

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：環境科學科

作品名稱：幾丁聚醣包埋酵母菌球株對重金屬離子廢水處理

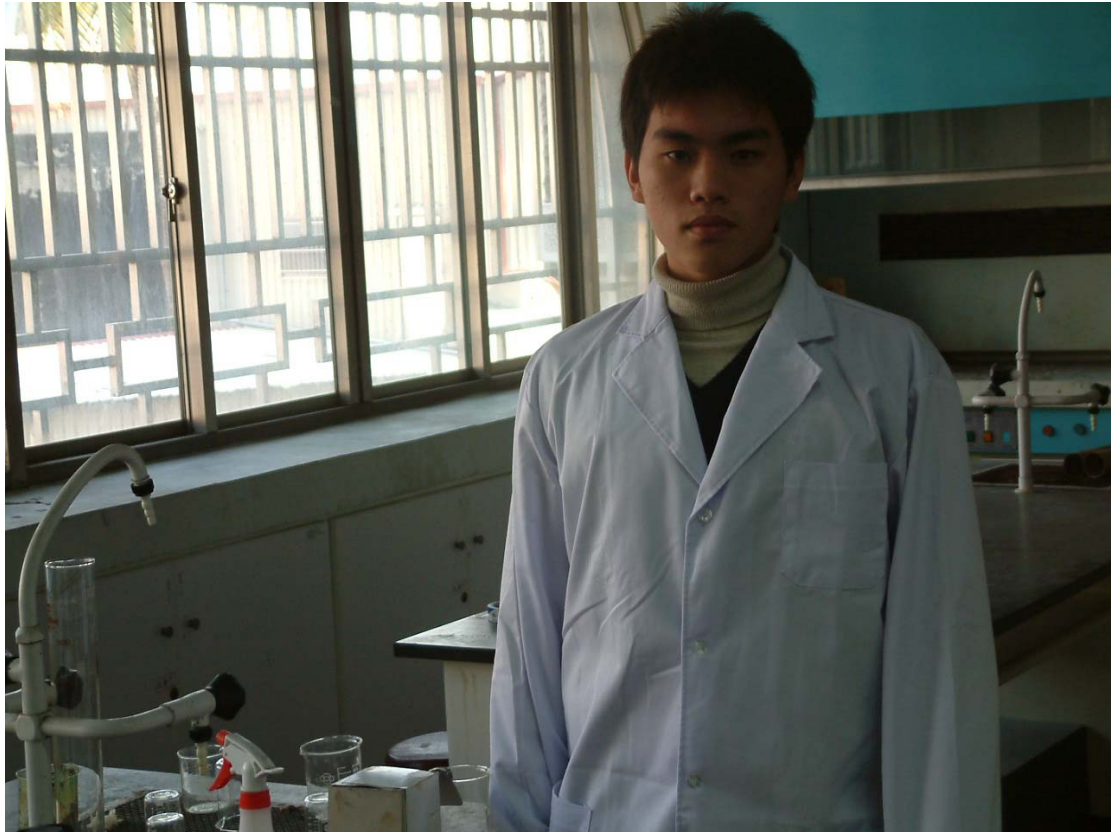
得獎獎項：環境科學科第三名

英特爾環境健康與安全獎

學 校：國立臺南第一高級中學

作 者：李耕溥

作者簡介



我是李耕溥,就讀台南一中二年級.出生在一個淳樸的鄉村.由於爸爸是讀化學工程出身,所以爸爸從小就培養我對化學的興趣.就讀高中時,很高興藉由鄧明聖老師的指導,而接觸了科展,並在過程中獲取了許多書本理論外的科學.雖然也經歷了許多挫折,但也讓我了解到作實驗所需要的毅力與耐心.感謝指導的鄧明聖老師與我的父母,在這一年裡不斷的給予鼓勵與支持.

My name is Keng-Pu Li. I am studying in Tainan First Senior High School. I was born in a rural village. Because of my father's influence (He studied Chemical Industry in college), I came to cultivate the interest in science. I am glad to contact science fair under Mr. Deng's guidance. And I also got much science knowledge outside textbooks in the process. Although I experienced many frustrations, I also realized the importance of perseverance and patience that it takes to do the experiment. Thanks for Mr. Deng and my parents' encouragement and support during the past year.

作品名稱:幾丁聚醣包埋酵母菌球珠對重金屬離子廢水處理之應用

一、作品簡介

(一) 中文簡介:

本實驗的目的,就是希望利用幾丁聚醣除污的效果,再配合酵母菌所能累積金屬的能力,以酵母菌包埋於幾丁聚醣的方法,吸附廢水中的重金屬離子.用Langmuir 理論求得飽和吸附量,進而求出休眠酵母菌-幾丁聚醣所能吸附金屬離子(銅)0.2048(g/g)的數量,與活化酵母菌-幾丁聚醣所能吸附金屬離子(銅)0.1750(g/g),並比較回收效率,以應用於處理工業上工廠所排放的廢水.

(二) 英文簡介

In this experiment , we want to use the ablation of chitosan and the accumulation in metal of saccharomycete to absorb the metal cation of waste liquid . In the process , we embedded the saccharomycete in chitosan to absorb the metal cation , and obtained the impregnate absorption of dormant saccharomycete and activated saccharomycete by the theory of Langmuir . Then , we compared the efficiency of them and applied them to work on the waste liquid in industry.

二、內文

(一) 研究動機

每一家工廠所生產之廢水隨著產品種類製程,化合物成分,濃度不同而有所不同,但以巨觀的污染物分類而言,以三級重金屬污染物最多。而傳統的廢水處理技術又大致可分為鹼沉澱、浮除法、板除法、與化學混凝處理活性污泥等。但鹼沉澱牽涉到大粒子的污泥過濾以及污泥量過多的問題,而且需要大量的鹼來反應,在產物的處理上有相當程度的困難;浮除法在處理的過程中,需加入界面活性劑去除廢水中的重金屬離子,但界面活性劑中所含的磷,再排放後可能又會造成水質優氧化等的環境二次污染;板除法在製造强度高與大面積板的過程極不容易,且又因為離子在固體中的擴散速率慢,所以其吸附效率較慢;化學混凝處理常加入一些高分子混凝物,使得處理後在回收的工作上有很大的問題;。

(二) 研究目的

1. 找出適合當作包埋基質的幾丁質的製造方法.
2. 求出純幾丁聚醣在硫酸銅中的飽和吸附量.
3. 求出聚醣球珠在硫酸銅溶液中的飽和吸附量.

4. 求出活化酵母菌-幾丁聚醣球珠在硫酸銅溶液中的飽和吸附量。
5. 比較純幾丁聚醣球珠, 包埋休眠酵母菌-幾丁聚醣球珠, 包埋活化酵母菌-幾丁聚醣球珠的吸附效果。
6. 比較純幾丁聚醣球珠, 包埋休眠酵母菌-幾丁聚醣球珠, 包埋活化酵母菌-幾丁聚醣球珠的回收效率。

(三) 研究方法與過程

(1) 研究原理

Langmuir 理論 $C/N=C/No + 1/Kno$

C: 體積莫耳濃度

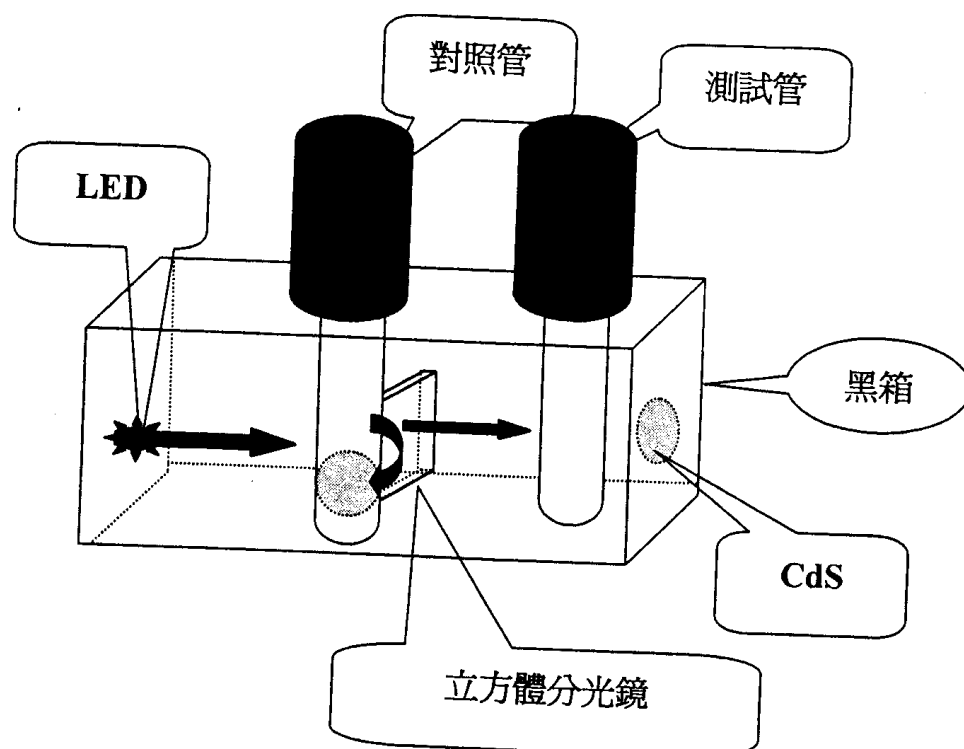
N: 吸附莫耳數

No: 飽和吸附莫耳數

K: 吸附常數

(2) 研究器材

1. 自製單光束雙光源之光度感測計



2. 自製定電流線路

(請參考附錄)

(四) 研究方法與步驟

(1) 蟹殼幾丁質之製備

1. 將螃蟹殼用清水沖洗, 去除表面的污物。
2. 將螃蟹殼放入 1M 的 NaOH 中煮沸一小時, 去除蟹殼之蛋白質。
3. 將煮過之蟹殼用清水沖洗過, 在放入 6M 的 HCl 中一天去除蟹殼表面之 CaCO₃。
4. 將泡過 HCl 的蟹殼, 用清水沖洗至中性, 再泡入飽和的 NaOH, 中。

(2) 自製雙光源單光束光度計對銅離子的校正曲線

1. 以純水修正光度計之零點, 將七根試管分別加入 10ml 0.004~0.01 的硫酸銅

溶液，以濃度 C 對輸出電壓(V)作校正曲線，求得斜率。

(3)製作幾丁聚醣球珠

1. 取 1.6~2.4% (w/v)濃度的幾丁聚醣溶液，利用針筒滴到 15% (w/v)sodium-tripoly-phosphate 溶液中 (pH12)，即可形成球珠，在將形成的球珠至入飽和的 tripoly phosphate 溶液中 30 分鐘硬化。
2. 將硬化後之球珠，用純水反覆沖洗至球珠為中性。

(4)純幾丁聚醣球珠對銅離子的飽和吸附量

1. 將幾丁聚醣溶液加水稀釋成 1.6~2.4% 後，在每一根試管中滴入 1ml 的球珠，然後進行實驗(三)的步驟。
2. 將沖洗至中性的每一根試管的純幾丁聚醣球珠，分別加入 10ml 的 硫酸銅溶液(0.004~0.01M)，待兩小時後，取出每一根試管的上層液得到 F1~F6，並以濾紙過濾兩次後。開啟自製雙光源光度感測計，以純水為背景質測量 (0.004~0.01M)的 F1~F6 紀錄其輸出的電壓。對應校正曲線球出平衡濃度 C 與未吸附濃度 C' 和吸附量，計算後可得吸附莫爾數 n。以 C/N 對 C 做吸附曲線圖斜率之倒數即為飽和吸附量。

(5)包埋酵母菌-幾丁聚醣球珠對銅離子之飽和吸附量

1. 將酵母粉加入與幾丁聚醣溶液等體積的水(約 20ml)攪拌後，利用針筒滴 1ml 於每一試管中，然後重複實驗(三)的步驟。
2. 利用血球計數計測量在(20ml)中的酵母菌數。
3. 接下來之步驟皆與實驗(四)的第二步驟相同。

(6)活化酵母菌-幾丁聚醣球珠對銅離子之飽和吸附量

1. 將酵母粉加入與幾丁聚醣同體積的 3% 葡萄糖(約 20ml)攪拌均勻後，利用針筒滴出 1ml 於每一試管中，然後重複實驗(三)的步驟。
2. 利用血球計數計測量在(20ml)的 3% 葡萄糖中的酵母菌數。
3. 接下來之步驟皆與實驗(四)的第 2 步驟相同。

(五)研究結果

(1)找出蟹殼 Chitonsan 溶解之最佳條件

1. 下表為尋找蟹殼 Chitonsan 溶解之最佳條件，分別在改變鎂離子滴數及醋酸

數量下所測得的溫度與 pH 值

| pH= | 醋酸(ml) | 鎂離子(硝酸鎂滴數) | 水量(ml) | Temper(結果) |
|------|--------|------------|--------|------------|
| 3.35 | 2 | 1 | 48 | 58°C |
| 3.30 | 2 | 3 | 48 | 55°C |
| 3.15 | 2 | 5 | 48 | 46°C |

| | | | | |
|------|---|---|----|------|
| 2.90 | 2 | 7 | 48 | 48°C |
| 2.79 | 2 | 9 | 48 | 50°C |

表(一)

<註> 以上溫度為開始溶解的值, 而全部溶解的溫度大約是在 60°C~62°C 之間, 如果 pH 上升 chitosan 會再次沉澱.

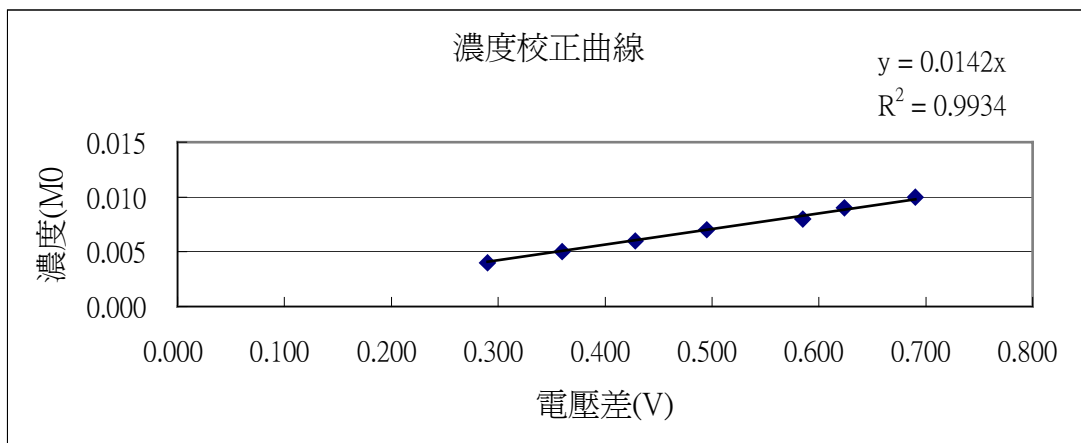
2.

| pH 值 | 醋酸(ml) | 鎂離子 | 水量(ml) | Temper |
|------|--------|-----|--------|--------|
| 3.75 | 1 | 1 | 49 | 88°C |
| 3.14 | 3 | 1 | 47 | 75°C |

表(二)

<註> 不同種蟹殼, 甚至是不同個體, 不同部分都可能造成溶解溫度的不同, 因此上面實驗是以大概的範圍以作為大量製誰的參考.

(2) 自製單光源雙光束光度感測計之銅離子校正曲線



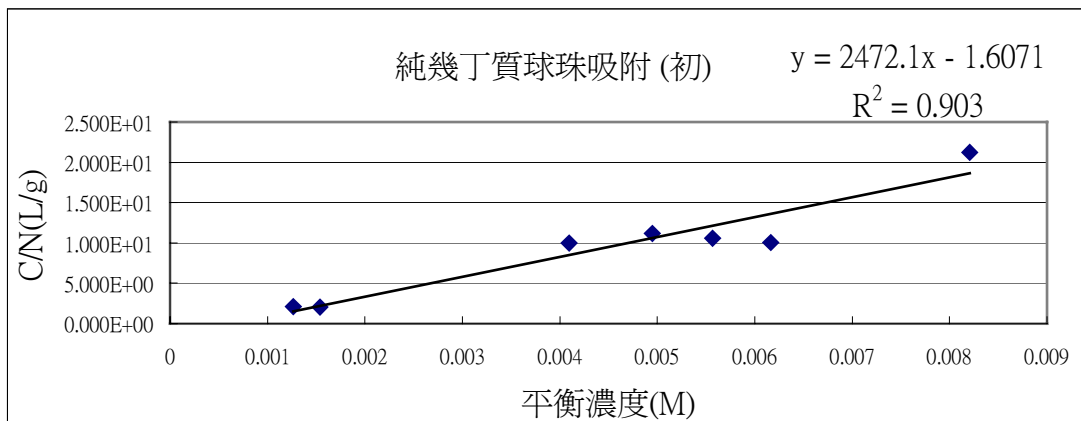
圖表(一)

斜率=0.0142 $R^2=0.9934$

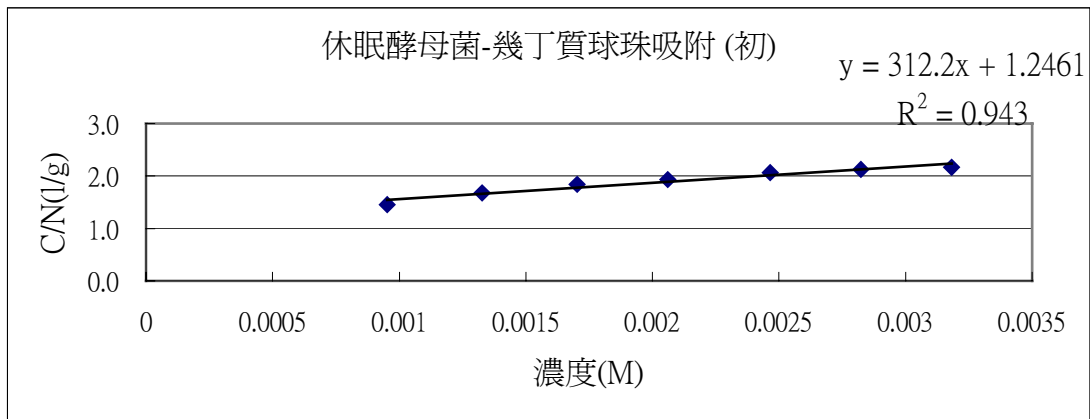
(3) 純幾丁聚醣球珠對銅離子的飽和吸附量

圖表(三)

飽和吸附量 = $5.12 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 0.0327g/g $R^2=0.9187$



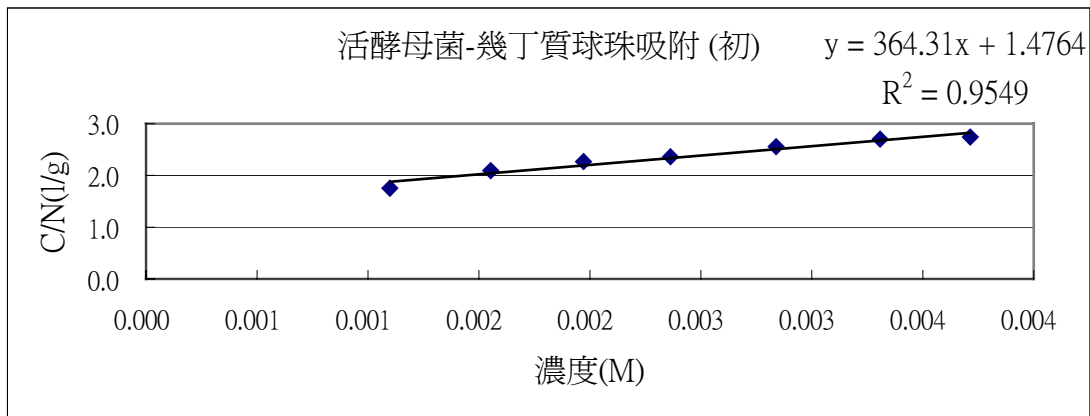
(4) 包埋酵母菌-幾丁聚醣球珠對銅離子的飽和吸附量



圖表(四)

飽和吸附量= 3.2×10^{-3} mol/g 0.2048g/g R=0.943

(5) 活化酵母菌-幾丁聚醣球珠對銅離子之飽和吸附量

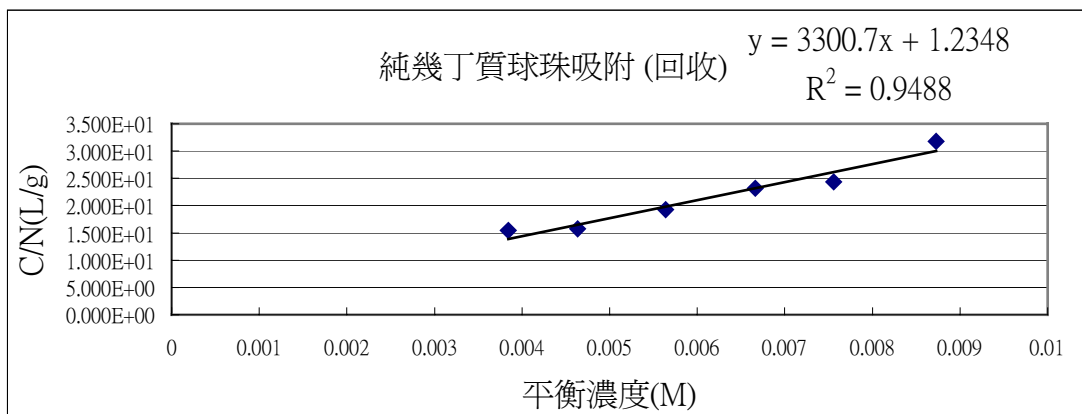


圖表(五)

飽和吸附量= 2.7×10^{-3} mol/g 0.175 g/g $R^2=0.9549$

(6) 回收後之純幾丁聚醣球珠對銅離子的飽和吸附量

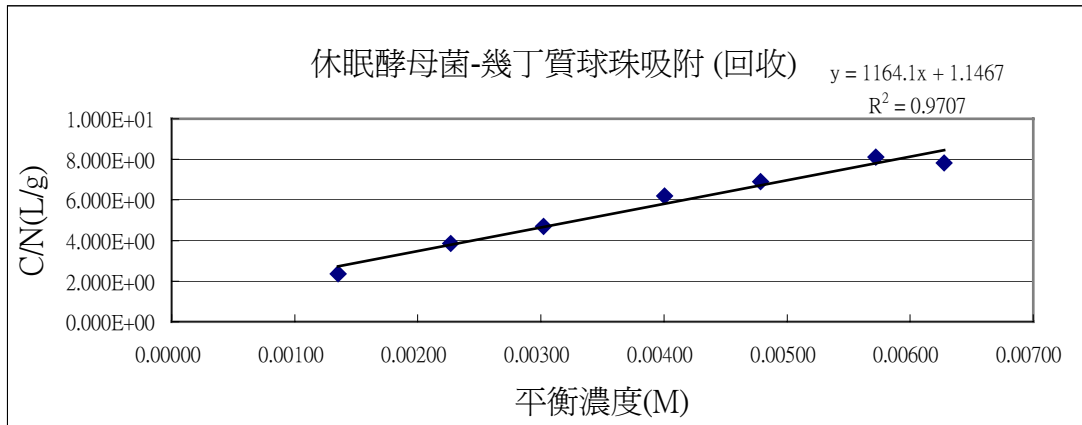
圖表(六)



飽和吸附量= 3×10^{-5} mol/g 0.0019g/g $R^2=0.9488$

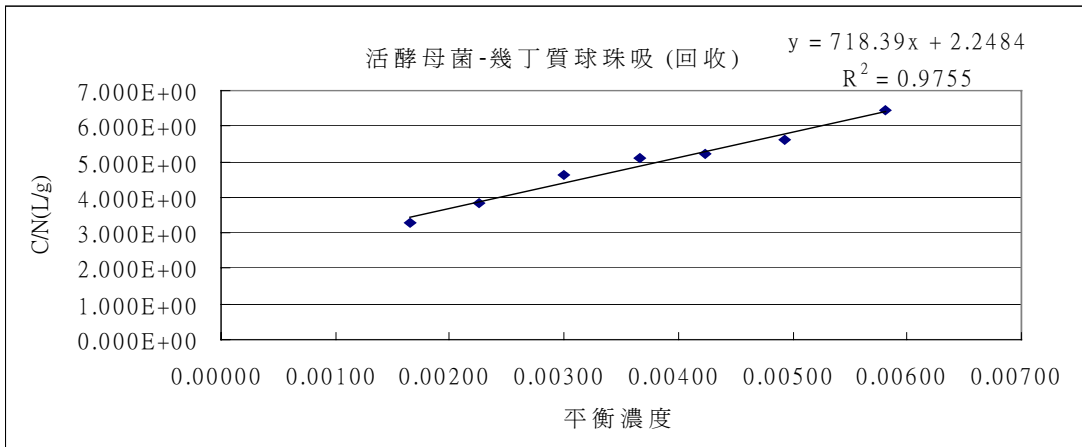
(7) 回收後之包埋酵母菌-幾丁聚醣球珠對銅離子之飽和吸附量

圖表(七)



飽和吸附量= 8.5×10^{-4} mol/g 0.0549g/g $R^2=0.9707$

(8) 回收後之活化酵母菌-幾丁聚醣球珠對銅離子之飽和吸附量



圖表(八)

飽和吸附量= 1.3×10^{-3} mol/g 0.089 g/g $R^2 = 0.9755$

(六) 討論與應用

1. 關於蟹殼溶解方面

(1) 實驗中發現隨著溫度增加，皆有少量蟹殼不斷溶解，但最後還是有殘留蟹殼邊緣的白色部分，我們猜想是去乙酰化不完全所剩下的 chitin(文獻上記載原本蟹殼中 chitin 與 chitosan 的比例是 1:6，而加入飽和 NaOH 並加熱後比例可達 1:1 左右。若 chitosan 佔總量的 40% 以上，且鏈長在加熱過程中變短，導致蟹殼能在常溫，約 28°C 下溶解；但我們很難找到能耐強鹼與高溫的容器，因此當時沒有加熱。)由於溶液認知的不同，使紀錄時只能得到大約的值。

(2) 在溶解的過程中，發現隨著鎂離子滴數的增加，開始溶解的溫度也會稍微的下降；但是影響幾丁聚醣溶解最主要的條件還是酸的數量：酸濃度越高，chitosan 越容易溶解，溶解時的溫度也越低。

2. 吸附能力之比較

| | 純幾丁聚醣 | 包埋休眠酵母-幾丁聚醣 | 包埋活化酵母-幾丁聚醣 |
|-------|--------|---------------|----------------|
| 菌數 | | 約為 71 萬(個/ml) | 約為 174 萬(個/ml) |
| 第一次吸附 | 0.0327 | 0.2048 | 0.1750 |
| 回收後 | 0.0019 | 0.0549 | 0.0890 |
| 回收效率 | 0.0581 | 0.2681 | 0.5086 |

- (1) 由於在蟹殼溶解的過程中，沒有去乙醯化，所以大部分都還是醯胺鍵，所以在中性時的吸附量有限。
- (2) 純幾丁聚醣每一單體所抓的 Cu 離子數目約為 0.10 個銅離子，包埋休眠酵母菌每一單體所抓的 Cu 離子數目約為 0.63 個銅離子，包埋活化酵母菌每一單體所抓的 Cu 離子數目約為 0.53 個銅離子，由純幾丁聚醣每 10 單體所抓 1 個銅離子，因為具有螯合基的胺基佔六分之一至五分之一，所以約每兩個胺基抓一個銅離子，根據螯合性質知，理論上，每二~六個胺基抓一個銅離子，所以包埋酵母菌的球珠幾乎比理論螯合銅離子的效率高很多，可見其抓金屬的能力完全由酵母菌提供。
- (3) 就純幾丁聚醣球珠、包埋休眠酵母菌-幾丁聚醣、包埋活化酵母菌-幾丁聚醣球珠的吸附能力來比較，在第一次吸附時，加入酵母菌的球珠明顯吸附的比純幾丁聚醣球珠多，而在包埋酵母菌與活化酵母菌球珠當中又以包埋休眠酵母菌吸附的比包埋活化酵母菌多。
- (4) 回收的部分，也是加入酵母菌的球珠有較好的回收效率，其中又以包埋活化酵母菌 50% 的回收效率最高。
- (5) 至於回收率無法達到 100%，在於使用的酸及浸泡的時間所致，若反覆使用後，球珠因為為碳水化合物仍可用燃燒固化處理，對環境的衝擊較小。

3. 與其它的吸附方法之比較

(1) 與一般浮除之比較：

- (甲) 由於一般浮除法是利用打氣泡的方式與加入界面活性劑，而去除廢水中的重金屬離子，但由於加入的界面活性劑中所含有的磷，在排放後可能又會造成水中的優氧化等危害。
- (乙) 又因為幾丁質不容易為生物所分解，所以本次實驗之方法，在應用上比一般浮除法更具環保的價值
- (丙) 因為浮除法除了打氣泡外，還需將其產生的泡沫刮除，所以在吸附的過程上比球珠更要複雜。

(2) 與板除法之比較

- (甲) 由於板除法要應用在工業上，需要製成大面積的板，但幾丁質要製成大面積的板極不容易，所以在製成的效率上，比製造球珠更為複雜。
- (乙) 因為板除法的表面積比球珠的表面積小，所以在吸附重金屬離子的效率上，球珠比板除法更為迅速，即單位體積吸附的重金屬離子數量多。
- (丙) 由於金屬離子在固體中擴散速率慢，在使用板除法時，可能只有吸附在表

面,所以吸附速率比球珠慢.

(丁)由於幾丁聚醣球珠,在回收的過程只需將其泡入 pH 值 1~2 的 HCl 中約三十分鐘,即可在重複使用,所以在回收的程序比板除法更迅速了許多.

(3) 與鹼沉澱之比較

(甲)由於使用鹼沉澱之過程許使用大量的鹼,讓重金屬離子沉澱,再過濾,所以還要防止,鹼性溶液所造成的污染.

(乙)在加入大量的鹼讓金屬離子沉澱的過程中,溶液會產生許多膠體物質,為了不讓這些膠體物質排放到水中,在過程中還需加入助凝劑,使膠體沉澱,使得再過濾的步驟上比球珠更為複雜.

(丙)在過濾後,產生的大量污泥,也會對環境造成很大的影響.

3. 有關實驗步驟與材料

(1) 因為在單光源雙光束光度感測計中的 LED 在持續發光下會導致其亮度的減落,而導致實驗所測出來的結果,所以決定在外接一個定電流線路,使 LED 的發光強度達到一定.

(2) 在金屬離子的選擇,若使用測電導的方式來檢測濃度,實驗中的 pH 值必須固定,但因為實驗原料去除醯胺鍵的過程中使用了飽和的 NaOH,使的溶液的背景值很難保持中性,自然影響到實驗數據的觀測.

4. 有關實驗誤差的部分

(1) 由於實驗的球珠在滴出的過程中,經過飽和之 tripoly- phosphate 的硬化過程,可能會殘留些許的鹼性,使得在 CuSO_4 會產生鹼沉澱,而影響實驗的結果,所以在沖洗的過程,一定要確實沖洗到中性.(由於在工業上所使用的主要目的,為去除掉水中的重金屬離子,所以可以不用完全洗到中性.)

(2) 由於在將硬化後的球珠沖洗至中性時,可能會因為沖洗之力量太大,而導致球珠產生碎屑,所以在將吸附過後的待測液還需要用濾紙來回濾兩次.

(3) 因為酵母菌在球珠中還能生長,所以決定將吸附過後的待測液,測體積後,隔水加熱到沸騰,然後在冰入冰箱,直到要測時再加回原來的體積.

(六) 結論

1. 根據我們實驗的分析與結果,加入幾丁聚醣球珠是最有效率,且最適合應用在工業上的方法,而其中又已加入活化酵母菌之幾丁聚醣球珠的吸附效果最好.
2. 此次實驗中,使用的球珠吸附方法,不僅使得吸附能力提昇,更在回收效率與再生過程中,都有更好的表現.
3. 本次研究在工業上應用上的可能性,比之前學長所做的浮除法,,板除法,等許多方法更為可行經濟.

(七) 研究的展望

1. 此次的實驗,由於因為時間的問題,所以只做了對銅離子的吸附效果,希望透過此實驗的研究及快速的製備方法,使幾丁質在廢水處理的應用上更為廣

泛。

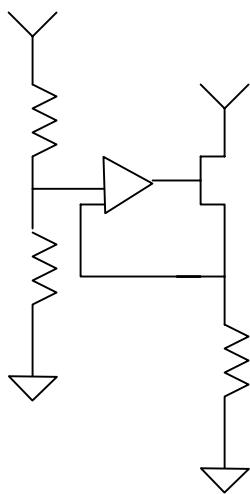
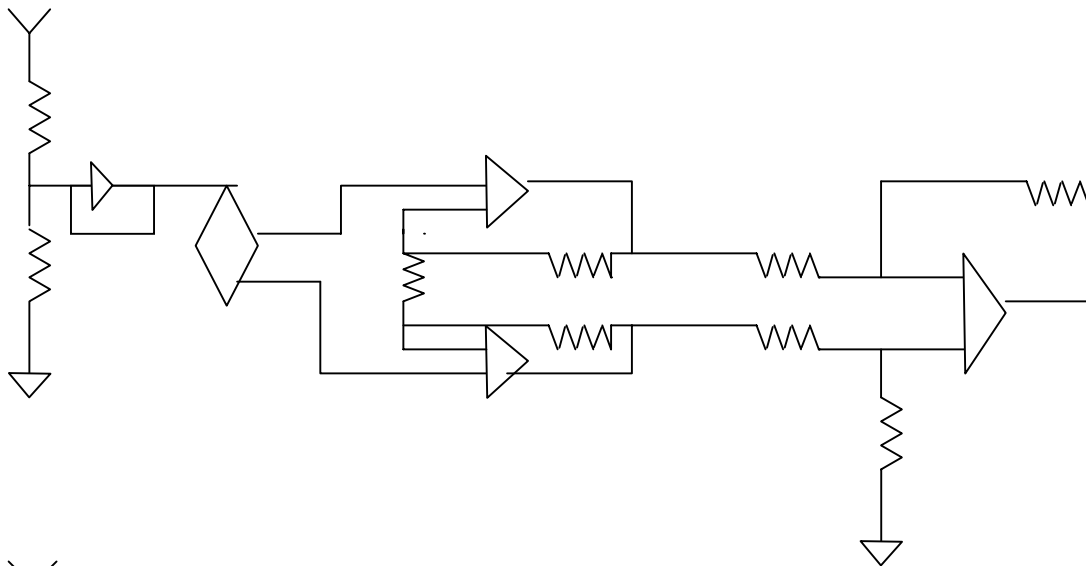
- 藉由此次的實驗的方法, 希望能夠找出最適合的菌種, 用在各種不同的工業廢水上, 能夠讓廢水處理的應用技術上更為提昇。

(八) 參考文獻

- 陳國誠, 生物固定化技術與產業應用, 一版一印, 台灣, 茂昌圖書有限公司, 167、285 頁, 2000 年 11 月。
- 謝魁鵬、魏耀輝, 最新生物化學實驗, 一版, 台灣, 藝軒圖書出版社, 143 頁, 1994 年九月。
- 黃郁文、黃芊豪、楊順、吳政勳, 科學作品彙編, 一版, 台灣, 國立台南第一高級中學, 21 頁, 1999 年 8 月。
- 陳信成, 科學作品彙編, 一版, 台灣, 國立台南第一高級中學, 2000 年 8 月。

(九) 附錄

1. 自製定電流線路

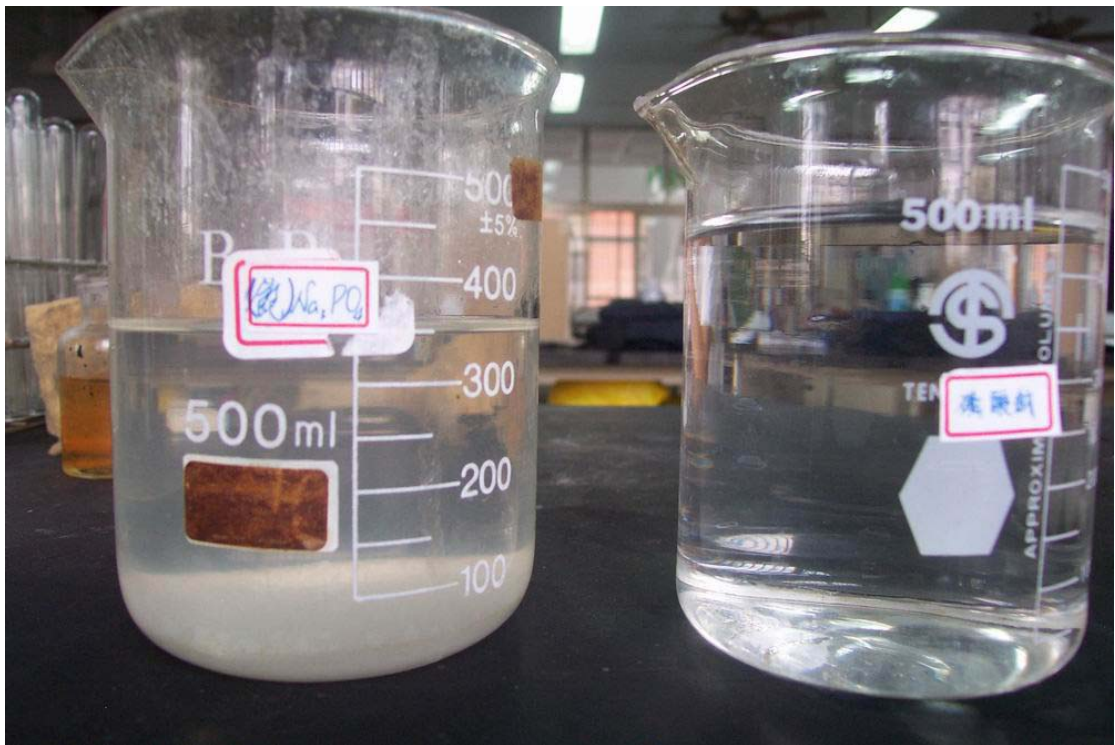


2. 實驗過程照片

滴定幾丁聚醣球珠



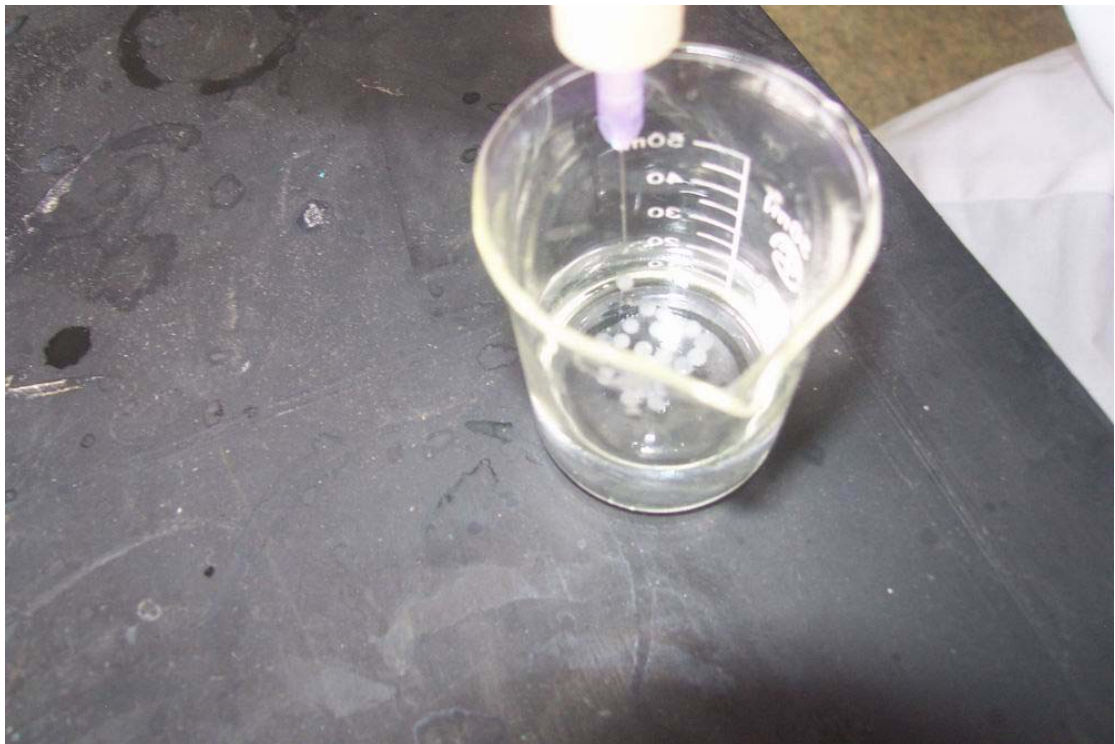
圖片一



圖片二

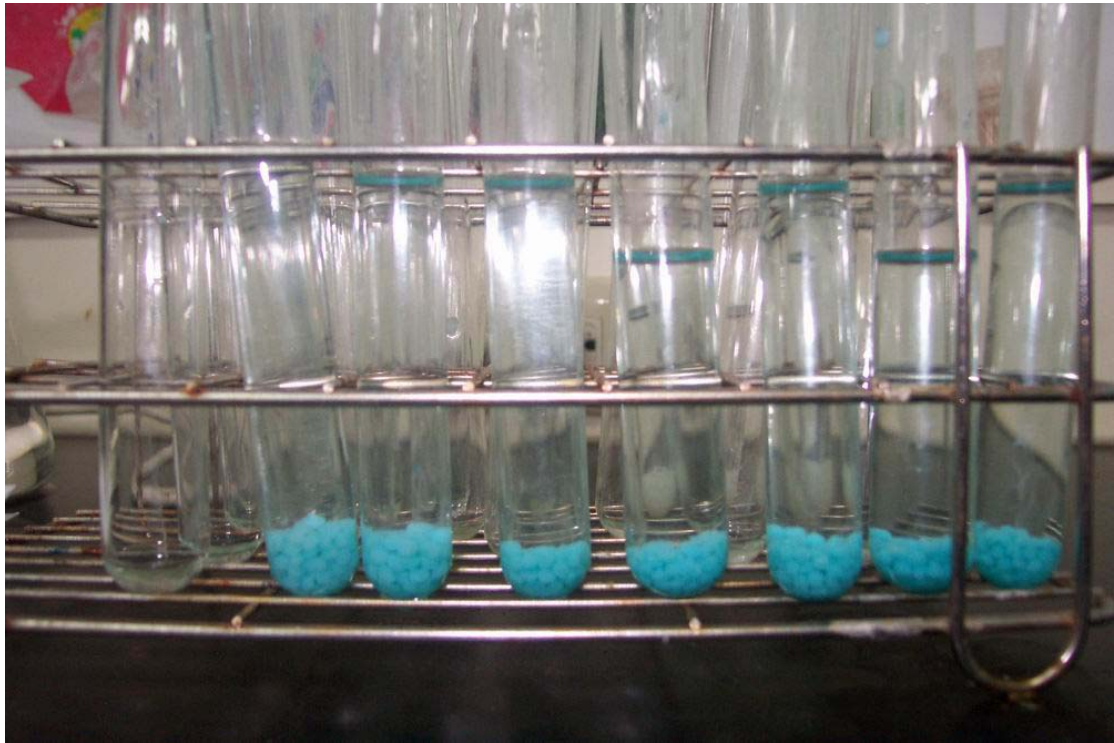


圖片三



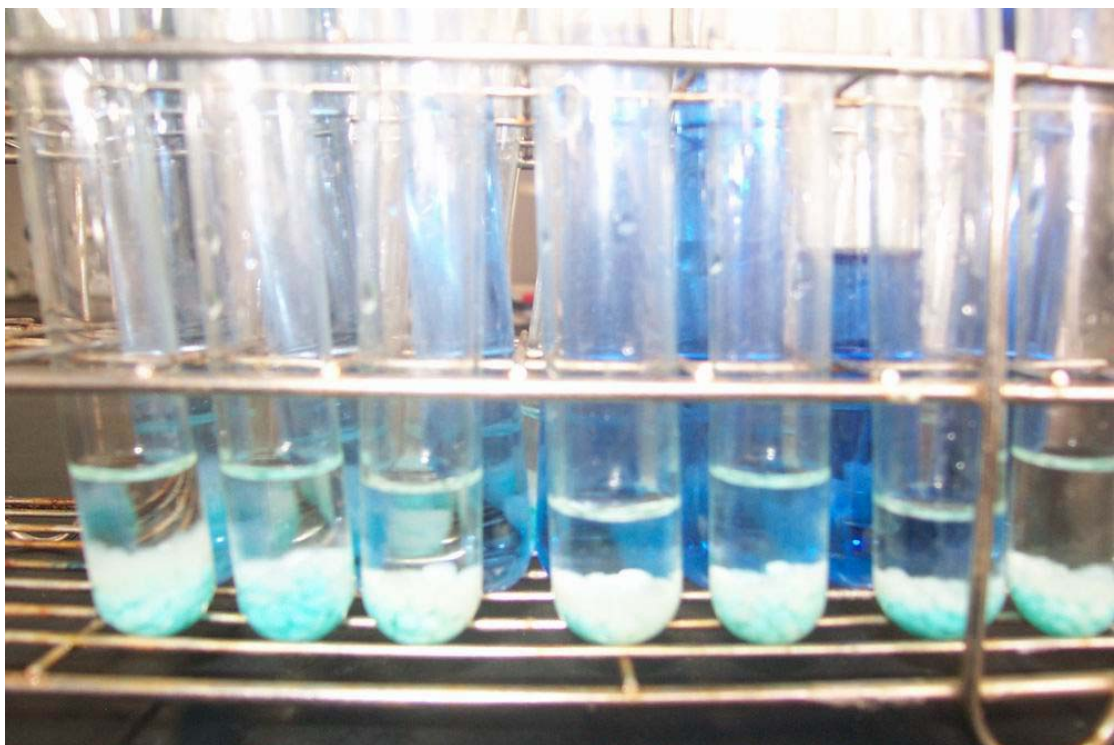
圖片四

吸附硫酸銅之幾丁聚醣球珠



圖片五

回收後之幾丁聚醣球珠



圖片六

二次吸附之幾丁聚醣球珠



圖片七

評語

以幾丁聚醣包埋酵母菌球株，提昇對重金屬之吸附能力，測試以銅離子為主，未及其他重金屬，研究過程考慮問題尚稱適當，語言表達也稱順暢。