

## 誌謝

本論文的完成，首先由衷感謝指導教授 周繼發 博士的悉心教導，令學生更深一層的豐富專業領域知識與技術，周老師細心切不厭其煩的指導下，讓學生學習到如何尋找問題的根本與報告演講的能力，而老師對於學術教學的嚴謹與專注，更為學生之目標，在此至上最深的敬意與感謝。文稿初成，復蒙口試委員 黃加成 博士與陳盈豪 博士撥冗審閱，並於口試期間提供精闢之見解與寶貴建議，使論文更加充實並完備，特此謹致謝忱。

在學期間感謝系上所有師長在學業領域上之教導。感謝研究室丹昂學長、依凝學姐、宜婷、姿穎、明學、凱婷及笙合於課業上與實驗上的幫助；感謝同學木蘭、國彰、志隆在課業研究上互相砥礪；特別感謝球隊夥伴與室友雯茜、亭懿、芝瑜及翊庭生活上的諸多幫助，因為有你們的陪伴，使我的研究生生活快樂充實且充滿歡笑。

特別感謝我敬愛的祖父母，大伯大伯母以及堂姊堂兄，你們的支持、關懷與付出，讓我得以順利完成碩士學位，慧雯永遠銘記於心。

王慧雯 謹誌

東海大學畜產與生物科技學系

中華民國一零二年一月

# 目次

I. 中文摘要 .....	1
II. 前言 .....	3
III. 文獻回顧 .....	5
一、 重金屬之汙染 .....	5
二、 貴重金屬 .....	6
(一) 鎳 .....	6
(二) 銀 .....	7
三、 汙水處理 .....	9
四、 吸附原理 .....	10
五、 蛋之形成 .....	13
(一) 卵巢 .....	13
(二) 輸卵管 .....	16
六、 蛋之構造與性狀 .....	17
七、 蛋殼 .....	19
八、 蛋殼膜 .....	23
九、 蛋殼之功能 .....	27
十、 蛋殼膜之功能 .....	28
十一、 其他吸附劑之簡介 .....	29

(一) 幾丁聚醣.....	30
(二) 木質素.....	30
(三) 飛灰.....	31
(四) 其他吸附劑.....	32
IV. 材料方法.....	33
一、 實驗材料.....	33
(一) 試藥.....	33
(二) 試樣.....	34
二、 儀器設備.....	34
三、 實驗方法.....	35
(一) 吸附劑試樣前處理.....	35
(二) 鎳離子濃度試驗.....	36
(三) 銀離子濃度試驗.....	38
四、 統計分析.....	41
V. 結果與討論.....	42
一、 反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響.....	42
二、 鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響.....	45

三、 吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響.....	48
四、 溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響.....	50
五、 pH 對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響.....	53
六、 反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響.....	56
七、 鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響.....	58
八、 吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響.....	59
九、 溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響.....	63
十、 pH 對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響.....	65
VI. 結論.....	68
VII. 參考文獻.....	69
VIII. 英文摘要 .....	80

**IX. 作者小傳**.....**81**

**X. 附錄**.....**82**

## 表次

表 1	放流水、飲用水及地下水對金屬鎳含量管制標準之最大限值.....	9
表 2	重金屬之廢水處理優缺點比較.....	12
表 3	物理吸附與化學吸附差異比較.....	15
表 4	雞蛋可食部100g 中之化學組成分.....	22

## 圖次

圖 1	雌雞之生殖系統.....	16
圖 2	蛋殼形成過程中之化學變化.....	19
圖 3	雞蛋之構造.....	21
圖 4	蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖.....	25
圖 5	蛋殼膜之掃描式電子顯微鏡圖.....	27
圖 6	反應時間對不同吸附劑吸附鎳離子之影響.....	45
圖 7	鎳離子濃度對不同吸附劑吸附力之影響.....	48
圖 8	吸附劑劑量對吸附劑吸附鎳離子之影響.....	50
圖 9	溫度對不同吸附劑吸附鎳離子之影響.....	53
圖 10	pH 對不同吸附劑吸附鎳離子之影響.....	55
圖 11	反應時間對吸附劑吸附銀離子之影響.....	58
圖 12	銀離子濃度對吸附劑吸附銀離子之影響.....	61
圖 13	吸附劑劑量對吸附劑吸附銀離子之影響.....	63
圖 14	溫度對吸附劑吸附銀離子之影響.....	65
圖 15	pH 對吸附劑吸附銀離子之影響.....	67

## I. 摘要

工業廢水中重金屬之排放對環境中生物造成損害，並喪失對貴重金屬之回收利用機會。蛋殼與蛋殼膜為價格低廉、且容易大量獲得之畜產廢棄物，因而啟迪吾人探討時間、鎳與銀離子濃度、吸附劑劑量、溫度及 pH 對含膜蛋殼 (eggshell with membrane, ESWM)、蛋殼膜 (eggshell membrane, ESM) 及去膜蛋殼 (eggshell without membrane, ES) 吸附水溶液中鎳與銀離子之構想，期能將此廉價廢棄物再利用，作為生物吸附劑，以回收污水中之貴重金屬。依不同組別條件調整後，震盪吸附、離心及過濾，再予分光光度計測溶液中剩餘之鎳與銀離子濃度。結果顯示，三吸附劑對鎳與銀之吸附率皆隨著吸附劑劑量之增加而增加。蛋殼膜吸附能力為三吸附劑中最佳者，當反應時間 24 小時與溫度 25 °C 其對鎳與銀之吸附率分別可達 90.91 % (蛋殼膜劑量 0.8 g、鎳離子濃度 100 mg/L 與 pH 5.76) 與 100 % (蛋殼膜劑量 0.2 g、銀離子濃度 25 mg/L 及 pH 5.2)。含膜蛋殼與去膜蛋殼於各處理間兩者差異並不顯著，含膜蛋殼於反應時間 24 小時、吸附劑劑量 0.2 g 及離子濃度 100 mg/L 對鎳與銀離子之吸附率分別可達 79.1 % (45 °C 與 pH 5.76) 與

58.0 % (45 °C 與 pH 5.2)，去膜蛋殼則為 73.1 % (45 °C 與 pH 5.76) 與 59.8 % (25 °C 與 pH 4)。綜上所述，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼均可有效吸附鎳與銀離子，並可於污水處理過程中做為吸附貴重金屬吸附劑。

## II. 前言

台灣地區九十九年雞蛋產量為 6,680,044 千個 (行政院農業委員會, 2011), 如以蛋殼重量為全蛋重 (60 g/顆) 之 11 % 換算, 約為六萬公噸, 而其中蛋殼膜則約為兩千公噸。現今對蛋殼之處理方法多數為未經處理直接掩埋, 少部分磨碎、乾燥後作為動物與飼料添加物, 失去副產品 (by-product) 再利用之機會, 且蛋殼廢棄物所產生之臭味亦對環境造成負擔 (Wei *et al.*, 2009)。隨著工業發展興盛, 如電鍍工業、電子工業及其他工業, 產生大量廢水, 其廢水中所含之化學性物質或重金屬, 如未經處理勢必對環境造成累積性之破壞。含重金屬之廢水會使水中生物死亡, 而當廢水污染地下水、海洋及土壤中, 經由植物吸收與食物鏈之循環, 產生生物累積, 更可能引發人類中毒的危機; 此外, 工業廢水中含有大量貴重金屬, 如能將其回收也可創造更多經濟邊際效益。

台灣每年工業廢水排放量約為兩百四十億噸, 如未善加處理, 必對環境、經濟及與人類產生衝擊與傷害。目前工業重金屬廢水處理方式具有化學混凝沉澱法、電解法、氧化還原法、離子交換法、溶劑萃取法及吸附法等不同之處理方法, 雖各有其優缺點 (Hernández *et al.*, 2012), 但多數處理方式

皆會產生重金屬汙泥而有二次汙染之問題，且處理方法費用昂貴，提高工業生產過程中成本之消耗，並且難以回收再利用。於重金屬離子濃度較低時，除吸附之處理，多數廢水處理方式皆無法有效的清除水溶液中之重金屬 (Huang *et al.*, 1996; Jai *et al.*, 2007)。使用天然吸附劑具備價格低廉、天然、無毒、可回收再利用及能於自然環境中分解等各種優點 (Wei *et al.*, 2009)。蛋殼主要成分為碳酸鈣，具有與活性碳相似之孔洞 (Hernández *et al.*, 2012)，故以蛋殼吸附工業廢水中之重金屬，應為一廢棄物再利用之有效廢水處理方法。

本論文旨在以蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼作為天然吸附劑，探討以不同吸附時間、吸附劑劑量、金屬離子濃度、溫度及 pH 處理下，三吸附劑對鎳與銀之吸附效果，以期能以達到防止環境汙染，且可同時達到將廉價副產品再次利用減少能源浪費之目的。

### III. 文獻檢討

#### 一、重金屬之汙染

重金屬之定義為密度大於  $5.0 \text{ (g/cm}^3\text{)}$  或原子序大於鐵(Fe)之金屬，如鉛 (Pb)、鎘 (Cd)、銅 (Cu)、鉻 (Cr)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)及汞 (Hg) 等。重金屬廢水汙染之問題隨著工業發達而日益嚴重，各式工業如電鍍業、化學業、印刷業、皮革業、染料業、電力工業、電池製造業、石化業…等均有大量廢水排放 (Srivastava *et al.*, 2009)，其中多數會產生大量含有重金屬之廢水，由於其高度蓄積與不易分解之特性，致使當重金屬濃度累積過高超過環境所能負荷之程度，如積聚於土壤或地下水中，即其對水質、土壤及空氣會逐漸皆帶來相當程度並長期之危害，並嚴重傷害周圍生物體之生理機能 (王，2000；Kobyia *et al.*, 2005)。含重金屬之廢水其毒性不僅使河川中魚蝦死亡，也可透過食物鏈而產生生物累積，亦使重金屬濃度不斷提升，更可能引發人體中毒之危機 (Jai *et al.*, 2007)，又如不慎引用受金屬汙染之水灌溉，則農田將無法使用，需要過數年更生後才可耕種。重金屬汙染所帶來之危害不僅止於生物體，甚至於經濟與環境皆會遭受極大之損失 (Naseem and Tahir,

2001 ; Dahiya *et al.*, 2007)。

## 二、貴重金屬

貴重金屬為金 (Au)、銀 (Ag)、鎳 (Ni) 及鉑族元素如銻 (Rh)、鈀 (Pd)、銱 (Ir)、鉑 (Pt) 等之通稱，其中金與銀又稱為貨幣金屬。貴重金屬具有美麗的色澤與其他金屬少見的特殊性質與應用性，使其價值不斷攀升 (董，2006)。

### (一) 鎳

鎳為銀白略帶黃色具光澤感之金屬，二價鎳離子呈綠色。鎳之原子序 28，密度  $8,908 \text{ kg/m}^3$ ，熔點  $2,913 \text{ }^\circ\text{C}$ ，沸點  $2,913 \text{ }^\circ\text{C}$ ，相對原子質量 58.69，屬周期表中第 10 族，第 4 周期元素之第一過渡系金屬 (董，2006)。鎳具優良的物理、化學及機械特性，如硬度佳 (4.0)、可防止腐蝕、耐磨、具良好之可塑性及磁性等，鎳鍍層常被應用於食品、石油、化學及飲料工業上防止腐蝕，防止產品污染。鎳在空氣中不被氧化並可耐強鹼故在工程與工業上應用性佳。鎳為工業常見之重金屬，亦屬於貴重金屬之一 (Yan and Viraraghavan, 2003)。各式工業如電鍍業、礦業、精

煉業、電池製造業、材料業及寶石業等，皆會使用鎳，並產生含鎳之廢水。但因為鎳具有不被生物降解之特性，進而易產生生物累積之問題，其化合物對動物之肺臟產生傷害，皮膚長期碰觸會形成慢性皮膚炎 (Yang *et al.*, 2009)。在 International Agency for Research on Cancer (IARC) 將鎳歸類於 2A 級致癌物質，表示其對人類可能為致癌物 (行政院厚生腫瘤中心，2011)。我國環保署公告對於重金屬鎳含量依國內排放水標準而有不同、飲用水及地下水重金屬管制標準如表 1 (環保署，2012)。傳統移除廢水中鎳之方法有離子交換法、化學沉澱法及逆滲透，惟其效果不佳或成本過高而難符合經濟效應 (Srivastava *et al.*, 2009)。故近來多傾向應用廉價農工業副產物作為吸附劑之吸附法以去除水溶液中之鎳較為可行方法 (Yang *et al.*, 2009)。

## (二) 銀

銀為銀白色金屬，對可見光之反射率為 91%，高反射率顯示其高亮度，故銀之光澤十分引人注目。銀為所有金屬中具最佳導電性與導熱性之金屬，熔點為 961.78 °C，原子序 47，密度 10,490 kg/m<sup>3</sup> 相對原子質量 107.87，屬周期表中第 I 族副族元素，次外層和外層電子購型為

$4d^{10}5s^1$  (董，2006)。銀有較高之化學穩定性，常溫下不與

表 1 放流水、飲用水及地下水對金屬鎳含量管制標準之最大限值

Table 1 Nickel concentration of water control standard for effluent, drinking, and ground water

項目	放流水標準 <sup>(1)</sup>	飲用水標準	第一類 <sup>(2)</sup>	第二類 <sup>(3)</sup>
			地下水標準	地下水標準
鎳 (Ni)	1.0 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L	1.0 mg/L

<sup>(1)</sup>放流水：事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之放流水。

<sup>(2)</sup>第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水。

<sup>(3)</sup>第二類：第一類以外之地下水。

(環保署，2012)

氧發生化學作用，不易受化學藥品腐蝕，在自然界同樣能以元素形態存在，同時有良好的導電性、延展性及熱傳導，許多工業皆需要以銀為其原料，故銀在醫藥、能源技術、電鍍業、化學工程、電子業及材料業皆有其獨特之應用性 (Huo *et al.*, 2009)。銀會透過食物鏈於累積增高濃度，進而傷害生物體。硝酸銀會抑制淡水生物之  $\text{Na}^+$ -ATPase 與  $\text{K}^+$ -ATPase 之作用而使其離子調節的生理機轉遭到破壞 (Morgan *et al.*, 1997 ; Huo *et al.*, 2009)。

我國環保署對流放水與飲用水中銀離子含量之管制標準分別為 0.5 與 0.05 mg/L 以下 (環保署，2012)，故為避免環境汙染與達到資源再利用之目的，銀離子回收為重要技術。目前應用於銀回收技術主要有四種，包括電解回收、金屬置換、化學沉澱及離子交換法等，其添加之化學藥劑成本昂貴，耗費亦較大。以電解法可直接獲得金屬銀，但其設備選擇與電解條件之控制影響銀回收品質與回收率甚巨。以離子交換法可於低濃度溶液中回收銀，但其耗費成本甚大，經濟效益較低 (楊，2009 ; Raju *et al.*, 2009)。

### 三、 汙水處理 (wastewater treatment)

為達到可排放標準及減少對環境之污染，廢水排放前皆經過污水處理。污水處理程序可大概分成前處理 (pretreatment)，一級處理 (primary treatment)、二級處理 (secondary treatment)、三級處理 (tertiary treatment) 和最終處理 (final treatment) 等 (Arami *et al.*, 2008)。初級污水處理，主要係以沈澱、浮除、篩除、沈砂、磨碎、調勻、沉澱等物理方法處理，以去除污水中大部分可沈降物或懸浮固體 (Doan *et al.*, 2008)。二級污水處理，其目的為將一級處理後無法去除之有機及好氧物質移除，方法有活性污泥法、滴濾池、氧化塘、生物濾床、RBC 法 (旋轉式生物盤) 等 (Xu *et al.*, 2009; Chojnacka *et al.*, 2005)。三級處理又稱高級處理，其目的為去除以二級處理後仍存留之污染物質，如減少水中氨、氮濃度、去除微量重金屬離子及難分解之有機物，方法有離子交換法、超過濾法、吸附及逆滲透等方法。Dahiya 等人 (2007) 將有關重金屬廢水處理方法優缺點之比較如表 2 所示。

#### 四、 吸附原理

吸附 (adsorption) 係指於固相-氣相、固相-液相、固

表 2 重金屬之廢水處理優缺點比較

Table 2 The comparison of advantages and disadvantages to the conventional metal removal technologies

方法	缺點	優點
化學沉澱與過濾	於高濃度時難分離； 較無效果且產生汙泥	簡易且成本低
氧化還原法	化學作用使生態遭破壞	具礦化作用
電化學法	高濃度時成本相當高	有效回收金屬
離子交換法	樹脂昂貴	有效處理廢水與回收金屬
蒸發法	需高能量且產生汙泥； 價格昂貴	有效處理廢水
逆滲透法	高壓環境且膜易脫落； 價格昂貴	有效處理廢水與回收金屬

(Dahiya *et al.*, 2007)

相-固相、液相-固相、液相-氣相及液相-液相等體系中，某個相之物質密度或溶於該相中之溶質濃度在界面上發生改變（與本體相不同）之現象（近藤，2005；Cervera *et al.*, 2003）。根據國際化學聯盟會（IUPAC）規定，被吸附之物質稱為吸附質（adsorbate），具有吸附作用之物質則稱為吸附劑（adsorbent），其表面具有許多活性位置（active site）。活性位置皆可進行吸附作用，存在於吸附劑與吸附質間之介面，稱為吸附相（adsorbed phase）（蔡，2005）。液相吸附在化學工業和食品工業被廣泛應用於藥品與食品之脫色和精製、工業廢水之處理及家庭用於製備純淨水（楊，1995；Arami *et al.*, 2008）。液相吸附作用之研究需考慮吸附劑-溶質、吸附劑-溶劑及溶質-溶劑三者之相互作用，在吸附劑-溶質間存在凡得瓦力、靜電力及氫鍵力，當溶質為非極性分子時主要為凡得瓦力。當吸附劑-溶質之間親和力（affinity）越大，則吸附力越強（Mezenner and Bensmaili, 2008）。溶質-溶劑間之親和力與溶質在溶劑中溶解性質有很大之關係，溶質-溶劑之親和力越大，溶質在液體中越能穩定存在，溶解度就越大，吸附過程類似於溶質從溶液中析出轉移到吸附相之過程（楊，1995）。溶質在溶液中能穩

地存在，並越能從溶液中析出，因此越難吸附。吸附劑-溶劑親和力越大，溶劑在吸附劑上的吸附越強，溶劑分子比溶質分子多，吸附劑首先吸附溶劑，對於吸附也具不良之影響 (近藤，2005)。吸附作用之鍵結方式可分為主要以凡得瓦力作鍵結之物理性吸附 (physical adsorption)，及與化學鍵作為鍵結之化學性吸附 (chemical adsorption)，其比較如表 3 所示 (蔡，2005)。此外如蛋殼、幾丁聚醣、海藻膠、沸石、黏土、木質素及泥煤苔等天然與廢棄材料，亦具備吸附劑之功能，且價格低廉、處理方便、高功效，取得便利及廢棄物再利用等特性 (Ishikawa *et al.*, 2002)。

## 五、蛋之形成

雞蛋之形成可分為兩個階段:前者為濾泡發育期，後者則為蛋殼與卵白圍繞於卵黃而形成蛋之過程 (張，1986)。雌雞生殖器之構造可分為卵巢與輸卵管兩大部分，其構造如圖 1 所示 (林，1983)。

### (一) 卵巢

產蛋雞之卵巢 (ovary) 於雛發生過程初期，左右各一相稱，而大多數雞種，因孵化末期右側卵巢發育停止而退

表 3 物理吸附與化學吸附差異比較

**Table 3 The difference between physical and chemical adsorption**

項目	物理吸附	化學吸附
吸附熱	$\leq 10$ Kcal/mole	20~100 Kcal/mole
選擇性	無	有選擇性
吸附速率	快速	緩慢
吸附層	單分子層或多分子層 吸附	單分子層吸附
發生溫度	在較低溫度發生	低溫到高溫均會發生
可逆性	非活性可逆反應	不可逆活性反應

(蔡，2005)

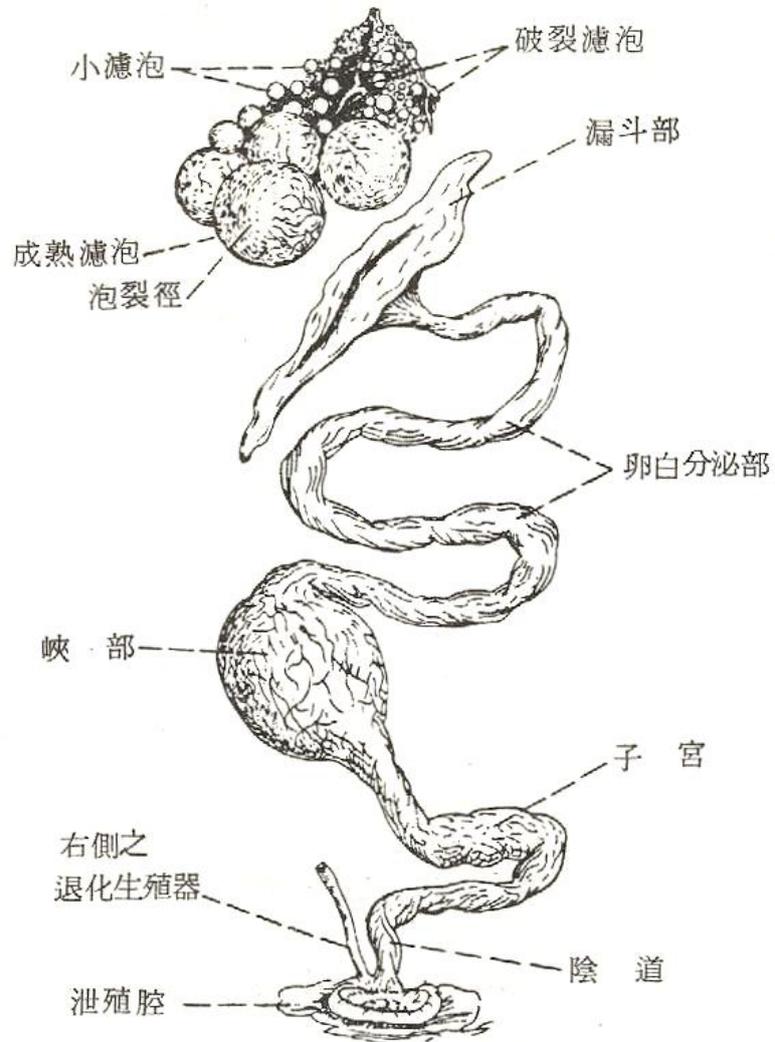


圖 1 雌雞之生殖系統。

Figure 1 The breeding system of hen.

(林，1983)

化消失，故僅左側卵巢發達而具有正常機能。產蛋開始之成雞具有各不同。發育階段之直徑 35 mm 至 1 mm 程度之大小濾泡，此時卵巢之重量達 40 ~ 60 g。濾泡之成長主要由腦垂腺前葉分泌激性腺素，使卵黃蓄積濾泡極速成長，於排卵前黃色濾泡之直徑約 3.0 ~ 3.5 cm，重量 17 ~ 23 g (林，1983；張，1986)。

## (二) 輸卵管

輸卵管 (oviduct) 全長 70 ~ 75 cm，其管壁由外而內依次為漿膜、肌層及黏膜所構成，經縱行肌與環狀肌時收縮運動，使卵於輸卵管內移動。依構造與機能其可分為漏斗部 (infundibulum)、膨大部 (magnum)、峽部 (isthmus)、子宮 (uterus) 及陰道 (vagina) 等五部分 (林，1983；Kupittayanant *et al.*, 2009)；漏斗部又稱為喇叭管 (funnel)，長度 7 ~ 10 cm 係輸卵管最前部，於近卵巢處呈漏斗狀開口，卵黃通過漏斗部所需時間約 15~25 分鐘，其主要機能為接受由卵巢排出之卵黃並於其外層形成周圍膜；膨大部為連接喇叭管之部分，長 30 ~ 35 cm (張，1986；Mann *et al.*, 2003)。其管壁厚，主要機能為增加濃厚卵白於卵黃周圍，繫帶亦於此形成。滯留時間約為 3 ~ 3.5 小時；峽部可與

膨大部以肉眼分出界限，長 9 ~ 11 cm，於此處形成兩層之殼膜，卵入峽部後蛋殼膜自前端開始蓄積。於管狀腺分泌角蛋白狀之顆粒物質，而吸收水分脹成黏液狀纖維。似此由多數管狀腺分泌之黏著性纖維，於卵完全進入峽部時，即已形成殼膜之內膜而附於卵白層表面，卵短暫停留後，繼續緩緩前進，而自峽部之分泌腺形成殼外膜物質，此外膜之構造較內膜粗糙 (張，1986 ;Mann *et al.*, 2003)。卵移入峽部約 1.25 ~ 1.5 小時後到達子宮，子宮或稱蛋殼腺部，係短而具特徵性之膨脹外型，縱狀肌發達故管壁厚，伸張性佳，卵進入蛋殼腺部之最初 5 ~ 6 小時，因蛋白水分之附加及無機離子  $K^+$ 、 $Na^+$  及  $Ca^{++}$  之加減而形成蛋白各層構造。此時蛋殼累積甚少，其後則急速增加 (Lammie *et al.*, 2006)。雞血液中之鈣在蛋殼腺部以碳酸鈣之形式沉積而形成蛋殼。在蛋殼腺部含有多量與鈣沉積有關之碳酸酐酶 (carbonic anhydrase) (張，1986 ;Ha *et al.*, 2007)。鈣由血液以至形成蛋殼之機制如圖 2 所示 (Nesheim *et al.*, 1979)。

## 六、蛋之構造與性狀

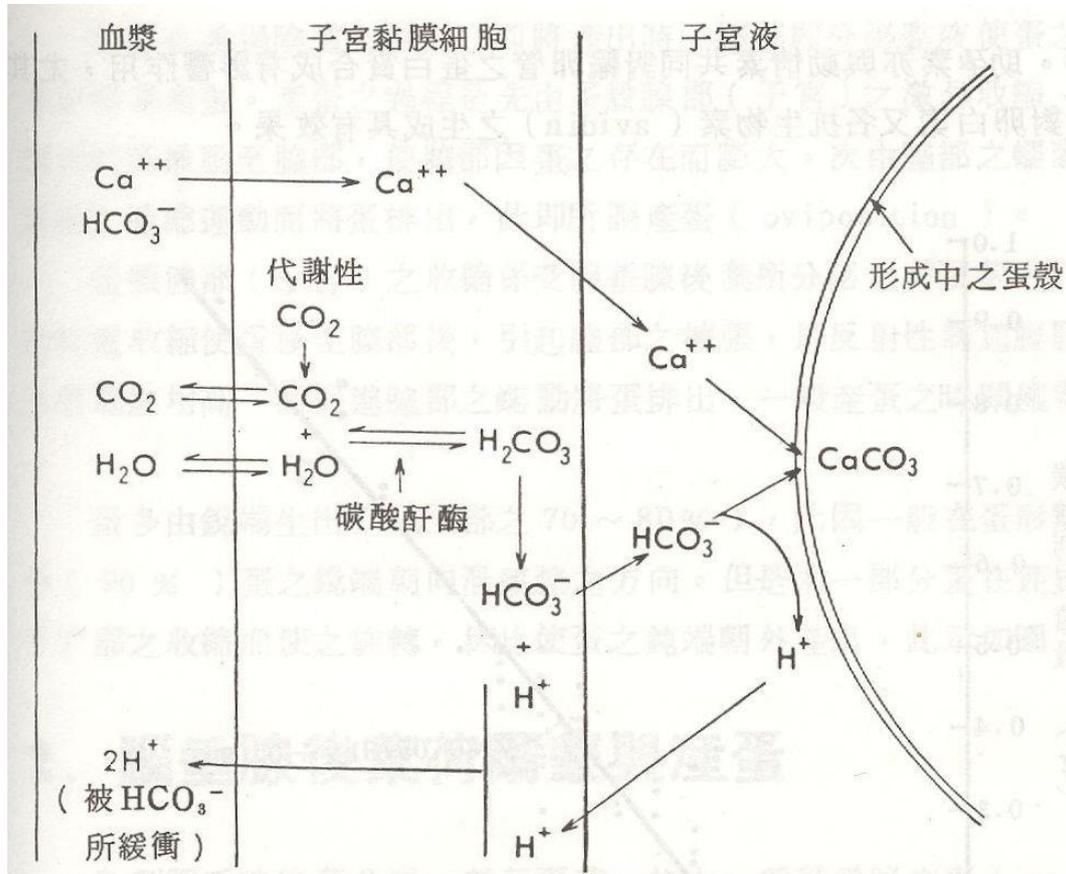


圖 2 蛋殼形成過程中之化學變化。

Figure 2 The chemical changes in egg shell formatting.

(Nesheim *et al.*, 1979)

蛋之構造分為蛋殼、卵黃及卵白三部分，由外而內，依次為蛋殼、外及內蛋殼膜、蛋白、中央為蛋黃，雞蛋之構造如圖 3 所示 (林，1983)。新鮮蛋之蛋白係由黏度大之濃厚蛋白與黏度較小之稀蛋白所組成 (Nys *et al.*, 2004)。濃厚蛋白之構造呈一袋狀而包圍著蛋黃，其兩端與蛋殼膜黏合，且濃厚蛋白兩端之索狀組織繫帶 (chalazae) 與蛋黃之表面黏合，使蛋黃保持於中央位置 (林，1983；張，1986)。雞蛋之重量通常為 45 ~ 75 g，其中以 55 ~ 65 g 者最多 (林，1983)。而每 100 g 雞蛋其可食部份之組成如表 4 (張，1968)。

## 七、蛋殼

蛋殼約佔全蛋重之 10 ~11 %，於子宮內形成，分三層 (Rivera *et al.*,1999)。內層為乳頭凸起層 (mamillary layer)，係方解石狀結晶物，呈垂直於蛋殼表面之瘤狀構造，乳頭層具有乳頭節 (mamillary knob) 與乳頭核 (mamillary core)，乳頭節嵌入蛋殼膜內約 20  $\mu$ m，其中心由下部呈凹狀而有乳頭核存在其中 (Tsai *et al.*, 2008)。乳頭核系由多醣類、鈣及蛋白質所組成；中層為

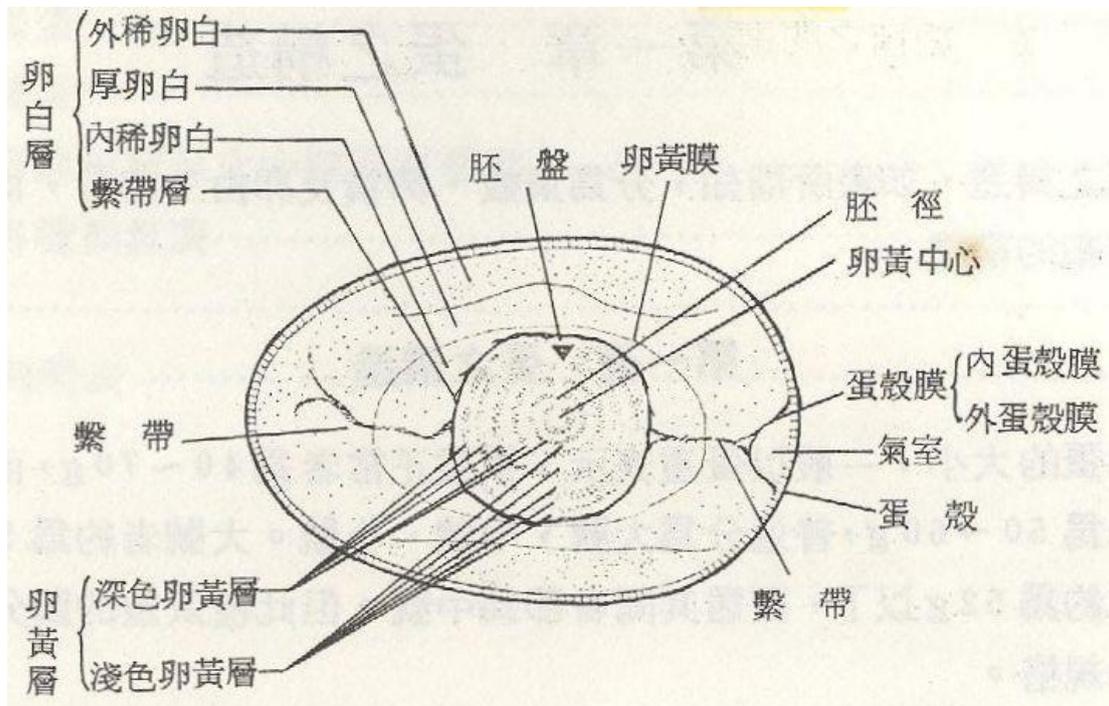


圖 3 雞蛋之構造。

Figure 3 The structures of egg.

(林，1983)

表 4 雞蛋可食部 100g 中之化學組成分

Table 4 The chemical components of 100 g egg edible portion

成份	全蛋	蛋白	蛋黃
廢棄率 (%)	13	0	0
熱量 (kcal)	158	49	351
水份 (g)	74.7	88.0	51.0
蛋白質 (g)	12.3	10.4	15.3
脂質 (g)	11.2	微量	31.2
糖類 (g)	0.9	0.9	0.8
灰分 (g)	0.9	0.7	1.7
鈣 (mg)	55	9	140
磷 (mg)	200	11	520
鐵 (mg)	1.8	0.1	4.6
鈉 (mg)	130	180	40

(張, 1986)

最厚之海綿層 (spongy layer)，約佔蛋殼厚度之 3/4，亦為方解石狀結晶物；最外層為角質層 (cuticle layer)，主要成分為黏液蛋白 (mucin) 樣醣蛋白質 (林，1983；張，1986；Tsai *et al.*, 2008)。其厚度約為 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ ，類似於蛋殼膜之薄層，乃被覆於剛生下之蛋殼表面，為由輸卵管分泌之黏液物，可迅速乾燥並附於蛋殼表面，使其具粗糙感並防止細菌或黴菌之入，若經水洗且擦拭則易剝離或隨儲存時間增加使其磨損而變光滑 (林，1983)。

角質層雖包住整個蛋殼表面，但具通氣性，因此不會妨礙呼吸作用或水分調節作用。蛋殼係以無機物質為主之多孔質，主要組成為碳酸鈣，平均佔蛋殼重之 94%，其餘無機物為 1% 之碳酸鎂，0.45 ~ 1.37% 鹼土元素之磷酸鹽 (林，1983；Tsai *et al.*, 2006)，另尚有微量之硫與鐵。除無機物外，亦包含 4% 之醣蛋白質及多醣類等有機物 (Shoji *et al.*, 2004; Tsai *et al.*, 2006)，其厚度約為 0.26 ~ 0.36 mm。白色來杭雞 (Legthorn) 蛋殼之平均厚度為 0.32 mm。蛋殼蛋白質無羥脯胺酸 (hydroxyproline)，只含少量之芳香族胺基酸與含硫胺基酸，且酸性胺基酸為鹽基性胺基酸之兩倍，但膠原蛋

白質則以具多量羥脯胺酸為其特徵，由於蛋殼之蛋白質不含羥脯胺酸，因而只能算是類膠原蛋白 (collagen-like) (張，1986)。蛋殼表面有許多細孔，通過海綿層並經乳頭突起層間，向蛋殼外側呈漏斗狀開口，其上為角質層所覆蓋，稱為氣孔或呼吸孔 (pore)，氣孔大小為  $9 \times 10 \sim 22 \times 29 \mu\text{m}$ ，蛋殼之掃描試電子顯微鏡圖片如圖 4 所示(林，1983；張，1986；Tsai *et al.*, 2008)。胚呼吸所需之氧可經由氣孔供給，並為排出內部所發生之二氧化碳以及調節水分之孔道。氣孔總數約 6000 ~ 8000 個，分布於蛋殼表面並非均一，尖端部最少約  $16 \sim 90 / \text{cm}^2$ ，而鈍端部最多約  $78 \sim 149 / \text{cm}^2$  (張，1986)。

## 八、蛋殼膜

蛋殼膜 (eggshell membrane) 約佔蛋殼 4 ~ 5 %，由兩層薄膜所形成，分別為外殼膜 (outer shell membrane) 與內殼膜 (inner shell membrane)，以數層纖維呈直角交錯成與蛋殼平行排列之網狀格子網目，格子之大小由上層之  $10 \mu\text{m}$  向下層漸緻密為  $1 \mu$ ，外殼膜之外層與蛋殼緊密連接主要由角蛋白 (keratin) 組成，其內層由兩層類

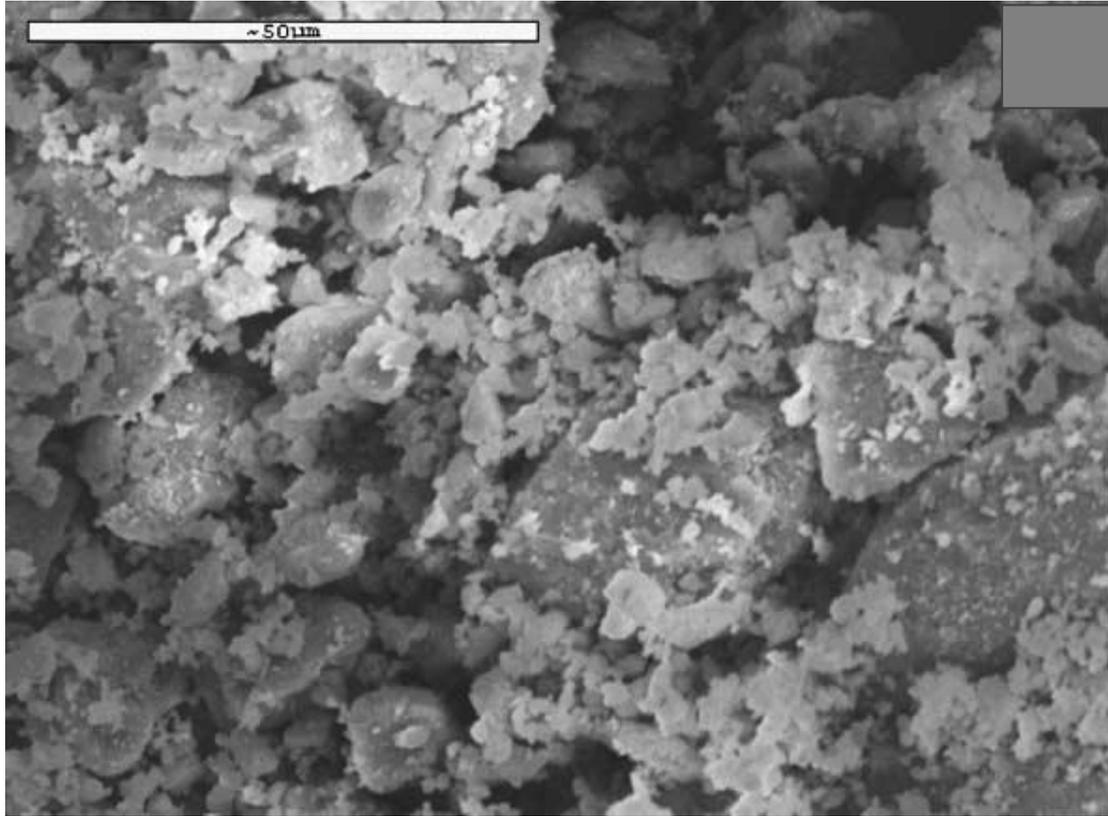


圖 4 蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖。

Figure 4 SEM photograph of eggshell.

(Tsai *et al.*, 2006)

似黏蛋白 (mucin) 之物質所組成；而內殼膜包圍著蛋白，由角蛋白與黏蛋白所組成 (林，1983；張，1986)。

角蛋白分子鏈間和鏈內含較高密度之二硫鍵，使分子架構緊密，在自然條件下性質十分穩定，不溶於水和多種溶劑。角蛋白與蛋殼之間也具有強力結合，所以殼與膜不易分離。故蛋殼膜有一定彈性，色澤潔白，質地均勻 (張，2006)。蛋殼膜之厚度一般為 50 ~ 70  $\mu\text{m}$ 。外殼膜纖維具較大直徑，厚度約為 50  $\mu\text{m}$ ，向外與蛋殼膜乳突瘤相接，向內與內殼膜相接，內殼膜厚度較外殼膜薄，約 20 ~ 22  $\mu\text{m}$ ，纖維直徑亦較小。此兩種纖維交織成複雜之網狀纖維，與蛋表面平行重疊，每層纖維之間不重疊且纖維任意方向延伸長度至少 25  $\mu\text{m}$  (林，1983；張，1986；郭，2009)。圖 5 為蛋殼膜之掃描式電子顯微圖 (Rivera *et al.*, 1999；Tsai *et al.*, 2006)。蛋殼膜為一穩定、非水溶性之複雜網狀纖維，其表面積大且具多種應用性，如固定支持性及吸附性等，且其具有量大易取得之特性，極具研究與利用之潛力、為一具高附加價值之蛋品工業副產物 (郭，2009；Ishikawa *et al.*, 2002)。

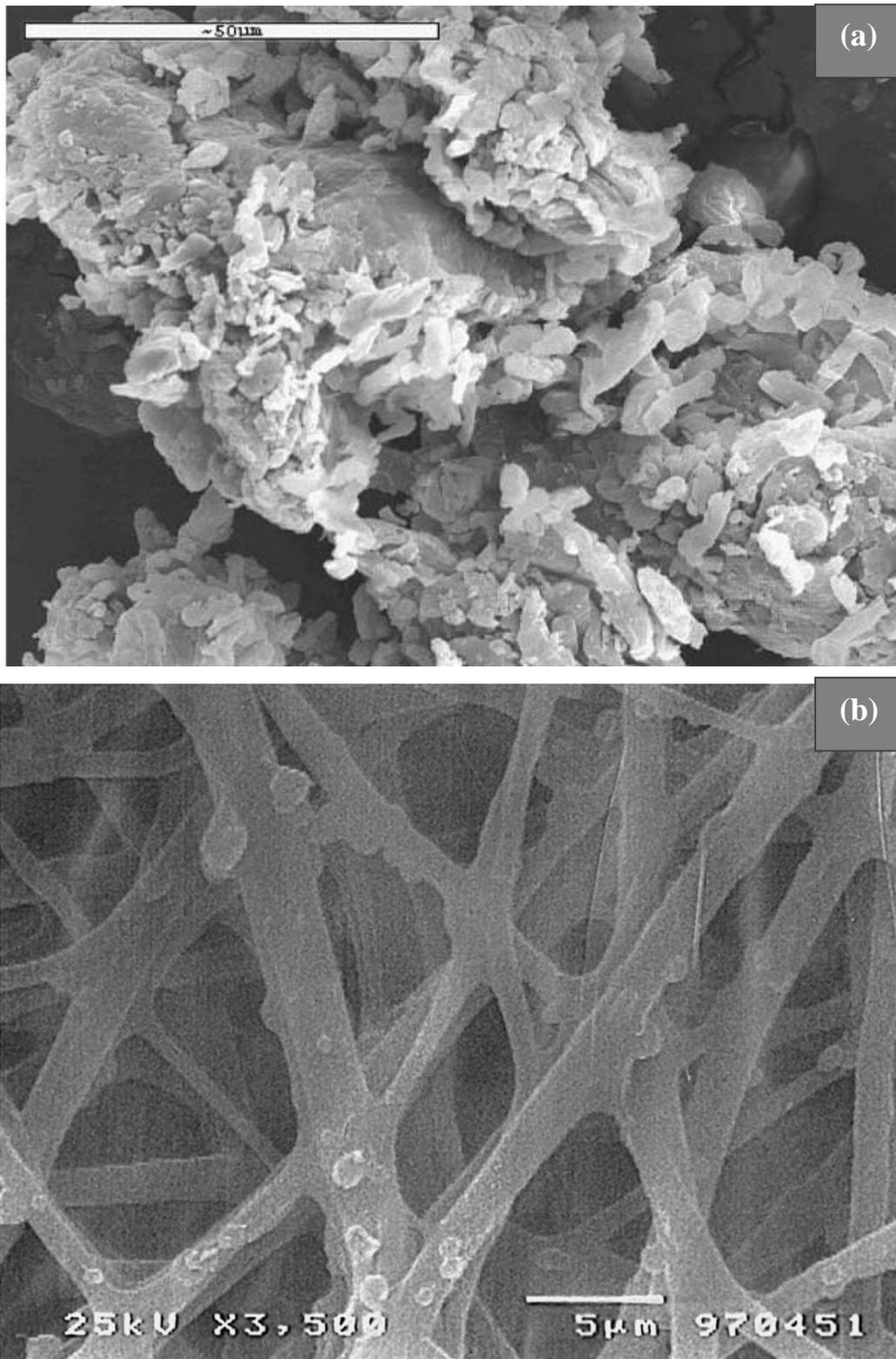


圖 5 蛋殼膜之掃描式電子顯微鏡圖。

Figure 5 SEM photographs of eggshell membrane.

(Tsai *et al.*, 2006 ; Rivera *et al.*, 1999)

## 九、蛋殼之功能

蛋殼中含有大量碳酸鈣，含鈣量約 38%，可作為飼料中鈣質來源之添加物，動物試驗中，當大豆蛋白單離物為豬主要蛋白質來源時，以蛋殼粉作為鈣源，較純碳酸鈣有顯著較佳消化率，且對於鎂及粗脂肪消化能力亦無不良影響 (Schaafsma and Beelen, 1999)。現今亦有使用蛋殼作為印表機中墨水填充物，用以增加墨水濃度與色澤度 (Yoo *et al.*, 2009)；以高溫鍛燒過後之蛋殼作為生物柴油之催化劑，可達到高效能與重複使用之效果，降低成本同時解決環境問題 (Wei *et al.*, 2009)。蛋殼粉可作為牙膏添加劑、去汙劑以及造紙工業中鈣劑之添加 (張, 2006)。以蛋殼作為吸附劑可吸附水中之重金屬與染劑，蛋殼對鐵之吸附隨溫度增加而減少 (20-50°C)，而於 pH 6、吸附劑 2.5 g/L 與鐵濃度 7 mg/L 反應 40 min 內達到吸附平衡，其吸附率可達 96.43 % (Yeddou and Bensmaili, 2007)。吸附鐵離子後之氫氧化鐵蛋殼，續用以吸附磷酸鹽，其吸附量隨溫度上升 (20-45°C) 及吸附劑用量增加而提高，且於 10 g/L 之吸附劑濃度達到飽和，並於 pH 7、吸附劑用量 7.5 g/L 及磷酸鹽濃度為 2.8 mg/L 時可達 95 %

之吸附率 (Mezenner and Bensmaili, 2008)。蛋殼提供鈣原並與磷酸經 30 度加熱後，再加入氫氧化鈣與尿素，以 120°C 高溫加熱後，形成碳羥磷灰石，碳羥磷灰石對鎘與銅離子之吸附率隨著 pH 上升而提升，於 pH 6、吸附劑用量 2.5 g/L 及鎘與銅濃度分別為 80 與 60 mg/L 反應 3hr，吸附率分別可達 94 與 93.17 % (Zheng *et al.*, 2007)。

#### 十、蛋殼膜之功能

蛋殼膜之角蛋白質具獨特的網狀結構，只能通過選擇適當溶劑並控制適度之降解才可製成溶液。角蛋白質的大分子之間主要通過 -S-S- 鍵建立起穩定之結合，從而構成不溶性蛋白質。蛋膜粉和角蛋白與具有良好之皮膚保健、保護、治療功效。其護膚功效相似於珍珠，以角蛋白代替之，產品成本可下降 85% (林，1983)。經由特殊方法可從蛋殼膜中取得膠原蛋白，以酸萃法 (0.5 M 醋酸) 之方式膠原蛋白萃取率為 14.28 %，膠原蛋白可使用於治療燙傷與傷口上之應用、作為血管植入之材料具抗凝血之功能，其保水力之特性還可應用於化妝品相關之產品 (張，1986)。

其成本蛋殼膜對酸染劑、金、鈾及鈷之吸附能力分別於 pH 2、3、6 及 3 時具最佳吸附能力。對金 (I)、金 (III)、鈾及鈷之吸附量並分別高達 147 mg/g、618 mg/g、98% 及 79%。吸附完成後，當加入 0.1 mol/l NaOH 與 0.1 mol/l NaCN 時，金離子之脫附達 92% 以上，於 pH 12，AB92 與 AR14 亦分別有 82.8 與 89.6% 以上之脫附能力。溫度對蛋殼膜吸附金屬具不同之影響，對鈾 (30–50°C) 與金 (I) (5–65°C) 之吸附能力隨溫度上升而下降，對鈷 (30–50°C) 與金 (III) (5–65°C) 之吸附能力則隨溫度之上升而上升。另外，蛋殼膜對染劑與金之吸附速率則隨顆粒粒徑減少而增加。綜上所述，蛋殼膜可為廢水過濾系統中之一優良吸附劑，可有效的移除並且回收再利用水溶液中酸染劑、金及放射性金屬。

## 十一、 其他吸附劑之簡介

較佳之吸附劑應具價格低廉、處理方便、高功效及取得便利等特性。除蛋殼如幾丁聚醣 (chitosan)、海藻膠 (alginate)、沸石 (zeolite)、黏土 (clay)、木質素 (lignin) 及飛灰 (fly ash) 等天然與廢棄材料皆具有良好之吸附能力

(Ishikawa *et al.*, 2002)。

### (一) 幾丁聚醣

幾丁質為天然之物質，來自於真菌之細胞壁、甲殼類動物之外骨骼、動物之上角皮層組織及昆蟲外殼，其中以甲殼類之蝦蟹幾丁質含量最高，故幾丁質之來源多為水產廢棄物之蟹殼。幾丁質為第二大量之天然多醣類高酚子，僅次於纖維素 (楊，2002；Rorrer *et al.*, 1993)。幾丁聚醣為幾丁質經去乙醯化作用，除去部分或全部之乙醯基所得產物，為白色略帶淡黃色之粉末(Rae and Gibb, 2003)。幾丁質為約 1,000 ~ 3,000 個 N-乙醯葡萄糖胺單體 (2-acetyl-2 - amino - 2-deoxy-D-glucose 或 D-N-acetylglucosamine) 以  $\beta$ -1,4 鍵結所構成之醣類聚合物。市面上每年約產 400 萬磅 (郭，2009)。以幾丁聚醣作為吸附劑，可於 pH 5 環境下，30 分鐘內分別吸附 75 % 鉻離子與 77 % 鎘離子，並發現其吸附力亦隨 pH 之上升而上升，於 pH 8-9 時吸附力可接近 100 % (Cervera *et al.*, 2003)。並對汞與鉛之吸附可達 815 與 796 mg/g (Bailey *et al.*, 1999；Babel and Kurniawan, 2003)。

## (二) 木質素

木質素是地球上來源廣泛的可再生資源之一，大量存在於木材、竹材、秸稈及草類中，也是木材水解工業和製漿造紙工業的主要副產物，若不充分利用，將成為大量污染源 (Xinjian *et al.*, 2009)。為一高分子量、不溶性的聚合體，其構造複雜和多樣化。木質素對金屬離子吸附效果依序為鉛 > 銅 > 鎘 > 鋅 > 鎳，並隨 pH 之提升而增加，於達 pH 6 時對每種金屬離子吸附可達 80 % 以上 (Guo *et al.*, 2007)。另在 2003 年 Babel and Kurniawan 報告指出木質素對鉛之吸附可達 1865 mg/g，顯示木質素對鉛之吸附能力甚佳，適合用於吸附重金屬鉛之吸附劑。

## (三) 飛灰

焚化之飛灰中主要元素成分約為 85 % 以上為 Si、Ca、Al、Na、S 及 Cl 等與燃燒廢棄中 HCl、HF 及 SO<sub>2</sub> 反應形成 CaCl<sub>2</sub>、CaO、CaSO<sub>4</sub> 以及未反應之 Ca(OH)<sub>2</sub> 等物質，但其組成會因原料、溫度、焚化爐形式而有所不同 (劉, 2002)。其表面積為 1 - 6 m<sup>2</sup>/g (Bailey *et al.*, 1999)。於 pH 2 環境下對鉻具 4.250 mg/g 之吸附量 (Kapoor and Viraraghavan, 1996)。對銅與汞具 1.39 與 2.82 mg/g

之吸附量 (Babel and Kurniawan, 2003)。

#### (四) 其他吸附劑

其他具吸附效果之吸附為種類繁多，如改良過後之活性碳、細菌、稻殼、真菌、沸石及海藻均為常見之吸附劑。於 2006 年 Üçer 報告中於適當環境下改良活性碳對不同梨子之吸附率分別可為銅(II) (23.5%)，鎘(II) (17.8%)，鋅 (II) (14.0%)，錳 (II) (11.3%)。在 pH6 環境下，真菌類中之 *M. rouxii* 對於鉛、鎳、鎘及鋅之吸附量分別可達 53.75、53.85、20.31 及 20.49 mg/g；沸石為天然結晶之鋁矽酸鹽類，其對於鉛與銅分別具有 27.03 與 23.25 mg/g 之吸附量 (Ok *et al.*, 2007)。

## IV.材料與方法

### 一、試驗材料

#### (一) 試藥

1. 二氯化鎳 (nickel(II) chloride ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): 自片山試藥株式會社購得，日本。
2. 氫氧化鈉 (sodium hydroxide ;  $\text{NaOH}$ ): 自島久藥品株式會社購得，日本。
3. 過硫酸銨 (ammonium persulfate ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ): 自和光純藥工業株式會社購得，日本。
4. 丁二酮肟 (dimethylglyoxime ;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ): 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。
5. 硝酸銀 (silver nitrate ;  $\text{AgNO}_3$ ): 自片山試藥株式會社購得，日本。
6. 抗壞血酸 (L-ascorbic acid ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ): 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。
7. 檸檬酸 (citric acid ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ): 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。
8. 磷酸氫二鉀 (monopotassium phosphate ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ): 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。

9. 硝酸 (nitric acid ;  $\text{HNO}_3$ ) : 自聯工化學製藥購得，台灣。

10. 氨水 (ammonium water ;  $\text{NH}_3$  [aq]) : 自聯工化學製藥購得，台灣。

11. 偶氮砷 III (Arsenazo-III ;  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{As}_2\text{N}_4\text{NaO}_{14}\text{S}_2$ ) : 自化成工業株式會社購得，東京。

## (二) 試樣

蛋殼廢棄物取自東海大學校內男生餐廳。

## 二、儀器設備

(一) 離心機 : Kubota , KN-70 , 日本。

(二) 恆溫振盪水浴槽 : Firstek , B602D , 台灣。

(三) pH meter : Mettler-Toledo , Seven Easy , 瑞士。

(四) 高壓粉碎均質機 : Ystral Drive , X1020 , 西德。

(五) 分光光度儀 : Jasco V-530 spectrophotometer , 日本。

(六) 精密天秤 : Mettler-Toledo , AB204-S , 瑞士。

## 三、試驗方法

本試驗主要探討含膜蛋殼 (全蛋殼；ESWM)、蛋殼膜 (ESM) 及去膜蛋殼 (ES) 對水溶液中鎳與銀之吸附。吸附劑試樣分為含膜蛋殼、蛋殼及蛋殼膜三組。貴金屬吸附質為鎳與銀。

#### (一) 吸附劑試樣前處理

1. 含膜蛋殼：全蛋殼於去離子水中清洗並清除內部之蛋白，置於烘箱以 55°C 烘乾 24 小時，水分含量達 5 % 以下，再以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，使用 200 號篩過濾後，置入乾燥皿備用。
2. 蛋殼膜：全蛋殼於去離子水中清洗並清除內部之蛋白，粉碎蛋殼與蛋殼膜，並以清水沖洗攪拌再以篩網過濾後靜置，利用比重差異之方式分離出蛋殼膜，置於烘箱以 55°C 烘乾 24 小時，水分含量達 5 % 以下，再以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，使用 200 號篩過濾後，置入乾燥皿備用。
3. 去膜蛋殼：全蛋殼於去離子水中清洗並清除內部之蛋白，以手剝方式分離蛋殼與蛋殼膜後，取蛋殼部分置於烘箱以 55°C 烘乾 24 小時，水分含量達 5 % 以下，再以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，使用 200 號

篩過濾後，置入乾燥皿備用。

## (二) 鎳離子濃度試驗

### 1. 標準曲線之制定

(1) 以二氯化鎳配製 3.125、6.25、12.5、25、50 及 100 ppm 之標準溶液。

(2) 使用分光光度計以波長 465 nm 製作標準液離子濃度之標準曲線。

### 2. 鎳離子濃度測定

(1) 以二氯化鎳配製鎳離子濃度 25、50、100、200 mg/L 之標準溶液。

(2) 取 0.2 克吸附劑試樣，加入不同鎳離子濃度組別之水溶液 20 mL。

(3) 混勻吸附劑與含鎳離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 經 100 rpm 震盪 24 小時。

(4) 以一號濾紙過濾後，以 3,500 rpm 離心 15 分鐘。

(5) 離心後取上清液 2.5 mL 使用 0.22 μm 過濾。

(6) 加入 12.5 mL 去離子水、4 mL 氫氧化鈉，5 mL 過硫酸銨，2 mL 丁二酮肟。

(7) 行呈色 30 分鐘後，使用分光光度計之標準曲線以波

長 465 nm 測定吸附後之剩餘濃度。

(8) 吸附率 (adsorption) 運算公式：

$(\text{初始濃度} - \text{剩餘濃度}) \div \text{初始濃度} \times 100$

= 吸附率 (%)。

### 3. 吸附劑劑量試驗

(1) 以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液。

(2) 根據不同組別加入 0.1、0.2、0.4 及 0.8 克吸附劑試樣，加入鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3) 重複離子濃度測定之步驟 (3) 至步驟 (8)。

### 4. 吸附時間試驗

(1) 以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液。

(2) 取 0.2 克吸附劑試樣，加入鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3) 混勻吸附劑與含鎳離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 與 100 rpm 不同組別震盪 1、2、3、24、48 及 72 小時。

(4) 重複依前述離子濃度測定之步驟 (4) 至步驟 (8)。

### 5. 環境溫度試驗

(1) 以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液。

(2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)混勻吸附劑與含鎳離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定不同組別溫度 15、25、35 及 45 °C 與 100 rpm 震盪 24 小時。

(4)重複鎳離子濃度測定之步驟 (4) 至步驟 (8)。

## 6. pH 試驗

(1)以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.76)，並以硝酸與氨水調整 pH 至 1、2、3、4、5、6、7、8 及 9。

(2)重複鎳離子濃度測定之步驟 (2) 至步驟 (8)。

## (三)銀離子濃度測定

### 1. 標準曲線之制定

(1)配製 6.25、12.5、25、50 及 100 ppm 之標準溶液。

(2)使用分光光度計以波長 540 nm 製作標準液離子濃度之標準曲線。

### 2. 離子濃度試驗

(1)以硝酸銀配製銀離子濃度 25、50、100、200 mg/L

之水溶液

- (2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入不同銀離子濃度組別之水溶液 20 mL
- (3)混勻吸附劑與含鎳之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 與 100 rpm 震盪 24 小時。
- (4)以一號濾紙過濾後，以 3500 rpm 離心 15 分鐘。
- (5)離心後取上清液 5 mL 使用 0.22 μm 過濾。
- (6)加入 5 mL 去離子水、2 mL 檸檬酸-磷酸氫二鉀緩衝溶液、1 mL 偶氮砷Ⅲ 及 1.2 mL 抗壞血酸。
- (7)混勻後，以 90 °C 隔水加熱 4.5 分鐘，冷卻至室溫。
- (8)使用分光光度計之標準曲線以波長 540 nm 測定吸附後之剩餘濃度。
- (9)吸附率運算公式：

$$\begin{aligned} & (\text{初始濃度} - \text{剩餘濃度}) \div \text{初始濃度} \times 100 \\ & = \text{吸附率} (\%) \end{aligned}$$

### 3. 吸附劑劑量試驗

- (1)硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液。
- (2)根據不同組別加入 0.1、0.2、0.4 及 0.8 克吸附劑試樣，加入銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)重複銀離子濃度測定之步驟 (3) 至步驟 (9)。

#### 4. 吸附時間試驗

(1)以硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液。

(2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)混勻吸附劑與含銀離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 與 100 rpm 不同組別震盪 1、2、3、24、48 及 72 小時。

(4)重複銀離子濃度測定之步驟 (4) 至步驟 (9)。

#### 5. 環境溫度試驗

(1)以硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液。

(2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)混勻吸附劑與含銀離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定不同組別溫度 15、25、35 及 45 °C 與 100 rpm 震盪 24 小時。

(4)重複銀離子濃度測定之步驟 (4) 至步驟 (9)。

#### 6. pH 試驗

(1)以硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH

5.2)，並以硝酸與氨水調整 pH 至 1、2、3、4、5、6、7、8 及 9。

(2)重複銀離子濃度測定之步驟 (2) 至步驟 (9)。

#### 四、統計分析

每一種樣品重複試驗 10 次，每次分析再採 2 重複，並以 Statistical analysis system (SAS, 1999) 統計套裝軟體分析。本次試驗設計為完全隨機試驗 (Completely randomized design; CRD)，將試驗數據以一般線性模式 (GLM procedure) 進行變方分析與鄧肯氏新多變域分析法 (Duncan's new multiple range test)，比較各種吸附劑對溶液中金屬離子吸附能力。

## V. 結果與討論

重金屬對環境危害極大，且會造成人體之損害，銀與鎳為高價值之貴重金屬，回收再利用可降低貴重金屬之流失。蛋殼與蛋殼膜為一價廉且取得方便之吸附劑，研究系以取材自東海大學校內早餐店之廢棄蛋殼，以去離子水清洗後分別制得含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼作為吸附劑，以不同反應時間、金屬離子濃度、吸附劑劑量、溫度、pH 之環境下，經分組震盪反應後，測其水溶液中剩餘之金屬離子濃度，並測定各樣品之吸附率。以期能利用液蛋工廠所產出之大量副產物將水溶液中之重金屬含量降至最低，達到降低處理重金屬廢液之成本並回收工業流程中之貴重金屬。

### 一、反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討不同反應時間對含膜蛋殼 (ESWM)、蛋殼膜 (ESM) 及去膜蛋殼 (ES) 吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗係取 20 mL 含鎳之水溶液 (100 mg / L)，加入 0.2 克吸附劑，分別以為 1、2、3、24、48 及 72 小時經 100 rpm 與 25°C 水浴震盪處理後過濾，濾液以分光光度計測定剩餘鎳

濃度，依公式計算吸附率。圖 6 為反應時間 1–72 小時範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於每個反應時間，蛋殼膜對鎳離子之吸附能力皆優於含膜蛋殼與去膜蛋殼並達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，含膜蛋殼與去膜蛋殼兩吸附劑則於每個反應時間皆差異不顯著。含膜蛋殼於反應時間 1 小時吸附率為 17.6 %，於 72 小時對鎳離子具最佳之吸附能力其吸附率達 23.0 %，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。蛋殼膜於反應時間 1 小時具 28.4 % 之吸附率，而至反應時間 48 小時對鎳離子達最佳之吸附能力吸附率 (34.9 %)，且與 3 小時內吸附能力達差異顯著。去膜蛋殼於反應時間 1 小時具 16.3 % 之吸附率，至反應時間 2 小時對鎳離子吸附率達 20.4 %，但於其他任何反應時間之吸附率皆差異不顯著。綜合以上結果，三吸附劑之吸附率與處理時間之增加似並不一致，並隨著時間增長而趨緩。Ewecharoen *et al.* (2009) 指出，使用活性碳與經放射線照射後之活性碳吸附水溶液中之鎳離子，經反應 2 小時後，其吸附量為每克活性碳分別可吸附 44.1 mg 與 55.7 mg 之鎳離子，經換算後其吸附率為 30.7 % 與 38.4 %。另一文獻中指出，以氫氧化鐵結合後之蛋殼吸附磷酸鹽，試驗初期

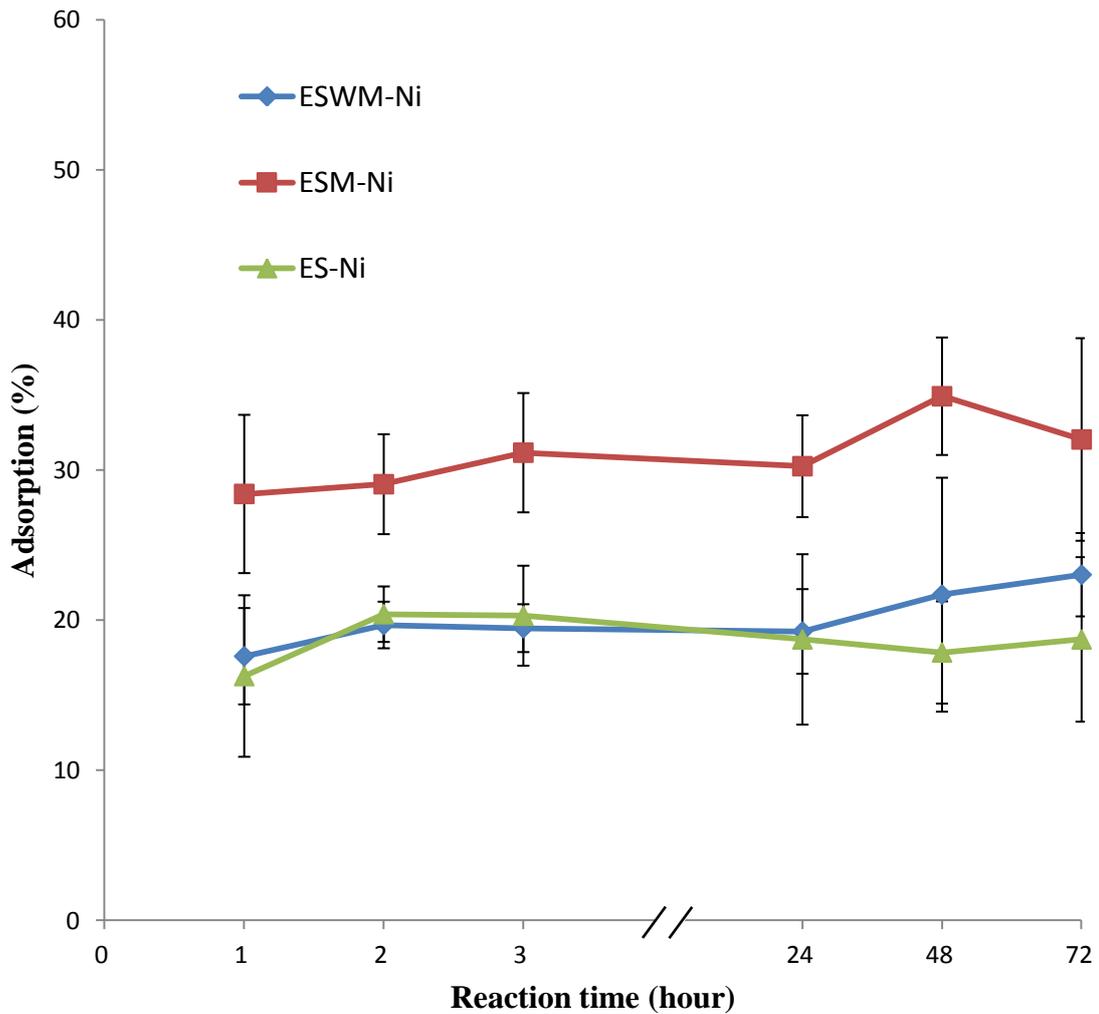


圖 6 反應時間對不同吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure 6 Effect of reaction time for three kinds of adsorbent on the adsorption of nickel.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm, pH 5.76.

\*\*ESWM, ESM and ES were the egg shell with membrane, egg shell membrane and egg shell without membrane, respectively.

吸附速率迅速，而後逐漸趨緩。磷酸鹽初始濃度高吸附量較大，可能的原因為吸附初始吸附劑表面之可吸附位為空的，且濃度梯度差大。隨著時間的增加，吸附劑表面之可吸附位減少，且因為表面之相斥力，吸附劑表面剩餘空的吸附座難以再快速吸附 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。通常吸附作用涉及表面反應步驟，吸附初期為迅速的；接著隨著可吸附座減少，吸附趨緩 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。另一文獻指出以木質素吸附水溶液中鉛、銅、鎘、鋅及鎳離子，其結果亦為初期吸附快速，而後趨緩，其對於各重金屬之吸附能力為鉛 > 銅 > 鎘 > 鋅 > 鎳，對鎳之吸附能力較差 (Guo *et al.*, 2007)。Misraa *et al.* (2011) 以活性碳吸附鎳之研究結果亦為如此。Arami *et al.* (2008) 於文獻中指出，以蛋殼膜吸附水溶液中染料易有吸附初期迅速後期隨可吸附位置之減少，吸附速率趨緩之現象。

## 二、鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗係以不同濃度之含鎳之水溶

液 20 mL，加入 0.2 克吸附劑，鎳離子濃度分別為 25、50、100 及 200 mg/L，經 100 rpm 與 25°C 水浴震盪 24 小時，以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 7 為鎳離子濃度 25 - 200 mg/L 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於各濃度下，蛋殼膜對鎳離子之吸附能力皆為三吸附劑中最佳者且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。於鎳離子濃度 25 - 50 mg/L 範圍內，含膜蛋殼之吸附能力優於去膜蛋殼且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，然而鎳離子濃度超過 100 mg/L 時，含膜蛋殼與去膜蛋殼之吸附能力差異不顯著。蛋殼膜、去膜蛋殼與含膜蛋殼在 25 mg/L 鎳離子濃度時，吸附率分別達 86.1、53.5 及 50.3 %。而於濃度 200 mg/L 時，分別為 18.9、22.0 及 16.8 %。

Mezenner and Bensmaili (2009) 於文獻中指出，以氫氧化鐵結合後之蛋殼吸附磷酸鹽，吸附率隨著初始濃度之增加而下降，磷酸鹽濃度從 2.8 mg/L 上升至 110 mg/L 其吸附率從 95% 下降至 64%。高濃度磷酸鹽時吸附率較低，其推測原因為於一定吸附劑劑量下，總可利用吸附位相等，初始濃度增加則吸附劑對磷酸鹽的移除率隨之下降。Dahiya *et al.* (2008) 以微生物吸附水中之鉛、銅、鎳及鈷，結果亦然。

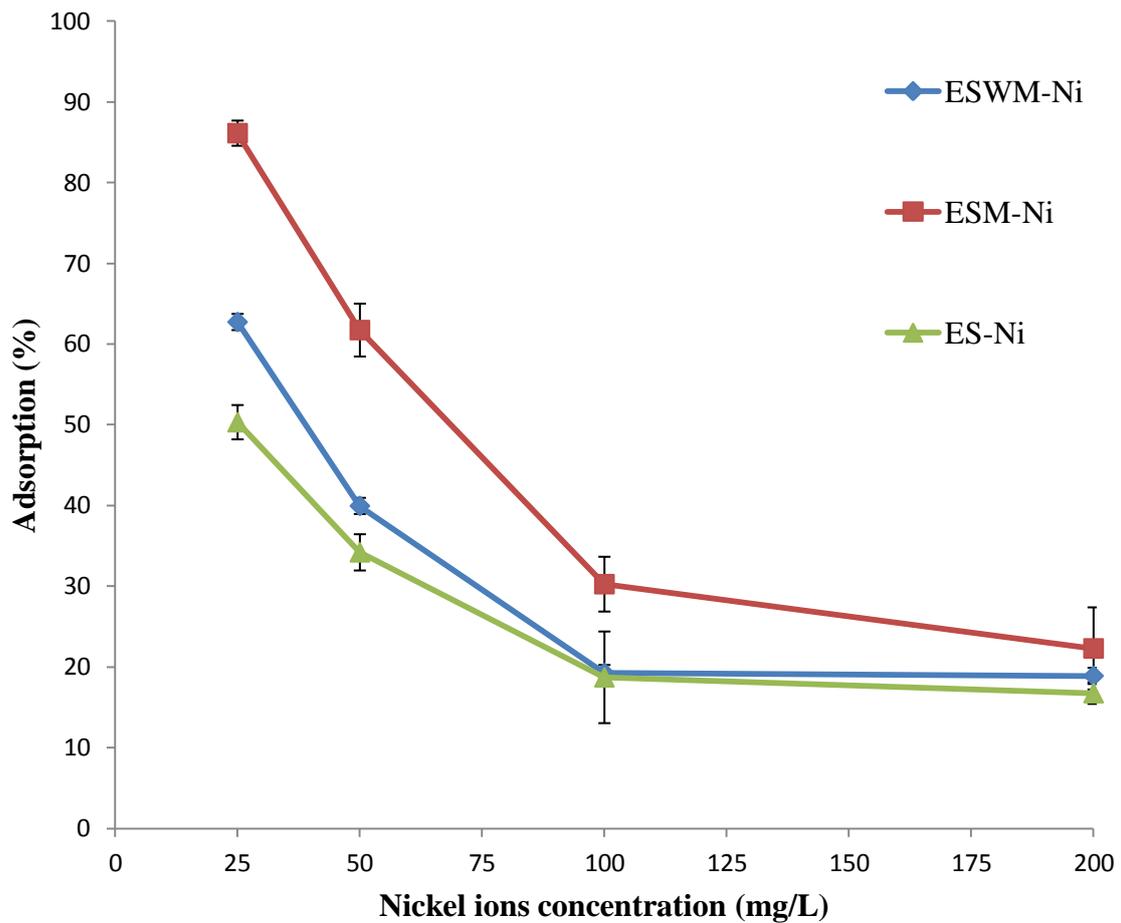


圖 7 鎳離子濃度對不同吸附劑吸附力之影響。

Figure 7 Effect of nickel concentration ions on the adsorption of adsorbents.

\*Reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm, pH 5.76.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

Kalmykova *et al.* (2008) 以泥煤灰吸附水溶液中鎘、銅、鎳、鉛及鋅之研究中亦提出過高的離子密度，會造成可吸附位之飽和，更多之金屬離子無法與可吸附位結合，造成吸附率隨之下降。

### 三、 吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，鎳離子濃度為 100 mg/L 之 20 mL 含鎳之水溶液，加入不同劑量之吸附劑，分別為 0.1、0.2、0.4 及 0.8 g 組別，以 100 rpm 與 25°C 水浴震盪，應用以分光光度計測定剩餘濃度，並計算其吸附率。圖 8 為吸附劑劑量 0.1 - 0.8 g 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於吸附劑劑量 0.1 g 時，三吸附劑之吸附率差異不顯著，而 0.2 - 0.8 g 之吸附劑劑量範圍內，其吸附率皆為蛋殼膜最佳，含膜蛋殼次之，去膜蛋殼最差。含膜蛋殼、蛋殼膜與去膜蛋殼於吸附劑劑量 0.8 g 時，吸附率分別可達 58.2、90.9 與 54.4 %，其吸附率隨吸附劑劑量之增加而增

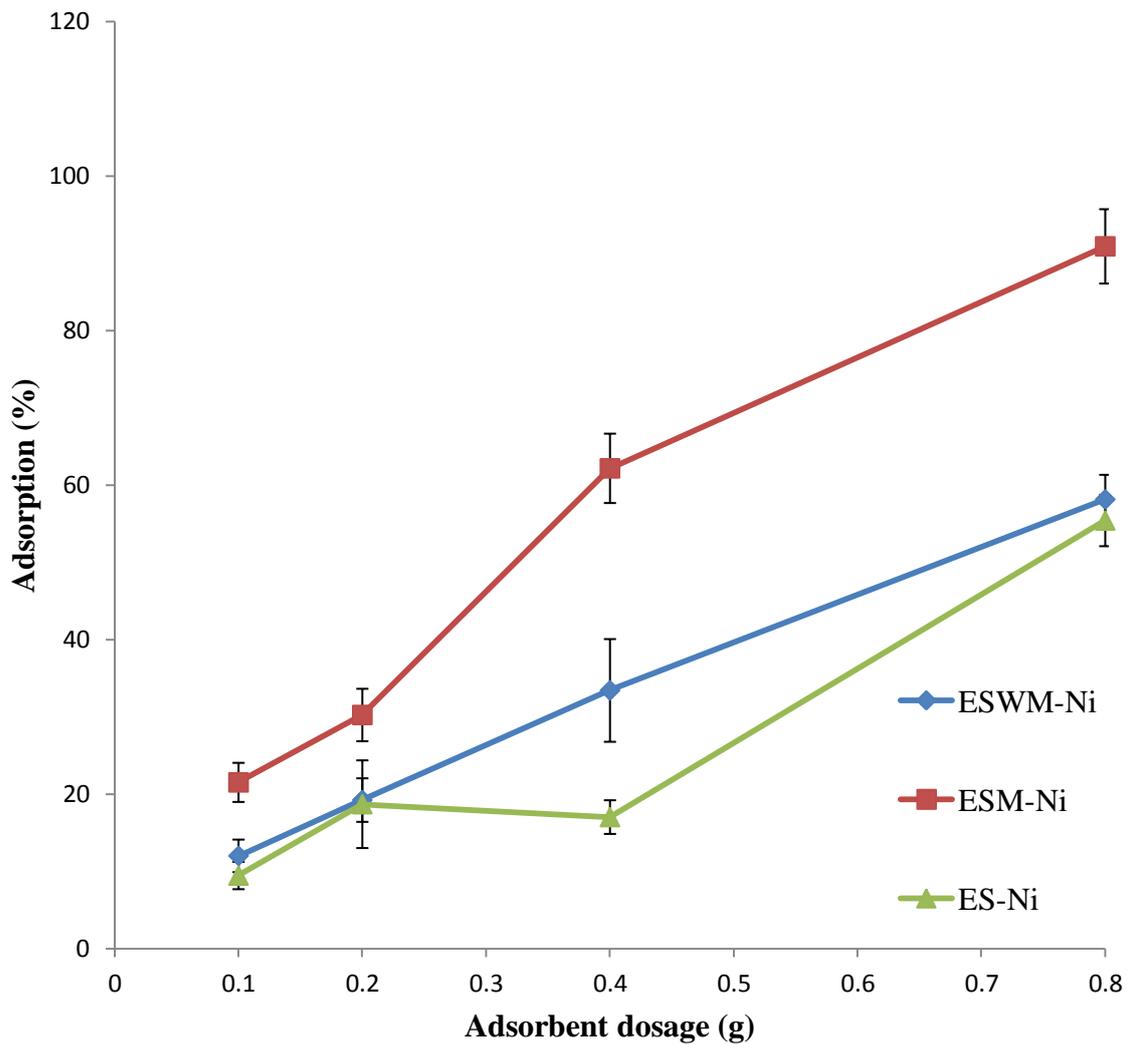


圖 8 吸附劑劑量對吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure 8 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of nickel ion.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, reaction time: 24

hours, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm, pH

5.76.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

加且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，惟於去膜蛋殼吸附劑劑量 0.4 克時吸附率略低於劑量 0.2 克，但差異不顯著。以蛋殼所製成之碳脛磷灰石吸附水溶液中銅與鎘離子，其吸附能力亦隨吸附劑劑量之增加而上升。Jai *et al.* (2007) 以鍛燒蛋殼吸附綜合性廢水中鉻離子與鎘離子，其吸附能力隨吸附劑劑量之增加而增加。另一文獻指出，以蛋殼填充管柱用以吸附銅離子，其吸附能力隨著蛋殼劑量之增加而增加，作者探討其原因可能為增加吸附劑劑量使總可吸附位增加，致使吸附能力提高 (Vijayaraghavan *et al.*, 2005)。Zheng *et al.* (2007) 以碳脛磷灰石吸附水溶液中銅與鎘離子，研究亦顯示其吸附能力隨吸附劑劑量上升而上升，於劑量 5 g/L 時達到吸附最大值。

#### 四、溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，鎳離子濃度為 100 mg/L 之含鎳之水溶液 20 mL，加入 0.2 g 之吸附劑，以 100 rpm，在不同溫度，分別於 15、25、35 及 45 °C 之環境下水浴震盪，最後以分光光度計測驗剩餘濃度，

並計算出吸附率。圖 9 為溫度 15–45 °C 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於 15 與 25 °C 環境下，蛋殼膜表現最佳，去膜蛋殼最差且達差異顯著，隨溫度上升含膜蛋殼與去膜蛋殼之吸附率隨之上升，惟蛋殼膜之上升程度不若含膜蛋殼與去膜蛋殼明顯。於 35°C 時，三吸附劑差異不顯著，而在 45°C 時吸附率為含膜蛋殼最佳，蛋殼膜可能係因溫度過高而有變性之虞而顯現最差。含膜蛋殼於 15°C 環境下吸附率為 12.0 %，其吸附率隨溫度上升而上升至 45°C 環境下具最佳吸附率為 79.1 % 且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。溫度對蛋殼膜吸附鎳離子之影響並不大，於 25°C 環境下具最差之吸附率其為 30.3 %，而於 45°C 環境下吸附率最佳，達 45.5 %，但與 35°C 環境下之吸附率無顯著差異。去膜蛋殼吸附率隨溫度上升而上升並達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，於 45°C 環境下具最佳吸附率 73.2 %，然 15°C 與 25°C 間吸附率差異不顯著。以氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽其吸附較果隨著溫度之增加而增加，作者表示氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽可能為吸熱反應，故其吸附能力隨著溫度之增加而增加，此外文中提及改變溫度亦可能造成磷酸鹽產生沉澱現象 (Mezenner and

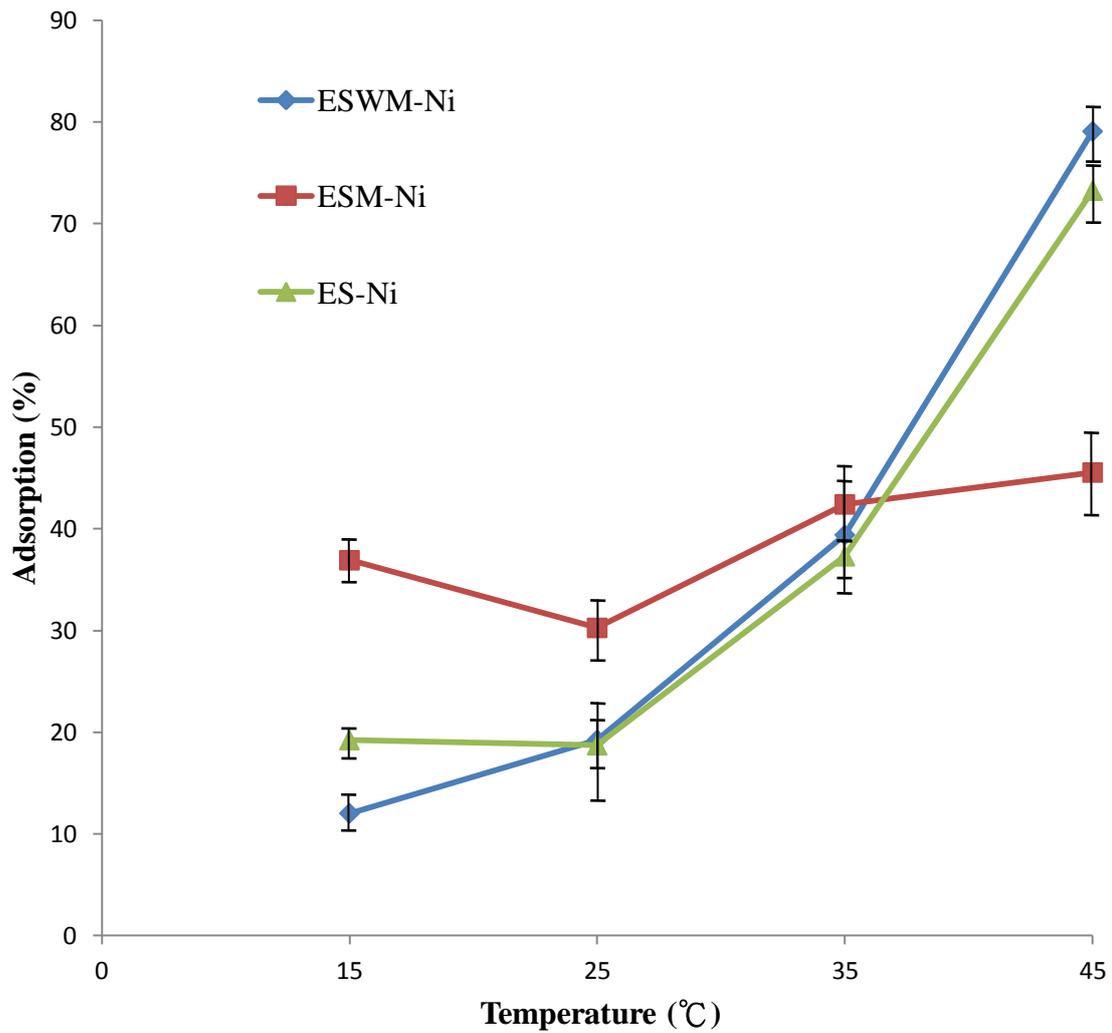


圖 9 溫度對不同吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure 9 Effect of temperature on the adsorption of nickel for adsorbents.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, and particle size < 0.74 mm, pH 5.76.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

Bensmaili, 2009)。另一文獻以小麥桿吸附鋅與鎳，結果亦為其吸附能力亦隨溫度之上升而增加 (Doan *et al.*, 2008)。

## 五、pH 對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討 pH 對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，鎳離子濃度為 100 mg/L 之含鎳之水溶液 20 mL (pH 5.76)，加入 0.2 g 之吸附劑，以 100 rpm，在不同 pH，分別於 pH 1、2、3、4、5、6、7、8 與 9 之環境下水浴震盪，最後以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 10 為 pH 1–9 之範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於每個 pH 環境下，其吸附率皆為蛋殼膜最佳，去膜蛋殼為三吸附劑中最差者，且兩者間差異顯著 ( $P < 0.05$ )。蛋殼膜之吸附率於較高 pH 環境下 (pH 7、8、及 9) 優於低 pH (pH 1、2、3 及 4)，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，蛋殼膜於 pH 3 環境下吸附率只具有 9.9%，然於 pH 9 時吸附率可達 85.5%。含膜蛋殼於較高 pH 環境下 (pH 6、7、8、9) 優於低 pH (pH 1、2、3、4) 環境下之吸附率，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，於 pH 9 時，其吸附率可

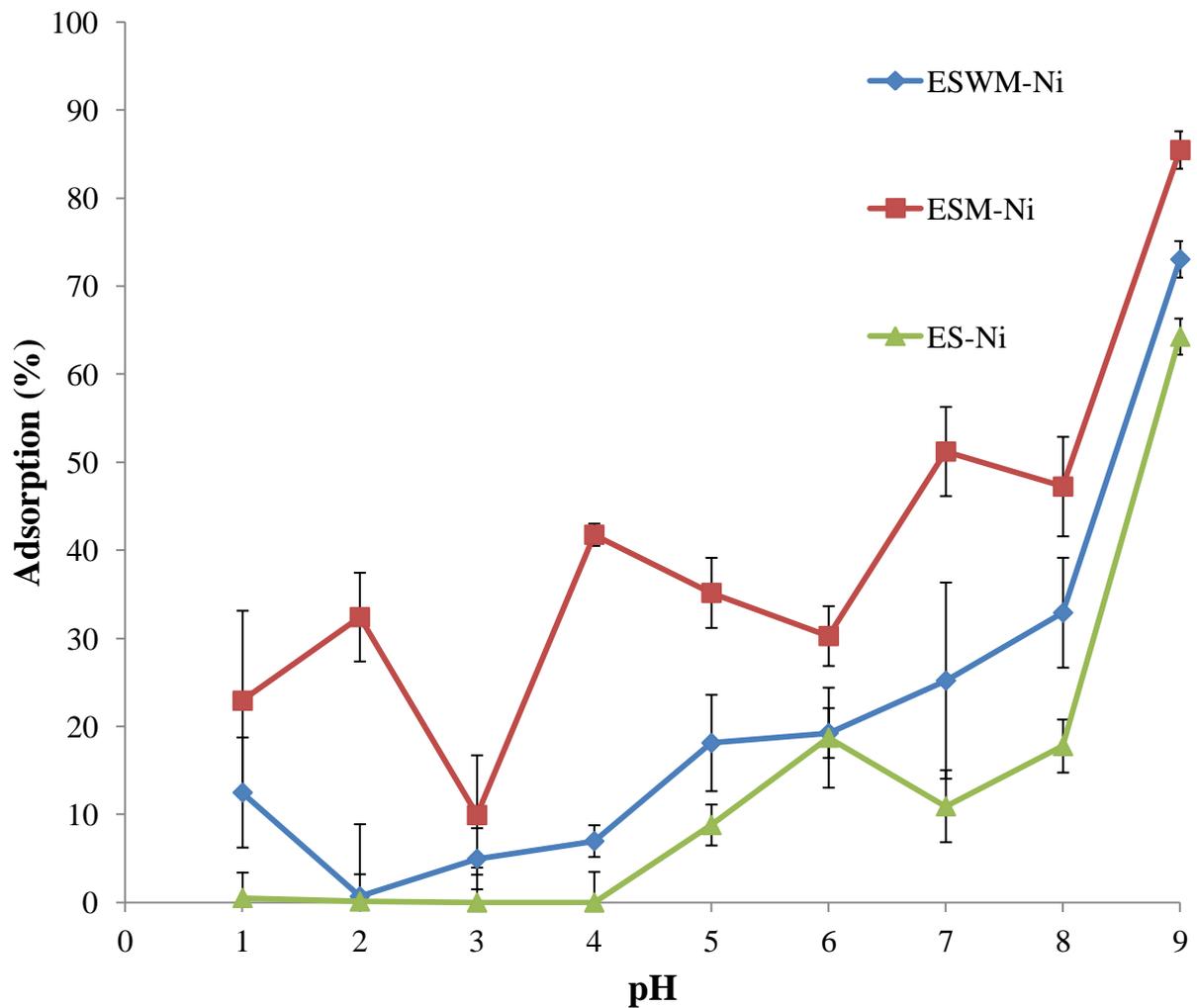


圖 10 pH 對不同吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure 10 Effect of pH on the adsorption of nickel for various adsorbents.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours,  
adsorbent dosage: 0.2 g, and particle size < 0.74 mm.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

達 73.0 %，而於 pH 2 環境下只具有 0.2 % 吸附率。去膜蛋殼吸附率於較高 pH 環境下 (pH 5、6、7、8 與 9) 優於低 pH (pH 1、2、3 及 4)，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，於 pH 3 與 4 時去膜蛋殼之吸附率僅為 0.0 %，而至 pH 9 時去膜蛋殼最佳之吸附率 64.3 %。以蛋殼所製成之碳羥磷灰石吸附水溶液中銅與鎘離子，其吸附率大至隨著 pH 值之上升而上升。推測原因為碳羥磷灰石以離子交換方式吸附水溶液中銅離子，當 pH 低時，水溶液中之  $H^+$  較多，使得吸附作用傾向於逆向之解吸附，故吸附率較低。另一文獻指出以木質素吸附水溶液中鎳離子，其離子交換作用隨著 pH 增加而上升，故吸附能力隨之上升 (Guo *et al.*, 2007)。於泥煤灰吸附鎘、銅、鎳、鉛及鋅之研究中指出，當 pH 增加時，其吸附能力亦隨之上升，其可能原因為泥煤灰與這些金屬之吸附機制為離子交換，當 pH 上升使離子交換作用增加，進而增加吸附能力 (Kalmykova *et al.*, 2008)。另一文獻以小麥桿吸附鋅與鎳，結果亦為吸附能力隨 pH 之增加而增加，並指出小麥桿表面可吸附重金屬之組成可能不同，於不同 pH 可能觸發不同成分進行吸附，於 pH 較低時，水溶液中之  $H^+$  可能與鎳離子競爭吸附劑上可結合位置 (Doan *et al.*, 2008)。

## 六、反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響

為探討不同反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗銀離子濃度為 100 mg/L 之 20 mL 含銀之水溶液，加入 0.2 克吸附劑，分為 1、2、3、24、48 及 72 小時組別，以 100 rpm 與 25°C 水浴震盪後過濾，使用分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 11 為反應時間 1-24 小時範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於反應時間 3-72 小時，皆為蛋殼膜優於含膜蛋殼，去膜蛋殼吸附率為三者中最差，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。然於反應時間 1-2 小時處理下，含膜蛋殼與去膜蛋殼差異不顯著。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼分別於反應時間 3、72 及 3 小時具最佳之吸附率 55.7、88.7 及 50.2 %，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。以木質素吸附水溶液中鉛、銅、鎘、鋅及鎳，其結果同樣為吸附初期快速而後逐漸趨緩 (Guo *et al.*, 2007)。Arami *et al.* (2008) 於文獻中亦指出，以蛋殼膜吸附水溶液中染料 Acid Red 14 與 Acid blue 92，結果於 60 分鐘即達

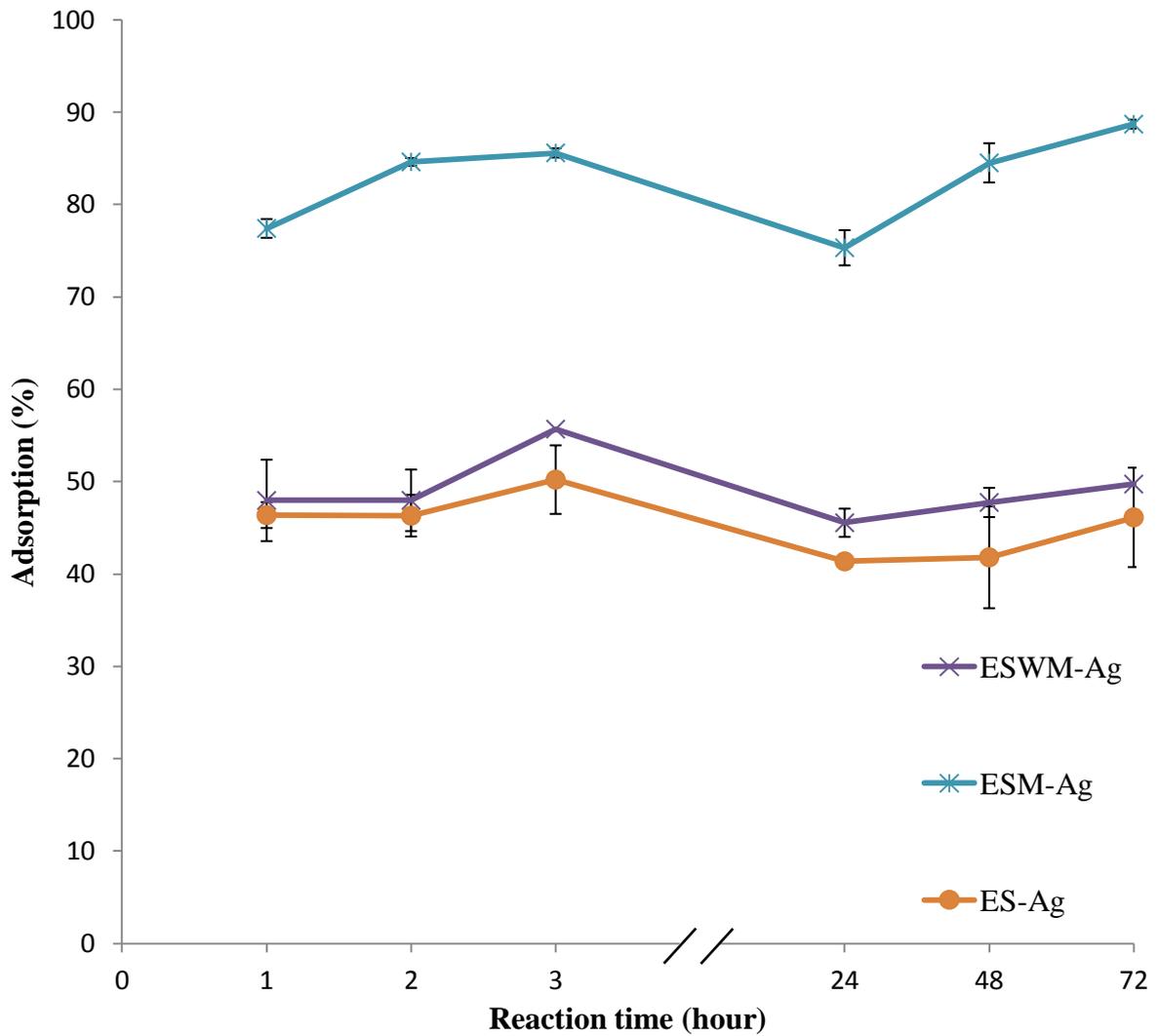


圖 11 反應時間對吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 11 Effect of reaction time on the adsorption of silver for adsorbents.

\*Silver concentration: 100 mg/L, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm, pH 5.2.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

到吸附動態平衡，其吸附率未隨時間之增加而增加。本試驗結果指出，於吸附 1 小時含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼即可達到 48.0、77.4 及 46.3 % 代表其初期亦為吸附快速，並緩慢上升而後逐漸達到吸附之動態平衡。Ishikawa *et al.*

(2002) 使用蛋殼膜吸附鈾與鈷離子，結果亦顯示吸附於 24 小時後吸附率上升趨緩。Huo *et al.* (2009) 使用青黴菌屬用以吸附銀離子，結果顯示其吸附率隨反應時間上升，而至兩小時後逐漸趨緩，與先前其他的研究一致。

### 七、銀離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響

為探討銀離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，以不同濃度之含銀之水溶液 20 mL，加入 0.2 克吸附劑，銀離子濃度分為 25、50、100 及 200 mg/L 組別，以 100 rpm 與 25 °C 水浴震盪，以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 12 為銀離子濃度 25 - 200 mg/L 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於任何濃度下，其吸附能力皆為蛋殼膜之吸附率大於含膜蛋

殼，去膜蛋殼之吸附效果最差，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼於銀離子濃度 200 mg/L 環境下，吸附率分別為 42.4、48.2 及 40.0，而於銀離子濃度 25 mg/L 時，吸附率達 53.5 %、100.0 % 及 47.2 %。Arami *et al.*, (2008) 以蛋殼膜吸附水溶液中染料 Acid Red 14 與 Acid blue 92，其吸附能力隨染料濃度之增加而下降，其可能原因為蛋殼膜劑量固定，其有效吸附位亦為固定數量，故吸附能力隨濃度增加而下降。

#### 八、吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，銀離子濃度為 100 mg/L 之 20 mL 含銀之水溶液，加入不同劑量之吸附劑，分別為 0.1、0.2、0.4 及 0.8 g 組別，以 100 rpm 與 25°C 水浴震盪 24 小時，以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 13 為吸附劑劑量 0.1 - 0.8 g 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於任何劑量下，蛋殼膜之吸附率皆為三吸附劑中

最佳者，於吸附劑劑量 0.1 與 0.2 g，含膜蛋殼吸附率優於去膜蛋殼，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。然於吸附劑劑量 0.4 與 0.8 g 環境下含膜蛋殼與去膜蛋殼吸附率差異不顯著。含膜蛋殼劑量 0.1 g 時吸附率為 31.0 %，於劑量 0.2 g 時，具最佳之吸附率 45.6 %，其後吸附率並未隨吸附劑量之增加而增加。蛋殼膜於 0.1 g 劑量時吸附率為 55.5 %，並於 0.4 g 劑量下具有 88.1 % 之吸附率，而於 0.8 g 劑量下之吸附效果不升反降。去膜蛋殼之吸附率於 0.1 g 為 27.4 %，其吸附能力隨劑量之上升而些許上升，但於劑量 0.4 - 0.8 g 之間差異不顯著。有關蛋殼吸附鐵離子之文獻指出，蛋殼添加量從 0.5 g/L 增加至 5 g/L，其吸附率於 2.5 g/L 前隨吸附劑劑量之增加而增加，2.5 g/L 時具有最大移除率 96.43 %，此後 移除率隨著吸附劑劑量之增加而有些微的減少，高吸附劑量可能產生凝集，重疊與過壅擠之現象，使接觸表面積減少，以至於吸聚力下降 (Yeddou and Bensmaili, 2007)。

以氫氧化鐵結合後之蛋殼吸附磷酸鹽，移除率隨著吸附劑劑量之增加而增加同時在高劑量時達到飽和，吸附劑劑量高過 10 g/L 後吸附率開始下降。因此可能為過高劑量吸附劑引起總粒子數過多而在結合點產生干擾或相斥力，所以減少磷

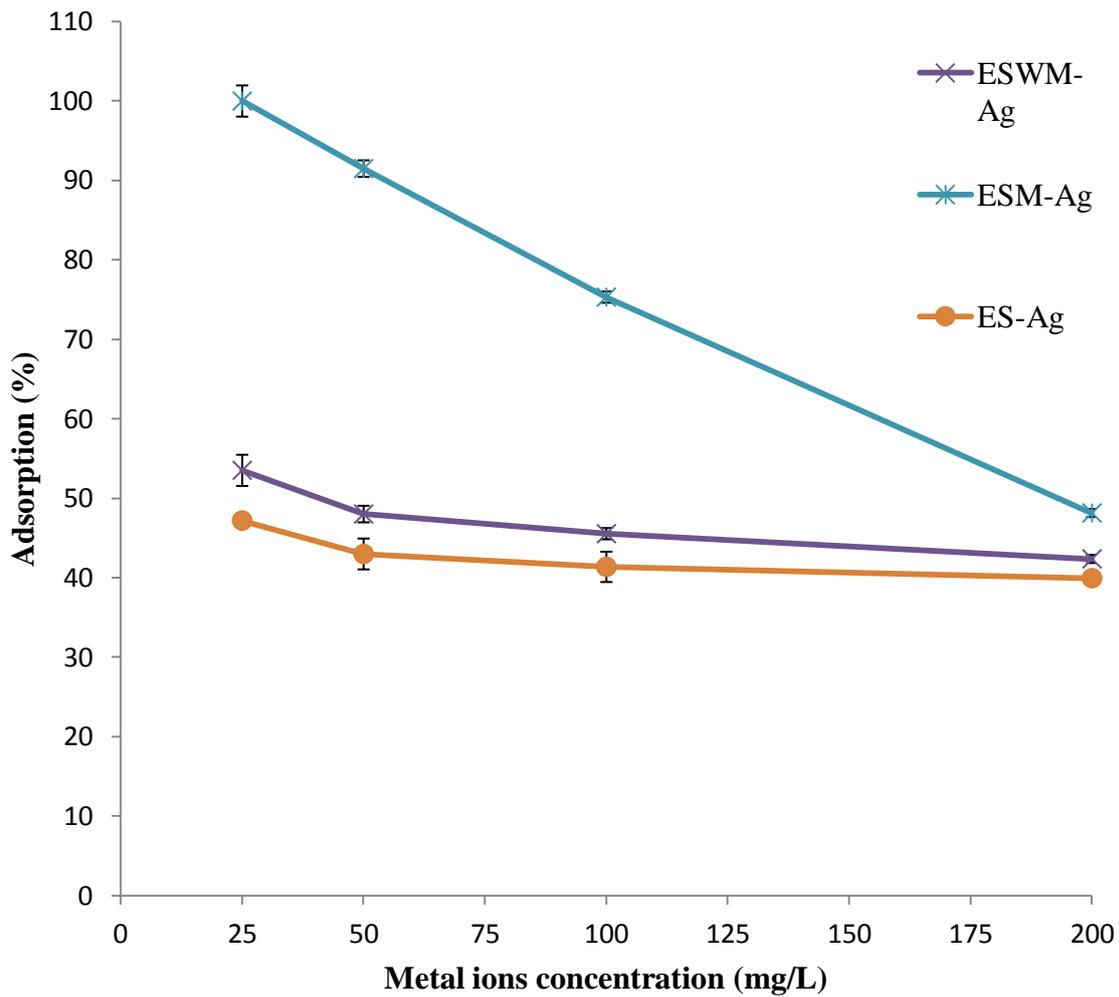


圖 12 銀離子濃度對吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 12 Effect of metal ions on the adsorption of silver on adsorbent.

\*Reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm, pH 5.2.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

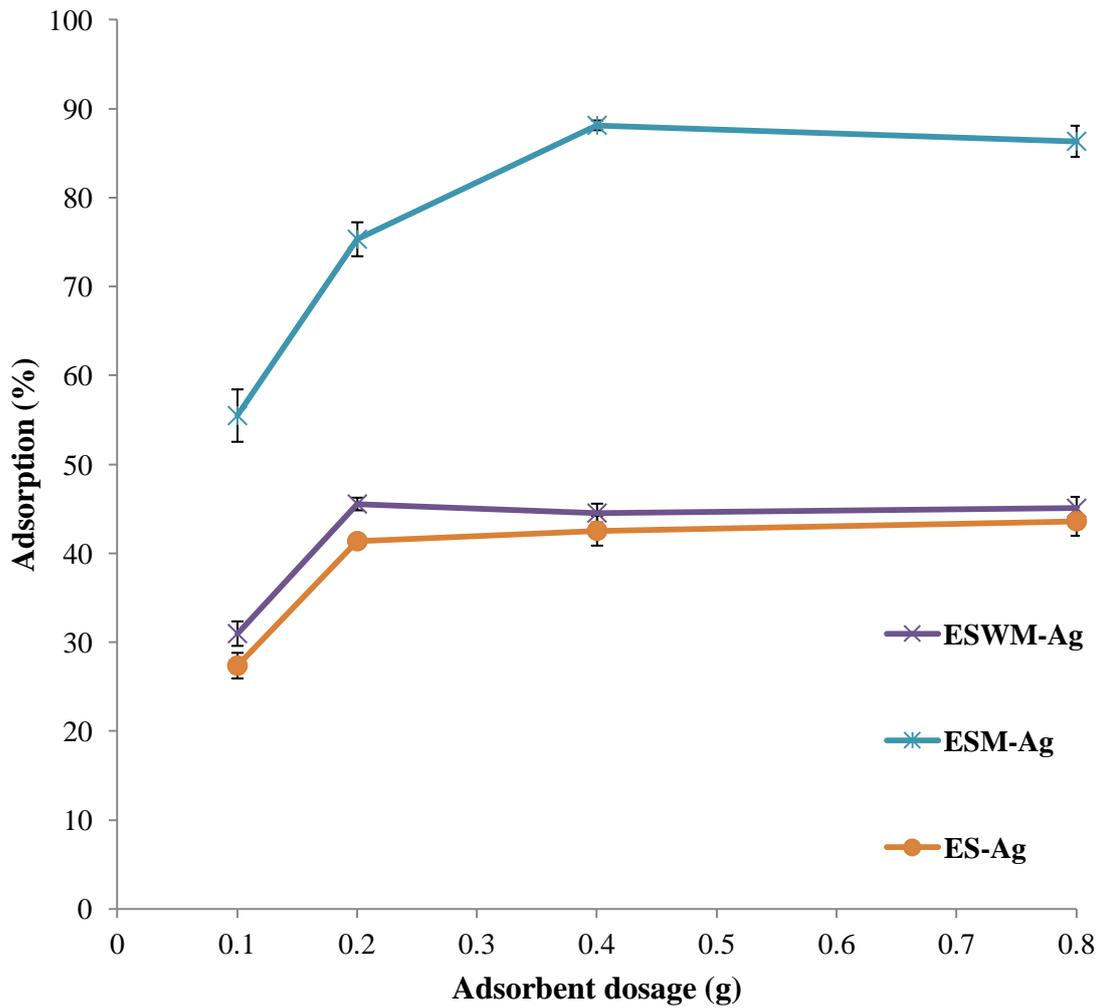


圖 13 吸附劑劑量對吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 13 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of silver for adsorbents.

\*Silver concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm, pH 5.2.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

酸鹽離子與吸附劑作用的總表面積 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。

### 九、溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，銀離子濃度為 100 mg/L 之含銀之水溶液 20 mL，加入 0.2 g 之吸附劑，以 100 rpm，在不同溫度，分別於 15、25、35 及 45 °C 之環境下水浴震盪，最後以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 14 為溫度 15 - 45°C 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，每一溫度下皆為蛋殼膜之吸附率最佳，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。於 15、25 及 45°C 範圍內吸附率為含膜蛋殼優於去膜蛋殼，然於 35°C 環境下，以去膜蛋殼之吸附率優於含膜蛋殼，並皆達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼於 25°C 處理下對銀離子之吸附率最差，分別為 45.6 %、75.3 % 及 41.4 %。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼以 45°C 環境下分別具最佳之吸附率 58.0 %、93.2 % 與 53.8 %，並皆達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。Ishikawa *et al.*

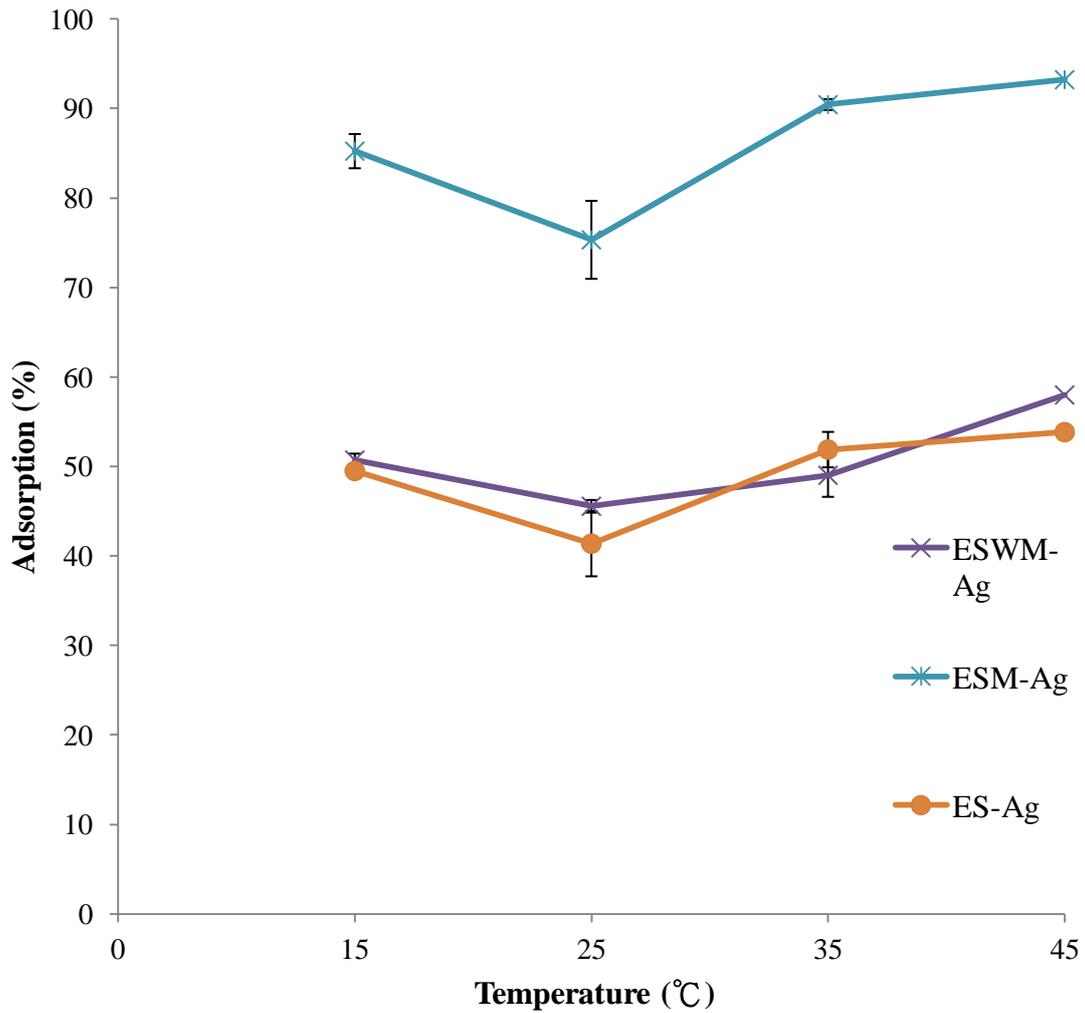


圖 14 溫度對吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 14 Effect of temperature on the adsorption of silver for adsorbent.

\*Silver concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, and particle size < 0.74 mm, pH 5.2.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

(2002) 以蛋殼膜吸附金離子其吸附能力隨處理組之溫度上升而上升。Shu *et al.* (2006) 以氨基磷酸樹脂吸附銀離子，結果顯示其吸附能力隨著溫度之增加而增加，而在 45°C 時具有最佳之吸附率。文中表示增加溫度可能增加吸附之反應速率，表示其吸附反應可能為一吸熱反應，故其吸附能力隨溫度之增加而增加。

十、pH 對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附銀離子之影響為探討 pH 對含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，銀離子濃度為 100 mg/L 之含銀之水溶液 20 mL，加入 0.2 g 之吸附劑，以 100 rpm，在 pH，分別於 pH 1、2、3、4、5、6、7、8 與 9 之環境下水浴震盪，最後以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 15 為 pH 1-9 之範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於任何 pH 環境下皆為蛋殼膜之吸附率最佳，於 pH 1、2、5、5 及 8 之環境下，含膜蛋殼之吸附率優於去膜蛋殼，然於 pH 3、4、7 及 9 則為去膜蛋殼優於含膜蛋殼之吸附率

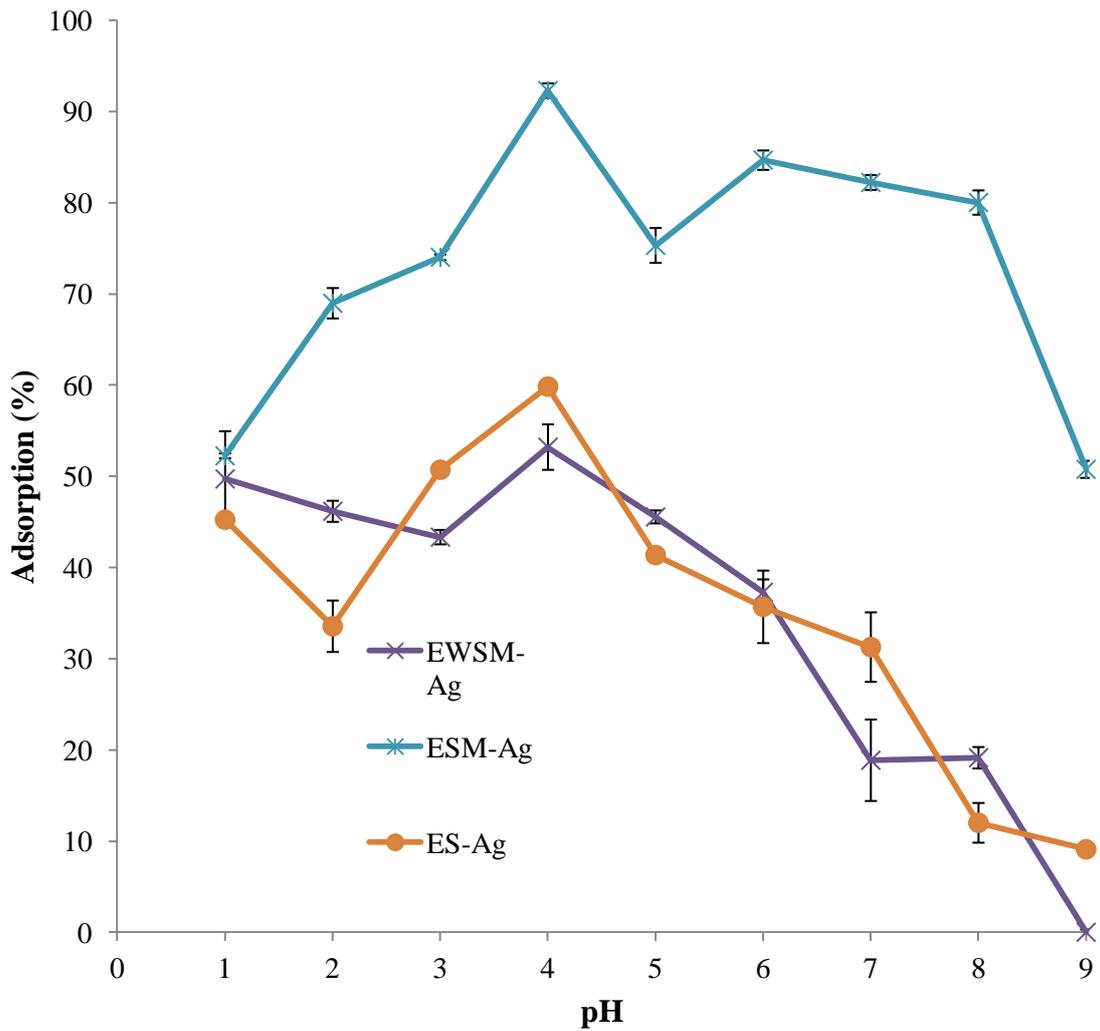


圖 15 pH 對吸附劑吸附銀離子之影響。

Fig. 15 Effect of pH on the adsorption of silver on adsorbent.

\*Silver concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours,  
adsorbent dosage: 0.2 g, and particle size < 0.74 mm.

\*\*ESWM、ESM and ES were expressed as Figure 6.

。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼皆於 pH 9 環境下具最差之吸附能力，其吸附率分別為 0.0、50.8 及 9.1 %，而最佳吸附率皆在 pH 4 時具 53.2、92.3 及 59.8 %。Ishikawa *et al.* (2002) 使用蛋殼膜吸附鈾與鈷離子，結果顯示其吸附鈾離子吸附效果隨 pH 之增加而上升，作者推論當 pH 低時，水中之陽離子  $H^+$  增加，使蛋殼膜上的蛋白質被質子化，進而使蛋殼膜因電荷相斥作用而使吸附能力下降，鈷離子則在 pH 3 時有最佳之吸附效果，推測在低 pH 時其吸附效果不佳之原因與鈾離子相同，而高於 pH 3 環境下可能生成  $Th(OH)^{3+}$ 、 $Th(OH)_2^{2+}$ 、 $Th_2(OH)_2^{6+}$  及  $Th(OH)^{3+}$  等溶解度較高之離子，造成吸附效果下降。

## VI. 結論

含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼，三吸附材料中蛋殼膜主要成分為蛋白質，含膜蛋殼與去膜蛋殼主要成分為無機物質。於不同時間處理下，三吸附劑對於鎳與銀之吸附率隨吸附時間之增加而增加，但其增加幅度並不大，故反應時間宜選擇三小時以內。三吸附劑對鎳與銀之吸附率皆隨著吸附劑劑量之增加而增加。蛋殼膜吸附能力為三吸附劑中最佳者，當反應時間 24 小時與溫度 25 °C 與對鎳與銀之最佳吸附率可達 90.91 % (蛋殼膜劑量 0.8 g、鎳離子濃度 100 m/L 與 pH 5.76) 與 100 % (蛋殼膜劑量 0.2 g、銀離子濃度 25 m/L 及 pH 5.2)。含膜蛋殼於反應時間 24 小時、吸附劑劑量 0.2 g 及離子濃度 100 m/L 對鎳與銀離子吸附率分別可達 79.1 (45 °C 與 pH 5.76) 與 58.0 % (45 °C 與 pH 5.2)，去膜蛋殼則為 73.1 (45 °C 與 pH 5.76) 與 59.8 % (25 °C 與 pH 4)，含膜蛋殼與去膜蛋殼於多數處理下兩者間差異不顯著。故汗水處理時，可直接使用全蛋殼為第一線吸附劑，無需特別將蛋殼膜與蛋殼分離，接著搭配蛋殼膜作為最後一道吸附劑處理，可同時降低汗水處理成本與達到排放標準。本研究結果，可提供不同濃度汗水處理適當條件之參考及應用。

## VII. 參考文獻

王明光。2000。環境土壤化學。第 5-6，12頁。五南圖書出版股份有限公司。台北市。

行政院厚生腫瘤中心。2011。**IARC classifies radiofrequency electromagnetic fields as possibly carcinogenic to humans**。

[http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2011/pdfs/pr208\\_E.pdf](http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2011/pdfs/pr208_E.pdf)

行政院農委會。2011。臺閩地區畜禽及其副產品生產量值。畜牧類公務統計報表。

<http://www.coa.gov.tw/view.php?catid=2445605>

行政院環境保護署。2012。地下水污染管制標準。行政院環境保護署環署發布法規。

<http://law.epa.gov.tw/zh-tw/laws/414943182.html>

林慶文。1983。蛋之化學與利用，第。華1-4，9-17頁。香園出版社，台北市。

近藤精一。2005。吸附科學，第6-8，13-14，115-116，120頁。化學工業出版社，北京。

張勝善。1986。蛋品加工學，第21-25，68-78頁。華香園出

版社，台北市。

郭思吟，2009，蛋殼廢棄物吸附水溶液中重金屬之能力。碩士論文。東海大學。

黃智銘，2002，幾丁聚醣吸附啤酒中嘌呤之研究。碩士論文。國立成功大學。

楊萬發。1995。水及廢水處理化學，第6-8，215-218頁。茂昌圖書有限公司，台北市。

董守安。2006。現代貴金屬分析，第3，13，16，90頁。化學工業出版社，北京。

蔡正國，2005，複合奈米碳管吸附水溶重金屬污染物之應用研究。碩士論文。國立雲林科技大學。

Arami, M., N. Y. Limaee, and N. M. Mahmoodi. 2008.

Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent.

Chem. Eng. J., 139: 2-10.

Babel, S., and T. A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater. B97:219-243.

Bailey, S. E., T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian. 1999.

- A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.  
Water Res. 33:2469-2479.
- Cervera, M. L., M. C. Arnal, and M. D. L. Guardia. 2003.  
Removal of heavy metals by using adsorption on alumina  
or chitosan. Anal. Bioanalytical Chem. 375:820-825.
- Chojnacka, K. 2005. Biosorption of Cr (III) ions by eggshells. J.  
Hazard. Mater. B121: 167-173.
- Dahiya, S., R.M. Tripathi, and A.G. Hegde. 2008. Biosorption of  
heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by  
pre-treated arca shell biomass. J. Hazard. Mater.  
150(2):376-386.
- Doan, H.D. A., Lohi, V.B.H. Dang, and T. Dang-Vu. 2008.  
Removal of  $Zn^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  by adsorption in a fixed bed of  
wheat straw. Process Saf. Environ. 86: 259-267.
- Ewecharoen, A., P. Thiravetyan, E. Wendel, and H. Bertagnolli.  
2009. Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted  
activated carbon. J. Hazard. Mater. 17:335-339.
- Guo, X., S. Zhang, and X. Shan. 2007. Adsorption of metal ions  
on lignin. J. Hazard. Mater. 1-9.

- Ha, Y. W., M. J. Son, K. S. Yun, and Yeong Shik Kim. 2007. Relationship between eggshell strength and keratan sulfate of eggshell membranes. *Comp. Biochem. Physiol. A: Physiol.* 147:1109-1115.
- He, X., J. Xie, S. Li, Y. Wei, Q. Cheng, K. Huang, X. Han, and H. Zhang. 2009. Progress of Adsorption Properties of Heavy Metals for Lignin and its Derivatives. *Guangdong Chemical Industry.* 36:81-83
- Hernández -Montoya, V., L. A. Ramirez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, and M.A. Montes-Moran. 2012. Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell. *Biochem. Eng. J.* 62:1-7.
- Huang C., Y. C. Chung, M. R. Liou. 1996. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer. *J. Hazard. Mater.* 45:265-277.
- Huo, H., H. Su, and T. Tan. 2009. Adsorption of Ag<sup>+</sup> by a surface molecular-imprinted biosorbent. *Biochem. Eng. J.* 150:139-144.

- Ishikawa, S. I., K. Sutma, K. Arihara, and M. Itoh. 2002.  
Selective recovery of uranium and thorium ions from dilute aqueous solutions by animal biopolymers. *Biol. Trace Elem. Res.* 86:227-236.
- Ishikawa, S. I., K. Suyama, K. Arihara, and M. Itoh. 2002.  
Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane. *Biores. Technol.* 81:201-206.
- Jai, P. H., J. S. Wook, Y. J. Kyu, K. B. Gil, and L. S. Mok. 2007.  
Removal of heavy metals using waste eggshell. *J. Environment Sci.* 19:1436-1441.
- Kalmykova, Y., A. M. Stromvall, and B. M. Steenari. 2008.  
Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. *J Hazard Mater.* 152(2):885-891.
- Kapoor A., and T. Viraraghavan. 1996. Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. *J. Environ. Eng.* 122(3):243–244.
- Kobyas, M., E. Demirbas, E. Senturk, and M. Ince. 2005.

- Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96 :1518-1521.
- Kupittayanant, S., P. Kupittayanant, and C. Suwannachat. 2009. Mechanisms of uterine contractility in laying hens. *Anim. Reprod. Sci.* 115:215-224.
- Lammie, D., M. M. Bain, S. E. Solomon, and T. J. Wess. 2006. Scanning Microfocus Small Angle X-ray Scattering Study of the Avian Eggshell. *J. Bionic Eng.* 3:11-18.
- Mann, K., J. Gautron, Y. Nys, M. D. McKee, T. Bajari, W. J. Schneider, and M. T. Hincke. 2003. Disulfide-linked heterodimeric clusterin is a component of the chicken eggshell matrix and egg white. *Matrix Biol.* 22:397-407.
- Mezenner, N. Y., and A. Bensmaili. 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem. Eng. J.* 147:81-96.
- Misra, R. K. , S.K. Jain, and P.K. Khatri. 2011. Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their

- aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 185:1508-1512.
- Morgan, I. J. R. P. Henryb, and C. M. Wood. 1997. The mechanism of acute silver nitrate toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is inhibition of gill  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  transport. *Aquat. Toxicol.* 38:145-163.
- Naseem, R., and S. S. Tahir. 2001. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35:3982-3986.
- Nesheim, M. C., R. E. Austic and L. E. Card. 1979. Poultry production. Twelfth Edition, Lea and Febiger. 275-284.
- Nys, Y., J. Gautron, J. M. Garcia-Ruiz, and M. T. Hincke. 2004. Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins. *Abbreviation Abbreviation. Comptes Rendus Palevol.* 3:549-562.
- Ok, Y.S., J.E. Yang, Y.S. Zhang, S.J. Kim, and D.Y. Chung. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *J Hazard Mater.* 147:91-96.

- Rae, I. B., and S. W. Gibb. 2003. Removal of metals from aqueous solutions using natural chitinous materials. *Water Sci. Technol.* 47(10):189-196.
- Raju, T., S. J. Chung, and I. S. Moon. 2009. Electrochemical recovery of silver from waste aqueous Ag(I)/Ag(II) redox mediator solution used in mediated electro oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.* 26: 1053-1057.
- Rivera, E. M., M. Araiza, W. Brostow, V. M. Castano, J. R. Dias-Estrada, R. Hernandez, and J. R. Rodriguez. 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. *Mater. Lett.* 41:128-134.
- Rorrer G. L., T. Y. Hsien, and J. D. Way. 1993. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cad-mium ions from waste water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32:2170-2178.
- Schaafsma A., and G. M Beelen. 1999. Eggshell powder, a comparable or better source of calcium than purified calcium carbonate: piglet studies. *J. Sci. Food Agric.* 79:1596–1600.

- Shoji, R., T. Miyazaki, T. Niinou, M. Kato, and H. Ishii. 2004. Recovery of gold by chicken egg shell membrane-conjugated chitosan beads. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 6:142-146.
- Shu, Z. N., C. H. Xlong, and X. Wang. 2006. Adsorption behavior and mechanism of amino methylene phosphonic acid resin for Ag(I). *T. Nonferr. Metal. Soc.* 16:700-704.
- Srivastava, V. I., D. Mall, and I. M. Mishra. 2009. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chem. Eng. Process.* 48:370-379.
- Tsai, W. T., J. M. Yang, C. W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin, and C. W. Yeh. 2006. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* 97:488-493.
- Tsai, W.T., K. J. Hsien, H. C. Hsu, C. M. Lin, K. Y. Lin, and C. H. Chiu. 2008. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 99:1623-1629.

- Ü çer, A., A. Uyanik, and Ş. F. Aygün. 2006. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Sci. Technol.* 47:113-118.
- Vijayaraghavan, K., J. Jegan, K. Palanivelu, and M. Velan. 2005. Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Miner. Eng.* 18:545-547.
- Wei, Z., C. Xu, and B. Li. 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 100:2883-2885.
- Xu, G.R., Z.C. Yan, Y.C. Wang, and N. Wang. 2009. Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. *J. Hazard. Mater.* 161:663-669.
- Yan, G. and T. Viraraghavan. 2003. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Res.* 37:4486-4496.
- Yang, S., J. Li, D. Shao, J. Hu, and X. Wang. 2009. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes:

- Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *J. Hazard. Mater.* 166:109-116.
- Yang, T. C., and R. R. Zall. 1984. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23:168:172.
- Yeddou, N., and A. Bensmaili. 2007. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination* 206:127-134.
- Yoo, S., J. S. Hsieh, P. Zou, and J. Kokoszka. 2009. Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper. *Bioresour. Technol.* 100:6416-6421.
- Zheng, W., X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, and J. Liu. 2007. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *J. Hazard. Mater.* 147:534-539.

## VIII. ABSTRACT

Industrial wastewater pollution could cause a serious environmental problem. Conventional treatment technologies for the removal of these toxic heavy metals are not economical and further generate huge quantity of toxic matter sludge. The animal byproduct, eggshell and eggshell membrane, was low-cost, simplicity of design, and high efficiency adsorbent and could be able to remove pollutants from wastewater. This study was to discuss effects of reaction time (1 to 72 h), metal ions concentration (25 to 200 mg/L), adsorbent dosage (0.1 to 0.8 g), temperature (15 to 45 °C), and pH (1 to 9) on adsorbability of nickel and silver in aqueous solution by eggshell with membrane (ESWM), eggshell (ES), and eggshell membrane (ESM). The results indicated the removal of ESWM, ES, and ESM on nickel and silver increased with adsorbent dosage increase. ESM was the best one of three adsorbent. The results indicated the removal of ESWM, ES, and ESM on nickel and silver increased with adsorbent dosage increase, whereas the removal of nickel and silver decreased with increasing initial metal concentration. ESM was the best one of three adsorbent, and the maximum removal of nickel was 90.91% with ions concentration of 100 mg/L at 25 °C, ESM dosage of 0.8 g at pH 5.76, and 24 h reaction time by ESM. The maximum removal of silver was approximate 100% with ions concentration of 25 mg/L at 25 °C, dosage of 0.2 g ESM at pH 5.2, and 24 h reaction time. The removal capacity of ESM on nickel and silver ions was more effective than ES and ESWM. The adsorbability of ES and ESWM on nickel and silver were not significance. The maximum removal of nickel and silver were 79.1 % and 58.0 % at 45 °C, by ESWM. The maximum removal of nickel and silver were 73.1 at 45 °C and 59.8 % at pH 4 by ES. In conclusion, on recommendatory condition, ESWM, ES, and ESM removed precious metal ions from a dilute aqueous solution with a high adsorbability. The eggshell and its derivative could be the promising adsorbent materials on waste water contaminated with nickel and silver ions.

## IX. 作者小傳

作者王慧雯，台灣省新北市人，於民國 74 年 1 月 5 日出生，先後畢業於新北市秀山國小、福和國中及市立永平高中、於民國 96 年考取母校東海大學畜產與生物科技。追隨恩師 周繼發博士，研系畜產品化學、乳品、蛋品加工及副產品學系研究所。學習如何利用基礎理論實際應用於畜產品加工上，以冀提升畜產副產品產值，增加經濟效應。在學期間不斷接受嚴謹邏輯思考及表達能力之訓練，學習到對事物之組織能力與人際關係拓展。承蒙恩師之悉心指導與栽培，順利於民國一百零二年，一月完成此論文。

## X. 附錄

1. 王慧雯、周繼發。2009。蛋殼與蛋殼膜對水溶液中鎳之吸附能力。  
中國畜牧學會會誌，38(增):316。中國畜牧學會，宜蘭大學，宜蘭市。
2. **H. W. Wang** and C. F. Chow. 2010. Adsorption of Nickel and silver ions by eggshell and eggshell membrane. Proceedings of 14<sup>th</sup> AAAP Congress **Poster** (Vol. 2) (亞太畜產會議), Aug. 23-27, p. 336, Pingtung, Taiwan, ROC.