

應用蟹殼和 Polydimethylsiloxane(PDMS)作為環境污染物的新吸附劑

Evaluation of Natural Crab Shell and PDMS as an Adsorbent for the Determination of Organic Pollutants in Ambient Air

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2113-M-032-016

執行期間： 91 年 8 月 1 日 至 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：薛文發

共同主持人：

計畫參與人員： 陳威宏、吳尚霏、戴嘉文

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化學系

中 華 民 國 九 十 二 年 十 月 三 十 一 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

應用蟹殼和 Polydimethylsiloxane(PDMS)作為環境污染物的新吸附劑 Evaluation of Natural Crab Shell and PDMS as an Adsorbent for the Determination of Organic Pollutants in Ambient Air

計畫編號：NSC 91-2113-M-032-016

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：薛文發 淡江大學化學系

一、中文摘要：

本研究的目的是在使用多孔性的蟹殼和聚二甲基矽氧化合物(Polydimethylsiloxane, 簡稱PDMS)來研究環境中碳氫、含氯和含硫污染化合物。蟹殼中大約含有30%的幾丁質(Chitin), 除外還有以碳酸鈣為主要成份的無機鹽、蛋白質和魯質。幾丁質是一種構造類纖維素之直鏈狀聚合物, 由1000~3000個N-乙酰葡萄糖胺(N-acetyl-D-glucosamine)的單元體以 β -1,4鍵所構成之高分子物質。幾丁質具有吸附作用, 一般用於健康食品、製藥、農業養殖、廢水處理、淨化飲用水及食品加工。而Polydimethylsiloxane以分配平衡的方式進行濃縮採樣, 此方法和使用固態吸附劑採樣不同。PDMS沒有催化和吸附作用。本研究計畫將分幾個部份進行。第一, 探討蟹殼的吸附性質和PDMS對化合物的分配作用。第二, 測定蟹殼和PDMS對揮發性有機化合物(VOCs)及脂肪族和芳香族氯化物的吸附濃縮效果。第三, 繼續使用蟹殼和PDMS來分析環境中微量含硫化合物。

關鍵字：蟹殼；聚二甲基矽氧化合物(PDMS)；幾丁質；分配平衡濃縮；揮發性有機化合物(VOCs)；含氯化合物；含硫化合物

Abstract :

The primary goals of this research program is to develop a method for preconcentrating the volatile organic compounds(VOCs), chlorinated and sulfur compounds in porous ambient air using a trap filled with natural porous crab shell beads or the sorbent polydimethylsiloxane(PDMS). Crab shell beads contain 30% of chitin, which is a

homopolymer of N-acetyl- β -D-glucosamine, chitin has a structure basically similar to that of cellulose, except that the hydroxyl on carbon 2 of each residue is replaced by an acetylated amino group. Chitin is widely distributed among the kingdoms of organisms. Crab shell is widespread in nature and has been recently utilized for the treatment of wastewater, such as removal of heavy metals or phenols. The fact that the crab shell has adsorption properties gives rise to an idea that it could be utilized as an adsorbent for trapping and preconcentrating volatile organic compounds (VOCs) in air samples. Polydimethylsiloxane (PDMS) phase behaves as a liquid in which solutes can dissolve(partition). Sampling is stopped when all analytes are equilibrium with the PDMS. In equilibrium sorptive enrichment, analyte enrichment factors are no longer dependent on the sample volume but solely on the partitioning equilibrium constant(K), sample pressure and temperature. In the equilibrium mode, higher preconcentration factors can be achieved.

This research programs have three. First, to study the absorbance characteristic for porous crab shell beads and PDMS. Secondly, to determine the volatile organic compounds(VOCs) and chlorinated compounds in ambient air using porous crab shell beads or PDMS trap. Third, to continue the study of the trace level of sulfur compounds in the environment by crab shell beads and PDSM.

Keywords : Natural crab shell ; Polydimethylsiloxane ; Chitin ; Sorptive preconcentration ; Volatile organic compounds (VOCs) ; Chlorinated compounds ; Sulfur pollutants

二、計畫緣由與目的

去年我們實驗室向國科會自然處申請了一個研究計畫，即「使用蟹殼和幾丁質來研究環境中含硫污染物」。幾丁質和幾丁聚醣這幾年國內引起研究的風潮，其重點著重在生物技術與機能性食品方面的應用，而中國大陸也做了不少有關於生物醫學、生物材料，食品工業方面的研究，也有研究報告提出使用幾丁質、幾丁聚醣用在廢水處理和吸附金屬陽離子方面的應用。本研究室過去幾年一直從事於環境中微量有機污染氣體的研究，成果也很不錯，也建立起一套採樣及分析方法。在硫化物的採樣及分析，我們更有好成果，過去使用Tenax TA和Tenax GR吸附劑都有很好的成效。去年開始，我們實驗室開始轉移到新吸附劑的開發研究。幾丁質和幾丁聚醣為生物高分子，它的構造類似纖維素。螃蟹的甲殼，大約含有30%的幾丁質，蟹殼經過去鈣，去蛋白質和去色素的處理，即可成幾丁質。而幾丁質再經去乙酰基的步驟，即成幾丁聚醣。因為蟹殼和幾丁質的表面都具有孔洞性(我們做過掃描式電子顯微鏡照相(SEM))，也應具有吸附的條件。根據我們這八個月來的研究結果顯示，蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣對於煤氣中的硫化物都具有吸附作用。煤氣經以上三種吸附劑吸附後，再經變溫熱脫附(PTV)的步驟，再配合無火燄硫化學發光偵測器(Flameless SCD)偵測，都可得到煤氣中所含硫化物的波峰。由實驗結果可知，蟹殼的顆粒對硫化物的吸附能力比幾丁質和幾丁聚醣強。所以，今年我們提出第二年的研究，今年的研究計畫將分二部分。第一部分，即使用蟹殼來研究環境大氣中碳氫及含氯污染物。周遭環境所含的污染物常見的有Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m/p-Xylene, o-Xylene, Styrene, Acetone, Chloroform, 1,1,1-trichloroethane, Carbon tetrachloride, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene。另外測試的化合物也將包括1,1-Dichloropropylene, 1,2-Dichloroethane, 1,2-Dichloropropane。我們也將進一步探討蟹殼的吸附機制(adsorption mechanism)。

荷蘭的Eric Baltussan等研究小組首先提出以Polydimethylsiloxane(PDMS)以分配平衡濃縮的方式來採樣環境污染物，包括水中的dichloropropenes, trichlorobenzenes,

phenols, pesticides和PAHs。最近我們實驗室也以自製的PDMS(Gas Chrom Q或Silcoport塗上50%PDMS)來做為採集煤氣中的含硫化合物。由我們的實驗顯示應用PDMS來分析煤氣中的硫化物有很好的效果。因此，在今年我們所提的研究計畫的第二部份，即在探討使用PDMS分析環境中非含硫的污染物。PDMS以分配平衡濃縮的方式採樣，和使用固態吸附劑採樣不同，尤其有利於具揮發性和中度揮發性污染物的研究。這裡要強調的是荷蘭的Eric Baltussan研究小組所使用的PDMS顆粒(150~250 μm 或240~400 μm)是他們自己合成的，沒有商品化，而我們自製的PDMS，是使用氣體層析分離管柱所用的滯留相SE-30以50%重量百分比方式塗佈在Gas Chrom Q或Silcoport矽藻土上。使用PDMS來分析大氣環境中的污染物是一種新方法，主要的研究對象是碳氫及含氯的化合物。除外，我們也將繼續使用蟹殼和PDMS對環境中含硫化合物的研究。據申請人所了解，國內尚沒有其他研究單位以蟹殼和PDMS做為空氣污染物的研究。

三、結果與討論

(一) 使用DB-5和DB-WAX毛細管柱分析含碳氫及含氯污染物。

DB-5毛細管柱規格為30m \times 0.32(I.D. mm)，薄膜的厚度(film thickness)分別為0.25和1 μm 。而DB-WAX的毛細管柱的極性度較高，規格為30m \times 0.32(I.D. mm)，薄膜的厚度為0.5 μm 。圖一(A)和(B)分別使用DB-5(0.25 μm)分析樣品一(含benzene、chlorobenzene、ethylbenzene、m-xylene、o-xylene、p-xylene、styrene、toluene、1,2-dichlorobenzene、1,3-dichlorobenzene、1,4-dichlorobenzene等11種化合物)和樣品二(含bromoform、carbon tetrachloride、chloroform、dibromomethane、tetrachloroethane、trichloroethylene、1,1-dichloroethane、1,1,1-trichloroethane、1,1,1,2-tetrachloroethane、1,1,2-trichloroethane、1,1,2,2-tetrachloroethane、1,2-dichloroethane、1,2-dichloropropane和1,2,3-trichloropropane等14種化合物)的氣體層析圖譜。圖二(A)和(B)分別使用DB-5(1 μm)分析樣品一和樣品二(如前述)的氣體層析圖譜，而圖三(A)和(B)則使用極性較高的DB-WAX毛細管分析樣品一和樣品二的氣體層析圖。DB-5(0.25

μm 和 $1\ \mu\text{m}$)和DB-WAX毛細管柱的分離條件為 30°C (5 min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200°C 。比較圖一、二和三(A)的分離情況可知，樣品一使用DB-5($1\ \mu\text{m}$)的分離效果較DB-5($0.25\ \mu\text{m}$)佳。這個可了解，因為薄膜的厚度愈厚，滯留時間愈長，而分離的效果就較佳。而和DB-WAX毛細管柱比較，WAX的管柱比DB-5($1\ \mu\text{m}$)更好，雖然樣品一的分離時間這這二支毛細管大致相同，但波峰7和8在DB-WAX可以得到完全分離，但在DB-5($0.25\ \mu\text{m}$)和DB-5($1\ \mu\text{m}$)的管柱就會重疊。另外，樣品二(圖B)共有14種化合物在DB-WAX也可以得到較好分離，波峰6、7和8在DB-5($0.25\ \mu\text{m}$)和DB-5($1\ \mu\text{m}$)的分離管柱，也重疊在一起。綜觀以上的比較，樣品一和二使用DB-WAX($0.5\ \mu\text{m}$)毛細管柱分離，都有較好的分離效果。

(二)以50%PDMS採集煤氣中的碳氫及含硫化合物

PDMS以50%重量比塗佈在Silcoport矽藻土上。PDMS採樣管使用前在 250°C 通氦氣(He)加熱10小時。PDMS以分配平衡濃縮的方式採樣。圖四(A)是PDMS吸附管空白試驗的氣體層析圖(FID)，而圖四(B)是使用PDMS採樣煤氣100 ml的氣體層析圖(FID)。比較圖四(A)和(B)的層析圖可知，PDMS吸附管可吸附住煤氣中很多的碳氫化合物。圖五為PDMS吸附 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 碳氫化合物標準品和煤氣的層析圖。顯然煤氣中主要的碳氫化合物的成份是在六個C以下。圖六為使用PDMS吸附管測試DMS和DMDS標準氣體樣品的檢量線。它們檢量線的相關係數值(correlation coefficient)分別為0.9995和0.9935。而圖七(A)為PDMS吸附管在使用無火焰硫化學發光偵測器(Flameless SCD)的空白試驗層析圖。圖七(A)則為PDMS吸附管採樣煤氣而使用無火焰硫化學發光偵測器測定的氣體層析圖。經與標準樣品對比，波峰1到7分別為dimethylsulfide、1-propanethiol、isobutanethiol、dimethyldisulfide、1-pentanethiol、1-hexanethiol和1-heptanethiol等七種硫化合物。

四、成果自評

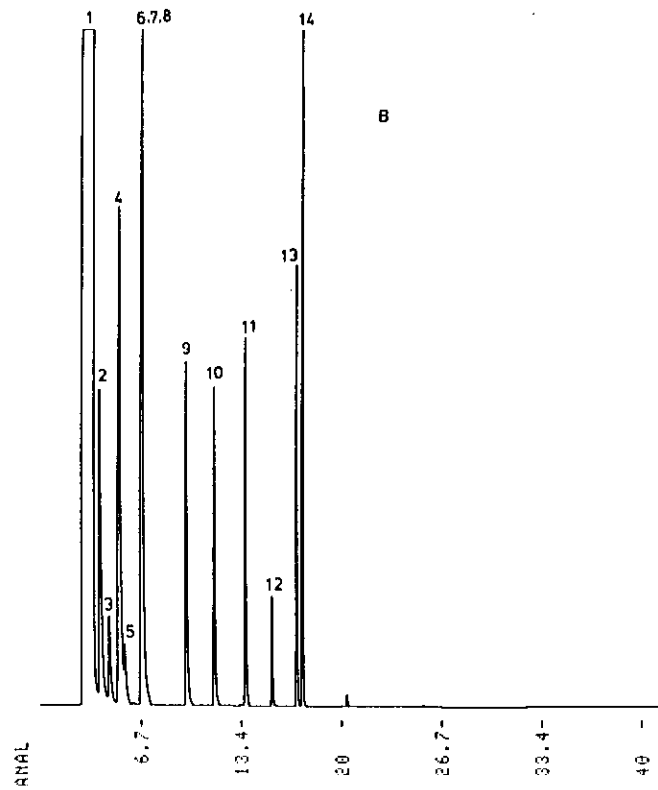
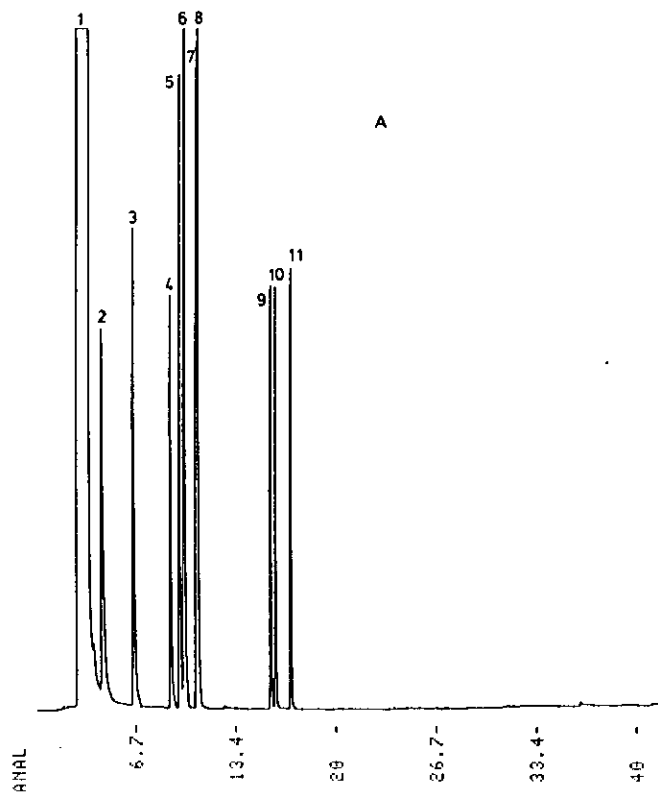
由本研究結果，分幾點說明：1.分析本研究使用的標準樣品一(十一種化合物)和樣品二(十

四種化合物)，DB-5($1\ \mu\text{m}$)和DB-WAX($0.5\ \mu\text{m}$)毛細管柱都獲得理想的分離效果。2.使用PDMS以50%重量比塗佈在Silcoport矽藻土上的吸附管能有效吸附和熱脫附煤氣中碳氫和含硫化合物，經實驗而知，煤氣中主要的碳氫化合物主要的成份在6個碳以下，而在煤氣中也測到dimethyl sulfide、1-propanethiol、isobutanethiol、dimethyl disulfide、1-pentanethiol、1-hexanethiol和1-heptanethiol等含硫化合物。

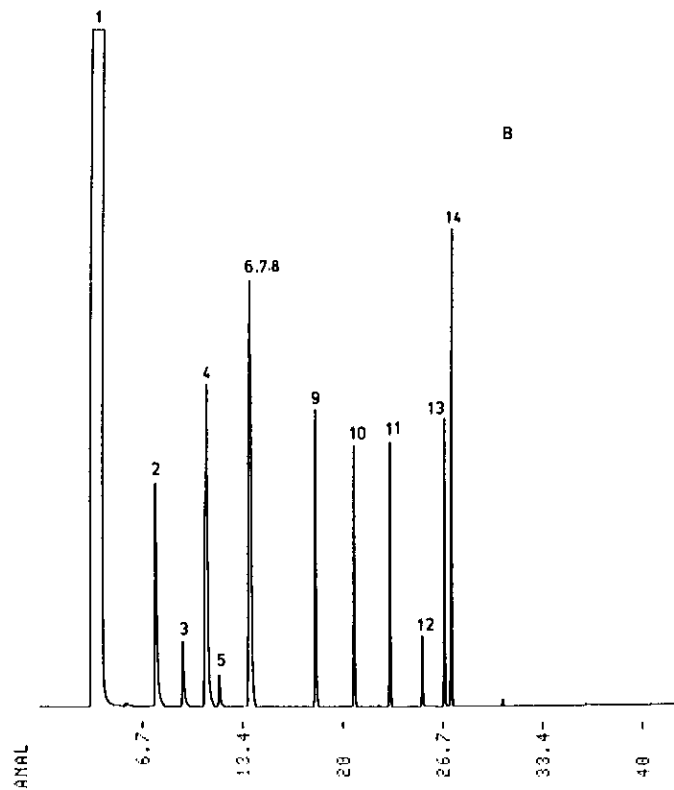
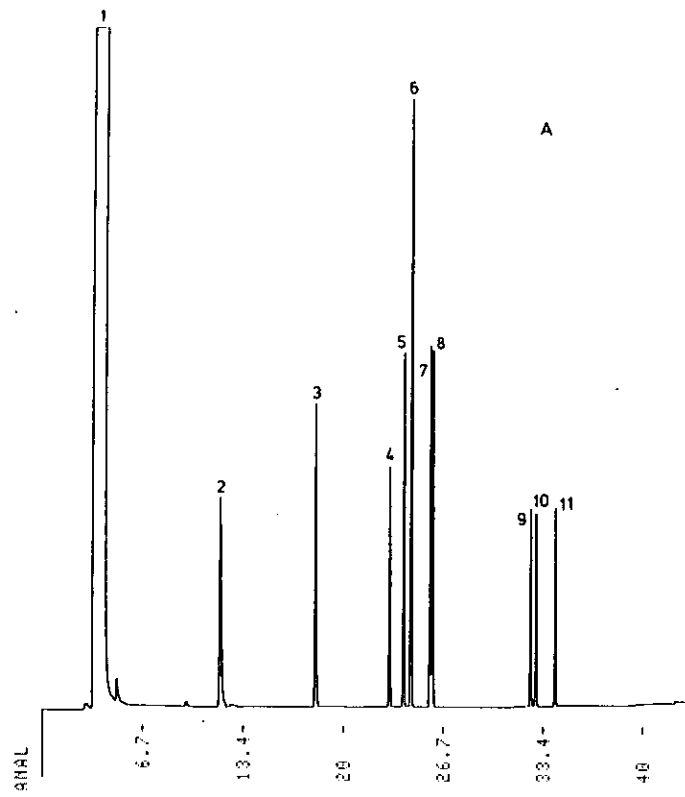
五、參考資料

1. M. Mestres, O. Busto, J. Guasch, J. of chromatogr. A. 945 (2002) 211-219
2. H.M. Park, Y.M. Kim, D.W. Lee, K.B. Lee, J. of Chromatogr. A, 829 (1998) 215-221
3. W.F. Sye, W.Y. Chen, Toxicol. Environ. Chem., 77 (2000) 207-218
4. W.F. Sye, W.Y. Chen, Toxicol. Environ. Chem., 66 (1998) 159-170
5. E. Baltussen, F. David, P. Sandra, H-G Janssen, C. Cramers, J. Microcolumn Separations, 11 (6) (1999) 471-474
6. E. Baltussen, F. David, P. Sandra, C. Cramers, J. of Chromatogr. A, 864 (1999) 471-474
7. C.A. Cramers, H.G. Janssen, P. Sandra, and E. Baltussen, Proceeding of 21st International Sym. On capillary Chromatography & Electrophoresis. P4 (1999)
8. 江晃榮，林玉媛編著“甲殼質的療效”，出茂出版社，2000年12月

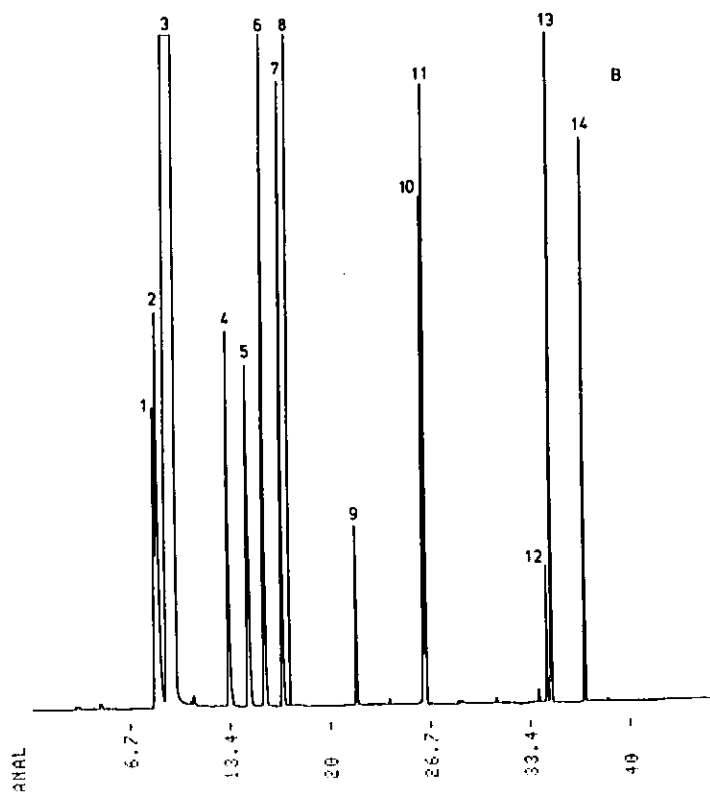
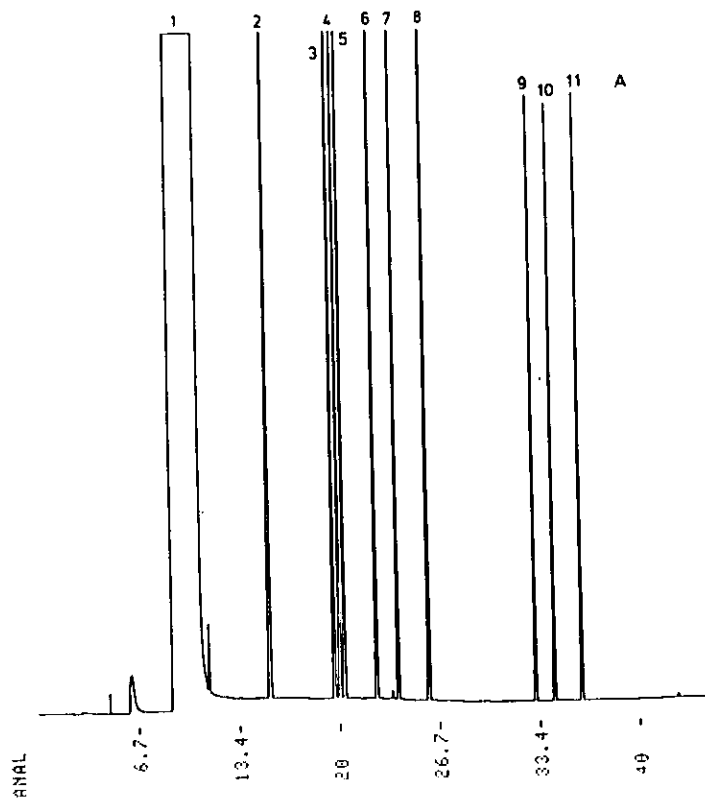
六、圖



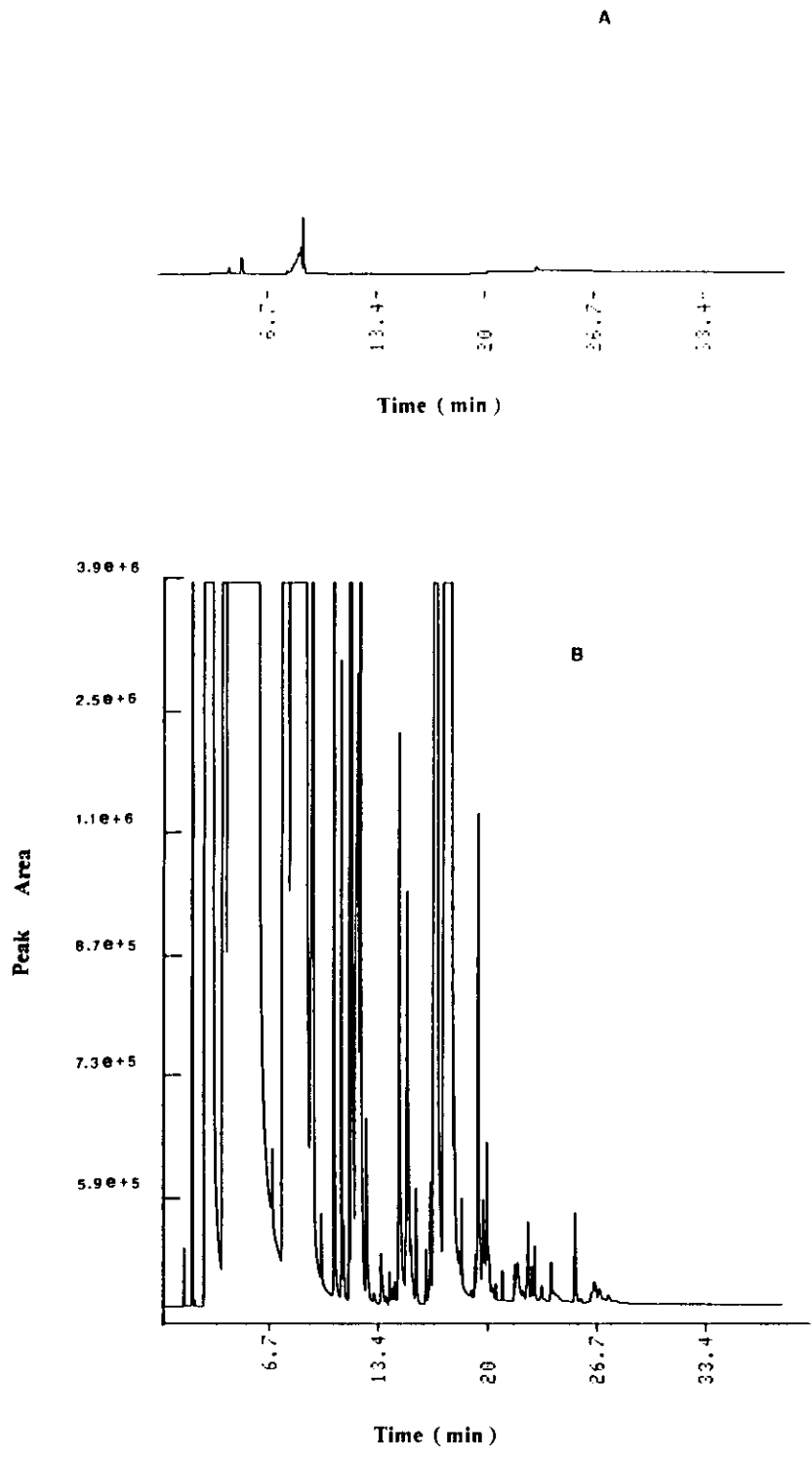
圖一、使用 DB-5(0.25 μ m)分析樣品一(A)和樣品二(B)的氣體層析圖



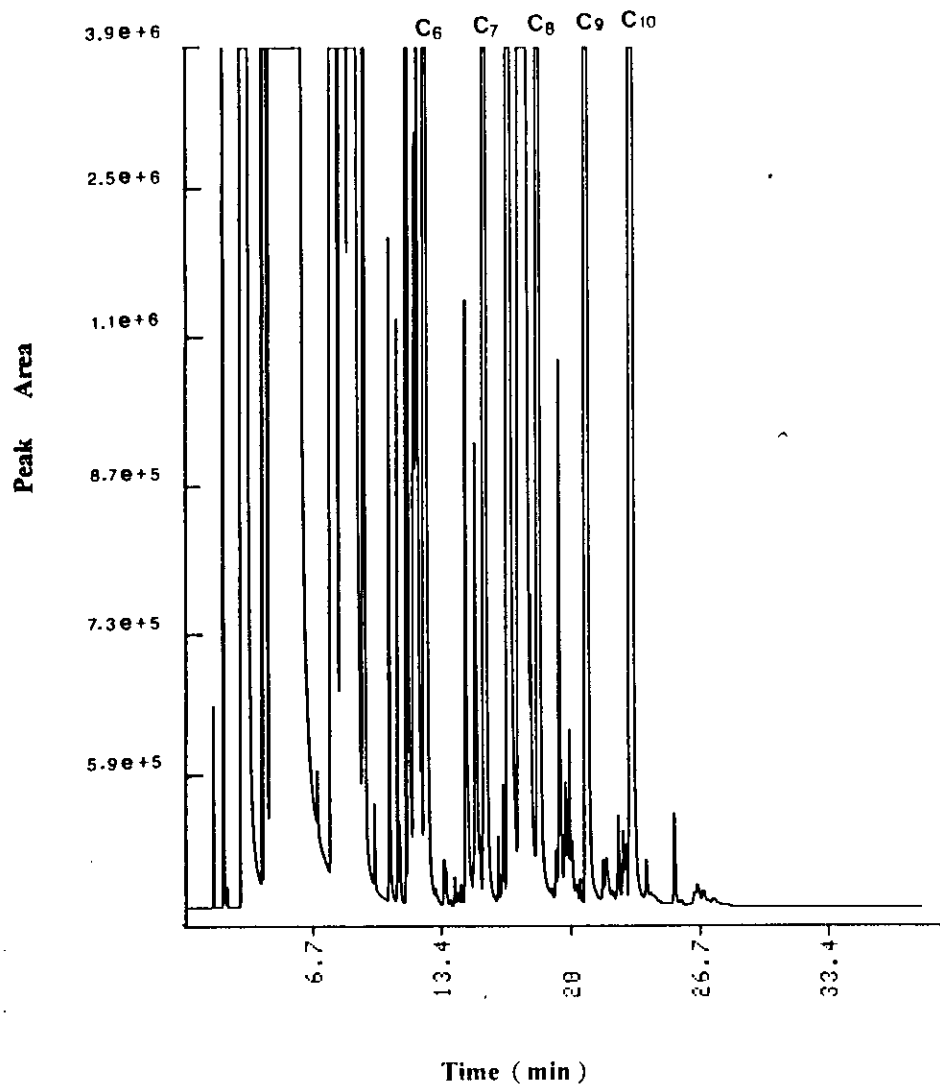
圖二、使用 DB-5(1 μ m)分析樣品一(A)和樣品二(B)的氣體層析圖



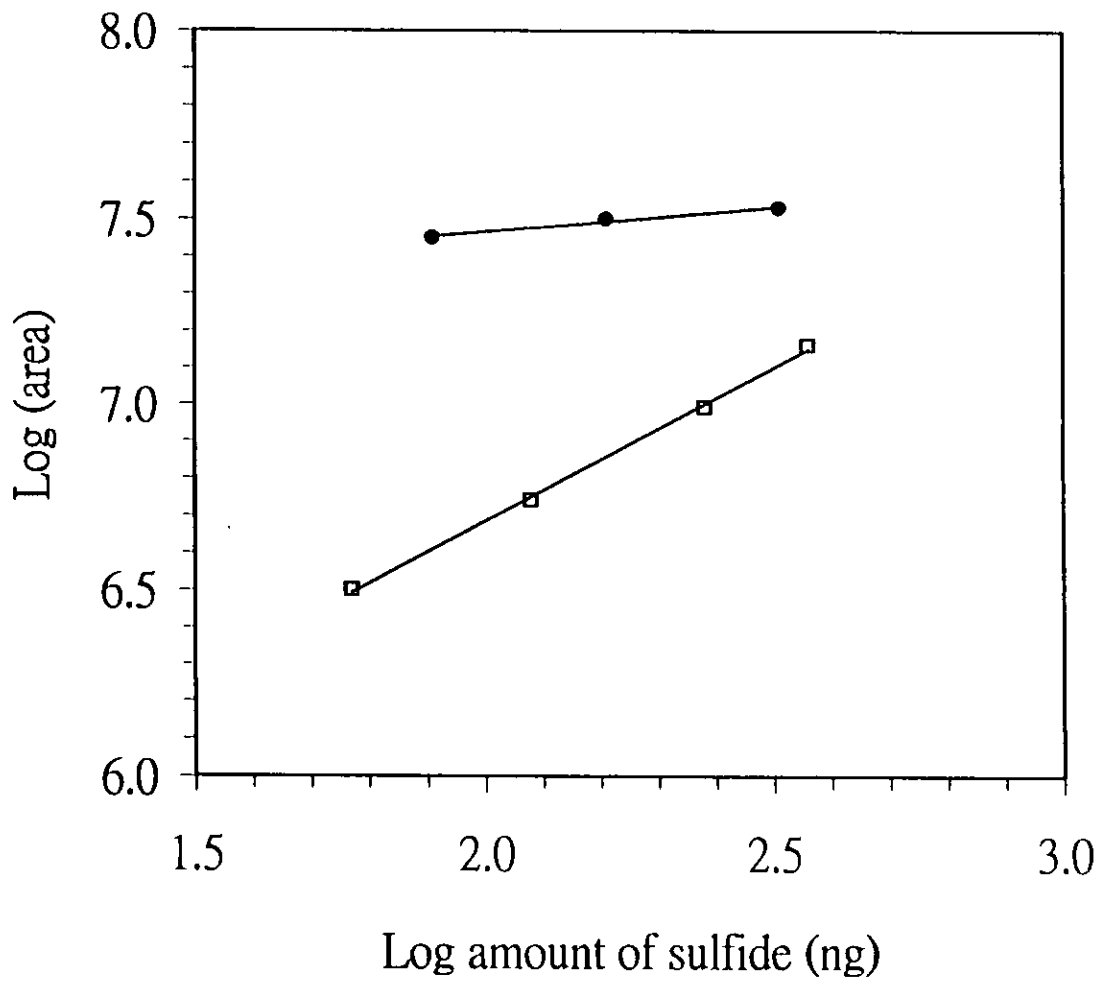
圖三、使用 DB-WAX(0.5 μ m)分析樣品一(A)和樣品二(B)的氣體層析圖



圖四、PDMS 吸附管的氣體層析圖(FID) (A)空白試驗
(B)採集 100 ml 的煤氣

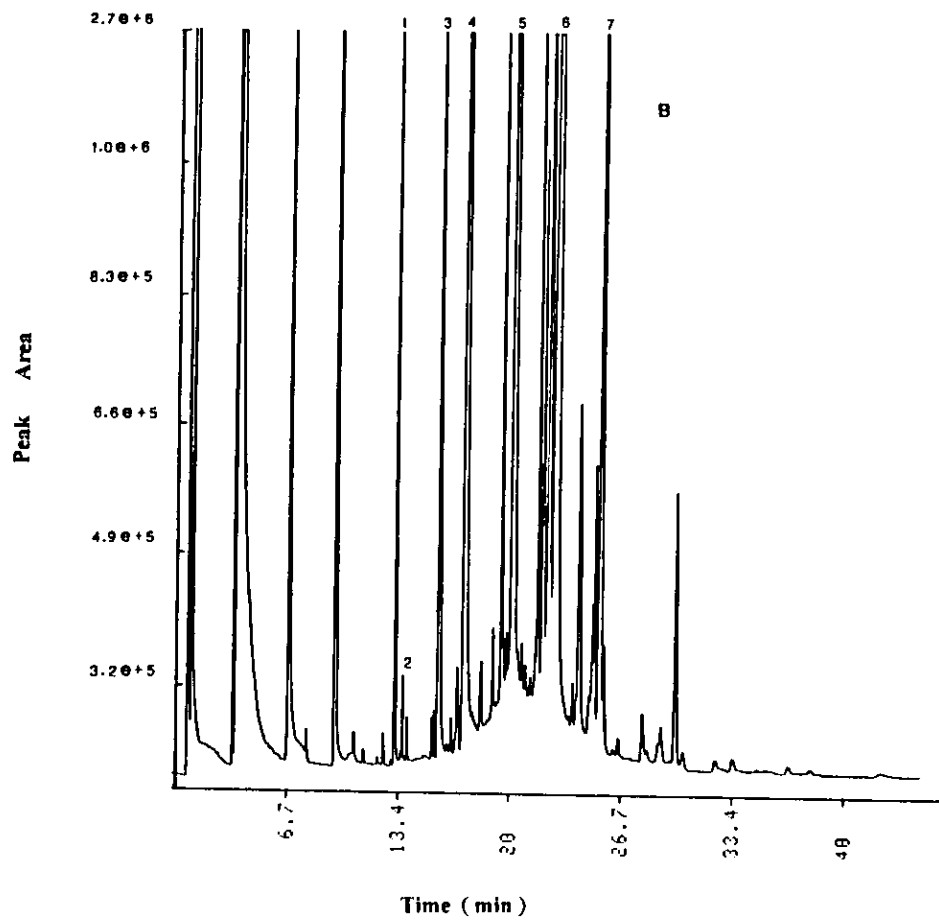
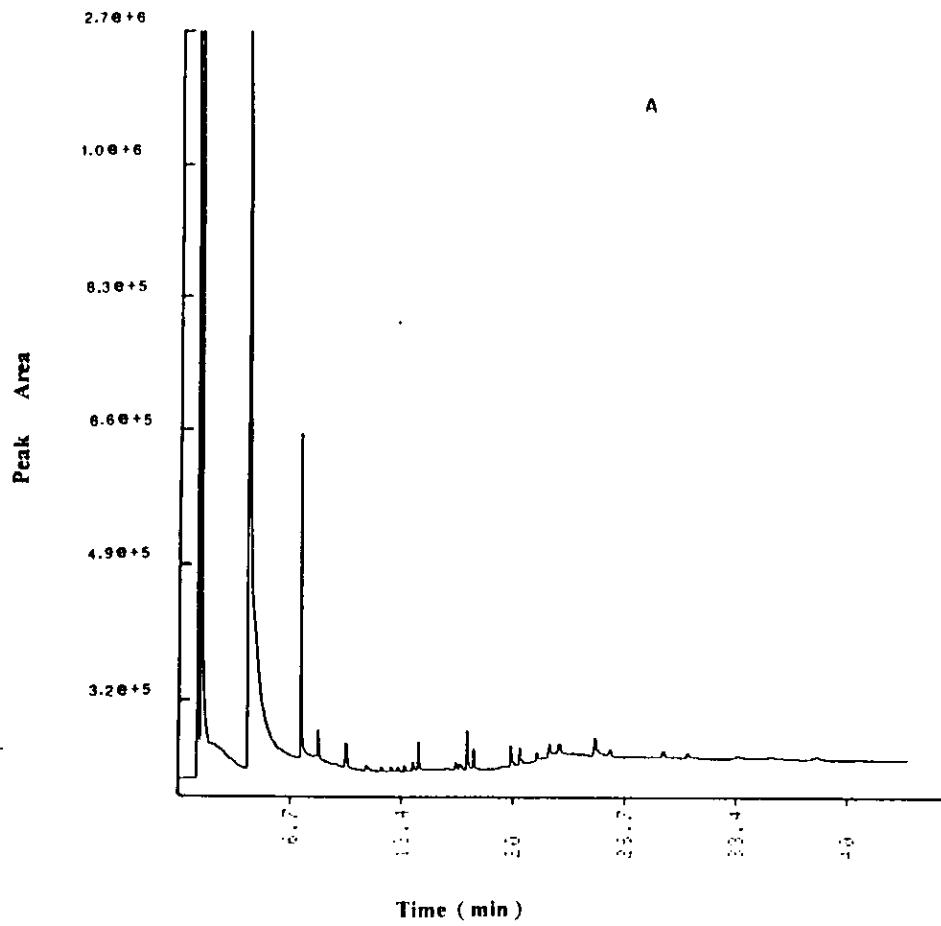


圖五、使用 PDMS 吸附管吸附 C₆~C₁₀ 標準品和煤氣的氣體層析圖



● — ● — ●	DMDS	$Y'=0.1328X'+7.2063$
□ — □ — □	DMS	$Y'=0.8350X'+5.0139$

圖六、DMS 和 DMDS 之檢量線



圖七、PDMS 吸附管測定硫化物的 GC/SCD 層析圖
 (A) 空白試驗(B)採集 100 ml 的煤氣