

中華民國第 52 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 生物（生命科學）科

第一名

040723

萍水相逢－生物磁顆粒吸附重金屬效能探討

學校名稱：國立鳳山高級中學

作者： 高二 張巍瀚 高二 葉青衍 高二 曾煒翔	指導老師： 周麗芬 黃詩涵
-----------------------------------	---------------------

關鍵詞：重金屬、入侵種、幾丁聚醣

得獎感言

當汗水累積成喜悅

首先，我們覺得很開心能夠參加這次的全國科展，然後令人意外地，我們很榮幸的拿到了第一名，但這並不是句點，往後的研究過程才是真正璀璨的續章。

回顧這次整個過程，從當初的一無所知，到現在的收穫滿滿，從分區賽到全國賽，不是一句辛苦就能說明清楚的。在每一次討論的過程中，爭執是無可避免的，但唯有這樣的互相對峙，才能使我們激發出更多不一樣的想法，因為每個人的初衷都是為了讓我們的報告更加完整。

到了正式比賽的那天，場內氣氛頓時嚴肅許多，感覺上好像每一組都屏氣凝神，等待著接下來的一場大戰。當教授來到了我們的看板前，我們深呼吸後便開始報告，然而在 20 分鐘後換來的是教授的不認同，和一些極為嚴厲的評論，老實說，我們真的有些沮喪。到了隔天，我們又做了一些補充，獲得一些教授的讚賞與鼓勵，也才恢復我們的信心。

在最後一天的頒獎典禮上，當我們獲知得到第一名時，我們便跳了起來，邊歡呼邊到台上，內心充滿著興奮和感動。現在想起那一刻，嘴角仍會不自覺微微上揚呢！

在比賽空檔時，認識了我們左右兩旁的同學，我們會藉由聊天來舒緩緊張的心情，偶爾也會互相鼓勵，然後我們發現其實每一組都有遇到過困難，在研究或實驗的過程中也都會有一些有趣的事發生，而這些故事也將成為我們特別的回憶。另外，我們也看到了許多優秀的作品，無論是國中小或是高中的，都有蠻多令人佩服的成果和值得我們學習的地方。

在經過了一連串的實驗和研究後，我們都知道每一次的數據都得來不易，因此我們總是抱持一個謹慎的心態去看待它，儘管有時和我們所想的相同，但每一筆實驗數據都有其存在的意義；此外，我們尊重每一項實驗的儀器，因為這是在實驗時很重要的一環，也是不可或缺的因素。在這當中，我們不僅學到了新的知識，更重要的是，我們學到同儕的智慧，討論的力量，以及在平常所沒有的經驗，真的是獲益良多。

最後，我們要感謝辛苦的指導老師們，如果沒有她們的一路指導，我們就不會有如此成就，也要感謝評審教授們的賞識，讓我們這一年來的努力化作最美麗的收穫，我們的高中生涯也有了一段特別的經歷！



測量完數據，於義守大學合照



場地佈置後於看板前合照

摘要

入侵外來種的擴張及生物廢棄物汙染一直是重要環境議題，本實驗探討大萍及人厭槐葉萍兩入侵外來種對水域二價銅重金屬的移除效能，並利用甲殼類生物廢棄物裂解產生的幾丁聚醣來吸附銅離子，透過嵌合磁性氧化鐵製成水相磁顆粒，測試其銅離子移除率，希望建構快速並且可回收重金屬且高效能的生物淨水系統。研究發現繁殖力強體積小的人厭槐葉萍對銅的移除可以在十二天內達到近 70%，而水相磁顆粒吸附條件試驗顯示 4%幾丁聚醣在 pH 6 條件下，可以在短短 6 小時吸收 70%的二價銅，並且可在 pH1 強酸下脫附二價銅，未來希望能『萍水相逢』，把入侵種和磁顆粒效用結合用於重金屬汙染的環境復育，在汙染源頭進行重金屬攔截並回收再利用。

壹、研究動機

高雄擁有全世界重金屬汙染最嚴重的河川，在生物課堂上，談論著重金屬汙染透過食物網造成的生物累積毒害令人擔心，那些受遺毒之害的例子會不會是下一個高雄人的未來？在眾多重金屬中銅是被廣泛使用於工業中以及水池殺藻殺菌劑，最近報導還指出有不肖商人添加於家畜飼料之中，食入過量銅離子對人體具有長期的神經毒害，因此我們憑藉外來入侵種與生物廢棄物再利用的構想，想找出可行的入侵種水生植物來進行重金屬汙染的環境復育，並開發生物廢棄物與磁粒子結合運用於重金屬的移除，希望透過小型化裝置快速降低重金屬汙染。

貳、研究目的

- 一、探討兩種入侵種水生植物對重金屬二價銅的吸附率。
 - (一)大萍及人厭槐葉萍對二價銅的吸附試驗
 - (二)不同水生植物量對二價銅吸附效果試驗
- 二、水相磁顆粒結合幾丁聚醣去除重金屬技術開發
 - (一)製備幾丁聚醣磁顆粒及特性分析
 - (二)磁顆粒吸附二價銅離子單一條件試驗
 - (三)磁顆粒移除重金屬的實際效果測試
 - (四)磁顆粒脫附銅離子試驗

參、研究設備及器材

一、設備及器材

AA(火焰式原子吸收光譜，SHIMADZU AA-6200)：如照片一

pH 儀(SUNTEX)

電磁攪拌加熱器

平台震盪器

恆溫箱

電子天平(KATO 牌 2 位電子天秤，Max 300g、min 0.01g)

電子天平(AND 牌 4 位電子天秤，Max 60g、min 0.1mg)

微量吸取器(Micropipette)

數位解剖顯微鏡與顯微照相軟體 (Motic Image 2.0)

6L 回收寶特瓶二十個

強力磁鐵

1ml 及 3ml 針筒

全新的離心管



照片一：火焰式原子吸收光譜儀器

二、藥品與水生植物

(一)藥品

幾丁聚醣(chitosan from shrimp shells, Sigma 50494)

氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CHONEYE)

氯化亞鐵($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CHONEYE)

硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CHONEYE)

氫氧化鈉(NaOH)

鹽酸(HCl)



醋酸(CH_3COOH)

(二)入侵種水生植物

1.水生植物來源：水生植物取自住家附近原生植物園內的水生植物池，撈取生長極為優勢的兩種植物各 50 株，每株植物生長良好且大小相當。(植物生長情形如照片二)

2.兩種植物比較：表一為兩種外來入侵種水生植物介紹及比較。

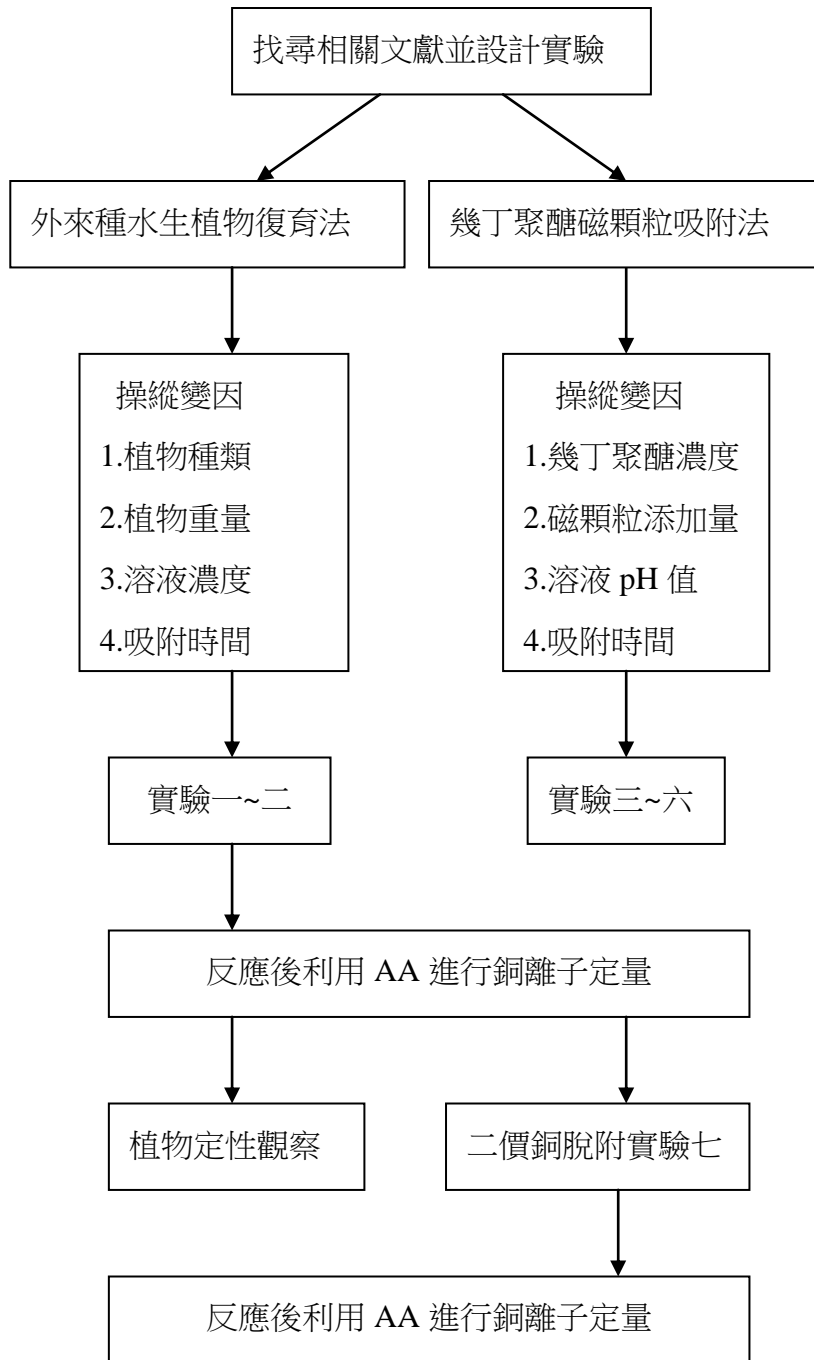
表一 兩種實驗用外來入侵種水生植物

	大萍	人厭槐葉萍
學名	<i>Pistia stratiotes</i> L.	<i>Salvinia molesta</i> D. S. Mitchell
別名	水芙蓉、水蒿苳、水蓮、芙蓉蓮	人厭蘋、山椒藻、蜈蚣萍、水鵝絨
原產地	熱帶美洲	熱帶及亞熱帶
特性	<ol style="list-style-type: none"> 1. 為多年生飄浮性水生草本植物。 2. 春至秋季開花，冬季休眠。 3. 葉叢生呈倒卵形，全株密佈細白毛。 4. 可利用走莖繁衍能迅速成長。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 多年生飄浮性水生蕨類。 2. 葉三枚，兩枚對生浮水葉，葉上有許多突起，一枚特化像根的沉水葉。 3. 孢子囊果群生於沈水葉的基部，可用孢子繁殖，分裂繁殖生長更為迅速。
圖片		



照片二：原生植物園區內的水生植物池

肆、研究架構



伍、文獻回顧

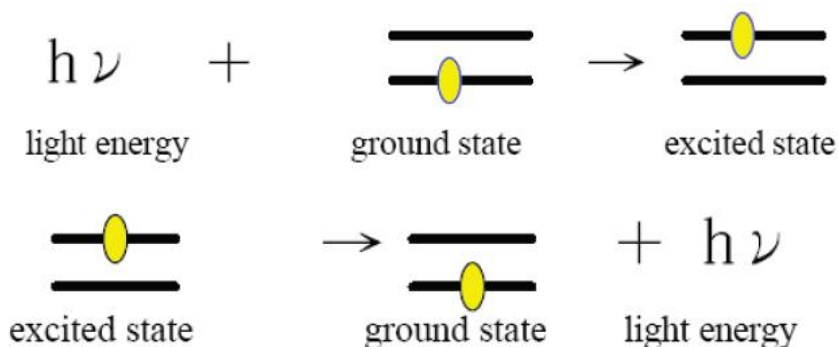
一、重金屬定義及危害

重金屬一般是指密度大於 5g/cm^3 的金屬及其離子（參一），在環境污染領域中，重金屬主要是指對生物有明顯毒性的金屬元素或類金屬元素，如銅、汞、鎘、鉛、鉻、鋅、鈷、鎳、錫、砷等，重金屬的污染物最具穩定性和環境累積性，且重金屬不像有機物能被微生物分解，它們會經由食物鏈在生態系中循環形成生物累積，進入人體導致慢性中毒。銅是一個重要金屬離子，它是生物所必需的元素，但是過量的銅會對生物體造成毒性。銅污染更對水域生物生長和生態學的穩定平衡產生的重要衝擊，貝類有蓄積重金屬的特性，若養殖環境遭汙染，長時間累積濃縮的結果，例如蚵仔含銅超過 600ppm 時，就看得出「綠牡蠣」的危害，曾經在高雄二仁溪爆發的綠牡蠣事件，就是牡蠣遭銅離子汙染案例。

二、重金屬定量方法及原理

(一) AA(火焰式原子吸收光譜)

基本原理是以火焰燃燒方式，將原子中的電子激發至較高能階軌域，再回至基態所放出之量子輻射（說明圖一）。此光譜分析應用於金屬元素之定量分析，在放射的過程當中，可以收集一些特定的波長，銅元素的波長為 324.8nm，因為每一種原子皆有一種特定波長的最大吸收，故可以當作特定元素分析之用，利用標準檢量線的測量可以相對求出線性範圍內實際之銅離子濃度，因此可以快速、精確測出金屬原子的絕對劑量，達到分析的目的。（參七）



說明圖一 原子吸收光譜示意圖

二、重金屬移除方式:

一般從污染的土壤或水域移除重金屬的傳統方式可以使用物理、化學或生物方法（參五），各種方法整理如表二。

表二 移除重金屬常見方式

方式	常見重金屬移除方法
物理法	排土與客土法（移除污染土壤，回填無污染土壤）
化學法	氧化還原法、酸洗法、混凝沉澱法、薄膜過濾法、離子交換法、金屬置換法、電解法
生物法	植物復育法、微生物處理法..

(一)水生植物利用於環境復育的相關研究（參九）

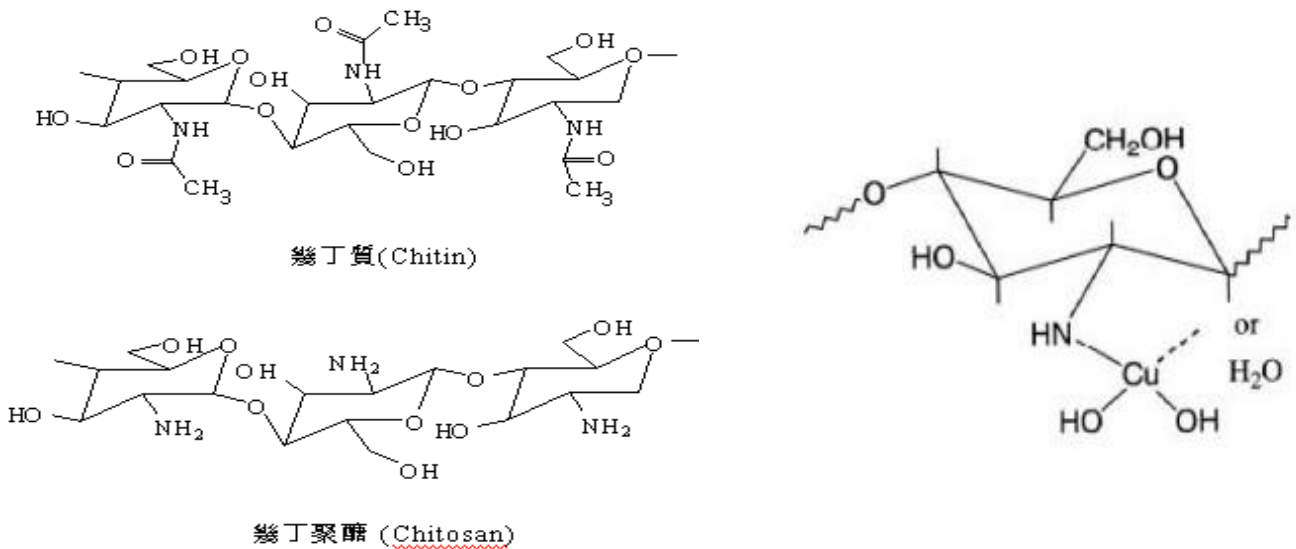
生物性移除法時效長對環境衝擊小，利用具有複雜根系的水生植物進行重金屬吸附，植物細胞在遭遇重金屬逆境時，會產生植物螯合素 (phytochelatins, PC) 與重金屬結合，以減少細胞中的重金屬濃度，表三顯現目前利用水生植物移除重金屬的相關研究成果，外來入侵種中的布袋蓮對常見重金屬有不錯的效果，但是缺點是植物體積龐大，如果也能將具有生長優勢的外來入侵種加以利用，利用小面積復育方式，化整為零，因此我們想試看看是否可以利用一些體積較小的水生植物來建立小型社區生態淨水池，在源頭就進行重金屬攔截來達到環境復育和綠美化的雙重效果，因此走訪住家附近原生植物園廣大的水生植物池，為了避免土壤眾多微生物和複雜成份干擾實驗定量分析，因此我們挑選漂浮性水生植物為研究對象，發現在眾多水生植物中，大萍和人厭槐葉萍不但生長良好且族群嚴重擴張到必須定期清除，正符合我們想將外來入侵種再再利用的構想。

表三 移除重金屬常見的水生植物（參十）

植物	可吸附的重金屬
布袋蓮	鉛、鋅、銅、鎳、鎘、鉻
空心菜	汞、鎘、鉛
滿江紅	鐵、銅

(二)幾丁聚醣磁顆粒的設計與開發

在生物課堂上，老師提及最近熱門的健康保健食品葡萄糖胺 (Glucosamine) 是從幾丁質裂解而來，存在於真菌、昆蟲及甲殼類體內的幾丁質 (chitin) 經過 N-去乙醯化形成幾丁聚醣 (chitosan)，它是葡萄糖胺所形成的聚合物，這樣來自甲殼類生物廢棄物所加工的高分子被廣泛使用於生醫材料，在蒐集資料的過程中，我們意外的發現幾丁聚醣具有生物可分解性、親水性和眾多官能基可以作為金屬的吸附劑（參四）。銅離子吸附於幾丁聚醣之化學反應主要是藉由胺基根和金屬銅的螯合反應（說明圖二）。而專題課程我們也學到可以用強力磁鐵吸附的奈米磁粒子製備方法，由於奈米磁過小難以看見也回收困難，因此我們想到把幾丁聚醣用帶有磁性的氧化鐵粒子鑲嵌成肉眼可見的磁顆粒，希望利用水相磁顆粒能有效移除二價銅金屬。利用強力磁鐵進行磁顆粒回收與再利用。因此我們著手進行磁顆粒製作和吸附效果測試。



說明圖二 幾丁聚醣結構與銅離子整合模式

(三) 影響幾丁聚醣吸附因素 (參四)

重金屬的吸附能力主要受到吸附劑性質和吸附質特性影響，以及兩者的相對比例和攪動速度。影響吸附劑特質有表面積大小、孔細大小分佈和吸附劑表面的官能基，表面積大、孔隙較大、吸附官能基愈多因而增進吸附效果，本實驗中吸附劑幾丁聚醣為高分子化物，幾丁聚醣濃度和官能基多寡相關，因此我們測定不同幾丁聚醣濃度的吸附效果；另一方面吸附質的分子大小、溶解度、pH 和溫度也會影響吸附量，當分子接近吸附劑孔隙大小且溶解度大時效果好，pH 會影響官能基帶電性而影響吸附率，而溫度增加分子動能增加，吸附效率提升，由於吸附過程是放熱程序，所以較低溫吸附程度也會增加，為了避免溫度干擾我們將系統固定於 25°C 反應；本實驗吸附質為二價銅，有固定的分子量，但是其溶解度會隨 pH 上升而降低，超過 pH6 時會產生氫氧化銅白色沉澱，我們挑選 pH2~6 作為我們測試範圍，再利用不同比例的吸附劑和吸附質來測試幾丁聚醣的吸附效果。

陸、研究過程與方法

一、本實驗收集定量重金屬銅方法

方法：火焰式原子吸收光譜(AA)樣本收集及分析

水生植物操縱變因試驗中，我們每隔三天採取銅離子溶液樣本，在同一深度進行三個位置採水樣一次並均勻混合成 1.5ml，將之儲存於全新的微量離心管中低溫保存。幾丁聚醣磁顆粒試驗，我們利用全新滴管取樣，先用震盪器均勻混合後各取 1cc 樣本三次混合成 3cc，立即將所有的樣本保存於冰箱當中，避免有水分揮發或是微生物降解的現象發生。待所有實驗樣本皆全數採樣完後，同一天進行 AA 分析，檢量線範圍落在 0ppm~10ppm，因此每個原先接近 100ppm 的樣本利用微量吸取器逐一進行 10 倍稀釋，再放在 AA 中檢測其銅離子濃度，AA 每個樣本均重複測量三次，每次試驗至少進行二重複試驗，在檢量線的線性範圍內從吸光值計算出銅離子濃度，再換算出吸附率及標準差。

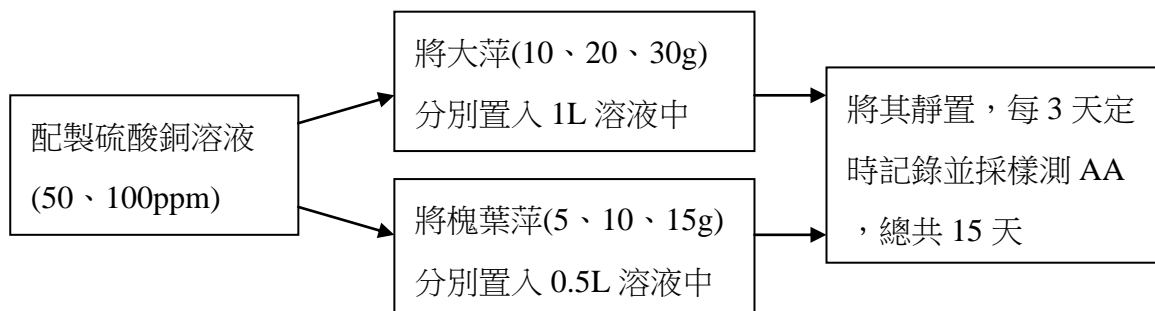
銅離子吸附率計算方法：

$$\text{吸附率} = \frac{\text{初濃度} - \text{末濃度}}{\text{初濃度}} \times 100\%$$

二、本實驗 100ppm 二價銅溶液配製方法

為了避免藥品配製上的誤差，購置全新硫酸銅藥品 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，利用四位電子天平及定量瓶先配置儲存用 1000ppm 母液 (Stock)，再依照 10 倍稀釋原則依序稀釋至 100 及 50ppm，檢量線的標準液則依次稀釋成 0.5、1、2、4、8、12ppm，所有樣本待測前必須 10 倍稀釋至檢量標準液線性範圍內再進行 AA 讀值，所有實驗容器和藥品配製所使用玻璃器具務必使用蒸餾水洗過兩次去除表面可能殘留之離子，取樣用的滴管和樣本瓶均使用全新未拆封的塑膠製品。

三、外來種水生植物復育法實驗流程





照片三：大萍實驗裝置



照片四：人厭槐葉萍實驗裝置

四、幾丁聚醣磁顆粒吸附試驗過程

(一)幾丁聚醣磁顆粒製作：利用共沉澱法製備磁性氧化鐵（如說明圖三所示）

- 1.配製二價和三價鐵離子溶液：用四位電子天平量取 4.776g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （MW198.8，24mmole）以及 3.240g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （MW270.3，12mmole）分別溶於 2N HCl 12ml，使其完全溶解。
- 2.製備幾丁聚醣氧化鐵溶液：幾丁聚醣粉末先溶於 1%醋酸（實驗濃度為 2~4%），再混合二價和三價鐵溶液（蒸餾水： Fe^{+2} 溶液： Fe^{+3} 溶液為 5：1：4），兩者以 2:1 體積比用攪拌子混合均勻。
- 3.磁顆粒固化成型：待完全混合後，用 3ml 針筒吸取出幾丁聚醣氧化鐵溶液，用針筒打入 20%NaOH 固化液，待從上浮至沉下，塑膠網撈出，再用蒸餾水洗磁顆粒 2~3 次，去除表面殘留之氫氧化鈉。二價和三價鐵在強鹼溶液中可固化形成具磁性的氧化鐵（ $\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ），氧化鐵則嵌合於幾丁聚醣中。

幾丁聚醣磁顆粒製作過程

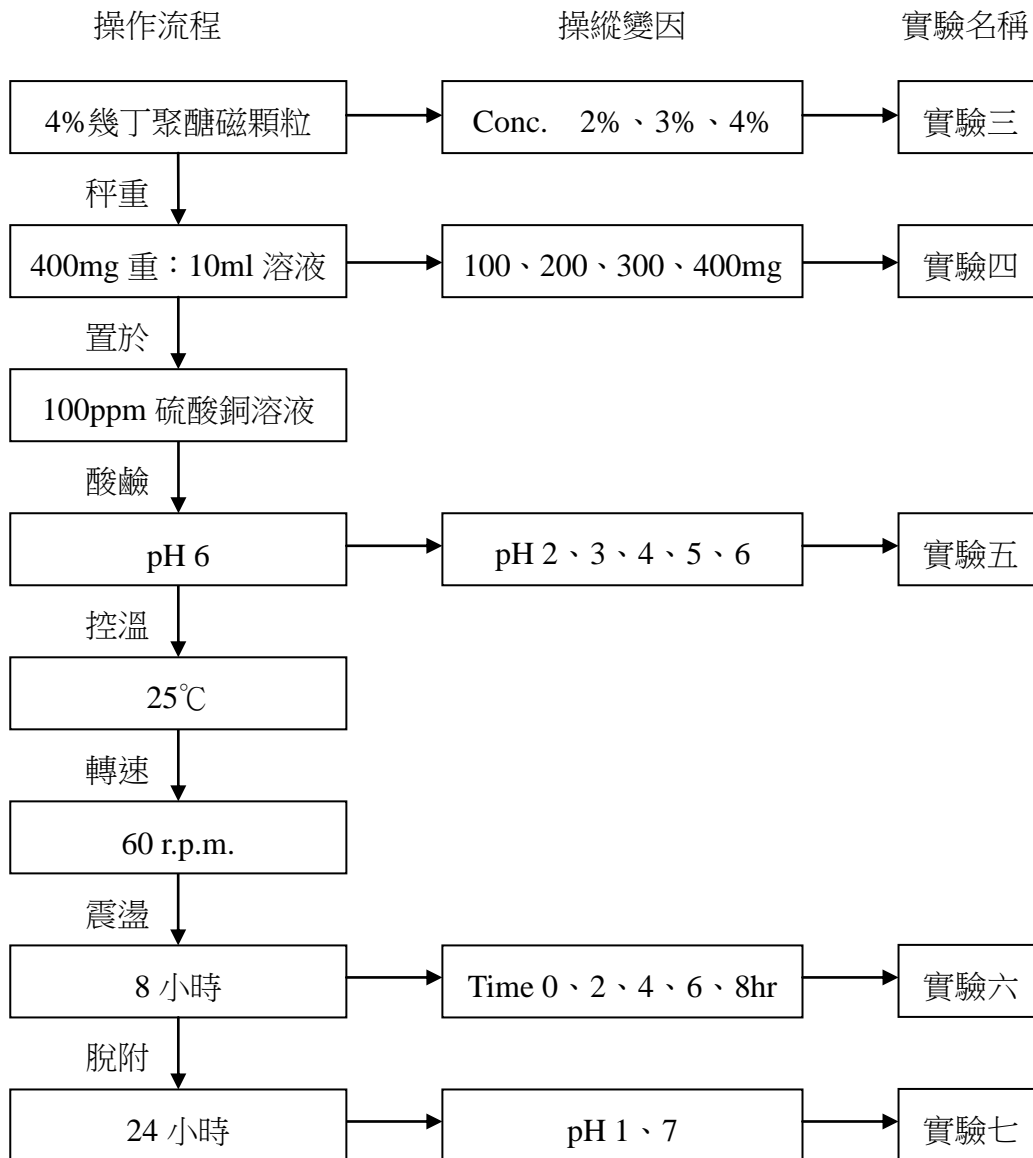


溶解幾丁聚醣→包覆磁性氧化鐵→固化磁性粒子→過濾磁性粒子→粒子表面乾燥→進行銅離子吸附

說明圖三 幾丁聚醣磁顆粒製作流程

(二) 幾丁聚醣磁顆粒吸附二價銅試驗流程

我們先依據前人文獻在沒有磁顆粒嵌合情形下測試幾丁聚醣吸附二價銅的初步結果 (參四)，我們找出幾個會影響吸附率的變因，先設計在可以操控標準化操作流程，每次只操縱一個變因，改變在實驗三到實驗五每次只改變的一個變因來探討磁顆粒吸附的最佳吸附的理化條件，架構如下所示：



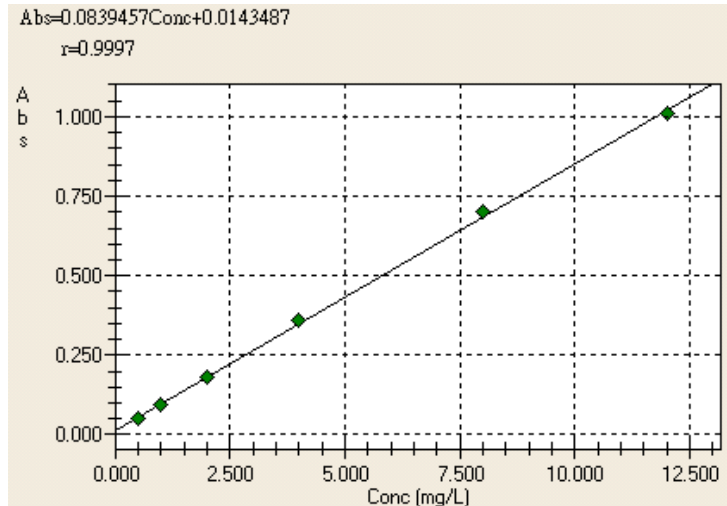
(三) 磁顆粒脫附銅離子實驗

- 1、將反應八小時後已經吸附銅離子的磁顆粒利用強力磁鐵吸取出來，進行脫附試驗。
- 2、四重複試驗分成兩組，磁顆粒分別放置於 pH1 的鹽酸溶液 (實驗組) 以及 pH 7 的水溶液 (對照組) 進行脫附試驗。
- 3、脫附時間為 24 小時，控溫在 25°C，以 60rpm 的震盪儀器震盪。
- 4、脫附後以滴管進行三點取樣，存放於離心管中，放置冰箱暫時保存留待量測 AA。

柒、研究結果

一、原子吸收光譜檢量線製作：

利用已經稀釋好的硫酸銅溶液 0.5、1、2、4、8、12ppm 製作檢量線，AA 讀值結果如圖一，相關係數 $r=0.9997$ ，此值相當接近 1，表示檢量線是可信的，所有的樣本均經 10 倍稀釋後，吸光值落在檢量線範圍內再回推溶液中的絕對含銅量。



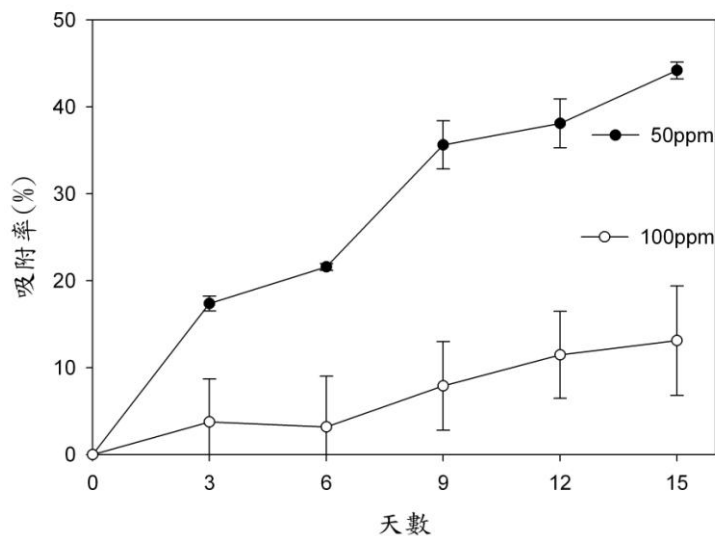
圖一：標準溶液的 AA 檢量線

二、外來入侵種水生植物復育法：

(一) 實驗一：兩種外來入侵種水生植物對不同濃度重金屬溶液的吸附效果：

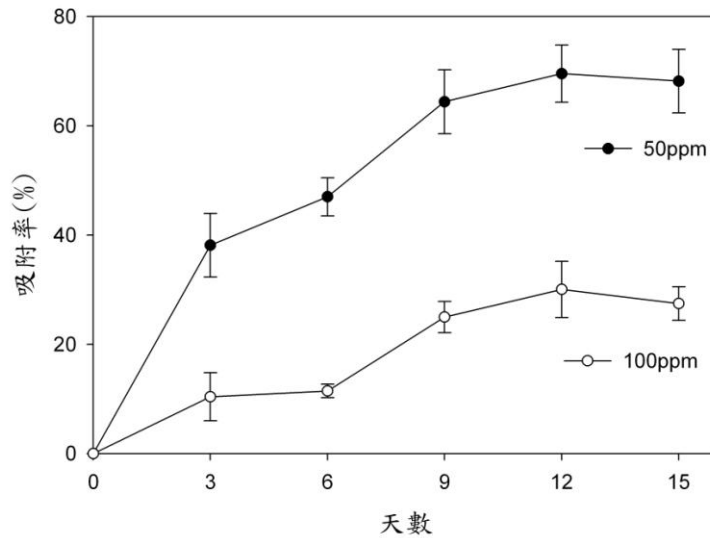
50 及 100ppm 硫酸銅溶液和水生植物以 1L:30g 的比例，進行十五天吸附效果測試，每隔三天分別取樣測 AA，大萍吸附效果如圖二，人厭槐葉萍如圖三。

大萍 30g 對不同濃度銅離子溶液的吸附率



圖二：大萍 30g 對兩種銅離子濃度吸附率的時間變化圖

槐葉萍15g對不同濃度銅離子溶液的吸附率



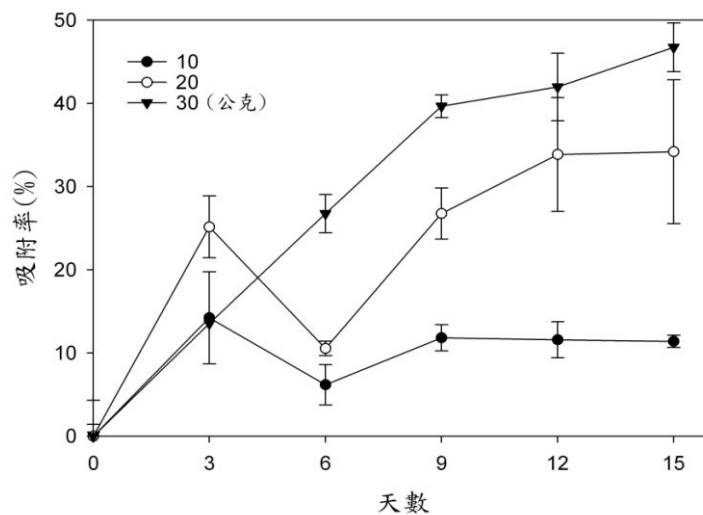
圖三：槐葉萍 15g 對兩種銅離子濃度吸附率的時間變化圖

我們圖二～圖三結果得知，兩種外來種水生植物在 50ppm 二價銅溶液中都顯現較好的吸附效果，我們推測 100ppm 已經超過水生植物的忍受閾值，我們實驗過程中發現即使是生長速率快的外來入侵種在 100ppm 高濃度重金屬毒害下，葉子會慢慢褐化，從邊緣開始腐爛（定性結果如表四），槐葉萍忍受臨界值較高，在適當濃度範圍下，經過十五天，大萍可以吸附率將近 44%，而槐葉萍可高達 69.5%的吸附效果。

(二) **實驗二：不同重量的水生植物對 50ppm 銅離子溶液的吸附效果**

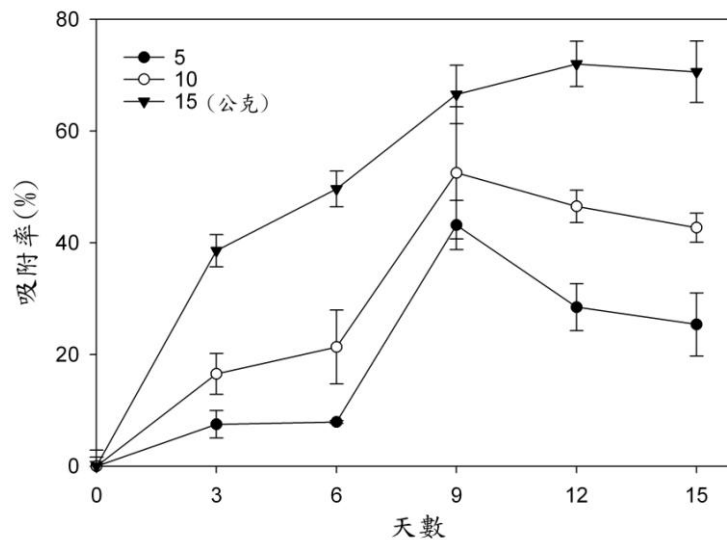
由於 100ppm 銅離子溶液會導致植物褐化死亡，我們以 50ppm 的銅離子溶液為吸附基準，測試吸附率和水生植物添加比例為 1:2:3 的關係，結果如圖四及圖五。

不同重量大萍隨天數變化對50ppm銅離子溶液的吸附率



圖四：不同重量大萍對 50 ppm 銅離子溶液的吸附率變化曲線

不同重量槐葉萍隨天數變化對50ppm銅離子溶液的吸附率



圖五：不同重量槐葉萍對 50ppm 銅離子溶液的吸附率變化曲線

在 50ppm 銅溶液中，可以看出一個很明顯的趨勢，植物的添加量與吸附率呈現正相關，即隨著植物增加吸附率也隨之提昇，超過 9 天後吸附效果逐漸趨緩甚至下降，我們推測可能植物根系已經達到最大吸附量。此外，比較圖四與圖五，我們可以觀察到槐葉萍吸附銅離子的效果優於大萍，其生長忍受臨界值也比較高，適合未來推廣生物復育之用。

(三) 銅離子對兩种植物生長的定性觀察

在水生植物實驗的十五天內，我們將水生植物生長狀況紀錄整理於表四，在高濃度 100ppm 銅離子危害下，我們發現水生植物會出現葉片褐化現象，在前幾天大萍葉緣開始腐爛，葉肉組織逐漸損傷，50ppm 對生長影響較小，因此即使是強勢的外來入侵種水生植物，也有其可以忍受重金屬的閾值，若環境中高濃度 ($\geq 100\text{ppm}$) 的重金屬銅污染，植生復育似乎較難以實施。

表四 植物外觀特徵


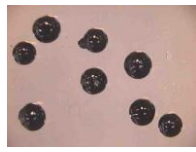

	大萍	人厭槐葉萍
病徵描述	起先是葉片褐化，幾天後會從葉緣處慢慢腐爛	葉片漸漸褐化 外型仍然完整
100ppm 銅離子 植物外觀照片 (第 15 天)		

三、幾丁聚醣磁顆粒吸附法：

(一) 磁顆粒製備與物理特性分析

將不同濃度 2~4%的幾丁聚醣與氧化鐵混合後，利用針筒抽取 1ml 的幾丁聚醣和氧化鐵混合物，用手擠出磁顆粒打入氫氧化鈉溶液中進行固化，我們發現 1ml 混合液可以製造出約 40 顆磁顆粒，首先我們針對磁顆粒進行物理特性分析，利用四位電子天平測量平均質量，並利用數位解剖顯微鏡拍照並利用 Motic Image 軟體進行平均直徑計算，結果如表五所示。

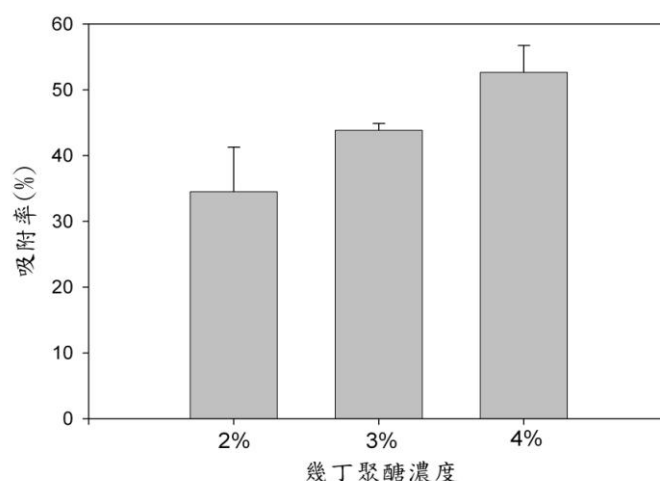
表五 磁顆粒物理特性分析

幾丁聚醣濃度百分比	2%	3%	4%
平均直徑(8 重複)(μm)	1686.3	2112.6	2175.7
30 顆平均質量(3 重複)(mg)	73	155	178
1 顆平均質量(mg)	2.4	5.2	5.9
顯微照片 (放大 100 倍)			

(二) 水相磁顆粒吸附二價銅試驗

1. 實驗三：測量不同幾丁聚醣濃度的吸附效果

不同幾丁聚醣濃度的磁顆粒400mg對100ppm銅離子溶液的吸附率

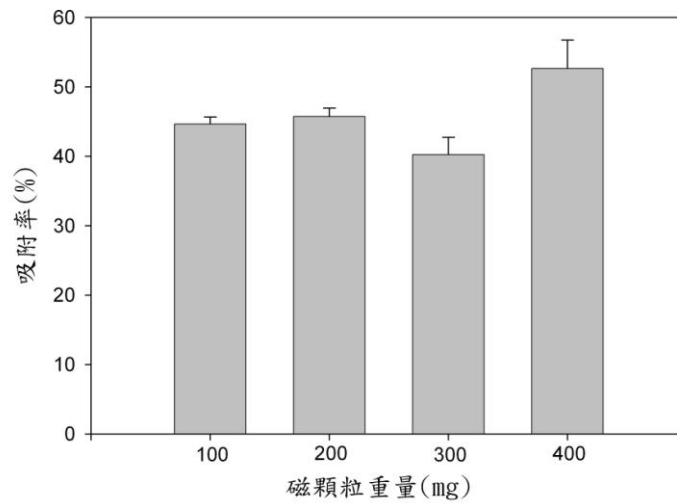


圖六：不同幾丁聚醣濃度的磁顆粒對 100ppm 銅離子的吸附率

由圖六可以看出，隨著幾丁聚醣濃度增加，磁顆粒對銅的吸附率隨之升高，尤其以含量 4%幾丁聚醣磁顆粒在短短 8 小時內即可達到 52%的吸附效果，可以得知幾丁聚醣的濃度增加，氨基根的量也相對提昇，和結合的銅離子量呈現正相關。

2. 實驗四：測量不同磁顆粒添加量的吸附效果比較

不同質量的磁顆粒對100ppm銅離子溶液的吸附率

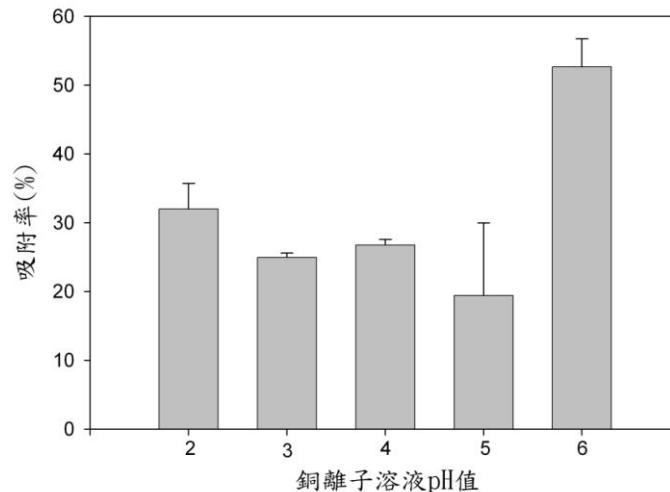


圖七：不同磁顆粒添加對 100ppm 銅離子溶液的吸附率

由圖七可看出，添加 100 毫克磁顆粒於 10ml 硫酸銅溶液中，即可以達到 45% 的吸附率，添加至 400mg 時可以提昇吸附率至 52%。

3. 實驗五：測量不同 pH 值對吸附效果的影響

磁顆粒400mg對不同pH值之100ppm銅離子溶液的吸附率

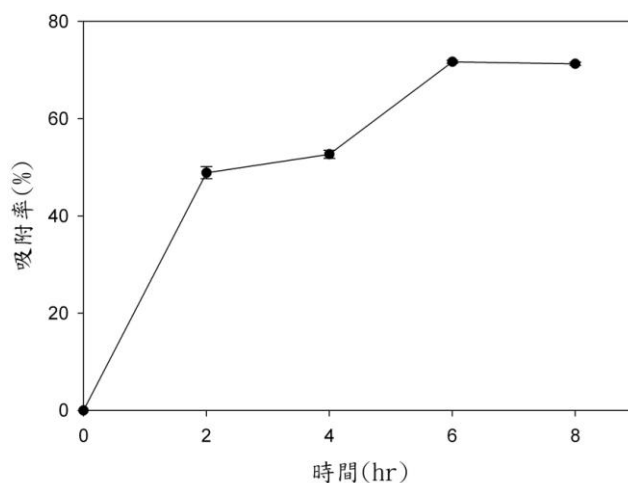


圖八：磁顆粒在不同 pH 值之 100ppm 銅離子溶液的吸附率

由圖八可以發現在 pH6 的反應條件下吸附率可以高達 52%，很明顯的優於其他酸鹼值，推測在氫離子濃度增加時，氨基根帶正電比例增加，對於帶正電的二價銅螯合效果會遞減，而當 pH 值超過 6 時銅離子會和氫氧根產生白色氫氧化銅沈澱而干擾銅離子定量。

4. 實驗六：最佳效能條件測試銅離子吸附的時間變化量

磁顆粒400mg在pH6隨時間變化對銅離子溶液的吸附率

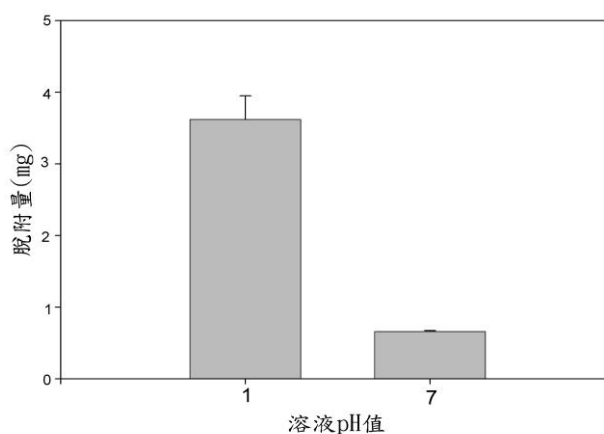


圖九：磁顆粒對 100ppm 銅離子吸附率的時間變化曲線

圖九是依據實驗三～五的單一變因試驗結果組合最佳的條件所進行的實驗，我們將系統從 10 ml 放大十倍到 100ml，進行四重複試驗，發現兩小時即可達 50%的吸附量，在六小時的時候，已經達到最大吸附率接近 70%，在系統放大後可以從原本的 52%提昇至 70%的原因我們推測是由於磁顆粒總表面積增加的效果。

5. 實驗七：利用強酸進行磁顆粒上二價銅的脫附

不同pH值溶液對磁顆粒的脫附量



圖十：強酸脫附二價銅試驗

由圖十結果顯示，利用 pH1 的鹽酸進行磁顆粒的脫附，相較於 pH7 中性的水溶液對照組，我們發現磁顆粒可藉由強酸 pH1 來進行脫附，重新回收重金屬銅，我們實驗過程中也發現，強酸容易造成幾丁聚醣溶解，使原本磁顆粒裂解成黏稠狀，這也會導致將來重新使用磁顆粒的困難，是亟待克服的困難。

捌、討論

一、本實驗兩種去除重金屬方式討論:

(一)外來種水生植物復育法：

從實驗一入侵種水生植物實驗結果，我們發現人厭槐葉萍相較於大萍於重金屬銅有較佳吸附效果且忍受閾值較高，高濃度 100ppm 植物會呈現褐化壞死，而低濃度 50ppm 處理有較好的二價銅吸附率，這和前人研究結果（參八）指出其他水生植物如小榕和台灣萍蓬草忍受閾值約為 50ppm 可以相互印證。在低於 50ppm 濃度下，前小榕和萍蓬草 15 天內吸附率約只有 10%，而我們利用的入侵種大萍可達 44% 而人厭槐葉萍可高達 70% 的吸附效果。

實驗二顯現水生植物添加量愈多效果愈好，同離子吸附效果和植物量呈現正相關，這可能是由於植株多相對根系也增加，提升根部的螯合素的總量而增進吸附效能。

(二)幾丁聚醣磁顆粒吸附法：

從實驗三到實驗七幾丁聚醣磁顆粒實驗結果，我們發現 4% 的幾丁聚醣濃度的磁顆粒以 4g : 100ml 銅離子溶液比例，在 pH6 的環境下 6 小時就可以展現將近 70% 的吸附效果，而且吸附後的磁顆粒可以利用 pH1 的鹽酸輕易脫附下二價銅，進行重金屬回收再利用。

實驗三顯示幾丁聚醣含量越多吸附較佳，由於幾丁聚醣屬於生物高分子(我們使用的分子量為 15 萬)，含量愈多，高分子孔隙多相對羥基和胺基根也多，銅離子螯合效果愈明顯，我們也嘗試 5% 以上的濃度，但是用醋酸溶解非常不易，因此我們建議以配製 4% 幾丁聚醣來使用。

實驗四關於磁顆粒使用的最佳配比，在參考文獻中(參三)直接使用以乾燥粉末的幾丁聚醣，在沒有嵌合磁顆粒情況下，加入高銅濃度 1000ppm，1g 幾丁聚醣可吸附 46mg 的二價銅，我們使用水相磁顆粒效率為 17.5mg/g，我們推測是因顆粒含水多而導致單位重量吸附量較前人研究低，未來希望能將磁顆粒利用冷凍乾燥技術製成乾球再進行效能測試，乾燥後的磁顆粒體積小較易保存和商業化販售，在吸水膨脹過程中可能有助於吸入更多二價銅。前人(參六)曾試過用幾丁聚醣被覆氧化鐵磁性奈米粒子也有不錯吸附效果，奈米化的確可以增加接觸表面積，但是由於顆粒太小必須仰賴電子顯微鏡觀察，回收過程不易，殘留的奈米磁怕造成環境的二次汙染，而我們親手打出的磁顆粒直徑多大於 1.5mm，肉眼可見，可輕易回收。

實驗五是針對吸附環境酸鹼值的探討，從文獻中(參四)我們知道影響幾丁聚醣吸附主要因素有表面積及孔隙大小、表面官能基種類和數量、pH 值和溫度。幾丁聚醣主要透過胺基根和二價銅螯合，在酸性條件下，胺基會與氫離子結合而帶有正電，會漸漸喪失與帶正電銅離子結合能力，因此 pH 提升有助於吸附效果提升，但是超過 pH6，由於氫氧根的存在會容易形成氫氧化銅沉澱而干擾實驗，pH 值 < 2 以下太強的酸也會導致幾丁聚醣溶解而影響磁顆

粒結構，因此我們測試 pH2~6 的範圍，發現 pH6 有最好的效能，而且磁顆粒的磁性不會因為強酸而消失。

實驗六我們將單一變因測試結果(如實驗三~五)，包括幾丁聚醣濃度、磁顆粒添加量、吸附溶液pH值的最佳結果組合後，每隔兩小時定量吸附率，圖九顯示短短兩小時可吸附達 50%，六小時有70%效能，顯示反應系統放大後，磁顆粒吸附表面積增加更能提升吸附效果，我們下一步著手計畫利用此試驗結果進行化學實驗廢液的處理。

實驗七嘗試用pH1的鹽酸實驗組和pH7的蒸餾水對照組比對，強酸下會造成胺基根幾乎都帶正電，會喪失與銅離子螯合能力，因此可以將二價銅脫附下來，因此我們可以從圖十中看到pH1有明顯脫附。有文獻指出用1N硫酸單獨進行幾丁聚醣脫附銅試驗(參三)，脫附效率可達94%，而我們實驗過程中處理強酸磁顆粒會裂解成粉末狀，雖然仍有脫附，但是會導致磁顆粒無法回收重新使用，這是我們還要克服的困難。

(三)生物與化學復育方法比較：

在本篇研究中，我們利用採用外來種水生植物復育法和水相幾丁聚醣磁顆粒吸附法來吸附水中的重金屬二價銅，我們針對這兩種方法進行優缺點比較如表六：

表六 生物與化學復育法比較表

	外來種水生植物復育法	幾丁聚醣磁顆粒吸附法
設計理念	強勢外來入侵種再利用	生物廢棄物回收再利用
最佳效果	15g 槐葉萍吸附率可達 70%	4g 量的 4%磁粒子可達 70%
時間	12 天(時間慢)	6 小時 (時間快)
回收率	重金屬難以回收	重金屬可回收利用
限制性	需要營造水生植物生長環境	需要將甲殼類廢棄物先行裂解
原理	植物根系螯合素能與重金屬結合	主要利用胺基根與重金屬離子結合
優點	強勢外來種，能以毒攻毒，高濃度消滅外來種，低濃度污染淨化水質	能以現代科技讓生物廢棄物發揮價值，且能重複使用如：蝦或蟹殼
缺點	植物有一定耐受性，太高濃度污染植物也可能會生長受阻而死亡	吸附時間過久可能會產生脫附作用，使金屬離子回到水中，磁顆粒磁性會遞減
時間	需要有較長時間讓植物吸附重金屬，為長效型的淨水方式	只要大約 6 小時就能有效果，為速效型的淨水方式
空間	需求大，水生植物棲地亦可綠美化環境	需求小，小型淨水系統即可發揮效果
成本	入侵種數量多，繁殖力強，永續使用	廢棄物易取得，但化學裂解成本較高

(四)實驗結果的實際運用性：

1.外來種水生植物淨化法：

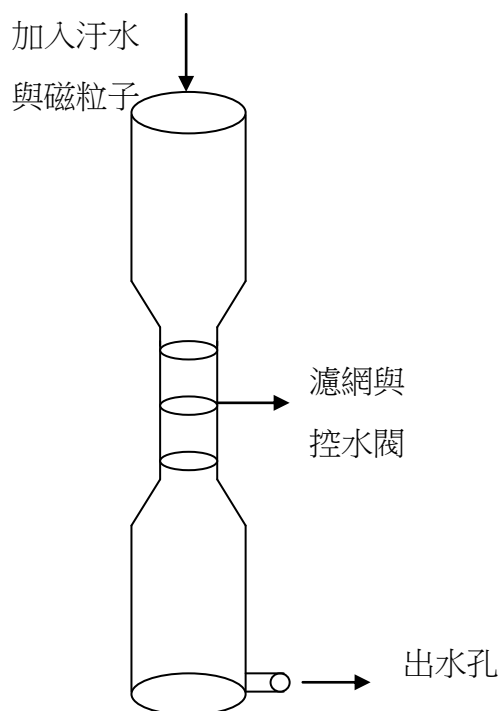
我們建議可以在有重金屬廢液的學校或工廠營造小型淨水池，利用外來入侵種植物繁殖力及生命力強，槐葉萍體積小屬於浮水性植物，添加於其內讓其自行繁衍，吸收重金屬，也可當作生態教學示範區域。

2.幾丁聚醣磁顆粒吸附法：

由於寶特瓶在生活中經常是被回收的物品，加以利用製成小型淨水瓶裝置(參考說明圖四)，可以有效吸附重金屬，由於磁顆粒帶有磁性且肉眼可見，只要簡單的強力磁鐵或是過濾網就可以進行磁顆粒回收。

二、小型淨水瓶開發

我們根據實驗結果，設計一組小型簡易重金屬淨水器，希望用於化學實驗室硫酸銅廢液處理以及重金屬銅的再回收，可以減少實驗室廢液，重新使用回收的重金屬。我們設計的裝置是利用回收寶特瓶作為材料如說明圖四，從上端加入含銅的水樣，添加適當比例的磁顆粒混合進行吸附反應 6 小時，待吸附完成後用網濾進行磁顆粒攔截，亦可使用強力磁鐵予以回收磁顆粒，經過淨化的水透過控水閥流至下方瓶內，可透過出水孔收集，吸附銅離子的磁顆粒可以再經由強酸進行脫附，重新回收重金屬再利用。我們後來發現這樣的簡易裝置也可以利用市售的泡茶杯來取代此系統，非常適合推廣。



說明圖四 自製重金屬淨水瓶與市售泡茶杯

三、實驗研究的價值：

幾丁聚醣的製程是採用含有豐富的幾丁質的蝦殼、螃蟹殼，這些大部分是人類食用後的廢棄物，每一天所製造的量，更是不計其數，要是能夠將之廢物利用，進而達到重金屬的去除，不僅能實行綠色環保的概念，也是很實用的低成本吸附劑，適合未來加以推廣。

入侵外來種一直是台灣生態很棘手的問題，對台灣的物種和生態造成相當大的威脅，既然防治效果有限，如果能夠善用他們生長快，生命力強的優勢來進行重金屬吸附，充分發揮其利用價值，進行長時間生物復育，降低環境污染的衝擊。

四、未來展望：

(一)系統結合：我們希望結合水生植物復育和幾丁聚醣磁顆粒雙重效果，使用生物復育結合化學吸附方式有效移除重金屬，來達到我們的最初的構想~萍水相逢，台灣地小人稠，如果淨水系統能縮小化、高效率化，可以直接在工廠或學校源頭攔截重金屬，可以減少未來花更大的成本來移除重金屬達到放流水的排放標準。

(二)再回收使用：由於重金屬開採不易，屬於不可更新資源，未來我們還要嘗試其他不影響磁顆粒結構方法來有效脫附二價銅實驗，重新回收重金屬再使用。而且我們計畫要測試將回收的磁顆粒測試重複使用的可能性和再利用效能，如果可以多次吸附便可減少許多製作磁粒子成本上的消耗，使我們開發的吸附劑達到環保、低成本、高效能的優點。

(三)廣效性測試：我們也計劃將磁顆粒用於其他常見重金屬污染的移除，由於台灣現在工業轉型，不容易處理的重金屬污染物與日俱增，如果磁顆粒可以達到廣效性，更具有開發潛力。

玖、結論

一、利用入侵種水生浮葉植物於重金屬二價銅移除實驗中，我們發現在低濃度(50ppm)時人厭槐葉萍在 12 天內即可到達將近 70% 吸附率，明顯優於大萍的 44%，且吸附效果和植物添加量呈正相關，但是超過植物可忍受閾值的 100ppm 銅溶液中，植物會因生理毒害而出現褐化與生長不良，最後導致死亡。

二、使用幾丁聚醣磁顆粒吸附二價銅實驗，我們發現 4% 幾丁聚醣濃度，以 4g/100ml 比例下，在 pH6 的情況下，震盪反應 6 小時後可以有 70% 最佳吸附效果，吸附後的磁顆粒亦可以使用 pH1 的鹽酸來脫附下二價銅重新回收。

三、本研究開發出兩個可運用於移除重金屬的方式，兩種方法幾乎都可以移除二價銅將近 70%，表七是我們兩大實驗主軸對二價銅的最佳試驗結果。

表七 實驗最佳效能統整表

	入侵種水生植物復育法	幾丁聚醣磁顆粒吸附法
最佳吸附率	15g 人厭槐葉萍達 70%	4%、4mg/100ml、pH6 可達 70%
濃度對其吸附率影響	在低濃度效果較好(有閾值)	在高濃度也可以吸附(無閾值)
最佳吸附反應時間	12 天(50ppm 濃度下)	6 小時(100ppm 濃度下)

拾、參考資料

一、書籍及論文資料

- (一)李家維(民 100)。人類與環境。載於基礎生物下(150 頁)。台北市：龍騰出版社。
- (二)鄭湧逕(民 100)。環境汙染物質對生物的影響。載於應用生物全 (168~171 頁)。台北市：康熹出版社。
- (三)張煜欣(民 97)。含幾丁聚醣吸附劑的製備與特性研究：重金屬移除。國立交通大學應用化學研究所博士論文。
- (四)洪紹育(民 99)。利用不同吸附劑幾丁聚醣-氫氧化鐵、幾丁聚醣-淨水污泥去除水中之二價銅離子。嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文。
- (五)周志明(民 98)。奈米樹狀高分子複合磁性金屬吸附重金屬之研究。國立高雄大學土木工程與環境工程學系碩士論文。
- (六)張揚狀(民 94)。表面被覆幾丁聚醣之多功能磁性奈米載體的製備與應用。國立成功大學化學工程系博士論文。
- (七)曾豐年(民 91)。利用火焰式原子吸收光譜以校正曲線法及標準添加法檢測市售五種礦物性中藥中鉛、鎘、銅及鎳重金屬含量。朝陽科技大學應用化學系碩士論文。
- (八)劉姵姩(49 屆科展)。水質監測—水生植物與重金屬之分析研究。高雄縣林園高中。

二、網路資源

- (九)方偉達(民 94)。復育工程法學概論。取自
<http://www2.thu.edu.tw/~sde/94/www/doc/p1-10.pdf>。
- (十)周明顯。人工濕地污水處理技術(上)。國立中山大學環境工程研究所。取自
http://hysearch.wra.gov.tw/wra_ext/deveinfo/%E7%B0%A1%E8%A8%8A/12%E6%9C%9F/subtitle/subject1.htm。

【評語】 040723

1. 探討利用兩種萍類及 Chitin 經去乙醯化可形成 Chitosan 和帶有磁性的氧化鐵粒子，能有效的移除二價銅離子，建議朝後者（磁石）方法繼續努力。
2. 探討是否去除其他重金屬，及其再逐原之可能性（回收再利用）。