

Adsorption Effect of Gamma Polyglutamic Acid (γ -PGA) on Heavy Metal Ions (Cu, Pb and Cd)

林佩君、柯文慶；謝昌衛

E-mail: 9708317@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In recent years, there has been an increasing focus on farmland pollution by poisonous heavy metal ions in Taiwan. Much attention to research and development effective methods for decrease or removal of residual heavy metal ions from polluted water, animals, and plants is required. In this study, 6 kinds of gamma polyglutamic acid(γ -PGA) expressed as γ -PGA(Na⁺ form) MM, γ -PGA 8.5% and carbohydrate 60.02%, γ -PGA(Ca²⁺ form) LM, γ -PGA(Na⁺ form) LM, γ -PGA(Na⁺ form) HM, and γ -PGA(Ca²⁺ form) HM were individually added to 1-5 ppm Cu⁺⁺, Pb⁺⁺, and Cd⁺⁺ solutions by 1 ppm, 5ppm, and 1% in concentration. The adsorption abilities of various γ -PGA were determined by atomic absorption spectrophotometry(AA). Results showed that no obvious adsorption effect for γ -PGA at lower concentrations 1 ppm and 5 ppm, while good effect was achieved when concentration γ -PGA was increased to 1%. Among 6 kinds γ -PGA, γ -PGA(Na⁺ form) HM had the best adsorption effect on Cu⁺⁺, Pb⁺⁺, and Cd⁺⁺ ions. However, γ -PGA (Ca²⁺ form) LM and (Na⁺ form) LM almost showed no adsorption effect. On ions type, the adsorption effect of Na⁺ form was better than that of Ca²⁺ form.

Keywords : γ -PGA, adsorption, heavy metals, atomic absorption spectrophotometry.

Table of Contents

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	v	誌謝	vi	目錄	vii	圖目錄	x	表目錄	xiii	1. 前言	1	2. 文獻回顧	2	2.1 γ -PGA (gamma-Polyglutamic acid 聚穀胺酸)	2	2.1.1 簡介	2	2.1.2 γ -PGA (聚穀胺酸) 化學結構與特性	4	2.1.3 γ -PGA在工業上的應用	4	2.2 重金屬	8	2.2.1 簡介	8	2.2.2 重金屬來源	10	2.2.3 重金屬容許量	10	2.2.4 重金屬放流水標準	11	2.2.5 重金屬在水中的行為	11	2.3 吸附	14	2.3.1 吸附理論	14	2.3.2 影響吸附的因素	15	3. 材料與方法	16	3.1 實驗材料	16	3.1.1 γ -聚穀胺酸吸附劑	16	3.1.2 重金屬標準溶液	17	3.1.3 透析膜	19	3.1.4 儀器	19	3.2 實驗方法	21	3.2.1 實驗設計與流程	21	3.2.2 γ -聚穀胺酸對水中重金屬離子之吸附整合之測定	21	4. 結果與討論	28	4.1 不同濃度的 γ -聚穀胺酸對重金屬離子之吸附效果	28	4.1.1 銅 (Cu ²⁺) 離子之分析	28	4.1.2 鉛 (Pb ²⁺) 離子之分析	40	4.1.3 鎘 (Cd ²⁺) 離子之分析	48	4.2 不同種類之 γ -聚穀胺酸對重金屬離子之吸附效果	57	4.2.1 銅 (Cu ²⁺) 離子之分析	57	4.2.2 鉛 (Pb ²⁺) 離子之分析	57	4.2.3 鎘 (Cd ²⁺) 離子之分析	57	4.2.4 γ -PGA對 Cu、Pb、Cd 之去除率 (%)	58	4.3 透析膜內之 γ -聚穀胺酸對重金屬離子之吸附效果	65	4.3.1 銅 (Cu ²⁺) 離子之分析	65	4.3.2 鉛 (Pb ²⁺) 離子之分析	69	5. 結論	73	參考文獻	74	圖目錄		圖 2.1 γ -Polyglutamic acid (γ -PGA)化學結構	3	圖 3.1 γ -聚穀胺酸原料的外觀	18	圖 3.2 γ -PGA對水中重金屬離子之吸附整合實驗流程	22	圖 3.3 γ -PGA 對水中重金屬離子之吸附整合實驗模組	25	圖 3.4 Cd, Cu, Pb三元素之 A.A 檢量線	27	圖 4.1中分子量 γ -PGA(Na ⁺ form) 對銅離子之吸附效果	31	圖 4.2 γ -PGA 8.5 % 與碳水化合物 60.02 % 對銅離子之吸附效果	32	圖 4.3 γ -PGA (Na ⁺ form) LM 對銅離子之吸附效果	33	圖 4.4 γ -PGA(Ca ²⁺ form) LM 對銅離子之吸附效果	34	圖 4.5 γ -PGA(Na ⁺ form) HM 對銅離子之吸附效果	35	圖 4.6 γ -PGA (Ca ²⁺ form) HM對銅離子之吸附效果	36	圖 4.7 1 % γ -PGA 溶液膜外之結果分析	37	圖 4.8 1 % γ -PGA 對 5 ppm 銅標準溶液膜外之吸附效果	38	圖 4.9 1 % γ -PGA 添加 5 ppm 銅標準溶液之去除率 (%)	39	圖 4.10中分子量 γ -PGA (Na ⁺ form) 對鉛離子之吸附效果	42	圖 4.11 γ -PGA 8.5 % 與碳水化合物 60.02 % 對鉛離子之吸附效果	43	圖 4.12 γ -PGA(Ca ²⁺ form) LM 對鉛離子之吸附效果	44	圖 4.13 1 % γ -PGA 溶液膜外之結果分析	45	圖 4.14 1 % γ -PGA對 5 ppm 鉛標準溶液膜外之吸附效果	46	圖 4.15 1 % γ -PGA添加5 ppm 鉛標準溶液之去除率 (%)	47	圖 4.16中分子量 γ -PGA(Na ⁺ form) 對鎘離子之吸附效果	50	圖 4.17 γ -PGA(Na ⁺ form) HM對鎘離子之吸附效果	51	圖 4.18 γ -PGA 8.5 % 與碳水化合物 60.02 % 對鎘離子之吸附效果	52	圖 4.19 γ -PGA(Na ⁺ form) LM對鎘離子之吸附效果	53	圖 4.20 γ -PGA (Ca ²⁺ form) LM對鎘離子膜外之吸附效果	54	圖 4.21 1 % γ -PGA 膜外之結果分析	55	圖 4.22 1 % γ -PGA 對5 ppm 鎘標準溶液之吸附效果	56	圖 4.23 γ -PGA (Na ⁺ form) MM 對銅離子膜內之吸附效果	66	圖 4.24 1 % γ -PGA 溶液膜內之結果分析	67	圖 4.25 1 % γ -PGA 對 5 ppm銅標準溶液膜內之吸附效果	68	圖 4.26 中分子量 γ -PGA (Na ⁺ form) 對鉛離子之吸附效果	70	圖 4.27 γ -PGA 8.5 %、碳水化合物 60.02 % 對鉛離子之吸附效果	71	圖 4.28 γ -PGA(Ca ²⁺ form) LM 對鉛離子之吸附效果	72	表目錄		表 2.1聚穀胺酸 γ -PGA及其衍生物在工業上應用	6	表 2.2環保署所制定事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之放流水標準	12	表 3.1原子吸收光譜法適用之元素及其最佳適用濃度範圍與儀器偵測極限	20	表 4.1 1 % γ -PGA添加5 ppm 銅標準溶液 24 hr後之去除率 (%)	30	表 4.2 1 % γ -PGA添加5 ppm 鉛標準溶液 24 hr後之去除率 (%)	41	表 4.3 1 % γ -PGA 添加 5 ppm鎘標準溶液 24 hr 後之去除率 (%)	49	表 4.4 γ -PGA(Na ⁺ form) HM , 對 Cu、Pb、Cd之去除率 (%)	59	表 4.5 γ -PGA(Na ⁺ form) MM , 對 Cu、Pb、Cd之去除率 (%)	60	表 4.6 γ -PGA(Ca ²⁺ form)	
------	-----	-----	-----	------	----	------	---	----	----	----	-----	-----	---	-----	------	-------	---	---------	---	--	---	----------	---	------------------------------------	---	----------------------------	---	---------	---	----------	---	-------------	----	--------------	----	----------------	----	-----------------	----	--------	----	------------	----	---------------	----	----------	----	----------	----	-------------------------	----	---------------	----	-----------	----	----------	----	----------	----	---------------	----	--------------------------------------	----	----------	----	-------------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	-------------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	--	----	-------------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	-------	----	------	----	-----	--	---	---	---------------------------	----	--------------------------------------	----	---------------------------------------	----	------------------------------	----	---	----	--	----	---	----	---	----	--	----	---	----	-----------------------------------	----	--	----	--	----	---	----	---	----	--	----	------------------------------------	----	--	----	---	----	--	----	--	----	---	----	--	----	--	----	----------------------------------	----	--	----	--	----	------------------------------------	----	--	----	--	----	--	----	--	----	-----	--	------------------------------------	---	---------------------------------------	----	------------------------------------	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	--	--

HM, 對 Cu、Pb、Cd 之去除率(%)⁶¹ 表 4.7 -PGA(Na⁺ form) LM, 對 Cu、Pb、Cd 之去除率(%)⁶² 表 4.8 -PGA 8.5 % 與 碳水化合物 60.02 %, 對 Cu、Pb、Cd 之去除率(%)⁶³ 表 4.9 -PGA(Ca²⁺ form) LM, 對 Cu、Pb、Cd 之去除率(%)⁶⁴

REFERENCES

1. 王一雄. 1997. 土壤環境汙染. 第229-260頁. 國立編譯館. 台北, 台灣.
2. 江易原. 2000. 利用枯草桿菌突變株 *Bacillus subtilis* NTU 710 生產聚穀胺酸之研究. 國立台灣大學農業化學系碩士論文. 台北.
3. 何觀輝. 2006. 化工資訊與商情 35:54-60.
4. 呂文凱. 2003. 利用回應曲面法尋求苔蘚桿菌生產聚穀胺酸之培養基最適化. 大葉大學食品工程研究所碩士論文. 彰化.
5. 吳有得. 1999. 大孔徑樹脂吸附水溶液中苯、甲苯、乙苯、二甲苯. 元智大學化學工程系碩士論文. 桃園.
6. 邱欣穎. 2007. -PGA 浸漬處理對吳郭魚冷藏期間鮮度與品質之影響. 大葉大學生物產業科技學系研究所碩士論文. 彰化.
7. 范宜琮、施英隆. 2001. 苔蘚桿菌生產聚穀胺酸之研究. 大葉大學環境工程研究所碩士論文. 彰化.
8. 曾四恭. 1986. 重金屬污染及其防治. 科學發展月刊 15 (1):31-37.
9. 陳文賢. 2007. 聚穀胺酸吸附於海砂之研究及應用於汞之清除. 靜宜大學應用化學系碩士論文. 台中.
10. 陳永?. 1998. 環境保護法規. 第168-182頁. 新文京出版社. 台北, 台灣.
11. 陳靜生. 1992. 水環境化學. 第131-146頁. 曉園出版社. 台北, 台灣.
12. 陳潔音. 2004. 菌根於重金屬污染土壤之復育效應. 臺灣大學生物資源暨農學院實驗林研究報告 18(2):101-113.
13. 陳憶馨. 2005. 以聚穀胺酸水溶膠吸附 Hydralazine HCl 進行釋放之研究. 大葉大學生物產業科技學系研究所碩士論文. 彰化.
14. 翁震焯. 2006. 農作物重金屬污染監測與管制措施. 農政與農情 169:42-46.
15. 章裕民. 1998. 環境工程化學. 第471-472頁. 新文京出版社. 台北, 台灣.
16. 黃國傳. 1989. 水質之原理與控制. 第127-220頁. 復文圖書有限公司. 台南, 台灣.
17. 張育騰. 2004. 利用聚穀胺酸改質幾丁聚醣之銅離子吸附研究. 大葉大學生物產業科技學系研究所碩士論文. 彰化.
18. 萬孟璋、甘其銓、林敬涵、吳君豪. 2007. 使用幾丁聚醣固化於天然物質吸附水中銅金屬之研究. 嘉南學報 33: 96-106.
19. 賴俊吉、席行正、陳勝一、黃森元、林文章、陳金柱. 2005. 廢麥粕合成奈米孔徑吸附劑之技術開發與應用. 環保科技育成中心計畫:27-42. 行政院環境保護署. 台北, 台灣.
20. 龔育鞍. 2004. 聚穀胺酸的鎘、鉛重金屬吸附性質探討. 大葉大學生物產業科技學系研究所碩士論文. 彰化.
21. Barth, E. F., 1990. An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment. *J. Hazardous Materials*. 24: 103-109.
22. Bovarnick, M. 1942. The formation of extracellular D-glutamic acid polypeptide by *Bacillus subtilis*. *J. Biol. Chem.* 145: 415-424.
23. Cardenas, P. G., Orlando, and Edelio, T. 2001. Synthesis and applications of hecitosan mercaptanes as heavy metal retention agent. *J. Intern. Bio. Macromol.* 28: 167-174.
24. Daninippon Pharmaceutical Co. Ltd. 1972. Ice cream stabilizer. 19735/72. Patent, Japanese.
25. Fujii, H. 1963. On the formation of mucilage by *Bacillus natto*. Part III. Chemical constitutions of mucilage in natto (1). *Nippon Nogeikagaku Kaishi*. 37: 407-411.
26. Goto, A. and Kunioka, M. 1994. Biosynthesis and hydrolysis of Poly(-glutamic acid) form *Bacillus subtilis* IFO3335. *J. Biosci. Biotechnol. Biochem.* 56: 1031-1035.
27. Kunioka, M. 1995. Biosynthesis of poly(-glutamic acid) from L-glutamine, citric acid and ammonium sulfate in *Bacillus subtilis* IFO3335. *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 44: 501-506.
28. Kunioka, M. 1997. Biosynthesis and Chemical reactions of poly(amino acid)s from microorganisms. *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47: 469-475.
29. Kurane, R. and Matsuyama, H. 1994. Production of a bioflocculant by mixed culture. *Biosci. Biotech. Biochem.* 58: 1589-1594.
30. Kurane, R., Toeda, K. and Suzuki, T. 1986. Screening and characteristics of microbial flocculants. *J. Agric. Biol. Chem.* 50: 2301-2307.
31. Kurane, R. and Nohata, Y. 1991. Microbial flocculation of waste liquids and oil emulsion by a bioflocculant from *Alcaligenes latus*. *J. Agric. Biol. Chem.* 55: 1127-1129.
32. Lee, S., H. Lee, S.O., Jang, K. L. and Lee, T. H. 1995. Microbial flocculant from *Arcuadendron* sp. TS-49. *Biotech. Lett.* 17:95-100.
33. Wang, Z., Wang, K. and Xie, Y. 1995. Bioflocculant-producing microorganisms. *Acta Microbiol. Sin.* 35(2): 121-129.
34. Hadjmohammadi, M.R. and Sharifi, V. 2007. Use of Solid Phase Extraction for Sample Clean-up and Preconcentration of Vitamin B12 in Multivitamin Tablet before HPLC-UV, UV and Atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Food and Drug Analysis.* 15(3) : 285-289.
35. Multani, A. S., Li, C., Ozen, M., Yadav, M., Yu, D.F., Wallace, S. and Pathak, S. 1997. Paclitaxel and water-soluble Poly (L-glutamic acid) Paclitaxel, induce direct chromosomal abnormalities and cell death in a murine metastatic melanoma Cell line. *J. Anticancer Research.* 17: 4269-4274.
36. Salehizadeh, A. and Shojaosadati, S. A. 2001. Extracellular biopolymeric flocculants: Recent trends and biotechnological importance. *Biotech. Adv.* 19: 371-385.
37. Suh, H., Kwon, G. S., Lee, C. H., Kim, H. S., Oh, H. M. and Yoon, B. D. 1997. Characterization of bioflocculant produced by *Bacillus* sp. DP-152. *J. Ferment. Bioeng.* 84(2): 108-112.
38. Takeda, M., Koizumi, J., Matsuoka, H. and Nakamura, I. 1991. A protein bioflocculant produced by *Rhodococcus erythropolis*. *J. Ferment. Bioeng.* 74: 408-409.
39. Takeda, M., Koizumi, J., Matsuoka, H. and Hikuma, M. 1992. Factors affecting the activity of a protein bioflocculant produced by *Nocardia amarae*. *J. Agric. Biol. Chem.* 55:2663-2664.
40. Toeda, K. and Kurane, R. 1991. Microbial flocculant from *Alcaligenes cupidus* KT201. *J. Agric. Biol. Chem.* 55: 2793-2799.
41. Washington, D.C. 1998. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 3111A & B. p.3-13 ~ 3-18. APHA, USA.
42. Yokoi, H., Arima, T., Hirose, J., Hayashi, S. and Takasaki, Y. 1996. Flocculation properties of poly (-glutamic acid) produced by *Bacillus subtilis*. *J. Ferment. Bioeng.* 82(1): 84-87.
43. 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.
44. Yokoi, H., Natsuda, O., Hirose, J., Hayashi, S. and Takasaki, Y. 2001. Characteristics of a biopolymer flocculant produced by *Bacillus* sp. PY-90. *J. Ferment. Bioeng.* 79: 378-380.