

崑山科技大學  
環境工程系  
學生專題製作報告

利用幾丁聚醣吸附鉻離子之研究  
**Equilibrium studies of the Adsorption  
of Chromium ion by Chitosan**

指導老師： 楊惠嘉

專題組員： 吳斯涵

蘇俊仲

許聖祥

學號： 4020N020

4020N021

4020N051

中華民國 106 年 06 月

專題製作報告授權同意書  
Project Practice Report Authorization Letter

本授權書所授權之報告為本組在崑山科技大學 環境工程 系 105 學年度第 二 學期修習專題製作課程之報告。

I/We (the Principal), \_\_\_\_\_, hereby authorize Library and Information Center of KSU (the Agent) to gain access our project practice report at Department of \_\_\_\_\_ at KSU on the \_\_\_\_\_ (first/second) semester in Academic year of \_\_\_\_\_.

專題名稱(Report Title): 利用幾丁聚醣吸附水中鎘離子之研究

本組就具有著作財產權之報告全文資料，同意提供本校圖書館典藏，並同意圖書館因典藏之目的就該資料進行必要之數位化重製，且依圖書館法、著作權法規定，提供讀者利用。

The Principle agrees with not only the Agent on digital reforming the full text for repository but also the users on having the access to the report according to Library Law and Copyright Law of R.O.C.

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。

The statement above is no need for making inalienable agreement and authorization contract. Copyright for the full text is non-exclusive license. The Principal would not get paid for any applications of the full text.

請勾選授權公開年限及範圍(請勾選一項)：

Date of scope for publication (select either and make a check in it):

- 立即公開 (Immediate open)  
 五年後公開 (Open for access after five years)  
 三年後公開 (Open for access after three years)  
 校園內公開 (Open for access within KSU)  
 館內典藏 (For repository within the library)

指導老師簽名(Instructor's Name)：

楊素芬

學生簽名(Student's Name)：

學號(Student Identity No.)：

吳斯涵

4020N020

蘇俊仲

4020N021

許聖祥

4020N051

(親筆正楷/Autograph in regular script)

(務必填寫/Required field)

日期(Date)：西元 2017 年(Year) 5 月(Month) 15 日(Date)

## 摘要

幾丁質廣泛存在於自然界中，是地球上含量最豐富の胺基醣型式的多醣，含量僅次於纖維素。幾丁聚醣(chitosan)則是幾丁質經由不同程度的脫乙酰基反應而得到的產物，它是以 N-乙酰葡萄糖胺與 N-葡萄糖糖胺為單體結構の共聚合體。幾丁聚醣含有胺基，不僅有很強の反應性，且具有生物可再製性、相容性、可降解性等生化特性，因此用途十分廣泛。重金屬離子在低濃度時很難處理及移除，幾丁聚醣則是近年來被發現の重金屬離子之良好吸附劑。本研究中，幾丁聚醣の粒徑尺寸分別為 > 0.177 m/m (80 mesh)，0.105~0.177 m/m (80~140 mesh) 及 0.074~105 m/m (140~200 mesh)；初始 pH 為 3.00，4.50，6.00 ± 0.1。結果顯示，在鉻離子/幾丁聚醣吸附系統中，吸附效率隨 pH 增加而增加；隨粒徑減小而增加。吸附系統符合 Langmuir 等溫吸附模式 ( $R^2 > 0.962$ )。在最佳實驗條件 (pH 6，粒徑大小 0.074~105 m/m (140~200 mesh)) 下，鉻離子の最大吸附容量為 5.817 (mmol/g) 或 302.484 (mg Cr<sup>3+</sup>/g 幾丁聚醣)。

關鍵字：幾丁聚醣、重金屬、吸附、鉻離子

## Abstract

Next to cellulose, chitosan, is the second most abundant natural biopolymer on Earth. Chitosan is a copolymer of glucosamine and N-acetylglucosamine derived from a natural polymer, chitin. Research on chitosan has intensified over the last two decades, because these polysaccharides show excellent biological properties, such as biodegradation, biocompatibility, immunological, antibacterial, and non-toxicity. Chitosan has been used as an adsorbent for the removal of metal ions from industrial effluents. In this study, the sorption of copper ions from solution onto chitosan particles with sizes of  $> 0.177$  m/m (80 mesh),  $0.105\sim 0.177$  m/m (80~140 mesh) and  $0.074\sim 0.105$  m/m (140~200 mesh) at three initial pH 3.00, 4.50,  $6.00 \pm 0.1$  has been investigated. The experimental data were analyzed using the Langmuir equations. Correlation coefficients were determined for each isotherm analysis. The results show that increasing of pH increased the extent of Cr(III) ions uptake and decreasing of adsorbent particle sizes increased the amount of copper removals. The study of equilibrium isotherm shows that the best model for analysis of experimental data is Langmuir model with correlation coefficient higher than 0.962. Maximum Cr(III) ions uptake with chitosan in our experiments (from Langmuir equation) is 302.48 (mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g chitosan).

Keywords: adsorption; chitosan; heavy metals; chromium ions

# 目 錄

	頁數
中文摘要 -----	I
英文摘要 -----	II
目 錄 -----	III
表目錄 -----	V
圖目錄 -----	VI
一、緒論 -----	1
1.1 前言 -----	1
1.2 研究動機 -----	1
二、文獻探討 -----	2
2.1 幾丁質與幾丁聚醣的起源 -----	2
2.2 幾丁質與幾丁聚醣的特性 -----	2
2.3 幾丁質與幾丁聚醣的製備 -----	3
2.3.1 幾丁質的製備 -----	3
2.3.2 幾丁聚醣的製備 -----	4
2.4 幾丁質與幾丁聚醣的應用 -----	4
2.4.1 環境保護之利用 -----	6
2.4.2 重金屬對人體的影響 -----	6
2.5 吸附 -----	7
2.5.1 原理 -----	7
2.5.2 等溫吸附方程式 -----	8
三、實驗材料與方法 -----	10
3.1 藥品與設備 -----	10
3.1.1 藥品 -----	10
3.1.2 設備 -----	10
3.2 實驗方法 -----	10
3.2.1 檢量線製作 -----	10
3.2.2 標準溶液配置 -----	10
3.2.3 吸附實驗 -----	10
四、結果與討論 -----	11
4.1 檢量線製作 -----	11
4.2 吸附模式 -----	12
4.3 幾丁聚醣粒徑對吸附影響的測定 -----	13
4.4 pH 值對吸附影響的測定 -----	14
4.5 幾丁聚醣最大吸附量 -----	15
五 結 論 -----	16



## 表目錄

表一	幾丁質與幾丁聚醣的應用-----	5
表一	幾丁質與幾丁聚醣的應用(續)-----	6
表二	水中各種有毒物質對人體之影響-----	7
表三	物理吸附與化學吸附基本特性差異-----	8
表四	鉻離子標準容易檢量線(濃度•吸光度)-----	11
表五	Langmuir 常數(鉻離子/幾丁聚醣吸附系統)-----	12

## 圖目錄

圖一	幾丁質(chitin)及幾丁聚醣(chitosan)的結構示意-----	3
圖二	鉻離子標準容易檢量線圖 -----	11
圖三	Langmuir 等溫吸附圖(鉻離子/幾丁聚醣吸附系統) -----	12
圖四	pH 對鉻離子/雞丁聚醣吸附效果之影響 -----	13
圖五	粒徑對鉻離子/雞丁聚醣吸附效果之影響(pH6) -----	14



## 一、緒論

### 1.1 前言

二次世界大戰以後，由於石化工業的興起，塑膠類高分子化工產品取代了傳統產品，成為重要的產業。而 1970 年代生物技術興起之後，高分子工業又掀起了另一波以生物體(動植物與微生物)為主的革命。生物性高分子聚合物經由生物體生合成之高分子聚合物有纖維素(cellulose)、橡膠(rubber)、蛋白質(protein)、碳水化合物(carbohydrate)等，其中蛋白質或碳水化合物為最具工業應用潛力之生物性高分子聚合物。

幾丁質(chitin)是一種天然高分子化合物，廣泛存在於自然界中，是含量僅次於纖維素的天然多醣類。主要存在於蝦蟹等甲殼類動物的外殼、軟體動物的外殼與內骨殼、節肢動物之外骨殼...等無脊椎動物的外殼中，及藻類、菇類以及真菌或酵母菌等微生物之細胞壁中。它在生物體中所扮演的角色主要是用來作為身體骨架及保護作用。據估計自然界每年由生物產生之幾丁質可達數十億噸，是一種十分豐富的自然資源。

### 1.2 研究動機

幾丁質是一種 N-乙醯葡萄糖胺(N-acetyl-D-glucosamine，簡稱 NAG)，其分子為以  $\beta$ -1,4 結合的直鏈狀多醣類。由於幾丁質結構中含多種官能基，因此具有反應活性，可以進行脫乙醯基、水解、交聯、接枝、醯化、醚化、氧化還原等反應，產生具有不同性能的幾丁質衍生物。其中幾丁質經由不同程度的脫乙醯基反應後可得非均一性的聚合體(heteropolymer)，稱為幾丁聚醣(chitosan)。幾丁聚醣含有氨基，反應活性和溶解性能均比幾丁質強，是幾丁質最重要和應用最廣的衍生物，不僅有很強的反應性，而且無毒無味、耐熱、耐腐蝕性、可以生物分解，並且具有生物相容性、生物活性、抗菌性和金屬離子螯合性等性質，因此引起研究人員的極大關注。近十幾年來研究發現，幾丁質和幾丁聚醣可應用在農業、醫藥、食品、化工、環保等領域上，做為傷口敷料、貼布、手術縫合線、抗菌防臭布料、保健食品、減肥食品、固定化酵素擔體、日用化妝品、果汁澄清劑、水果保鮮劑、廢水處理劑、紡織印染、造紙、薄膜材料、觸媒及分析化學等眾多領域，顯示出許多獨特的優異性能。

幾丁質、幾丁聚醣及其衍生物這種被稱做多功能、對環境友善的現代材料，全世界無論是已開發或開發中國家均對此等物質的研究，正如火如荼的進行中。目前有每三年舉行一次的全球性國際會議，每兩年舉行一次區域性國際會議，如歐洲幾丁質學會的國際會議、亞太幾丁質幾丁聚醣會議等。

基於蝦蟹甲殼類是台灣的重要漁業其加工廢棄物，若我們能開發有應用價值的幾丁質和幾丁聚醣的相關產品，充分利用這一寶貴的天然資源，加速幾丁質和幾丁聚醣的開發和應用，使更多的幾丁質和幾丁聚醣製品進入我們的生活應用，除了可以解決廢棄物問題，減少對環境之衝擊，也可以達到資源永續利用，才不會浪費豐富的幾丁質資源。

## 二、文獻探討

### 2.1 幾丁質與幾丁聚醣的起源

幾丁質最早於 1811 年，由法國科學家 Braconnot 發現，他以鹼性溶液加熱處理菇類時，發現類似植物纖維的物質必命名為“fungine”。在 1823 年，法國科學家 Odier 又在昆蟲表皮堅硬部分發現類似物質，乃命名為幾丁質(chitin)。幾丁質來自於希臘字“chiton”，有「信封」或「包覆物質」的意思。此外在 1859 年，法國科學家 Rouget 發現，幾丁質經過氫氧化鈉溶液並加熱處理，可轉變為可溶於有機酸的新物質；最後在 1894 年，科學家 Hoppe-Seyler 將此種部份脫去或全部脫去乙醯基(deacetylation)轉變成游離胺基(amino)的幾丁質，並稱其為幾丁聚醣(chitosan)[1]。

直到 1970 年，日本科學家終於發現幾丁聚醣的優異醫學機能特性，而開始深入研究，由於日本科學家 Kurita 提出 50%去乙醯基化，就能產生水溶性的幾丁聚醣，這是個重大突破，奠定了往後幾丁質與幾丁聚醣應用的基礎。

幾丁質的用途很廣，可作為生醫材料(人工皮膚、外傷敷料、止血劑、隱形眼鏡、手術用線等)，醫藥品、保健食品(調降血壓、降膽固醇、增強免疫力等)，化妝品，農業(植物生長促進劑、生物性農藥等)以及環保用途等，其中以保健食品的用途最大。

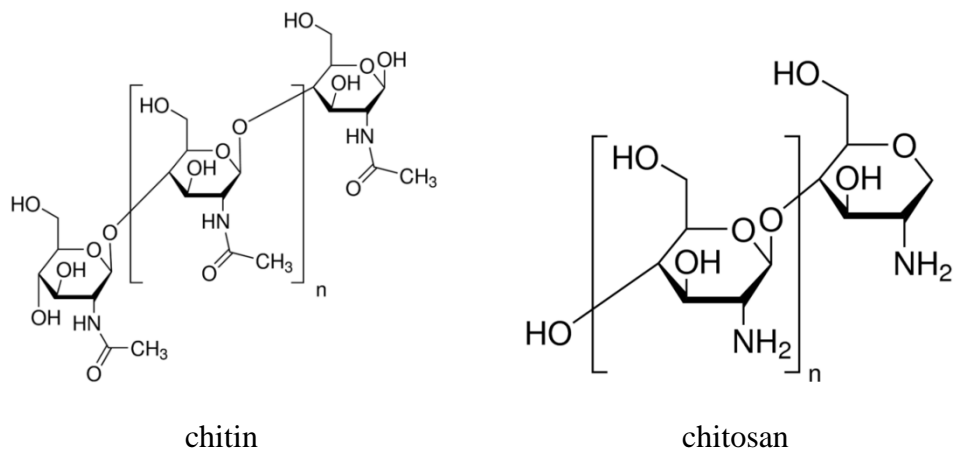
### 2.2 幾丁質與幾丁聚醣的特性

幾丁質廣泛存在於自然界中，是地球上含量最豐富的胺基醣型式的多醣，含量僅次於纖維素。於植物界細胞組成、動物中的上角皮層組織(epithelium cuticle)、海洋無脊椎動物、昆蟲的外殼以及真菌菌體的細胞壁中，都可以發現幾丁質的存在。其中一甲殼類蝦蟹殼的幾丁質含量最多，它在生命體中所扮演的角色，主要是做為身體骨架及保護作用。

幾丁質(chitin)的正式名稱為 poly(N-acetyl-1,4-β-D-glucopyranosamine 或 β-1,4-poly-N-acetyl-D-glucosamine)是一種由 N-乙醯葡萄糖胺(N-acetyl-D-glucosamine，簡稱 NAG)為單體的以 β-1,4 結合的直鏈狀多醣類聚合物(圖一)

幾丁質結構堅固，化學反應性低，在一般溶劑中不易溶解，因為幾丁質的乙醯胺基容易產生分子內氫鍵而形成很強的微膠粒結構所引起，是一種高穩定性的高分子聚合物。它只溶於少數強酸、二甲基乙醯胺與數種含氯化鋰之混合溶劑。

幾丁聚醣(chitosan)的正式名稱為 poly(1,4-β-D-glucopyranosamine 或 β-1,4-poly-glucosamine)，是一種類似纖維素的直鏈狀聚合物，是幾丁質經由不同程度的脫乙醯基反映而得到的產物(圖一)。它是以 N-乙醯葡萄糖胺與 N-葡萄糖胺為結構的共聚合體，而 N-葡萄糖胺結構單體在聚合物中含量通常高於 60% 以上。



圖一：幾丁質(chitin)及幾丁聚醣(chitosan)結構示意[2]

相較之下，幾丁質只溶於強酸，幾丁聚醣只要使用有機酸就可以加以溶解，因此提升其在各方面的應用。目前已知幾丁聚醣可溶解於稀釋的甲酸、醋酸、乳酸、丙酸、蘋果酸、等有機酸，以及少數無機酸。其中以甲酸是幾丁聚醣的最佳溶劑，乙酸則常被選為幾丁聚醣的標準溶劑。

幾丁聚醣的去乙酰基程度(Degree of Deacetylation)一般以 70%~90% 最為常見，去乙酰度越高，其材料黏度越高、吸附脂肪的能力越高，並且越容易溶解於水中。幾丁聚醣的特性主要是來自於主鏈旁的胺根，若幾丁聚醣的去乙酰度越高，則主鏈旁胺根也越多。胺根越多，正電荷越多，因能吸附的油脂、重金屬以及其他小分子也就越多。

幾丁質與幾丁聚醣最大的差別就在於不同的去乙酰度，然而不同的去乙酰度會直接影響物理與化學性質，如溶解度、黏度、離子交換能力及凝集能力，所以去乙酰度成為幾丁聚醣品質檢定的一項重要指標，而簡易的判斷可利用是否溶解於弱酸溶液中來簡易判斷是否為幾丁聚醣。

目前幾丁聚醣大量生產的方式主要以從蝦或蟹的外殼為原料，因此是生物體中所製取的天然性高分子物質，由於主鏈上比纖維素多了氮原子，可與生物體細胞之間有良好的組織互融性，幾乎無毒性，又是生物可分解性，具有生物活性，因此極具發展潛力。

近年來，許多研究發現幾丁聚醣可以抑制不同得微生物生長，且具有其他生理機能，因而受到相當的重視[3-6]。

## 2.3 幾丁質與幾丁聚醣的製備

### 2.3.1 幾丁質的製備

在蝦蟹等甲殼類動物的殼裡，蛋白質及礦物質(如碳酸鈣、磷酸鈣)是以緊密結合方式存在。幾丁質製備方面，必須進行蛋白質與礦物質之去除。從甲殼類的殼製取幾丁質，可用化學法及生物法。目前工業上採用化學法(利用酸鹼處理蝦蟹殼)來進行幾丁質的生產，然而卻有酸鹼容易形成產品分子鏈降解(depolymerization)之類的變性問題，以及容易造成諸如酸鹼中和(neutralization)

及去毒(detoxification)之類的廢水處理負擔，而所得含蛋白質之廢液將因氫氧化鈉之存在減低其利用價值。

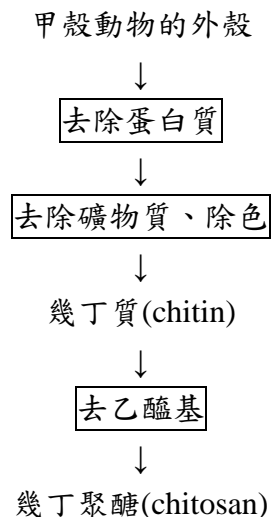
一般而言，所使用鹼濃度如果過高且處理時間過長，易造成幾丁質之裂解。因此可改用醋酸或亞硫酸等弱酸液來進行礦物質之處理，可以降低幾丁質的裂解，但礦物質之去除率也相對下降。至於蝦蟹殼去蛋白質方面，酵素或微生物亦有嘗試用來改進鹼處理之缺點，此類方法優於除了較化學法(鹼處理法)溫和外，水解液中若含蛋白質之降解產物(如胺基酸)，則廢液尚可回收利用(例如可作為其他生產之有用物質的微生物之培養液)，亦可減輕廢水處理成本。因此利用蛋白質酶的“酵素法”，及利用蛋白質酶生產菌的“微生物法”，備受矚目[7]。

### 2.3.2 幾丁聚醣的製備

幾丁質經過去乙醯後即可得到幾丁聚醣，去乙醯可由酵素法(利用幾丁質去乙醯酶(chitin deacetylase))、熱鹼液法(heat-alkali)或微生物處理法(例如利 *Aeromons sp.* 之類的幾丁質去乙醯酶產菌)加以控制，其中鹼液處理法因為幾丁聚醣去乙醯(degree of deacetylation; DD)較高而將為常用。

幾丁質由於相鄰鏈間有許多氫鍵結合而結構緊密之故，須以高濃度之鹼液進行處理始能得到較高的去乙醯度(通常是在 40%~60%)，至於所使用之鹼液量，則為幾丁質淨重之 5~10 倍以上(去乙醯效果才會均勻)。然而此法之缺點是所得幾丁聚醣之乙醯度及聚合度(degree of polymerization; DP)容易受到鹼液之濃度、用量比例、作用時間及溫度等因素所影響。至於酵素法與微生物法，雖然不會有幾丁聚醣分子鏈降解及廢鹼液處理問題，然而卻有反應時間長且去乙醯度不高之缺點[7]。

幾丁質與幾丁聚醣之製備如下：



目前國內幾丁類物質的生產仍以蝦蟹殼作為主要原料，此生產方式有以下缺點：大量原料取的不易，易腐敗產生惡臭，受產地與季節的影響其成分不穩定、蛋白質和重金屬去除不易及加工過程中使用高濃度鹼液容易造成環境污染。

### 2.4 幾丁質與幾丁聚醣的應用

幾丁質、幾丁聚醣是種多功能性的天然多醣類高分子，在自然界主要

存在於昆蟲、水生甲殼類動物(蝦、蟹等)之外殼及真菌類之細胞壁中，具有生物相容性、生物活性、抗菌性、和金屬離子螯合性等性質，其用途十分廣泛，可應月在農業、醫藥、食品、化工、環保等領域上，作為傷口敷料、貼布、手術縫合線、抗菌防臭布料、保健食品、減肥食品；固定化酵素擔體、化妝品、果汁澄清劑、水果保鮮劑、廢水處理劑等，也因此吸引了各方面領域的人來做研究和發展。

幾丁質與幾丁聚醣應用範圍非常廣泛，主要是因為具備下列特性：

- 1.可生物再製(biological reproduction)
- 2.生物可分解(biodegradable)
- 3.生體合適性(biocompatible)
- 4.具生物活性(biological function)
- 5.抗細菌性、抗真菌性、抗病毒性
- 6.不具毒性、非過敏性
- 7.正電荷可吸附負電荷

幾丁質與幾丁聚醣，其中已有多項以實用化，如下表一[8,9]。

表一：幾丁質與幾丁聚醣的應用

機能	各種應用
電解質複合體	*廢水處理、食品工廠中蛋白質回收(肥料)、*過濾、*促進脫水、*天然高粉子凝結劑
錯體	鈾、鹼素、*重金屬之回收及去除、*放射性元素去除、*殺菌劑
離子交換	陰離子(chitosan)、陽離子(carboxyalkylchitosan)交換色層分析、*水處理(淨水器)
親合	*lection、*酵素之製造(親和性色層分析用載體)
吸附	*香菸濾嘴(尼古丁吸附)、脫色
紡絲	*吸收性外科手術用縫線
蛋白質之吸附	酵素固定化
固態有機合成	Chloroacetylchitosan 至 glycylychitosan 之合成
抗血栓	醫療用材料
血液凝固阻抗劑	Heparin 代用品
凝膠	隱形眼鏡、低熱量食品、凝膠色層分析、酵素基質、酵素凝膠、醫療用材料、飼料

表一：幾丁質與幾丁聚醣的應用(續)

機能	各種應用
強化細胞免疫力	抗癌劑、*細胞感染症治療預防
乳化、吸濕、保水	*化妝品、*髮型固定劑、植物種子發芽培養基
膜	逆滲透膜、超過濾膜、離子交換膜、酵素膜、人工腎臟透析膜

抗膽固醇	抗膽固醇藥劑、醫療用材料、*保健食品
雙叉桿菌因子	*食品添加、嬰兒用奶粉添加
抗菌	*抗菌劑
抗病毒	植物病毒預防藥劑、Hnti-HIV
促進傷口癒合	醫療用品、*敷傷劑
物質傳輸	醫藥、農藥、營養物質傳輸載體
調整血壓	*保健食品
舒緩糖尿病、痛風	*保健食品
減肥	*減肥食品

\*已實用化技術

## 2.4.1 環境保護之利用

### 1. 廢水處理：

幾丁聚醣具吸附及螯合性，可以和工業污水中的重金屬離子形成錯合物，再加上生物可分解的特性，不至於造成二次公害，因此是一良好的廢水處理材料。幾丁聚醣在廢水處理應用的使用量，在其全部產量中所占的比例最大。

幾丁聚醣對於改善濁度與懸浮固體的最佳劑量範圍極窄，約在5~10 ppm。在最適添加量時，幾丁聚醣藉著其聚陽離子與廢水中帶負電之污濁顆粒發生靜電吸引，並進行架橋作用，產生大分子膠體顆粒而沉降下來，以達到澄清廢水目的。

### 2. 重金屬的吸附：

重金屬離子在低濃度時很難處理及移除，如化學沉澱、逆滲透及其他常用的方法，在處理低重金屬污染的溶液時會失去效用。生物吸附劑對於含重金屬的溶液具有良好的去除效果，因此近年來已漸受重視。例如：海藻醣(alginate)為目前所普遍使用於清除低濃度重金屬離子之生物高分子吸附劑，幾丁聚醣則是近年來被發現的重金屬離子之良好吸附劑。相較於其他的金屬螯合劑，幾丁聚醣具有較高的吸附能力。近年來，許多研究也已證明幾丁聚醣可單獨使用為吸附劑、或與其他的物質連結及化合成其他的衍生物等，皆具有吸附水中不同金屬的能力。幾丁聚醣對重金屬如銅[10]、汞[11]、鈷[12]、鋅[13]、鉛[13]、鎘[13]、等不同形態之離子有良好吸附及螯合性，主要來自於高分子鏈之糖環結構單元上的羥基及胺基會與重金屬離子間的配位鍵結合形成螯合，而將重金屬離子牢牢抓住，和重金屬離子形成錯合物，再加上其生物可分解特性，不致於造成二次公害，因此為一良好的水處理材料。

### 3. 飲用水濾水器

藉由幾丁質的吸附作用，去除自來水中所含的殘留氯、鐵鏽等。

## 2.4.2 重金屬對人體的影響

重金屬如：銅、鋅、鉛、鉻、鎘、鎳、汞、砷等，對生物有急性及慢性的毒性，會透過飲食、呼吸或是直接接觸的路徑進入人體，並且經由生物濃縮及食物連鎖作用累積於動物體內、人類體內，引起疾病。重金屬如果進入人體內，大部分會與我們體內的蛋白質、核酸結合，在體內蓄積造成神經性病變、器官功能失

調等後遺症，使得基因突變，影響細胞遺傳，產生畸胎或癌症。水中各種有毒物質對人體之影響，如下表二[14]。

表二：水中各種有毒物質對人體之影響

金屬	對人體健康之影響	飲用水 水質標準
銻(Sb)	引起心血管或肺部的病變、影響生育及發育	0.01 mg/L
砷(As)	(烏腳病)腸胃炎、腹痛、末梢血管疾病	0.01 mg/L
鎘(Cd)	毒性累積於肝、腎、胰、甲狀腺內，使血液中磷、鈣含量減少，引起骨骼萎縮、彎曲、軟化等症狀(痛痛病)	0.005 mg/L
鉻(Cr)	嘔吐、下痢、腹痛、閉尿、昏睡、尿毒症	0.05mg/L
鉛(Pb)	便秘、食慾不振、貧血、腹痛、筋肉麻痺、對骨骼造成累積性之毒性	0.02 mg/L
汞(Hg)	嘔吐、腹痛、下痢、記憶減退、意志不集中、頭痛、神經痛、中樞神經障礙	0.002 mg/L
鎳(Ni)	呼吸系統致癌因子、引發皮膚過敏	0.1 mg/L
硒(Se)	嘔吐、暈眩、眼睛和鼻子發炎、可能為肝臟的致癌因子	0.01 mg/L

日本神通川之三井金屬公司，煉銅時所排放出的鎘(Cd)造成附近居民之腎臟機能破壞、骨骼變脆，痛苦異常，即所謂的“痛痛病”(Itai-Itai disease)。又如在 日本熊本縣、新潟縣，因食品工業所用燒鹼中含汞，而形成汞中毒，尤其是水溶性無機水銀，經由微生物分解為有機水銀後，這些微生物又被浮游生物吃掉，而魚類又吃浮游生物及水草，由於水銀係蓄積性，人類食用魚貝後，一再濃縮於人體內，刺激中樞神經造成中毒現象，即所謂的水俣病(Minamata disease)[15]。

幾丁質與幾丁聚醣是高分子物質，幾丁聚醣可以吸附銅、鎘、鋅、鈾等重金屬，把它們排出體外。在環境污染日益嚴重的今天，幾丁聚醣有助於體內廢物的排除，而確保人體生理機能的正常運作。

## 2-5 吸附

### 2.5.1 原理

吸附(adsorption)是利用吸附劑的吸附容量將溶液中之吸附質結合於吸附劑表面的一種基本的界面化學現象。吸附作用可分成三種類型：物理性(physical)、化學性(chemical)及交換性(exchange)吸附。

物理性吸附主要作用力為凡得瓦爾力，並無電子的交換及共用，相互間之組成並無改變，因此被吸附的分子並不是固定在吸附劑表面上的某一點，而是在表面上作自由的移動，並在吸附表面形成多層吸附。此種吸附通常相當快速且可逆，當吸附劑周圍的濃度降低時，吸附劑表面之吸附質便會產生脫附現象。

化學性吸附的力量較強，相當於吸附物質與吸附劑的活性位置間形成化學鍵結。通常吸附劑表面僅吸附形成單一的分子層，且為固定而無法移動，當表面層

已形成單分子層時，其吸附能力即達飽和。此類吸附為不可逆，必須加熱到極高溫度，方可除去被吸附物。

交換性吸附通常指吸附質及吸附劑表面相互具有帶電之吸引力所形成之吸附作用，離子交換即屬於此類吸附，被吸附物與其相反電荷的吸附劑表面部分所吸引。因此物質若具有較高之價數及較小尺寸時，其靜電引力較大，吸附力亦相對較強。物理吸附與化學吸附主要差異如下表三：

表三：物理吸附與化學吸附基本特性差異

物理吸附	化學吸附
吸附熱低、接近液化熱 (2~20 KJ/mole)	吸附熱高、接近反應熱 (50~400 KJ/mole)
對吸附劑較無選擇性	選擇性吸附
可為單層或多層分子吸附	僅單層分子吸附
僅能在較低溫時發生	從低溫至高溫均可能發生
無吸附物質分子解離	吸附物質分子可能有解離情形發生
快速之可逆反應	緩慢之不可逆反應
活化能很小	需要一定之活化能

固-液相界面的吸附作用對自然界中的金屬、離子及有機物的傳輸有相當大的影響。在環境工程上，較常利用吸附技術去除廢、污水中的毒性物質或難以被生物降解的污染物，如：重金屬、農藥、清潔劑、臭味物質、或產生色度的物質等。

### 2.5.2 等溫吸附方程式

等溫吸附方程式是描述吸附反應時，吸附反應的平衡濃度和被吸收劑質量間的質量關係。吸附劑的恆溫吸附現象一般可以利用 Langmuir 等溫吸附方程式、Freundlich 等溫吸附方程式或 BET 等溫吸附方程式加以說明。至於何者較適合則須視狀況而定，如物質的特性、濃度、被吸附質的特性(如親疏水性、帶電性)、吸附劑的種類及環境因素(pH、離子強度)等都會影響吸附型態。

Langmuir 等溫吸附方程式：此吸附方程式常用於單層的吸附現象，其假設如下：

1. 吸附劑上有許多吸附活性位置(Activate Site)，且每一個活性位置均可以吸附一吸附質分子。
2. 每個吸附活性位置對吸附分子的親和作用力均相同。
3. 當吸附質分子吸附於一活性位置上便不再行脫附，且不會影響到另一吸附質分子的吸附行為。
4. 吸附劑的最大吸附容量為每一活性位置均吸附了單一層的吸附質分子。



Langmuir 等溫吸附方程式其公式如下：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (1)$$

式中  $a_L$  和  $K_L$  為常數

$C_e$  為吸附平衡時濃度

$q_e$  可用下式計算

$$q_e = \frac{v}{m} (C_0 - C_e) \quad (2)$$

式中  $C_0$  為最初濃度

$v$  為溶液體積

$m$  為吸附劑質量

$a_L$ 、 $K_L$  值可以  $\frac{C_e}{q_e}$  對  $C_e$  作圖，求得。

$q_e$

最大吸附量  $q_m$  可利用下列方程式計算

$$q_m = \frac{K_L}{a_L} \quad (3)$$

### 三、實驗材料與方法

#### 3.1 藥品與設備

##### 3.1.1 藥品

1. 幾丁聚醣(chitosan): Sigma, 去乙醯度 90%, 粒徑大小: >80 mesh、80~140 mesh、140~200 mesh
2. 氫氧化鈉(sodium hydroxide): 日本試藥工業株式會社, 95%
3. 鹽酸(hydrochloric)(GR): 日本試藥工業株式會社, 95~97%
4. 氯化鉻(chromium(III) chloride)(AR): Riedel-de Haën
5. 鉻標準液

##### 3.1.2 設備

1. 分析篩: Bunsekifuri double crimped Kuang Yang(80、140、200 mesh)
2. 原子吸收光譜儀(atomic absorption spectroscopy, AAS) : PerkinElmer AANAL YST200
3. pH 計: ISTEK P25

#### 3.2 實驗方法

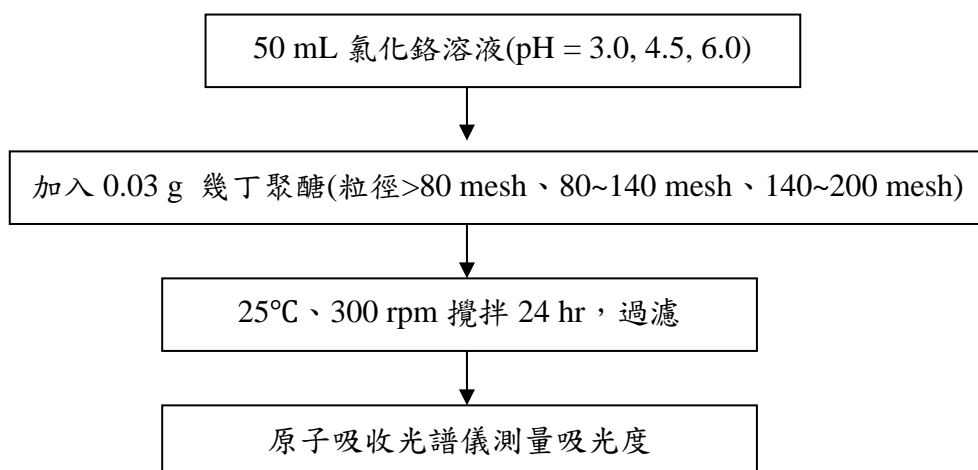
##### 3.2.1 檢量線製作

1. 取 100 ppm 鉻標準液, 用稀釋法配製一系列標準品
2. 將標準品以原子吸收光譜儀測量吸光度(A), 利用 Microsoft Excel 製作檢量線。

##### 3.2.2 標準溶液配製

1. 配製氯化鉻溶液(濃度 0.5、1、2 和 3 mmol/L)
2. 利用 0.1M NaOH 和 0.1M HCl 調整溶液 pH 值為 3.0、4.5 和  $6.0 \pm 0.1$ 。

##### 3.2.3 吸附實驗



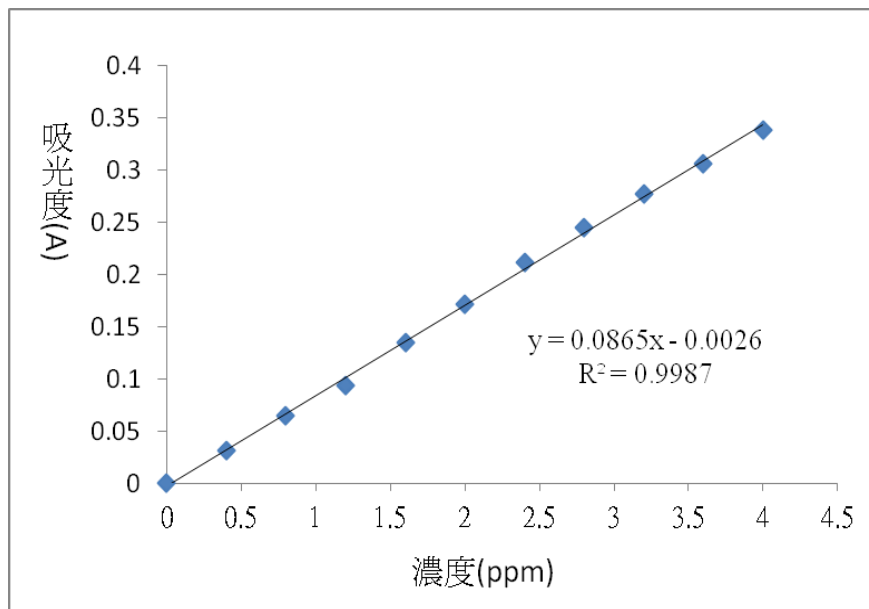
## 四、結果與討論

### 4.1 檢量線製作

利用原子吸收光譜儀建立鉻離子標準溶液之量線圖如圖二所示，檢量線具有良好線性相關(相關係數  $R^2$  值 0.9987)。

表四：鉻離子標準溶液檢量線(濃度-吸光度)

濃度 (ppm)	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2	3.6	4.0
吸光度 (A)	0	0.031	0.065	0.094	0.135	0.171	0.211	0.245	0.277	0.306	0.338



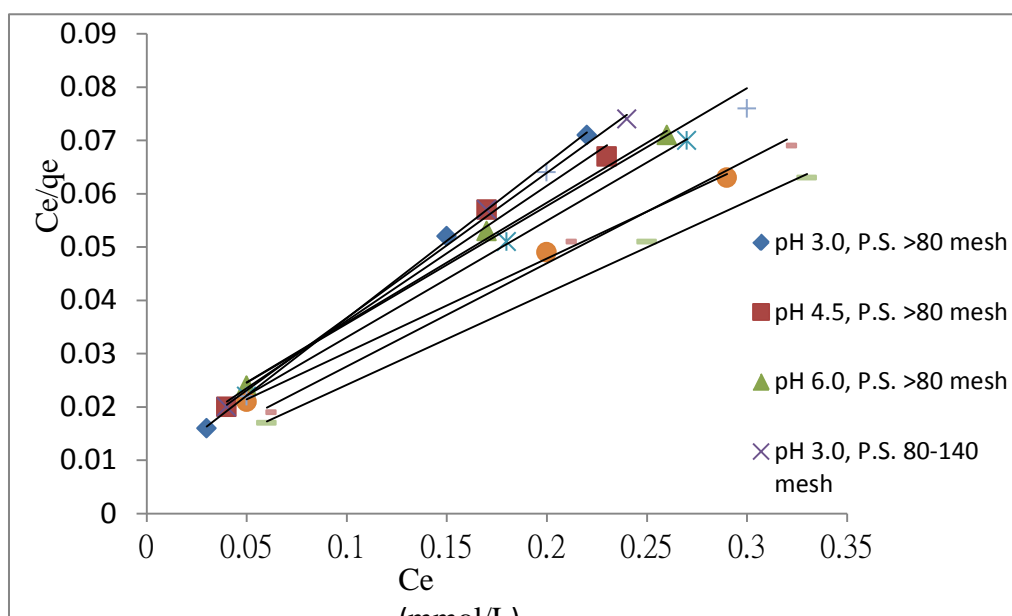
圖二：鉻離子標準溶液檢量線圖

## 4.2 吸附模式

鉻離子/幾丁聚醣的平衡吸附在三個初始 pH 和三個粒徑進行研究。Langmuir 等溫吸附方程式假設吸附劑上有許多吸附活性位置(Activate Site)，且每一個活性位置均可以吸附一吸附質分子。並且每個吸附活性位置對吸附分子的親和作用力均相同。幾丁聚醣的最大吸附量利用方程式(3)計算後，吸附模式參數( $K_L$  和  $a_L$ )如表五所示。

表五：Langmuir 常數(鉻離子/幾丁聚醣吸附系統)

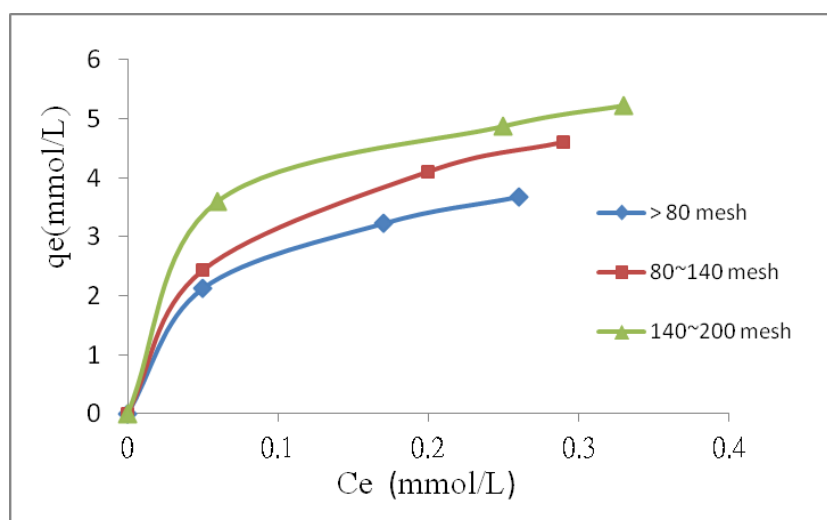
	$K_L$ (L/g)	$a_L$ (L/mmol)	$q_m$ (mmol/g)	$R^2$
粒徑 >0.177 m/m (80 mesh)				
pH 3.0	131.579	38.23684	3.441	0.9993
pH 4.5	92.593	23.463	3.946	0.9878
pH 6.0	74.627	16.776	4.448	0.9973
粒徑 0.105~0.177 m/m (80~140 mesh)				
pH 3.0	104.167	28.313	3.679	0.9985
pH 4.5	89.286	19.509	4.577	0.9998
pH 6.0	79.365	13.984	5.675	0.9978
粒徑 0.074~105 m/m (140~200 mesh)				
pH 3.0	74.074	16.378	4.529	0.9623
pH 4.5	120.482	23.313	5.168	0.9949
pH 6.0	142.857	24.557	5.817	0.9985



圖三：Langmuir 等溫吸附圖(鉻離子/幾丁聚醣吸附系統)

#### 4.3 幾丁聚醣粒徑對吸附影響的測定

吸附實驗過程中一個重要的參數是吸附劑的粒徑大小，為測知幾丁聚醣粒徑大小對吸附之影響，故進行一系列不同粒徑(> 0.177 m/m (80 mesh), 0.105~0.177 m/m (80~140 mesh), 0.074~105 m/m (140~200 mesh))之吸附實驗測定。圖四為 pH 6 下，粒徑對吸附速率的影響。由實驗結果可知，吸附速率與粒徑大小有關。粒徑愈小，表面積愈大，吸附速率愈快。

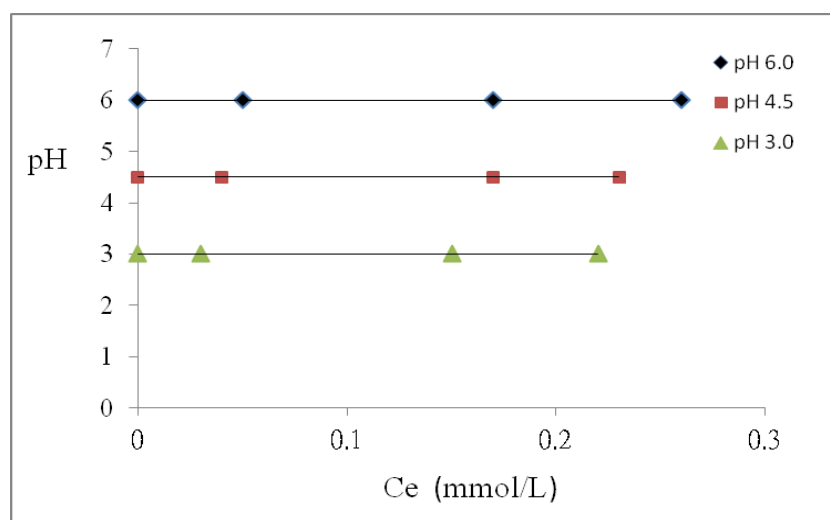


圖四：粒徑對鉻離子/幾丁聚醣吸附效果之影響(pH 6)

#### 4.4 pH 值對吸附影響的測定

吸附實驗過程中另一個重要的參數是溶液初始 pH，pH 6 比在其他情況下吸附多。因為溶液在低 pH 值，胺基被質子化程度變高，減少了可吸附鉻離子的活性結合位置的數目。因此，鉻離子的吸收程度將因為高濃度質子的存在而降低。此外，表五中，也可看出 pH 值對單分子層吸附量( $q_m$ )的影響，pH 增加， $q_m$  增加。幾丁聚醣吸附鉻離子的最佳 pH 為 6。

圖五為粒徑  $> 0.177 \text{ m/m}$  (80 mesh) 下，以平衡濃度  $C_e$  對 pH 作圖。由圖可知，pH 增加，幾丁聚醣質子化程度減少，導致質子濃度減少。這表示，質子可以與鉻離子競爭佔據活性吸附劑位置。



圖五：pH 對鉻離子/幾丁聚醣吸附效果之影響(粒徑  $> 0.177 \text{ m/m}$  (80 mesh))

#### 4.5 幾丁聚醣最大吸附量

幾丁聚醣吸附鉻的最大吸附量，可利用方程式(3)計算，詳見表五。

$$q_e = \frac{K_L}{a_L} \quad (3)$$

在最佳實驗條件(pH 6，粒徑大小 0.074~105  $\mu\text{m}$  (140~200 mesh))下，最大吸附量為 5.817 (mmol/g)或 302.484 (mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g 幾丁聚醣)

## 五、結論

1. Langmuir 模型是鉻離子/幾丁聚醣吸附系統中的最佳模式。
2. 結果顯示，pH 值 6.0 是用於幾丁聚醣吸附鉻離子的最佳 pH。
3. 本研究中的最佳的吸附劑粒徑大小是 0.074~105  $\mu\text{m}$  (140~200 mesh) 幾丁聚醣。
4. 在最佳實驗條件(pH 6，粒徑大小 0.074~105  $\mu\text{m}$  (140~200 mesh))下，鉻離子的最大吸附容量為 5.817 (mmol/g)或 302.484 (mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g 幾丁聚醣)。

綜合以上結果可知幾丁聚醣確實具有吸附水中鉻離子的能力，且吸附效果亦佳，僅需少量幾丁聚醣即可將大部分鉻離子從溶液中移除，而幾丁聚醣無毒、無味、抗菌，並且具有獨特的生理方面的特性，來源亦相當豐富，成本低廉，相當具有成為新吸附劑之潛力。



## 參考文獻

- [1] S. Hirano, "Chitin and chitosan as novel biotechnological materias," *Polymer International*, 1999, 48, 732-734.
- [2] Sigma-Aldrich office site. (<http://www.sigmaaldrich.com/taiwan.html>) [3] A. K. Singla and M. Chawla, Chitosan : some pharmaceutical and biological aspects-an update, *J. Pharm. Pharmacol.* **53**:p1047-1067(2001)
- [4] F. Shahidi, J. K.V. Arachchi and Y. J. Jeon, Food applications of chitin and chitosan, *Trends Food Sci. Tech.* **10**:p37-51(1999)
- [5] P. A. Arthur and T. Panda, Studies on applications of chitin and its derivatives, *Bioprocess Eng.* **20**:p505-512(1999)
- [6] 柯天來、彭光耀、江正揚、傅鏢、沈一慶, 幾丁聚醣: 新的牙周組織工程材料, *Chin J. Periodontol* 7(2), (2002)
- [7] 鄭家昇、吳俊毅、李昌憲, 基質對幾丁聚醣發酵之影響, 第五屆生化工程研討會, p269-272(2000)。
- [8] 生物產業, 8(2), (1997)。
- [9] 生技中心 IT IS 調查整理。
- [10] K. H. Chu, Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* **B90**:p77-95 (2002)。
- [11] Y. Kawamura, H. Yoshida, S. Asai and H. Tanibe, Breakthrough curve for adsorption of mercury (II) on polyminated highly porous chitosan beads. *Wat. Sci. Tech.* **35**(7):p97-105 (1997)
- [12] H. Minamisawa, H. Iwanami, N. Arai and T. Okutani, Adsorption behavior of cobalt(II) on chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* **378**:p279-285 (1999)
- [13] X. D. Liu, S. Tokura, M. Haruki, N. Nishi and N. Sakairi, Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions. *Carbohydr. Polym.* **49**:p103-108 (2002)
- [14] 徐貴新, 水質分析實驗, 高立圖書有限公司, 臺灣(2008)。
- [15] 詹武忠、楊肇政、鄭阿全, "污染防治", 高立書局(1994)。