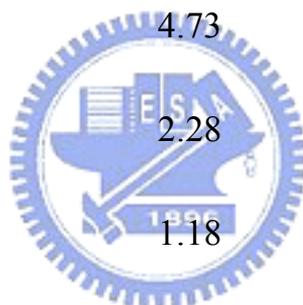
2-3 參考文獻

- [1] Majeti, N.V.; Ravi K. React Funct Polym 2000, 46, 1.
- [2] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M. Environ Prog 1990, 9, 35.
- [3] Muzarelli, R. Naturally chelating polymers; Pergamon Press: New York, 1973.
- [4] Domszy, J.; Roberts, G. Macromol Chem 1985, 186, 1671.
- [5] Baxter, A.; Dillon, M.; Taylor, K. Inter J Biol Macromol 1992, 14, 166.
- [6] Raymond, L.; Morin, F.; Marchessault, R. Carbohyd Res 1993, 246, 331.
- [7] Terayama, H. J Polym Sci 1992, 8, 243.
- [8] Pangburn, S.; Trescony, P.; Heller, J. Chitin, chitosan and related Enzymes; Acedemic Press: Orlando, 1984.



表 2-1 GPC 標準品的分子量

Grade	Mw × 10 ⁴	Mw / Mn
P-800	78.8	1.23
P-400	40.4	1.13
P-200	21.2	1.13
P-100	11.2	1.12
P-50	4.73	1.06
P-20	2.28	1.07
P-10	1.18	1.10
P-5	0.59	1.09



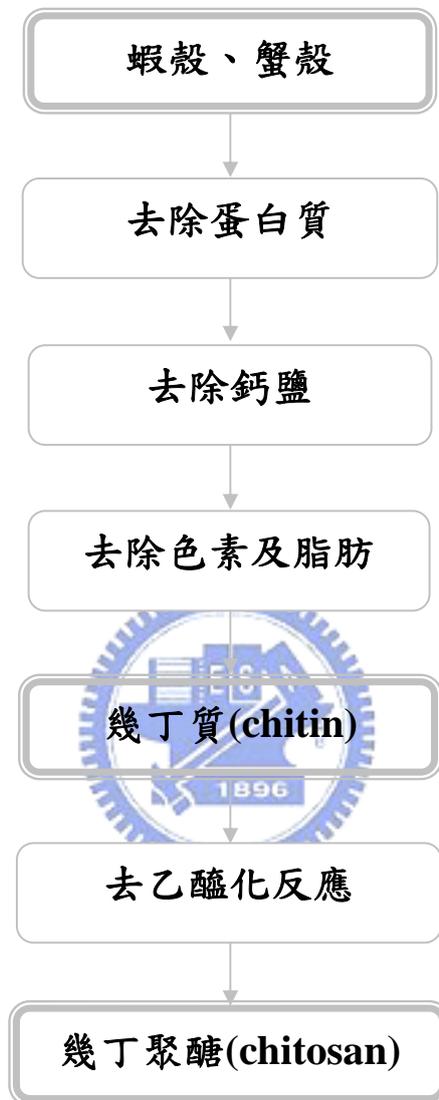


圖 2-1 幾丁聚醣的製備流程圖

第三章 部分去乙醯化幾丁聚醣對於水溶液中二價銅

離子及導電度的移除作用

摘要:

在本研究中，經由一連串的純化反應，可純化出蟹殼中的幾丁質。再以濃度 50 % 的氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液在 90 °C 對 5 % 蟹殼幾丁質進行部分去乙醯化反應，反應 20 分鐘即可將蟹殼外圍表面的幾丁質 (chitin) 轉化成幾丁聚醣 (chitosan)，且其去乙醯化程度可達 74.9 %。藉由自製的管柱對於不同顆粒大小的部分去乙醯化幾丁聚醣進行液體通透性測試，發現直徑範圍在 0.212 mm ~ 0.425 mm 的幾丁聚醣顆粒同時符合小尺寸及高通透性，且其通透性與商用螯合性樹脂 CR-20 相當。因此，經由去乙醯反應 20 分鐘後所得的部分去乙醯化幾丁聚醣研磨篩選出直徑範圍在 0.212 mm ~ 0.425 mm 的顆粒 (簡稱為 L-Chitosan-20)，被選定進行後續測試。本研究以批次式 (batch type) 的吸附實驗探討 L-Chitosan-20 及 CR-20 分別對於二價銅離子的吸附，結果皆可以蘭牟爾理論 (Langmuir theory) 適切的解釋其吸附平衡。在 pH 6 的硫酸銅水溶液中，L-Chitosan-20 對於二價銅離子的最大吸附能力 (46 mg / g) 大於

CR-20 的吸附能力 (34 mg / g)。以硫酸 (H_2SO_4) 水溶液對已吸附二價銅離子的 L-Chitosan-20 及 CR-20 可進行脫附再生，其脫附百分比 (percentage desorption) 皆高達 94 %。由批次式的導電度移除實驗結果顯示，L-Chitosan-20 對於硫酸銅水溶液中的導電度移除能力大於 CR20。將 L-Chitosan-20 及 CR-20 分別填充於管柱中，以連續流式固定化床 (continuous-flow fixed bed) 進行貫穿實驗 (breakthrough experiment)，結果 L-chitosan-20 仍比 CR-20 可吸附較大量的二價銅離子。因此，本研究顯示 L-Chitosan-20 具有應用於移除廢水中的二價銅離子及導電度的潛力。



3-1 前言

重金屬汙染所造成的毒性累積以及對於環境的衝擊，在最近幾年引起大家廣泛的關注，並引發了相關研究。這些研究的目的，是開發從排放水源或工業廢水中有效去除這些有害物質的技術。日益嚴苛的環保法規及環保部門的公權力展現是促成這些研究最大的原動力。許多工業都會排放重金屬至環境中，包括：電鍍業、染料業、採礦業 [1]。像鎘 (cadmium)、鉻 (chromium)、鎳 (nickel)、鉛 (lead)、汞 (mercury) 這些重金屬被認為是有毒的，因為它們無法被生物分解，會累積在生物體內而造成各種疾病。銅 (copper) 是最廣為使用的金屬之一，它經常出現在含有金屬污染的工業廢水中 [2]。銅會累積在活的微生物中。對於人類，銅是一種人體必需的元素，而且人體可以藉由代謝作用調整銅的濃度。然而，過量或急速給予銅卻會對人體造成傷害，甚至死亡。有研究證據指出，銅可能是致癌物 (carcinogen)。另外，銅會對於許多水生的生物造成危害。本研究中，銅被當作是一種範例金屬，用以研究部分去乙酰化蟹殼對於金屬的去除能力。

用來去除工業排放污水中的重金屬離子之傳統方法包括：化學沉降法 (chemical precipitation)、離子交換法 (ion exchange)、電化學法 (electrochemical)。這些方法大部分都較昂貴，而且無法去除微量的重金

屬離子 [2]。一種可靠的方法是利用生物高分子 (biopolymer) 作為累積金屬的吸附劑，花費適當的成本即可降低重金屬離子濃度至環境可接受的範圍 [3]。幾丁聚醣 (chitosan) 是一種源自生物體的醣類高分子，已知其與二價銅離子有很強的結合 [4]。幾丁聚醣是由存在於真菌、昆蟲及甲殼類體內的幾丁質 (chitin) 經過 N-去乙醯化 (N-deacetylation) 反應而成 [5]。幾丁質是自然界中含量最多且源源不絕產生的天然生物高分子之一，它是由 β -(1-4) 形式連結的 N-乙醯葡萄糖胺 (N-acetyl-D-glucosamine) 單體所組成的高分子。事實上，幾丁質及幾丁聚醣都是由葡萄糖胺 (glucosamine) 及乙醯葡萄糖胺 (acetylglucosamine) 所組成，只是其比例不同。幾丁質或幾丁聚醣上的胺基含量也就是其去乙醯化程度 (degree of deacetylation)，通常去乙醯化程度達 65 % 以上即可稱為幾丁聚醣 [6]。幾丁聚醣的胺基 (-NH₂) 上有氮 (nitrogen)，其所含之自由電子對 (free electron doublet) 可負責吸附金屬。目前已知幾丁聚醣的胺基 (-NH₂) 較乙醯胺基 (-NHCOCH₃) 對於金屬的結合反應有較強的活性 [7,8]。因此，幾丁聚醣的胺基含量 (即代表去乙醯化程度) 和其對於重金屬的吸附能力成正比 [9]。相較之下，胺基含量較少的幾丁質吸附重金屬的能力較幾丁聚醣差。幾丁聚醣可吸附金屬的特性早在 1970 年就開始被證實 [10,11]。它可有效的從水

溶液中吸附銀 [11]、鎘 [12]、砷 [13]、金 [14,15]、鉛 [16]、銅 [4,17,18]、鎳 [17,19]、鉻 [17,20] 及汞 [19,21]。

最近的研究顯示，由蝦蟹等海鮮的加工業所產生之副產品（甲殼類動物的殼），對於一些重金屬離子具有表面結合的專一性 [22–25]。這種與金屬離子結合的能力是由於甲殼類動物的殼中所含之幾丁質及幾丁聚醣所造成。端賴不同製造流程，由蝦蟹等海鮮加工業所產生之廢棄物中所含的幾丁類物質約佔其總乾重的10%~55%。當進行蝦子去頭的加工時，其接近35%的重量被當成廢棄物丟棄。若再加上脫去蝦殼的加工程序，被當成廢棄物丟棄的重量可達40%~45%。這些由大規模加工過程產生的廢棄物，即成為高品質幾丁質類材料的可靠且穩定之來源。雖然成本是比較不同吸附劑的重要參數，但是關於成本的資訊卻很少被報導。通常，所謂「低成本吸附劑 (low cost adsorbent)」須符合：生產製程簡便、自然界之蘊藏量豐富、是其他產業之副產品或廢棄物。對於將甲殼類動物殼中之幾丁質轉化成幾丁聚醣，許多已被報導的方法都很耗費時間且需要大量的化學藥劑。Coughlin等人 [26] 提出相對上較快速且溫和的去乙醯化處理，可僅將蟹殼外圍表面的幾丁質轉化成幾丁聚醣，而不用將蟹殼內部的幾丁質全部轉化。由於研究顯示在批次式吸附金屬實驗長達12小時接觸時間下，吸附金屬離子的作用還是僅侷限於去

乙醯化蟹殼的外表面 [26]。因此，經過部分去乙醯化的蟹殼（幾丁聚醣）
的去除金屬離子能力和經過充分去乙醯化的蟹殼相似。因為極有可能的
是，金屬離子並無法接觸到位於充分去乙醯化蟹殼內部的結合位置
(binding site)。由成本分析顯示，使用部分去乙醯化幾丁聚醣去除電鍍
業廢水中的重金屬的成本比使用傳統沉降法的成本更低 [26]。

幾丁聚醣對於重金屬的吸附取決於：幾丁聚醣的來源、去乙醯化的
程度、金屬離子的特性、吸附作用進行時的條件。這使得吸附金屬的程
序變得不可預測，因此進行實驗評估是唯一的方法 [4]。然而，在可實
際使用的全尺寸 (full-scale) 規模之生物吸附 (biosorption) 的製程中，
連續流式固定化床管柱 (continuous-flow fixed bed column) 是移除水中
金屬離子的有效且經濟的方法之一。大部分關於幾丁聚醣吸附金屬的研
究僅著墨於批次式實驗，本研究也採用固定化床管柱的動態系統進行金
屬吸附的研究。因為蝦蟹殼（幾丁聚醣）顆粒內部擴散 (intraparticle
diffusion) 的阻力及吸附的限制，一般採用吸附劑顆粒的尺寸大小是愈
小愈好。然而以小顆粒的去乙醯化蝦蟹殼當作填充於固定化床管柱的濾
材並不易量產 (scale up)，因為其壓降 (pressure drop) 很大，且會造成
固定化床在壓力下的壓縮以及其低流速。所以使用幾丁聚醣膠球 (gel
bead) 成了另一種替代方案，因為它可以改善管柱系統的流體行為

(hydrodynamic behavior)。雖然幾丁聚醣膠球經常被用於固定化床管柱以回收金屬 [27-29]，其製作成本卻很昂貴。因此，本實驗針對部分去乙酰化蟹殼的尺寸大小與其流體行為進行最佳化研究，以期能應用於固定化床管柱。

因許多的污染物含有水可溶解的成分，所以一般認為導電度 (conductivity) 可以反映這些污染物質的濃度 [6,30,31]。已知導電度可反映水中主要離子的強度 (ionic strength)，它也是估計水中總溶解固體 (total dissolved solid : TDS) 的好方法。導電度可以被當成是水質的一項總體指標，因為它和水中的溶解物質及溶解金屬含量成正相關 [32]。因此，在本研究的銅吸附實驗中，水溶液的導電度也同時被研究。

3-2 實驗材料與方法

3-2-1 實驗材料

- (1) 蟹殼：由海產加工廠取得。
- (2) 硫酸銅 (copper sulfate)：試藥級，Fluka AG。
- (3) 氫氧化鈉 (NaOH)：試藥級：Merck。
- (4) 鹽酸 (HCl)：試藥級：Merck。
- (5) 醋酸 (CH₃COOH)：Sigma-Aldrich。

(6) 商用螯合性樹脂:CR-20 (DIAION), Mitsubishi Chemical Corporation。

3-2-2 蟹殼內幾丁質的部分去乙醯化反應

首先洗淨蟹殼 (crab shell)，並將它們浸泡在濃度 1 % 的氫氧化鈉水溶液中 18 小時以去除蛋白質。接著以去離子水將它們洗淨，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。然後以研磨機研磨，並需通過#20 (0.85 mm) 的震動篩，篩選出直徑小於 0.85 mm 的蟹殼。研磨過的蟹殼以濃度 5 % 的鹽酸水溶液浸泡 6 小時，再以去離子水清洗數次，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。接著經由 0.5 % 的過錳酸鉀 (KMnO₄) 水溶液脫色及脫脂後 [3]，再以去離子水清洗數次，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時後，即可得到幾丁質。將幾丁質以濃度 50 % 的氫氧化鈉水溶液在 90 °C 分別反應 0、10、20、40、60 分鐘，幾丁質的劑量 (dosage) 為 5 %。將鹼液排掉後，以去離子水清洗反應過的幾丁質 (即幾丁聚醣) 數次，然後於溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。如此，即可製備出部分去乙醯化蟹殼 (幾丁聚醣)。

3-2-3 部分去乙醯化幾丁聚醣的去乙醯度量測

幾丁聚醣是由幾丁質經過去乙醯化反應後所得的產物。因為其去乙

醃化反應的程度不同，因此會得到不同去乙醃度的幾丁聚醣。本實驗使用紅外線光譜法測定部分去乙醃化幾丁聚醣的去乙醃度 [33,34]。詳細步驟如 2-2-1 所述。

3-2-4 部分去乙醃化幾丁聚醣的流體測試

以3-2-2所述方法，將蟹殼經過20分鐘去乙醃化反應，使其內含的幾丁質轉化成幾丁聚醣。接著經過研磨機研磨後，以#20 (0.85 mm)、#40 (0.425 mm)、#65 (0.212 mm)、#100 (0.150 mm)、#150 (0.106 mm) 這一系列的震動篩篩選出四種尺寸等級的幾丁聚醣：Flake (0.425 mm ~ 0.85 mm)、Large (0.212 mm ~ 0.425 mm)、Medium (0.150 mm ~ 0.212 mm)、Small (0.106 mm ~ 0.150 mm)。

為了研究這些幾丁聚醣及CR-20在管柱型濾水器使用時的液體通透性 (fluid permeability)，我們設計一個自製的設備。這個設備是由一根長40 cm且內徑3 cm的圓柱形玻璃管柱組成，管柱下方的出口 (outlet) 可以讓通透液體流出，管柱上方的入口 (inlet) 可以讓添加液體流入。管柱底部放置一片玻璃纖維墊，出口處並裝設一個球閥 (globe valve)。將乾重10 g的幾丁聚醣先以去離子水浸濕後，略為濾去水分，並填充於管柱內 (Blank組僅含玻璃纖維墊)。接著將200 ml的去離子水從入口添

加至管柱內，再將球閥打開使去離子水藉重力由出口流出。將通透管柱的流出液體以收集器收集，並量測其重量及流出的時間。各測試組皆流出150 ml的去離子水，記錄其所需時間，據此估算出去離子水的流速(flow rate)。另外，再以上述方式測試商用樹脂CR-20。

3-2-5 L-Chitosan-20的吸附平衡實驗

根據上述各實驗的結果可知：經由去乙醯反應20分鐘後所得的部分去乙醯化幾丁聚醣，再研磨篩選出尺寸等級Large (0.212 mm ~ 0.425 mm) 的顆粒 (簡稱為L-Chitosan-20)，是最符合經濟性及實用性，詳如3-3所述。因此，L-Chitosan-20被選定進行後續測試。本研究以硫酸銅 (CuSO_4) 水溶液進行二價銅離子的吸附實驗：配置含有濃度1,000 mg/L二價銅離子的標準溶液，並以幾丁聚醣L-Chitosan-20或商用樹脂CR-20做為吸附劑進行批次式實驗。於一系列三角錐瓶內分別配製不同濃度的硫酸銅水溶液各500 mL，各放入1 g的吸附劑，以旋轉式震盪混合器 (rotary shaker) 在200 rpm轉速下於溫度25 °C進行吸附24小時，這段時間足以達到吸附平衡 [4]。在整個吸附過程中，藉由適時以鹽酸及氫氧化鈉調整水溶液的pH值，使得水溶液的酸鹼度維持在接近pH 6。在吸附平衡後，每一個三角錐瓶內的水溶液以原子吸收光譜儀AAS (GBC Avanta Σ Atomic

Absorption Spectrophotometer) 讀取最終二價銅離子的濃度。並根據下列的平衡方程式計算出吸附劑對於金屬的吸附程度:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{方程式-1})$$

其中 Q 是吸附劑的吸附能力， C_e 水溶液相的金屬濃度， C_0 是起始的金屬濃度， V 是水溶液體積， m 是吸附劑的重量。

3-2-6 L-Chitosan-20的脫附實驗

脫附實驗是以濃度1N的硫酸 (H_2SO_4) 水溶液當作脫附劑，並分別以L-Chitosan-20或CR-20為吸附劑。先將吸附劑以下列條件吸附二價銅離子：二價銅離子起始濃度為1000 mg/L；吸附劑的重量為1 g；硫酸銅溶液的體積為500 ml；pH 6；溫度25 °C；吸附時間24小時。接著將吸附劑放入脫附劑 (1N的硫酸) 水溶液中，以200 rpm的攪拌速度攪拌脫附劑溶液24小時。並以上述方式量測脫附劑溶液的二價銅離子濃度。脫附的程度以下式計算之 [35]：

$$\text{desorption (\%)} = \frac{\text{amount of Hg}^{2+} \text{ ions desorbed}}{\text{amount of Hg}^{2+} \text{ ions adsorbed}} \times 100 \quad (\text{方程式-2})$$

3-2-7 L-Chitosan-20的導電度移除實驗

利用批次式實驗 (batch experiment)，以 L-Chitosan-20 或 CR-20 為吸附劑，進行吸附劑移除硫酸銅水溶液之導電度的研究。配置導電度 (conductivity) 為 $1000 \mu\text{S} / \text{cm}$ 的硫酸銅水溶液，導電度移除實驗在下列條件進行：將重量 1 g 的吸附劑及 200 ml 的硫酸銅水溶液加入容量 500 mL 的燒杯中，以馬達傳動一根具有直徑 6 cm 的四葉攪拌棒，於 25°C 下以 200 rpm 轉速持續攪拌此水溶液。在整個實驗過程中，藉由適時以鹽酸及氫氧化鈉調整水溶液的 pH 值，使得水溶液的酸鹼度維持在接近 pH 6。實驗進行時，吸附劑顆粒是被均勻的分散在燒杯中。在此實驗進行中，每間隔固定時段即抽取少量水溶液樣品，並以導電度計 (Hach Portable Conductivity Meter Model 50150) 分析其導電度。

3-2-8 L-Chitosan-20 的貫穿實驗

為了研究在連續流式固定化床 (continuous-flow fixed bed) 系統中吸附劑吸附二價銅離子的行為，我們分別以 L-Chitosan-20 或 CR-20 做為吸附劑，進行貫穿實驗 (breakthrough experiment)。將 400 g 的吸附劑填充在內部直徑 10 cm 且高度 80 cm 的玻璃管柱內，並利用蠕動幫浦 (peristaltic pump) 將濃度 300 ppm 的硫酸銅水溶液 (pH 6) 由管柱下方以 225 ml / min 的流速注入管柱內，管柱下側並填充玻璃纖維以支撐吸附

劑。接著每隔固定時間由管柱上方的流出液取樣，並如同上述方法分析其中的二價銅離子濃度。實驗進行至管柱達到飽和（也就是流出液的二價銅離子濃度不再增加）才終止。

3-3 結果與討論

3-3-1 部分去乙醯化幾丁聚醣的特性

本研究採用Coughlin等人 [26] 提出的去乙醯化反應方法再加以修飾，僅將蟹殼外圍表面的幾丁質轉化成幾丁聚醣。圖3-1顯示不同的反應時間（0、10、20、40、60分鐘）對於其所製備出幾丁聚醣的去乙醯化程度之影響。實驗重複3次(n=3)，error bars代表其標準偏差 (SD)。由圖3-1可看出，去乙醯化反應呈現二個階段。在反應時間20分鐘以前的去乙醯化反應速率非常快速，然而當反應時間超過20分鐘以後，去乙醯化反應速率就非常緩慢。經過去乙醯化反應60分鐘的幾丁聚醣之平均去乙醯化程度 (79.4%)，只比反應20分鐘後的平均去乙醯化程度 (74.9%) 提高4.5%。因此，為了可提升產量及降低生產成本，我們採用的去乙醯化反應時間為20分鐘。

3-3-2 部分去乙醯化幾丁聚醣的流體性質

經由研磨及篩選，下列四種尺寸等級的部分去乙酰化幾丁聚糖被製備並接受測試：Flake (0.425 mm ~ 0.85 mm)、Large (0.212 mm ~ 0.425 mm)、Medium (0.150 mm ~ 0.212 mm)、Small (0.106 mm ~ 0.150 mm)。我們以一種自製的裝置測試他們的流體性質 (hydrodynamic properties)，並以商用樹脂CR-20為對照組 (control)。除了管柱底部的玻璃纖維外，不再填充任何吸附劑者為空白組 (blank)。實驗重複3次 (n = 3)，error bars代表其標準偏差 (SD)。由圖3-2可知，液體通過管柱的流速隨著幾丁聚糖的尺寸增大而提高，這是因為較大的幾丁聚糖顆粒在填充管柱時產生較大的空隙。以尺寸等級為Flake (0.425 mm ~ 0.85 mm) 或 Large (0.212 mm ~ 0.425 mm) 的幾丁聚糖填充的管柱，其液體通過管柱的流速皆可高於或相近於以商用樹脂CR-20填充的管柱。研究報導顯示，幾丁聚糖對金屬的吸附能力和幾丁聚糖的顆粒大小成反比 [36,37]。因此，若考慮盡量降低幾丁聚糖的尺寸大小以提高其吸附能力，則以尺寸等級為Large (0.212 ~ 0.425 mm) 的幾丁聚糖較為適用。因為以Large (0.212 ~ 0.425 mm) 的幾丁聚糖填充的管柱之平均流速可高達35 ml / min，這和以商用樹脂 (CR-20) 填充的管柱之平均流速 (37 ml / min) 相近，顯示兩者皆為具備高通透性的吸附劑。

3-3-3 L-Chitosan-20 對二價銅離子的吸附平衡

根據上述各實驗的結果，經由去乙醯化反應20分鐘後所得的部分去乙醯化幾丁聚醣，研磨篩選出尺寸等級為Large (0.212 ~ 0.425 mm) 的顆粒（簡稱為L-Chitosan-20）是最合適的吸附劑。因為其可同時符合高去乙醯化程度、小尺寸（應有較高的吸附能力）、高通透性，因此我們選定L-Chitosan-20進行後續測試。CR20是一種經過交聯後的聚苯乙烯 (polystyrene) 所組成的螯合性樹脂 (chelating resin)，它並具有聚胺 (polyamine) 可做為螯合官能基 (chelating group)。CR-20的活性官能基 (胺基) 和幾丁聚醣非常相似。因此，本實驗以二價銅離子為範例金屬，並以商用樹脂 (CR-20) 為吸附劑之對照組，以探討經過去乙醯化處理之蟹殼 (幾丁聚醣) 對於金屬的吸附行為。由於已有研究報導：在pH 6的硫酸銅水溶液中之幾丁聚醣對於二價銅離子的吸附能力，要比其在pH 3、pH 4、pH 5的硫酸銅水溶液中的吸附能力高 [4]。另外，原廠建議CR-20的操作pH為6 ~ 10。因此，本研究的實驗都將硫酸銅水溶液維持在接近pH 6的範圍內。圖3-3顯示由實驗求得之L-Chitosan-20及CR20於pH 6環境分別對於二價銅離子吸附的平衡等溫線 (equilibrium isotherm)，二者皆符合蘭牟爾吸附方程式 (Langmuir adsorption equation)：

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{(Q_{\max}) \cdot K_s} \quad (\text{方程式-3})$$

其中 Q_{\max} 是單層覆蓋 (monolayer coverage) 模式下的最大吸附能力，而 K_s 是代表吸附能量的蘭牟爾吸附平衡常數 (ml/mg)。

以實驗求得吸附劑吸附二價銅離子的 Q 和 C_e ，並以 (C_e/Q) 對 (C_e) 做圖，結果顯示於圖3-4。這些吸附等溫線在整個實驗的濃度範圍內呈一直線，且其相關係數 (correlation coefficient) 極高 ($R^2 > 0.99$) (表3-1)。這強烈暗示著二價銅離子的吸附非常符合蘭牟爾吸附模型

(Langmuir adsorption model): 在含有限定數量的相同吸附作用位置的表面上的單層吸附 [38,39]。由 (C_e/Q) 對 (C_e) 做出的直線回歸圖，可以求得 Q_{\max} 和 K_s ，並摘要於表3-1。由實驗結果可知，L-Chitosan-20對於二價銅離子的吸附能力為46 mg / g，此數值比CR20對於二價銅離子的吸附能力 (34 mg / g) 高約1.35倍。然而，CR20對於二價銅離子吸附之 K_s 值卻大於L-Chitosan-20對於二價銅離子吸附之 K_s 值 (表3-1)。 K_s 數值越大表示吸附等溫線的起始斜率 (initial slope) 越大，這暗示在稀薄的吸附質濃度下，吸附劑對於吸附質有很高的親和力 (affinity) [4]。

由於幾丁聚醣具有高含氮量 (nitrogen content) 及低孔洞性 (porosity)，這使得增加幾丁聚醣顆粒尺寸會降低其對於金屬的吸附能

力 [36]。這種依存性會因為幾丁聚醣顆粒經過膠體形成 (gel formation) 的修飾作用而消失：因為膠體形成的程序使得高分子的網狀結構 (polymeric network) 擴展開來、立體屏障 (steric hindrance) 的現象減低、幾丁聚醣的結晶度降低，這些都會增強物質的傳輸作用 [40]。不同型態的幾丁聚醣對於水溶液中銅離子的吸附能力摘要於表 3-2，交聯過的幾丁膠球 (crosslinked chitosan beads) 由於經過膠體形成的修飾而具有最高的吸附能力。本研究所製造之 L-Chitosan-20 的 Q_{max} (最大吸附能力) 值，介於表 3-2 中所列的各種幾丁聚醣吸附劑之附能力值之間。研究報導 1 g 的去乙醯化蝦殼在平衡條件下可以吸附 17 mg 的二價銅離子 [4]。而本研究所製造之去乙醯化幾丁聚醣 (L-Chitosan-20) 對於二價銅離子吸附能力可高達 46 mg / g。這可能由於先前研究 [4] 採用的幾丁聚醣顆粒尺寸 (0.5 mm ~ 1mm) 較 L-Chitosan-20 的顆粒尺寸 (0.212 mm ~ 0.425 mm) 大，因此降低了可供吸附的表面積，而造成較低的吸附能力。

3-3-4 L-Chitosan-20 對二價銅離子的脫附

為了應用吸附劑於實際廢水處理，對於金屬離子的脫附作用是非常重要的。很多因子會影響金屬脫附的速度，例如：高分子的微結構、結合

強度 (binding strength) [41]。在脫附作用過程中，回收金屬的濃度對於原溶液的金屬濃度的比例 (CR value : concentration ratio value) 必須提高，以期有效率的回收金屬離子。一般來說，由生物高分子吸附的金屬離子可以藉由適當的酸將其脫附和濃縮。本實驗是以濃度1N的硫酸 (H_2SO_4) 水溶液為脫附劑，將銅離子由吸附劑上脫附。脫附研究的結果，將決定是否可從L-chitosan-20回收銅。並且，脫附研究也有助於再生L-chitosan-20，使其可再被用於吸附金屬離子。因此，我們以批次式實驗對吸附劑上的二價銅離子進行脫附。由實驗結果可知，以硫酸分別脫附L-chitosan-20及CR20上的二價銅離子，二者的脫附百分比 (percentage desorption) 皆為94 %。



3-3-5 L-Chitosan-20 對硫酸銅水溶液的導電度移除

因為導電度可視為水質的總體指標 [32]，本研究以批次式實驗探討吸附劑從硫酸銅水溶液中移除導電度的行為。若以 L-Chitosan-20 及 CR20 為吸附劑，實驗結果以硫酸銅水溶液的導電度對於時間的推移圖表示 (圖 3-5)。對於 L-chitosan-20 來說，雖然達到反應平衡的時間較慢，卻能使硫酸銅水溶液的導電度降到較低的程度。這個結果是符合預期的，因為 L-Chitosan-20 對於二價銅離子的吸附能力大於 CR20 對於二價

銅離子的吸附能力。另一方面，L-Chitosan-20 對於硫酸銅水溶液的導電度之移除速率較低，可能因為幾丁聚醣的低孔洞性 (porosity) 所致。

3-3-6 L-Chitosan-20於管柱內對於二價銅離子的吸附

由實驗求得吸附劑 (L-chitosan-20及CR20) 從硫酸銅水溶液中吸附二價銅離子的貫穿曲線 (breakthrough curve)，如圖3-6所示。 C_0 為流入液 (influent) 的二價銅離子濃度， C 為流出液 (effluent) 的二價銅離子濃度。CR20的貫穿發生伴隨著其曲線上的一段陡峭的斜率，L-Chitosan-20的貫穿發生伴隨著其曲線上的起始斜率之後的一段陡峭的斜率。這樣的趨勢顯示下述可能性：二種吸附劑相較之下，L-Chitosan-20對於銅的吸附作用受到顆粒內擴散性 (intraparticle diffusivity) 的影響較大。另外，以L-Chitosan-20對於起始濃度 (C_0) 為300 ppm的二價銅離子進行吸附作用，在吸附了12.7 L的體積之硫酸銅水溶液才有銅的釋出。自此之後，流出液 (effluent) 的二價銅離子濃度 (C) 隨著流入液 (influent) 的體積增加而逐漸增加，直至流出液 (effluent) 的體積達到85.1 L。

藉由計算圖中的曲線上方面積大小，直至流出液的二價銅離子濃度與溶液的起始濃度相同為止，可以求得L-Chitosan-20的動態吸附能力 (dynamic uptake capacities) 為 $40 \text{ mg Cu}^{2+} / \text{g adsorbent}$ ，而CR20的動態吸

附能力為 $27 \text{ mg Cu}^{2+} / \text{g adsorbent}$ 。此管柱吸附實驗的貫穿曲線的結果與批次式吸附實驗的結果有一致的趨勢：與CR20做比較，L-Chitosan-20對於二價銅離子具有較高的吸附能力。另外，對於CR20或L-Chitosan-20，由批次式吸附實驗求得的二價銅離子吸附能力都比由管柱吸附實驗求得的吸附能力高。這可能是由於批次式吸附實驗的作用時間 (24 hr) 較長 (管柱實驗的作用時間 $< 7 \text{ hr}$)，足以讓吸附二價銅離子的作用達到平衡所致。

3-4 結論



蟹殼原本是海鮮加工業的廢棄物，本研究先將蟹殼純化成蟹殼幾丁質，並成功的將蟹殼幾丁質轉化成部分去乙醯化幾丁聚醣。在本研究之反應條件下，蟹殼幾丁質經由去乙醯反應 20 分鐘後所得的幾丁聚醣，其去乙醯化程度已高達 74.9%，因此去乙醯反應 20 分鐘的部分去乙醯化幾丁聚醣被用來進行後續實驗。將上述幾丁聚醣經過研磨及篩選出不同大小的顆粒，經驗證其尺寸等級為 Large (0.212 mm ~ 0.425 mm) 這一組所填充的管柱對於液體的通透性和商用螯合性樹脂 (CR-20) 相當。所以，經由去乙醯化反應 20 分鐘後所得的部分去乙醯化幾丁聚醣研磨篩選出尺寸等級為 Large (0.212 mm ~ 0.425 mm) 的顆粒 (簡稱為

L-Chitosan-20)，最能符合成本效益及實用價值。

針對 L-Chitosan-20 及商用螯合性樹脂 (CR-20)，以批次式實驗於 pH 6 的硫酸銅水溶液進行吸附試驗，發現 L-Chitosan-20 吸附二價銅離子的行為可符合蘭牟爾 (Langmuir) 吸附模型，且其吸附能力優於 CR-20。吸附了二價銅離子的 L-Chitosan-20 及 CR-20 皆可用硫酸進行脫附，其脫附百分比都高達 94 %。另一方面，L-Chitosan-20 和 CR-20 都可移除 pH 6 的硫酸銅水溶液中的導電度，且 L-Chitosan-20 的移除能力優於 CR-20。以 L-Chitosan-20 及 CR-20 分別填充於固定化床管柱進行貫穿吸附實驗，其吸附二價銅離子的趨勢與批次式實驗類似。

因此，本研究成功的將海鮮加工業的廢棄物 (蟹殼) 以最符合實用性及成本效益的製程方式轉化成 L-Chitosan-20。並經由實驗證明 L-Chitosan-20 可作為一種螯合性樹脂，應用於廢水中二價銅離子的回收及導電度的移除。

3-5 參考文獻

- [1] Aderhold, D.; Williams, C. J.; Edyvean, R. G. J. *Biores technol* 1996, 58, 1
- [2] Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. *Colloid Inter Sci* 2002, 255, 64.
- [3] Aksu, Z.; Egretti, G.; Kutsal, T. *Process Biochem* 1998, 33, 393.
- [4] Chu, K. H. *J Hazard Mater* 2002, B90, 77.
- [5] Muzzarelli, A. A. *Natural Chelating Polymers*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1973.
- [6] Rikard, M.; Kunkle, S. *Environ. Monit. Assess.* 1990, 15, 49.
- [7] Pangburn, S.; Trescony, P.; Heller, J. *Chitin, chitosan and related Enzymes*; Academic Press: Orlando, 1984.
- [8] Genç, Ö.; Soysal, L.; Bayramoğlu, G.; Arica, M. Y.; Bektaş, S. *J Hazard Mater* 2003, B97, 111.
- [9] Guibal, E. *Sep. Purif Technol* 2004, 38, 43.
- [10] Muzzarelli, A. A. *Natural Chelating Polymers*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1973.
- [11] Masri, M. S.; Reuter, F. W.; Friedman, M. *J Appl Polym Sci* 1974, 18, 675.
- [12] Evans, J. R.; Davids, W. G.; MacRae, J. D.; Amirbahman, A. *Water Res* 2002, 36, 3219.
- [13] Dambies, L.; Vincent, T.; Guibal, E. *Water Res* 2002, 36, 3699.
- [14] Wan Ngah, W. S.; Liang, K. H. *Ind. Eng. Chem Res* 1999, 38, 1411.
- [15] Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guibal, E. *Hydrometallurgy* 2003, 71, 191.
- [16] Gyliene, O.; Rekertas, R.; Šalkauskas, M. *Water Res* 2002, 36, 4128.
- [17] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M. *Environ Prog* 1990, 9, 35.
- [18] Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. *Colloid Inter Sci* 2002, 255, 64.
- [19] McKay, G.; Blair, H. S.; Findon, A. *Ind J Chem* 1989, 28A, 356.
- [20] de Castro Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. A.; de A. Moura, M. C. P.; Barros Neto, E. L.; de Paiva Telemaco, E. *Langmuir* 2001, 17, 4256.
- [21] Peniche-Covas, C.; Alvarez, L. W.; Arguella-Monal, W. *J Appl Polym Sci* 1992, 46, 1147.
- [22] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M. *Environ Prog* 1990, 9, 35.
- [23] Chui, V.W.D.; Mok, K.W.; Ng, C.Y.; Luong, B.P.; Ma, K.K. *Environ Int*

- 1996, 22, 463.
- [24] Lee, M.Y.; Lee, S.H.; Shin, H.J.; Kajiuchi, T.; Yang, J.W. *Process Biochem* 1998, 33, 749.
- [25] Tseng, R.L.; Wu, F.C.; Juang, R.S.; *J Environ Sci*, 1999, A34, 1815.
- [26] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M. *Environ Prog* 1990, 9, 35.
- [27] Guibal, E.; Milot, C.; Roussy, J. *Wat Environ Res* 1999, 71, 10.
- [28] Wan Ngah, W. S.; Endud, C.S.; Mayanar, R. *React Funct Polym* 2002, 50, 181.
- [29] Kawamura, Y.; Yoshida, H.; Asai, S.; Tanibe, H. *Wat Sci Technol* 1997, 35, 97.
- [30] Howard, K. W. F.; Haynes, J. *Geosci Can* 1993, 21, 1.
- [31] Gurnell, A. M.; Brown, G. H. Tranter, M. *Hydrol. Processes*. 1994, 8, 1.
- [32] Wang, X.; Yin, Z-Y. *Environ Int* 1997, 23, 103.
- [33] Domszy, J.; Roberts, G. *Macromol Chem* 1985, 186, 1671.
- [34] Baxter, A.; Dillon, M.; Taylor, K. *Inter J Biol Macromol* 1992, 14, 166.
- [35] Genç, Ö.; Soysal, L.; Bayramoğlu, G.; Arica, M. Y.; Bektaş, S. *J Hazard Mater* 2003, B97, 111.
- [36] Babel, S.; Kurniawan, T. A. *J. Hazard. Mater.* 2003, B97, 219.
- [37] Peniche-Covas, C.; Alvarez, L. W.; Arguella-Monal, W. *J Appl Polym Sci* 1992, 46, 1147.
- [38] Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. *Colloid Inter Sci* 2002, 255, 64.
- [39] Kaçar, Y.; Arpa, Ç.; Tan, S.; Denizli, A.; Genç, Ö.; Arica, M. Y. *Process Biochem* 2002, 37, 601.
- [40] Masri, M. S.; Reuter, F. W.; Friedman, M. *J Appl Polym Sci* 1974, 18, 675.
- [41] Kesenci, K.; Say, R.; Denizli, A. *Eur Polym J* 2002, 38, 1443.
- [42] Lee, S.T.; Mi, F.L.; Shen, Y.J.; Shyu, S.S. *Polymer* 2001, 42, 1879.
- [43] Bassi, R.; Prasher, S.O.; Simpson, B.K. *Sep Sci Technol* 2000, 35, 547.

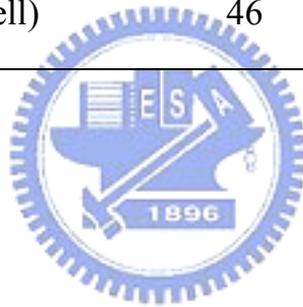
表 3-1 L-chitosan-20 及 CR20 對於二價銅離子的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線之常數及相關係數。

Metal	Adsorbent	Q_{max} (mg/g)	K_s (L/mg)	R^2
Cu^{2+}	L-Chitosan-20	46	0.058	0.999
Cu^{2+}	CR20	34	0.071	0.999



表 3-2 各種幾丁聚醣對於二價銅離子的最大吸附能力。

Adsorbent	Q_{max} (mg/g)	Source
Crosslinked chitosan beads	248	[42]
Chitosan flakes	21	[43]
Prawn shell	17	[4]
L-Chitosan-20 (crab shell)	46	This work



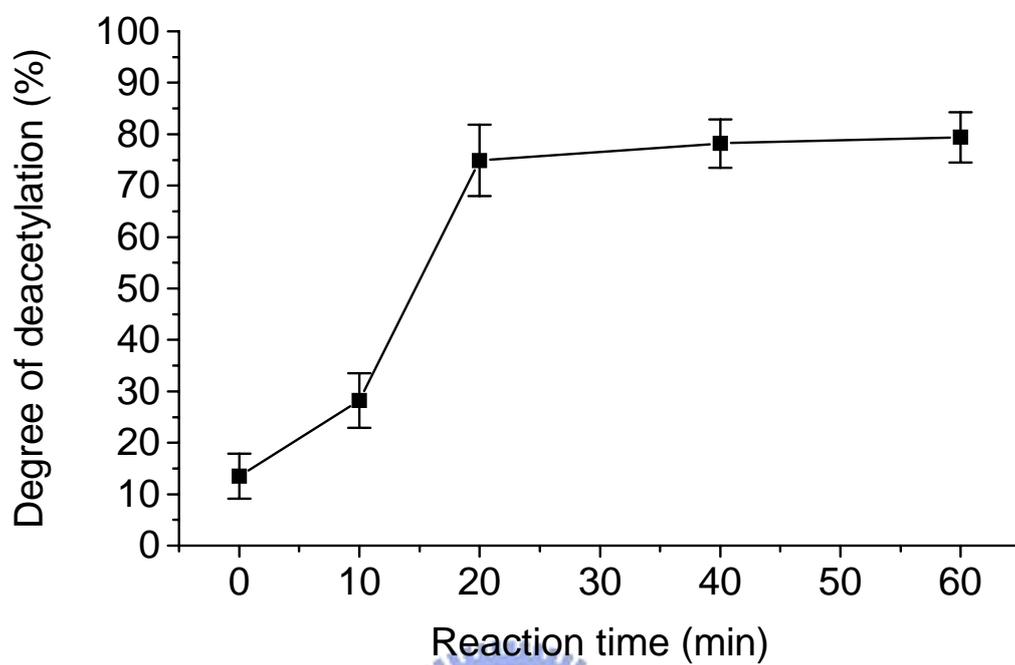


圖 3-1 蟹殼於 90 °C 的 50 % NaOH 分別反應 0、10、20、40、60 分鐘後之去乙酰化程度。

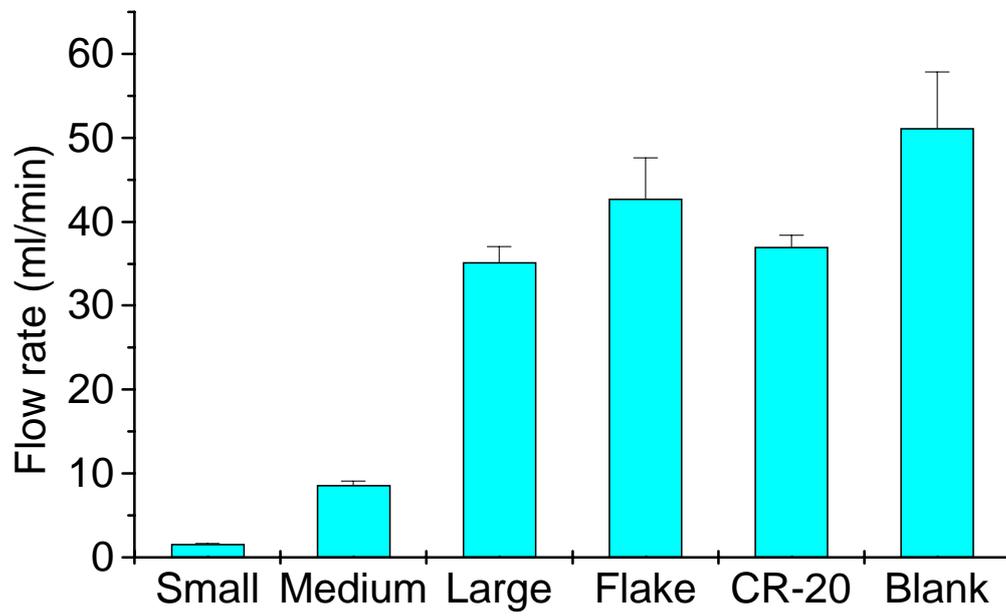


圖 3-2 部份去乙酰化蟹殼的顆粒尺寸對於管柱吸附操作時液體通透性
(流速) 之影響。

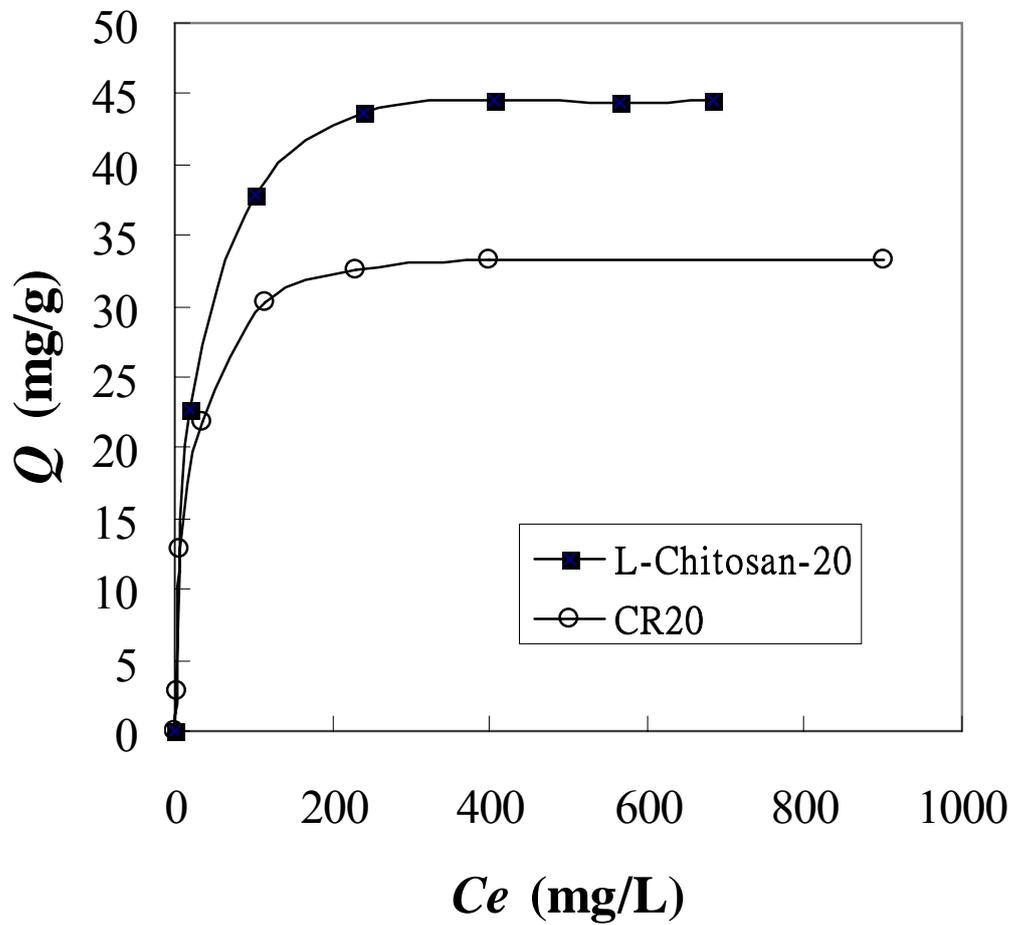


圖 3-3 L-Chitosan-20 (■ solid square) 及 CR20 (○ open circle) 對於二價銅離子的吸附等溫曲線。(曲線是由 Langmuir 方程式計算求得)。

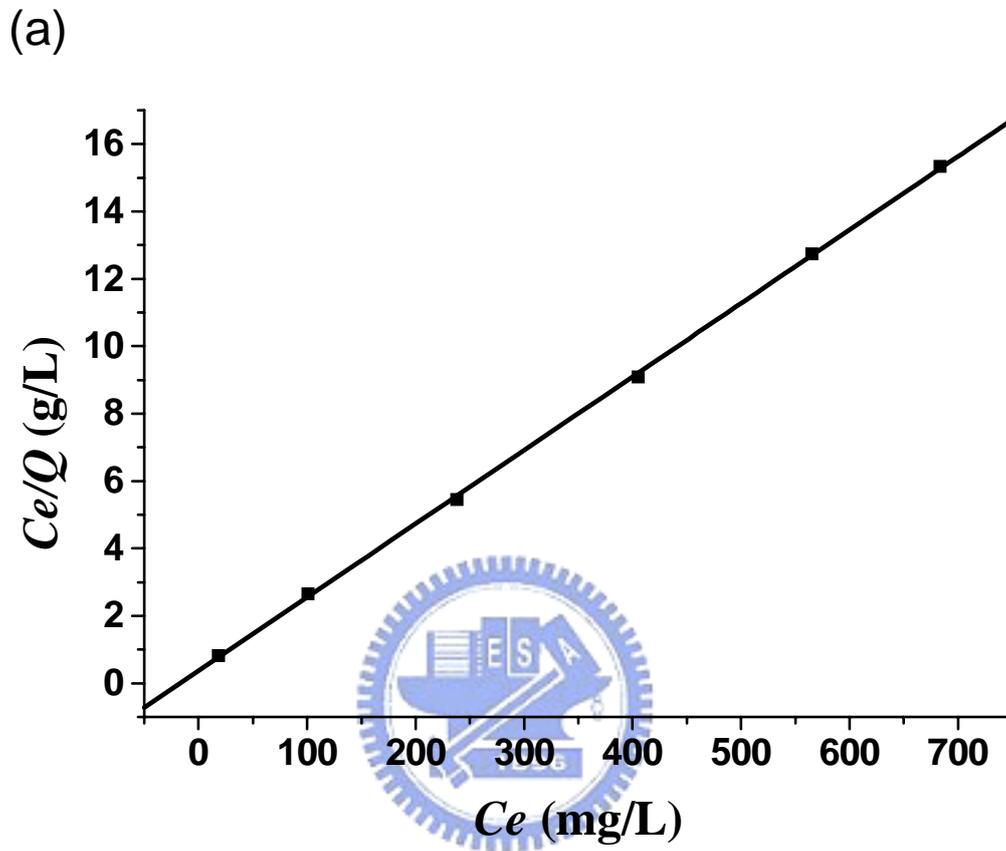


圖 3-4 L-Chitosan-20 (a) 及 CR20 (b) 對於二價銅離子的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線。

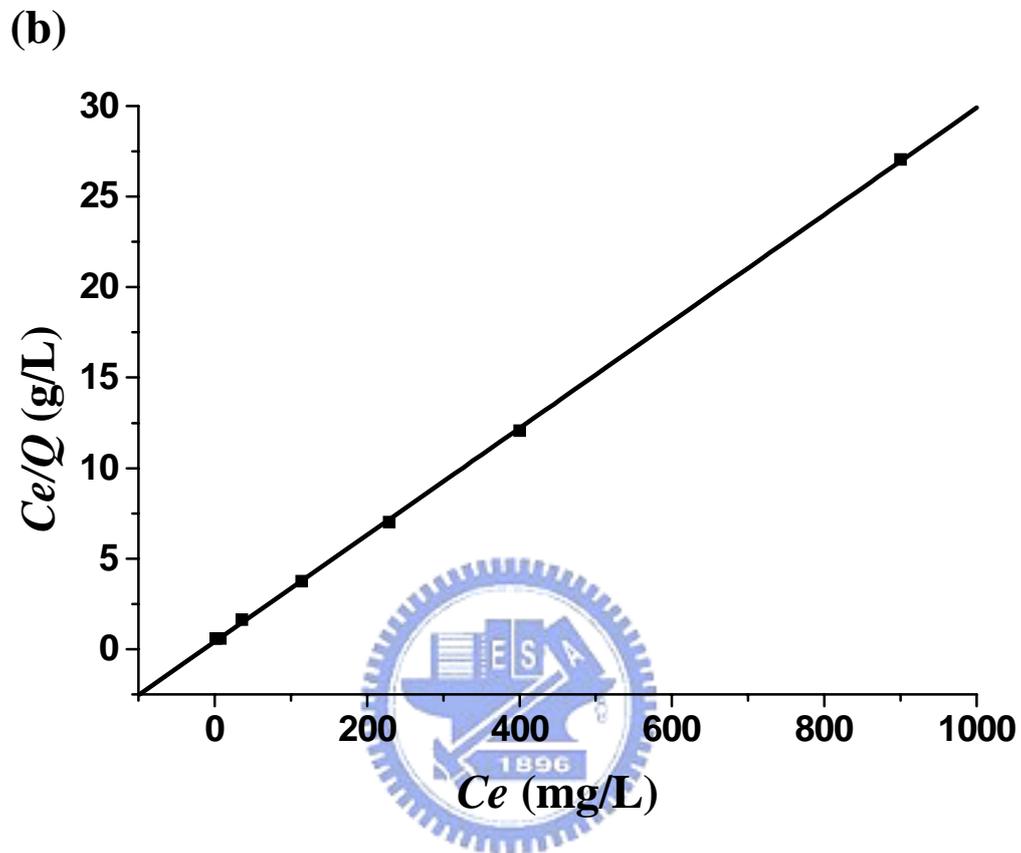


圖 3-4 L-Chitosan-20 (a) 及 CR20 (b) 對於二價銅離子的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線。

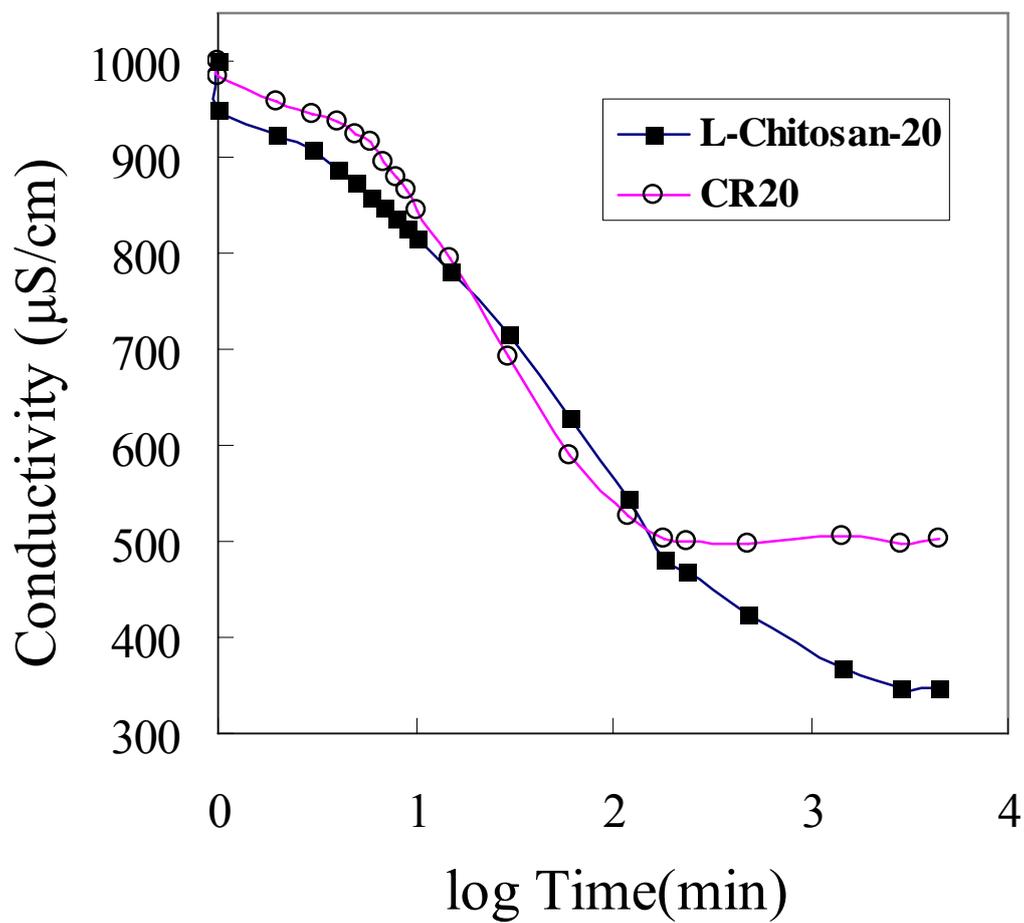


圖 3-5 L-Chitosan-20 (■ solid square) 及 CR20 (○ open circle) 對硫酸銅

水溶液導電度移除之時間推移圖。

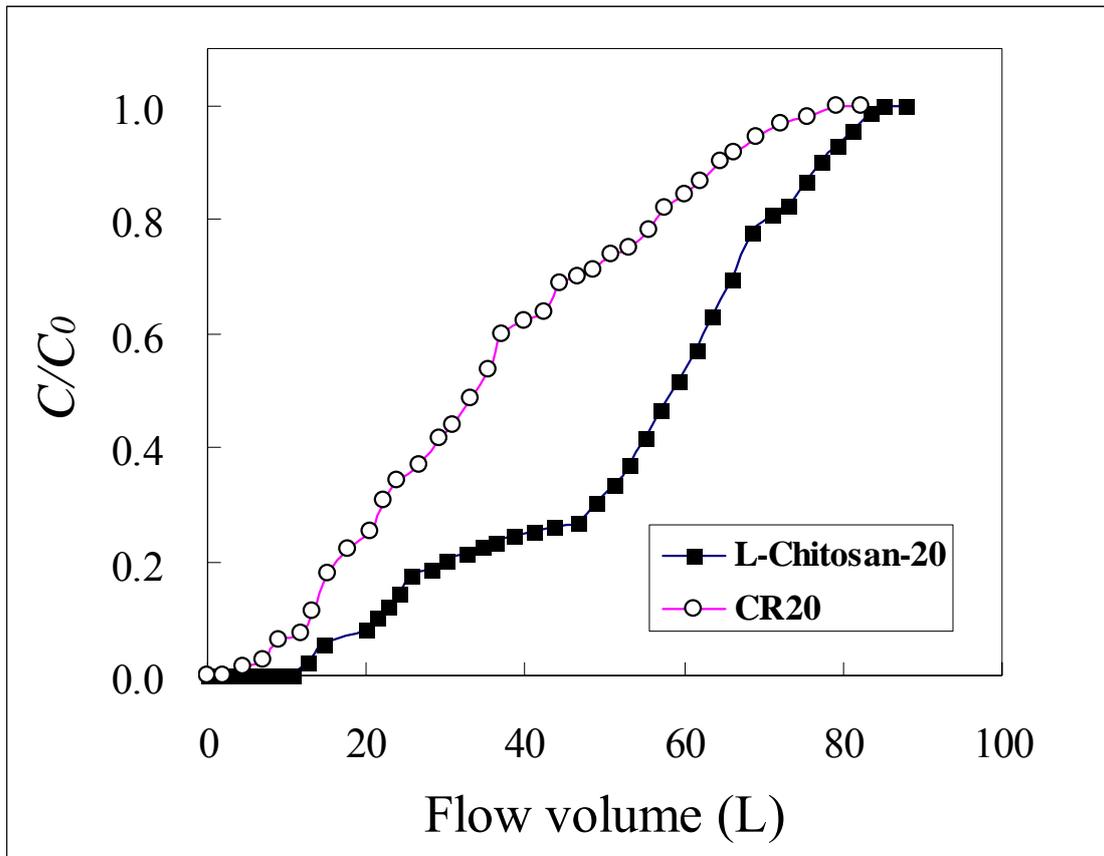


圖 3-6 L-Chitosan-20 (■ solid square) 及 CR20 (○ open circle) 對於硫酸銅水溶液之二價銅離子吸附的貫穿曲線。

第四章 應用含幾丁聚醣的藻酸膠球移除水溶液中的二價汞離子

摘要:

含幾丁聚醣藻酸膠球 (AGCC: alginate gel containing chitosan) 是將經戊二醛 (glutaraldehyde) 交聯的幾丁聚醣粉末固定化在藻酸膠球中，並應用於移除水溶液中的二價汞離子。本研究製備出三種大小的 AGCC 膠球，用以探討 AGCC 膠球對二價汞離子的吸附平衡學及吸附動力學。AGCC 膠球對二價汞離子的吸附能力不受膠球大小的影響，這顯示吸附作用發生在整個膠球材質。AGCC 膠球對二價汞離子的吸附剛開始較快，接著漸漸變慢，表示分子內的擴散是速率限制步驟 (rate-limiting step)。減小 AGCC 膠球大小可以增加其對二價汞離子的吸附速率。將幾丁聚醣包埋在藻酸膠球內，可以增加藻酸膠球對二價汞離子的吸附速率及吸附能力。AGCC 膠球對二價汞離子的吸附能力 (667 mg / g) 比藻酸膠球對二價汞離子的吸附能力大 20 倍。研究結果顯示幾丁聚醣粉末均勻分布於藻酸膠球內，而且二價汞離子可以接觸到深埋於膠球內部的幾丁聚醣。在酸性條件下以 AGCC 膠球作為金屬吸附劑是可行的，並且已

吸附金屬的 AGCC 膠球可以用酸性水溶液進行脫附再生。以硫酸 (H_2SO_4) 對已吸附二價汞離子的 AGCC 膠球進行脫附再生實驗，經歷過連續 3 個循環的吸附和脫附測試後，仍可脫附 95 % 的已被 AGCC 膠球吸附的二價汞離子。本研究顯示 AGCC 膠球可以用來移除廢水中的二價汞離子。



4-1 前言

汞是最具毒性的金屬之一 [1,2]，世界上許多地方都因為汞污染而造成嚴重的環境問題 [3,4]。因此，從水中移除汞離子是非常重要的課題。既有的移除技術包括沉降法 (precipitation)、離子交換法 (ion exchange)及吸附法 (adsorption)。沉降法會產生大量的含汞污泥，離子交換法只對於低濃度的溶解污染物有效。相較之下，我們可以針對汞離子設計特定的吸附劑，而且其體積也遠小於污泥 [2]。Bailey等人測試了很多種用於金屬移除的吸附劑，發現幾丁聚醣可以吸附高量的二價汞離子 [5,6]。



幾丁聚醣是一種天然且具親水性的陽離子聚合物，它是由存在於真菌、昆蟲及甲殼類體內的幾丁質經過N-去乙酰化 (N-deacetylation) 反應而成 [7]。已知幾丁聚醣可吸附汞及其他多種重金屬，詳如3-1 [7-19]。有研究報導幾丁聚醣對二價汞離子的吸附可高達815 mg / g [17]，但後來的研究卻指出其吸附僅有430 mg / g [19]。這兩者的差異主要是由於幾丁聚醣的顆粒大小不同所致:平均直徑0.21 mm ~ 1 mm的幾丁聚醣對二價汞離子的吸附能力為815 mg / g，平均直徑1.25 mm ~ 2.5 mm的幾丁聚醣對二價汞離子的吸附能力為430 mg / g [6]。因為顆粒內質量傳遞 (mass transfer) 的阻礙性，通常需要使用非常小的幾丁聚醣顆粒以改善其吸附

動力學。然而，小顆粒的幾丁聚醣已被證實無法適用於管柱式 (column) 的過濾吸附系統，因為它會造成嚴重的阻塞 (clogging) 及流體限制 (hydrodynamic limitations)。使用幾丁聚醣膠球 (gel beads) 可能是可行的替代方案，因為其兼具良好的擴散特性及流體行為 [23,24]。已有研究報導幾丁聚醣膠球對於二價汞離子的吸附能力為294 mg / g [25]。Merrifield等人的研究顯示硫醇化接枝 (thiol-grafted) 幾丁聚醣膠球對於二價汞離子的吸附能力為1600 mg / g，但是其對於二價汞離子的吸附平衡時間卻長達1200分鐘 [2]。另外，Jeon等人發現氨化 (aminated) 幾丁聚醣膠球對於二價汞離子的吸附能力為476 mg / g，且其對於二價汞離子的吸附平衡時間只需100分鐘 [26]。然而，製備幾丁聚醣衍生物需要進行數個化學修飾的反應。既然幾丁聚醣粉末對於二價汞離子的吸附能力可高達815 mg / g [17]，將幾丁聚醣粉末固定化於一種多孔性的支撐材料，即成為製造一兼具高吸附能力及令人滿意的動力及流體性質的吸附材的一種經濟又有潛力的方法。

藻酸 (alginate) 是由 β -D-mannuronic acid 及 α -L-guluronic acid 以 (1 → 4) 方式連結所組成的天然直鏈狀多醣類。藻酸存在於許多藻類及特定某些細菌體內 [27]。藻酸可以溶解於水中，但是它卻會與多價金屬離子 (例如: Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+}) 形成共沉析作用 (coacervate) 而

沉澱出來 [28]。藻酸是最被廣泛研究的生物高分子之一，應用於移除水溶液中微量的金屬離子 [30,31]。藻酸和金屬間的交互作用是由於 polyuronic acid 的 carboxylate 官能基和金屬形成複合 (complexation) [32,33]。另一方面，藻酸已被用作酵素固定化及微生物細胞固定化的支撐材料 [35]。將腐植酸 (humic acid) 包埋入藻酸膠球內可應用於金屬回收 [34]。已有數篇研究顯示包覆真菌 (fungus) 的藻酸膠球對於二價汞離子的吸附能力高於藻酸膠球對於二價汞離子的吸附能力 [4,39]。然而，包覆真菌 (fungus) 的藻酸膠球對於二價汞離子的吸附能力 (172.41 mg / g) 並不比其他吸附劑高 [2,25,26]。藻酸與幾丁聚醣組合成的複合材料可以做為包括金屬移除的許多應用 [36-38]。Takeshi Gotoh 等人使用水溶性幾丁聚醣製備藻酸與幾丁聚醣複合膠球，可應用於二價銅離子 (Cu^{2+})、二價鈷離子 (Co^{2+}) 及二價鎘離子 (Cd^{2+}) 的吸附 [38]。Huang 等人以一種簡單的方式將幾丁聚醣粉末包埋於藻酸顆粒中製備成幾丁聚醣/藻酸顆粒，用以移除廢水中的鎳離子及氰化鎳。然而，幾丁聚醣/藻酸顆粒對於二價銅離子的吸附能力卻小於藻酸顆粒 [40]。

由於幾丁聚醣可以溶解於稀薄的有機酸中 (硫酸除外)，因此需穩定其化學結構以用於回收酸性水溶液中的金屬 [20]。以戊二醛對於幾丁聚醣進行化學交聯處理可以於其分子鏈之間誘導出新的化學鍵結形成，使

得幾丁聚醣分子鏈可以抵抗如鹽酸 (HCl) 般的酸性水溶液仍不被溶解 [22]。以戊二醛交聯的幾丁聚醣已被用於鎘的回收 [21]。在本研究中，以戊二醛交聯的幾丁聚醣粉末於交聯前後分別量測其溶解度。接著將交聯過後的幾丁聚醣粉末均勻的包埋於藻酸膠球內，製備成含幾丁聚醣藻酸膠球 (AGCC: alginate gel containing chitosan)，並應用於移除水中的二價汞離子。接著分別以電子顯微鏡 (SEM) 及孔洞儀 (porosimeter) 觀察測量AGCC膠球的外觀及孔洞性。本研究以批次式實驗的方式研究AGCC膠球對於二價汞離子的吸附動力學及吸附平衡學。AGCC膠球對二價汞離子的吸附能力明顯優於藻酸膠球對二價汞離子的吸附能力。在已被報導具有實用之動力學特性 (吸附平衡時間 ≤ 100 分鐘) 的吸附劑中，AGCC膠球對二價汞離子的吸附能力 ($667 \text{ mg Hg}^{2+} / \text{g}$) 是目前所知最高的。此外，我們以X光能量散逸分析儀 (EDS) 分析吸附了二價汞離子的AGCC膠球。並且以脫附實驗評估AGCC膠球的重複使用性 (reusability)。

4-2 實驗材料與方法

4-2-1 實驗材料

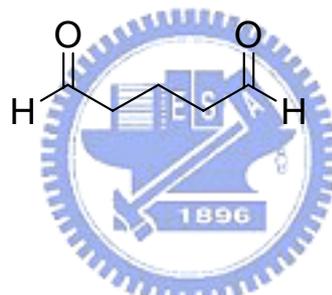
(1) 高度去乙醯化幾丁聚醣：詳細的製備步驟如 2-1 之「高度去乙醯化

幾丁聚醣的製備方式」所述。如此製備出大小介於 0.075 mm ~ 0.106 mm 的幾丁聚醣粉末。幾丁聚醣的去乙醯化程度為 92 %，重量平均分子量 (Mw) 為 280,000，polydispersity index (Mw / Mn) 為 2.8。

(2) 硝酸汞 (mercury nitrate) 標準液：試藥級：Merck。

(3) 藻酸鈉 (sodium alginate)：Sigma-Aldrich。

(3) 戊二醛 (glutaraldehyde) $C_5H_8O_2$ ：Sigma-Aldrich。



M.W = 100.12

(4) 氯化鈣 ($CaCl_2$)：Sigma-Aldrich。

(5) 醋酸 (CH_3COOH)：Sigma-Aldrich。

4-2-2 幾丁聚醣的交聯反應

本研究以戊二醛 (glutaraldehyde) 作為交聯劑。先於槽中調配 2.5 wt % 的戊二醛溶液，並加入適量的幾丁聚醣，使得交聯比率 (crosslinking

ratio: mol GA / mol NH) 成為1:1。交聯反應持續進行24小時。接著以大量去離子水充分洗滌幾丁聚醣粉末，以去除未產生交聯反應的戊二醛。

4-2-3 交聯後幾丁聚醣的溶解性測試

將經過交聯處理幾丁聚醣各0.1 g，分別加入過量的純水或5 % (v / v) 的醋酸水溶液中，攪拌24小時後測試其溶解的程度。並將未經交聯處理的幾丁聚醣如同上述方法進行測試 [41]。

4-2-4 製備含幾丁聚醣藻酸膠球(AGCC)

AGCC (X:Y) 膠球表示其含有藻酸及幾丁聚醣的重量比例為 X:Y。將經過交聯的幾丁聚醣包埋於藻酸膠球的固定化 (immobilization) 程序如下：為了製備 AGCC (5:2) 膠球，將 5 g 的藻酸鈉鹽 (sodium alginate) 溶解於 250 ml 的去離子水，再將 2 g 的幾丁聚醣粉末加入上述溶液並且混合均勻。然後利用蠕動幫浦 (peristaltic pump) 以直徑 0.5 mm 的管子將上述含有幾丁聚醣粉末的藻酸鈉水溶液抽取並逐滴加入 1.0 % 氯化鈣 (CaCl_2) 水溶液中，並且使用同軸向的吹氣以控制液滴的大小 [40,42]。藉此，水溶解性的藻酸鈉可以被轉換成水不溶解性的藻酸鈣膠球 [34]。接著用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移

除，並將此膠球儲存於 4 °C 冰箱備用。AGCC (5:10) 膠球和藻酸膠球也是以相同的方法製備。

4-2-5 電子顯微鏡 (SEM) 觀察

以冷凍乾燥法將直徑 2.7 mm 的 AGCC (5:10) 膠球乾燥，並將此乾燥後的膠球於真空下鍍上一層薄金，再以 Hitachi S-570 電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察。

4-2-6 AGCC 膠球的特性測試

將藻酸膠球、AGCC (5:2) 膠球、AGCC (5:10) 膠球以 70 °C 烤箱烘乾 18 小時，以便測得它們的乾重，並以此秤重法 (gravimetric method) 算出其水含量。藻酸膠球、AGCC (5:2) 膠球和 AGCC (5:10) 膠球的水含量分別為 95.11 %、94.93 %、94.72 %。另外，並以水銀式孔洞測定儀 (mercury porosimeter: Micromeritics Autopore II 9200) 量測 AGCC (5:10) 膠球的孔洞性 (porosity)。

4-2-7 AGCC 膠球的吸附平衡實驗

本研究以硝酸汞溶液進行二價汞離子的吸附實驗：配置含有濃度

1,000 mg / L 二價汞離子的標準溶液，並以溼重 1 g 的藻酸膠球或 AGCC 膠球做為吸附劑進行批次式實驗。於一系列三角錐瓶內分別配製不同濃度的重金屬溶液各 100 mL，各放入溼重 1 g 的吸附劑，以旋轉式震盪混合器 (rotary shaker) 轉速固定在 200 rpm 於溫度 25 °C 進行吸附 24 小時，這段時間足以達到吸附平衡。藻酸膠球、AGCC (5:2) 膠球、AGCC (5:10) 膠球在乾燥過程的重量損失 (即水含量) 分別為 95.11 %、94.93 %、94.72 %。因此，在此平衡實驗中這三種吸附劑之劑量 (dosage) 依序為 0.0489 g-dry weight / 100 ml、0.0507 g-dry weight / 100 ml、0.0528 g-dry weight / 100 ml。在整個吸附過程中，藉由適時以鹽酸及氫氧化鈉調整水溶液的 pH 值，使得水溶液的酸鹼度維持在接近 pH 5。在吸附平衡後，每一個三角錐瓶內的水溶液以原子吸收光譜儀 (AAS: GBC Avanta Σ Atomic Absorption Spectrophotometer) 讀取最終濃度。以吸附劑的乾重為基準，可以根據方程式-1 計算出吸附劑對於金屬的吸附程度：

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{方程式-1})$$

其中 Q 是吸附劑的吸附能力， C_e 水溶液相的金屬濃度， C_0 是起始的金屬濃度， V 是水溶液體積， m 是吸附劑的重量。在此平衡實驗中，所有的參數都是以吸附劑的乾重為基礎去計算。

4-2-8 AGCC 膠球內汞金屬分佈的 SEM 及 EDS 分析

以直徑 2.7 mm 的 AGCC (5:10) 膠球在 pH 5 的環境下對於濃度 500 ppm 的二價汞離子水溶液進行等溫吸附。吸附反應進行 24 小時後，將 AGCC (5:10) 膠球從二價汞離子水溶液中分離出來，以去離子水清洗數次，再於室溫下自然風乾數日，然後保存以供後續觀察。將此乾燥後的膠球以橫切面 (cross section) 方式切片並鍍上一層薄金，再以 Hitachi S-2500 電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察。此膠球內之二價汞離子的分佈是以 SEM 搭配 EDS 進行檢查 [43]。



4-2-9 AGCC 膠球的吸附動力學實驗

以批次式實驗研究吸附劑對於二價汞離子的吸附動力學：將特定濃度 (0.25g-dry weight / 300 ml) 的吸附劑及 300 ml 硝酸汞水溶液加入容量 500 ml 的燒杯中，以馬達傳動一根具有直徑 6 cm 螺葉的四葉攪拌棒，於 25 °C 下以 200 rpm 轉速持續攪拌此水溶液。為了達成此濃度 (0.25g-dry weight / 300 ml) 的吸附劑劑量，分別需於上述 300 ml 硝酸汞水溶液中加入濕重 5.11 g 的藻酸膠球、濕重 4.93 g 的 AGCC (5:2) 膠球、濕重 4.73 g 的 AGCC (5:10) 膠球。在整個吸附過程中，藉由適時以鹽酸及氫氧化鈉調整水溶液的 pH 值，使得水溶液的酸鹼度維持在接近 pH 5。實驗進行時，

吸附劑顆粒是被均勻的分散在燒杯中。我們改變溶液起始濃度 $C(0)$ 以觀察它對吸附動力學的影響。在此實驗進行中，每間隔固定時段即抽取少量水溶液樣品，並以上述方法分析其金屬含量。實驗的結果以 $C(t) / C(0)$ 對於時間（分鐘）所作的圖來呈現，其中 $C(t)$ 是溶液的金屬濃度， $C(0)$ 是溶液起始濃度。

4-2-10 AGCC 膠球的脫附實驗

脫附實驗是以濃度1N的硫酸 (H_2SO_4) 當作脫附劑。AGCC (5:10) 膠球先以下列條件吸附二價汞離子；二價汞離子起始濃度為500 mg / L；AGCC (5:10) 膠球的重量為濕重1 g (乾重0.0528 g)；汞溶液的體積為100 ml；pH 5；溫度25 °C；吸附時間24小時。接著將AGCC (5:10) 膠球放入脫附劑溶液中，以200 rpm的速度攪拌脫附劑溶液24小時。並以上述方式量測脫附劑溶液的二價汞離子濃度。脫附程度以方程式-2計算 [44]：

$$\text{desorption (\%)} = \frac{\text{amount of Hg}^{2+} \text{ ions desorbed}}{\text{amount of Hg}^{2+} \text{ ions adsorbed}} \times 100 \quad (\text{方程式-2})$$

4-3 結果與討論

4-3-1 幾丁聚醣及交聯後幾丁聚醣的溶解度

本研究發現：幾丁聚醣可溶解於濃度5 % (v / v) 的醋酸 (acetic acid)，但不溶解於去離子水。而交聯過的幾丁聚醣不溶解於濃度5 % (v / v) 的醋酸 及去離子水。幾丁聚醣的一級胺基 (primary amine group) 是造成其親水性 (hydrophilicity) 的原因，這也使幾丁聚醣易溶解於稀酸或腐植酸 (formic acid) 中並形成膠體 (hydrogel)。因此，必須藉由戊二醛進行化學交聯，以增強幾丁聚醣的化學穩定性 [45,46]。醛基 (aldehyde group) 和胺基 (amine group) 的反應會形成imine group，並形成幾丁聚醣高分子在酸性環境下的不溶解性 [47]。

4-3-2 AGCC 膠球的性質



AGCC膠球 (含有交聯幾丁聚醣的藻酸鈣膠球)，是於二價鈣離子 (Ca^{2+}) 存在下以液相固化法 (liquid curing method) 製備而成。它們成圓球形，其平均直徑分別集中在接近1.8 mm、2.7 mm、3.6 mm三個很窄的區間。藻酸鈣膠球和經過交聯的幾丁聚醣皆已被證實在酸性環境下非常穩定 [4,28,39]。吸附劑在某些特定條件下操作的穩定性，對於二價汞離子的吸附是一個重要的參數。另外，吸附劑必須不溶解於酸性環境，才能以酸性溶液進行脫附。

利用水銀式孔洞測定儀，我們發現 AGCC (5:10) 膠球的孔洞程度

(porosity) 是 0.59。圖 4-1 是平均直徑 2.7 mm 之 AGCC (5:10) 膠球的 SEM 照片，顯示出此膠球具高度孔洞性，此點與孔洞程度的數據吻合。同時，由 SEM 照片可看出幾丁聚醣均勻分布於藻酸鈣膠球內。這對於 AGCC (5:10) 膠球吸附二價汞離子的作用來說，是一個的非常重要的基本要求。由上述可推論，將幾丁聚醣固定化於藻酸鈣膠球內比幾丁聚醣粉末具有優勢。另外，這也顯示出幾丁聚醣和藻酸可以藉由此方法被均勻的攪合。

4-3-3 AGCC 膠球的吸附平衡

藉由等溫吸附的研究，並以吸附劑的乾重為計算基礎，可以得知藻酸鈣膠球與AGCC膠球吸附二價汞離子的能力。單位乾重吸附劑吸附二價汞離子的能力 (Q) 以及平衡濃度 (C_e) 之間的關係，分別以不同幾丁聚醣含量以及不同顆粒大小的膠球做研究，其結果分別顯示於圖4-2 和圖4-3。所有的等溫吸附實驗結果皆顯示出類似的模式，並符合蘭牟爾吸附方程式 (Langmuir adsorption equation)：

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{(Q_{max}) \cdot K_s} \quad (\text{方程式-3})$$

其中 Q_{max} 是單層覆蓋 (monolayer coverage) 模式下的最大吸附能力，而 K_s 是代表吸附能量的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附平衡常數。

以實驗求得吸附劑吸附二價汞離子的 Q 和 C_e ，並以 (C_e/Q) 對 (C_e) 做圖，結果顯示於圖4-4和圖4-5。這些吸附等溫線在整個實驗的濃度範圍內呈一直線，且其相關係數極高 ($R^2 > 0.99$)。這強烈暗示著二價汞離子的吸附非常符合蘭牟爾 (Langmuir) 吸附模型：發生於吸附劑表面上的單層吸附，此表面含有有限數量之具有相同吸附作用的吸附位置 [15,39]。由 (C_e/Q) 對 (C_e) 做出的直線回歸圖，可以求得 Q_{max} 和 K_s ，並摘要於表4-1。

AGCC 膠球對於二價汞離子的吸附能力會隨著膠球內幾丁聚醣的含量增加而增加 (圖4-2)，這和前述Huang等人製備的幾丁聚醣/藻酸顆粒對於二價銅離子的吸附不同 [40]。這可能是因為幾丁聚醣和藻酸對於二價汞離子的吸附能力不同所致。幾丁聚醣對於二價汞離子的最大吸附能力是815 mg / g [17]，而藻酸對於二價汞離子的最大吸附能力只有32 mg / g (表4-1)。因此，幾丁聚醣扮演著吸附二價汞離子的重要角色。雖然交聯反應在某些程度上會減損幾丁聚醣對於金屬離子的吸附能力，但是這個減損是為了確保幾丁聚醣高分子的穩定所必須的 [5]。並且，有研究報導指出：不論幾丁聚醣的形式或特色為何，異質性交聯 (heterogeneous cross-linking) 會大幅減少大顆粒片狀幾丁聚醣的吸附能力，卻不會對小顆粒幾丁聚醣的吸附能力造成影響 [23]。由計算可得

AGCC (5:10) 對於二價汞離子的最大吸附能力 (Q_{max}) 介於662 mg / g ~ 667 mg / g的範圍，這個數值比純藻酸膠球高出20倍 (表4-1)。因為已知幾丁聚醣對於二價汞離子的吸附能力會隨著其顆粒變小而增加 [6, 17, 19]，所以被固定化於AGCC膠球內的小顆粒 (0.075 mm ~ 0.106mm) 幾丁聚醣會造成其對於二價汞離子的吸附能力之增加。AGCC膠球的高吸附能力可能部份歸因於藻酸膠球的高度孔洞性，它使得所有幾丁聚醣的活化位置 (activated sites) 可以被二價汞離子接觸。整體來說，在AGCC膠球中，幾丁聚醣較負責吸附二價汞離子而藻酸較負責結構性的支撐。

對於許多種金屬離子，幾丁聚醣顆粒的大小已被證實是控制其吸附表現的關鍵參數。而且，這個實驗參數的影響力端視金屬離子的化學特性及吸附劑的特性而定 [20]。因此，關於幾丁聚醣的顆粒大小對於其吸附金屬能力的影響之研究，有許多不同的實驗結果 [6,13,15,20]。有研究報導指出，幾丁聚醣薄片 (flake) 或粉末 (powder) 的顆粒大小會影響其吸附二價汞離子的表現，這樣的結果可以用幾丁聚醣顆粒的表面限制 (surface limitation) 來解釋 [6]。本研究發現，AGCC膠球對於二價汞離子的吸附能力不受膠球大小影響 (圖4-3，表4-1)。這表示吸附作用不僅只發生在AGCC膠球外層，而是發生在整個膠球本體。換言之，若是其吸附能力和膠球大小成正比，即表示在膠球表面有一限制層 (restrictive

layer) 且吸附作用被此限制層所限制。Guibal等人的研究顯示：幾丁聚醣膠球 (chitosan gel bead) 的大小不會影響其吸附能力，但是增加幾丁聚醣薄片的尺寸半徑卻會明顯降低其吸附能力 [13]。在本研究中，將非常小的幾丁聚醣粉末固定化於藻酸膠球中可以顯著提升藻酸膠球的吸附能力(圖4-2)。然而，此吸附能力已被證實不受膠球大小所影響 (圖4-3)。

K_s 數值越大表示吸附等溫線的起始斜率 (initial slope) 越大，這即暗示著在稀薄的吸附質濃度下，吸附劑對於吸附質有很高的親和力 (affinity) [16]。直徑2.7 mm吸附劑對於吸附二價汞離子的吸附等溫線的 K_s 值之大小順序為：AGCC (5:10) > AGCC (5:2) > 藻酸膠球 (表4-1)。這可能是因為幾丁聚醣對於二價汞離子的高吸附力所致。另一方面，AGCC (5:10) 膠球對於吸附二價汞離子的吸附等溫線的 K_s 值之大小順序為：1.8 mm adsorbent > 2.7 mm adsorbent (表4-1)。這最可能是由於單位重量尺寸較小的膠球顆粒具有較大的總外表面積。

將已飽和吸附二價汞離子的 AGCC (5:10) 膠球作橫切面 (cross-section)，並以SEM分析之。其所吸附的汞，以EDS加以定位。圖4-6顯示穿越AGCC (5:10) 膠球橫切面的二價汞離子的分佈形式，由此可觀察到二價汞離子可穿越膠球並均勻的分佈。這樣的分佈顯示出在AGCC (5:10) 膠球成型過程中所產生的開放孔洞及通道，這使得水

溶液於實驗過程中可以穿透並進入膠球內部。更進一步，這也可顯示幾丁聚醣在整個AGCC (5:10) 膠球內的均勻分布。此結果表示二價汞離子可以接觸到固定化在整個AGCC (5:10) 膠球結構中的幾丁聚醣。對於質子化 (protonated) 藻酸膠球也有類似的結果被報導[31]。在AGCC (5:10) 膠球製造成型後，利用SEM和EDS可以發現幾丁聚醣被均質性的固定化於孔洞狀的藻酸膠球內，並且可吸附二價汞離子(圖4-2，圖4-6)。不僅如此，此觀察更符合AGCC (5:10) 膠球對於二價汞離子的高吸附能力。



4-3-4 AGCC 膠球的吸附動力學

吸附動力學的實驗結果以 $C(t)/C(0)$ 對時間 (分鐘) 作圖 (圖 4-7，圖 4-8) 表示，其中 $C(t)$ 是水溶液中的金屬濃度， $C(0)$ 是起始的金屬濃度。每張圖都是在 200 rpm 的攪拌速度下，起始的金屬濃度分別為 10 ppm 和 50 ppm 的實驗條件下求得。此膠球吸附金屬是遵循著二步驟式 (two-step) 的吸附動力學。首先發生的是膠球顆粒外的附著 (表面結合)，且其最為快速。接下來對於金屬的進一步吸收，則受通過膠球內部孔洞的擴散作用所限制。因此，擴散進入藻酸膠球的作用成為此吸附過程的速率決定步驟 (rate-limiting step) [29]。

圖4-7顯示出相同尺寸大小 (直徑2.7 mm) 的不同吸附劑吸附二價汞離子的速率。有趣的是，其對於二價汞離子的吸附速率之排序為：AGCC (5:10) 膠球 > AGCC (5:2) 膠球 > 藻酸膠球。在藻酸微膠球中加入幾丁聚醣可以顯著提升其對於二價汞離子的吸附速率。這可歸因於幾丁聚醣對於二價汞離子的高吸附能力以及藻酸膠球的高孔洞性。

如預期的，由圖4-8可看出減小AGCC (5:10) 膠球尺寸可快速提昇其於吸附作用初期的吸附速率。吸附速率會受膠球尺寸影響，可能是因為單位重量下尺寸較小的膠球具有較大的外表面積，因而具有明顯較快的起始吸附速率 [9]。也有報導指出，減小包埋了生質材料 (biomass) 的藻酸膠球之尺寸，可使此膠球對於金屬的吸附作用提高 [48]。

提高起始濃度可使得吸附速率提高，這是由於其吸附作用的驅動力 (driving force) 較強 (圖4-7，圖4-8)。除此之外，AGCC (5:10) 膠球吸附二價汞離子的吸附平衡時間是60分鐘。表4-2列出本實驗吸附劑對於二價汞離子的吸附能力和平衡時間，並同時列出文獻記載的類似數據以供比較。為了提高對於汞離子的吸附能力，對於經戊二醛交聯過之幾丁聚醣膠球所做的許多種化學修飾都被施行過 [2,25,26]。截至目前為止，AGCC (5:10) 膠球吸附二價汞離子的最大吸附能力 (667 mg Hg^{2+} / g-dry mass)，是所有被報導過具有實用的吸附動力學特性(吸附

時間 ≤ 100 分鐘)的吸附劑中最高的。綜合上述，高吸附能力和快速的平衡時間顯然皆是AGCC (5:10) 膠球的優越性質。

4-3-5 AGCC 膠球的脫附和再生

脫附研究將有益於釐清吸附程序的本質及從AGCC膠球回收二價汞離子 [41]。並且，脫附研究也有助於再生AGCC膠球，使其可再被用於吸附二價汞離子。脫附實驗是以濃度1N的硫酸 (H_2SO_4) 為脫附劑以實行之。利用 (式4-2) 可以算出已吸附500 mg / L二價汞離子的AGCC (5:10) 膠球對於二價汞離子的脫附率 (desorption ratio)，其結果顯示於圖4-9。以濃度1N的硫酸 (H_2SO_4) 水溶液可以脫附超過95 %被吸附的二價汞離子，如此的吸附及脫附循環可以重複三次。當硫酸被用來作為脫附劑，可以將二價汞離子從固體表面脫附至水溶液中。因此，AGCC (5:10) 膠球可被重複使用，且不明顯損失其對於二價汞離子的吸附能力。

4-4 結論

藻酸和幾丁聚醣都是具有環保親和性 (environmental friendly) 的重金屬生物吸附劑。首先將片狀幾丁聚醣研磨並篩選出顆粒大小為平均直徑0.075 mm ~ 0.106 mm的幾丁聚醣粉末，接著用戊二醛交聯這些幾丁

聚醣粉末以克服其溶解性。交聯後幾丁聚醣已被證實不溶解於酸性和中性的水溶液中。將含有定量交聯後幾丁聚醣的藻酸鈉黏稠溶液逐滴的直接滴入氯化鈣溶液中，以形成圓球狀的含幾聚醣藻酸膠球。將平均直徑分別為1.8 mm、2.7 mm、3.6 mm三種不同大小的膠球製成後，由SEM的觀察結果顯示幾丁聚醣粉末是均勻的分布於藻酸膠球中。

含幾聚醣藻酸膠球 (AGCC) 已被成功的作為移除水溶液中二價汞離子的吸附劑，且其吸附平衡可以蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線妥善詮釋。而且於200 rpm的攪拌速度下，其對於汞的吸附可以在60分鐘完成。將幾丁聚醣添加至藻酸膠球內，可同時明顯提升膠球對於二價汞離子的吸附能力及吸附速率。減小AGCC膠球的尺寸可提升其吸附二價汞離子的初速度。然而，其吸附能力並不受膠球的尺寸所影響。由SEM及EDS結果顯示二價汞離子可觸及分佈於整個藻酸膠球結構中的幾丁聚醣。此吸附劑 (AGCC膠球) 可利用酸處理來進行再生及再使用。在經歷三次的吸附/脫附循環後，此吸附劑損失的吸附能力幾乎可以忽略 (高達95%的復原率)。運用暨有的處理技術，此吸附劑易於操作使用。

根據上述結果，AGCC膠球可做為移除廢水中二價汞離子的吸附劑。

4-5 參考文獻

- [1] Kurtland, L. T.; Faro, S. N.; Sieldler, H. *World Neurol* 1960, 1, 370.
- [2] Merrifield, J. D.; Davids, W. G.; MacRae, J. D.; Amirbahman, A. *Water Res* 2004, 38, 3132.
- [3] Mohan, Dines; Gupta, V. K.; Srivastava, S. K.; Chander, S. *Colloids Surf A* 2001, 177, 169.
- [4] Arica, M. Y.; Arpa, Ç.; kaya, B.; Bektaş, S.; Denizli, A.; Genç, Ö. *Bioresource Technol* 2003, 89, 145.
- [5] Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D. *Water Res* 1999, 33(11), 2469.
- [6] Babel, S.; Kurniawan, T. A. *J. Hazard. Mater.* 2003, B97, 219.
- [7] Muzzarelli, A. A. *Natural Chelating Polymers*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1973.
- [8] Masri, M. S.; Reuter, F. W.; Friedman, M. *J Appl Polym Sci* 1974, 18, 675.
- [9] Evans, J. R.; Davids, W. G.; MacRae, J. D.; Amirbahman, A. *Water Res* 2002, 36, 3219.
- [10] Dambies, L.; Vincent, T.; Guibal, E. *Water Res* 2002, 36, 3699.
- [11] Wan Ngah, W. S.; Liang, K. H. *Ind. Eng. Chem Res* 1999, 38, 1411.
- [12] Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guibal, E. *Hydrometallurgy* 2003, 71, 191.
- [13] Gyliene, O.; Rekertas, R.; Šalkauskas, M. *Water Res* 2002, 36, 4128.
- [14] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M. *Environ Prog* 1990, 9, 35.
- [15] Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. *Colloid Inter Sci* 2002, 255, 64.
- [16] Chu, K. H. *J Hazard Mater* 2002, B90, 77.
- [17] McKay, G.; Blair, H. S.; Findon, A. *Ind J Chem* 1989, 28A, 356.
- [18] de Castro Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. A.; de A. Moura, M. C. P.; Barros Neto, E. L.; de Paiva Telemaco, E. *Langmuir* 2001, 17, 4256.
- [19] Peniche-Covas, C.; Alvarez, L. W.; Arguella-Monal, W. *J Appl Polym Sci* 1992, 46, 1147.
- [20] Ruiz, M.; Sastre, A. M.; Guibal, E. *React Funct Polym* 2000, 45, 155.
- [21] Rorrer, G. L.; Hsien, T. Y.; Way, J. D. *Ind Eng Chem Res* 1993, 32, 2170.
- [22] Guibal, E.; Von Offenbergy Sweeney, N.; Vincent, T.; Tobin, J. M. *React Funct Polym* 2002, 50, 149.
- [23] Guibal, E. *Sep. Purif Technol* 2004, 38, 43.

- [24] Crini, G. *Prog Polym Sci* 2005, 30, 38.
- [25] Jeon, C.; Höll, W. H. *Water Res* 2003, 37, 4770.
- [26] Jeon, C.; Park, K. H. *Water Res* 2005, 39, 3938.
- [27] Stokke, B.; Smidsrød, O.; Bruheim, P.; Skjåk-Bræk, G. *Macromolecules* 1993, 24, 4637.
- [28] Arica, M. Y.; Arpa, Ç.; Ergene, A.; Bayramoğlu, G.; Genç, Ö. *Carbohydr Polym* 2003, 52, 167.
- [29] Chen, D.; Lewandowski, Z.; Roe, F.; Surapaneni, P. *Biotech Bioeng* 1993, 41, 755.
- [30] Crist, R. H.; Martin, J. R.; Crist, D. R. *Environ Sci Technol* 1999, 33, 2252.
- [31] Ibanez, J. P.; Umetsu, Y. *Hydrometallurgy* 2002, 64, 89.
- [32] Jang, L. K.; Harpt, N.; Grasmik, D.; Vuong, L. N.; Geesey, G. *J Phys Chem* 1990, 94, 482.
- [33] Wang, Z. Y.; Zhang, Q. Z.; Konno, M.; Saito, S. *Biopolymers* 1993, 33, 703.
- [34] Pandey, A. K.; Pandey, S. D.; Misra, V. *Ecotoxicol Environ Saf* 2002, 52, 92.
- [35] Jianlog, W.; Horan, N.; Stentiford, E.; Yi, Q. *Process Biochem* 2000, 35, 465.
- [36] Murata, Y.; Kontani, Y.; Ohmae, H.; Kawashima, S. *Eur J Pharm Biopharm* 2002, 53, 249.
- [37] Iwasaki, N.; Yamane, S.-T.; Majima, T.; Kasahara, Y.; Minami, A.; Harada, K.; Nonaka, S.; Maekawa, N.; Tamura, H.; Tokura, S.; Shiono, M.; Monde, K.; Nishimura, S.-I. *Biomacromolecules* 2004, 5(3), 828.
- [38] Gotoh, T.; Matsushima, K.; Kikuchi, K.-I. *Chemosphere* 2004, 55, 135.
- [39] Kaçar, Y.; Arpa, Ç.; Tan, S.; Denizli, A.; Genç, Ö.; Arica, M. Y. *Process Biochem* 2002, 37, 601.
- [40] Huang, C.-P.; Chung, Y.-C.; Liou, M.-R. *J Hazard Mater* 1996, 45, 265.
- [41] Wan Ngah, W. S.; Endud, C. S.; Mayanar, R. *React Funct Polym* 2002, 50, 181.
- [42] Thu, B.; Bruheim, P.; Espevik, T.; Smidsrod, O.; Soon-Shiong, P.; Skjåk-Bræk, G. *Biomaterials* 1996, 17, 1031.
- [43] Lee, S. T.; Mi, F. L.; Shen, Y. J.; Shyu, S. S. *Polymer* 2001, 42, 1879.
- [44] Genç, Ö.; Soysal, L.; Bayramoğlu, G.; Arica, M. Y.; Bektaş, S. *J Hazard Mater* 2003, B97, 111.
- [45] Hsien, T. Y.; Rorrer, G. L. *Ind Eng Chem Res* 1997, 36, 3631.
- [46] Ruiz, M.; Sastre, A.; Zikan, M. C.; Guibal, E. *J Appl Polym Sci* 2001, 81(1), 153.
- [48] Chassary, P.; Vincent, T.; Marcano, J. S.; Macaskie, L. E.; Guibal, E.

Hydrometallurgy 2005, 76, 131.

[49] Blanco, A.; Sanz, B.; Llama, M. J.; Serra, J. L. J Biotechnol 1999, 69, 227.



表 4-1 AGCC 膠球對於二價汞離子的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線之常數及相關係數。

Adsorbent		Langmuir		
Type	Size (mm)	Q_{max} (mg/g)	K_s (L/mg)	R^2
Alginate bead	2.7	32	0.066	0.999
AGCC (5:2)	2.7	300	0.100	0.997
AGCC (5:10)	2.7	667	0.126	0.998
AGCC (5:10)	1.8	662	0.170	0.999



表 4-2 各種含幾丁聚醣吸附劑對於二價汞離子之最大吸附能力及吸附平衡時間。

Adsorbent	Qmax (mg/g)	Time to reach equilibrium (min)	Paper source
Chitosan bead	294		[25]
Thiol-grafted chitosan bead	1600	1200	[2]
Aminated chitosan bead	476	100	[26]
AGCC (5:10)	667	60	This study
Alginate bead	32	60	This study

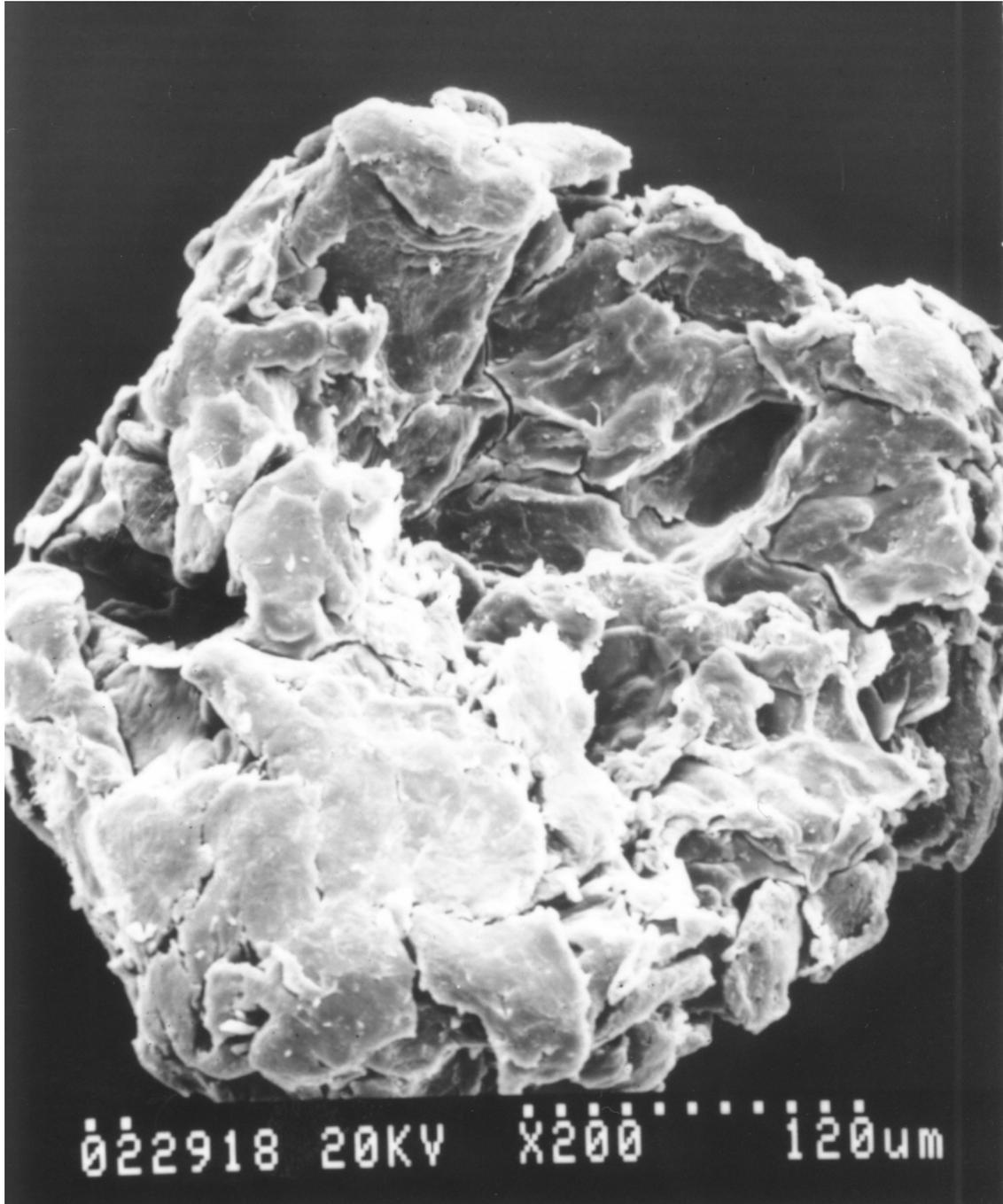


圖 4-1 直徑 2.7 mm 的 AGCC (5:10) 膠球之 SEM 照片：表面 (×200)。

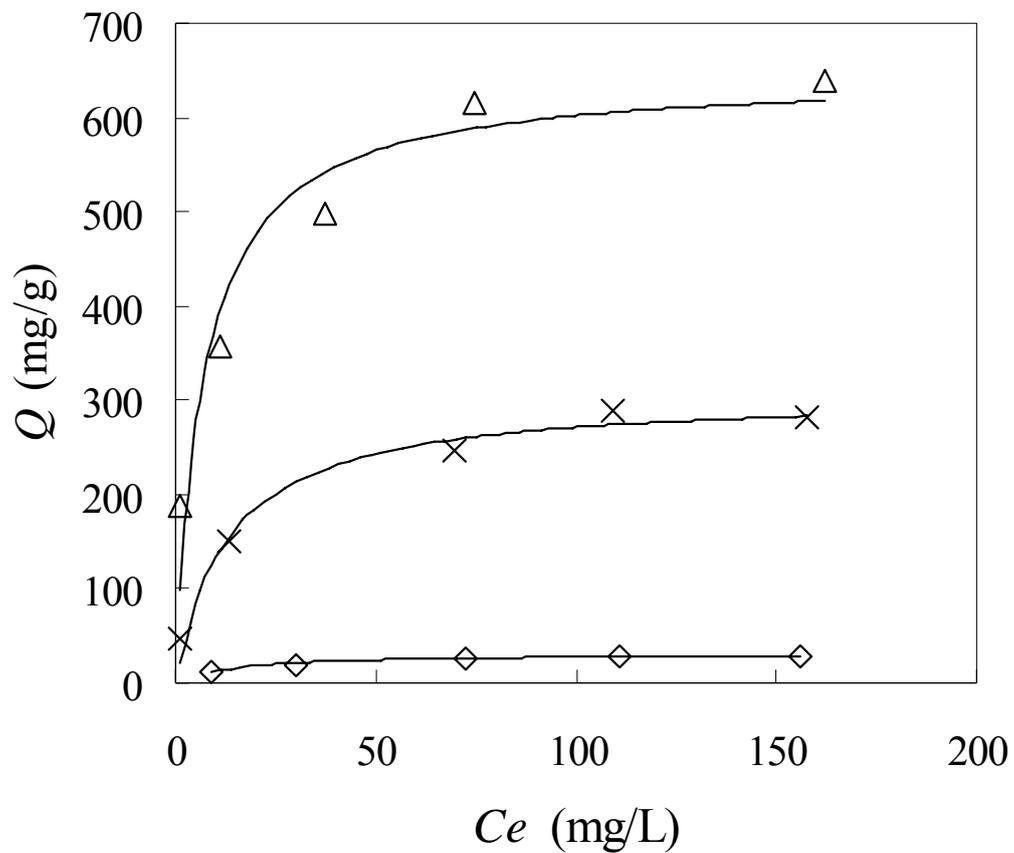


圖 4-2 直徑 2.7 mm 的吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫曲線：藻酸膠球 (\diamond)、AGCC (5:2) 膠球 (\times)、AGCC (5:10) 膠球 (Δ)。(曲線是由 Langmuir 方程式計算求得)。

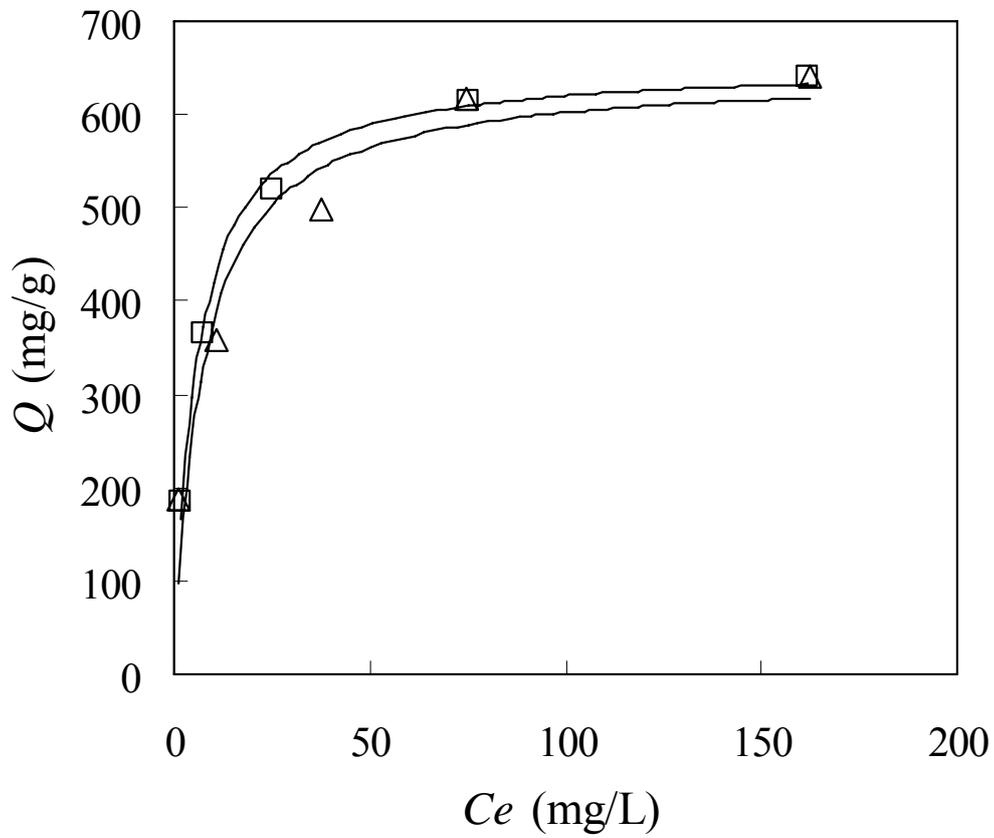


圖 4-3 直徑 1.8 mm (□ open square) 及 2.7 mm (△ open triangle) 的

AGCC (5:10) 膠球對於二價汞離子的吸附等溫曲線。(曲線是由

Langmuir 方程式計算求得)。

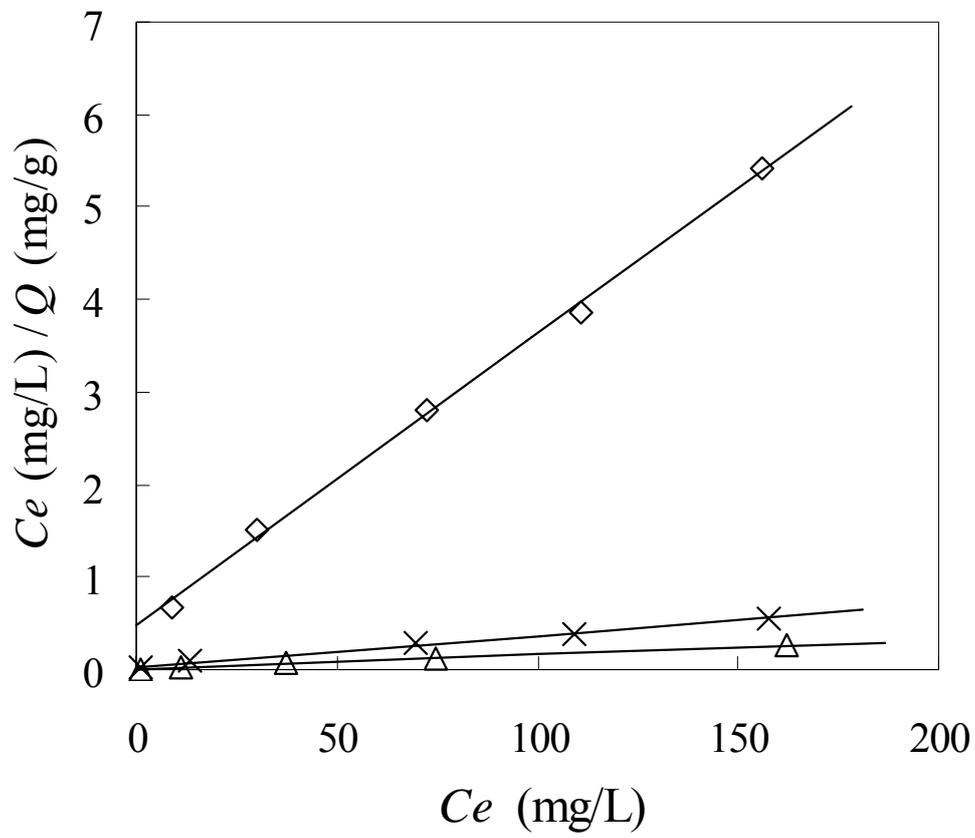


圖 4-4 直徑 2.7 mm 的吸附劑對於二價汞離子的 Langmuir 吸附等溫線：

藻酸膠球 (\diamond)、AGCC (5:2) 膠球 (\times)、AGCC (5:10) 膠球 (Δ)。

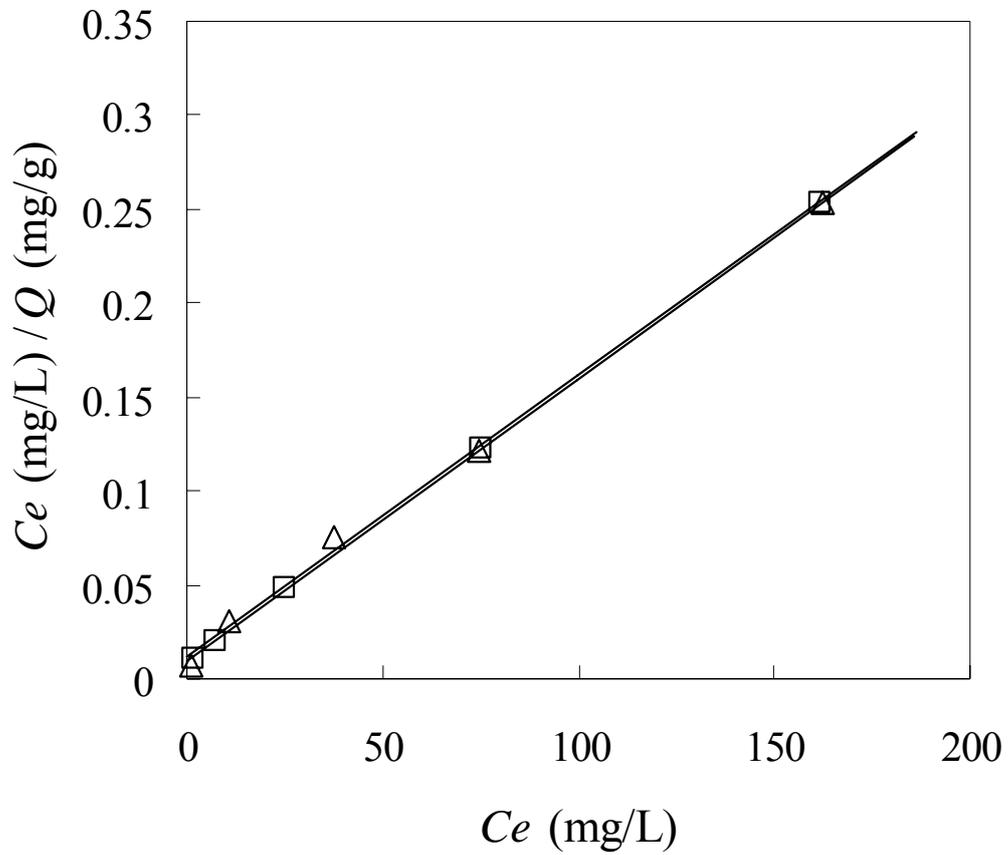


圖 4-5 直徑 1.8 mm (□ open square) 及 2.7 mm (△ open triangle) 的 AGCC (5:10) 膠球對於二價汞離子的 Langmuir 吸附等溫線。

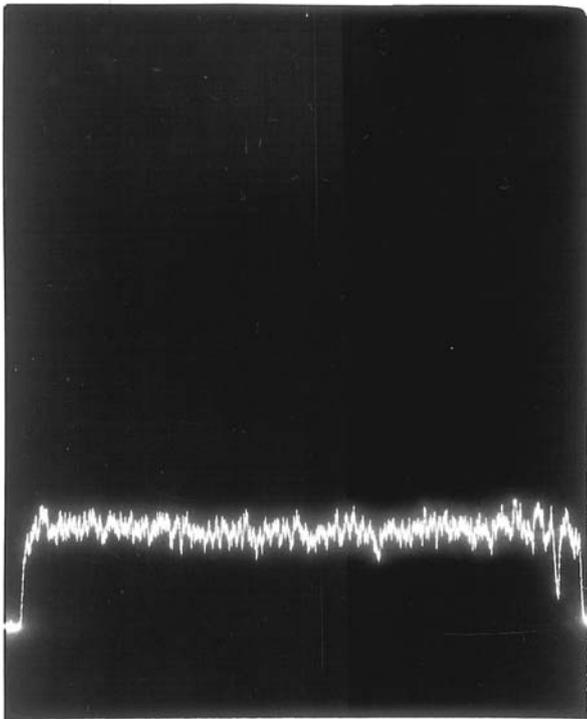
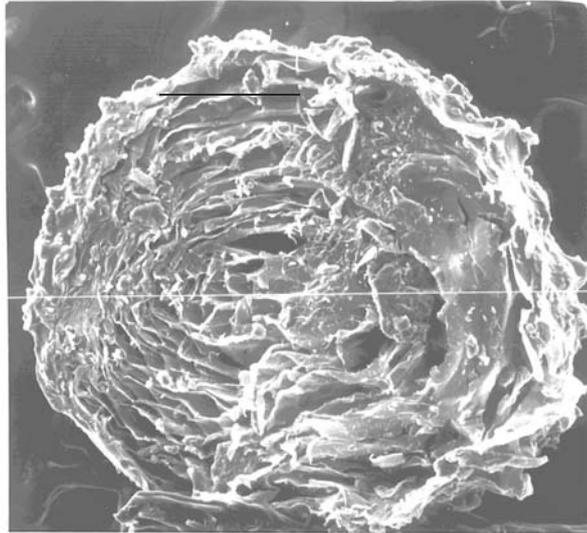


圖 4-6 二價汞離子在 AGCC 膠球中的分佈之 SEM/EDS 分析圖。(上圖橫切線為 EDS 掃描的路徑，下圖的亮線代表汞訊號的強度。)

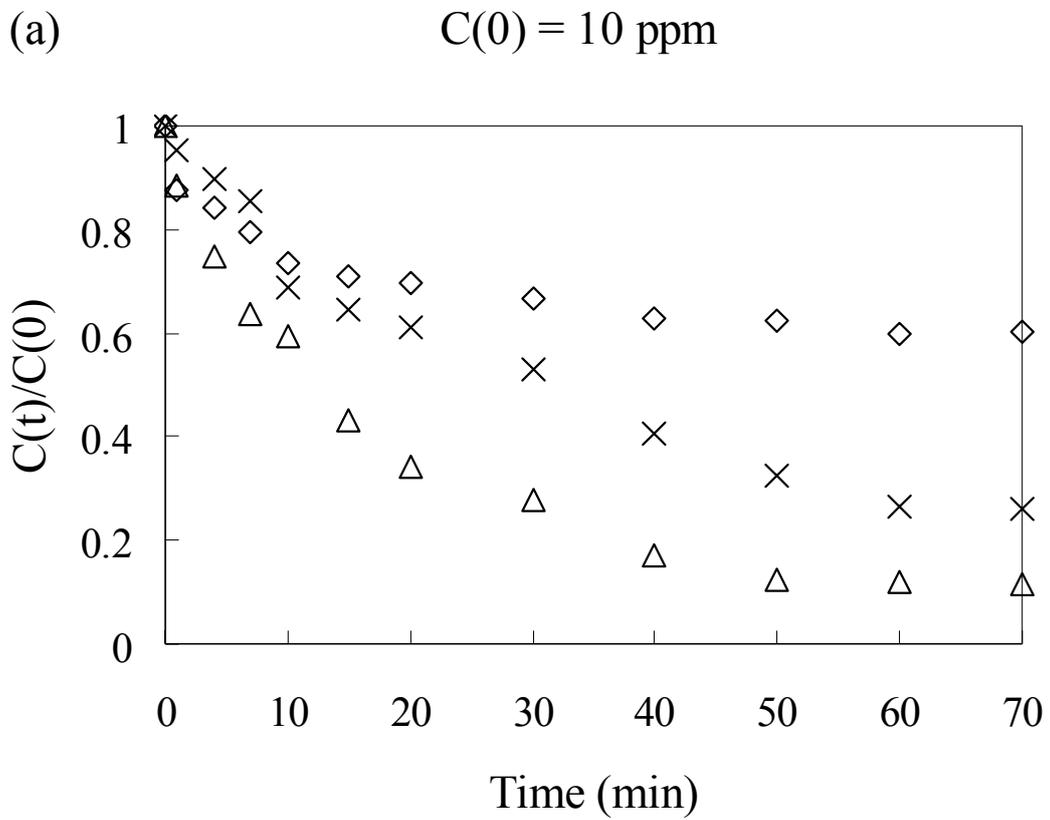


圖 4-7 直徑 2.7 mm 吸附劑的幾丁聚醣含量對於 (a) 10ppm 及 (b) 50ppm 的硝酸汞水溶液之二價汞離子吸附的影響：藻酸膠球 (\diamond)、AGCC (5:2) 膠球 (\times)、AGCC (5:10) 膠球 (Δ)。

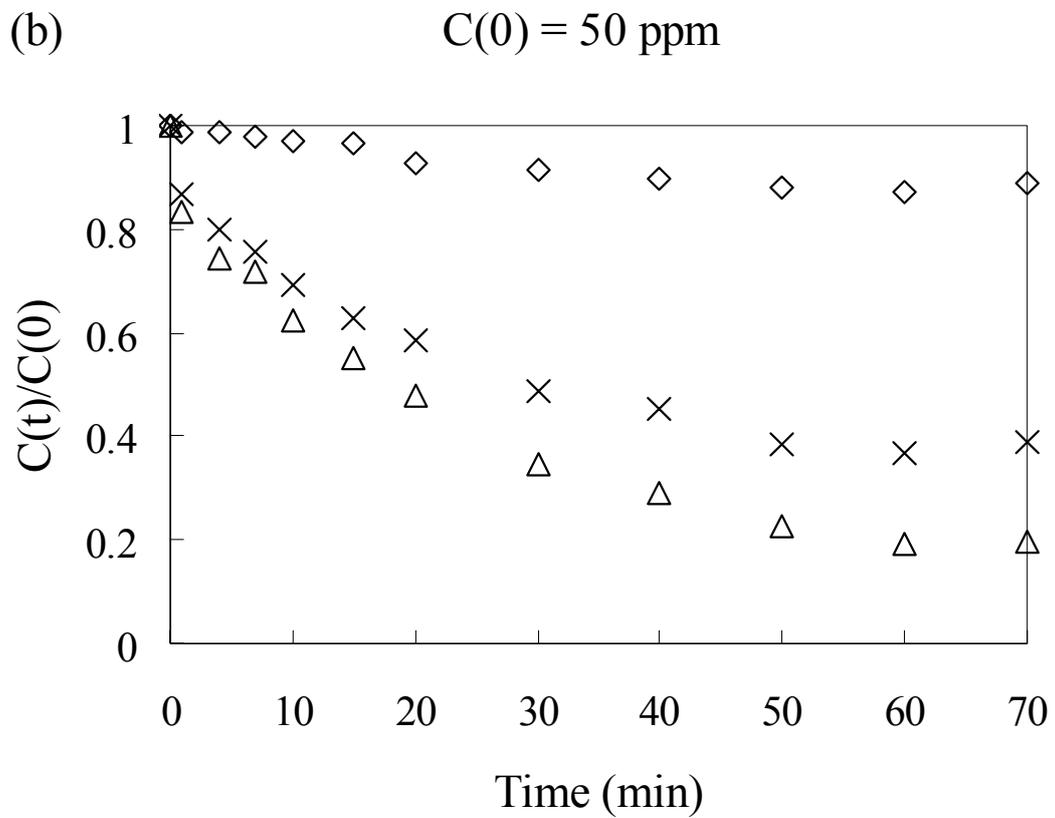


圖 4-7 直徑 2.7 mm 吸附劑的幾丁聚醣含量對於 (a) 10ppm 及 (b) 50ppm 的硝酸汞水溶液之二價汞離子吸附的影響：藻酸膠球 (\diamond)、AGCC (5:2)

膠球 (\times)、AGCC (5:10) 膠球 (Δ)。

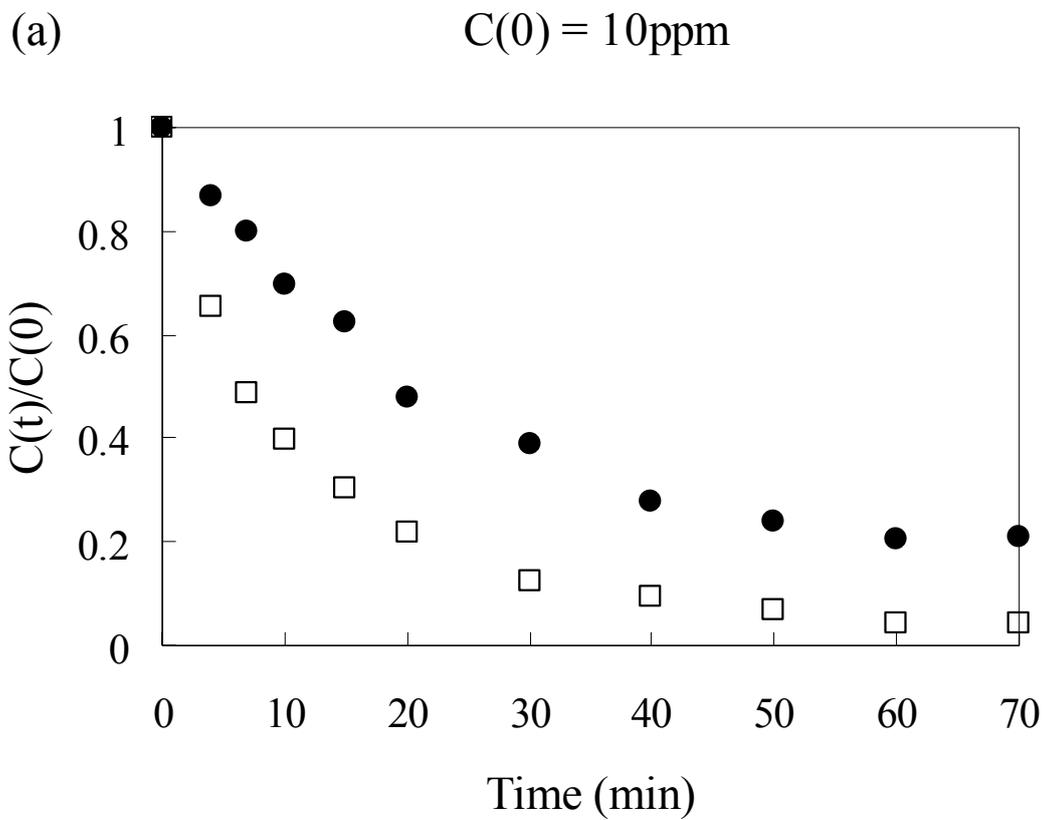


圖 4-8 AGCC (5:10) 膠球顆粒尺寸對於 (a) 10ppm 及 (b) 50ppm 的硝酸汞水溶液之二價汞離子吸附的影響：3.6 mm (• solid circle)、1.8 mm (□ open square)

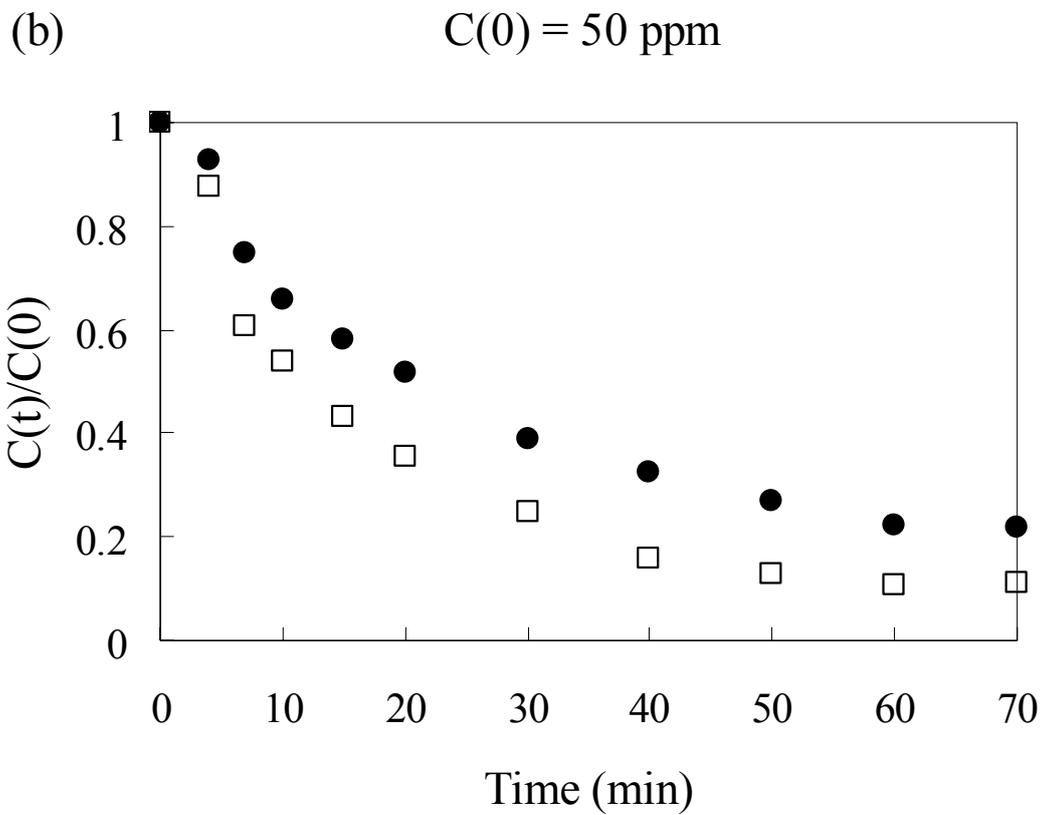


圖 4-8 AGCC (5:10) 膠球顆粒尺寸對於 (a) 10 ppm 及 (b) 50 ppm 的硝酸汞水溶液之二價汞離子吸附的影響：3.6 mm (• solid circle)、1.8 mm (□ open square)。

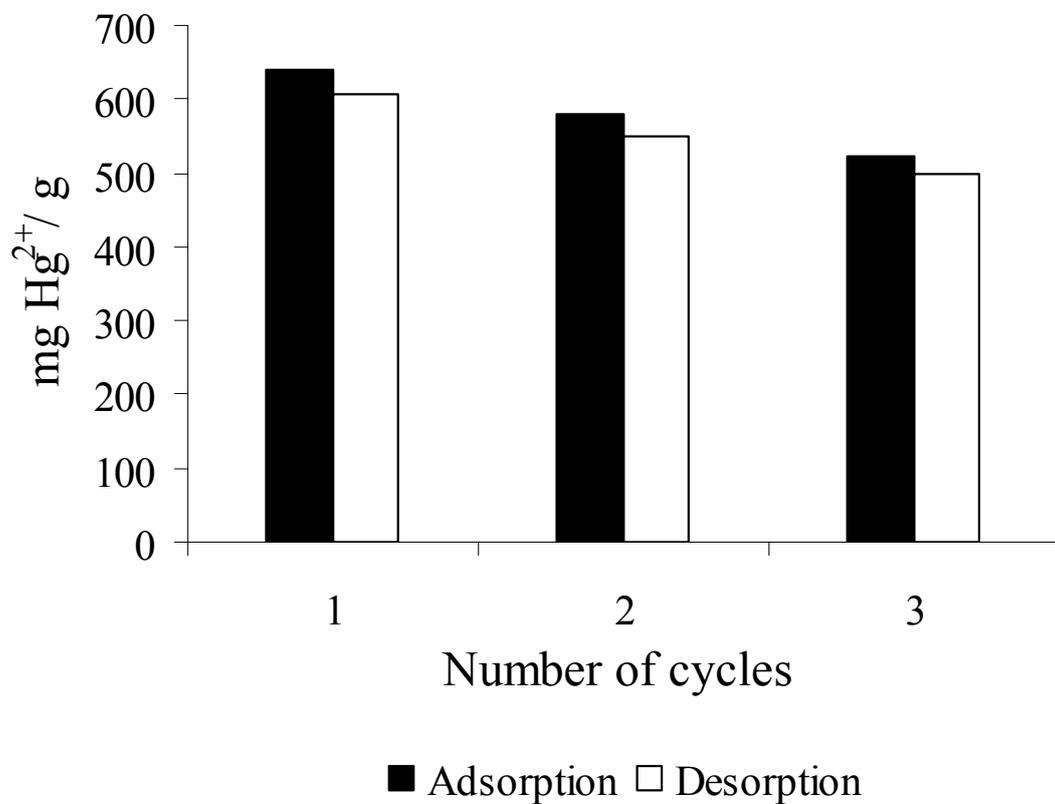


圖 4-9 AGCC (5:10) 膠球的吸附脫附循環。

第五章 應用複合碳吸附劑移除水溶液中的二價汞離子

摘要:

藉由將活性碳及經由綠梔子素 (genipin) 交聯的幾丁聚醣包覆並固定化於藻酸膠球內，可成功製備出一種複合碳吸附劑 (composite carbon adsorbent)，並應用於水中 (例如：飲用水) 二價汞離子的移除。二種大小及二種成分比例的膠球分別被製備出來，並研究其特性。本研究以批次式 (batch) 的實驗方法探討複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附平衡學及吸附動力學。複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附能力受到 pH 值的影響，但不受吸附劑的尺寸大小所影響。減小複合碳吸附劑的尺寸可增加此吸附劑對二價汞離子的吸附速率。然而，複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附能力及吸附速率皆隨著其幾丁聚醣含量的增加而提高。另一方面，複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附能力及吸附速率皆比活性碳對二價汞離子的吸附能力及吸附速率高，這可能因為複合碳吸附劑含有幾丁聚醣。複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附能力高達 (576 mg / g)，這比活性碳對二價汞離子的吸附能力大 7 倍。由實驗結果顯示：幾丁聚醣粉末及活性碳粉末均勻分布於藻酸膠球內，而且二價汞離子可以擴散到膠

球內部。經過交聯修飾的幾丁聚醣具有不溶解於酸性水溶液的特性，顯示在酸性條件下可以複合碳吸附劑作為金屬吸附劑，並且已吸附金屬的複合碳吸附劑可以用硫酸 (H_2SO_4) 水溶液進行脫附及再生。



5-1 前言

現代工業化的進展增加了水中重金屬污染的風險。汞是最具毒性的金屬之一，而且曾爆發最嚴重的重金屬污染之疫情 (Minamata disease) [1]。人體若曝露於汞污染，對於生殖系統、中樞神經系統、肝臟及腎臟會造成毒性，並會造成感覺及心理異常 [2]。因此，從 (飲用) 水中移除汞離子是非常重要的。

活性炭 (activated carbon) 所具備的高孔洞性及巨大表面積 (~ 3000 m² / g)，使其能成為水處理的有效吸附劑 [3]。雖然活性炭已被應用於水中汞的移除 [4]，仍有許多種經化學修飾的活性炭被開發以改善其對於汞金屬的吸附能力 [5-8]。Krishnan 等人製備 sulphurised steam activated carbons，並用作移除水溶液中二價汞離子的吸附劑 [5,8]。Zhang 等人利用 H₂SO₄、H₃PO₄、ZnCl₂ 當作化學活化劑而開發出各種不同的活性炭，並發現以 ZnCl₂ 當作化學活化劑製備出的活性炭對於汞金屬具有最大的吸附能力 [6]。相似的，Kadirvelu 等人使用 H₂SO₄ 及 (NH₄)₂S₂O₈ 進行活性炭的化學活化作用 [7]。另一方面，Xiao 等人開發出 oxidized nanoporous activated carbon 並顯示其對於二價汞離子的吸附能力高達 275 mg / g [9]。然而，許多天然高分子對於二價汞離子的吸附能力高於上述這些經過修飾的活性炭。Bailey、Babel、Kurniawan 等人調

查了許多種天然的重金屬吸附劑，發現幾丁聚醣可以吸附相當大量的二價汞離子 [10,11]。最近的報導指出幾丁聚醣對於二價汞離子的吸附能力可高達1127 mg / g [12]。因此，本研究希望能結合活性碳和幾丁聚醣，以開發出用於移除二價汞離子的一種有效的複合碳吸附劑。

幾丁聚醣是一種無毒性、生物可分解性、具功能性的生物高分子，它是由存在於真菌、昆蟲及甲殼類體內的幾丁質經過N-去乙酰化 (N-deacetylation) 反應而成 [13]。幾丁聚醣可吸附金屬的特性早在1970年就開始被證實 [13]，它可有效的從水溶液中吸附汞及其他多種重金屬 [10-18]。和活性碳作比較，幾丁聚醣被證實對於廢水中的色素及有機化合物之移除更具經濟性 [19]。然而，幾丁聚醣的孔洞性及表面積卻顯著低於活性碳 [20]。由於幾丁聚醣可以溶解於稀薄的有機酸中（硫酸除外），因此需穩定其化學結構以用於回收酸性水溶液中的金屬 [21]。戊二醛 (glutaraldehyde) 是最常被採用以對幾丁聚醣進行化學交聯的交聯劑，但是戊二醛含有具細胞毒性的化學成份 [22]。因此，我們想採用一種無毒性的交聯劑，以將交聯後的吸附劑應用於各種水源（例如：飲用水）的純化。綠梔子素 (genipin) 比戊二醛的細胞毒性小5000 ~ 10,000倍，並被當成食用色素使用 [23]。研究發現綠梔子素也可和幾丁聚醣的 free amine group反應 [23]，這個結果促使我們採用綠梔子素進行幾丁聚

醣的化學交聯。有研究報導幾丁聚醣對二價汞離子的吸附可高達815 mg / g [15]，但後來的研究卻指出其吸附僅有430 mg / g [16]。這兩者的差異主要是由於幾丁聚醣的顆粒大小不同所致:平均直徑0.21 mm ~ 1 mm的幾丁聚醣對二價汞離子的吸附能力為815 mg / g，平均直徑1.25 mm ~ 2.5 mm的幾丁聚醣對二價汞離子的吸附能力為430 mg / g [11]。減小幾丁聚醣的顆粒可增加其吸附金屬離子的表面積，因此對於重金屬有較高的移除效率 [11]。研究報導指出，更小的幾丁聚醣顆粒 (0.177 mm) 對二價汞離子的吸附能力更高 (1127 mg of Hg²⁺ / g) [12]。另一方面，因為顆粒內質量傳遞 (mass transfer) 的阻礙性，通常需要使用非常小的幾丁聚醣顆粒以改善其吸附動力學 [14]。然而，小顆粒的幾丁聚醣已被證實無法適用於管柱式 (column) 的過濾吸附系統，因為它會造成嚴重的阻塞 (clogging) 及流體限制 (hydrodynamic limitations)。使用幾丁聚醣膠球 (gel beads) 可能是可行的替代方案，因為其兼具良好的擴散特性及流體行為 [14,22]。由於幾丁聚醣粉末對於金屬的吸附能力高於幾丁聚醣膠球 [24]，因此將幾丁聚醣粉末固定化於一種多孔性的支撐材料，即成為製造一兼具高吸附能力及令人滿意的動力及流體性質的吸附劑的一種經濟又有潛力的方法 [18]。

藻酸 (alginate) 是存在於藻類細胞壁的無毒性之成分，並已被用作

酵素固定化及微生物細胞固定化的支撐材料 [25,26]。藻酸是由 β -D-mannuronic acid (M) 及 α -L-guluronic acid (G) 以 (1 \rightarrow 4) 方式連結所組成的直鏈狀多醣類。藻酸可以溶解於水中，但是它卻會與多價金屬離子 (例如: Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+}) 形成共沉析作用 (coacervate) 而沉澱出來 [27]。在我們先前的研究中，已利用藻酸膠球將幾丁聚醣固定化，並成功製備出可用於移除水中二價汞離子的含幾丁聚醣藻酸膠球 (AGCC: alginate gel containing chitosan) [18]。因此，我們想利用AGCC以改善活性碳對於二價汞離子的吸附能力。最近Park等人已開發出一種含活性碳藻酸膠球 (AC-AB: activated carbon-containing alginate bead)，並應用於移除飲用水中的二價汞離子。然而，加裝AC-AB的濾水器對於水中二價汞離子的移除效果與未加裝者並無顯著差異 [26]。

雖然幾丁聚醣的表面積 ($3.7 \text{ m}^2 / \text{g}$) 遠低於活性碳的表面積 ($\sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$) [20]，幾丁聚醣對於二價汞離子卻有較高的吸附能力 [10,11]。因此我們在本研究中製備出一種複合碳吸附劑：含幾丁聚醣及活性碳之藻酸膠球 (GCA: alginate gel containing chitosan and activated carbon)，並將其應用於水中 (例如：飲用水) 二價汞離子的移除。首先以綠梔子素交聯幾丁聚醣粉末，並於交聯前後分別量測其溶解度。接著將交聯過後的幾丁聚醣粉末及活性碳藉由liquid curing的方式包埋於藻

酸膠球內。如此製備出的吸附劑呈圓球狀，並將其直徑控制在約為2.7 mm或3.8 mm。我們以電子顯微鏡 (SEM) 觀察GCA膠球的外觀。另外，也研究包埋於GCA膠球內容物的釋出及GCA膠球的膨潤特性 (swelling properties)。我們並針對膠球大小及其內容物混合比例，以批次式實驗 (batch experiments) 的方式研究在pH 7時GCA膠球對於二價汞離子的吸附平衡學及吸附動力學。並且研究pH值對於二價汞離子的吸附能力之影響。複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附能力明顯優於活性碳對二價汞離子的吸附能力。在含活性碳的的吸附劑中，此複合碳吸附劑對二價汞離子的吸附能力 (576 mg Hg²⁺ / g-dry mass) 是目前所知最高的。並且，GCA膠球具備另一種優異的特性：對汞金屬達成吸附平衡的時間短 (< 70 min)。我們先前的研究顯示，AGCC膠球對二價汞離子的吸附能力更高 (667 mg Hg²⁺ / g-dry mass) [18]。然而若與活性碳做比較，幾丁聚醣有其弱點：表面積低、孔洞性低、對於鹼性染料的親和性低、高度特定的應用範圍 [22]。而且，活性碳對於種類繁多的污染物具有很強的吸附能力 [22]。由於此複合碳吸附劑 (GCA膠球) 除了具有幾丁聚醣，也具有活性碳。因此若與AGCC膠球做比較，GCA膠球可能較適用於各種不同的水處理 (例如：飲用水處理)。

5-2 實驗材料與方法

5-2-1 實驗材料

- (1) 高度去乙醯化幾丁聚醣：詳細的製備步驟如 2-1 之「高度去乙醯化幾丁聚醣的製備方式」所述。如此製備出大小介於 0.075 mm ~ 0.106 mm 的幾丁聚醣粉末。幾丁聚醣的去乙醯化程度為 92 %，重量平均分子量 (Mw) 為 280,000，polydispersity index (Mw / Mn) 為 2.8。
- (2) 活性碳顆粒：325 mesh (< 0.045 mm)；Prime Carbons Lanka Limited，斯里蘭卡。
- (3) 硝酸汞 (mercury nitrate) 標準液：試藥級：Merck。
- (4) 醋酸 (CH₃COOH)：Sigma-Aldrich。
- (5) 氯化鈣 (CaCl₂)：Sigma-Aldrich。
- (6) 綠梔子素 (genipin)：Wako Pure Chemical Industries, Ltd。

5-2-2 幾丁聚醣的交聯反應

以 0.5 mM 綠梔子素 (genipin) 於室溫對幾丁聚醣作交聯反應，持續進行 8 小時 (大約於 40 mL 綠梔子素水溶液中含 0.28 g 幾丁聚醣) [23,28]。交聯反應後，接著以去離子水洗滌幾丁聚醣粉末，以便去除未

產生交聯反應的綠梔子素。

5-2-3 交聯後幾丁聚醣的溶解性測試

將經過交聯處理幾丁聚醣各0.1 g，分別加入過量的純水或5 % (v / v) 的醋酸水溶液中，攪拌24小時後測試其溶解的程度。並將未經交聯處理的幾丁聚醣如同上述方法進行測試 [18]。

5-2-4 製備複合碳吸附劑

GCA (X:Y:Z) 膠球表示其含有藻酸、幾丁聚醣、活性碳的重量比例為 X:Y:Z。將活性碳及經過交聯的幾丁聚醣包埋於藻酸膠球的固定化 (immobilization) 程序如下 [18]: 為了製備 GCA (10:12:6) 膠球，將 10 g 的藻酸鈉鹽 (sodium alginate) 溶解於 500 ml 的去離子水，再將 12 g 的幾丁聚醣粉末及 6 g 的活性碳粉末加入上述溶液並且混合均勻。然後利用蠕動幫浦 (peristaltic pump) 以直徑 0.5 mm 的管子將上述含有幾丁聚醣粉末的藻酸鈉水溶液抽取並逐滴加入 0.5 % 氯化鈣 (CaCl_2) 水溶液中，並且使用同軸向的吹氣以控制液滴的大小。藉此，水溶解性的藻酸鈉可以被轉換成水不溶解性的藻酸鈣膠球。接著用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移除，並將此膠球儲存於 4 °C 冰箱備用。

GCA (10:11:7)、GCA (10:0:18)、藻酸膠球也是以相同的方法製備。GCA (10:0:18) 及藻酸膠球的製備是為了做為實驗的比較組。

5-2-5 電子顯微鏡 (SEM) 觀察

以冷凍乾燥法將直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球乾燥，並將此乾燥後的膠球於真空下鍍一層薄金，再以 JEOL (JSM5600) 電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察。

5-2-6 GCA 膠球的特性測試

將過濾法收集到的GCA膠球置於濾紙上，並用濾紙吸除其多餘的水份以評估其平均重量 (濕重)。將GCA膠球以70 °C烤箱烘乾36小時，以便測得它們的乾重，並以此秤重法 (gravimetric method) 算出其水含量。GCA (10:12:6) 膠球、GCA (10:11:7) 膠球和GCA (10:0:18) 膠球的水含量分別為94.78 %、94.55 %、94.24 %。

為了評估包埋於GCA (10:12:6) 膠球內的顆粒 (幾丁聚醣、活性碳) 之釋放作用，於一三角錐瓶內加入300 mL的去離子水及2.5 g濕重的GCA (10:12:6) 膠球，並以旋轉式震盪混合器 (rotary shaker) 轉速固定在200 rpm於溫度25 °C進行旋轉震盪72小時。接著先以孔徑0.991 mm的

篩網將GCA (10:12:6) 膠球由去離子水中分離，篩網的孔徑夠大並足以使幾丁聚醣粉末及活性碳粉末（皆小於0.106 mm）通過。緊接著將此過濾液以Whatman濾膜過濾（孔徑: 1.2 μm），並將濾膜烘乾稱重。可藉由濾膜過濾前後的重量差異，推算出包埋於GCA (10:12:6) 膠球內的顆粒之釋放量。

5-2-7 澎潤度試驗

將濕的吸附劑（直徑: 3.8 mm）置於去離子水中，以進行澎潤度試驗。此所謂「濕的」意指吸附劑剛被製造出來時的狀態。本實驗分別測試藻酸膠球、GCA (10:12:6)膠球、GCA (10:11:7) 膠球。先將 2.5 g 濕的吸附劑浸泡於 300 ml 去離子水中，於固定的時間間隔將吸附劑從水中移出，並立即以吸水紙輕拭後稱重。吸附劑隨著時間的重量變化 (weight change) 可根據下列方程式計算 [37]：

$$\% \text{weight change} = \frac{W_s - W_i}{W_i} \times 100\% \quad (\text{方程式4})$$

其中 W_s 代表澎潤狀態的吸附劑重量， W_i 代表吸附劑的初始重量。

5-2-8 吸附平衡實驗

本研究以硝酸汞溶液進行二價汞離子的吸附實驗，並以 GCA 膠球

或活性碳做為吸附劑進行批次式實驗。於一系列三角錐瓶內分別配製不同濃度的重金屬溶液各 300 mL，放入吸附劑並以旋轉式震盪混合器 (rotary shaker) 轉速固定在 200 rpm 於溫度 25°C 進行吸附 24 小時，這段時間足以達到吸附平衡。GCA (10:12:6) 膠球、GCA (10:11:7) 膠球、GCA (10:0:18) 膠球在乾燥過程的重量損失 (即水含量) 分別為 94.78 %、94.55 %、94.24 %。因此，為了達成此濃度 (0.15 g-dry weight / 300 ml) 的吸附劑劑量，分別需於上述 300 ml 硝酸汞水溶液中加入濕重 2.87 g 的 GCA (10:12:6) 膠球、濕重 2.75 g 的 GCA (10:11:7) 膠球、濕重 2.60 g 的 GCA (10:0:18) 膠球、乾重 0.15 g 的活性碳。藉由等溫吸附的研究，並以吸附劑的乾重為計算基礎，此實驗可以得知 GCA 膠球與活性碳吸附二價汞離子的能力。在吸附二價汞離子的實驗過程中，藉由硝酸及氫氧化鈉調整水溶液的 pH 值，使得水溶液的酸鹼度維持在 pH 7。在吸附平衡後，先以 Whatman 濾膜將吸附劑移除，再將每一個三角錐瓶內的水溶液以原子吸收光譜儀 (AAS: GBC Avanta Σ Atomic Absorption Spectrophotometer) 讀取最終濃度。並且，以不含金屬及不含吸附劑的空白樣品做為控制組。以吸附劑的乾重為基準，可以根據方程式-1 計算出吸附劑對於金屬的吸附程度：

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{方程式-1})$$

其中 Q 是吸附劑的吸附能力， C_e 水溶液相的金屬濃度， C_0 是起始的金屬濃度， V 是水溶液體積， m 是吸附劑的重量。

另外，我們分別以 pH 5、pH 6、pH 7、pH 8 的硝酸汞溶液探討 pH 值對於 GCA (10:12:6) 膠球 (直徑 3.8 mm) 吸附二價汞離子能力的影響。在此測試中，二價汞離子的起始濃度為 480 mg / L，並根據方程式 (2) 計算出吸附劑對於汞金屬的吸附能力。

5-2-9 SEM 及 EDS 分析



以直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球在 pH 7 的環境下對於濃度 480 mg/L 的二價汞離子水溶液進行等溫吸附。吸附反應進行 24 小時後，將 GCA (10:12:6) 膠球從二價汞離子水溶液中分離出來，以去離子水清洗數次，再冷凍乾燥後保存以供後續觀察。將此乾燥後的膠球以橫切面 (cross section) 方式切片並鍍上一層薄金，再以 Hitachi S-2500 電子顯微鏡 (SEM) 搭配 EDS 進行觀察 [18]。

5-2-10 吸附動力學實驗

以批次式實驗研究 GCA 膠球對於二價汞離子的吸附動力學 [18]: 將

GCA膠球及300 ml硝酸汞水溶液 (濃度: 200 ppm) 加入容量500 ml的燒杯中，以馬達傳動一根具有直徑6 cm螺葉的四葉攪拌棒，於25 °C下以200 rpm轉速持續攪拌此水溶液。為了達成此濃度 (0.15 g-dry weight / 300 ml) 的吸附劑劑量，分別需於上述300 ml硝酸汞水溶液中加入濕重2.87 g的GCA (10:12:6) 膠球及濕重2.75 g的GCA (10:11:7) 膠球。在吸附二價汞離子的實驗過程中，藉由硝酸及氫氧化鈉調整水溶液的pH值，使得水溶液的酸鹼度維持在pH 7。在此實驗進行中，每間隔固定時段即抽取少量水溶液樣品，並以上述方法分析其金屬含量。實驗的結果以 $C(t) / C(0)$ 對於時間 (分鐘) 所作的圖來呈現，其中 $C(t)$ 是溶液的金屬濃度， $C(0)$ 是溶液起始濃度。



5-2-11 貫穿實驗

為了研究在連續流式固定化床 (continuous-flow fixed bed) 系統中吸附劑的吸附行為，我們將吸附劑填充於內部直徑 3cm 且高度 20cm 的玻璃管柱以進行貫穿實驗 (breakthrough experiment)。我們將濕重 105.36 g 的 GCA (10:12:6) 膠球 (直徑 3.8 mm) 填充於此管柱，使吸附劑的劑量為 5.5 g-dry weight / column。填充管柱的吸附實驗在 25 °C 的溫度進行，並利用蠕動幫浦 (peristaltic pump) 將濃度 300 mg/L 或 700 mg/L 的

硝酸汞溶液 (pH 7) 由管柱下方以 15 ml / min 的流速注入新填充的管柱內。接著每隔固定時間由管柱上方的流出液取樣，並如同上述方法分析其中的二價汞離子濃度。

5-2-12 脫附實驗

脫附實驗是以濃度 1N 的硫酸 (H_2SO_4) 當作脫附劑。直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球先以下列條件吸附二價汞離子：二價汞離子起始濃度為 480 mg/L；GCA (10:12:6) 膠球的重量為濕重 1 g (乾重 0.0522 g)；汞溶液的體積為 100 ml；pH 7；溫度 25 °C；吸附時間 24 小時。接著將 GCA (10:12:6) 膠球放入脫附劑溶液中，以 200 rpm 的攪拌速度攪拌脫附劑溶液 24 小時。並以上述方式量測脫附劑溶液的二價汞離子濃度。脫附的程度以方程式-2 計算之 [18]：

$$\text{desorption (\%)} = \frac{\text{amount of Hg}^{2+} \text{ ions desorbed}}{\text{amount of Hg}^{2+} \text{ ions adsorbed}} \times 100 \quad (\text{方程式-2})$$

5-3 結果與討論

5-3-1 幾丁聚糖及交聯後幾丁聚糖的溶解度

本研究發現：幾丁聚糖可溶解於濃度 5 % (v / v) 的醋酸 (acetic

acid)，但不溶解於去離子水。我們採用天然且無毒性的交聯劑（綠梔子素：genipin）以交聯幾丁聚醣，而交聯過的幾丁聚醣不溶解於濃度5 % (v/v) 的醋酸及去離子水。幾丁聚醣的一級胺基 (primary amine group) 是造成其親水性 (hydrophilicity) 的原因，這也使幾丁聚醣易溶解於稀酸或腐植酸 (formic acid) 中並形成膠體 (hydrogel)。因此，必須藉由綠梔子素進行化學交聯，以增強幾丁聚醣的化學穩定性 [23,28]。幾丁聚醣和綠梔子素的反應機制先前已被研究 [29]。由於幾丁聚醣的胺基 (amine group) 之親核性攻擊 (nucleophilic attack)，使得綠梔子素進行開環反應 (ring-opening reaction) 並形成醛基中間體 (intermediate aldehyde group)。與親核性反應劑 (nucleophilic reagent) (如：幾丁聚醣) 反應的綠梔子素分子，會進一步進行聚合反應 (polymerization) 並形成環狀的交聯結構 (cyclic cross-linking structure) [28]。

5-3-2 複合碳吸附劑的性質

我們已證實將幾丁聚醣固定化於藻酸膠球內比幾丁聚醣粉末具有優勢 [18]。在本研究中，幾丁聚醣與活性碳皆被固定化於藻酸膠球內。複合碳吸附劑即指「含有幾丁聚醣及活性碳的藻酸膠球」（簡稱：GCA 膠球），它是於二價鈣離子 (Ca^{2+}) 存在下以液相固化法 (liquid curing

method) 製備而成。此複合碳吸附劑呈圓球形，其平均直徑分別集中在接近2.7 mm和3.8 mm二個很窄的區間。如同圖5-1 (a) 所示，溼的GCA (10:12:6) 膠球 (3.8 mm) 是一個黑色的珠子。圖5-1 (b) 是以SEM觀察到的GCA (10:12:6) 膠球之外觀形態。此膠球具孔洞性，這顯示二價汞離子可能可以觸及膠球的內部。

藉由將GCA (10:12:6) 膠球與去離子水於溫度25 °C與攪拌速度200 rpm 下進行批次式接觸72小時後，並未觀察到幾丁聚醣及活性碳從膠球內釋放出來。圖5-2展示了吸附劑在水中的澎潤行為。純藻酸膠球的澎潤程度 (degree of swelling) 高於GCA (10:12:6) 膠球或GCA (10:11:7) 膠球的澎潤程度 (圖5-2)。於藻酸膠球內加入活性碳及交聯的幾丁聚醣，可以降低膠球的澎潤程度。

5-3-3 GCA 膠球的吸附平衡

因為大部份飲用水的pH值都接近7，所以吸附實驗在pH 7的環境下進行。此吸附平衡實驗的吸附時間是24小時。本論文藉由等溫吸附的研究，並以吸附劑的乾重為計算基礎，可以得知GCA膠球與活性碳吸附二價汞離子的能力。單位乾重吸附劑吸附二價汞離子的能力 (Q) 以及平衡濃度 (C_e) 之間的關係，分別顯示於圖5-3 和圖5-4。所有的等溫吸附

實驗結果皆顯示出類似的模式，並符合蘭牟爾吸附方程式 (Langmuir adsorption equation)：

$$\frac{Ce}{Q} = \frac{Ce}{Q_{max}} + \frac{1}{(Q_{max}) \cdot K_s} \quad (\text{方程式-3})$$

其中 Q_{max} 是單層覆蓋 (monolayer coverage) 模式下的最大吸附能力，而 K_s 是代表吸附能量的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附平衡常數。

以實驗求得吸附劑吸附二價汞離子的 Q 和 Ce ，並以 (Ce/Q) 對 (Ce) 做圖，結果顯示於圖5-5。這些吸附等溫線在整個實驗的濃度範圍內呈一直線，且其相關係數極高 ($R^2 > 0.99$)。這暗示著二價汞離子的吸附非常符合蘭牟爾 (Langmuir) 吸附模型 [20]。由 (Ce/Q) 對 (Ce) 做出的直線回歸圖，可以求得 Q_{max} 和 K_s (表5-1)。表5-2列出吸附劑對於二價汞離子的吸附能力，同時也列出源自於其它研究文獻的類似結果以供比較。

GCA 膠球對於二價汞離子的吸附能力會隨著膠球內幾丁聚糖的含量增加而顯著增加 (表5-1)，這可能是因為幾丁聚糖和活性碳對於二價汞離子的吸附能力不同所致。幾丁聚糖對於二價汞離子的最大吸附能力是1127 mg/g [12]，而活性碳對於二價汞離子的最大吸附能力只有82 mg / g (表1)。同時，藻酸對於二價汞離子的最大吸附能力只有32 mg / g [18]。因此，幾丁聚糖扮演著提高GCA膠球對於二價汞離子吸附能力的重要角

色。雖然交聯反應在某些程度上會減損幾丁聚醣對於金屬離子的吸附能力，但是這個減損是為了確保幾丁聚醣高分子的穩定所必須的 [10]。並且，有研究報導指出：異質性交聯 (heterogeneous cross-linking) 不會對小顆粒幾丁聚醣的吸附能力造成影響 [14]。由計算可得2.7 mm的GCA (10:12:6) 膠球對於二價汞離子的最大吸附能力 (Q_{max}) 是576 mg / g，這是文獻報導的含碳吸附劑中所具有最大的吸附能力，而且它比活性碳的最大吸附能力高出7倍 (表5-2)。本研究發現GCA膠球對於二價汞離子的吸附能力不受膠球大小影響 (表5-1)，這表示吸附作用不僅只發生在GCA膠球外層，而是發生在整個膠球本體。雖然幾丁聚醣粉末對於二價汞離子的吸附能力 (1127 mg / g或815 mg / g) [12,15] 高於GCA (10:12:6) 膠球的吸附能力，小顆粒的幾丁聚醣粉末並不適用於管柱系統 (因為其會造成管柱阻塞及流體動力的限制)。另外，和幾丁聚醣比較起來，活性碳對於廣泛種類的污染物具有強大的吸附能力 [22]。

K_s 數值越大表示吸附等溫線的起始斜率 (initial slope) 越大，這即暗示著在稀薄的吸附質濃度下，吸附劑對於吸附質有很高的親和力 (affinity) [30]。直徑3.8 mm的複合碳吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫線的 K_s 值之大小順序為：GCA (10:12:6) > GCA (10:11:7) > GCA (10:0:18) (表5-1)。這可能是因為幾丁聚醣對於二價汞離子的高吸附力所致。另一

方面，GCA (10:12:6) 膠球對於吸附二價汞離子的吸附等溫線的 K_s 值之大小順序為：2.7 mm adsorbent > 3.8 mm adsorbent (表5-1)。這最可能是由於尺寸較小的膠球顆粒在相同重量下具有較大的總外表面積。

5-3-4 pH值對於吸附的影響

由於水溶液的pH值是影響重金屬吸附的重要控制參數，因此我們以批次式實驗探討氫離子濃度所扮演的角色。圖5-6顯示pH值對於3.8 mm的GCA (10:12:6) 膠球之二價汞離子吸附的影響，其觀察範圍是pH 5 ~ pH 8。GCA (10:12:6) 膠球對於二價汞離子吸附能力是隨著pH值的增加而增加 (圖5-6)。在酸性水溶液中，二價汞離子和與氫離子 (protons) 會彼此競爭幾丁聚醣分子上的吸附位置 (sorption sites)，因此幾丁聚醣對於二價汞離子的吸附能力會降低。並且，幾丁聚醣分子上的胺基之質子化 (protonation) 會誘發其對於二價汞離子的靜電排斥 (electrostatic repulsion)。當pH值升高時，上述的競爭效果及靜電排斥皆會降低。Dzul Erosa等人曾針對幾丁聚醣吸附劑的鎘吸附做研究，並發現類似的趨勢 [31]。在本研究中，複合碳吸附劑在pH 7 ~ pH 8具有最佳的吸附效果。此實驗結果並暗示了以酸性水溶液進行複合碳吸附劑的脫附及再生之可能性。

5-3-5 SEM/EDS分析

將已飽和吸附二價汞離子的3.8 mm GCA (10:12:6) 膠球作橫切面 (cross-section)，並以SEM分析之。其所吸附的汞，以X-ray EDS分析儀加以定位。我們分析沿著GCA (10:12:6) 膠球橫切面的二價汞離子的分佈形式，由此可觀察到二價汞離子穿越膠球均勻的分佈 (數據未顯示)。這樣的分佈展示出在GCA (10:12:6) 膠球的開放孔洞及通道，這使得含二價汞離子水溶液於實驗過程中可以穿透並進入膠球內部。因為幾丁聚醣對於二價汞離子的吸附可能扮演重要的角色，所以上述觀察結果也可顯示幾丁聚醣在整個GCA (10:12:6) 膠球內的均勻分布。此結果表示二價汞離子可以接觸到固定化在整個GCA (10:12:6) 膠球結構中的幾丁聚醣。對於含幾丁聚醣藻酸膠球及質子化 (protonated) 藻酸膠球也有類似的結果被報導 [18,32]。利用SEM和EDS分析可以發現：幾丁聚醣被均質性的固定於孔洞狀的藻酸膠球。

5-3-6 GCA 膠球的吸附動力學

吸附動力學的實驗結果以 $C(t)/C(0)$ 對時間 (分鐘, min) 作圖表示 (圖 5-7)，其中 $C(t)$ 是水溶液中的金屬濃度， $C(0)$ 是起始的金屬濃度。

此膠球吸附金屬是遵循著二步驟式 (two-step) 的吸附動力學。金屬在膠球顆粒外的附著 (表面結合) 最先發生也最為快速，膠球對於金屬的進一步吸收則受通過膠球內部孔洞的擴散作用所限制。因此，擴散進入藻酸膠球的作用成為此吸附過程的速率決定步驟 (rate-limiting step) [33]。由本實驗結果可知，GCA 膠球對於二價汞離子達到吸附平衡的時間少於 70 分鐘。

圖5-7顯示出相同尺寸大小 (直徑3.8 mm) 的不同吸附劑吸附二價汞離子的速率，其對於二價汞離子的吸附速率之排序為：GCA (10:12:6) 膠球 > GCA (10:11:7) 膠球。這個可預期的結果歸因於GCA (10:12:6) 膠球的幾丁聚醣含量較高。另一方面，由圖5-7可看出減小GCA (10:12:6) 膠球尺寸可快速提昇其於吸附作用初期的吸附速率。吸附速率會受膠球尺寸影響，這可能是因為尺寸較小的膠球於相同重量下具有較大的外表面積 [34]。根據其它研究報導指出，對於含幾丁聚醣藻酸膠球 [18] 及固定化生質材料 (biomass) 的藻酸膠球 [48]，減小其膠球尺寸也可造成其對於金屬的吸附作用提高。

5-3-7 固定化床管柱的吸附貫穿曲線

為了驗證流入液體 (influent) 的起始濃度對於 GCA (10:12:6) 吸附

二價汞離子的效率之影響，我們採用一固定化床管柱 (fixed bed column) 進行二價汞離子的吸附貫穿實驗 (breakthrough experiment)。流入液體的二價汞離子起始濃度為 300 mg/L 或 700 mg/L，且吸附時間是 880 分鐘，實驗結果顯示於圖 5-8。其中，(C_i) 是流入液體的起始濃度，(C_e) 是由管柱流出液體的濃度。藉由計算圖中的曲線上方面積大小，直至流出液的二價汞離子濃度與流入液體的起始濃度相同為止，可以求得吸附劑的動態吸附能力 (dynamic uptake capacities) (表 5-3)。實驗結果顯示 GCA (10:12:6) 對於二價汞離子有很好的吸附能力，且其吸附效率隨著流入液體的起始濃度升高而升高。



5-3-8 GCA 膠球的脫附和再生

再生能力 (regeneration) 是商用吸附劑的一項重要指標。為了評估 GCA 膠球的再生性，我們以批次式實驗進行重複的吸附與脫附。我們先前的研究結果顯示，濃度 1N 的硫酸 (H_2SO_4) 可做為含幾丁聚醣藻酸膠球的脫附劑 [18]。因為高溫氧化有機物的方式常被採用以進行活性碳的再生，酸洗 (acid elution) 的方式並無法移除 GCA 膠球的有機物。然而，本研究的範疇是針對吸附重金屬能力的再生。本研究的脫附實驗是以濃度 1N 的硫酸 (H_2SO_4) 為脫附劑以實行之。利用 (方程式 3) 可以算出已

吸附480 mg/L二價汞離子的GCA (10:12:6) 膠球對於二價汞離子的脫附率 (desorption ratio)。以濃度1N的硫酸水溶液可以脫附超過97 %被吸附的二價汞離子，如此的吸附/脫附循環可以重複三次 (數據未顯示)。當硫酸被用來作為脫附劑，可以將二價汞離子從固體表面脫附至水溶液中。因此，GCA (10:12:6) 膠球可以在不明顯損失其對於二價汞離子的吸附能力下被重複使用。應用重複的吸附與脫附循環，此複合碳吸附劑也許可應用於貴重金屬的回收 (例如：金、銀、白金、鈾)。

5-4 結論



本研究明白的顯示複合碳吸附劑 (GCA膠球) 可作為移除水溶液中二價汞離子的有效吸附劑。將幾丁聚醣固定化於含活性碳的藻酸膠球內可明顯提升其對於二價汞離子的吸附能力。GCA膠球同時具備二種優異的特性：對水溶液中二價汞離子的吸附能力高及達成吸附平衡的時間短 (小於70分鐘)。在經歷過連續三個循環的吸附和脫附後，此GCA膠球仍可脫附97 %被吸附的二價汞離子，這使它可輕易適用於現行的水處理技術。若和目前的傳統濾水材做比較，此複合碳吸附劑有許多優點，例如：對二價汞離子的移除量高、成本低、可重複使用 [26]。因此，預期此複合碳吸附劑可被應用於廣泛的水處理製程 (包括：飲用水淨化器)。

5-5 參考文獻

- [1] Kurtland LT, Faro SN, Sielder H. *World Neurol.* 1960;1:370.
- [2] Merrifield JD, Davids WG, MacRae JD, Amirbahman A. *Water Res.* 2004;38:3132.
- [3] Dias JM, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. *J. Environ. Manage.* 2007;85:833.
- [4] Yardim MF, Budinova T, Ekinci E, Petrov N, Razvigorova M, Minkova V. *Chemosphere* 2003;52:835.
- [5] Krishnan KA, Anirudhan TS. *J. Hazard. Mater.* 2002;B92:161.
- [6] Zhanga FS, Nriagu JO, Itoh H. *Water Res.* 2005;39:389.
- [7] Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, Vennilamani N, Pattabhi S. *Carbon* 2004;42:745.
- [8] Anoop Krishnan K, Anirudhan TS. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002;41:5085.
- [9] Xiao B, Thomas KM. *Langmuir* 2004;20:4566.
- [10] Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. *Water Res.* 1999;33:2469.
- [11] Babel S, Kurniawan TA. *J. Hazard. Mater.* 2003;B97:219.
- [12] Shafaei A, Ashtiani FZ, Kaghazchi T. *Chem. Eng. J.* 2007;133:311.
- [13] Muzzarelli AA. *Natural Chelating Polymers*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1973.
- [14] Guibal E. *Sep. Purif. Technol.* 2004;38:43.
- [15] McKay G, Blair HS, Findon A. *Ind. J. Chem.* 1989;28A:356.
- [16] Peniche-Covas C, Alvarez LW, Arguella-Monal W. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992;46:1147.
- [17] Gamage A, Shahidi F. *Food Chem.* 2007;104:989.
- [18] Chang YH, Huang CF, Hsu WJ, Chang FC. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;104:2896.
- [19] El-Geundi MS. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1997;15:777.
- [20] Ng JCY, Cheung WH, McKay G. *J. Colloid Interf. Sci.* 2002;255:64.
- [21] Ruiz M, Sastre AM, Guibal E. *React. Funct. Polym.* 2000;45:155.
- [22] Crini G. *Prog. Polym. Sci.* 2005;30:38.
- [23] Mi FL, Tan YC, Liang HF, Sung HW. *Biomaterials* 2002;23:181.
- [24] Jeon C, Höll WH. *Water Res.* 2003;37:4770.
- [25] Jianlog W, Horan N, Stentiford E, Yi Q. *Process Biochem.* 2000;35:465
- [26] Park HG, Kim TW, Chae MY, Yoo IK. *Process Biochem.* 2007;42:1371.
- [27] Arica MY, Arpa Ç, Ergene A, Bayramoğlu G, Genç Ö. *Carbohydr. Polym.* 2003;52:167.
- [28] Yuan Y, Chesnutt BM, Utturkar G, Haggard WO, Yang Y, Ong JL, Bumgardne JD. *Carbohydr. Polym.* 2007;68:561.

- [29] Mi FL, Shyu SS, Peng CK. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005;43:1985.
- [30] Chu KH. *J. Hazard. Mater.* 2002;B90:77.
- [31] Dzul Erosa MS, Saucedo Medina TI, Navarro Mendoza R, Avila Rodriguez M, Guibal E. *Hydrometallurgy* 2001;61:157.
- [32] Ibanez JP, Umetsu Y. *Hydrometallurgy* 2002;64:89.
- [33] Chen D, Lewandowski Z, Roe F, Surapaneni P. *Biotech. Bioeng.* 1993;41:755.
- [34] Evans JR, Davids WG, MacRae JD, Amirbahman A. *Water Res* 2002;36:3219.
- [35] Blanco A, Sanz B, Llama MJ, Serra JL. *J. Biotechnol.* 1999;69:227.
- [36] Baxter A, Dillon M, Taylor K. *Int. J. Biol. Macromol.* 1992;14:166.
- [37] George P, Nikolaos B. *Int. J. Pharm.* 2006; 323:34.



表 5-1 GCA 膠球對於二價汞離子的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線之常數及相關係數。

Adsorbent		Langmuir		
Type	Size (mm)	Q_{max} (mg/g)	K_s (L/mg)	R^2
Activated carbon	(<0.045)	82	0.029	0.994
GCA(10:0:18)	3.8	60	0.018	0.996
GCA(10:11:7)	3.8	529	0.055	0.997
GCA(10:12:6)	3.8	574	0.088	0.999
GCA(10:12:6)	2.7	576	0.098	0.999

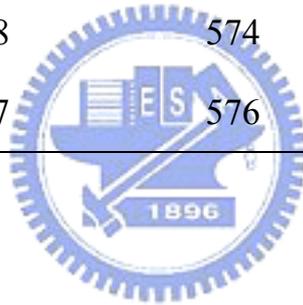


表 5-2 各種吸附劑對於二價汞離子之最大吸附能力及吸附平衡時間。

Adsorbent	Q_{max} (mg/g)	Paper source
Activated carbon	174	7
Activated carbon ^a	172	9
Activated carbon ^b	208	9
Activated carbon	74	10
Activated carbon	82	This study
Sulphurised activated carbon ^b	227	9
ZnCl ₂ activated carbon	151	10
Chemical activated carbon	56	11
Sulfurized steam activated carbon	189	12
Oxidized nanoporous activated carbon	275	13
GCA(10:12:6)	576	This study

a: 在30 °C進行吸附。

b: 在60 °C進行吸附。

表 5-3 直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球對於二價汞離子之床吸附能力。

Inlet metal concentration (mg/L)	Bed capacity (mg Hg ²⁺ / g adsorbent)
300	458
700	563



(a)



圖 5-1 直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球之外觀形狀：

(a) GCA (10:12:6) 膠球之照片。

(b) GCA (10:12:6) 膠球之 SEM 表面影像。

(b)

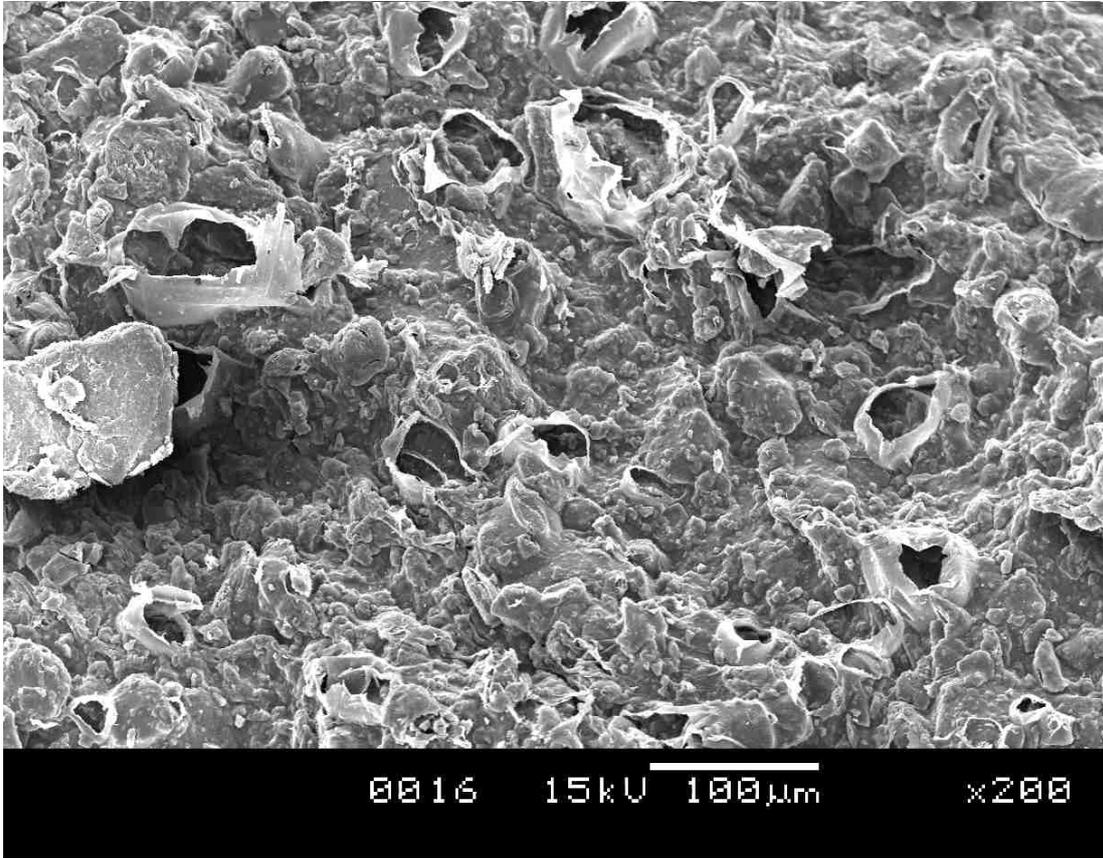


圖 5-1 直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球之外觀形狀：

(a) GCA (10:12:6) 膠球之照片。

(b) GCA (10:12:6) 膠球之 SEM 表面影像。

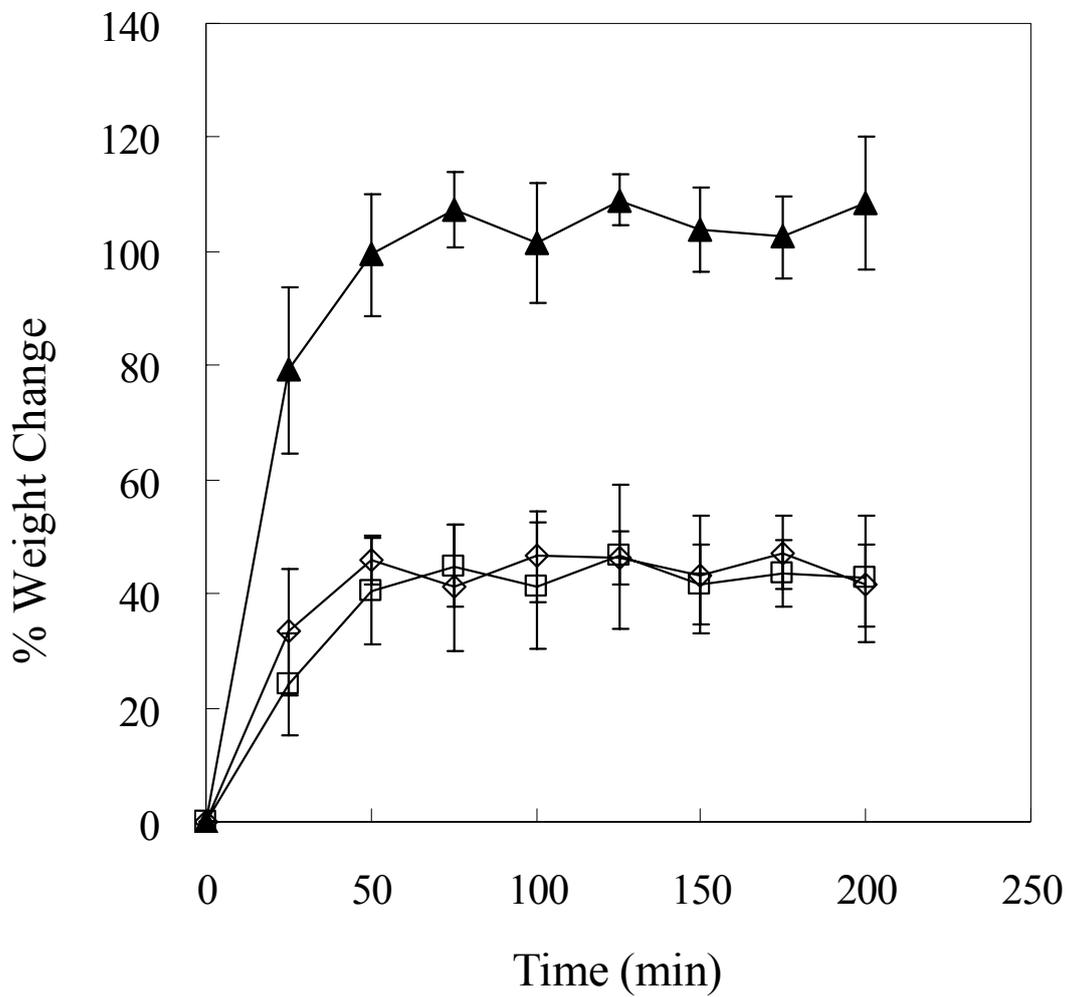


圖 5-2 濕的吸附劑 (直徑 3.8 mm) 在去離子水中的澎潤情形：純藻酸膠球 (▲ solid triangle)、GCA (10:12:6) 膠球 (◇ open diamond)、GCA (10:11:7) 膠球 (□ open square)。每個數據源自於三次實驗的 (平均值±標準差)。

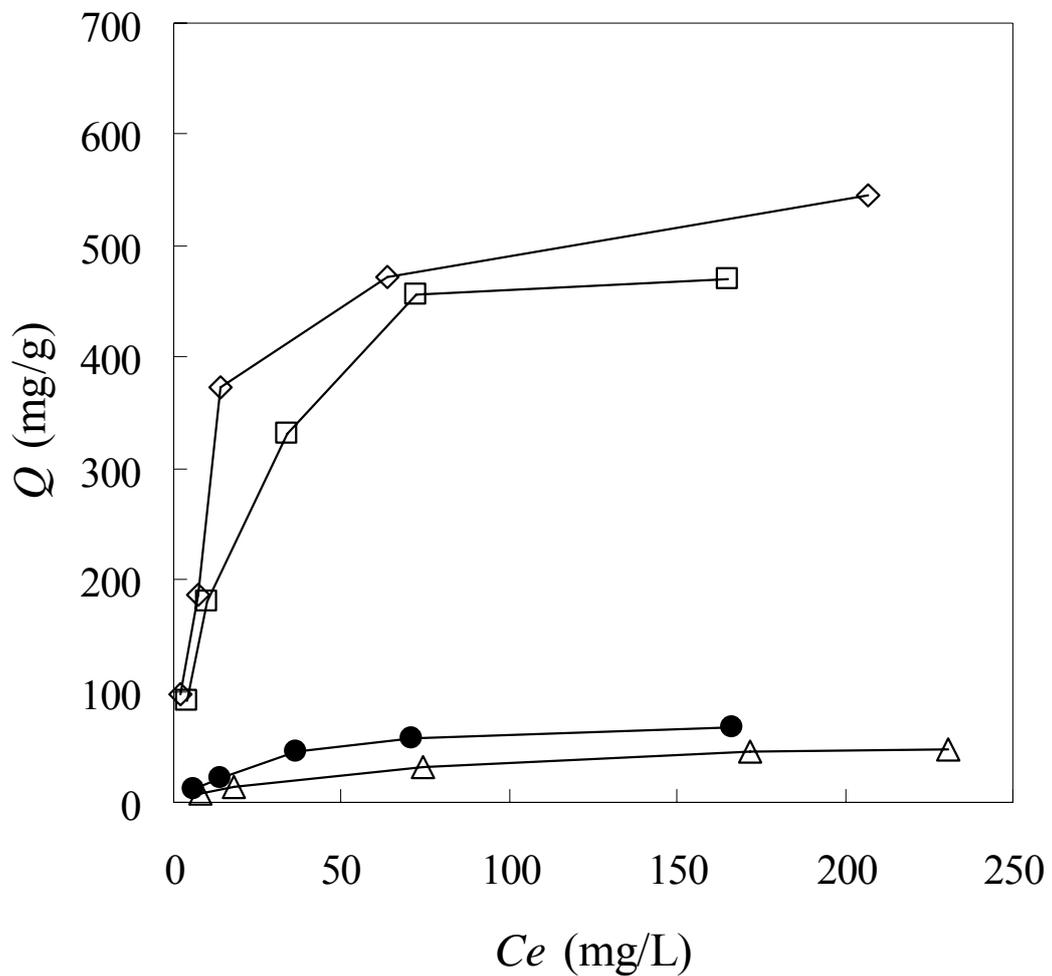


圖5-3 由實驗求得吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫曲線：活性碳(• solid circle)、直徑3.8 mm之GCA (10:12:6) 膠球 (◇ open diamond)、直徑3.8 mm之GCA (10:11:7) 膠球 (□ open square)、直徑3.8 mm之GCA (10:0:18) 膠球 (△ open triangle)。

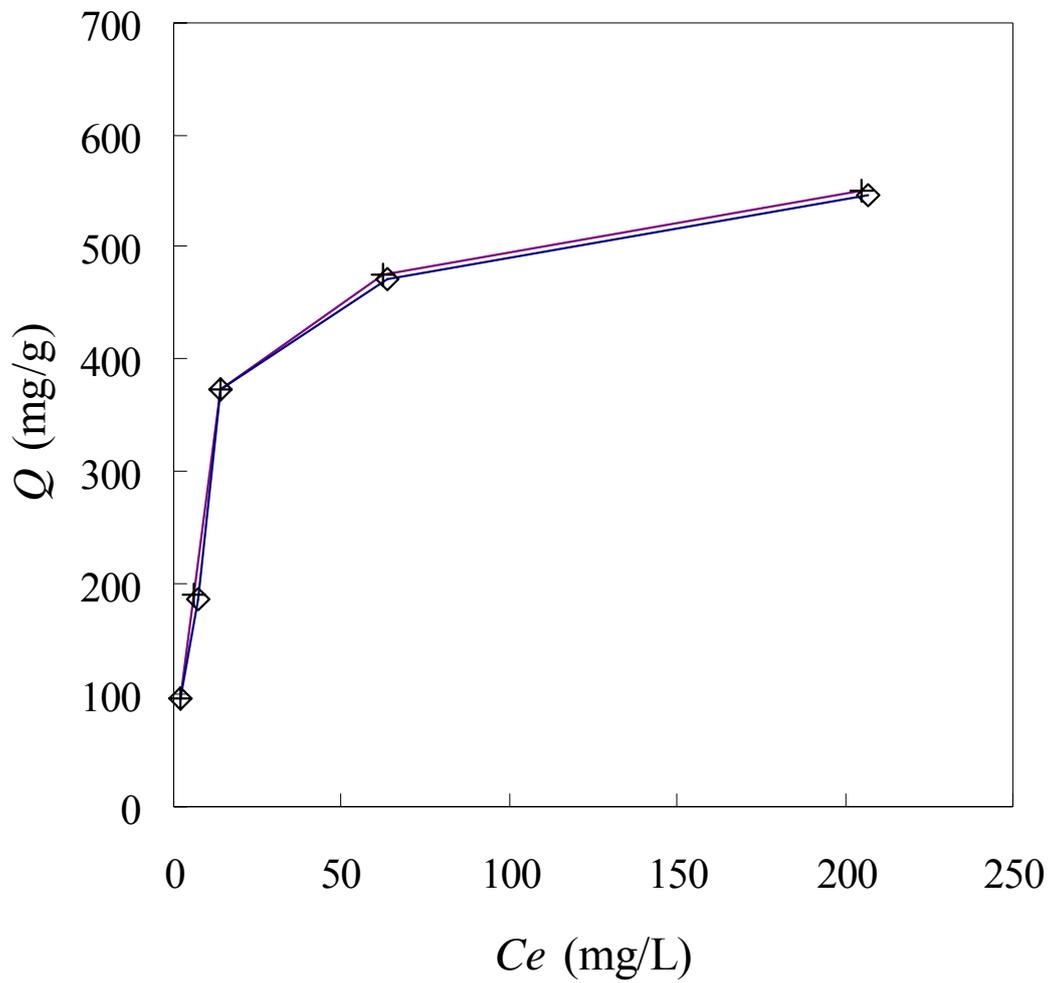


圖 5-4 由實驗求得吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫曲線：直徑 3.8 mm 之 GCA (10:12:6) 膠球 (\diamond open diamond)、直徑 2.7 mm 之 GCA (10:12:6) 膠球 (+ plus sign)。

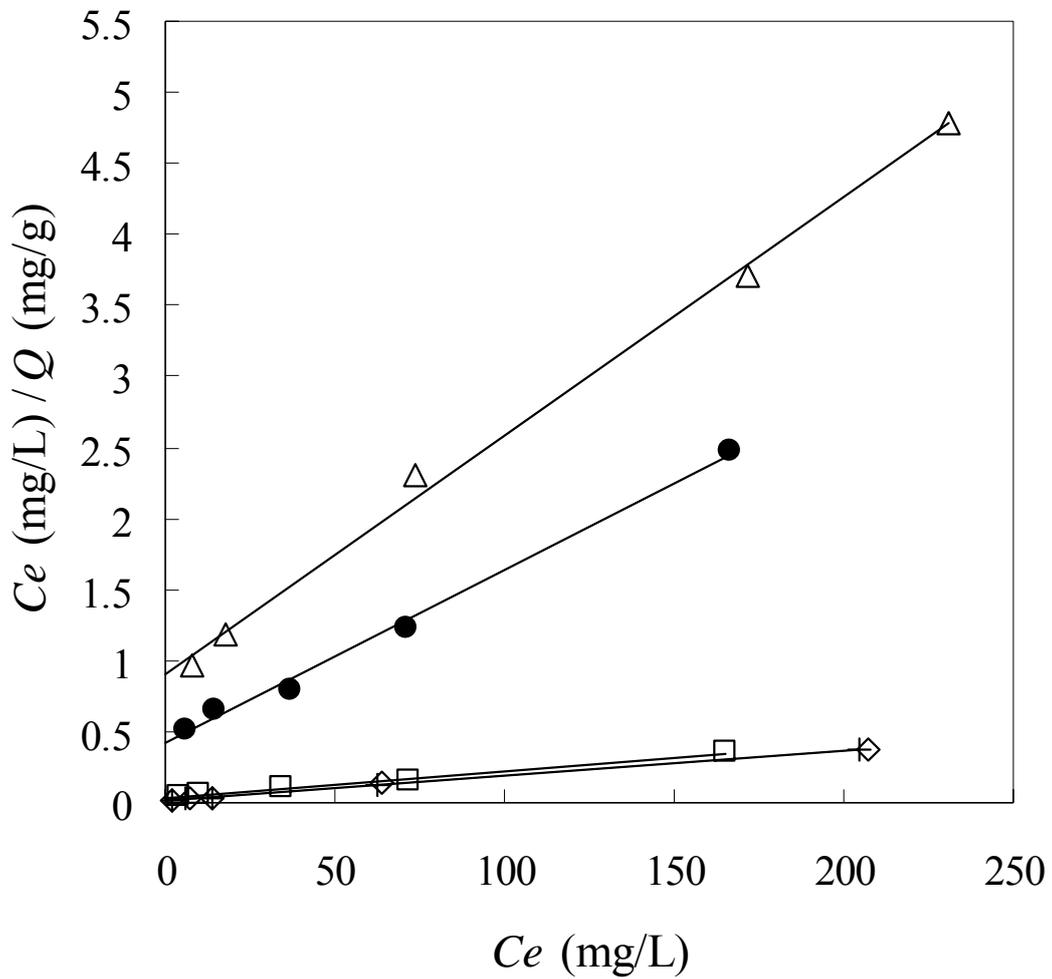


圖5-5 吸附劑對於二價汞離子的Langmuir吸附等溫線：

活性碳 (• solid circle)、直徑2.7 mm的GCA (10:12:6) 膠球 (+ plus)、直徑3.8 mm的GCA (10:12:6) 膠球 (◇ open diamond)、直徑3.8 mm的GCA (10:11:7) 膠球 (□ open square)、直徑3.8 mm的GCA (10:0:18) 膠球 (△ open triangle)。

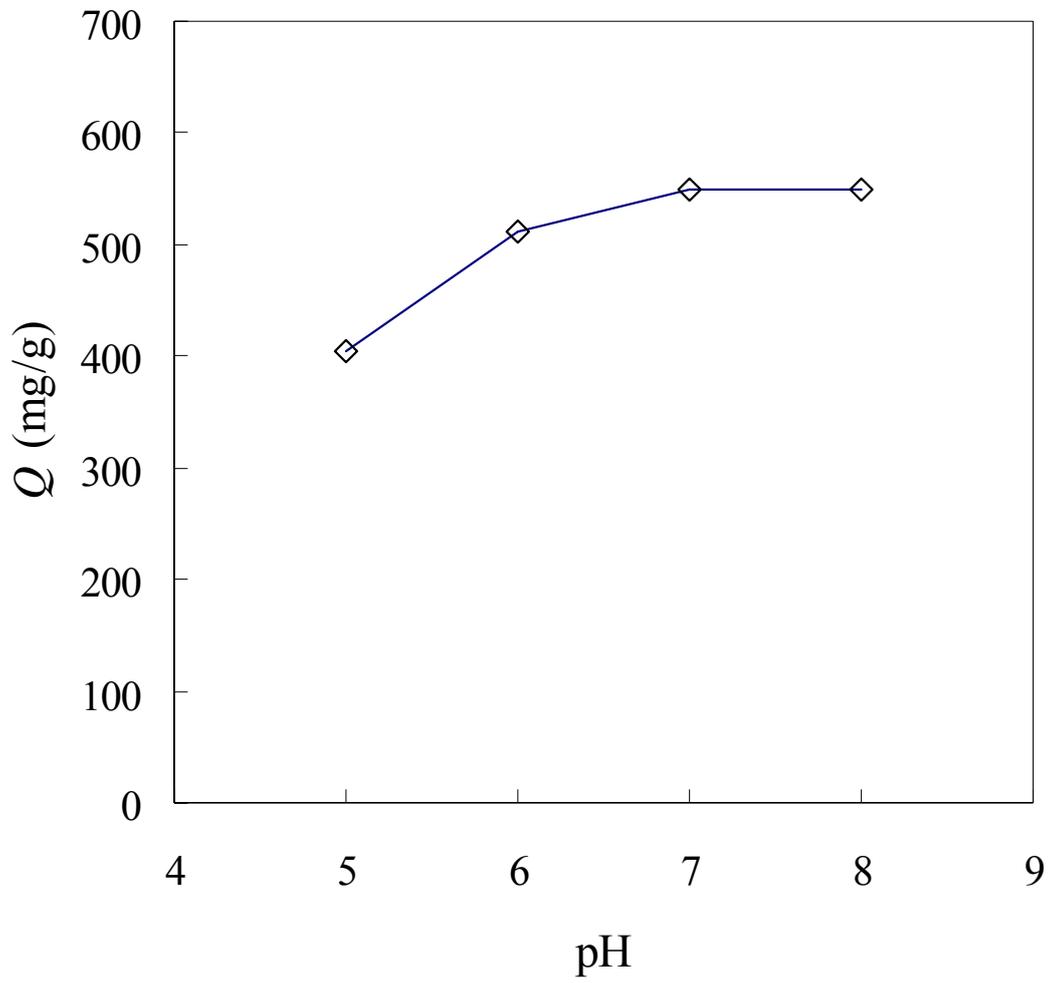


圖 5-6 pH 值對於 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球之二價汞離子吸附的影響

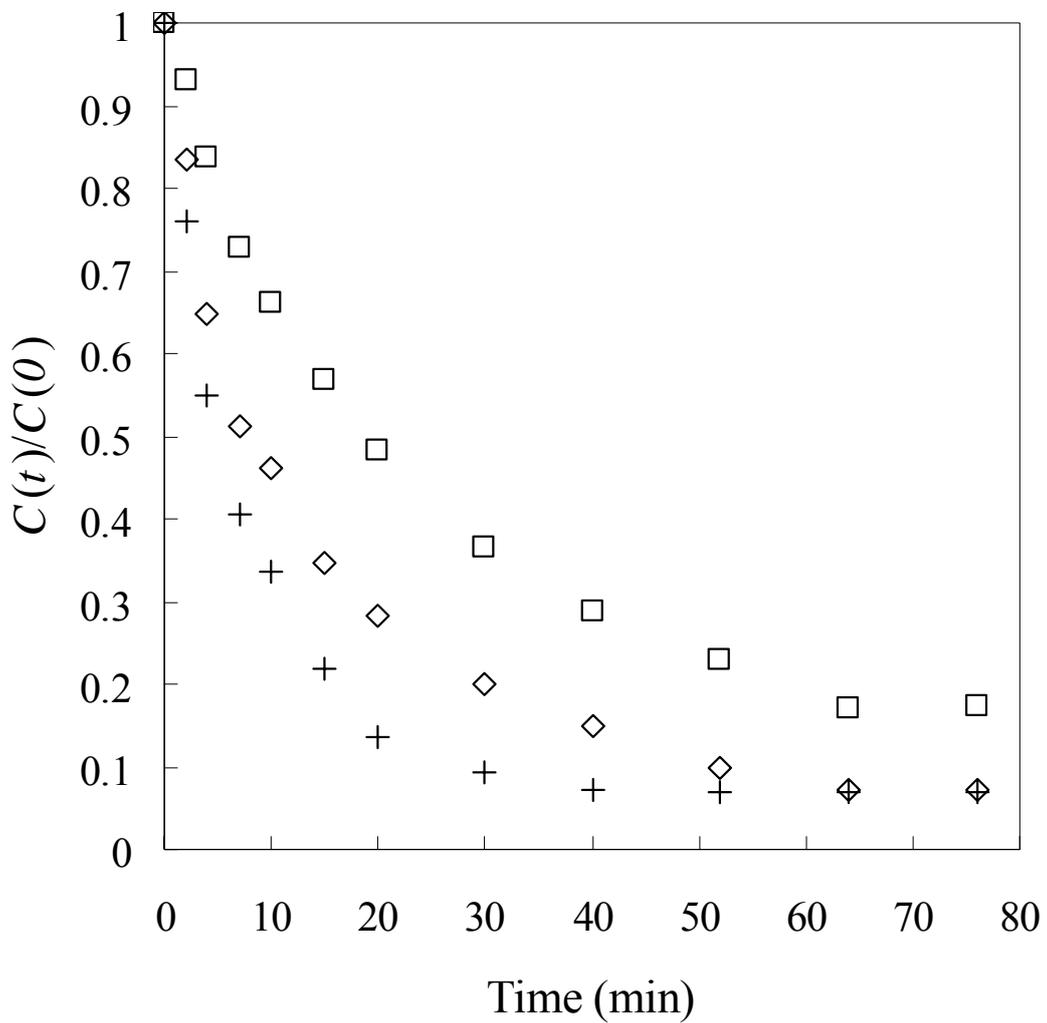


圖5-7 複合碳吸附劑對於二價汞離子之吸附動力學：

直徑3.8 mm的GCA (10:12:6) 膠球 (◇ open diamond)、直徑3.8 mm的

GCA (10:11:7) 膠球 (□ open quare)、直徑2.7 mm的GCA

(10:12:6) 膠球 (+ plus sign) (pH = 7；攪拌速率 = 200 rpm；溫

度 = 25 °C)。

。

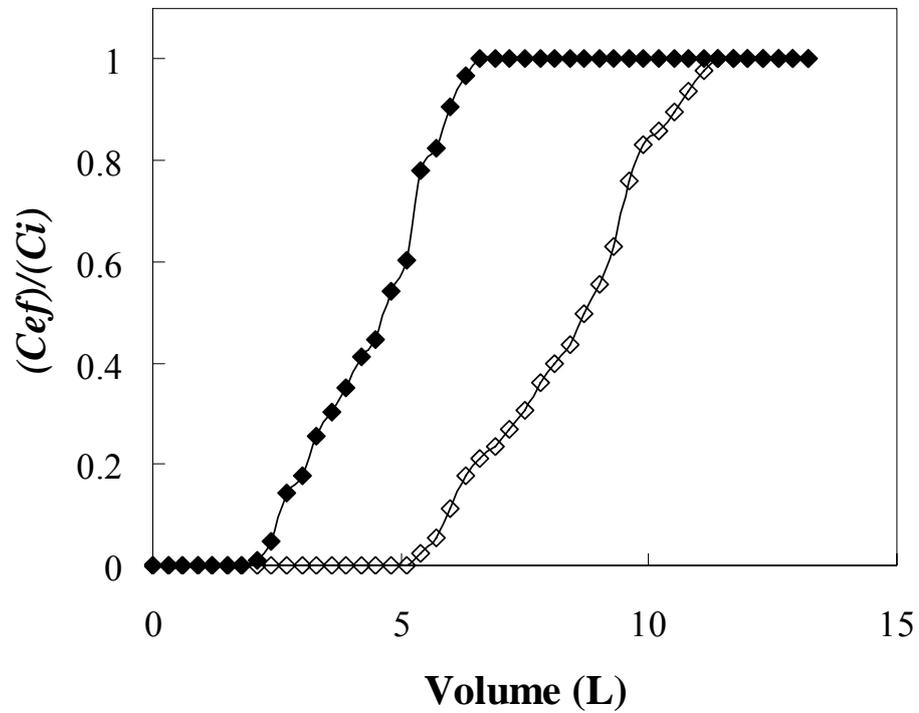


圖 5-8 由實驗求得直徑 3.8 mm 的 GCA (10:12:6) 膠球對於濃度 700 mg/L (◆ solid diamond) 及 300 mg/L (◇ open diamond) 硝酸汞水溶液之二價汞離子的吸附貫穿曲線 (流速= 15 mL/min)。

第六章 結論

本論文的研究結果指出，幾丁聚醣可被開發成各種形式的重金屬吸附劑或濾水材料，並應用於移除水溶液中的重金屬。端賴應用的目的，這些吸附劑可以僅含幾丁聚醣，也可由幾丁聚醣和其他材料共同組成。由批次式吸附實驗和管柱式吸附實驗，得以證實含幾丁聚醣吸附劑對於二種重金屬（銅、汞）的吸附效果。

為了開發出兼具實用性及經濟性的吸附劑，第三章採用部分去乙酰化反應的方式僅將蟹殼外圍表面的幾丁質轉化成幾丁聚醣，並採用最適合管柱系統操作的顆粒大小製備部分去乙酰化幾丁聚醣 (L-Chitosan-20)。將 L-Chitosan-20 與商用螯合樹脂 CR-20 測試比較後，發現不論以批次式或管柱式的吸附實驗進行測試，L-Chitosan-20 對於二價銅離子的最大吸附能力皆大於 CR-20。同時，批次式吸附實驗的結果顯示：L-Chitosan-20 對於硫酸銅水溶液中的導電度移除能力大於 CR-20。另外，吸附了二價銅離子的 L-Chitosan-20 可用硫酸水溶液進行脫附，且脫附百分比高達 94%。因此，證明部分去乙酰化幾丁聚醣 (L-Chitosan-20) 可作為一種螯合性樹脂，應用於廢水中二價銅離子的回收及導電度的移除。

第四章的含幾丁聚醣藻酸膠球 (AGCC) 吸附劑，是將由經戊二醛

交聯的幾丁聚醣以固定化的技術包埋在藻酸膠球中。實驗發現AGCC膠球對於二價汞離子的吸附平衡可以蘭牟爾理論 (Langmuir theory) 適切的解釋。AGCC膠球對汞金屬的吸附能力隨著膠球內幾丁聚醣含量升高而升高，卻不受膠球大小的影響。AGCC膠球對汞金屬的吸附於60分鐘達到平衡。在已被報導具有實用的動力學特性 (吸附平衡時間 ≤ 100 分鐘) 的吸附劑中，AGCC膠球對二價汞離子的吸附能力 ($667 \text{ mg Hg}^{2+} / \text{g-dry mass}$) 是目前所知最高的。以電子顯微鏡 (SEM) 及X光能量逸散分析儀 (EDS) 觀察已吸附二價汞離子的AGCC膠球證實：幾丁聚醣粉末均勻分布於膠球內，而且二價汞離子可以接觸到深埋於膠球內部的幾丁聚醣。AGCC膠球可利用酸處理來進行再生及再使用。由此可推論，AGCC膠球適合做為移除廢水中二價汞離子的吸附劑。

為了將幾丁聚醣更廣泛的應用於各種水處理 (包括：飲用水處理)，第五章開發出一種複合碳吸附劑 (含幾丁聚醣及活性碳之藻酸膠球，簡稱：GCA)。製作方法是將經由綠梔子素 (genipin) 交聯的幾丁聚醣及活性碳以固定化的技術包埋在藻酸膠球中。GCA 膠球具有酸不溶解性，並且不具有毒性。另外，GCA 膠球對於二價汞離子具有較活性碳更大的吸附能力及更快的吸附速率。實驗發現 GCA 膠球對於二價汞離子的吸附平衡可以蘭牟爾理論 (Langmuir theory) 適切的解釋。GCA 膠球對

汞金屬的吸附能力隨著膠球內幾丁聚醣含量升高而升高，卻不受膠球大小的影響。GCA 膠球對汞金屬的吸附於 70 分鐘內達到平衡。因為活性炭具有許多特色優於幾丁聚醣，例如：高表面積、高孔洞性、對於鹼性染料的親和性高、廣泛的應用範圍。所以，複合碳吸附劑 (GCA 膠球) 適合應用於各種水處理 (包括：飲用水處理)。

幾丁聚醣可由大自然源源不絕的天然廢棄物 (蝦蟹殼) 所提煉，本身又具有環境親和性。本論文將幾丁聚醣製備成各種不同形式的重金屬吸附劑，並證實它可以應用於不同水源的濾水及淨水。未來的研究方向，可進行幾丁聚醣吸附劑形式的改變 (如：抽絲及紡織)，以使其發揮更大的吸附效果。最後，期盼本論文的結果能對環境保護工作的推動有所助益。

著作目錄

1. **Yu-Hsin Chang**, Kuo-Huang Hsieh, and Feng-Chih Chang “*Removal of Hg²⁺ from Aqueous Solution Using a Novel Composite Carbon Adsorbent*” *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, Accepted.
2. **Yu-Hsin Chang**, Chih-Feng Huang, Wei-Ju Hsu, and Feng-Chih Chang “*Removal of Hg²⁺ from Aqueous Solution Using Alginate Gel Containing Chitosan*” *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 104, 2896–2905.
3. Ding-Ru Yei, Huei-Kuan Fu, **Yu-Hsin Chang**, Shiao-Wei Kuo, Jieh-Ming Huang, and Feng-Chih Chang “*Thermal Properties of Polystyrene Nanocomposites formed from Rigid Intercalation Agents-Treated Montmorillonite*” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2007**, 45, 1781–1787.
4. **Y. H. Chang**, M. Conti, Y. C. Lee, H. L. Lai, Y. H. Ching and Y. Chern, “*Activation of phosphodiesterase IV during desensitization of the A2A adenosine receptor-mediated cyclic AMP response in rat pheochromocytoma (PC12) cells*”, *Journal of Neurochemistry*, **1997**, 69, 1300-1309.
5. C. H. Chang, Y. Y. Jane, H. M. Lai, **Y. H. Chang**, Y. P. Feng and C. L. Shen, “*The preparation of sulphonated and sulphobenzoylated*

- chitosans and evaluation on their anti-microbial properties”*, 2001.
p.272-275. In: *Chitin and chitosan - Chitin and Chitosan in Life Science*. Tadashi Uragami et al. (ed). Kodansha Scientific Ltd., Tokyo.
6. 張豐志，2003，《應用高分子手冊----幾丁質、幾丁聚醣簡介及應用/張煜欣》，台北：五南。
 7. 李正明，沈志隆，張煜欣，孫銘偉，張豐志，**抗菌、除臭及防臭噴霧組成物**，中華民國發明專利00506839，**2002**。
 8. 李正明，沈志隆，張煜欣，邵惠珍，張豐志，**可作為濾水材的幾丁聚醣-含銀活性碳複合材料**，中華民國發明專利00592779，**2004**。
 9. 李正明，沈志隆，仝漢霖，徐薇如，張煜欣，張豐志，**含幾丁聚醣及其衍生物之淨水材**，中華民國發明專利200407264 (pending)，**2004**。
 10. 沈志隆，賴惠敏，張煜欣，葉明熙，邵惠珍，陳元漢，**降低幾丁聚醣內毒素之方法**，中華民國發明專利00593342，**2004**。
 11. 廖峻德，邱明弘，洪明舜，張煜欣，許迪竣，**可攜式即時就地廢水毒性監測之微生物感測裝置**，中華民國發明專利I239392，**2005**。
 12. 沈志隆、張煜欣、黃怡菁。生醫材料與人工器官發展現況。財團法人自強工業科學基金會生物技術人才培訓計劃口頭發表。新

- 竹，中華民國，2000 年。
13. C. H. Chang, Y. Y. Jane, H. M. Lai, **Y. H. Chang**, Y. P. Feng, and C. L. Shen, “*The preparation of sulphonated and sulphobenzoylated chitosans and evaluation on their anti-microbial properties*”, Poster In: Proc. 8th International Conference on Chitin and chitosan and 4th Asia Pacific Chitin and Chitosan Symposium. Yamaguchi, Japan, September 21-23, 2000.
14. W.J. Hsu, H.L. Tung, **Y. H. Chang**, J. L. Shen, Y. C. Chang, and H.M. Lai, “*Adsorption behavior on heavy metals and dyes of chitin-based beads*”, Poster In: Proc. 8th International Conference on Chitin and chitosan and 4th Asia Pacific Chitin and Chitosan Symposium. Yamaguchi, Japan, September 21-23, 2000.
15. 張原嘉、賴惠敏、詹玉燕、**張煜欣**、沈志隆。 Adsorption behavior on heavy metals and dyes of chitin-based beads。2001 年幾丁質幾丁聚醣研討會海報。台北，中華民國，2001 年。(獲最佳壁報論文獎第一名)。
16. 駱婉珣、朱慧慈、陳志光、沈志隆、**張煜欣**、張豐志。幾丁聚醣生物高分子對 BSA 吸附之研究。2001 年幾丁質幾丁聚醣研討會海報。台北，中華民國，2001 年。

- 17.周俊吉、王盈錦、馮毓屏、沈志隆、張煜欣、張豐志。幾丁聚醣應用於生物醫學之評估。2002年幾丁質幾丁聚醣研討會海報。基隆，中華民國，2002年。
- 18.張煜欣、邵惠珍。幾丁聚醣於水處理之應用。幾丁質幾丁聚醣生物科技應用研討會口頭發表。台北，中華民國，2002年。



作者簡介

姓 名：張煜欣

生 日：民國 60 年 2 月 24 日

學 歷：78 年 9 月~82 年 6 月 國立海洋大學水產養殖系學士

82 年 9 月~84 年 6 月 國立陽明大學神經科學研究所碩士

89 年 9 月~97 年 12 月 國立交通大學應用化學研究所博士

經 歷：87 年 1 月~88 年 6 月 世展科技股份有限公司 研發專員

88 年 7 月~93 年 6 月 凱得生科技股份有限公司 研發部經理

93 年 7 月~95 年 7 月 南亞科技股份有限公司 資深工程師

95 年 8 月~(至今) 欣興電子股份有限公司 資深副理

Email: chang@ms65.url.com.tw