

南 華 大 學  
環境管理研究所碩士論文

利用蝦殼移除水中砷污染質之研究  
Shrimp Shell for the Removal of Arsenic from  
Aqueous Solution



指導教授：林明炤 博士

Adviser : Ming-Chao Lin, Ph.D.

研究生：陳英成

Graduate Student : Ying-Cheng Chen

中華民國九十三年五月

May, 2004

# 南 華 大 學

## 環境管理研究所 碩 士 學 位 論 文

利用蝦殼移除水體中砷污染質之研究

研究生：陳英成

經考試合格特此證明

口試委員：林明焰  
劉振宇  
陳春烈

指導教授：林明焰

所 長：陳明

口試日期：中華民國 九十三年 五月 十九日

# 南華大學碩士班研究生

## 準碩士推薦書

本校環境管理研究所研究生 陳英成 在碩士班修業 三 年，已經完成本所規定之修業課程及論文研究之訓練。

- (1) 在修業課程方面 陳英成 君已修滿 31 學分，其中必修科目：研究方法、管理理論、環境規劃與管理、環境管理專題講座、環境經濟學 成績及格（請查閱碩士班歷年成績）。
- (2) 在論文研究方面：陳英成 君在學已完成下列 二 篇期刊論文、四 篇研討會論文。

### 一、期刊論文

1. Lin, M.C., Cheng H.H., Lin, H.Y., Chen, Y.C., Chen Y.P., Liao, C.M., Chang-Chien, G.P., Dai, C.F., Han, B.C., and Liu, C.W. (2004). "Arsenic accumulation and acute toxicity in milkfish (*Chanos chanos*) from blackfoot disease area in Taiwan". *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 72: 248-254.
2. 林明炤、陳英成，2004，「利用蝦殼移除水中砷污染質之研究」，中華民國環境保護學刊，2：1-17。（投稿中）

### 二、研討會論文

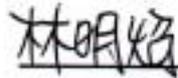
1. Lin, M.C., Lin, H.Y., Cheng, H.H., Chen, Y.C., Chen, Y.P., Liao, C.M., Shao K.T. and Lou, C.W., (2004). "Risk assessment of arsenic in aquacultural milkfish (*Chanos chanos*) from blackfoot disease area in Taiwan". Submitted to 14<sup>th</sup> Annual Meeting SETAC-Europe, 18-22 April, Prague, Czech Republic.
2. Lin, M.C., Cheng, H.H., Lin, H.Y., Chen, Y.C., Chen, Y.P., Liao, C.M., and Liu, C.W., (2003), "Arsenic accumulation and acute toxicity in milkfish (*Chans chano*) from blackfoot disease area in Taiwan". 13<sup>rd</sup> Annual Meeting SETAC-Europe, 27 April - 1 May, Hamburg, Germany.
3. Lin, M.C., Liao, C.M., Liou, C.W., Shao, K.T., Lin, H.Y., Cheng, H.H., Chen, Y.C., and Chen, Y.P. (2002), "Arsenic accumulation in aquacultural *Liza*

*macrolepis* from the blackfoot disease area in Taiwan". The Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe 12<sup>nd</sup> Annual Meeting, 12-16, May, Vienna, Austria.

4. 胡憲倫、陳英成，2002，「社區環境知權與商業機密關係之探討」，中山大學兩岸研討會。

本人認為 陳英成 君已具備南華大學環境管理研究所碩士養成教育以及訓練水準，並符合本校碩士學位考試申請資格，特推薦其論文初稿，名稱：利用蝦殼移除水中砷污染質之研究 以參加碩士資格考試及論文口試。

指導教授： 簽章



中 華 民 國 九 十 三 年 四 月

## 誌謝

回想剛進來研究所的日子似乎只在昨日，但其實當論文完成時已經年過三載，這一路走來要感謝很多朋友和師長的鼓勵和幫忙，首先當然是指導教授林明炤教授，感謝他這三年非常有耐心的指導我做學問的方法和精神，而劉振宇和陳券彪教授兩位口試委員對我論文的建議，讓我的論文整個架構和內容更顯得完整，還有環管所陳中獎所長對我的指導與建議更是獲益良多，而教育學程的師長在我面對情緒低潮時，願意給我許多鼓勵和心理建設，研究所的同學對我所有幫助我也會點滴在心頭，還有雲科大的學長姊願意提供實驗上的幫忙，皆在此一併言謝。

另外還要特別提出感謝幾位好朋友，當我遇到論文最低潮時，雖然時間很晚了，但還願意馬上從白河飛奔到大林陪我聊天解悶的阿福，還有在論文上幫我找了不少文獻的欣儀，並且對於一些流程上的經驗分享，讓我省了不少時間和作業上的功夫，至於環管所的學妹？儀與幾位學程的學妹，也感謝你們的幫忙和體諒，讓我能在論文和教育學程的課業間都能夠都順利過關，最後要對父母親在我這段研究所日子的支持，獻上最感恩的心，並且也要？曾讓你們擔心和煩惱說聲抱歉，研究所這一路走來雖然辛苦，但最終能有所獲得，實在非常感謝所有幫助過我的人，我會將這一切永遠銘記在心，並且以身為一位南華大學環境管理研究所的準碩士生為榮。

## 中文摘要

砷是毒性很強的一種物質，主要藉由水體傳輸。許多研究指出，長期暴露在砷的環境中，會使罹患癌症的風險提高。過去，對於水中砷污染質多利用化學方法移除，但會有二次污染的問題。近年來，由甲殼類外殼所提煉出的幾丁質被認為是很好的吸附材料，但由於提煉過程中需大量使用強酸和強鹼，因此其成效還是不能令人滿意。本論文嘗試直接利用新鮮蝦殼作為吸附材料移除水中的砷，並比較草蝦( black tiger shrimp, *Penaeus monodon*)和白蝦( white shrimp, *Litopenaeus vannamei*) 蝦殼之吸附成效。根據實驗室暴露實驗結果顯示，草蝦蝦殼的吸收 ( $k_1$ ) 排除 ( $k_2$ ) 速率常數分別為  $0.66 \pm 0.63 \text{ ml g}^{-1} \text{ d}^{-1}$  和  $0.15 \pm 0.12 \text{ d}^{-1}$ ；白蝦則為  $0.33 \pm 0.41 \text{ ml g}^{-1} \text{ d}^{-1}$  和  $0.13 \pm 0.14 \text{ d}^{-1}$ ，兩種蝦殼的生物濃縮因子(BCF)分別為  $4.05 \pm 5.52$  和  $2.66 \pm 0.97$ ；草蝦和白蝦蝦殼吸附能力分別為  $0.00001 \sim 0.01513 \text{ mmole g}^{-1}$  和  $0.00011 \sim 0.0074 \text{ mmole g}^{-1}$ ，其吸附成效間並無顯著差異。蝦殼對砷的吸附累積量隨時間的增加而增加，並逐漸趨於飽和。水體砷濃度  $20 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$  時，蝦殼在 24 h 內有較佳的吸附成效，之後逐漸趨於平緩，並在 96 h 前呈現飽和狀態。在水體砷濃度  $\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$  時，蝦殼在 96 h 之後還未達飽和狀態。與其他天然及化學砷吸附材料相較，蝦殼的吸附能力較差，但卻不會受水中 pH 值的影響，亦不會產生砷污泥的沉澱。因此，利用蝦殼作為砷吸附材料，不僅可收廢物利用之效，又可減少水中砷污染的危害，同時也能提高蝦類產業的附屬價值。

關鍵字：砷，生物吸附，生物濃縮，蝦殼

## 英文摘要

Arsenic (As), a toxic element, is widely spread in the environment, mainly transported by water. Several epidemiological studies confirm that there is an increased risk of cancer in case of exposure to As. Using chemicals to remove As may cause problems of second waste. Recently, chitin was recognized as an excellent sorbent; however, the processes of producing chitin require large amounts of acid and alkaline. This study examined the ability of shrimp shell to remove As from aqueous solutions. The shells of two kinds of shrimp, black tiger shrimp (*Penaeus monodon*), and white shrimp (*Litopenaeus vannamei*), were chosen to be the sorbents. Laboratory exposure experiments estimated uptake and depuration rate constants (i.e.,  $k_1$  and  $k_2$ ) as well as the bioconcentration factors (BCF) of the shells of the two shrimps. The resulting  $k_1$ ,  $k_2$  and BCF values of black tiger shrimp were  $0.66\pm 0.39 \text{ ml g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $0.15\pm 0.015 \text{ d}^{-1}$  and  $4.05\pm 5.52$ , while white shrimp were  $0.33\pm 0.17 \text{ ml g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $0.13\pm 0.02 \text{ d}^{-1}$  and  $2.66\pm 0.97$ , respectively. The sorption abilities of black tiger shrimp shell and white shrimp shell were  $0.00001\sim 0.01513 \text{ mmole g}^{-1}$  and  $0.000011\sim 0.0074 \text{ mmole g}^{-1}$ . There is no significant difference between the sorption abilities of the two shrimps. The As concentration in shrimp shells increased with the As concentration in the ambient water and finally saturated. When the As concentration in water was  $20\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ , then As accumulation in shrimp shell would reach saturation within 96 h. When the As concentration in water was  $\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$ , then it took more than 96 h to reach saturation. The As-removal efficiency of shrimp shell was lower than those of natural and chemical sorbents, yet the sorption ability of shrimp shells would not be affected by pH value. In addition, there is no side effect of bearing As-sludge. Thus, the shrimp shell, as a waste material, could be potentially used for the removal of As from aqueous medium. It could also increase the additional value of shrimp products.

Key words : Arsenic, biosorbent, bioconcentration, shrimp shell

## 總目錄

中文摘要.....	
英文摘要.....	
總目錄.....	
表目錄.....	
圖目錄.....	
符號說明.....	
第壹章 緒論.....	1
第一節 研究動機.....	1
第二節 研究目的.....	2
第貳章 文獻回顧.....	3
第一節 砷化學.....	3
第二節 砷污染.....	3
一、自然界.....	3
二、工業.....	4
三、農業.....	5
四、醫藥.....	5
第三節 砷污染的危害.....	5
第四節 砷的水質標準.....	8
第五節 砷污染質之化學移除技術.....	9
第六節 幾丁質的利用.....	10
第參章 材料與方法.....	13

第一節 實驗設備與材料.....	13
第二節 研究方法.....	13
一、採樣.....	14
二、吸附實驗.....	14
三、砷含量分析.....	15
四、吸附/排除速率常數計算.....	15
五、蝦殼對砷的飽和吸附量計算.....	16
六、蝦殼對砷的飽和吸附時間計算.....	16
七、生物濃縮因子計算.....	17
八、蝦殼吸附能力之計算.....	17
第肆章 結果.....	19
第伍章 討論.....	29
第陸章 結論與建議.....	32
第一節 結論.....	32
第二節 建議.....	33
參考文獻.....	34
一、英文部分.....	34
二、中文部分.....	38
附錄.....	40

## 表目錄

表 1	慢性砷暴露中毒對人體的影響.....	7
表 2	於不同水體砷濃度下，草蝦蝦殼砷含量隨時間的變化.....	19
表 3	於不同水體砷濃度下，白蝦蝦殼砷含量隨時間的變化.....	20
表 4	草蝦蝦殼在不同水體砷濃度下的吸收、排除速率常數及 $R^2$ 值.....	23
表 5	白蝦蝦殼在不同水體砷濃度下的吸收、排除速率常數及 $R^2$ 值.....	23
表 6	草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的吸附速率常數變方分析結果.....	24
表 7	草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的排除速率常數變方分析結果.....	24
表 8	草蝦和白蝦蝦殼在不同水中砷濃度下的 BCF 值.....	24
表 9	草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的 BCF 值變方分析結果.....	25
表 10	於不同水體砷濃度下草蝦和白蝦蝦殼對砷的飽和吸附量.....	26
表 11	草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的吸附飽和變方分析結果.....	26
表 12	草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的吸附能力.....	27
表 13	草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的吸附能力變方分析結果.....	27

## 圖目錄

圖 1	於 $1 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 水體砷濃度下，草蝦蝦殼砷吸附量與時間的關係.....	21
圖 2	於 $20 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $80 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg L}^{-1}$ 水體砷濃度下，草蝦蝦殼砷吸附量與時間的關係.....	21
圖 3	於 $1 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 水體砷濃度下，白蝦蝦殼砷吸附量與時間的關係.....	22
圖 4	於 $20 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $80 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg L}^{-1}$ 水體砷濃度下，白蝦蝦殼砷吸附量與時間的關係.....	22
圖 5	草蝦及白蝦蝦殼飽和砷吸附量與水體砷濃度間的關係.....	25
圖 6	草蝦蝦殼水體砷濃度和吸附飽和時間之關係.....	28
圖 7	白蝦蝦殼水體砷濃度和吸附飽和時間之關係.....	28

## 符號說明

BCF	生物濃縮因子 (bioconcentration factor) 之縮寫
$C_s$	蝦殼的砷含量濃度 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$C_w$	水體的砷含量 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{s, t \rightarrow \infty}$	砷的飽和吸附量 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$C_{s, t=0}$	蝦殼在吸附時間為 0 h 的砷含量 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$C_{w, m, t=0}$	溶液中所含污染質的原始濃度 ( $\text{mmole L}^{-1}$ )
$C_{w, m, t}$	吸附後溶液中所殘存的污染質濃度 ( $\text{mmole L}^{-1}$ )
$k_1$	蝦殼的吸附速率常數 ( $\text{ml g}^{-1} \text{d}^{-1}$ )
$k_2$	蝦殼的排除速率常數 ( $\text{d}^{-1}$ )
$M$	元素分子量
$m$	吸附材料的重量 (g)
$n_0$	溶液中污染質的原始重量 (mg)
$n_1$	溶液經吸附後所殘存的污染質重量 (mg)
$t$	時間 (h)
$T_s$	飽和吸附時間 (h)
$Q$	吸附材料對污染質吸附的能力 ( $\text{mmole g}^{-1}$ )
$V$	溶液的體積 (L)

## 第壹章 緒論

環境中的砷常藉著水體傳輸，因此可能會對水中生物造成某種程度的不良影響，甚至會間接地危害到人類 (Viraraghavan *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2001; Liao *et al.*, 2003; Lin *et al.*, 2004)。在人們攝入砷的途徑中，水產食物是主要來源之一 (Han *et al.*, 1998; Lin and Liao, 1999; O'Connor, 2002a)。有些水產生物具有累積水域中砷的能力，使得生物體內的砷含量遠高過水域中的砷濃度，當人們食用這些生物時，同時也會將砷攝入體內，並在人體中累積下來，因此，水域中的砷濃度和生物體中的砷含量，一直是人們想要瞭解而欲加以控制的 (Han *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2004)。

### 第一節 研究動機

由於臺灣地區工商業過度發展及人口數量持續增加，使得水體的污染日趨嚴重，污染防治和處置一直是重要的研究課題。在有關砷污染方面，根據美國「毒性物質排放清單」(Toxics release inventory) 的資料顯示，單單在 1997 年就有 7,947,012 磅的砷和含砷物質被排放到環境中，其主要來源為金屬製造業，而且這個數據還不包括採礦業、電子業、農業等相關產業的潛在污染源，而這些砷污染常會直接或間接地污染水體 (Ning, 2002)。另外，台灣部分區域 (如東北部及西南部沿海地區) 的地下水含砷量偏高，在利用這些地下水時往往干冒著砷污染的風險 (Lin *et al.*, 2004)。尤其西南沿海地區養殖業者抽取地下水的情形非常嚴重 (Lin *et al.*, 2004)，更使得去除水中砷污染質的技術開發刻不容緩。

在砷污染水體的處理上，過去多仰賴混凝沉澱 (flocculent settling) 技術，但效果並不佳，原因在於混凝沉澱過程中會產生不易處置的砷污泥，而這些污泥多以掩埋處理，反而會對環

境造成二度傷害（王等, 1999）。爾後，薄膜法（replica）、石灰軟化法（lime softening）及活性氧化鋁吸附法（activated alumina）等處理技術也應運而生（Viraraghavan *et al.*, 1999; 林, 2000a; Ning, 2002; O'Connor, 2002b），這些方法比傳統的混凝沉澱法更有效率，但所需成本較高，並且處理過程中同樣會產生砷污泥，因此，這些技術已漸趨不被採用，新的替代技術正逐漸被發展當中。

## 第二節 研究目的

由於水生生物常具有累積水中金屬的能力，因此，大部分相關研究多利用生物吸附（biosorption）的特性移除污染水體中的金屬（Chui *et al.*, 1996），所以尋找有效的生物吸附材料便成了目前熱門的研究風潮。Lin and Liao（1999）和 Liao *et al.*（2004）指出，九孔外殼具有去除金屬鋅的能力；Yan and Viraraghavan（2003）和 Davis *et al.*（2003）也曾指出，真菌和海藻能有效移除水中的金屬污染質。更有學者提出新穎的做法，例如 Ghimire *et al.*（2003）利用纖維素和柳橙廢棄物吸附廢水中的砷污染質；Wasiuddin *et al.*（2002）則另指出頭髮具有吸附砷的特性。在眾多新興方法中，又以幾丁質（chitin）的吸附成效最受矚目（張等, 1998）。

甲殼類（如螃蟹和蝦）外殼中所含的幾丁質已被證實是一類很好的生物吸附材料，這些幾丁質經化學提煉後，對金屬有很高吸附效率，惟其所需技術複雜，且所費不貲（Chui, 1996）。因此，若能直接利用甲殼類外殼作為吸附材料，將可望縮短製程、降低成本。本論文便嘗試以廢棄蝦殼作為吸附材料，探討其從水體中移除砷污染質的成效。由於蝦類是本省養殖業的大宗產物，而蝦仁更被餐飲業和一般家庭大量使用（漁業年報, 2001），在蝦殼經剝除即棄置不用的情況下，若能予以回收作為移除水中砷污染質的材料，不僅可收廢物利用之效，又可減少水中砷污染的危害，同時也能提高蝦類產業的附屬價值。

## 第貳章 文獻回顧

### 第一節 砷化學

砷 (arsenic, As) 是一種天然的類金屬礦物 (metalloid)，為組成地殼的元素之一，含量約  $1.5-3 \mu\text{g g}^{-1}$ ，在眾多礦物中排名第 20 位 (Ning, 2002; Mandal and Suzuki, 2002)，常以化合物的型態存在於鉛、銅、銀、銻、鐵等金屬礦中，並以有機和無機的形式分布於自然環境的土壤、水體和空氣中 (Vahter, 1994; IPCS, 2001; Smedley and Kinniburgh, 2002; Hughes, 2002)。

一般在生活中常會接觸到的砷化合物有三氧化二砷 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , 砒霜)、二硫化二砷 ( $\text{As}_2\text{S}_2$ , 雄黃)、三硫化二砷 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ , 雌黃) 和三氯化砷 ( $\text{AsCl}_3$ ) (林, 2000a)。砷在水體中具有四種穩定的氧化型態 (+5, +3, 0, -3)，雖然其化學型態相當複雜，但多以 +3 及 +5 價存在，並隨著不同氧化還原狀態和 pH 值的影響，形成砷酸鹽 ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{HAsO}_4$ )、亞砷酸鹽 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3$ ,  $\text{HAsO}_3$ )、單甲基砷 (monoethylarsonic acid, MMA) 和雙甲基砷 (dimethylarsonic acid, DMA) (林, 2000a; Hughes, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; 鄭和林, 2003)。而其毒性也因價位、相態、溶解度大小、粒徑、純度、有機或是無機 (無機砷的毒性比有機砷強) 而有所不同 (Gebel, 2000; Hughes, 2002; Mandal and Suzuki, 2002)。

### 第二節 砷污染

砷元素存在於自然界，並且其化合物廣被應用於工業、農業和醫藥。茲分述如下：

#### 一、自然界

一般而言，空氣、水、土壤及動植物體內的砷含量很少，自然界的砷污染質主要源自於風化的含砷岩石、土壤以及火山噴發形成的含砷礦岩，經水解後由水體傳輸進入河流或地下水中 (Mandal and Suzuki, 2002)。大部分的污染質可經由雨水的稀釋或微生物的分解而降低毒性，但砷卻難以經由自然界的自淨作用而移除，因此砷常會在某特定水域中留存下來 (An *et al.*, 2001; Mandal and Suzuki, 2002)。所以，當地下水含砷量過高時，便可能透過食物鏈的傳遞而對人類造成危害，例如阿根廷、孟加拉、智利、中國、印地安、印尼、墨西哥、蒙古和台灣，皆有因飲用砷污染地下水而造成病變的紀錄，這些地方的地下水含砷量大約在  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  到  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$  之間，皆高過世界衛生組織的飲用水含砷量標準值  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (Viraraghavan *et al.*, 1999; Mandal and Suzuki, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; Zaw and Emett, 2002; Ning, 2002)。

## 二、 工業

水域砷污染常源自於人為因素所致，許多工廠因製程所需而排放出含砷物質，常會造成水域環境的污染，例如製革廠排放廢水中含有亞砷酸鈉物質；玻璃器皿製造廠以三氧化二砷、亞砷酸作為原料 (Sadler *et al.*, 1994; 邱等, 1994; 林, 2000a)；冶金礦場、染料廠、木材防腐劑製造廠、煉油廠、陶瓷製造業、印刷廠、半導體和金屬工業等都可能排放出含砷廢水 (林, 2000a; Ning, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002)。

隨著微波通訊相關電子製造工業的快速發展，矽半導體通訊元件的傳輸速度已經不敷需求，因此砷化鎵 (GaAs)、砷化銦 (InAs) 等金屬化合物的使用量日漸增加 (林, 2002; Ning, 2002)。其中，砷化鎵不但耗能較矽半導體元件低，更能大量提高電子運行速度，而且抵抗外太空輻射的能力也比矽來得強，因此廣被用作航太材料，但其製程中卻會產生大量含砷廢水及砷煙霧，會對人體與環境生態造成危害 (林, 2002)。

### 三、 農業

有些農藥也會導致砷污染（邱等, 1994; Ning, 2002）。其中甲基砷酸鈉和雙甲基砷酸被用作除草劑，而殺蟲劑也常含有砷酸銅（ $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ ）、砷酸鉛（ $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ）、砷酸鐵（ $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$ ）、砷酸鈣（ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ）和砷酸錳（ $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ ）等砷化合物，這些農藥都會造成土壤和地下水的砷污染（林, 2000a; Ning, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002）；甚至有些農民將有機砷添加在飼養家禽和豬隻的飼料裡，結果造成這些動物的排泄物中含有砷的成分，進而對環境造成危害，因此美國環保局嚴格管制砷在農業上的使用（Ning, 2002）。

### 四、 醫藥

在醫藥方面，中醫早已利用雄黃作為殺蟲劑和解毒藥，外用治療癬疥，內服治療中風、小兒驚風等症（邱等, 1994）。13世紀開始，以砒霜或砒石（ $\text{FeAsS}$ ）等含砷藥物驅除梅毒、治療性病，也得到了良好療效（邱等, 1994）。另外，由於砷化物對細胞有破壞性，故西醫曾利用亞砷酸鉀（ $\text{KAsO}_2$ ）治療慢性白血病和何傑金氏病（Hodgkin, 淋巴網狀細胞瘤），到了1905年，人們又發現氨基苯砷酸鈉（ $\text{atoxyl, NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$ ）對治療人體錐蟲病有顯著療效，後來也用來治療梅毒及乾癬，現在則用作治療動物的抗寄生蟲藥（邱等, 1994）。當這些藥物被排入環境（如水體）中時，便可能造成砷污染。

### 第三節 砷污染的危害

砷元素在未溶於水和酸時幾乎沒有毒性，不易引起危害，可是一旦暴露於空氣中，便極

易被氧化成劇毒的三氧化二砷 (O'Connor, 2002a)。砷在地下水的型態多以還原狀態之三價砷為主 (郭, 1996; Smedley and Kinniburgh, 2002)，當水源中含砷量高時，人們會因長期接觸和飲用而引起慢性的砷中毒 (Jain and Ali, 2000; Hughes, 2002; Zaw and Emett, 2002)。

砷是毒性很強的一種污染質，林 (2003) 曾指出，智利有五個小孩飲用約  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$  含砷飲用水後，其中有兩名小孩產生心肌梗塞的現象。當砷進入人體後，會快速侵入紅血球，和血紅素中的球蛋白結合，並於 24 h 以內分佈到肝臟、腎臟、脾臟和腸胃道。因此攝入過量的砷時，將會導致疾病，甚至死亡。而砷對動物最快且最強烈的毒性作用就是將紅血球溶解，影響其運送蛋白質與血紅素的功能，不論暴露時間的長短，皆會對人體的造血系統造成傷害 (Chen *et al.*, 1986; Hatleild *et al.*, 1996; 林, 2003)。

砷會成為惡名昭彰的毒素，乃因為砷毒性既強又無臭無味，過去就有民眾因誤食含砷殺蟲劑或接觸經砷化銅處理過的木質傢俱而導致砷中毒 (邱等, 1994)。砷最具毒性的型態是無機砷，並早已被國際癌症研究局 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 編列為一級 (category-1) 有毒物質 (IARC, 1987)。

砷主要分為三價砷和五價砷，根據 IPCS (2001) 指出，三價砷的毒性大於五價砷，其在人體內的生物變性 (biotransformation) 相當複雜，三價砷會抑制人體硫醇基酵素 (sulfhydryl groups, -SH) 的作用，五價砷則會在許多生化反應中與磷酸競爭，因鍵結不穩定，很快會因水解而導致高能鍵 (如 ATP) 的破壞，進而造成身體的病變 (李和呂, 1996; Hughes, 2002; 林, 2003)。另外，砷也會對人體臟器造成傷害，例如林 (2003) 更指稱，大約有 90% 的無機砷是經由腸胃吸收而進入人體，在食入或大量吸收砷之後，會造成噁心及嘔吐的症狀，並因腸胃黏膜的發炎和壞死而引起腸胃道病症。砷也會導致血管的破壞、擴張、痙攣及血液供應不足，進而造成四肢的壞疽，壞死的組織變成黑色，此病變即所謂的烏腳病 (blackfoot disease)

(Tseng *et al.*, 1996)。

Hughes (2002) 指出，急性砷中毒造成的病變有嘔吐、血尿、中風、抽搐和昏迷等。若人們長時間暴露於低濃度的砷污染環境中時，會引起慢性的危害效應（表 1），例如色素沉著（hyperpigmentation）與角質化（hyperkeratosis）等皮膚病變（Mary *et al.*, 1996; Jain and Ali, 2000; Hughes, 2002）。除此之外，砷也具有潛在的致癌性，會導致肺癌、皮膚癌、膀胱癌、肝癌、腎癌、前列腺癌及鼻咽癌，其中透過飲水途徑而引發的皮膚癌，潛伏期可長達 20~23 年，同時也可能會伴隨著數種病症一起出現（IARC, 1987; Chen *et al.*, 1992; Mary *et al.*, 1996; 郭, 1996; Hughes, 2002）。

表 1. 慢性砷暴露中毒對人體的影響

部位	造成的病症
皮膚	皮膚角質化，其他皮膚病
心血管	雷諾氏症狀，烏腳病
神經系統	末梢神經失常，腦部病變
肝臟	肝癌，肝硬化，血紅素代謝失調
造血系統	骨髓量降低
內分泌	糖尿病，甲狀腺腫大
腎臟	腎臟近側的細小血管和表皮組織退化

(Hughes, 2002)

台灣嘉義縣的布袋、義竹、鹿草、六角和台南縣的北門、學甲等鄉鎮一帶，曾經有過烏腳病流行的紀錄，該地區地下水中含有高濃度的砷 ( $> 50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Chen *et al.*, 1992; Chen *et al.*, 1994; 沈, 2001)，雖然當地民眾幾乎已經不再飲用井水，但漁民卻抽取地下水進行養殖，在這樣的養殖條件下，對生物及人體有其潛在的危害性（Lin *et al.*, 2004）。

另外，孟加拉省也因為地下水層土壤中的砷滲入成千上萬的水井，當地民眾長期飲用而不自知，導致砷大量累積在居民的身體內，經世界衛生組織檢測，發現當地井水裡的砷濃度高達  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ，比該國飲用水標準  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  及世界衛生組織、美國環保署（Environmental Protection Agency, EPA）之安全標準值  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  高出甚多，根據估計，約有 3,500 萬到 7,000 萬民眾處於飲用水砷污染的風險中（Rasul *et al.*, 2002）。當時一名研究員便表示：「此次環境污染事件的規模史無前例，其嚴重性遠比 1984 年印度波帕（Bhopal）及 1986 年烏克蘭車諾比（Chernobyl）核電廠爆炸的污染事件還要嚴重。」，因此被當時的世界衛生組織研究人員稱為「史上最大的人口中毒事件」（Anawar, 2002; 鄭和林, 2003）。

#### 第四節 砷的水質標準

根據世界衛生組織 2002 年的報告指出，除了地下水的含砷量需要重視之外，自來水的含砷量更應嚴格控制，如此才能有效維護民眾的飲用水安全（Ning, 2002）。例如加拿大的飲用水標準為  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ，而世界衛生組織和美國的標準值則為  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ （Wasiuddin *et al.*, 2002）。根據我國環保署 2000 年所發布「飲用水水質標準」規定，飲用水含砷量標準限值為  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ，而在地下水水體方面則可分為兩類標準，第一類為飲用水水源水質保護區內之地下水，其值不可超過  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ；第二類為第一類以外之地下水，其值規定為  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  以下，養殖用水的標準則為  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ （環境保護署, 2001）。

目前世界各國環保組織和衛生相關單位對於水中砷濃度的標準值，都在研擬使其下降的可能性。根據林（2000a）和 Ning（2002）指出，美國環保署於 2000 年對飲用水砷濃度標準限值提出了 3、5、10 及  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  四個方案，並在 2001 年 10 月 31 日宣布，飲用水砷標準限值由原本的  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  加嚴為  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ （Wasiuddin *et al.*, 2002）。如此一來，全美大約有 5% 的

水處理系統必須作改善，以符合新的法規 (Ning, 2002)，政府於財政上也將多出 2000 萬美元的開銷，以研發符合經濟效益的處理技術 (姚, 2002; O'Connor, 2002b)，因此研擬一套方便且廉價的砷污染處理方法實有其迫切性。

## 第五節 砷污染質之化學移除技術

水中砷的去除方法，包括有混凝沉澱法、薄膜法、石灰軟化法及活性氧化鋁吸附法等 (Viraraghavan *et al.*, 1999; 林, 2000a; O'Connor, 2002b)，茲分述如下：

### 一、 混凝沉澱法

混凝沉澱法係利用化學藥劑與污染質結合形成不易溶解的沉澱物，而達到去除污染質的目的，此方法不但耗費藥劑成本，並且處理過程中容易衍生出大量具有毒性的金屬污泥，極不符合環保經濟原則；再者，由於處理過程添加多量藥劑，使得放流水中的總固體物 (TDS) 及鹽類 (氯鹽、硫酸鹽等) 濃度增高而無法回收利用 (林, 2000a)，造成水資源的浪費。

McNeill and Edwards (1997) 和 Chakravarty *et al.* (2002) 指出，使用混凝沉澱方法對於三價砷的去除效果較差，因此要先利用氧化劑 (例如氯、臭氧、次氯酸鈉 (NaOCl)、二氧化氯 (ClO<sub>2</sub>) 等) 把三價砷氧化成五價砷，以增加去除效率。

### 二、 石灰軟化法

石灰軟化法可同時去除三價砷和五價砷，但以此技術去除水中砷污染質時，其添加物 (如：氧化鐵、氯化鐵、硫酸亞鐵、氧化鋁和氧化鎂) 會隨碳酸鈣一起沉澱

而形成難處理的金屬污泥 (Chakravarty *et al.*, 2002; O'Connor, 2002b)，而且此技術去除三價砷的效果不如五價砷 (林, 2000a)。

### 三、 薄膜法

以薄膜法去除砷的技術中，較常見的有逆滲透法(reverse osmosis, RO) (O'Connor, 2002b)，但是 Kang *et al.* (2000) 和 Ning (2002) 指出，水中 pH 值會影響其移除砷的效果，尤其三價砷比五價砷更為嚴重，而且此處理技術所需要的成本非常高。根據美國環保署的統計，擁有這種系統的水廠不到 1%，而且大部分都集中在人口十萬以下的地區 (USEPA, 2000)。

### 四、 活性氧化鋁吸附法

活性氧化鋁是一種極性吸附劑，具有很強的親水性。使用此方法處理砷污染時，會產生鋁污泥沉澱，但由於此污泥不易被生物所分解，需配合其他技術將污泥從水體中移除，因此會增加處理上的困難度和複雜性，倘若後續處理不當，反而會導致二次污染 (林, 2000a; O'Connor, 2002b)。

## 第六節 幾丁質的利用

利用甲殼類動物外殼的甲殼素 (chitosan) 提煉出幾丁質 (chitin) 當作吸附材料，是越來越熱門的研究 (張等, 1998)，而幾丁質也在各行各業中廣泛被使用 (蔡, 2002) (附錄 2)。幾丁質是一種多醣類 (糖分子的聚合鏈)，結構類似纖維素，為天然無毒之高分子聚合物，由 1000-3000 個 N-乙葡萄糖胺 (N-acetyl 2-amino-2 deoxy-d-D=glucose 或 n-acetyl-d-glucosamine)

單體以 B-1,4 鍵所構成的直鏈狀高分子醣類 (Ravindra *et al.*, 1998) (附錄 1)。幾丁質存在於昆蟲 (如甲蟲、蝗蟲)、甲殼類動物 (如蟹、蝦) 外殼、軟體動物 (如烏賊、貝類) 骨骼和菌類 (如香菇、酵母) 細胞壁中, 被認為是絕佳的金屬吸附材料 (An, 2001; Benguella and Benaissa, 2002; Davis, 2003; Yan, 2003)。

幾丁質去乙醯基化後, 可使其露出胺基, 成為更具活性的幾丁聚醣 (chitosan) (Juang *et al.*, 1996)。張等 (1998) 曾比較三種市售吸附材料之吸附效率, 其中兩種的原料為高度乙醯化處理之蟹殼, 另一種則是未經高度乙醯化處理的蝦殼, 結果發現蝦殼的吸附效果比前兩種蟹殼好。由於製備幾丁質和去乙醯化過程都必須經過強鹼和強酸處理, 因此會降低幾丁質的吸附效果, 並增加環境的負荷 (Juang *et al.*, 1996; 張等, 1998)。

韓 (1977) 曾指出, 幾丁質的吸附力會隨著 pH 值的增高而增加。Lee *et al.* (1998) 則指出, 蟹殼幾丁質的吸附力受到 pH 值的影響, 在  $\text{pH} \leq 3$  時幾乎沒有吸附效用, 在  $\text{pH} = 8-11$  時, 有較高的吸附能力。幾丁質之所以會受 pH 值的影響, 與其化學結構式 (附錄 1) 有關, 在低 pH 值時, 其胺基 ( $-\text{NH}_2$ ) 可能會形成氨基 ( $-\text{NH}_3^+$ ) 而帶有正電荷, 於是對帶正電荷重金屬的吸附力便因而降低 (Juang *et al.*, 1996; Ravindra, 1998)。新鮮甲殼類動物的外殼含有為多種無機鹽類所組成的灰份, 可以緩衝 pH 值對吸附力的影響, 因此, 直接利用甲殼類動物外殼作為吸附材料, 即可避免上述的問題 (韓, 1977)。

在眾多甲殼類吸附劑中, 又以容易取得的螃蟹殼最受重視 (An *et al.*, 2001)。根據「聯合國食品及農業組織」(Food and Agriculture Organization of the United Nations) 的市場調查資料顯示, 1990 至 1997 年間全球流通的螃蟹數量有穩定增加的趨勢 (從 1990 年的  $8.87 \times 10^8$  ton 增至 1997 年的  $1.2 \times 10^9$  ton) (FAO, 2000)。由於大部分的螃蟹都被製成蟹肉罐頭或者冷凍肉品, 因此蟹殼多被廢棄不用, 韓國東部沿海地區工廠便利用蟹殼去除食品工業製程中產生的

廢物，首先技術人員將蟹殼蒸煮後予以乾燥，再將之研磨成 420-841  $\mu\text{m}$  (20-40 mesh) 大小的粉末，便可儲存在一般室溫下，作為生物吸附劑使用 (An *et al.*, 2001)。

根據 An *et al.* (2001) 所做的實驗發現，蟹殼是很好的吸附材料，以螃蟹殼去除水中重金屬 Pb、Cd、Cu、Cr 的成效比化學吸附劑 (如陽離子交換樹脂、沸石、活性炭) 來得好，其吸附效率依序為：蟹殼 > 陽離子交換樹脂 > 沸石 > 活性炭。因此，利用甲殼類生物外殼作為重金屬吸附劑是具有高成效的。

Chui *et al.* (1996) 曾指出，蝦殼幾丁質對金屬的吸附力上不輸化學製品的金屬螯合劑，然而，幾丁質提煉過程中需要用到大量的強酸和強鹼 (1 g 的乾燥蝦殼約要使用 40 ml 的強酸或強鹼)，不但廢液處理困難，提煉出的幾丁質重量也只佔原殼的 30%，效益並不高。因此，若能直接利用新鮮蝦殼作為金屬離子吸附材料，將會是個方便而經濟的考量。

根據行政院農業委員會漁業署 2001 年公佈的漁業統計資料顯示，台灣蝦類漁獲量供銷總量有 4082 ton，而且蝦類養殖池的總面積高達 8997.25  $\text{m}^2$ ，若再加上冷凍、冷藏、乾製和鹽製蝦品，則其總量可達 8960 ton (漁業年報, 2001)，這些蝦殼若任意棄置，將造成環境污染並產生惡臭，根據環保署廢棄物清理法的規定，蝦殼目前仍然屬於固體廢棄物，若能利用廢棄蝦殼作為吸附材料，不僅蝦殼得以回收利用，更可在污染防治上有很大的幫助。

## 第參章 材料與方法

### 第一節 實驗設備與材料

#### 1. 離子層析質譜儀 (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry ; ICP/MS) :

ICP/MS 可用來分析一般陰、陽離子、有機酸等，可分析之元素約達 80 種，對大多數元素而言，其偵測極限可低達 ppb ~ pppt。根據美國環保署 (U.S.EPA) 的標準方法編號 200.7 和我國「廢棄物清理法第七十五條」及「土壤及地下水污染整治法第十條第四項」，採用 ICP-MS 檢測 As、Hg、Na、K、Ca、Ba 等十餘種元素在水體和固體污染質的含量 (環境保護署, 2004)。

#### 2. 查核樣品標準液 ( $60 \mu\text{g L}^{-1}$ ) :

分別取  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  標準液 6 ml 及 10 ml 濃鹽酸置於量瓶中，以試劑水稀釋到 50 ml，配置  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  標準液。

#### 3. 濃度 80% 的酒精。

#### 4. 微量電子天平 (AND-GF2000, 精確度 $\pm 0.001\text{g}$ )。

#### 5. 實驗生物：

蝦在分類上屬於甲殼綱十足目長尾亞目，海水及淡水中均有分布。常見且經濟價值較高的蝦類有草蝦、毛蝦、白蝦、米蝦、沼蝦及龍蝦等 (蔡, 2002)。而本論文所挑選的是傳統市場中最為普遍常見的草蝦 (black tiger shrimp, *Penaeus monodon*) (附錄 3) 和白蝦 (white shrimp, *Litopenaeus vannamei*) (附錄 4)。

### 第二節 研究方法

本論文的方法與步驟主要分成八大部份，一是採樣，藉以蒐集實驗所需之新鮮蝦殼；二是吸附實驗，將蝦殼置於不同砷濃度溶液中，經 96 h 吸附時間後，測量蝦殼的砷吸附量；三是砷含量分析，藉由儀器分析，瞭解不同水體砷濃度及吸附時間下蝦殼對砷的吸附效率；四是吸附/排除速率常數計算，利用一階單區塊模式 (1<sup>st</sup>-order one-compartmental model) 及 Statistica 軟體求出吸附/排除速率常數；五是蝦殼對砷的飽和吸附量計算，推估蝦殼在長時間 ( $t \rightarrow \infty$ ) 下對砷的飽和吸附量 ( $C_{s, t \rightarrow \infty}$ )；六是蝦殼對砷的飽和吸附時間計算，推估蝦殼對砷吸附量達到飽和所需之最短時間；七是生物濃縮因子 (bioconcentration factor, BCF) 計算，探討蝦殼對砷的累積效應；八是蝦殼吸附能力 (sorption ability) 計算，並評估草蝦、白蝦蝦殼對水中砷污染質吸附能力的差異。

## 一、採樣

台灣經濟價值較高的蝦種有草蝦、毛蝦、白蝦、米蝦、沼蝦及龍蝦等 (蔡, 2002)，本論文挑選市場中最常用作蝦仁的草蝦和白蝦外殼當作吸附材料。

將採得的新鮮蝦殼去除頭、尾，剔除附著碎肉後拆解成片，以蒸餾水充分沖洗去除雜質，自然風乾後備用。

## 二、吸附實驗

利用微量電子天平 (AND-GF2000) 秤取三氧化二砷，以蒸餾水稀釋，製備成  $1 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $20 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $80 \text{ mg L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg L}^{-1}$  的砷溶液，各取 400 ml 置於 500 ml 三角錐瓶中。每一砷濃度分別放入 21 片的蝦殼樣本 (一片重

量為  $0.07 \pm 0.05$  g)，並於不同時間（0 h、3 h、6 h、9 h、12 h、24 h、48 h 和 96 h）取出三片蝦殼，以蒸餾水沖洗後放入封口袋，置於實驗室冷凍（-20 °C）保存，直至分析。每次取樣時，亦將三角錐瓶中半量的砷溶液予以置換，以維持水中砷濃度的恆定。

### 三、三價砷含量分析

蝦殼樣本送往正修技術學院超微量科技中心（Super Micro Mass Research and Technology Center）進行三價砷含量分析。

取  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  的 6 mL 標準液及 10 ml 濃鹽酸置於定量瓶中，添加蒸餾水將溶液稀釋到 50 ml，形成  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  的標準液，以配製離子層析質譜儀（ICP/MS, Agilent 7500）標準溶液。

蝦殼經秤量濕重後，放入 40 °C 烘箱乾燥至恆重，記錄乾重後置入燒杯中，加入 10 ml 濃硝酸，以加熱爐（95°C）加熱 10 min 使蝦殼完全溶解。待冷卻後加入 2 ml 過氧化氫試劑，於加熱爐上加熱 3 min 使溶液呈澄清液。溶液冷卻後，若有油脂浮於液面，則以 4G 漏斗過濾，取得之濾液以蒸餾水稀釋至定量體積 50 ml，利用針筒將濾液注入離子層析質譜儀測量蝦殼的三價砷含量。

### 四、吸附/排除速率常數計算

根據水體、蝦殼的含砷量和吸附時間，可計算出蝦殼對砷的吸附/排除速率常數。其計算公式如下：

- (1) 利用一階單區塊模式計算蝦殼的吸附/排除速率常數：

$$\frac{dC_s}{dt} = k_1 C_w - k_2 C_s \quad (1)$$

其中， $C_s$  為蝦殼的砷含量 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )； $t$  為蝦殼吸附時間； $C_w$  為水體的砷含量 ( $\text{mg L}^{-1}$ )； $k_1$  為蝦殼的吸附速率常數 ( $\text{ml g}^{-1} \text{d}^{-1}$ )； $k_2$  為蝦殼的排除速率常數 ( $\text{d}^{-1}$ )。

本論文中  $C_w$  為常數，故方程式 (1) 可改寫成：

$$C_s = C_{s,t=0} + \frac{k_1}{k_2} C_w (1 - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

其中， $C_{s,t=0}$  為蝦殼在吸附時間為 0 h 的砷含量。

- (2) 根據已知之  $C_w$  值及不同時間( $t$ )下所測得的  $C_s$  值代入方程式(2)，可利用 Statistica 軟體求得  $k_1$  和  $k_2$  值。

## 五、蝦殼對砷的飽和吸附量計算

根據蝦殼的吸附速率常數 ( $k_1$ )、排除速率常數 ( $k_2$ ) 及水體砷濃度 ( $C_w$ )，可利用方程式 (2) 和 Statistica 電腦軟體，推估蝦殼在長時間 ( $t \rightarrow \infty$ ) 曝露下對砷的飽和吸附量 ( $C_{s,t \rightarrow \infty}$ )。

## 六、蝦殼對砷的飽和吸附時間計算

根據蝦殼的吸附速率常數 ( $k_1$ )、排除速率常數 ( $k_2$ ) 及水體砷濃度 ( $C_w$ )，將時間設為  $t = \infty$  ( $T_\infty$ )，可利用方程式 (3) 推估蝦殼對砷的吸附飽和濃度 ( $C_{s,t \rightarrow \infty}$ )。

$$C_{s,t \rightarrow \infty} = C_{s,t=0} + \frac{k_1}{k_2} C_w (1 - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

另外，將蝦殼對砷吸附量達到飽和所需之最短時間定義為飽和吸附時間 ( $T_s$ )。

## 七、生物濃縮因子計算

當污染質經食物鏈以外之途徑累積至生物體內時，其累積量可藉生物濃縮因子 (BCF) 予以呈顯 (Lin and Liao, 1999)。所謂生物濃縮因子，係指「在穩定狀態下，生物體污染質濃度與其環境中污染質濃度的比值」，根據生物濃縮因子的大小，可指出生物對污染質的累積能力 (Lin and Liao, 1999)，其計算公式如下：

$$\text{BCF} = \frac{C_s}{C_w} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4)$$

## 八、蝦殼吸附能力之計算

吸附材料對污染質的吸附能力，可根據下列方程式計算 (An *et al.*, 2001)：

$$Q = \frac{(C_{w,m,t=0} - C_{w,m,t})V}{1000 m} \quad (5)$$

其中， $Q$  為吸附材料對污染質吸附的能力 ( $\text{mmole g}^{-1}$ )； $C_{w,m,t=0}$  為溶液中所含污染質的原始濃度 ( $\text{mmole L}^{-1}$ )； $C_{w,m,t}$  為吸附後溶液中所殘存的污染質濃度 ( $\text{mmole L}^{-1}$ )； $V$  為溶液的體積 (L)； $m$  為吸附材料的重量 (g)。

上述方程式中之  $C_{w, m, t=0} - C_{w, m, t}$  可改寫：

$$C_{w, m, t=0} - C_{w, m, t} = \frac{n_0 - n_1}{MV} \quad (6)$$

其中， $n_0$  為溶液中污染質的原始重量 (mg)； $n_1$  為溶液經吸附後所殘存的污染質重量 (mg)；

$M$  為分子量 (砷為 33)。

因此

$$Q = \frac{\left(\frac{n_0 - n_1}{MV}\right)V}{1000 m} = \frac{n_0 - n_1}{1000 M} \quad (7)$$

由於吸附材料所吸附的污染質重量恰等於溶液中污染質減少的重量，即  $C_{s, t \rightarrow \infty} = (n_0 - n_1)/m$ ，因此可將上式改寫為：

$$Q = \frac{C_s}{1000 M} \quad (8)$$

其中， $C_{s, t \rightarrow \infty}$  為吸附材料對砷污染質之飽和吸附量 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )。

## 第肆章 結果

草蝦及白蝦於不同水體砷濃度下，蝦殼砷含量隨時間的變化示於表 2 及表 3。不論草蝦或白蝦，在不同水體砷濃度下，其蝦殼的砷含量都隨曝露時間的增長而增加（圖 1~4）。

表 2. 於不同水體砷濃度 ( $C_w$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) 下，草蝦蝦殼砷含量 ( $C_s$ ,  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) 隨時間 ( $t$ , h) 的變化。

$C_w$	$C_s$						
	0 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	96 h
1	0	0.46	0.58	1.62	3.38	4.32	6.56
2	0	0.69	1.06	1.25	1.23	3.92	3.03
5	0	1.56	1.59	4.26	6.01	8.42	10.34
10	0	5.09	5.04	17.40	13.09	30.91	30.38
20	0	23.07	34.87	55.83	65.33	71.17	77.50
40	0	24.10	29.00	30.23	34.00	31.43	48.33
60	0	194.00	276.67	347.67	348.53	28.90	452.33
80	0	266.67	288.33	399.67	269.00	174.67	628.33
100	0	337.67	407.33	517.33	529.67	371.00	586.57

表 3. 於不同水體砷濃度 ( $C_w$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) 下，白蝦蝦殼砷含量 ( $C_s$ ,  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) 隨時間 ( $t$ , h) 的變化。

$C_w$	$C_s$						
	0 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	96 h
1	0	0.65	0.95	1.90	2.84	2.91	3.71
2	0	0.61	0.82	1.63	2.71	3.43	4.03
5	0	1.62	1.58	4.18	5.15	10.54	12.59
10	0	3.73	3.42	7.69	10.72	10.38	31.82
20	0	0.82	12.10	13.40	16.23	14.63	63.33
40	0	14.10	44.33	48.33	69.00	83.67	115.67
60	0	129.67	166.33	173.00	172.67	175.33	184.00
80	0	114.67	118.00	147.67	167.00	181.00	197.67
100	0	152.67	168.00	176.67	189.00	226.67	342.00

草蝦和白蝦蝦殼在砷濃度較高的水體中，有較高的砷吸附量（圖 1-4），當水體砷濃度在  $10 \text{ mg L}^{-1}$  以下時，即使讓蝦殼連續吸附 96 h，其砷吸附量多未達飽和，只有白蝦蝦殼在  $2 \text{ mg L}^{-1}$  水體砷濃度下達到飽和（圖 1，3）；但在水體砷濃度較高（ $20 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ ）的情況下，蝦殼對砷的吸附累積量多在 24 h 以後逐漸趨於平緩，並多在 96 h 之內呈現飽和狀態，唯獨白蝦水體砷濃度  $40 \text{ mg L}^{-1}$  下無此現象（圖 2，4）。

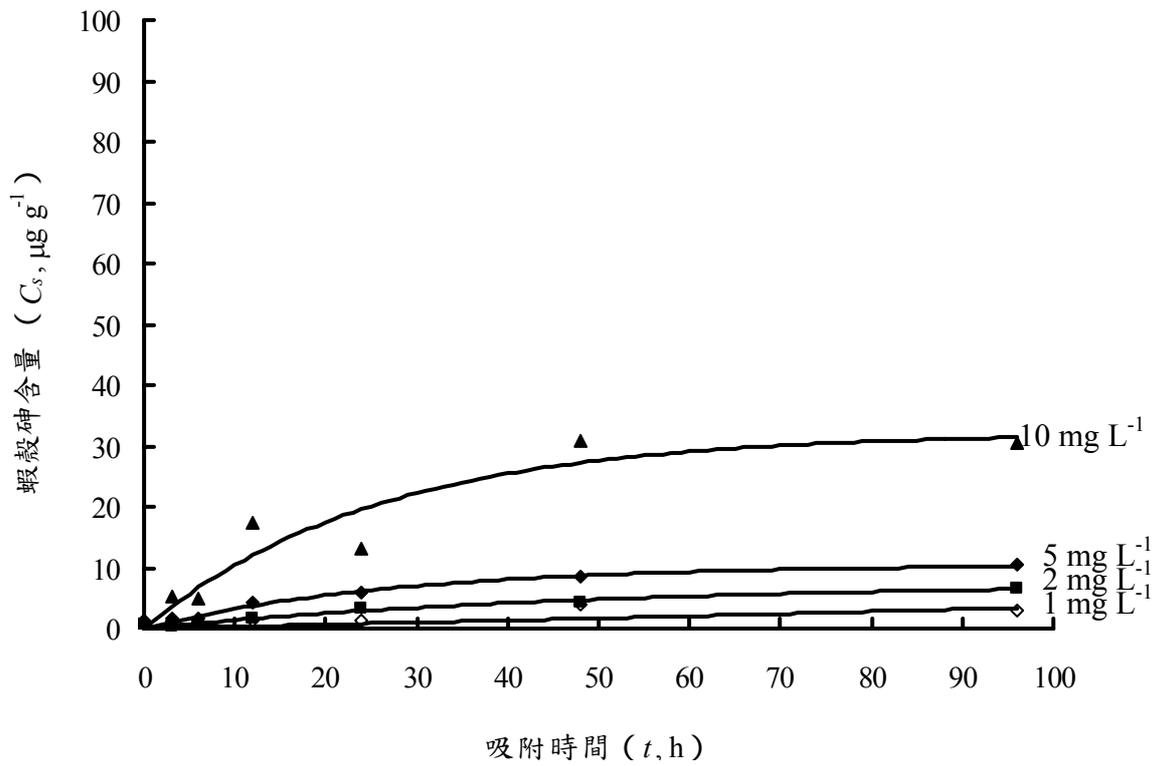


圖 1. 於  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (○)、 $2 \text{ mg L}^{-1}$  (■)、 $5 \text{ mg L}^{-1}$  (◇)、 $10 \text{ mg L}^{-1}$  (▲) 水體砷濃度 ( $C_w$ ) 下，草蝦蝦殼砷吸附量 ( $C_s$ ) 與時間 ( $t$ ) 的關係。

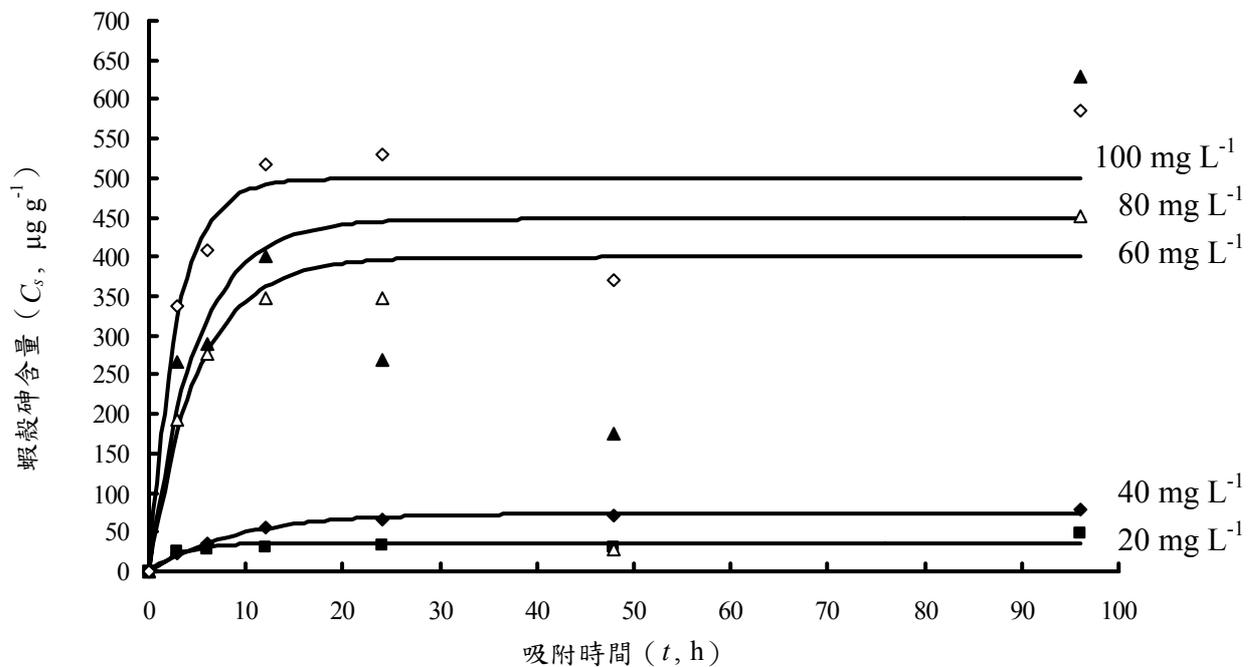


圖 2. 於  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (■)、 $40 \text{ mg L}^{-1}$  (◆)、 $60 \text{ mg L}^{-1}$  (△)、 $80 \text{ mg L}^{-1}$  (▲)、 $100 \text{ mg L}^{-1}$  (◇) 水體砷濃度 ( $C_w$ ) 下，草蝦蝦殼砷吸附量 ( $C_s$ ) 與時間 ( $t$ ) 的關係。

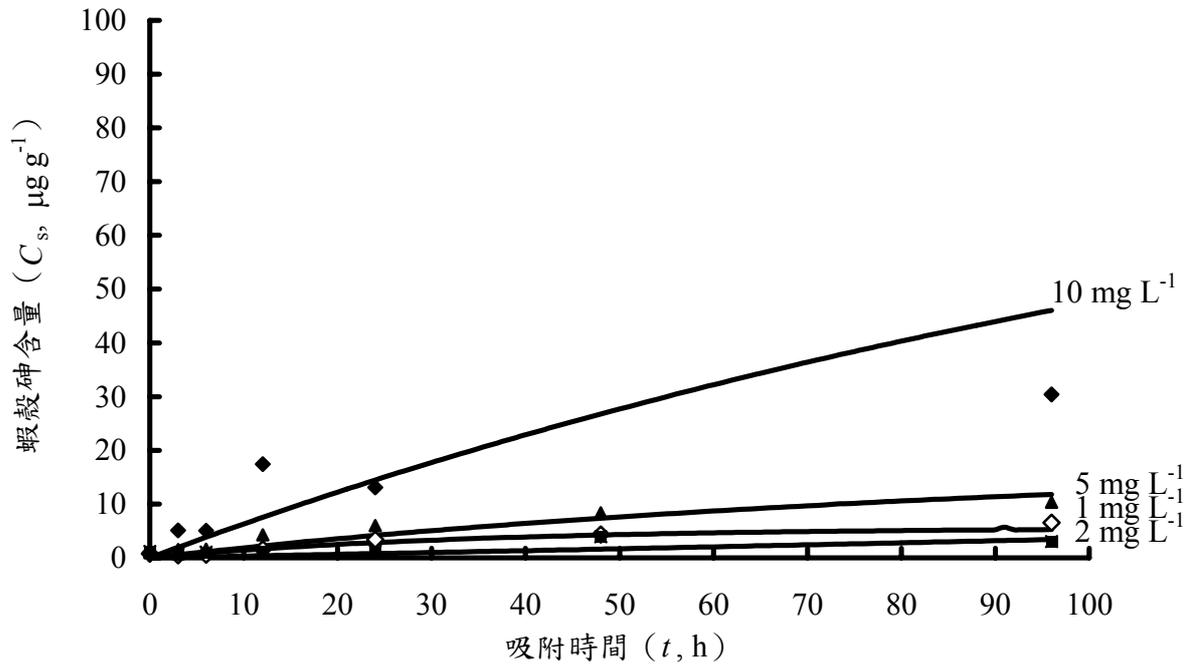


圖 3. 於  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (◇)、 $2 \text{ mg L}^{-1}$  (■)、 $5 \text{ mg L}^{-1}$  (▲)、 $10 \text{ mg L}^{-1}$  (◆) 水體砷濃度 ( $C_w$ ) 下，白蝦蝦殼砷吸附量 ( $C_s$ ) 與時間 ( $t$ ) 的關係。

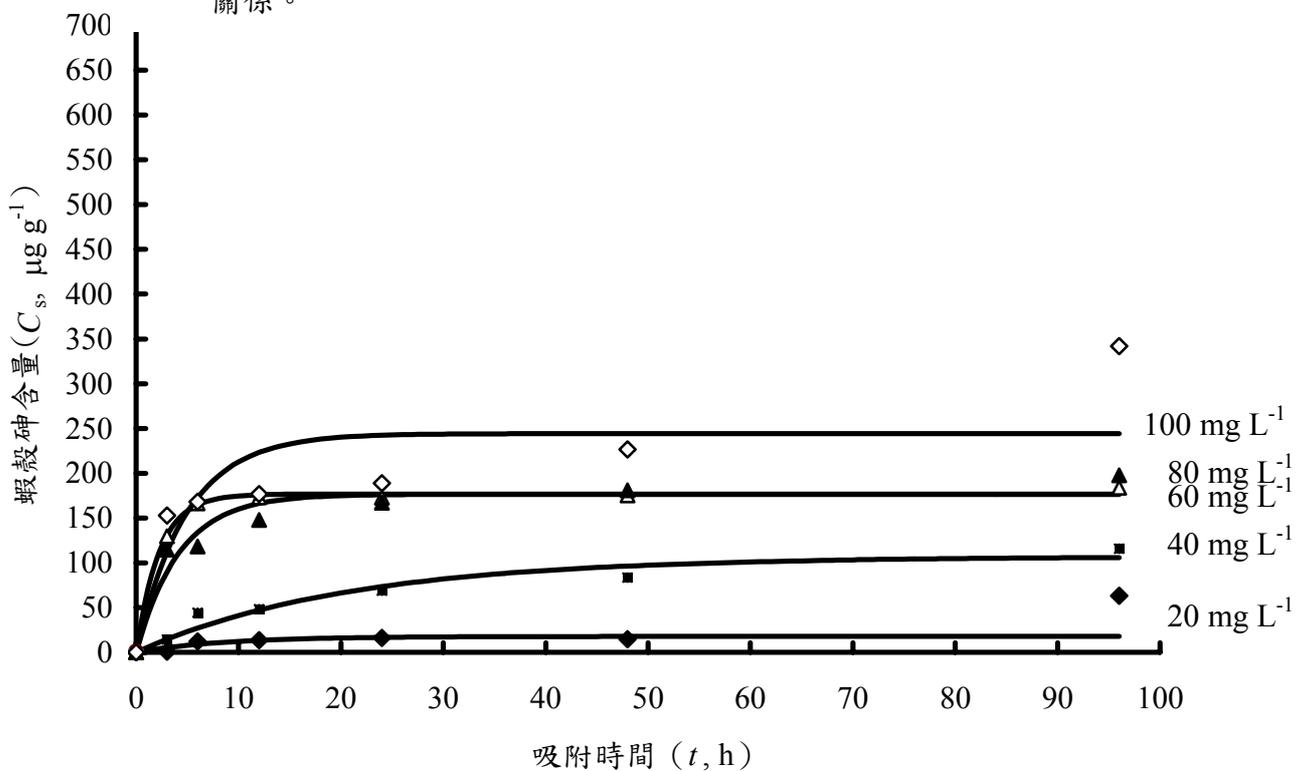


圖 4. 於  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (◆)、 $40 \text{ mg L}^{-1}$  (■)、 $60 \text{ mg L}^{-1}$  (△)、 $80 \text{ mg L}^{-1}$  (▲)、 $100 \text{ mg L}^{-1}$  (◇) 水體砷濃度 ( $C_w$ ) 下，白蝦蝦殼砷吸附量 ( $C_s$ ) 與時間 ( $t$ ) 的關係。

草蝦蝦殼的吸附速率常數 ( $k_1$ ) 和排除速率常數 ( $k_2$ ) 分別為  $0.66\pm 0.39$  和  $0.15\pm 0.015$  (表 4); 白蝦蝦殼的吸附速率常數 ( $k_1$ ) 和排除速率常數 ( $k_2$ ) 分別為  $0.33\pm 0.17$  和  $0.13\pm 0.02$  (表 5)。根據變方分析的結果顯示, 兩種蝦殼的吸附速率常數 ( $k_1$ ) 間無顯著差異性 ( $F = 1.72, p > 0.05$ ) (表 6); 排除速率常數 ( $k_2$ ) 亦無顯著差異性 ( $F = 0.04, p > 0.05$ ) (表 7)。顯示兩種蝦殼有著類似的吸附及排除速率。

表 4. 草蝦蝦殼在不同水體砷濃度 ( $C_w, \text{mg L}^{-1}$ ) 下的吸收 ( $k_1, \text{ml g}^{-1} \text{d}^{-1}$ )、排除 ( $k_2, \text{d}^{-1}$ ) 速率常數及  $R^2$  值。

$C_w$	$k_1$	$k_2$	$R^2$
1	0.15	0.02	0.98
2	0.07	0.04	0.82
5	0.08	0.04	0.99
10	0.13	0.04	0.90
20	0.41	0.11	0.99
40	0.91	0.30	0.84
60	1.31	0.20	0.96
80	1.17	0.21	0.68
100	1.72	0.35	0.88
平均	$0.66\pm 0.39$	$0.15\pm 0.015$	

表 5. 白蝦蝦殼在不同水體砷濃度 ( $C_w, \text{mg L}^{-1}$ ) 下的吸收 ( $k_1, \text{ml g}^{-1} \text{d}^{-1}$ )、排除 ( $k_2, \text{d}^{-1}$ ) 速率常數及  $R^2$  值。

$C_w$	$k_1$	$k_2$	$R^2$
1	0.22	0.06	0.98
2	0.09	0.04	0.99
5	0.07	0.02	0.98
10	0.06	0.01	0.98
20	0.10	0.12	0.87
40	0.13	0.05	0.94
60	1.31	0.45	0.99
80	0.52	0.24	0.99
100	0.50	0.21	0.73
平均	$0.33\pm 0.17$	$0.13\pm 0.02$	

表 6. 草蝦和白蝦蝦殼對砷的吸附速率常數 ( $k_1$ ) 變方分析 (ANOVA) 結果。

變源	SS	自由度	MS	<i>F</i>	<i>p</i> -值
組間	0.4834	1	0.4835	1.72	0.21
組內	4.4851	16	0.2803		
總和	4.9686	17			

表 7. 草蝦和白蝦蝦殼對砷的排除速率常數 ( $k_2$ ) 變方分析 (ANOVA) 結果。

變源	SS	自由度	MS	<i>F</i>	<i>p</i> -值
組間	0.0007	1	0.0007	0.04	0.85
組內	0.29	16	0.0181		
總和	0.2907	17			

根據各水體砷濃度下的 BCF 值，可求得兩種蝦殼的平均 BCF 值。其中草蝦的平均 BCF 值為  $4.05 \pm 5.52$ ；白蝦則為  $2.66 \pm 0.97$  (表 8)，兩種蝦殼的 BCF 值間並無顯著差異 ( $F = 2.79, p > 0.05$ ) (表 9)。

表 8. 草蝦和白蝦蝦殼在不同水體砷濃度 ( $C_w, \text{mg L}^{-1}$ ) 下的 BCF 值。

$C_w$	BCF (草蝦)	BCF (白蝦)
1	7.53	3.48
2	1.75	2.02
5	2.10	2.84
10	3.21	4.44
20	3.68	0.89
40	0.91	2.67
60	6.66	2.95
80	5.60	2.21
100	4.99	2.44
平均	$4.05 \pm 5.52$	$2.66 \pm 0.97$

表 9. 草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的 BCF 值變方分析 (ANOVA) 結果。

變源	SS	自由度	MS	F	p-值
組間	8.6667	1	8.6667	2.79	4.49
組內	4.4754	16	3.1096		
總和	58.4206	17			

依據水體砷濃度及蝦殼對砷的飽和吸附量，可指出草蝦及白蝦蝦殼砷含量與水體砷濃度的關係式，分別為草蝦  $C_s = 5.09C_w$  ( $R^2 = 0.89$ )；白蝦  $C_s = 2.45C_w$  ( $R^2 = 0.96$ )，兩者關係式的  $R^2$  皆在 0.8 以上 (圖 5)。

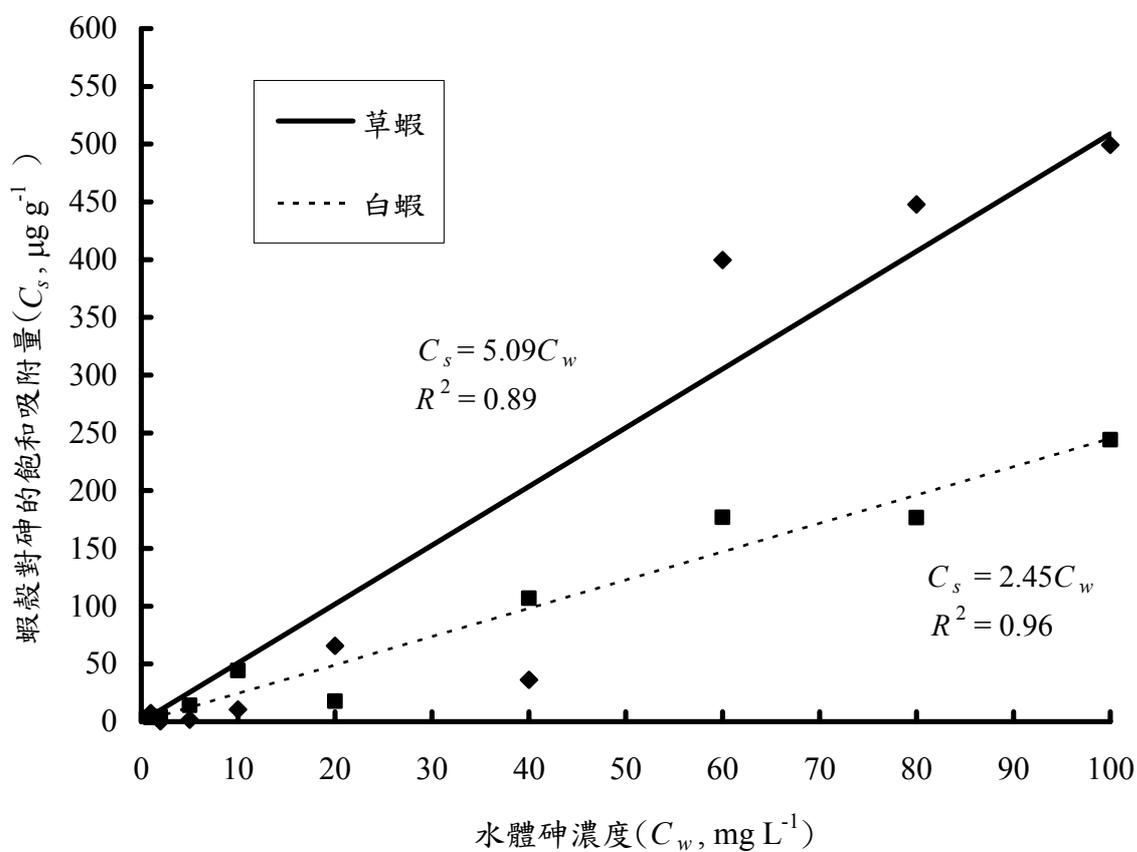


圖 5. 草蝦 (◆) 及白蝦 (■) 蝦殼飽和砷吸附量 ( $C_{s, t \rightarrow \infty}$ ) 與水體砷濃度 ( $C_w$ ) 間的關係。

草蝦和白蝦蝦殼於不同水體對砷的飽和吸附量如表 10 所示，經駢對變方分析比較發現，兩種蝦殼間並無顯著差異 ( $F=2.83, p > 0.05$ ) (表 11)。

表 10. 於不同水體砷濃度下 ( $C_w, \text{mg L}^{-1}$ ) 草蝦和白蝦蝦殼對砷的飽和吸附量 ( $C_s, \mu\text{g g}^{-1}$ )。

$C_w$	$C_s$ (草蝦)	$C_s$ (白蝦)
1	7.53	3.48
2	0.26	4.05
5	1.76	14.18
10	10.41	44.36
20	65.72	17.76
40	36.38	106.77
60	399.50	176.74
80	447.80	176.49
100	499.27	244.13

表 11. 草蝦和白蝦蝦殼對砷的飽和吸附量變方分析 (ANOVA) 結果。

變源	SS	自由度	MS	$F$	$p$ -值
列	25739	1	25739	2.83	0.13
欄	369740	8	46217	5.08	0.02
錯誤	72718	8	9089		
總和	468198	17			

草蝦和白蝦蝦殼在水體砷濃度較高 ( $20 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) 時，其吸附能力為  $0.001 \sim 0.02 \text{ mmole g}^{-1}$ ；在低濃度 ( $1 \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) 時，則為  $0.0001 \sim 0.001 \text{ mmole g}^{-1}$  (表 12)，經駢對變方分析比較發現，兩種蝦殼間並無顯著差異 ( $F=2.83, p > 0.05$ ) (表 13)。

表 12. 草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的吸附能力 ( $\text{mmol g}^{-1}$ )。

$C_w$	$Q$ (草蝦)	$Q$ (白蝦)
1	0.00023	0.00011
2	0.00001	0.00012
5	0.00005	0.00043
10	0.00032	0.00134
20	0.00199	0.00054
40	0.00110	0.00324
60	0.01211	0.00536
80	0.01357	0.00535
100	0.01513	0.00740

表 13. 草蝦和白蝦蝦殼吸附水中砷的吸附能力變方分析 (ANOVA) 結果。

變源	SS	自由度	MS	$F$	$p$ -值
列	0.00002	1	0.000024	2.83	0.13
欄	0.00034	8	0.000043	5.09	0.02
錯誤	0.00007	8	0.000008		
總和	0.00043	17			

草蝦和白蝦蝦殼對砷的飽和吸附時間與水體砷濃度間的關係式分別為草蝦  $T_s = 480.15 - 96.85\text{Ln}(C_w)$  ( $R^2=0.86$ ) (圖 6)；白蝦  $T_s = 543.55 - 84.927\text{Ln}(C_w)$  ( $R^2=0.35$ ) (圖 7)，兩者皆呈負相關，顯示水體砷濃度越高，蝦殼所需的飽和吸附時間越短。

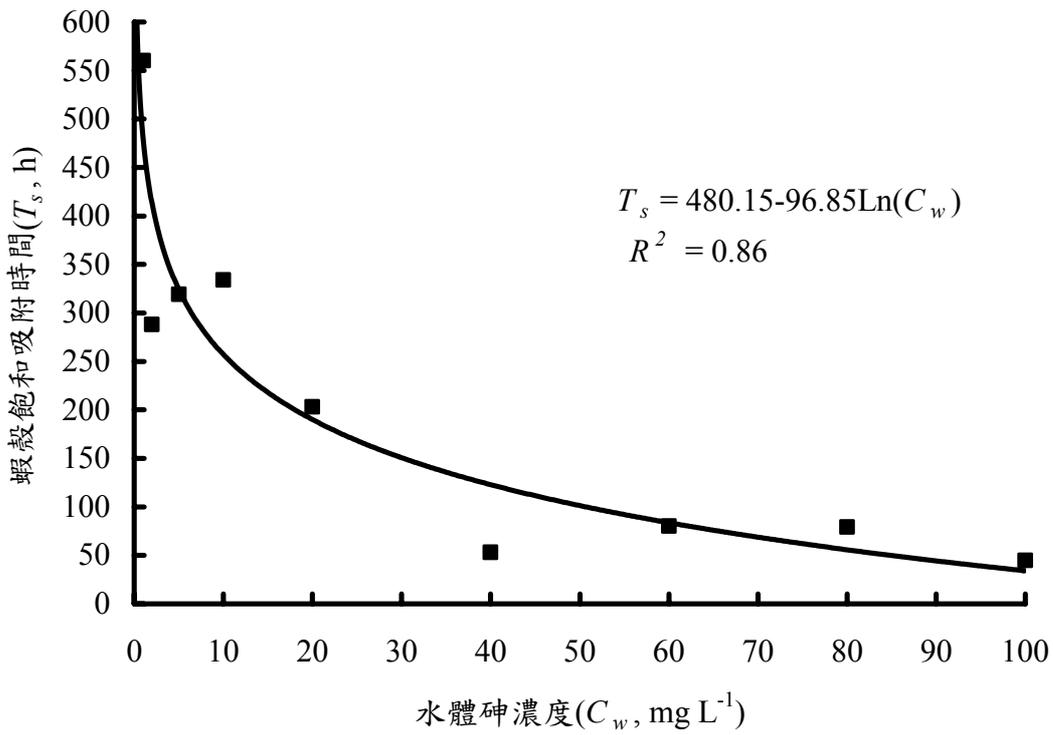


圖 6. 草蝦蝦殼水體砷濃度 ( $C_w$ ) 和飽和吸附時間 ( $T_s$ ) 之關係。

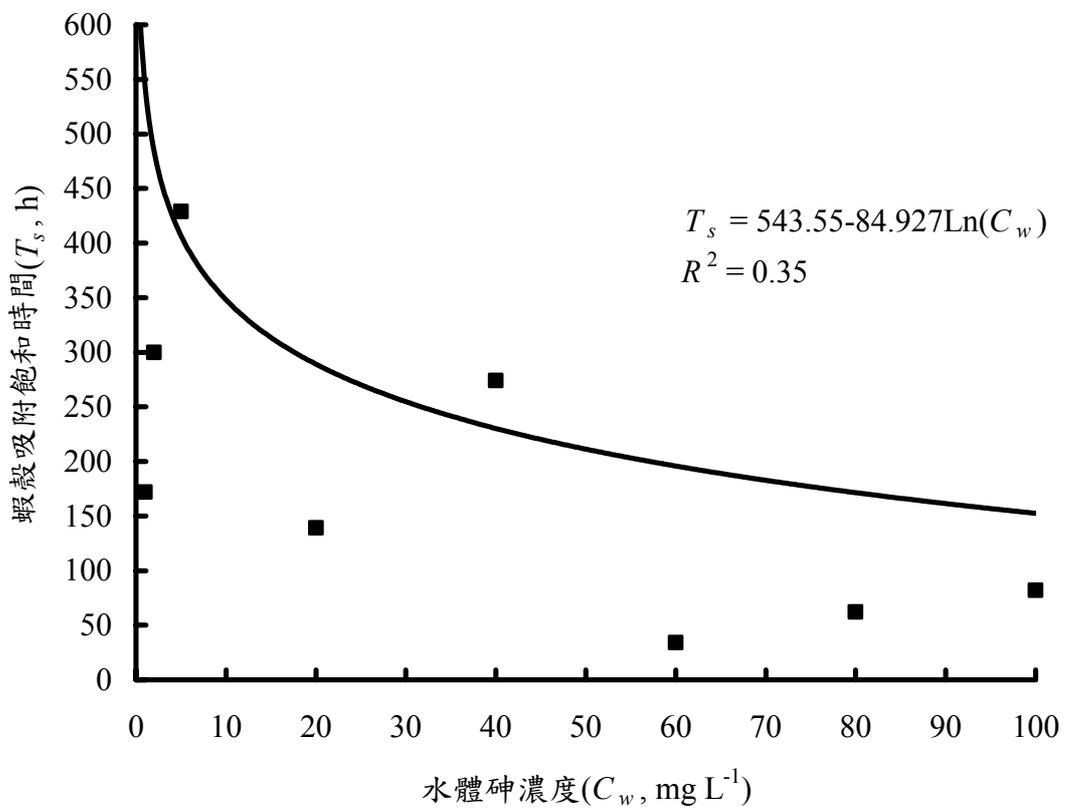


圖 7. 白蝦蝦殼水體砷濃度 ( $C_w$ ) 和飽和吸附時間 ( $T_s$ ) 之關係。

## 第五章 討論

不論是草蝦或白蝦蝦殼都對水體中的砷有吸附成效，其吸附量與水中的砷濃度成正比，並隨時間的增加而增加。蝦殼的砷含量在吸附初期呈快速上昇趨勢，爾後逐漸趨於飽和，此現象和 An *et al.* (2001) 所做的蟹殼研究結果相仿。

草蝦和白蝦蝦殼對砷的飽和吸附時間和水體的砷濃度間呈負相關，意即以蝦殼吸附水中砷污染質時，若水體中的砷濃度越高，則會在越短的時間內到飽和。根據蝦殼飽和吸附時間和水體砷濃度的關係式，可作為更換蝦殼時間點的依據。

Dambies *et al.* (2002) 指出，利用活性碳(activated carbon)、活性礦物表面(activated mineral surfaces) (二氧化矽(silica)、鐵鋁氧石(bauxite)、氧化鋁(alumina))、珊瑚石灰岩(coral limestone) 和幾丁質作為砷的吸附材料，其吸附能力很少超過  $0.1\sim 0.2\text{ mmole g}^{-1}$ 。Ghimire *et al.* (2003) 也指出，柳橙廢棄物和纖維素的吸附能力分別為 1.21 和  $0.96\text{ mmole g}^{-1}$ 。但這些吸附材料有一個共同的特性，就是皆會受到水中 pH 值的影響，造成吸附能力降低。而頭髮只適合在低濃度 ( $\leq 150\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ) 的砷廢水中使用 (Wasiuddin *et al.*, 2002)。本論文草蝦和白蝦新鮮蝦殼的吸附能力，分別為  $0.00001\sim 0.01513$  和  $0.00011\sim 0.0074\text{ mmole g}^{-1}$ ，雖然新鮮蝦殼的吸附能力比上述幾種吸附材料為低，但新鮮蝦殼不需經過強酸、強鹼的前處理便可使用，且具有不受水中 pH 值影響的優勢 (韓, 1977)，在兼顧去除能力及避免二次污染的考量下，新鮮蝦殼仍具有作為水中砷污染質吸附材料的可行性。

韓 (1977) 曾指出，甲殼類動物外殼對重金屬的吸附飽和時間大約在 24 h 以上。An *et al.* (2001) 也指出，蟹殼在暴露時間 12 h 以內對重金屬的吸附成效最好，超過 24 h 以後效果會慢慢降低。本論文發現，在水體砷濃度較高 ( $20\text{ mg L}^{-1}\sim 100\text{ mg L}^{-1}$ ) 的情況下，除了白蝦的

40 mg L<sup>-1</sup> 外，無論草蝦或白蝦蝦殼對砷的吸附量都會在 24 h 內達到飽和，此一趨勢與 An *et al.* (2001) 的實驗結果近似。而在較低濃度 (1 mg L<sup>-1</sup>~10 mg L<sup>-1</sup>) 下，即使吸附時間達 96 h，蝦殼皆未達到吸附飽和狀態，因此蝦殼與砷溶液的接觸時間，是一項重要的控制因子：在 20 mg L<sup>-1</sup>~100 mg L<sup>-1</sup> 的濃度下，可以 12 h 作為蝦殼的更換週期，以確保蝦殼的吸附成效；在砷濃度 ≤10 mg L<sup>-1</sup> 時，則將更換週期設為 96 h。

韓 (1977) 曾將四種蝦 (日本對蝦、哈氏擬對蝦、獨角新對蝦、縱縫側對蝦) 與一種蟹 (三疣梭子蟹) 的外殼磨成粉末作為金屬吸附材料，結果發現蝦、蟹殼對銅、鉛、鎘的吸附成效無明顯差異，但對於汞及鋅則有明顯不同，而三疣梭子蟹則對金屬鋅 (Zn) 之吸附力，比日本對蝦、哈氏擬對蝦、獨角新對蝦、縱縫側對蝦、三疣梭子蟹來得高。Chui *et al.* (1996) 則另指出，蝦殼對於鎳的吸附成效不如銅和鉻。另外，An *et al.* (2001) 也指出，以螃蟹殼吸附鉛、鎘和銅時，其吸附效率會隨金屬的不同而有明顯差異。顯示甲殼類外殼的吸附能力，會隨金屬種類的不同而變化，所以在處理金屬污染時，必須考量生物材料的吸附特性。本論文根據  $k_1$ 、 $k_2$  和 BCF 的變方分析結果得知，草蝦和白蝦蝦殼對於砷的吸附能力間並無明顯差異。但由於本論文僅就兩種蝦類進行分析比較，其他蝦種對砷的吸附能力以及不同金屬間是否有差異，仍有待於日後研究中繼續探討。

根據林 (2000b) 的研究指出，豆仔魚對砷的生物濃縮因子為  $562.45 \pm 573.98$ ；吳郭魚為  $674.41 \pm 642.14$ 。若就平常人們食用的魚肉部位來看，豆仔魚肌肉對砷的生物濃縮因子為  $193.38 \pm 120.75$ ；吳郭魚為  $184.29 \pm 142.65$ 。Lin *et al.* (2001) 則指出，豆仔魚對砷的生物濃縮因子為 13.85，沈 (2001) 和 Liao (2003) 也分別指出吳郭魚的生物濃縮因子為 38.37-78.94 及 143。本論文求得草蝦和白蝦蝦殼對砷之生物濃縮因子分別為  $4.05 \pm 5.25$  和  $2.66 \pm 0.97$ 。相較之下，可看出魚體對於砷的吸附效果比蝦殼好，然而，飼養大量魚隻作為吸附用途並不符合

經濟成本。而且，蝦殼多為廢棄物，不但取得容易，也不需花費太多成本，而且浸泡在水中也比魚肉不易腐敗。因此，利用廢棄蝦殼作為去除水體砷污染質的吸附材料有其發展潛力，而在後續的處理過程中，可藉由化學析出技術將所吸附的物質還原，進而反覆利用（An *et al.*, 2001）。

## 第陸章 結論與建議

### 第一節 結論

1. 草蝦和白蝦蝦殼的吸附濃度與吸附時間有線性關係，水中的砷濃度越高，蝦殼的吸附量也會越高，其吸附量會隨時間的增加而逐漸趨於飽和。
2. 草蝦和白蝦蝦殼的 BCF 值分別為  $4.05 \pm 5.52$  和  $2.66 \pm 0.97$ ，顯示這兩種蝦殼具有累積砷的能力。
3. 草蝦和白蝦新鮮蝦殼對砷的吸附能力分別為  $0.00001 \sim 0.01513$  和  $0.00011 \sim 0.0074$  mmole  $g^{-1}$ ，兩種蝦殼間並無顯著差異。
4. 蝦殼吸附水中砷污染質時，若水體中的砷濃度越高，則會在越短的時間內到飽和；根據蝦殼飽和吸附時間和水體砷濃度的關係式，可作為更換蝦殼時間點的依據。
5. 蝦殼與砷溶液的接觸時間是一項重要的控制因子，在水體砷濃度較高 ( $20 \text{ mg L}^{-1} \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) 的情況下，除了白蝦的  $40 \text{ mg L}^{-1}$  外，可以 12 h 作為蝦殼的更換週期，以確保蝦殼的吸附的成效；在砷濃度較低 ( $1 \text{ mg L}^{-1} \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) 時，則將更換週期設為 96 h。

## 第二節 建議

1. 本實驗因設備及資源上的限制，有些研究項目無法列為實驗條件，例如水體 pH 值、水流速度、蝦殼粒徑等，可在往後的研究中繼續探討。
2. 日後可以挑選更多種類的蝦殼和金屬，比較不同種類蝦殼與不同金屬的吸附效率，甚至探討不同蝦殼種類混合利用的成效。
3. 未來可考慮實地（例如電鍍廠和塗料工廠）進行蝦殼對金屬廢液的吸附成效，如此更能了解研究成果的實用性。
4. 白蝦蝦殼飽和吸附時間和水體砷濃度關係之  $R^2$  值偏低，可能是因實驗誤差或是白蝦蝦殼吸附能力的穩定性較低所造成，此問題可留待日後研究中探討。
5. 日後可以活體蝦隻進行實驗，並比較蝦殼及蝦肉組織之砷含量，指出蝦殼將污染質移往外殼之累積能力。

## 參考文獻

### 一. 英文部分

- An, H.K., Park, B.Y. and Kim, D.S. (2001), "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution". *Water Res.* 35: 3551-3556.
- Anawar, H.M., Akai, J., Mostofa, K.M.G., Safiullah, S. and Tareq, S.M. (2002), "Arsenic poisoning in groundwater Health risk and geochemical sources in Bangladesh". *Environ. Int.* 27: 597-204.
- Benguella, B. and Benaissa, H. (2002), "Cadmium removal from aqueous solution by chitin: kinetic and equilibrium studies". *Water Res.* 36: 2463-2474.
- Chakravarty, S., Dureja, V., Bhattacharyya, G., Maity, S. and Bhattacharjee, S. (2002), "Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore". *Water Res.* 36: 625-632.
- Chen, C.J., Chen, C.W., Wu, M.M. and Kuo, T.L. (1992), "Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water". *Br. J. Cancer.* 66: 888-892.
- Chen, C.J., Chuang, Y.C., You, S.L., Lin, T.M. and Wu, H.Y. (1986), "A retrospective study on malignant neoplasms of bladder, lung and liver in blackfoot disease endemic area in Taiwan". *Br. J. Cancer.* 53: 399-405.
- Chen, S.L., Dzung, S.R., Yang, M.H., Chiu, K.H., Shieh, G.M. and Wai, C.M. (1994), "Arsenic species in groundwaters of the Blackfoot disease area, Taiwan". *Environ. Sci. Technol.* 28: 877-881.
- Chui, V.W.D., Mok, K.W., Ng, C.Y., Luong, B.P. and Ma, K.K. (1996), "Removal and recovery of copper ( ), chromium ( ), and nickel ( ) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns". *Environ. Int.* 22: 463-468.
- Dambies, L., Vincent, T. and Guiba, E. (2002), "Treatment of arsenic-containing solutions using

- chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances”. *Water Res.* 36: 3699–3710.
- Davisa, T.A, Voleskya, B. and Muccib, A. (2003), “A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae”. *Water. Res.* 37: 4311 – 4330.
- FAO, (2000), Food and Agriculture Organization of the United Nations., <http://www.fao.org/>
- Gebel, T. (2000), “Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic”. *Toxicol.* 144: 155-162.
- Ghimire, N.K., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K. and Miyajima, T. (2003), “Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste”. *Water Res.* 37: 4945-4953.
- Hatleild, B., Brailford, C. and Carter, D.E. (1996), “Reaction of arsine with hemoglobin”. *J. Toxicol. Environ. Health.* 47: 145-157.
- Han, B.C., Jeng, W.L., Chen, R.Y., Fang, G.T., Hung, T.C. and Tseng, R.J. (1998), “Estimation of target hazard quotients and potential health risk for metals by consumption of seafood in Taiwan”. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35: 711-720.
- Hughes, M.F. (2002), “Arsenic toxicity and potential mechanisms of action”. *Toxicol. Letters.* 133: 1-16.
- IARC. (1987), “Evaluation of carcinogenic risks to humans”. International Agency for Research on Cancer, Lyon. Vol.79.
- IPCS (2001), “Arsenic and arsenic compounds”. EHC, No: 224., <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>.
- Jain, C.K. and Ali, I. (2000), “Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques”. *Water Res.* 34: 4304-4312.
- Juang, R.S., Tsang, R.L., Wu, F.C. and Lin, S.J. (1996), “Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for color removal from aqueous solutions”. *J. Environ. Sci. Health.* 31: 523-338.
- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T. and Magara, Y. (2000), “Effect of pH on the

- removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes”. *Desalination* 131: 293-298.
- Lee, M.Y., Lee, S.H., Shin, H.J., Kajiuchi, T. and Yang, J.W (1998), “Characteristics of lead removal by crab shell particles”. *Proc. Biochem.* 33: 794-753.
- Liao, C.M., Chen, B.C., Singh, S., Lin, M.C., Liu, C.W. and Han, B.C. (2003), “Acute toxicity and bioaccumulation of arsenic in tilapia *Oreochromis mossambicus* from blackfoot disease area in Taiwan”. *Environ. Toxicol.* 18: 252-259.
- Liao, C.M, Chang, K.L., Chen, B.C., Chou, Y.H. and Lin, M.C. (2004), “Shell of abalone *Haliotis diversicolor supertexta* can eliminate waterborne zinc biokinetically”. *Biores. Technol.* 91: 117-121.
- Lin, M.C. and Liao, C.M. (1999), “<sup>65</sup>Zn( ) accumulation in the soft tissue and shell of abalone *Haliotis diversicolor supertexta* via the alga *Gracilaria tenuistipitata* var. *liui* and the ambient water”. *Aquaculture.* 178: 89-101.
- Lin, M.C., Liao, C.M., Liu, S. and Singh, S. (2001), “Bioaccumulation of arsenic in aquacultural large-scale mullet *liza macrolepis* from blackfoot disease area in taiwan”. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67: 91-97.
- Lin, M.C., Cheng, H.H., Lin, H.Yi., Chen, Y.C., Chen, Y.P., Liao, C.M., Chang-Chien, G.P., Dai, C.F., Han, B.C. and Liu, C.W. (2004), “Arsenic accumulation and acute toxicity in milkfish (*Chanos chanos*) from blackfoot disease area in Taiwan”. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 72: 248-254.
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. (2002), “Arsenic round the world: a review”. *Talanta.* 58: 201-235.
- Mary, E. and Maloney, M.D. (1996), “Arsenic in Dermatology”. *Dermatol. Surg.* 22: 301-304.
- McNeill, L.S. and Edwards, M. (1997), “Predicting As removal during metal hydroxide precipitation”. *J. AWWA.* 88: 75-86.
- Ning, R.Y. (2002), “Arsenic removal by reverse osmosis”. *Desalination* 143: 237-241.

- O'Connor, J.T. (2002a), "Arsenic in drinking water Part 2: human exposure and health effects". *Water Eng. Manag.* 149: 35-37.
- O'Connor, J.T. (2002b), "Arsenic in drinking water Part 4: arsenic removal methods". *Water Eng. Manag.* 149: 20-24.
- Ravindra, R.K., Krovvidi, R. and Khan, A.A. (1998), "Solubility parameter of chitin and chitosan". *Carbohydrate Polymers.* 36: 121-127.
- Rasul, S.B., Munir, A.K.M., Hossain, Z.A., Khan, A.H., Alauddin, M. and Hussam, A. (2002), "Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh". *Talanta* 58: 33-43.
- Sadler, R., Olszowy, H., Shaw, G. and Cnell, D. (1994), "Soil and water contamination by arsenic form tannery waste". *Wate. Air. Soil. Poll.* 78: 189-198.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002), "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural water". *Appl. Geochem.* 17: 517-568.
- Tseng, C.H., Chong, C.K., Chen, C.J. and Tai, T.Y. (1996), "Dose-respone relationship between peripheral vascular disease and ingested inorganic arsenic among residents in blackfoot disease endemic villages in Taiwan.". *Atherosclerosis* 120: 125-133.
- USEPA (2000), "Proposed arsenic drinking water rule, regulatory impact analysis", EPA 815-R00-013.
- Vahter, M. (1994), "Species differences in the metabolism of arsenic compounds". *Appl. Org. Chem.* 8: 175-182.
- Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. and Aruldoss, J.A. (1999), "Arsenic in drinking water – problems and solution". *Water Res.* 40: 69-76.
- Wasiuddin, N.M., Tango, M. and Islam, M.R. (2002), "A novel method for arsenic removal at low concentrations" *Energ. Source.* 24: 1031-1041.
- Yan, G. and Viraraghavan, T. (2003), "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus".

*Water Res.* 37: 4486-4496.

Zaw, M. and Emmett, M.T. (2002), "Arsenic removal from water using advanced oxidation processes". *Toxicol. Letters.* 133: 113-118.

## 二. 中文部分

王鶴立、肖樹宏、赫俊國和徐立群，1999，「常規混凝沉澱給水處理工藝的強化」，*給水排水月刊*，25：173-175。

李豐和呂鋒洲，1996，「螢光腐植酸與砷所引起動物組織的病理變化」，*台灣醫學期刊*，1：689-696。

沈林琥，2001，「生理為基礎之藥理動力及動態模式研析台灣烏腳病地區養殖魚類砷累積」，*台灣大學農業工程學研究所博士論文*。

林政綱，2003，「攝入地下水砷所引發致癌風險之研究」，*萬能學報*，25：285-303。

林財富，2000a，「淨水廠砷去除技術之選擇」，*自來水會刊*，19：82-104。

林曉武，2000b，「漁業公害防治調查及研究」，行政院農業委員會八十九年度科技計畫，89科技-1.4-漁-01。

林龔樑，2002，「砷化鎂磊晶—以 MOCVD 之製程探討其危害與預防」，*工業安全衛生月刊*，155：47-56。

邱弘毅、葉錦瑩、薛玉梅和陳建仁，1994，「台灣砷、汞、鎘及其化合物之用途及用量調查研

究」，*中華衛誌*，13：113-125。

姚關穆，2002，「美國飲用水砷標準限值」，*自來水會刊*，21：35-36。

張敏雲、曾如玲和吳豐智，1998，「幾丁聚醣--反應條件與吸附活性指標之研究」，*中國農業化學會誌*，36：293-299。

郭宗禮，1996，「烏腳病盛行地區井水砷含量之調查」，*中華衛誌*，15：116-125。

漁業年報，2001，行政院農業委員會漁業署。

蔡國珍，2002，「蝦蟹殼之幾丁質類物質的功能與應用」，國立臺灣海洋大學食品科學系博士論文。

鄭旭惠、林明炤，2003，「孟加拉的飲用水砷污染事件」，*環境檢驗季刊*，46：35-38。

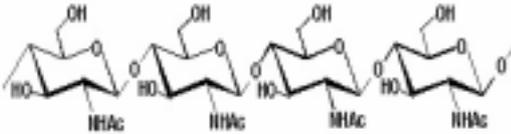
環境保護署，2001，「飲用水標準及地下水污染監測基準」，環境保護法規。

環境保護署，2004，「廢棄物清理法第七十五條」及「土壤及地下水污染整治法第十條第四項」，環境保護法規。

韓麗明，1977，「蝦蟹殼、幾丁質及基多珊吸著重金屬之研究」，國立台灣大學海洋研究所碩士論文。

## 附錄

附錄 1. 幾丁質簡介

成分	幾丁質 (Chitin)
化學式	$(C_8H_{13}NO_5)_n$ n=1000-3000
結構圖	
型態	無定形粉末
溶解性	不溶於水、稀酸、鹼、酒精與其他有機溶劑中， 可溶於濃鹽酸、硫酸、甲酸。

(Ravindra *et al.*, 1998)

附錄 2. 幾丁質在各行業中的應用

醫藥	抗癌、防止癌細胞移轉；外科手術縫合線；人工皮膚；人工透析膜；人工血管與隱形管、隱形眼鏡等生醫材料。
食品加工	作為防腐劑、強化食品香氣、改善發酵產品之色澤防止沉澱與混濁。
保健食品	防止老化、肥胖症、增強人體免疫力、降血壓與膽固醇等。
化工	化妝品、洗髮劑、具保濕性。包裝紙、人造纖維、軟片、衣服染料等化工材料。紡織物高機能性加工產品，具抗菌、防臭、透濕、防水、防止結露等特性。
環境保護	淨水劑可作為淨化飲用水；廢水處理凝集劑；工業用水；吸附重金屬，特定污染物；吸附放射性物質，有助於核能廢料之處理；生物分解性塑膠。
農業漁業	作為一種無公害、生物性農藥，抑制作物病蟲害，防止連作障礙。水產養殖池之水質淨化；養魚、家畜、家禽飼料、調節生理機能、促進生長。

(蔡, 2002)

附錄 3. 草蝦 (black tiger shrimp, *Penaeus monodon*)



附錄 4. 白蝦 (white shrimp, *Litopenaeus vannamei*)

