

Study on Adsorption of Copper(II) Ions of Chitosan Modified by Poly (-Glutamic Acid)

張育騰、顏裕鴻；張耀南

E-mail: 9318444@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

There is much more contamination to the environment, especially the pollution of the water fountainhead is the most serious problem. Among the items of water pollution, the way to handle the pollution of heavy metals is always the troublesome question. In this research, we used many analysis methods to make sure that the modified chitosan samples may appear excellent adsorption capacity, and it is also the most important purpose of this investigation. We used high (880 kDa) and low (200~400 kDa) molecule weight -PGA to react with chitosan and modified them into cross-linked chitosan. Both of the modified chitosan (-PGAHm-Cs and -PGALm-Cs) won't dissolve in the acid and alkaline solution. According to the experimental results, the optional operation parameters are: pH 6.0, agitation rate 500 rpm, and agitation period 60 min. Under such operation conditions, we acquired the maximum adsorption capacity (X_{max}) of the samples. Each X_{max} of the samples was 127.60 mg (Cs), 87.44 mg (-PGAHm-Cs), and 67.58 mg (-PGALm-Cs). In the swelling test, -PGAHm-Cs showed lower swelling percentage than -PGALm-Cs in each of 5% (v/v) acetic acid solution or distilled water. But in NaOH solution, chitosan appeared lower swelling than the other modified samples. The result is worth further more analysis. In the regeneration test, we used EDTA solution (110-2 M) to wash the modified chitosan samples and calculated the regeneration rates were 83.15% (-PGAHm-Cs) and 93.68% (-PGALm-Cs).

Keywords : poly glutamic acid ; chitosan ; bead ; adsorption

Table of Contents

目錄.....	頁次	封面內頁	簽名頁	國家圖書館授權書.....	iii	國科會授權書.....	iv
中文摘要.....	iv	英文摘要.....	v	誌謝.....	viii	目錄.....	ix
簽名頁.....	ix	圖目錄.....	xii	表目錄.....	xiv	第一章 緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1	1.2 研究目的.....	1	1.3 本文架構.....	2	第二章 文獻回顧.....	4
2.1 -聚麩胺酸之生合成.....	4	2.2 聚麩胺酸之應用.....	9	2.2.1 聚麩胺酸在環境工程領域的應用.....	9	2.2.2 聚麩胺酸處理廢水重金屬.....	10
2.2.3 聚麩胺酸在醫療與食品之應用.....	11	2.3 幾丁質與幾丁聚醣之發現與結構探討.....	11	2.3.1 起源.....	11	2.3.2 結構.....	12
2.3.2.1 幾丁質結構.....	12	2.3.2.2 幾丁聚醣結構.....	14	2.4 幾丁聚醣之物理性質.....	18	2.4.1 去乙酰度.....	20
2.4.2 分子量.....	21	2.4.3 溶解度.....	22	2.4.4 黏稠度.....	22	2.4.5 與金屬離子錯合.....	22
2.5 幾丁質與幾丁聚醣之製備.....	23	2.5.1 幾丁質之製備.....	23	2.5.2 幾丁聚醣之製備.....	25	2.6 幾丁聚醣及其衍生物之抗菌性.....	26
2.6.1 幾丁聚醣之抑菌作用.....	26	2.6.2 N-乙酰幾丁寡醣及幾丁寡醣之抑菌作用.....	26	2.7 幾丁質、幾丁聚醣及其衍生物之應用.....	27	第三章 研究材料與方法.....	31
3.1 儀器設備.....	31	3.2 實驗材料、方法及步驟.....	32	3.2.1 材料.....	32	3.2.2 方法與步驟.....	34
第四章 結果與討論.....	44	4.1 實驗結果提要.....	44	4.2 實驗結果與討論.....	45	4.2.1 膨潤現象試驗(Swelling test).....	45
4.2.2 吸收度試驗 (Adsorption test).....	47	4.2.3 溶解度試驗 (Solubility test).....	47	4.2.4 pH值的影響 (Effect of pH).....	50	4.2.5 攪拌時期的影響 (Effect of agitation period).....	52
4.2.6 攪拌速率的影響 (Effect of agitation rate).....	53	4.2.7 等溫吸附線圖 (Adsorption isotherms).....	56	4.2.8 依拉姆耳(Langmuir)方程式配合迴歸曲線分析法將銅離子等溫吸 附線圖直線化.....	58	4.2.9 去吸附試驗(再生試驗).....	66
第五章 結論與展望.....	72	5.1 結論.....	72	5.2 展望.....	72	參考文獻.....	74
附錄一、 -聚麩胺酸(HM)原料之基本分析資料 (原始規格表).....	82	附錄二、 -聚麩胺酸(LM)原料之基本分析資料 (原始規格表).....	83	附錄三、 幾丁聚醣原料之基本分析資料 (原始規格表).....	84	附錄四、 銅離子標準檢量線之一 (每次須重新檢測).....	85
附錄五、 pH 值效應 (標準偏差皆放大10倍).....	86	附錄六、 攪拌時間效應 (標準偏差皆放大10倍).....	87	附錄七、 攪拌速率效應 (標準偏差皆放大10倍).....	88	圖目	

錄.....	頁次	圖2.1 -聚麩胺酸製備流程圖.....	5	圖2.2 聚麩胺酸化學結構.....	6
圖2.3 聚麩胺酸鍵結構形.....	7	圖2.4 聚麩胺酸結構特性與幾丁質、幾丁聚醣及纖維素之比較.....	15	圖2.5 幾丁質、幾丁聚醣及纖維素之化學結構.....	16
圖2.6 幾丁質生物體內之排列方式.....	17	圖2.7 幾丁質、幾丁聚醣及其相關衍生物之關聯圖.....	24	圖3.1 Langmuir Isotherm之理想線型.....	41
圖4.1幾丁聚醣與其交聯物在不同銅離子初濃度之吸收度試驗.....	48	圖4.2 pH值對幾丁聚醣與其交聯物吸附銅離子的影響.....	51	圖4.3 攪拌時間對幾丁聚醣與其交聯物吸附銅離子的影響.....	54
圖4.4 攪拌速率對幾丁聚醣與其交聯物吸附銅離子的影響.....	55	圖4.5 等溫吸附線圖 濃度對幾丁聚醣與其交聯物吸附銅離子的影響.....	57	圖4.6 依拉母耳方程式配合迴歸曲線分析法將銅離子等溫吸附線圖直線化.....	62
圖4.7 以迴歸分析法與拉姆耳等溫線圖求出幾丁聚醣之銅離子最適吸附線性方程式.....	63	圖4.8 以迴歸分析法與拉姆耳等溫線圖求出 -PGA(Hm)-Cs之銅離子最適吸附線性方程式.....	64	圖4.9 以迴歸分析法與拉姆耳等溫線圖求出 -PGA(Lm)-Cs之銅離子最適吸附線性方程式.....	65
圖4.10 幾丁聚醣顆粒吸附銅離子之前後外觀比較圖.....	69	圖4.11 -高幾丁聚麩胺酸顆粒吸附銅離子之前後外觀比較圖.....	70	圖4.12 -低幾丁聚麩胺酸顆粒吸附銅離子之前後外觀比較圖.....	71
表目錄.....	頁次	表2.1 -聚麩胺酸的應用領域.....	8	表2.2 全球潛在幾丁質資源所能回收之幾丁質估計量.....	13
表2.3 不同去乙酰程度幾丁聚醣之製備條件.....	19	表2.4 添加幾丁聚醣，幾丁聚醣分解物，幾丁聚寡醣對細菌及黴菌最低生長抑制濃度.....	29	表3.1 儀器設備相關資料.....	31
表3.2 實驗材料相關資料.....	32	表4.1 幾丁聚醣與其交聯物之膨潤現象試驗.....	46	表4.2 幾丁聚醣顆粒與幾丁聚醣交聯物之溶解度試驗.....	49
表4.3 拉姆耳常數與校正係數實驗理論值（預測值）.....	59	表4.4 經由拉姆耳方程式實驗理論值與測量值之比較.....	60	表4.5 拉姆耳分離係數（校正係數）對等溫吸附曲線之影響.....	61
表4.6 第一次去吸附試驗（第一次再生試驗）.....	67	表4.7 第一、二次去吸附（再生）試驗比較.....	68		

REFERENCES

- 井爪正人 (1989), *Bio. Industry*, 6: 75.
- 王三郎 (1996) 水產資源利用學, 高立圖書出版社.
- 王三郎 (1999) 「海洋未利用生物資源之回收再利用-幾丁質及幾丁聚醣」, 生物資源, 生物技術, 1 (1): 1-8.
- 王三郎 (2002) 生物技術, 高立圖書, 台北縣, 第176-181頁.
- 王祖善、陳齊聖 (2000) 「磺酸苯幾丁聚醣之不同分子量及含硫率對水溶性及抗菌性之影響」, 碩士論文, 大葉大學, 食品工程研究所, 彰化.
- 江晃榮 (1995) 「甲殼類物質的市場與概況」, 財團法人生物技術開發中心, 生技, 醫藥產業透析, 第26-31頁.
- 江晃榮, 林玉媛 (2000) 生物技術的健康結晶 甲殼質的療效, 世茂出版社, 台北, 第98、114頁.
- 吳真誼 (1995) 「以幾丁聚醣自葡萄柚汁脫酸、澄清及抗菌之研究」, 碩士論文, 東海大學, 食品科學研究所, 台中.
- 吳敏成、涂瑞澤、顏有利 (1998) 「以活性炭吸附飲用水中微量有機物之迷你管柱模式」, 碩士論文, 大葉大學, 食品工程研究所, 彰化.
- 呂文凱、洪淑嫻、張耀南 (2003) 「利用回應曲面法尋求苔蘚桿菌生產聚麩胺酸之培養基最適化」, 碩士論文, 大葉大學, 食品工程研究所, 彰化.
- 李勳宜 (1988) 「草蝦幾丁聚醣之製備及其應用研究」, 碩士論文, 國立臺灣大學, 食品科技研究所, 台北.
- 阮進惠、林翰良、羅淑珍 (1997) 「幾丁聚醣水解物之連續式生產及其應用」, 中國農業化會誌, 35(6): 596-611.
- 阪本廣司、次田隆志 (1994), 生理機能利用, 食品開發, 29(3): 22.
- 邱紫與、張耀南、洪淑嫻 (2003) 「利用苔蘚桿菌生產聚麩胺酸之搖瓶饋料批式培養探討」, 碩士論文, 大葉大學, 食品工程研究所, 彰化.
- 胡恆達、陳建宏 (1993), 「環保寵兒-分解性塑膠市場/技術現況」, 化工資訊, 7(8).
- 范宜琮、施英隆 (2001) 「以苔蘚桿菌生產聚麩胺酸之研究」, 碩士論文, 大葉大學, 環境工程研究所, 彰化.
- 宮尾茂雄 (1995), 基礎應用, 防菌防黴, 23(7): 421.
- 陳美惠、莊淑惠、吳志律 (1999) 「幾丁聚醣的物理特性」, 食品工業月刊, 31(10): 1-6.
- 陳美惠 (2000) 「幾丁聚醣之抑菌作用」, 食品工業月刊, 28(10): 29-38.
- 陳韋迪、陳鴻章、游銅錫 (2001) 「幾丁質與幾丁聚醣在機能性食品的應用潛力」, 碩士論文, 大葉大學, 食品工程研究所, 彰化.
- 陳義融譯 (1992) 「日本開發-生物分解性塑膠國家計畫」. 化工資訊, 6(2):86-96.
- 陳慶松, 陳文逸 (2000) 「微卡計在固液吸附機制的研究-嵌印高分子及離子交換樹脂在近等電點時的吸附機制」, 碩士論文, 國立中央大學, 化學工程研究所, 中壢.
- 陳澄河 (2003) 「蝦蟹殼傳奇」, 科學發展月刊, 9(369): 62-67.
- 曾如玲、林孫基、吳豐智 (1995) 「幾丁聚醣吸附反應性染料之研究」, 第二十屆廢水處理技術研討會論文集, 7: 23-30.
- 詹若騰 (1998) 甲殼質 殼糖胺健康讀本. 青春出版社, 第66-80頁.
- 劉瓊淑 (1994) 「幾丁質、幾丁聚醣及其相關酵素之特性與應用」, 食品工業, 26(1): 26-35.
- 蔡敏郎 (1993) 「不同分子量、不同去乙酰程度的幾丁聚醣溶液流變性質與膠囊物性的關係」, 碩士論文, 國立臺灣海洋大學, 水產食品科學研究所, 基隆.
- 蘇遠志 (2001) 「幾丁質與幾丁聚醣之機能性及其有效利用」, 生物資源, 生物技術, 3 (2): 6-19.
- Barkley, R. C. W. (1979) "Chitin, Chitosan and Their Degradative Enzymes", Academic Press, New York, p.205.
- Bhattacharyya, D., Hestekin, J.A., Brushaber, P., Bachas, L.G., and Sikdar, S.K. (1998), "Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity". *J. Memb. Sci.*, 141(1):121-135.
- Bough, W. A. (1975) "Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan", *J. Food Sci.* 40: 297.
- Chang, K. L. B., Tsai, G., Lee, J., and Fu, W. R. (1997), "Heterogeneous N-deacetylation of Chitin in Alkaline Solution", *Carbohydrate Research*, 303(3): 327-332. (SCI)
- Giraud-Guille, M. M. (1984) *Tissue and Cell.*, 16: 75.
- Goto, A. and Kunioka, M. (1992) "Biosynthesis and hydrolysis of poly (-glutamic acid) from *Bacillus subtilis* IFO3335", *Biosci. Biotechnology Biochemistry*, 56: 1031- 1035.
- Hirano, S. (1988) "Production and application of

chitin and chitosan in Japan ” , In Proceeding of the Forth International Conference on Chitin and Chitosan, pp. 37-43, Skjak-Break, G. Anthosen, T. and Sandford, P.(ed.), Elsever Applied Sci. Publishers, London. 36.Jeon, Y. J., Park, P. J., and Kim, S. K. (2001) “ Antimicrobial effect of chitooligosaccharides produced by bioreactor ” , Carbohydrate Polymers 44:71-76. 37.Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C., and Lin, S. J. (1996) “ Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for color removal from aqueous solution ” , J. Environ. Sci. Health. 38.Knorr, D. (1984), “ Use of chitinous polymers in food ” , Food Technology 38(1): 85-97. 39.Kumar, G., Bristow, J. F., Smith, P. J., and Payne, G. F. (2000) “ Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan ” , Polymer 41: 2157-2168. 40.Muzzareli, R. A. A. (1977) “ Chitin ” , Pergamon Press, Oxford. 41.Ngah, W. S. W., Endud, C.S., and Mayanar, R. (2002) “ Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads ” , Journal of Reactive & Functional Polymers 50:181-190 42.Ravindra, R., Kameswara, R., and Khan, A. A. (1998) “ Solubility parameter of chitin and chitosan ” , Carbohydrate polymers 36: 121-127. 43.Roberts, G. A. F. (1992) “ Chitin chemistry ” , The MacMillan Press LTD, London. 44.Soto-Peralta, N. V., Muller, H., and Konner, D. (1989) “ Effect of chitosan treatments on the clarity and color of apple juice ” , J. Food sci. 54: 495. 45.Sudarshan, N. R., Hoover, D. G., and Knorr, D. (1992) “ Antibacterial action of chitosan ” , Food Biotech. 6(3): 257- 272. 46.Toei, K. and Kohora, T. (1976) “ A conductometric method for colloid titrations ” , Analytical Chem. Acta. 83: 59-65. 47.Tsai, G. J., Wu, Z. Y., and Su, W. H. (2000) “ Antibacterial activity of a chitooligosaccharide mixture prepared by cellulose digestion for shrimp chitosan and its application to milk preservation ” , Journal of Food Protection 63(6): 747- 752. 48.Yokoi, H., Arima, T., Hirose, J., Hayashi, S., and Takasaki, Y. (1996) “ Flocculation properties of poly(γ -glutamic acid) produced by *Bacillus subtilis* ” , J. Ferment. Bioeng. 82: 84-87. 49.Yokoi, H., Natsuda, O., Hirose, J., Hayashi, S., and Takasaki, Y. (1995) “ Characteristics of a biopolymer flocculant produced by *Bacillus* sp. PY-90 ” , J. Ferment. Bioeng. 79: 378-380. 50.環保署。2004/4/20; 15:37, <http://www.epa.gov.tw/education/abc/1-08.html>.