

中華民國第 53 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 生活與應用科學科

030807

別讓重金屬在你體內『毒』佔鰲頭

— 幾丁聚醣在仿體液中的重金屬吸附

學校名稱：南投縣立營北國民中學

作者： 國二 陳于晴 國二 詹芷綺	指導老師： 鄭俊楠 莊淑淵
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：幾丁聚醣、林格氏液、體內排毒

摘要

我們使用幾丁聚醣在仿人體的環境下吸附重金屬離子，比較其吸附效果。發現在吸附時間 1 小時內速率最快，且吸附最好之硫酸銅溶液濃度為 0.125M。

在改質方面，以去乙醯度高(胺基含量大)的幾丁聚醣吸附效果最佳。而且隨著幾丁聚醣克數的增加，對銅離子的吸附量也隨之上升。

至於溫度則是以最接近人體溫度 40°C 時吸附量較好。

而銅離子在水中的吸附量會較在生理食鹽水和林格氏液中還要好。在不同離子的吸附實驗下，GA0 的吸附效果為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ，因幾丁聚醣內部的胺基與銅離子的螯合效果最強烈。

幾丁聚醣吸附效果隨著 pH 越酸，吸附效果越好。分子量越大的幾丁聚醣吸附效果越好。

壹、研究動機

地球上充滿了許多環境問題，其中以重金屬污染最為普遍也最為嚴重。例如:日本歷史上嚴重的水俣病和痛痛病，皆造成許多無辜民眾的傷亡。相關研究人員也無法保證未來不會再出現類似的重金屬污染疾病。深怕遭受到如此波及的我們參考以往的資料發現其實有許多重金屬會因食物鏈而最終殘留於人體中，因此”排毒”成為近年來人們議論紛紛的話題。

每個學期的自然課程總會在最後的單元探討環境問題，並且教導我們如何愛護環境。許多文獻指出”幾丁聚醣”常被用於減肥藥品及廢水之淨化[1]，因此把其運用於人體體內，吸附體內有害金屬物質，且將本實驗邁向研究幾丁聚醣在人體中最好吸附金屬離子的方式，這將可以避免有害金屬物質在人體中累積而造福全人類的健康[2]。

貳、研究目的

- 一、硫酸銅、硫酸亞鈷、硫酸亞鎳的檢量線製作
- 二、探討硫酸銅生理食鹽水溶液濃度對幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響
- 三、探討吸附時間對幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響
- 四、探討環境溫度對幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響
- 五、探討幾丁聚醣的克數對吸附銅離子效果的影響
- 六、探討幾丁聚醣的改質對吸附銅離子效果的影響
- 七、探討在不同仿人體體液中幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響
- 八、探討在林格氏液中不同金屬離子對幾丁聚醣吸附效果的影響
- 九、探討在林格氏液中不同 pH 值對幾丁聚醣吸附效果的影響
- 十、探討分子量對幾丁聚醣吸附重金屬離子效果的影響

參、 研究設備及器材

一、 純幾丁聚醣 (GA0) 的萃取與製作之實驗器材與實驗藥品：

(一) 實驗藥品

1. 幾丁聚醣粉末(如圖 1)
2. 蒸餾水
3. 冰醋酸(如圖 2)
4. 氫氧化鈉(如圖 3)

(二) 實驗設備：

1. 玻璃槽 (如圖 4)
(30cm × 21cm × 4cm)
2. 量瓶 (500 ml)
3. 燒杯 (1000 ml)
4. 洗滌瓶 (500 ml)
5. 鑷子
6. 生物用剪刀
7. 烘箱
8. 電子天平 (精度 :0.001 g)(如圖 5)
9. 超音波震盪機(如圖 6)
10. 真空抽氣機
11. 抽氣過濾設備(如圖 7)
12. 濾紙
13. 廣用試紙(如圖 8)



幾丁聚醣粉末
圖 1



冰醋酸
圖 2



氫氧化鈉
圖 3



玻璃槽
圖 4



電子天平
圖 5



超音波震盪機
圖 6



抽氣過濾設備
圖 7



廣用試紙
圖 8

二、 幾丁聚醣的改質 (GA1、GA2)製作之實驗器材與實驗藥品：

(一) 實驗藥品

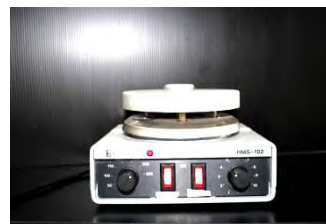
(二) 實驗設備：

1. 戊二醛(如圖 9)
2. 其餘藥品與純幾丁聚醣(GA0)
的萃取與製作相同



戊二醛
圖 9

1. 加熱攪拌器(如圖 10)
2. 其餘設備與純幾丁聚醣(GA0)
的萃取與製作相同



加熱攪拌器
圖 10

三、 在水、自製生理食鹽水溶液、林格氏液中配置硫酸銅的製作用品：

(一) 實驗藥品

1. 硫酸銅 (如圖 11)
2. 蒸餾水 (如圖 12)
3. 生理食鹽水溶液 0.15M
4. 林格氏液 (如圖 13)
5. 電子天平(精度:0.001g)

(二) 實驗設備：

6. 量筒(50ml)
7. 燒杯(500ml、50ml)
8. 玻璃棒
9. 量瓶(500ml)

四、 製作硫酸銅、硫酸亞鈷、硫酸亞鎳的檢量線：

(一) 實驗藥品

1. 硫酸銅
2. 硫酸亞鈷 (如圖 14)
3. 硫酸亞鎳 (如圖 15)
4. 氯化鈉
5. 蒸餾水
6. 林格氏液

(二) 實驗設備：

1. 紫外線光譜儀(UV-7504pc) (如圖 16)
2. 石英管(tube) (如圖 17)
3. 拭鏡布
4. 超音波震盪機
5. 洗滌瓶
6. 柔光護眼檯燈

五、 幾丁聚醣吸附銅離子之實驗設備及藥品：

(一) 硫酸銅水溶液濃度對幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響：

1. 實驗藥品

- (1) 硫酸銅
- (2) 幾丁聚醣(GA0、GA1、GA2)
- (3) 蒸餾水

2. 實驗設備：

- (1) 紫外線光譜儀(UV-7504pc)
- (2) 石英管(tube)
- (3) 超音波震盪機

(二) 仿人體體液中硫酸銅水溶液濃度對幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響：

1. 實驗藥品

- (1) 硫酸銅(CuSO_4)
- (2) 氯化鈉(NaCl)
- (3) 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
- (4) 幾丁聚醣 (GA0、GA1、GA2)
- (5) 蒸餾水

2. 實驗設備：

- (1) 與硫酸銅水溶液濃度對幾丁聚醣吸
附銅離子效果的影響實驗設備相同



硫酸銅
圖 11



蒸餾水
圖 12



林格氏液
圖 13



硫酸亞鈷
圖 14



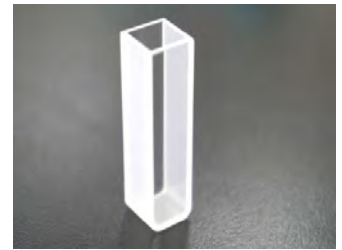
硫酸亞鎳

圖 15



紫外線光譜儀(UV-7504pc)

圖 16



石英管(tube)

圖 17

六、黏度法測量黏度平均分子量之器具：

(一) 實驗藥品

1. 幾丁聚醣(GA0)
2. 醋酸

(二) 實驗設備：

1. 奧士瓦黏度計(如圖 18)
2. 恆溫槽

七、胺基測定之器具：

(一) 實驗藥品

1. 幾丁聚醣(標準,GA0,GA1,GA2)
2. 醋酸
3. 甲苯胺藍試劑(Toluidine Blue O)(如圖 19)
4. 聚乙烯硫酸鉀.PVSK 滴定液(Titration Solution)(如圖 19)

(二) 實驗設備：

1. 滴定管(如圖 20)



奧士瓦黏度計

圖 18



甲苯胺藍試劑、幾丁聚醣、
聚乙烯硫酸鉀 PVSK 滴定液(由左至右)

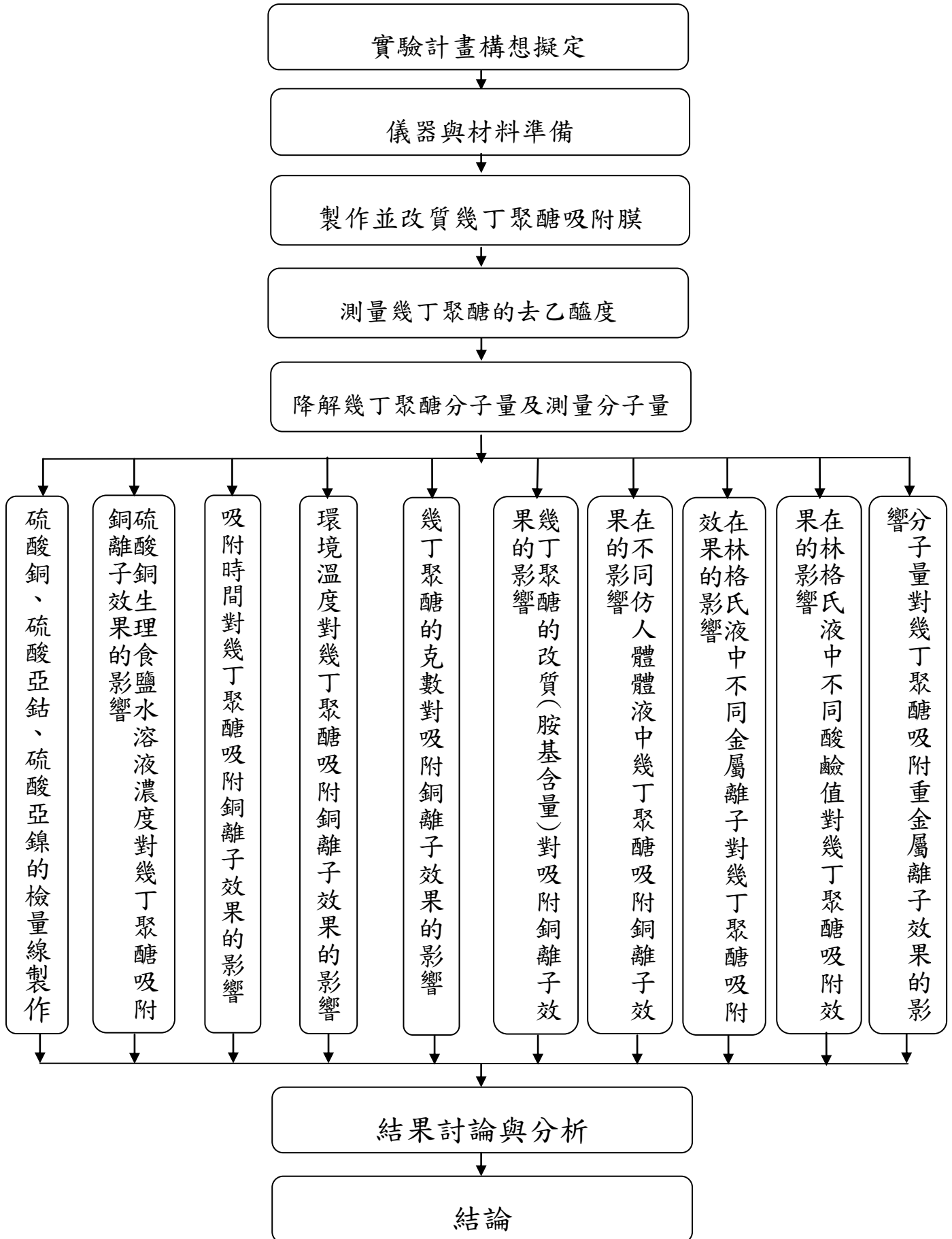
圖 19



滴定管

圖 20

肆、研究過程及方法



一、 幾丁聚醣的萃取與製作[3]：

(一)製作純幾丁聚醣 GA0 (戊二醛重: 幾丁聚醣重 = 0:12.5)

1. 加入醋酸 7.5 克至量瓶中。
2. 加蒸餾水至 500 毫升形成 1.5%醋酸溶液。
3. 秤量 12.5 克幾丁聚醣粉至另一燒杯中。(如圖 21)
4. 將先前配置的 1.5%醋酸溶液倒入裝有幾丁聚醣粉的燒杯裡。
5. 一邊倒入醋酸溶液並一邊攪拌使幾丁聚醣粉溶化。(如圖 22)
6. 以保鮮膜包覆並靜置約一天使幾丁聚醣粉完全溶化。
7. 幾丁聚醣粉完全溶於醋酸溶液後將溶液倒入過濾瓶，利用真空抽氣機進行「抽濾」。(如圖 23)
8. 過濾完成後將幾丁聚醣溶液倒入玻璃槽中。
9. 將玻璃槽放在超音波震盪器上震盪兩分鐘使溶液中的氣泡破掉。(如圖 24)
10. 震盪後將玻璃槽放入烘箱中以 50°C 的溫度使溶液中的水分蒸發。(如圖 25)
11. 秤 55.5 克氫氧化鈉並加入蒸餾水至 500 毫升，製成 10%氫氧化鈉溶液，倒入烘乾完成的玻璃槽中，使幾丁聚醣中和。(如圖 26)
12. 以鹼性溶液中和大約 3 小時後，將鹼性溶液倒出，每隔 5 分鐘以蒸餾水沖洗，去除附於膠體內的鹼性溶液。
13. 用廣用試紙測試以蒸餾水沖洗數次的幾丁聚醣，到接近中性為止後即可剪成片狀再烘乾。(如圖 27)



12.5 克的幾丁聚醣粉

圖 21



攪拌幾丁聚醣粉及醋酸

圖 22



幾丁聚醣溶液進行抽濾

圖 23



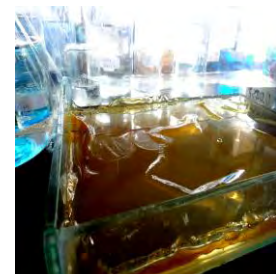
超音波震盪機去除溶液表面的氣泡

圖 24



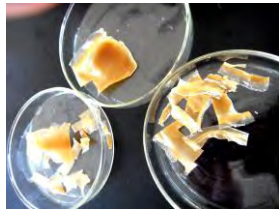
在 50°C 烘箱中烘乾完成的幾丁聚醣

圖 25



加入氫氧化鈉溶液使幾丁聚醣形成中性

圖 26



烘乾完成後的幾丁聚醮膜

圖 27



用加熱攪拌器攪拌添加戊二醛的幾丁聚醮溶液

圖 28

(二) 添加戊二醛將幾丁聚醮進行交聯

GA1(戊二醛重: 幾丁聚醮重 = 0.01125 : 12.5)、

GA2 (戊二醛重: 幾丁聚醮重 = 0.04175 : 12.5)

1. 與製作純幾丁聚醮膜 GA0 相同。(製作過程 1~7.)
2. 分別添加戊二醛 0.045、0.167 克，且以加熱攪拌器攪拌大約五分鐘(如圖 28)，使戊二醛分散於幾丁聚醮溶液中。
3. 與製作純幾丁聚醮膜 GA0 相同。(製作過程 8~13)

成品 GA0、GA1、GA2 如圖 29~31。

(註):加入戊二醛的目的是為了讓戊二醛分子將幾丁聚醮的分子鏈間產生連結，使膠體產生 3D 網狀型結構，使膠體不會自行釋放，再來探討它與未加入戊二醛的純幾丁聚醮膜之間吸附的差異。[3]



純幾丁聚醮 GA0
外觀顏色較淺

圖 29



改質後幾丁聚醮 GA1

圖 30



GA2 為改質程度較高，
其外觀顏色較深且較脆

圖 31

二、 配製硫酸銅標準水溶液：

(一) 硫酸銅水溶液

1. 將硫酸銅加入蒸餾水中至 500 毫升形成 0.125M 的硫酸銅水溶液。(如圖 32)

(二) 硫酸銅生理食鹽水溶液

1. 取 8.775g 的氯化鈉。
2. 加氯化鈉到蒸餾水中至 1000 毫升使其溶解而形成 0.15M 的生理食鹽水溶液。(如圖 33)
3. 將硫酸銅加入食鹽水中至 500 毫升使其溶解而形成 0.15M、0.125M、0.0625M、0.03125M、0.015625M 的硫酸銅生理食鹽水溶液。

(三) 硫酸銅林格氏液

- 將硫酸銅加入林格氏液至 500 毫升使其溶解而形成 500 毫升的硫酸銅林格氏液。(如圖 34)



以加熱攪拌器使硫酸銅溶液完全溶解

圖 32



配置生理食鹽水

圖 33



以林格氏液配製硫酸銅溶液

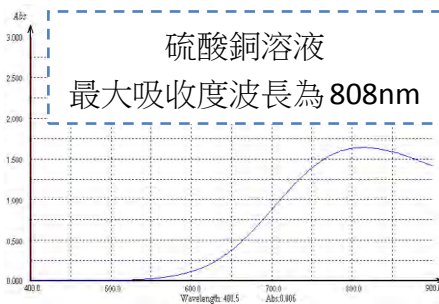
圖 34

問題討論與解決方法：

我們原本預設吸附物質是咖啡因及碳酸氫鈉等物質，但幾丁聚醣對咖啡因親和力差無法吸附咖啡因，碳酸氫鈉則是因找不到其最大吸收度波長而無法測試。之後我們改以吸附有益物質如維他命C及葡萄糖，但兩者皆會快速氧化造成不易測試其吸收度，最後我們改為吸附重金屬毒素。

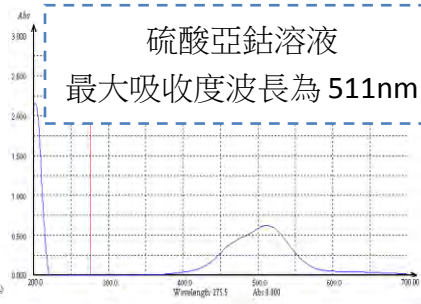
三、製作各金屬離子生理食鹽水溶液的吸收度曲線與最大吸收度波長圖：

- 將裝有硫酸銅、硫酸亞鈷、硫酸亞鎳溶液的石英管置入紫外線光譜儀。
- 以紫外線光譜儀掃描其三者的吸收波長。
- 測量時將波長掃描範圍分別設定為 400nm~900nm, 200nm ~700nm, 200nm ~600nm 之間以方便測量其吸收度波長。
- 測試結果如圖 35~37。



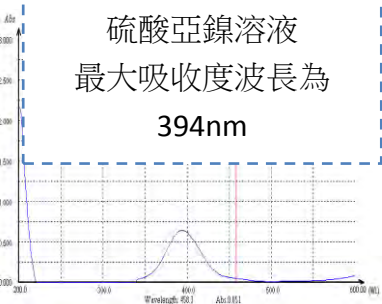
硫酸銅吸收度曲線與硫酸銅最大吸收度波長圖

圖35



硫酸亞鈷吸收度曲線與最大吸收度波長圖

圖36



硫酸亞鎳吸收度曲線與最大吸收度波長圖

圖37

四、製作各金屬離子生理食鹽水溶液濃度的檢量線：

(一) 硫酸銅生理食鹽水溶液檢量線

- 先調製硫酸銅生理食鹽水溶液 0.15M, 0.125M, 0.0625M, 0.03125M, 0.015625M 的標準溶液(如圖 38)
- 每次取 3.5 ml 的各濃度標準溶液，加入石英管中(如圖 39)
- 將加入溶液的石英管放入超音波震盪機中以去除溶液中的氣泡(如圖 40)

4. 以拭鏡布擦拭避免於管壁留下任何有可能干擾數值的雜質與水痕
5. 以紫外線光譜儀測量其未經幾丁聚醣吸附的溶液濃度，每種濃度測約三次並取平均值(如圖 41)
6. 製作出硫酸銅檢量線(如圖 42)，利用線性迴歸方程式(1)推論出金屬離子濃度
 被吸附的離子莫耳數=吸附前後的濃度差×溶液的體積……………(1)



硫酸銅生理食鹽水(五個濃度)

圖 38



將硫酸銅溶液加入石英管(tube)

圖 39



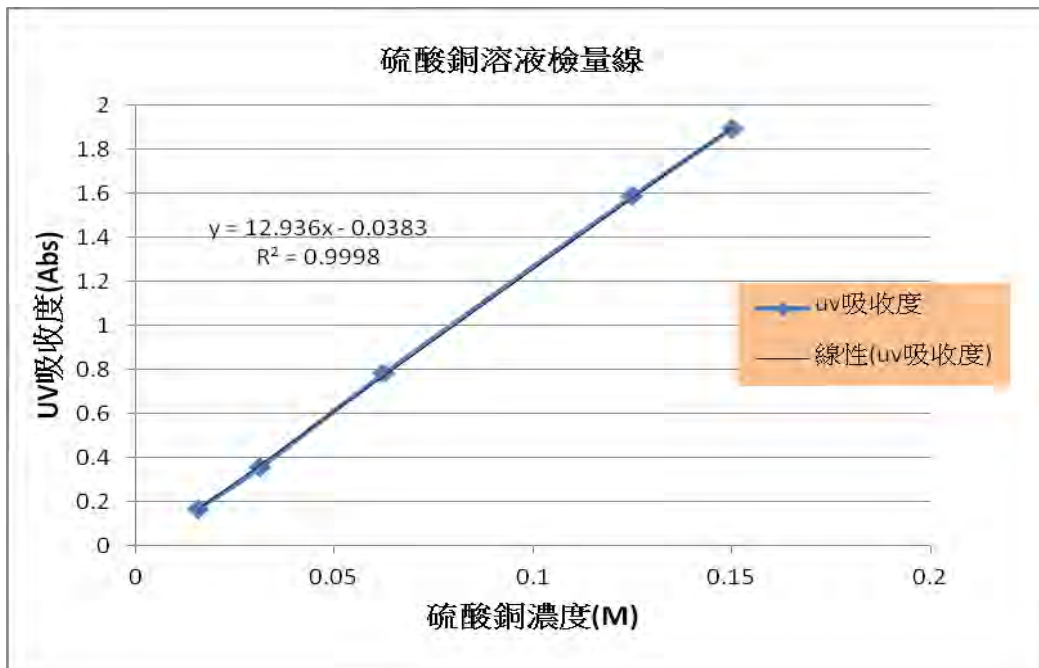
將裝有溶液之石英管放入震盪機以去除氣泡

圖 40



以紫外線光譜儀測量溶液的吸光度(abs)

圖 41

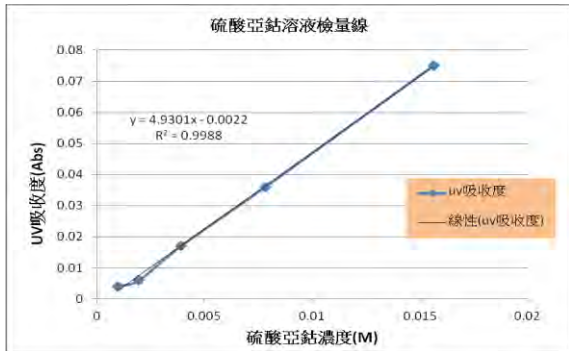


硫酸銅濃度對 UV 吸收度作圖

圖 42

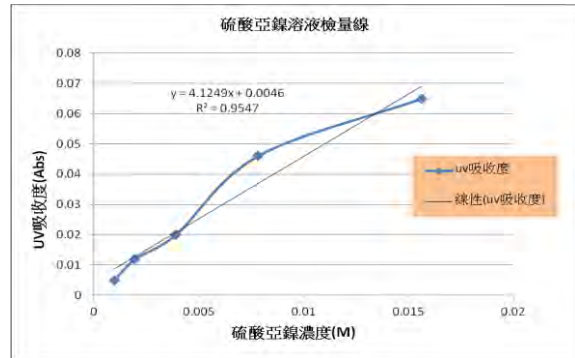
(二) 硫酸亞鈷、硫酸亞鎳生理食鹽水溶液檢量線

1. 先調製硫酸亞鈷、硫酸亞鎳生理食鹽水溶液 0.015625M, 0.0078125M, 0.00390625M, 0.001953125M, 0.0009765625M 的標準溶液。
2. 其餘步驟與硫酸銅檢量線製作過程相同(2~5)。
3. 製作出硫酸亞鈷、硫酸亞鎳檢量線，利用線性迴歸方程式推論出金屬離子濃度。
(如圖 43、44)



硫酸亞鈷濃度對 UV 吸收度作圖

圖 43



硫酸亞鎳濃度對 UV 吸收度作圖

圖 44

五、 去乙醯度測定(如圖 53)[5]

利用自由胺基滴定法測定幾丁聚醣去乙醯度(胺基含量)，步驟如下圖。

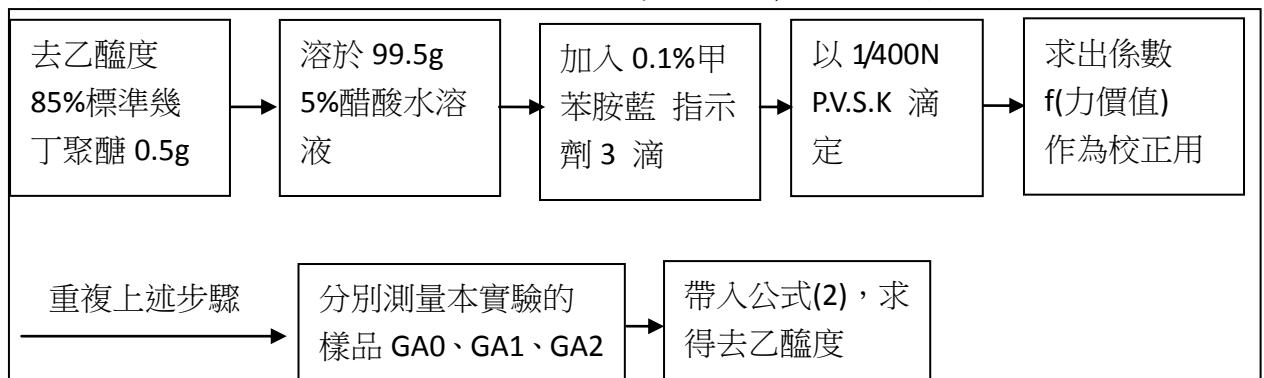


圖 45 去乙醯度(胺基含量)測量步驟

去乙醯度計算如下公式所示：

$$\text{去乙醯度}(\%) = \left[\frac{\frac{X}{161}}{\frac{X}{161} + \frac{Y}{203}} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$X = \frac{1}{400} \times \frac{1}{1000} \times f \times 161 \times V$$

$$Y = 0.5 \times \frac{1}{1000} - X$$

其中：

V = P.V.S.K 水溶液之滴定 mL 數

f = P.V.S.K 水溶液之係數

六、 降解幾丁聚醣分子量並利用極限黏度法測量其分子量[3]

(一) 測量其分子量

1. 配置溶液:ABCD

表 1 配置各濃度的幾丁聚醣溶液

秤量幾丁聚 0.2g 加入 0.25N 的醋酸 60ml 至完全溶解，得濃度 0.333(g/100ml) 為 A 溶液。

	A 溶液添加量(ml)	加入醋酸量(ml)	濃度(g/100ml)
A:	30	0	0.333
B:	5	25	0.0555
C:	10	20	0.111
D:	15	15	0.1625

2. 將 ABCD 溶液分別注入奧士瓦黏度計中，至於恆溫槽中進行黏度測試，(25°C ± 0.2 °C)。

3. 記錄溶液通過毛細管上下兩處標記 A、B 所需的時間,每條件重複三次。利用高分子溶液與醋酸溶劑流過時間，來計算分子量。(如圖 46、圖 47)



計時溶液通過的時間

(圖 46)



奧士瓦黏度計測分子量

(圖 47)

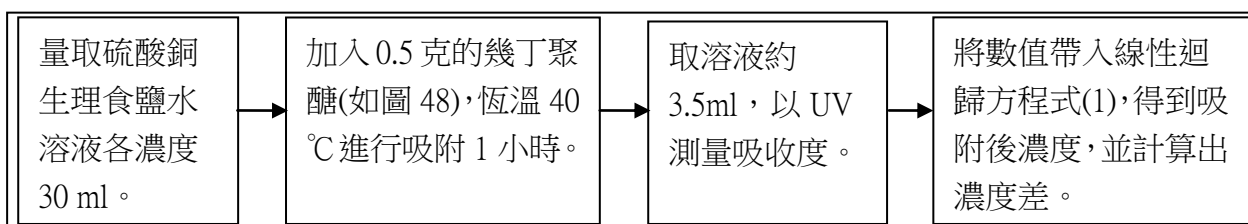
(二) 添加雙氧水降低幾丁聚醣的分子量並以黏度法測量分子量

表 2 添加雙氧水以降解分子量之比例

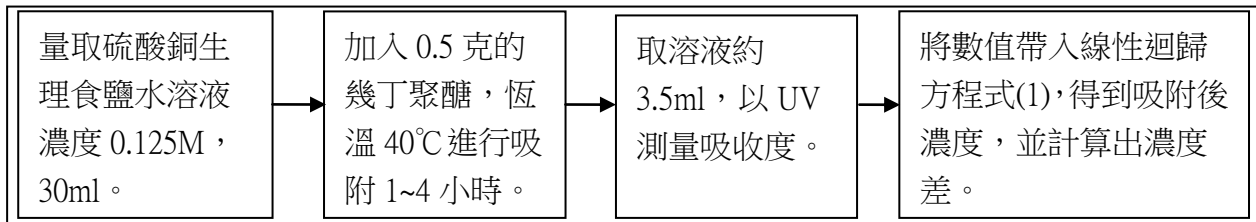
幾丁聚醣之樣品	加入的雙氧水量對幾丁聚醣重量比
GA0	0
CS1	3.6%
CS2	7.2%

七、 幾丁聚醣的吸附實驗程序如下圖：

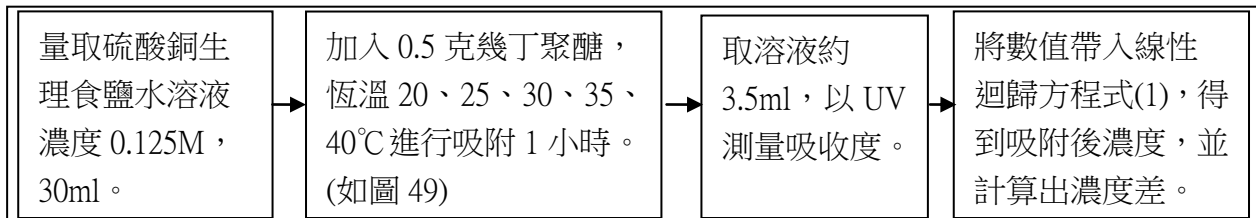
(一) 不同濃度的硫酸銅生理食鹽水溶液對幾丁聚醣吸附銅離子的影響：



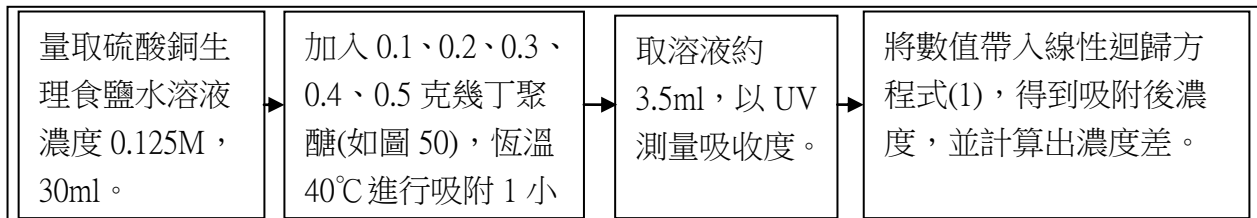
(二) 觀察時間對幾丁聚醣吸附銅離子的實驗：



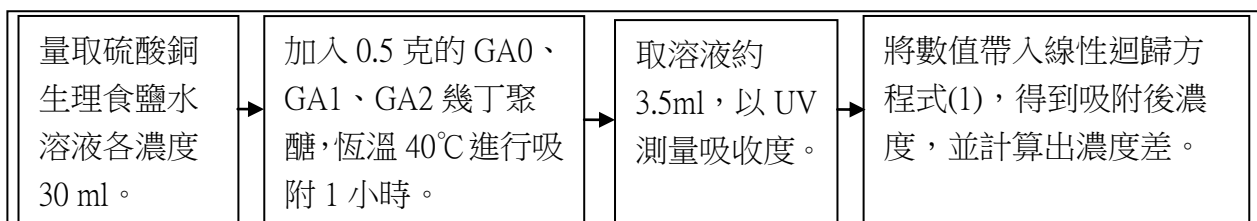
(三) 觀察環境溫度對幾丁聚醣吸附銅離子的實驗：



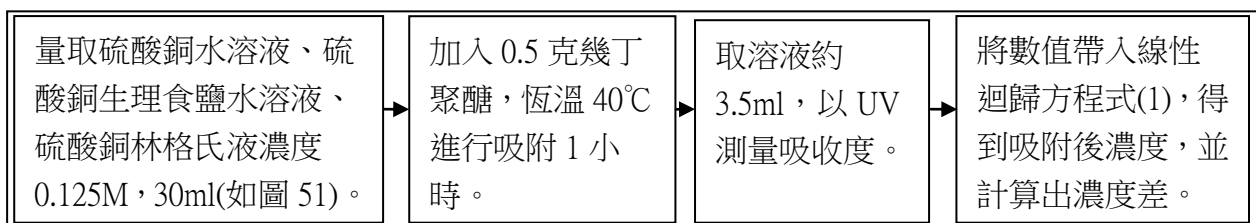
(四) 觀察幾丁聚醣的克數對吸附銅離子效果的實驗：



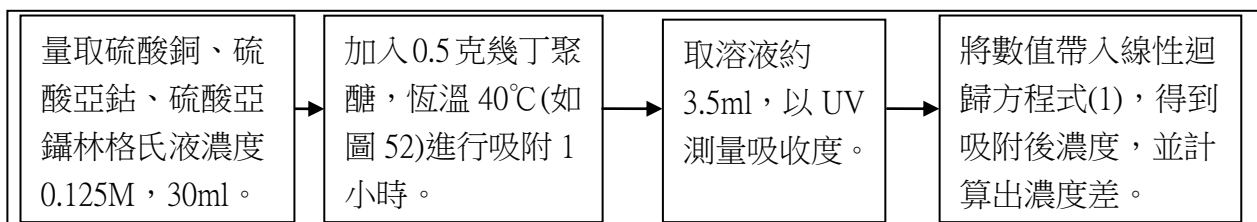
(五) 幾丁聚醣的改質對銅離子吸附量的影響實驗：



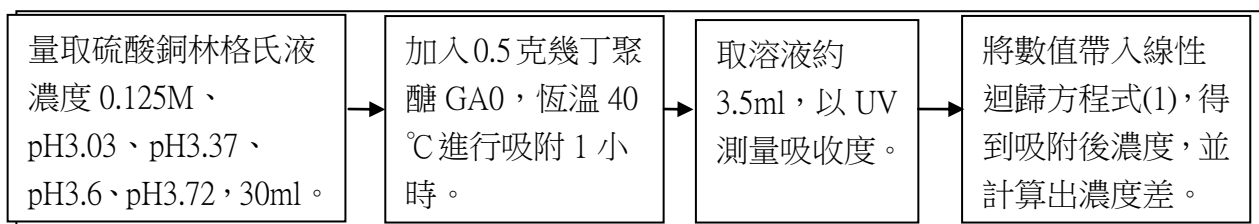
(六) 不同仿人體體液對幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響實驗：



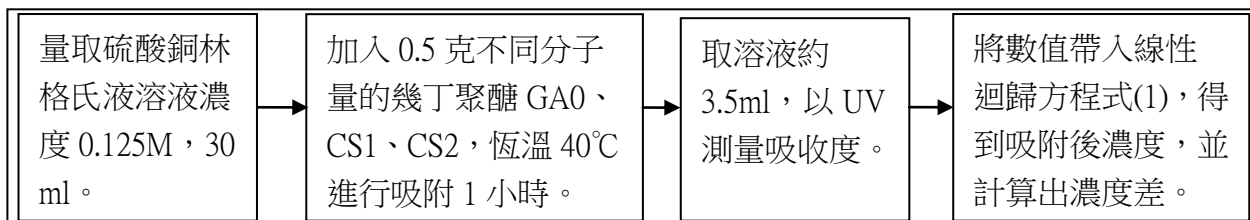
(七) 不同金屬離子對幾丁聚醣吸附銅離子量的影響實驗：



(八) 在林格氏液中不同 pH 值對幾丁聚醣吸附金屬離子效果的影響：



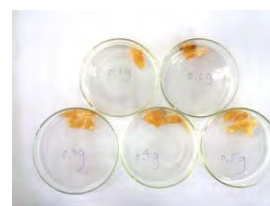
(九) 分子量對幾丁聚醣吸附重金屬離子效果的影響：



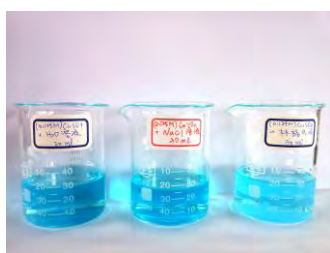
將幾丁聚醣放入溶液中
圖 48



將溶液置於恆溫槽中
圖 49



幾丁聚醣五種克數
圖 50



不同仿體液的硫酸銅溶液
圖 51



置三種金屬溶液於恆溫槽中
圖 52



去乙醯度測定
圖 53

伍、 研究結果

一、 硫酸銅溶液濃度對幾丁聚醣吸附銅離子量的影響：

我們在自製生理食鹽水中配製不同濃度的硫酸銅溶液，使用 0.5 克的幾丁聚醣對硫酸銅溶液進行吸附。

我們觀察不同濃度的硫酸銅食鹽水溶液對幾丁聚醣吸附銅離子的影響，從圖 54 中發現純幾丁聚醣吸附效果較佳，其銅離子吸附量隨硫酸銅濃度增加而增加，在 0.015625M~0.0625M 時，其對銅離子吸附速率最快，在濃度 0.0625M~0.125M 時，吸附速率逐漸緩慢，約達平衡，但在 0.125M~0.15M 時，吸附量開始隨濃度增加而下降。

經添加戊二醛 0.09% 改質的幾丁聚醣 GA1，在低濃度區時對銅離子的吸附效果隨硫酸銅濃度增加而增加，並在 0.03125M 起逐漸達到平衡；在 0.0625M~0.125M 時，銅離子量隨硫酸銅濃度增加又快速增加；在 0.125M~0.15M 時，銅離子吸附量又開始逐漸下降。

經添加戊二醛 0.3% 所製的幾丁聚醣 GA2，在濃度介於 0.015625M~0.125M 時，銅離子吸附量隨硫酸銅濃度增加而增加；在 0.125M~0.15M 的硫酸銅濃度間，銅離子吸附量隨硫酸銅濃度增加而減少。

吸附結果如圖 55~59

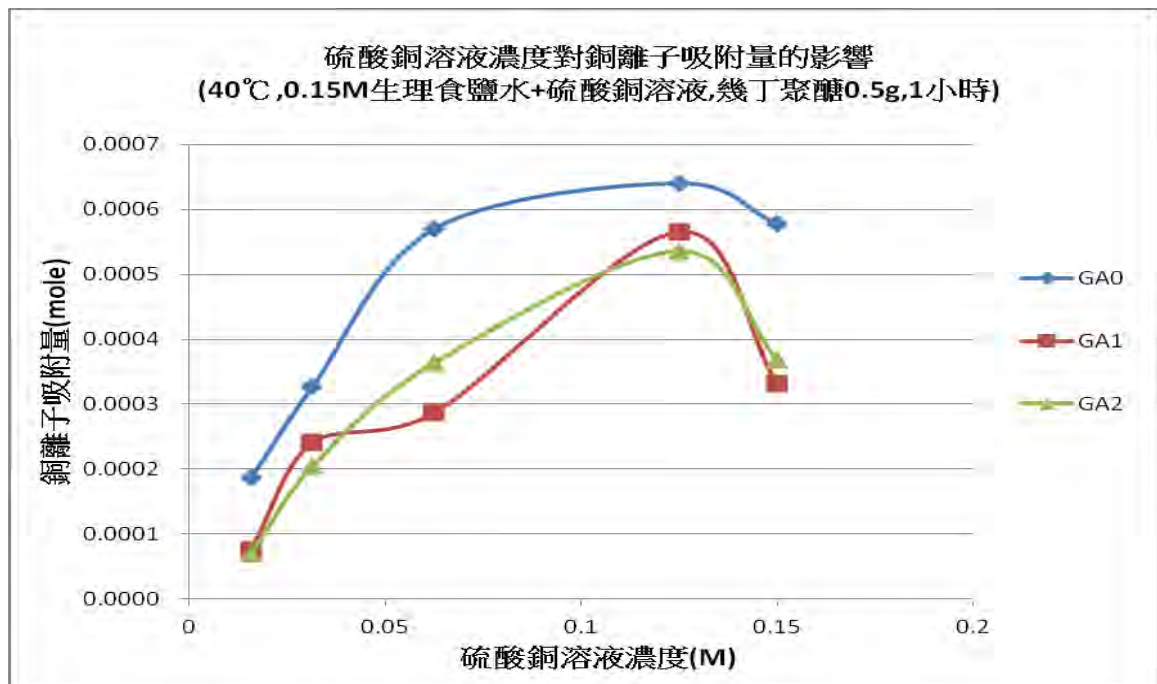


圖 54



0.015625M, GA0

圖 55



0.03125M, GA0

圖 56



0.0625M, GA0

圖 57



GA0, 0.125M

在所有條件中有最佳吸附效果

圖 58



0.15M, GA0

圖 59

問題討論與解決方法：

原先我們預設最高硫酸銅溶液濃度為 0.25M，但因濃度太高會超出紫外線光譜儀所能偵測之範圍，也因為在正常人體環境中金屬離子濃度不可能達到如此高濃度，所以我們將此濃度改為 0.15M。

二、 反應時間對幾丁聚醣吸附銅離子的影響：

由上述結果一發現在硫酸銅溶液濃度 0.125M 的吸附效果最好，我們藉此條件尋找在多久時間內下吸附效果會最好。

在圖 60 中，純幾丁聚醣 GA0 吸附銅離子的量隨時間的增加而增加，在第一到第二小時間達第一階段平衡，第二小時後吸附量又隨著時間而逐漸上升，一直到第三小時開始才達到第二階的平衡。

改質後的幾丁聚醣 GA1，在第一個小時內吸附速率最為快速，一直到第二小時吸附效果才逐漸達平衡，而在第三小時至第四小時吸附量又持續緩緩上升。

改質程度較高的幾丁聚醣 GA2，在第一小時內吸附量快速上升，為吸附速率最快的階段，約於第一小時有最高的吸附效果，第一小時以後吸附量便隨著時間增加而緩慢減少。

吸附結果如圖 61~64

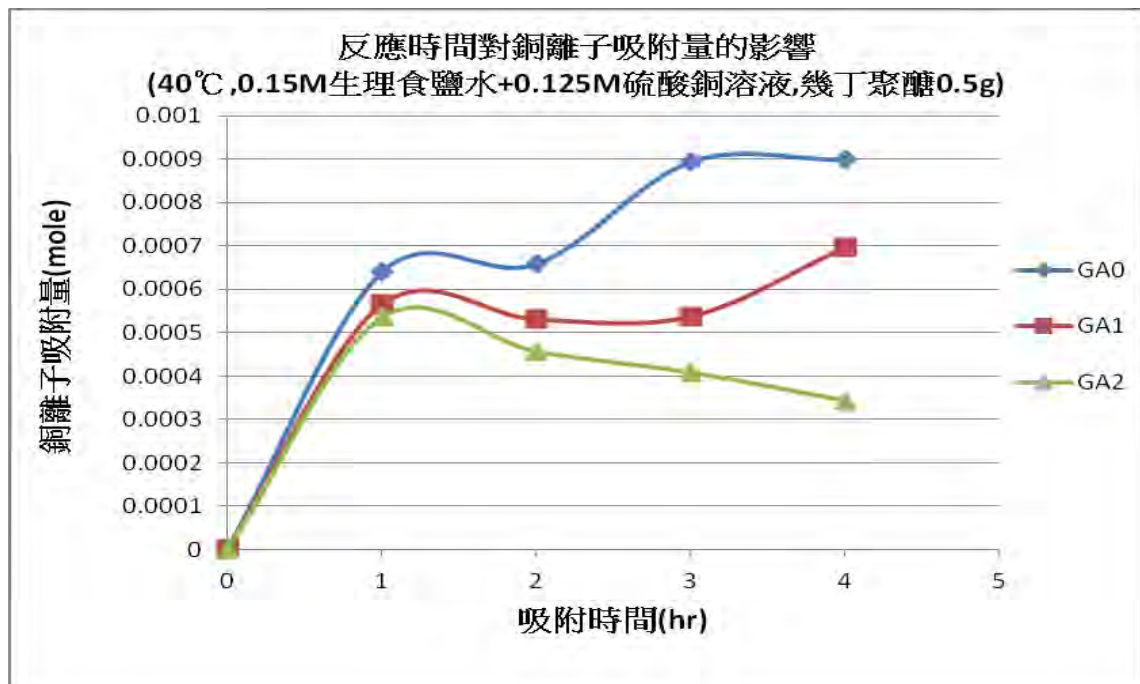


圖 60



0.125M,GA0,1hr
初期已有明顯吸附

圖 61



0.125M, GA0, 2hr
隨時間增加銅離子逐漸被吸附

圖 62



0.125M,GA0, 3hr

圖 63



0.125M, GA0, 4hr
吸附後溶液顏色已經逐漸變淡

圖 64

三、 溫度對幾丁聚醣吸附銅離子的影響：

由上述結果二，可知在第一個小時內的銅離子吸附速率最快，我們藉此條件來尋找幾丁聚醣吸附銅離子最佳的吸附環境溫度。

由圖 65 中可以發現，在溫度範圍介於 20°C~30°C 時，吸附量會隨著溫度上升而上升；在 30°C~35°C 時，GA2 的銅離子吸附量隨溫度增加而下降；在 35°C~40°C 時，銅離子吸附量隨溫度增加而再次增加。

吸附結果如圖 66~70

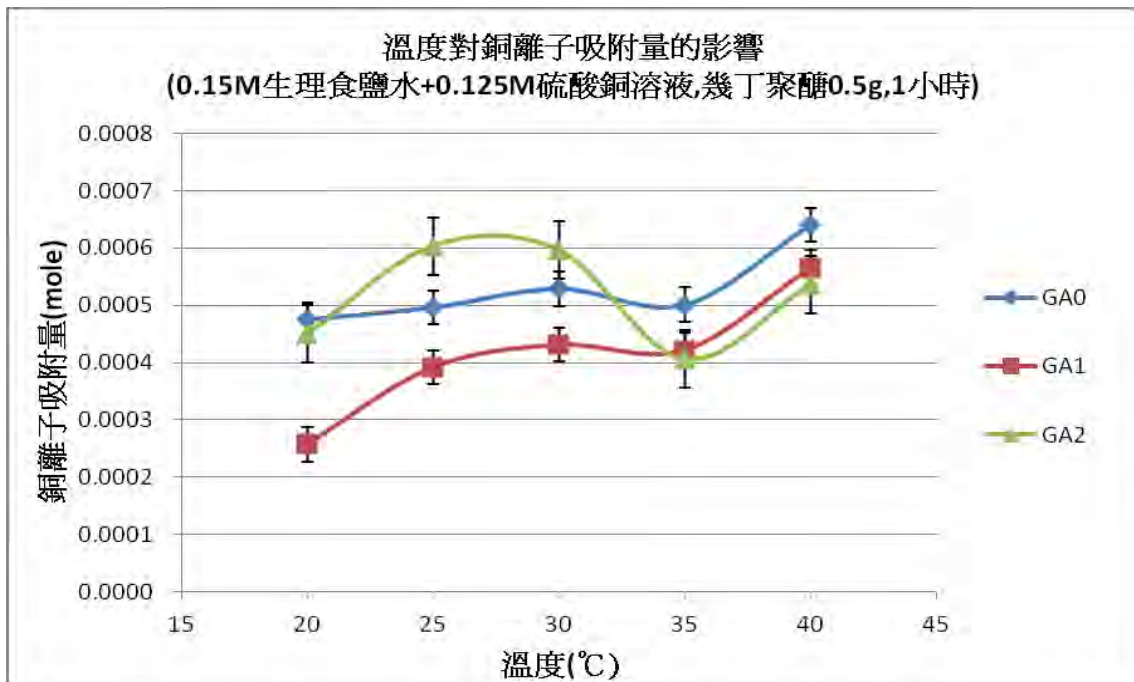


圖 65



20°C, 0.125M, GA0

圖 66



25°C,0.125M,GA0

圖 67



30°C,0.125M,GA0

圖 68



35°C, 0.125M, GA0
20°C~35°C 吸附現象差異不大

圖 69



40°C, 0.125M, GA0
銅離子吸附明顯增加，溶液顏色明顯較淡

圖 70

問題討論與解決方法:

進行此實驗時，因天氣炎熱，恆溫槽無法控制在 20°C 的低溫，因此將恆溫槽置入冰箱中以降低外界溫度，恆溫槽才能輕易降溫。

四、 幾丁聚醣的克數對吸附銅離子效果的影響：

經過溫度的實驗，我們決定以近似人體溫度 40°C 尋求幾丁聚醣吸附銅離子的適量克數。

純幾丁聚醣 GA0 在溫度為 40°C 時，銅離子吸附量隨著幾丁聚醣克數的增加而增加，且以 0.5 克為最佳的吸附克數。

改質後的幾丁聚醣 GA1 對銅離子吸附量也隨著克數增加而增加，且銅離子吸附量在 0.1~0.4 克時吸附效果緩慢，在幾丁聚醣克數 0.4~0.5 克時，吸附速率又快速上升。

改質程度較高的幾丁聚醣 GA2 對銅離子吸附量在 0.1~0.2 克時隨著幾丁聚醣克數增加而快速增加，在幾丁聚醣 0.2~0.4 克時銅離子吸附量大約達平衡，但在幾丁聚醣為 0.4 克以上其吸附量又開始上升。

吸附結果如圖 72~76

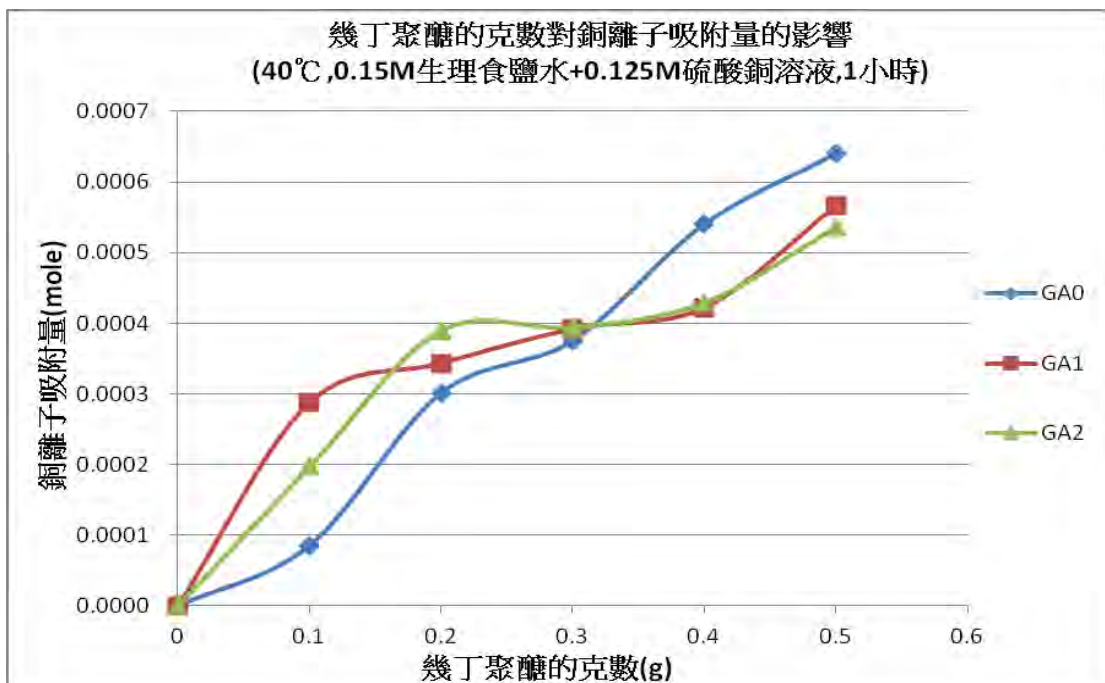


圖 71



GA0, 0.1g

初期吸附後顏色仍較深

圖 72



GA0,0.2g

圖 73



GA0,0.3g

圖 74



GA0,4g

圖 75



GA0, 0.5g

圖 76

克數最多吸附效果最為明顯，溶液顏色最淡

五、 幾丁聚醣的改質對吸附銅離子效果的影響：

(一) 吸附結果：

由上述結果四，可以發現在幾丁聚醣為 0.5 克時，吸附量最多，因此我們以此條件尋找以戊二醛改質幾丁聚醣對銅離子吸附量的影響，在何種狀態下的幾丁聚醣吸附效果最佳。

在圖 77 中可以發現，未經過改質的幾丁聚醣 GA0 有較佳的吸附效果，且在硫酸銅溶液濃度為 0.125M 時吸附效果最好。

添加了戊二醛的幾丁聚醣其對銅離子的吸附量明顯下降，而隨著戊二醛添加量的增加對銅離子吸附量影響並不大。

吸附結果如圖 78~80

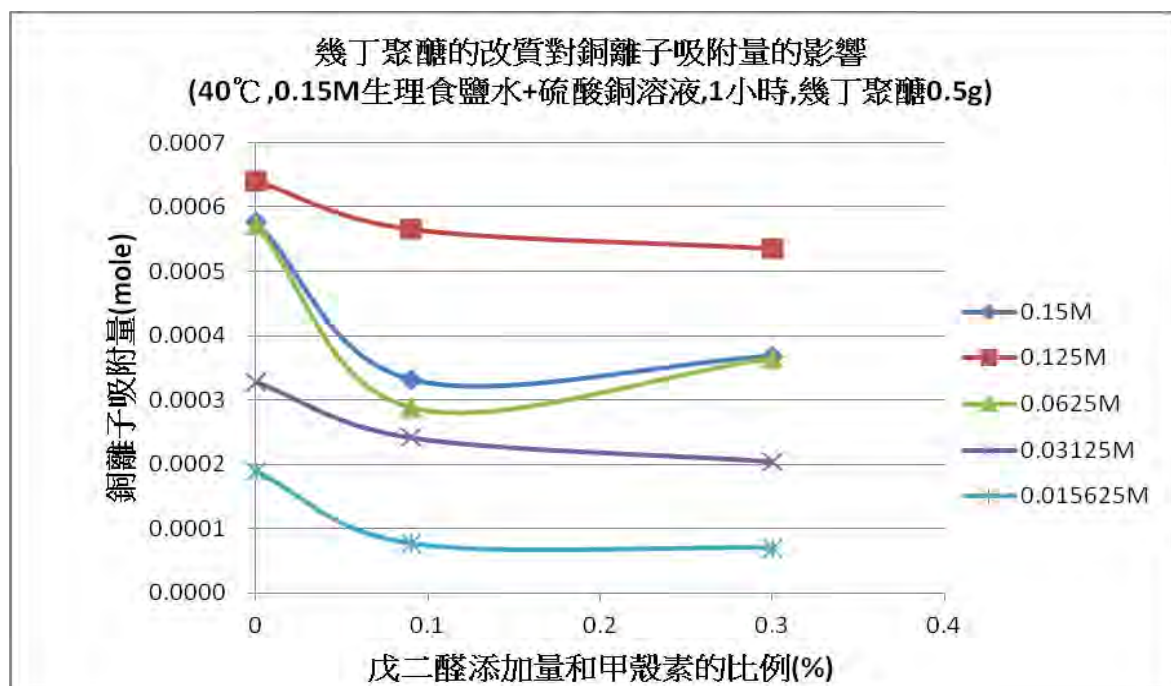


圖 77



GA0, 0.125M
有最佳吸附效果，
溶液顏色較淡

圖 78



GA1, 0.125M

圖 79



0.125M, GA2,

圖 80

問題討論及解決方法：

純幾丁聚醣 GA0，放入溶液中進行實驗時，幾丁聚醣分子鏈會與水分子作用而自行溶解，因而影響儀器的測量及吸附的效能。因此我們使用”戊二醛”進行幾丁聚醣改質。

(二) 幾丁聚醣去乙醯度的測量結果

為了瞭解本實驗的幾丁聚醣改質結果，我們使用滴定法測得樣品的去乙醯度，也就是幾丁聚醣中分子鏈上的胺基含量，測量結果如表 3 所示。

由此結果我們發現膠體的改質程度越高，去乙醯度越低，表胺基數量越少。

表3 PVSK 滴定結果

樣品	PVSK 滴定 體積(mL)	X 值	Y 值	去乙醯度 (%)	f 值
GA0	5.4	4.21×10^{-4}	7.9×10^{-5}	87.0	0.1938
GA1	4.5	3.51×10^{-4}	1.49×10^{-4}	74.8	
GA2	3.7	2.89×10^{-4}	2.11×10^{-4}	63.3	

六、 不同仿人體體液中幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響：

經上述結果五可發現，未經改質 GA0 幾丁聚醣吸附效果最好。因此我們將其為控制變因，嘗試尋找在不同溶液中，幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響。

在圖 81 中，可以看出銅離子在水中被吸附的效果較在生理食鹽水中及在林格氏液中好。吸附結果如圖 82~84

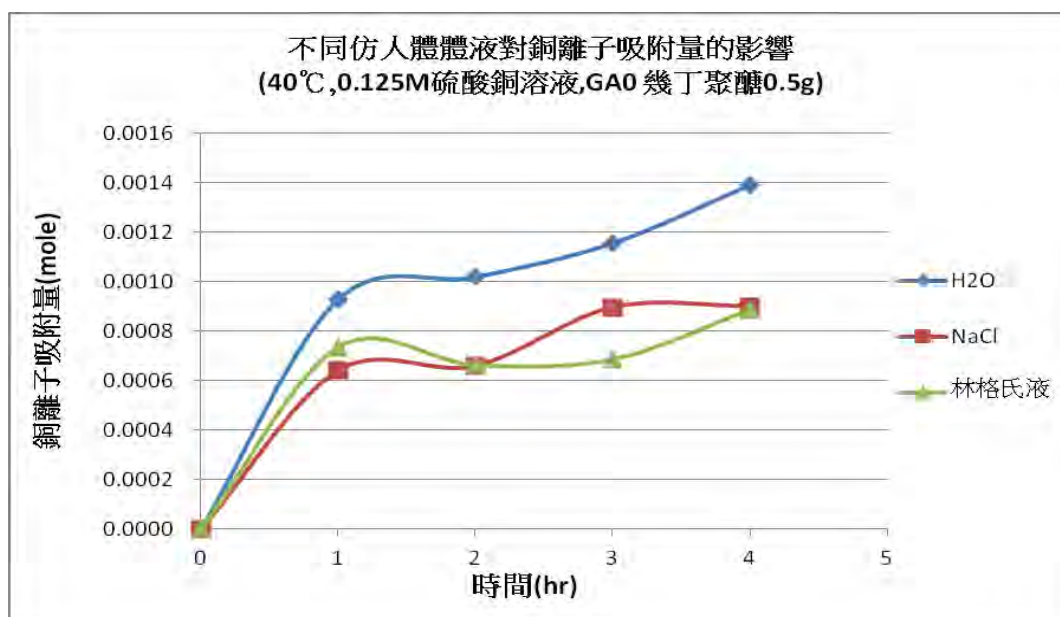


圖 81



H₂O+CuSO₄, GA0

NaCl+CuSO₄, GA0

林格氏液+CuSO₄, GA0

吸附效果較好，溶液顏色較淡

圖 82

圖 83

圖 84

七、在仿人體體液中不同金屬離子對幾丁聚醣吸附效果的影響：

雖然由圖 81 中可以發現於水中 GA0 對銅離子的吸附量最佳，但我們為了以仿人體體液及人體環境為實驗主軸，因此我們還是以最接近人體環境的林格氏液做為吸附的控制變因，以比較硫酸銅、硫酸亞鈷及硫酸亞鎳的吸附效果何者為最佳。

可以發現 GA0 的吸附效果為 Cu²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺。在第一小時後三者的吸附速率大約相同。吸附結果如圖 86~88

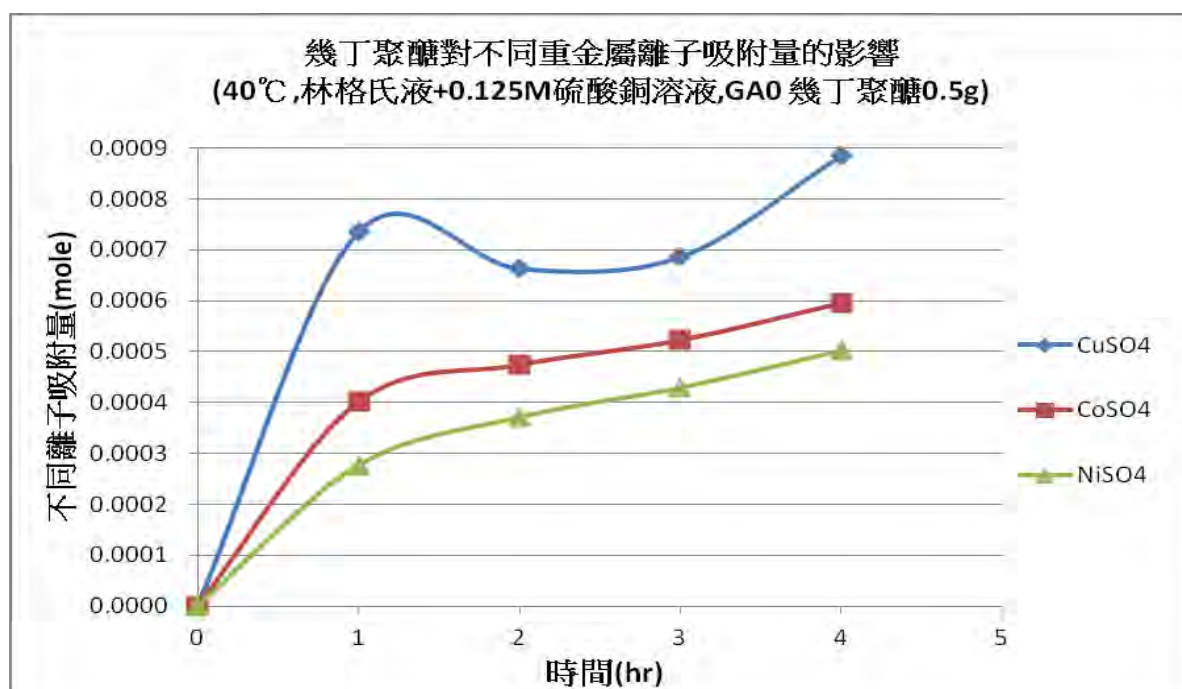


圖 85



40°C, 林格氏液+CuSO₄, GA0

40°C, 林格氏液+CoSO₄, GA0

40°C, 林格氏液+NiSO₄, GA0

圖 86

圖 87

圖 88

八、在仿人體體液中不同 pH 值對幾丁聚醣吸附效果的影響：

為了讓實驗更接近人體環境，我們探討幾丁聚醣在不同 pH 下對金屬離子的吸附效果，

由圖 89 可知，當環境中的酸鹼值越偏酸，幾丁聚醣吸附效果會較佳。
 吸附結果如圖 90~93

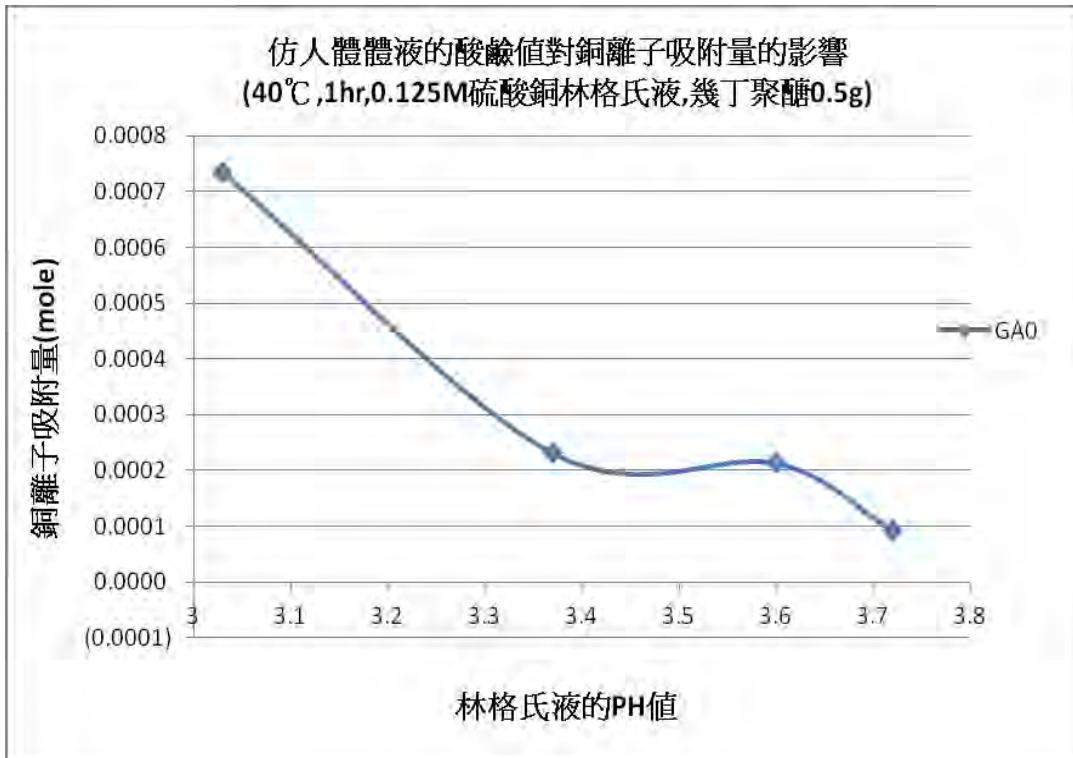


圖 89



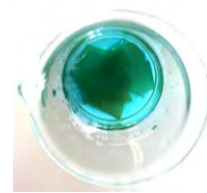
pH3.03



pH3.37



pH3.6



pH3.72

pH 值越酸，吸附量越多

圖 90

圖 91

圖 92

圖 93

九、 分子量對幾丁聚醣吸附重金屬離子效果的影響[4]:

我們將膠體外部基本的吸附條件大約都已經探討了，進而想嘗試知道幾丁聚醣內部的分子量是否也會對吸附金屬離子產生影響。

(一)探討雙氧水添加量(降解分子量)對分子量的影響

我們加入不同比例的雙氧水來改變幾丁聚醣的分子量以尋求分子量對吸附效果，其結果如下表4，結果發現，隨著雙氧水加入的量越多，其分子量越小。

(二)使用黏度法測量幾丁聚醣分子量

我們仿照高分子黏度實驗，利用比濃黏度對濃度作圖:

$$\text{比濃黏度(reduced viscosity)} = ((t/t_s) - 1) / C$$

t : 幾丁聚醣溶液通過毛細管所需的時間(秒)

t_s : 溶劑通過毛細管所需的時間(秒)

C : 幾丁聚醣濃度(克/100ml)

由濃度對比濃黏度 $((t/t_s)-1)/C$ 作圖(如圖94),利用外差法求得濃度等於零時,座標上所得截距,就是極限黏度 $[\eta]$ 。代入 Mark-Houwink 方程式,公式(3)如下:

$$[\eta]=k \times M^a \dots\dots\dots(3)$$

經上式計算,可求出黏度平均分子量 M , 其中 $(k=2.14 \times 10^{-3}, a:0.657)$ [4], 計算出極限黏度與分子量的關係如下表4。GA0、CS1、CS2比較圖如下圖95

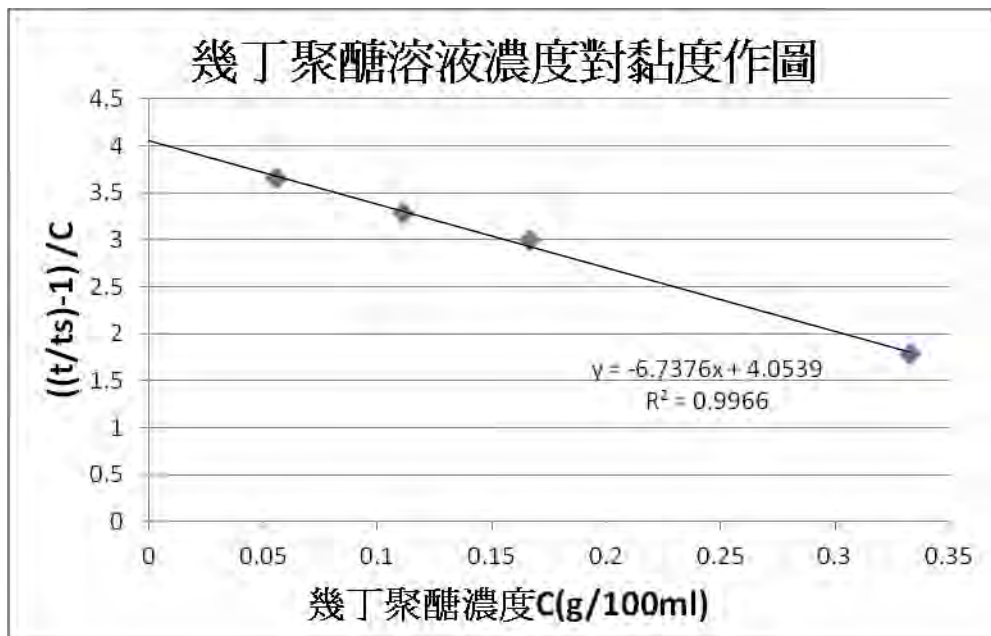


圖 94 使用濃度對黏度作圖, 利用截距求得分子量

使用不同分子量的幾丁聚醣探討對重金屬離子吸附量隨之下降。在下表四中結果可以看出, 當分子量越大時, 對重金屬離子吸附量會越小。

表 4、在林格氏液中幾丁聚醣分子量對重金屬離子吸附量的影響。

幾丁聚醣之樣品	加入的雙氧水量對幾丁聚醣重量比	極限黏度 $[\eta]$	分子量	Cu ²⁺ 被吸附量(mol) ×10 ⁶	Co ²⁺ 被吸附量(mol) ×10 ⁶	Ni ²⁺ 被吸附量(mol) ×10 ⁶
GA0	0	4.054	97340	735.1	401.6	276.3
CS1	3.6%	3.213	68345	654.2	340.8	189.0
CS2	7.2%	3.187	67492	306.1	164.3	145.4

吸附結果如圖 96~98



CS1 CS2

圖 95



GA0 分子量最大, 吸附量最多

圖 96



CS1

圖 97



CS2 分子量較小, 吸附量最少

圖 98

陸、 討論

一、 硫酸銅溶液濃度對幾丁聚醣吸附銅離子量的影響：

在圖 54 中，幾丁聚醣對銅離子吸附量隨硫酸銅濃度的增加而增加，在 0.015625M~0.0625M 時，其對銅離子吸附速率最快，這是因為當環境外部銅離子濃度越高，則與幾丁聚醣膠體上的胺基有效螯合的機率越高，螯合機制(如圖 99)；在濃度 0.0625M~0.125M 時，吸附速率逐漸緩慢，大約達平衡，這是因為膠體內的有限的銨離子數量，使得螯合數量呈現緩慢上升；但在 0.125M~0.15M 時，吸附量開始隨濃度增加而下降，這是因為膠體外部的硫酸銅濃度高於膠體內部的濃度，在滲透壓的影響下，膠體內部的的水會流向外部環境，使得膠體內部的的水量減少，造成銨離子數量減少，膠體收縮，則螯合數量隨之減少。

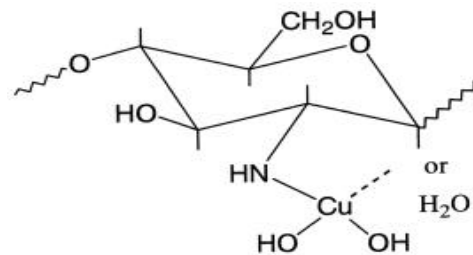


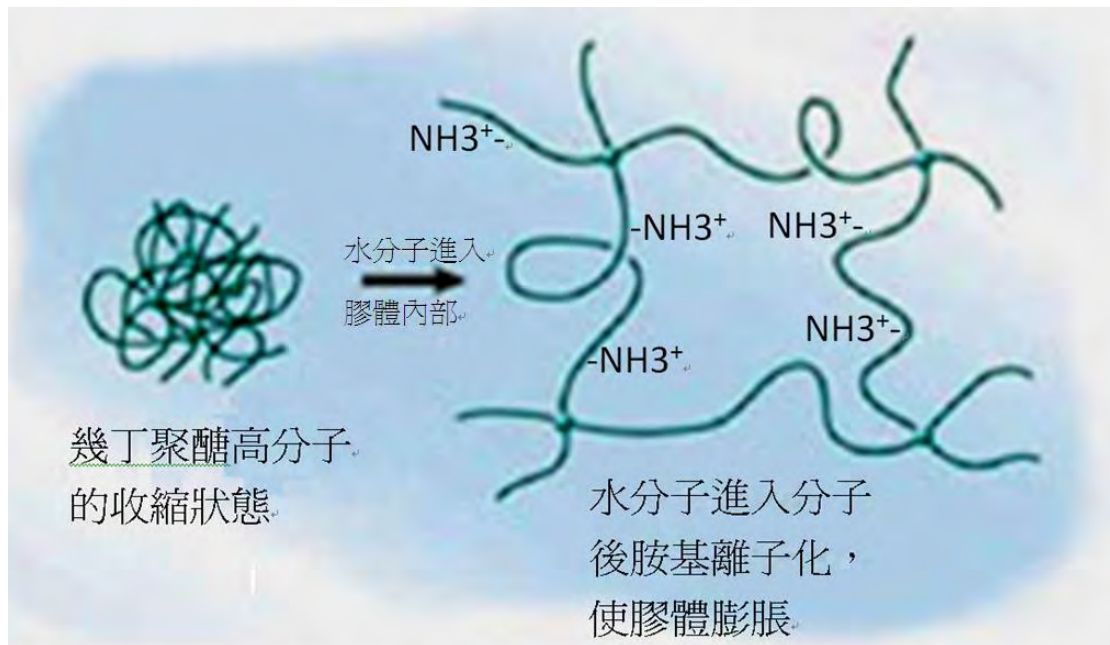
圖 99 (胺基與銅離子產生螯合作用示意圖)

二、 反應時間對甲殼素吸附銅離子的影響：

在圖 60 中，可以發現未經改質的純幾丁聚醣 GA0 在第一小時內吸附銅離子的量隨時間的增加而增加，乃因吸附初期幾丁聚醣內的胺基數量較多，可以迅速與銅離子螯合，在第一小時到第二小時間達到第一階段的平衡，是因為初期水分子進入膠體內數量少，很快地可以達到螯合平衡，當第二小時後吸附量又隨著時間而逐漸上升，是因為水分子持續進入膠體內部使更多的胺基離子化(如圖 100)，隨時間增加螯合數量可再增多，一直到第三小時開始才達第二階段的平衡，這就表示整個膠體已經完全的達吸附平衡了。

對 GA1 而言，在第一到第三小時為第一階段平衡，到第三小時後水分子持續進入膠體內使得銨離子再次增加，造成吸附量又持續上升。

經改質後的幾丁聚醣 GA2，約於第一小時有最高的吸附效果，第一小時後吸附量便隨著時間增加而緩慢減少，這是因為 GA2 改質程度高，胺基數量較少，當吸附到達最高點後，外部溶液中的負離子進入到膠體內，讓內部的電荷逐漸形成電中性，銨離子數量減少，膠體收縮，這會造成銅離子無法與銨離子螯合，隨著時間的增加造成銅離子的脫附效應，使得吸附量減少。



水分子進入幾丁聚醣內部使胺基離子化，分子鏈伸展，膠體的膨脹示意圖

圖 100

三、 溫度對幾丁聚醣吸附銅離子的影響：

由圖 65 中，在溫度範圍介於 20°C~30°C 時，吸附量會隨著溫度上升而上升，因溫度可以增加水分子與幾丁聚醣高分子鏈的運動，讓水分子快速進入膠體內讓胺基離子化，如此便可以增加螯合吸附的數量；在 30°C~35°C 時，GA2 的銅離子吸附量隨溫度增加而下降，這是因為 GA2 交聯程度高，胺離子數量少，太高的溫度會造成已經螯合的銅離子產生脫附現象，造成吸附量下降；在 35°C~40°C 時，溫度的增加克服了分子鏈之間的糾纏力，讓分子鏈再次伸展，水分子進入膠體內部，而使得內部膠體胺離子數量增加，螯合數量又繼續增加。

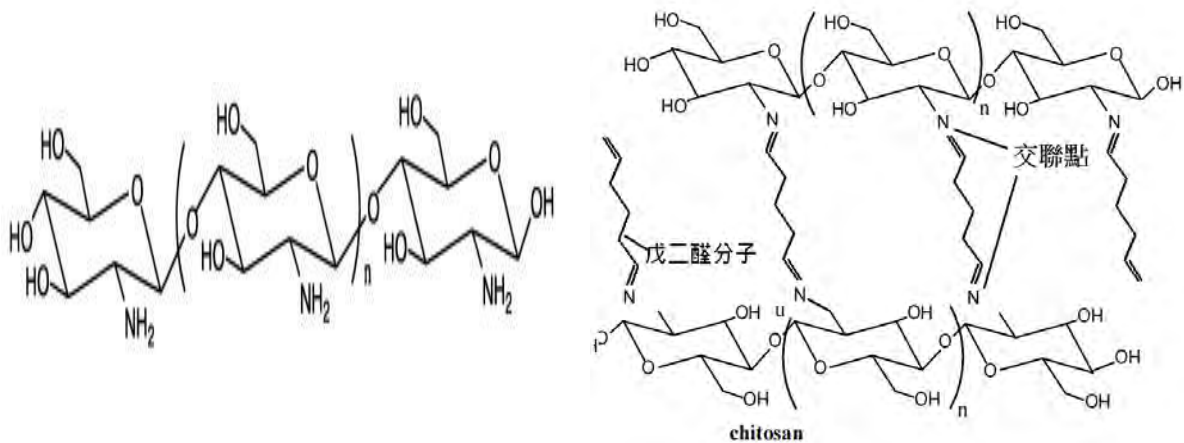
四、 幾丁聚醣的克數對吸附銅離子效果的影響：

在圖 71 中，可以發現，隨著幾丁聚醣的克數增加，銅離子的吸附量也逐漸上升，這是因為隨著克數的增加，溶液中幾丁聚醣的胺基量增加，且越多的克數其接觸溶液中銅離子的表面積也增加，故吸附量也增加。

五、 幾丁聚醣的改質對吸附銅離子效果的影響：

在圖 77 中可以發現，未經過改質的幾丁聚醣 GA0 有較佳的吸附效果。我們想要藉由去乙醯度的測量得知胺基含量與金屬吸附量的關係，經測量結果發現純的幾丁聚醣具有較多的胺基，對金屬離子吸附量最好，隨著改質程度增加，去乙醯度會越小，膠體內胺基越少，銅離子吸附量也越低。

而戊二醛與胺離子間的交聯機制如圖 101。



改質前的幾丁聚醣結構

以戊二醛改質後的交聯結構

圖 101

六、 不同仿人體體液中幾丁聚醣吸附銅離子效果的影響：

在圖 81 中，明顯可以看出銅離子在水中被吸附的效果較在生理食鹽水中及在林格氏液中好，乃因在純水中沒有其他干擾離子存在時，幾丁聚醣單純只針對銅離子螯合吸收，然而在一種多類離子存在下(林格氏液內包含：氯化鈉+氯化鉀+氯化鈣+碳酸氫鈉)，陰離子會進入膠體內部，對銨離子產生靜電作用力，因而減少了胺基對銅離子的吸引力，所以螯合效果會下降。

七、 在仿人體體液中不同金屬離子對幾丁聚醣吸附效果的影響：

以最接近人體環境的林格氏液做為吸附的控制變因，以比較硫酸銅、硫酸亞鈷及硫酸亞鎳的吸附效果發現 GA0 的吸附效果為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ，我們推論幾丁聚醣內部的胺基與銅離子所形成的螯合效果比亞鈷離子與亞鎳離子的吸附效果強烈。

八、 在仿人體體液中不同 pH 值對幾丁聚醣吸附效果的影響：

為了讓實驗更接近人體環境，我們探討幾丁聚醣在不同 pH 下對金屬離子的吸附效果，由圖 89 可知，當環境中的酸鹼值越偏酸，幾丁聚醣吸附效果會較佳，乃因幾丁聚醣在酸性中胺基離子化，使分子鏈排斥，網絡膨脹，銅離子進入膠體內部進行螯合。

九、 分子量對幾丁聚醣吸附重金屬離子效果的影響：

如表 4，可以發現當分子量越大，對金屬離子吸附量也隨之上升，這是因為分子量越大，會有越長的分子鏈，以及糾纏較緻密的網絡結構，讓胺基間的距離接近，如此可以增加幾丁聚醣分子間及分子內與銅離子的螯合反應，吸附效果比分子量小、結構鬆散的幾丁聚醣吸附效果好。

柒、 結論

- 一、幾丁聚醣對銅離子吸附量在低濃度區(0.015625M~0.0625M) 時，其對銅離子吸附速率最快，在 0.125M 時，有最高的吸附量，在高濃度時(0.125M~0.15M)對銅離子有脫附作用，吸附量開始隨濃度增加而下降。
- 二、幾丁聚醣對銅離子吸附在第一小時內吸附量快速上升，第一小時以後吸附量便隨著時間增加而緩慢增加。
- 三、在溫度範圍 20°C~30°C 時，銅離子吸附量會隨著溫度上升而緩慢上升；在 35°C~40°C 時，膠體持續膨脹，讓更多胺基產生離子化，讓銅離子吸附量隨溫度增加而再次增加。
- 四、隨著幾丁聚醣克數的增加，溶液中銨離子量增加，且接觸溶液中銅離子的表面積也增加，故吸附量也增加。
- 五、純幾丁聚醣胺基較多，其吸附效果較改質後的幾丁聚醣效果好。
- 六、銅離子在水中被吸附的效果較在生理食鹽水中及在林格氏液中好。
- 七、比較硫酸銅、硫酸亞鈷及硫酸亞鎳的吸附效果發現 GA0 的吸附效果為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ，乃因幾丁聚醣內部的銨離子與銅離子所形成的螯合效果較強烈。
- 八、在生理環境下，pH 越小則吸附效果越佳。
- 九、幾丁聚醣分子量越大有越好的重金屬離子吸附效果。
- 十、綜合上述九點，我們建議選擇分子量較大且胺基含量較高的幾丁聚醣分子，提升吸附效果，再將其適量的交聯，這樣可以避免溶解而被腸胃道吸收，讓幾丁聚醣在消化系統中螯合重金屬離子後，可以順著消化系統而排出體外達到體內排毒的目的。

捌、參考資料

- [1]趙麗、王萍(2005)。殼聚醣去除廢水中重金屬離子的研究24(5)。
- [2]齋藤勝裕。恐怖有毒物質就在你身邊,瑞昇。2011。
- [3]陳詩桓等人(2012)。甲殼素吸附重金屬水溶液。中華民國第 52 屆中小學科展國中組化學科。
- [4]以黏度法測定聚合物之分子量。朝陽科技大學。
<http://lms.cit.cyut.edu.tw/sysdata/63/16863/doc/64e8585f3993531e/attach/724942.pdf>
- [5]兵界中(2002)。β-幾丁聚醣之電化學製程與理論探討。大葉大學食品工程研究所。
<http://ndltd.ncl.edu.tw/cgi-bin/gs32/gsweb.cgi/login?o=dnclcdr&s=id=%22090DYU00250033%22.&searchmode=basic>

【評語】 030807

此實驗為使用幾丁聚醣與其改質後於仿人體環境下吸附重金屬離子之研究，實驗架構完善，具學術研究價值，唯測試條件中pH效應建議應多討論中性環境狀態。