
利用藻酸膠球製備簡易重金屬吸附劑

簡伊翎 張喬茵 馮于倩 陳翊綺 房樹生*

國立臺南家齊女子高級中學

壹、研究動機

現今水中重金屬的汙染問題日益嚴重，近年來許多機關團體、個人嘗試著以各式物理、化學、生技方面的研究來改善水質汙染對世人的危害¹⁻⁴。然而，經由我們深入探討過後發現：這類技術所需要的成本相對過高，且吸附效率及重覆使用性普遍不高。再者許多研究皆已證明細菌、真菌及藻類可有效地吸附水中多種重金屬離子汙染⁵⁻⁷。而外在的環境因子也會影響物質吸附重水中金屬離子的效率(如:PH值的大小、溫度變化、使用的材質顆粒大小及其精準性等)。因此，探討要如何設計出一個可攜式能重複使用並能去除水中重金屬、雜質的便宜的濾水設備，便相當具有研究價值。

從文獻中得知藻酸膠球本身即具有吸附重金屬的功效⁸⁻⁹，因此我們想更加深入地去探討藻酸膠球在怎樣的條件能達到最好的重金屬移除之效果，並嘗試設計一組可攜式器具，以達到方便使用及推廣之效。

貳、文獻探討

近年來由於經濟的快速大量發展，其衍生出的環境問題已成為全球大眾所關注的議題之一了!其中，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。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。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¹⁰。銅(copper)是最廣為使用的金屬之一，它經常出現在含有金屬汙染的工業廢水中，並且會累積在微生物裡，進入生物的食物鏈循環。對於人類，銅是一種人體必需的元素，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¹¹。本研究中，銅被當作是一種範例金屬，用以研究部分去乙醯化蟹殼對於金屬的去除能力。

傳統上，工業去除排放污水中的金屬離子的方法包含了：化學沉降法(chemical precipitation)、離子交換法(ion exchange)、逆滲透法、薄膜過濾法、化學混凝法、水泥接合固化、化學沉澱法、蒸發法、電化學法(electrochemical)等方法。這些方法大

*為本文通訊作者

部分都較昂貴，而且無法去除微量的重金屬離子。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¹²。

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¹³。幾丁聚醣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，為存在於真菌、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¹⁴⁻¹⁵。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¹⁶。它可有效的從水溶液中吸附銀、鎘、砷、金、鉛、銅、鎳、鉻及汞。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。研究報導顯示，幾丁聚醣對金屬的吸附能力和幾丁聚醣的顆粒大小成反比¹⁷。因此，若考慮盡量降低幾丁聚醣的尺寸大小以提高其吸附能力，則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 ~ 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。由於幾丁聚醣具有高含氮量 (nitrogen content) 及低孔洞性(porosity)，因此增加幾丁聚醣顆粒尺寸會降低其對於金屬的吸附能力。

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料，是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 \rightarrow 4)方式連結所組成的天然直鏈狀多醣類，存在於許多藻類及特定某些細菌體內，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¹⁸⁻¹⁹。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。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。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。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。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。而吸附劑必須不溶解於酸性環境，才能以酸性溶液進行脫附²⁰⁻²¹。

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原因。文獻指出，含幾丁聚醣吸附劑(AGCC)膠球對於二價汞離子的吸附能力不受膠球大小影響。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。因此，單位重量尺寸較小的膠球顆粒具有較大的總外表面積²²。

茶葉與咖啡渣結構中帶有大量的羥基、胺基之官能基與纖維成分會與金屬離子形成螯合或離子吸附作用，且經過不同 pH 處理後的綠茶茶葉與咖啡渣更容易與重金屬離子形成螯合或離子吸附作用。由研究中顯示金屬離子在低 pH 值環境中吸附效果較差，因此當 pH 值愈小，質子化程度愈高，使得能夠螯合銅離子的胺基數目就愈少，吸附量就會減低²³。

由上述的研究報告可得知：幾丁聚醣、活性碳、藻酸膠球、AGCC 膠球、茶葉及咖啡渣皆具有對重金屬一定的吸附力。而我們希望能藉著上述的物質去找到能達到最大效益的重金屬吸附物質，進而研發出一種可攜式的濾水設備。

參、研究目的

- 一、含幾丁聚醣吸附劑(AGCC)之重金屬移除效果。
- 二、含活性碳及幾丁聚醣吸附劑(GCA)之重金屬移除效果。
- 三、含茶葉或咖啡渣吸附劑之重金屬移除效果。
- 四、以綠豆發芽率驗證吸附劑重金屬移除效果。
- 五、設計簡易可攜式過濾裝置。

肆、研究設備及器材

- 一、生物材料：

蝦蟹等甲殼類動物、咖啡及綠茶茶葉渣

- 二、化學藥品：

氫氧化鈉、鹽酸、醋酸、過錳酸鉀、藻酸鈉鹽、戊二醛、氯化鈣、硫酸銅

- 三、儀器設備：

火焰式原子吸收光譜

- 四、其他器材：

烘箱、研磨機、抽氣過濾裝置、加熱板、燒杯、滴管、玻棒、量筒、容量瓶、紙巾、濾紙、蒸餾水、篩網、塑膠針筒(15 支)、50ml 離心管(15 支)。

- 五、各種溶液：

1% 氫氧化鈉水溶液、5% 鹽酸水溶液、5% 過錳酸鉀水溶液、飽和氫氧化鈉溶液、2.5% 戊二醛水溶液、1% 氯化鈣水溶液、10ppm 硫酸銅水溶液。

伍、研究過程與方法

- 一、製備含幾丁聚醣之藻酸膠球吸附劑(AGCC)、含活性碳及幾丁聚醣之藻酸膠球吸附劑(GCA)

(一) 從蝦、蟹等甲殼類的殼中以化學萃取法製備幾丁聚醣

以蝦或蟹之外殼為原料，經由鹼液和酸液處理加工而得，步驟包含：

- (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) 以酒精(C₂H₅OH)去除脂質及色素；

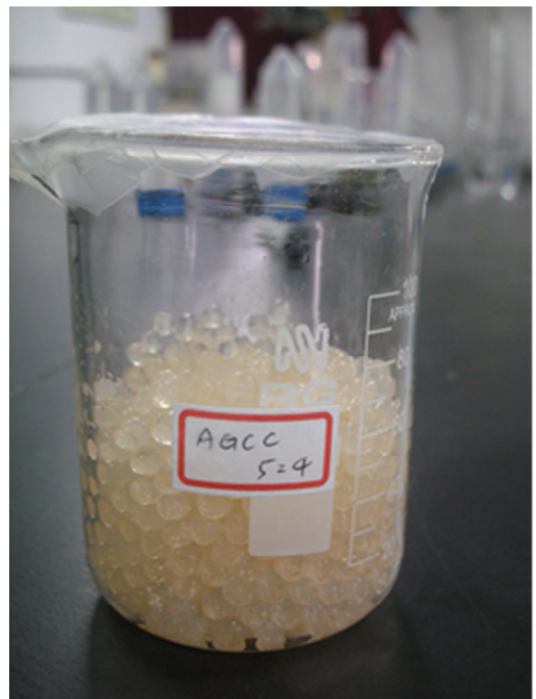
(4) 以高溫高濃度鹼液進行脫去乙酰基的反應

1. 首先洗淨蟹殼，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。
2. 接著以蒸餾水將它們洗淨，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。然後以研鉢研磨，並需通過 #20 (0.85 mm) 的篩網，篩選出直徑小於 0.85 mm 的蟹殼。
3. 研磨過的蟹殼以濃度 5 % 的鹽酸浸泡 6 小時，再以蒸餾水清洗數次，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時。
4. 接著經由 75% 酒精溶液脫色及脫脂後，再以蒸餾水清洗數次，並在溫度 80 °C 的烘箱中烘乾 72 小時後，即可得到幾丁質。
5. 將幾丁質以濃度 50 % 的氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液在 90 °C 反應 20 分鐘，幾丁質的劑量為 5 %。
6. 將鹼液排掉後，以蒸餾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化幾丁聚醣(去乙酰化程度約 75%)²²。
2. 交聯反應持續進行 24 小時。
3. 以大量去離子水洗滌幾丁聚醣粉末，去除未產生交聯反應的戊二醛。
4. 將 5g 的藻酸鈉鹽(sodium alginate)溶解於 250 ml 的去離子水，再將 2g 的幾丁聚醣粉末加入上述溶液並且混合均勻。
5. 將上述含有幾丁聚醣粉末的藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 1.0 % 氯化鈣(CaCl₂)水溶液中。藉此，水溶性性的藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的藻酸鈣膠球。
6. 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。
7. 重複步驟 4~6，調整 AGCC (X:Y) 為 5:4 以及 5:6。

(二) 製備含幾丁聚醣之藻酸膠球吸附劑 (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。

1. 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(mol GA/mol NH)成為 1:1。



(三) 製備含活性碳與幾丁聚醣之藻酸膠球吸附劑(GCA)

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。

1. 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(mol GA/mol NH)成為 1:1。
2. 交聯反應持續進行 24 小時。
3. 以大量去離子水洗滌幾丁聚醣粉末，去除未產生交聯反應的戊二醛。
4. 將 5g 的藻酸鈉鹽溶解於 250ml 的蒸餾水，再將 4g 的幾丁聚糖粉末及 2g 的活性碳粉末加入上述溶液並且混合均勻。
5. 將上述粉末的藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 0.5%氯化鈣(CaCl_2)水溶液中。藉此，水溶解性的藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的藻酸鈣膠球。
6. 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。
7. 重複步驟 4~6，調整 GCA(X:Y:Z)為 5:4:4 以及 5:4:6。

二、製備含茶葉或咖啡渣之吸附劑

(一) 製備含茶葉或咖啡渣之吸附劑

Coffee (X:Y) 膠球表示其含有藻酸及咖啡的重量比例為 X:Y。

Tea (X:Y) 膠球表示其含有藻酸及茶葉的重量比例為 X:Y。

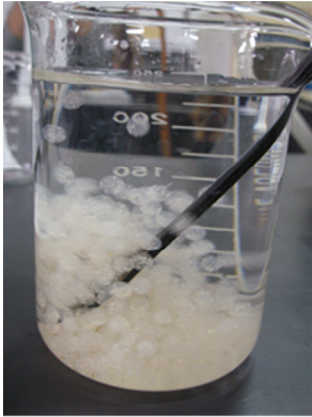
1. 將取得的綠茶茶葉與咖啡渣，以 80 °C 的熱水沖洗洗循環 10 次，直到洗出的溶液沒有顏色。(洗去單寧酸或其他雜質)



2. 沖洗完成後之綠茶茶渣放入烘箱內設定 60°C 烘乾後以磨粉機磨碎。
3. 磨碎後通過#20 (0.85 mm) 的篩網篩選濾剩下適當顆粒大小之茶葉渣。



4. 將 5g 的藻酸鈉鹽溶解於 250ml 的蒸餾水，再將 2g 的咖啡渣加入上述溶液並且混合均勻。
5. 將上述粉末的藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 0.5%氯化鈣(CaCl_2)水溶液中。藉此，水溶解性的藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的藻酸鈣膠球。

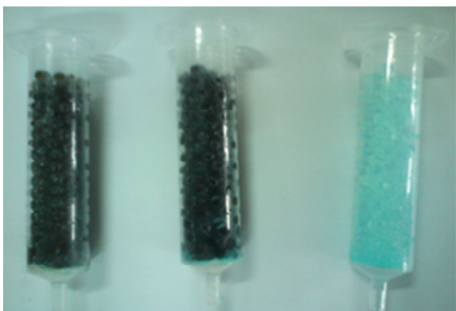


6. 接著用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移除，並將此膠球儲存於 4°C 冰箱備用。
7. 重複步驟 4~6，調整 Coffee(X:Y) 為 5:4 以及 5:6。
8. 將咖啡渣更改為茶葉渣，重複步驟 4~7。

三、利用吸附劑測試重金屬移除效果

(一) 測試各藻酸膠球重金屬移除效果

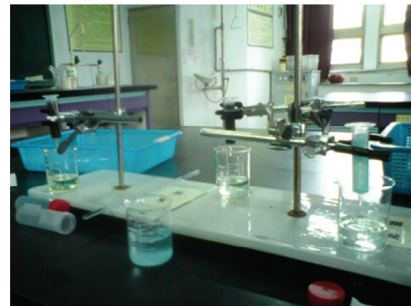
1. 配置含有濃度 2ppm 二價銅離子的標準溶液，並以製備好之 AGCC、GCA、Coffee、Tea 膠球做為吸附劑進行實驗。
2. 將 5g 的藻酸鈉鹽溶解於 250ml 的蒸餾水，裝入注射針筒，逐滴加入 0.5% 氯化鈣(CaCl₂) 水溶液中，接著用去離子水清洗膠球數次，做為實驗對照組。



3. 將各膠球裝入 15ml 拋棄式塑膠針筒，以自由夾夾住，架設於鐵架上。



4. 取配置好之 10ppm 硫酸銅水溶液 50ml，裝至已裝填膠球之拋棄式塑膠針筒進行過濾。



5. 重複步驟 2~4 兩次，共過濾 150ml 硫酸銅水溶液，將濾液裝至 50ml 塑膠離心管中備用。
6. 取濾液稀釋至適用於火焰式原子吸收光譜之濃度。

四、以綠豆發芽率驗證吸附劑重金屬移除效果

(一) 測試各藻酸膠球過濾液實際效果

1. 取 14 個培養皿，分別標記對照組、AGCC(5:2)、AGCC(5:4)、AGCC(5:6)、GCA(5:4:2)、GCA(5:4:4)、GCA(5:4:6)、Coffee(5:2)、Coffee(5:4)、Coffee(5:6)、Tea(5:2)、Tea(5:4)、Tea(5:6)。

- 在培養皿中墊棉花，擺放 20 顆綠豆，並以所註記的濾液每日澆水，觀察一週後綠豆發芽情形。(發芽的定義:每次以 20~25c.c 的自來水灌溉，一天澆 2 次，在恆溫 27 度下生長，以第三天為標準，綠豆長出的芽超過 0.5 公分，就將此綠豆定為發芽。)

陸、研究結果

一、含幾丁聚醣吸附劑(AGCC)之重金屬移除效果

將 2ppm 的硫酸銅水溶液加入裝有幾丁聚醣吸附劑的管柱中過濾，與不含幾丁聚醣、僅有藻酸鈣膠球的管柱過濾結果比較，可發現前者銅離子的濃度大幅下降，具有非常顯著差異 ($p < 0.005$)。(Student's t-test，見圖 1)

調整幾丁聚醣的濃度，結果顯示銅離子吸附力不與幾丁聚醣濃度成正比，而是在藻酸及幾丁聚醣的重量比例為 5:2 時效果最佳。可能原因為幾丁聚醣的金屬吸附力與其尺寸大小有關，分子越小吸附力越佳，故提高幾丁聚醣濃度反倒使膠球內包裹較多大分子交聯的幾丁聚醣，不利於提升吸附效率。

二、含活性碳及幾丁聚醣吸附劑(GCA)之重金屬移除效果

將 2ppm 的硫酸銅水溶液加入裝有活性碳與幾丁聚醣吸附劑的管柱中過濾，與不含幾丁聚醣、僅有藻酸鈣膠球的管柱過濾結果比較，可發現前者銅離子的濃度大幅下降，具有相當顯著差異。(Student's t-test，見圖 2)

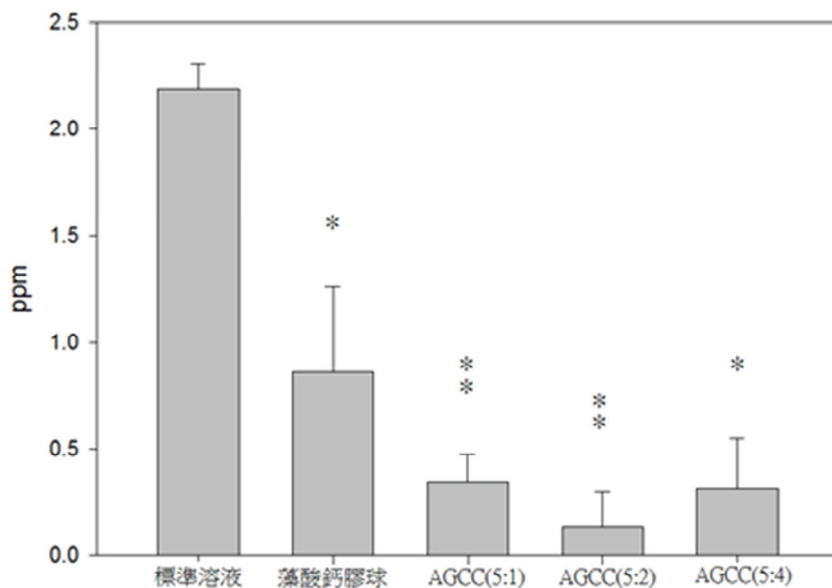


圖 1、不同濃度的含幾丁聚醣吸附劑(AGCC)與藻酸鈣膠球銅離子移除效果的比較。結果顯示，含幾丁聚醣吸附劑可有效增加藻酸鈣膠球對銅離子的吸附力。但吸附力與幾丁聚醣濃度並非成正比，而是在 AGCC(5:2)時效果最佳，推測可能與幾丁聚醣分子大小有關。(* 代表顯著差異，** 代表非常顯著差異)

調整活性碳的濃度，對銅離子吸附力的改變有顯著差別，活性碳濃度與吸附力成正比，在藻酸、幾丁聚醣、活性碳的重量比例為 5:2:4 時效果最佳。

三、含茶葉或咖啡渣吸附劑之重金屬移除效果

將 2ppm 的硫酸銅水溶液加入裝有茶葉或咖啡渣吸附劑的管柱中過濾，與不含幾丁聚醣、僅有藻酸鈉膠球的管柱過濾結果比較，則結果發現不包裹任何吸附劑的藻酸膠球吸附力較佳，茶葉與咖啡渣反而降低其銅離子吸附力，此結果 $p < 0.001$ ，具有相當顯著差異。(Student's t-test, 見圖 3)

調整咖啡渣的濃度，對銅離子吸附力

的改變有相當顯著差別，由結果顯示當咖啡渣含量越多，則銅離子吸附力下降。

調整茶葉濃度，對銅離子吸附力的改變一樣有相當顯著差異，當茶葉濃度最多時，吸附力效果最差。

四、以綠豆發芽率驗證吸附劑重金屬移除效果

我們希望利用綠豆發芽率的簡便方式，來重覆交叉驗證重金屬濃度確實因為通過我們所設計的各種吸附劑而下降。實驗結果顯示，當重金屬吸附率下降時（代表濾液中的重金屬濃度增加），綠豆發芽率會升高，這更進一步驗證了我們重金屬吸附率實驗數據的正確性。(見圖 4)

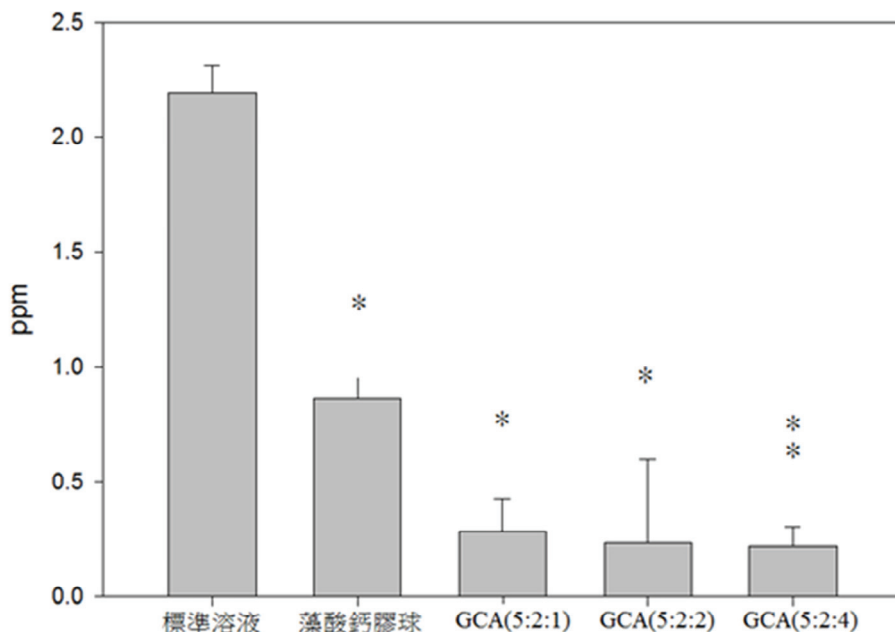


圖 2、不同濃度的含活性碳及幾丁聚醣吸附劑(GCA)與藻酸鈣膠球銅離子移除效果的比較。結果顯示活性碳及幾丁聚醣可促進藻酸鈣膠球的銅離子吸附力，且活性碳含量增加，銅離子吸附力也隨之增加，GCA(5:2:4)與標準溶液相較具有非常顯著差異，可吸附約 90%標準溶液中之銅離子。(*代表顯著差異，**代表非常顯著差異)

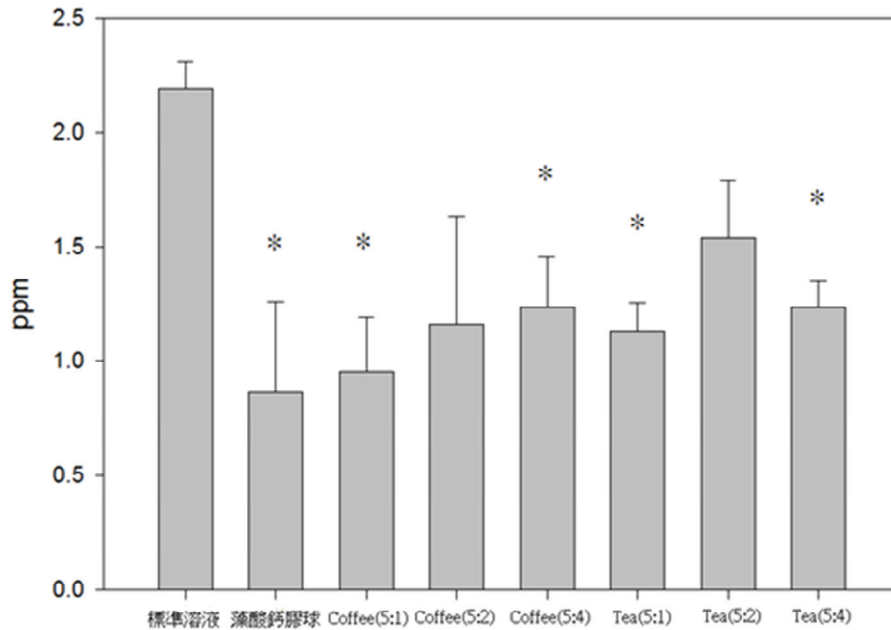


圖 3、不同濃度的茶葉或咖啡渣吸附劑與藻酸鈣膠球銅離子移除效果的比較。結果顯示，茶葉或咖啡渣會降低藻酸鈣膠球的離子吸附力，使其銅離子移除效果變差，且加入的茶葉越多，銅離子移除效果越差。（*代表顯著差異，**代表非常顯著差異）

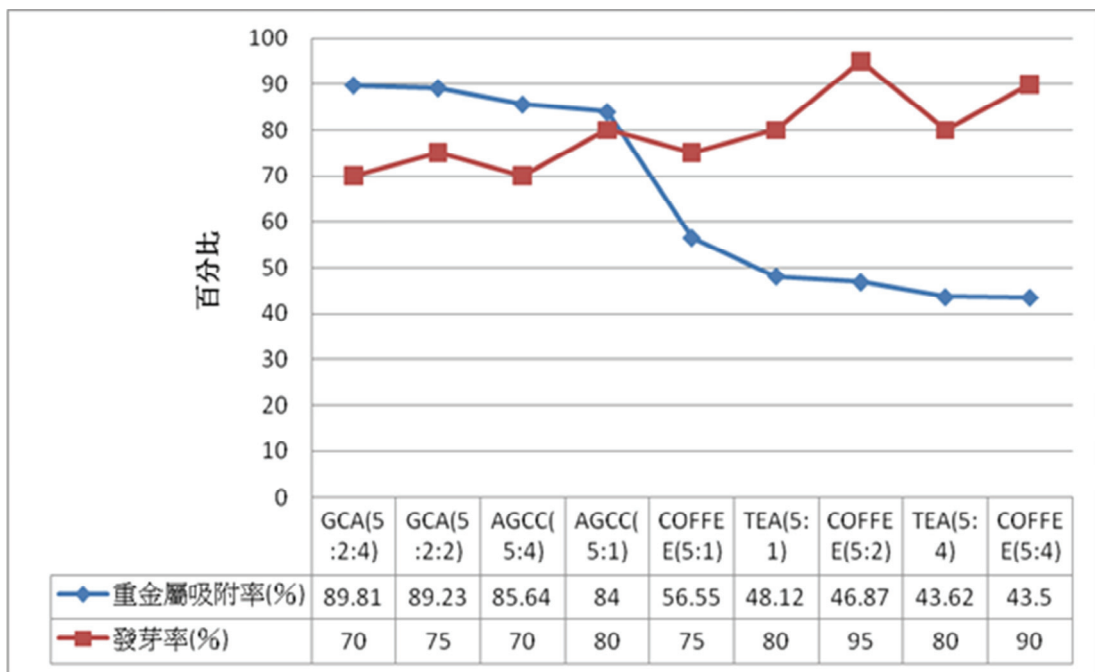


圖 4、重金屬吸附率和綠豆發芽率的關係
重金屬吸附率與綠豆發芽率大致呈相反區勢，此實驗證實重金屬濃度確實因為通過我們所設計各種吸附劑而下降。

五、設計簡易可攜式過濾裝置

我們設計的濾心是改良自德國 BRITA 濾水器的濾心，將原先的上蓋切除，在周圍設計滑軌，這使得上蓋非常容易開關，也在蓋子上設計防滑裝置，可讓開關更順手，為方便將濾心從容器中取出，在滑軌周圍設計把手，更利用廢棄絲襪包覆 GCA 膠球，如此使得整個濾心十分環保，將來濾心要更換時不需要整個丟棄，只需更換此絲襪包覆的膠球即可，可達到廢棄物減量的目標。



圖 5-1、原德國 BRITA 濾心



圖 5-2、我們自行研發改良的濾心(蓋子緊閉)



圖 5-3、我們自行研發改良的濾心



圖 5-4、我們自行研發改良的濾心

柒、討論

實驗結果指出幾丁聚醣可被開發成具有經濟價值的重金屬吸附劑或濾水材料，並應用於移除水溶液中的銅離子。根據應用的目的不同，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。

在日常生活中，除了少部分的重金屬是人體所必須的微量元素外，其餘的重金屬物質大多會對人體產生危害，不但不易被微生物分解，且透過食物鏈的傳遞之下，毒素還會在生物體內層層累積，在細胞中

和蛋白質結合，導致蛋白質活性消失或減弱；或和 DNA 結合，導致 DNA 結構發生變化，使基因突變。

目前學者和民間企業及一般大眾們所重視的其中一個議題即是有關於水中重金屬雜質去除的方法。調查坊間濾水器的濾心設計，可發現部分標榜快速過濾的濾水壺，其使用上仍有一定限制，諸如「濾芯經過特別的銀處理」，或者「過濾程序可能會使水中鉀含量稍微增加」等。儘管說明書上標榜少量的銀對健康無礙，轉移量是在 WHO 飲用水品質標準範圍內，但長期使用仍使人有所顧慮；此外對患有腎臟疾病者或洗腎患者而言，鈉的攝取量必須嚴格控管，故使用上便有較多不方便之處。

由此可知，設計具有人體與環境親和性的重金屬吸附劑便有其意義與價值。幾丁聚醣可由大自然的天然廢棄物(蝦蟹殼)所提煉，對環境不會造成衝擊，且幾丁質為天然萃取物，對人體不具有影響力，本實驗並證實它可以應用於濾水及淨水。未來的研究方向，可以測試幾丁聚醣對不同的重金屬是否同樣具有吸附效力，增加幾丁聚醣/藻酸鈉膠球的應用性；提高幾丁聚醣製備純度，以發揮更大的吸附效果；或者改變幾丁聚醣吸附劑的形式(如：抽絲及壓片)，以期在工業或日常應用上能有更廣的使用。

捌、結論

一、含幾丁聚醣吸附劑(AGCC)之重金屬移

除效果，在藻酸及幾丁聚醣的重量比例為 5:2 時效果最佳。

- 二、含活性碳及幾丁聚醣吸附劑(GCA)，其重金屬移除效果與活性碳濃度成正比。
- 三、含茶葉或咖啡渣吸附劑會降低藻酸膠球之重金屬移除效果。
- 四、以綠豆發芽率檢測各種吸附劑濾液，其結果更進一步證實重金屬吸附率實驗

玖、致謝

感謝國立成功大學化學工程所黃耀輝教授實驗室提供火焰式原子吸收光譜儀及協助操作。

拾、參考文獻

1. Jianlong W. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* 2002;37:847-850.
2. Christopher J. Daughneya JBFaNY. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria *Chemical Geology*. 1998;144:161-176.
3. Wang JL HY, Qian Y. The research progress of adsorption of heavy metal ions by microorganism. *Microbiology*. 2000;27:449-452.
4. Huang JP HC, Morehar AL. Heavy metals in the environment. Amadsorption, the Netherlands. *Elservier Science Publishers*. 1991:329-349.
5. M. Galun1 EG, B. Z. Siegel3, P. Keller4, H. Lehr5 and S. M. Siegel6. Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: Kinetic and uptake parameters *Water, Air, & Soil Pollution*. 1987;33:359-371.

6. M D Mullen DCW, F G Ferris, T J Beveridge, C A Flemming and G W Bailey Bacterial sorption of heavy metals. . *Appl Environ Microbiol.* 1989;54:3143-3149.
7. Gadd GM. Microbial control of heavy metal pollution. *Cambridge University Press.* 1992.
8. Arica, M. Y.; Arpa, Ç.; Ergene, A.; Bayramoğlu, G.; Genç, Ö. *Carbohydr Polym* 2003, 52, 167.
9. 謝旻昌, 多孔幾丁聚醣薄膜對銅離子的吸附與脫附機制之研究 成功大學/工學院/材料科學及工程學系碩博士班/96
10. Aderhold, D.; Williams, C. J.; Edyvean, R. G. J. *Biores technol* 1996, 58, 1
11. Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G. J. *Colloid Inter Sci* 2002, 255, 64.
12. Mohan, Dines; Gupta, V. K.; Srivastava, S. K.; Chander, S. *Colloids Surf A* 2001, 177, 169.
13. Arica, M. Y.; Arpa, Ç.; kaya, B.; Bektaş, S.; Denizli, A.; Genç, Ö. *Bioresource Technol* 2003, 89, 145.
14. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D. *Water Res* 1999, 33(11), 2469.
15. Babel, S.; Kurniawan, T. A. J. *Hazard. Mater.* 2003, B97, 219.
16. Guibal, E. *Sep. Purif Technol* 2004, 38, 43.
17. McKay, G.; Blair, H. S.; Findon, A. *Ind J Chem* 1989, 28A, 356.
18. Stokke, B.; Smidsrød, O.; Bruheim, P.; Skjåk-Bræk, G. *Macromolecules* 1993, 24, 4637.
19. Arica, M. Y.; Arpa, Ç.; Ergene, A.; Bayramoğlu, G.; Genç, Ö. *Carbohydr Polym* 2003, 52, 167.
20. Ruiz, M.; Sastre, A. M.; Guibal, E. *React Funct Polym* 2000, 45, 155.
21. Guibal, E.; Von Offenberg Sweeney, N.; Vincent, T.; Tobin, J. M. *React Funct Polym* 2002, 50, 149.
22. 張煜欣, 含幾丁聚醣吸附劑的製備與特性研究: 重金屬移除 2008,11
23. 吳俊緯, 以使用過的綠茶茶葉與咖啡渣萃取銅、鎘及鉛離子, 中原大學化學系碩士論文, 2006/7

拾壹、附錄



附錄一：火焰式原子吸收光譜儀
(Atomic absorption spectrophotometer, AAs)
(國立成功大學化學工程所黃耀輝教授實驗室提供)



附錄二：以螃蟹萃取之幾丁聚醣外觀。



附錄三：利用拋棄式塑膠針筒裝填膠球進行過濾(近照)。針筒內為純藻酸鈣膠球，燒杯內則為過濾後的濾液。