

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

使用蟹殼和幾丁質來研究環境中含硫污染物

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC90-2113-M-032-023-

執行期間： 90年 8月 1日至 91年 7月 31日

計畫主持人：薛文發

共同主持人：

計畫參與人員：周政盈、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 91年 10月 31日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

使用蟹殼和幾丁質來研究環境中含硫污染物

## Evaluation of Natural Crab Shell and Chitin as an Adsorbent for the Study of Trace Sulfur Pollutants in the Environment

計畫編號：NSC 90-2113-M-032-023

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：薛文發 淡江大學化學系

### 一、中文摘要：

本研究目的在使用多孔性的蟹殼和幾丁質做為研究環境中微量含硫污染物的濃縮和吸附的物質。蟹殼為水產廢棄物，而幾丁質為生物高分子，存在於甲殼類外層表皮，其中以蝦蟹外殼為幾丁質最常見之來源。研究計畫主要分三部分。第一，探討蟹殼和幾丁質的基本吸附性質，包括對熱的穩定度。第二，使用氣體層析儀配置無火焰化學發光偵測器（Flameless SCD）來分析硫化物。第三，使用變溫熱脫附法（PTV）做樣品分析。

本計畫的研究工作除部分在實驗室進行外，也將到石化廠和養豬場進行採樣和分析，以了解硫化物的污染情形。

關鍵詞：蟹殼；幾丁質；生物高分子；熱脫附；環境樣品；硫化合物；無火焰硫化學發光偵測器。

### Abstract：

The aims of the research method is to develop for preconcentrating the volatile sulfur compounds in ambient air using a trap filled with natural porous crab beads or chitin, a polymer of N-acetylglucosamine. This research programs have three. First, to study the absorbance characteristics including the temperature limit for thermal desorption of porous crab beads and chitins. Secondly, the sulfur compounds were revolatilized and directly transferred to

the system of capillary-column gas chromatography with flameless sulfur chemiluminescence detector for analysis. Third, the programmed temperature vaporizing (PTV) injector has been used as a thermal desorption chamber for determination of sulfur compounds.

The sulfur gaseous compounds known to cause nuisance odors in the air from sewerage treatment tanks of a chemical petroleum company and hogger are determined.

Keywords：Natural crab shell；Chitin Biopolymer；Thermal desorption；Environmental samples；Sulfur pollutants；Flameless SCD.

### 二、計畫原由與目的：

空氣污染中會產生惡臭者通常稱之為惡臭物質。惡臭物質一般多為複合性氣體，其中又以硫化物為主要物質。在惡臭物質的主要發生源中，石油製工廠為最普遍的發生源之一。因為石油製過程中之原油與產品大都帶有產生惡臭物質（主要為石油中不純物之化合物，硫化物）。根據國外的研究報告，石油煉製工廠所排放物質，屬硫化物類的有 $H_2S$ 、 $COS$ 、 $CS_2$ 、 $CH_3SH$ 、 $CH_3SCH_3$ 和 $CH_3SSCH_3$ 為代表性的惡臭物質。其中 $H_2S$ 、 $CH_3SH$ 、 $CH_3SCH_3$ 、 $CH_3SSCH_3$ 的嗅覺閾值特別低。另外，養豬廠也是惡臭物質的發生源之一。本研究的目的是即在使用蟹殼，幾丁質作為吸附劑以吸附的方式來採集石化區之有關工廠，廢

水處理廠及養豬場所排放之含硫化物，並配合無火焰式硫化學發光偵測器 (Flameless SCD) 來偵測含硫污染物，並探討其指紋圖譜。無火焰式化學發光偵測器的感應線性關係和靈敏度比FPD好。

幾丁質為生物高分子，其化學式為  $(C_8H_{13}NO_5)_n$  ( $n=1000\sim 3000$ )，它的構造類似纖維素。螃蟹和蝦子的甲殼，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 (如圖一所示)。因為蟹殼和幾丁質的表面都具有孔洞性，也應具有吸附性的條件。另外幾丁質以往的主要應用方向有：醫藥用品、食品加工和紡織等。

一般來說，測定大氣中含硫污染物的微量分析並不容易，中外皆然。本研究計畫提出新構想，即開發新的吸附劑，即使用蟹殼和幾丁質來採樣和分析大氣中含硫污染物並探討指紋圖譜，進而應用到一般VOCs的研究。

### 三、結果與討論：

#### (一) 蟹殼和幾丁質的表面分析

圖一為蟹殼和幾丁質 (50/100 mesh, 149-297  $\mu m$ ) 使用掃瞄式電子顯微鏡照相 (SEM) 放大所得的圖形。由圖上可觀察到，蟹殼和幾丁質表面都有孔洞，也具有了吸附的性質。根據Park等人的測定，蟹殼的表面積是14.52  $m^2/g$ ，而孔洞的體積和孔洞的直徑是0.0767  $mL/g$ 和200.24  $\text{\AA}$ 。

#### (二) 蟹殼和幾丁質對熱穩定度的探討

蟹殼和幾丁質對熱的穩定度如表一所示，它們對熱的穩定度在200 $^{\circ}C$ 。

#### (三) 十二種標準硫化物的分離

圖二為十二種硫化物在GC/Flameless SCD的分離情況，所使用的毛細管柱為GS-GASPRO管柱。由層析圖來看，這十二種硫化物可達到完全分離，各波峰的滯留時間如表二所示。

#### (四) 蟹殼吸附硫化物的檢量線

圖三為使用蟹殼吸附DMS和DMDS的檢量線。檢量線的相關係數分別為0.9919和0.9973，而檢量線上DMS的最低量是121ng，

DMDS則為82ng。表三為各種實驗數據。

#### (五) 蟹殼和幾丁質吸附硫化物的測定

為了探討蟹殼和幾丁質是否有效地吸附硫化物，我們以煤氣做為研究的樣品，煤氣中除了含有各種碳氫化合物外，亦含有硫化物。圖四 (A) 和圖五 (A) 分別為蟹殼和幾丁質的空白實驗所得GC/Flameless SCD的層析圖，而圖四 (B) 和圖五 (B) 則為蟹殼和幾丁質吸附煤氣中硫化物的層析圖。由圖四 (B) 和圖五 (B) 而知，顯示蟹殼和幾丁質能有效吸附硫化物，部分的波峰已鑑定出為何種硫化物。

#### (六) 蟹殼和幾丁質吸附煤氣中各種碳氫化合物的測定

除了硫化物以外，我們為了了解蟹殼和丁質對於碳氫化合物的吸附能力，我們亦使用煤氣做為研究的樣品。圖六 (A) 和圖七 (A) 分別為蟹殼和幾丁質在GC/FID空白實驗所得的層析圖。而圖六 (B) 和圖七 (B) 則為蟹殼和幾丁質吸附煤氣中各種碳氫化合物的層析圖。為了探討這二種吸附劑對碳氫化合物的吸附情形，我們另做一個實驗，即加C<sub>6</sub>到C<sub>10</sub>的標準樣品到所吸附的煤氣中，其層析圖如圖八所示。比較圖六 (B)；圖七 (B) 和圖八這三個層析圖，很顯然蟹殼和幾丁質對於C<sub>6</sub>以下具揮發性的碳氫化合物都有很好的吸附，這個研究結果令人興奮。

### 四、成果自評：

由本研究結果，分幾點說明：

1. 使用SEM測定，蟹殼和幾丁質表面上都有孔洞，也具有了吸附性質。
2. 蟹殼和幾丁質對熱的穩定度可達200 $^{\circ}C$ 。
3. 蟹殼和幾丁質能有效地吸附煤氣中的硫化物和具揮發性的各種碳氫化合物，尤其低於C<sub>6</sub>的化合物。很顯然這方面的吸附能力將優於已商品化的Tenax高分子吸附劑。

### 五、參考文獻：

1. Wen-Fa Sye and Wei-Yu Chen, Toxicol.

- Environ. Chem., 77, 207-218 (2000) .
2. W. F. Sye and C. H. Yeh, Toxicol. Environ. Chem. 66, 159-170 (1998) .
  3. H. M. Park, Y. M. Kim, D. W. Lee, K. B. Lee, J. of Chromatogr. A. 829, 251-221 (1998) .
  4. W. Wardencki, J. of Chromatogr. A. 793, 1-19 (1998) .
  5. M. Nedjma, A. Maujean, J. of Chromatogr. A. 704, 495-502 (1995) .
  6. <http://www.kioteck.com/>, 甲殼素簡介.
  7. <http://www.sdbt.com.tw/Chinese/>, 幾丁質之發展史.

六、表與圖：

表一. 吸附劑對熱的穩定度

觀察項目 吸附劑	溫度	顏色
蟹殼	26°C (室溫)	粉紅色
	180°C	淺黃色
	200°C	淺黃色
	230°C	棕色
幾丁質	26°C (室溫)	白色
	180°C	白色
	200°C	米白色
	230°C	褐色

註：1. 吸附劑加熱二小時  
2. 測定適合於熱脫附的溫度

表二 1. Chromatographic Data of Sulfur Compounds (on GS-GASPRO column)

Sulfur compounds	Retention time/min
Hydrogen sulfide	1.49
Sulfur dioxide	3.65
Dimethyl sulfide	13.57
1-Propanethiol	13.99
Isobutanethiol	16.52
2-Butanethiol	16.77
1-Butanethiol	17.19
Dimethyl disulfide	17.50
1-Pentanethiol	19.94
1-Hexanethiol	22.45
Dipropyl sulfide	24.79
1-Heptanethiol	25.37

表三 Peak Area Counts and Sampling Volumes for DMS ( 0.44ppm )  
and DMDS ( 0.39 ppm ) Standard Sulfur Gases under  
Approximately 90 ml/min Sampling Flow Rate

Compounds	Sampling volume			
	0.05L	0.1L	0.2L	0.3L
DMS	Peak area counts	41027456	48691787	59223235
		37421211	50905660	58789813
		39227682	46773998	56693709
	Mean	39225449	48790481	58235585
	Std dev	1472244	1688187	1104537
	%RSD		3.7	3.4
DMDS	Peak area counts	45620900	49055072	59776118
		43981288	53056130	62269888
		45467168	51630460	57390122
	Mean	45023098	51247220	59812042
	Std dev	739382	1655751	1992318
	%RSD	1.6	3.2	3.3

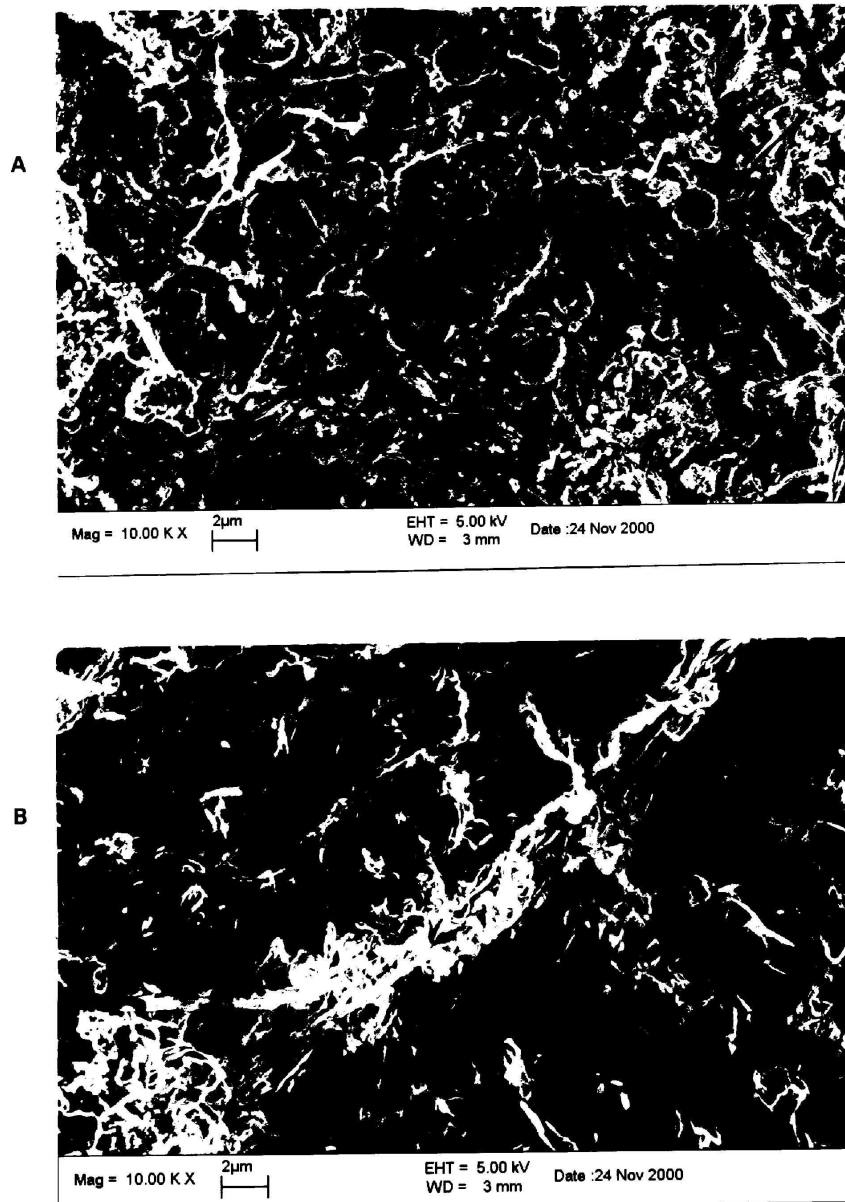


Figure 1. 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)放大 10,000 倍。(A)蟹殼  
顆粒；(B)幾丁質。

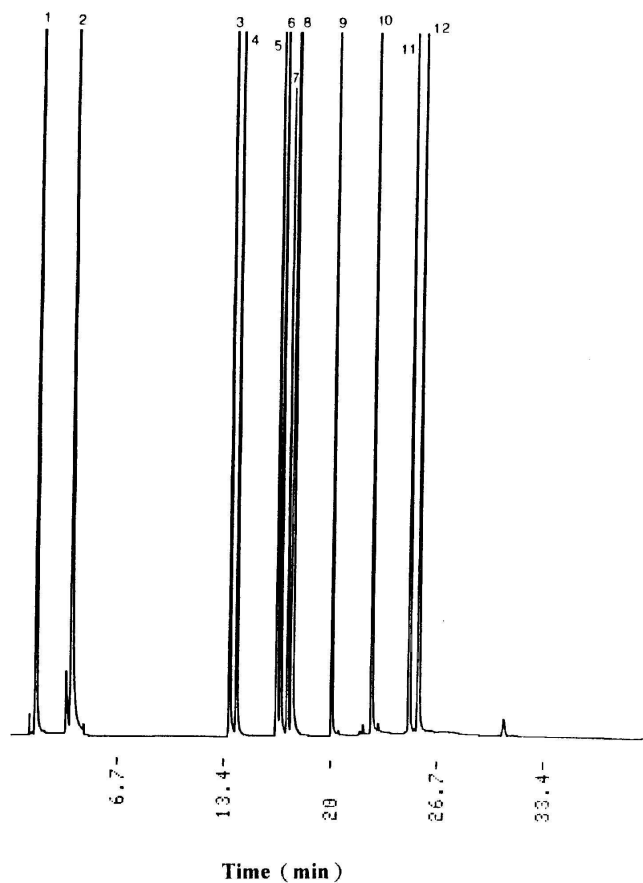


Figure 2. Gas chromatogram ( flameless SCD ) of a standard mixture of volatile sulfur compounds ( GS-GASPRO column ) . Peak: 1 =hydrogen sulfide; 2= sulfur dioxide; 3= dimethyl sulfide; 4 = 1-propanethiol; 5= isobutanethiol; 6= 2-butanethiol; 7= 1-butanethiol; 8= dimethyl disulfide; 9= 1-pentanethiol; 10= 1-hexanethiol; 11= dipropyl sulfide; 12= 1-heptanethiol.



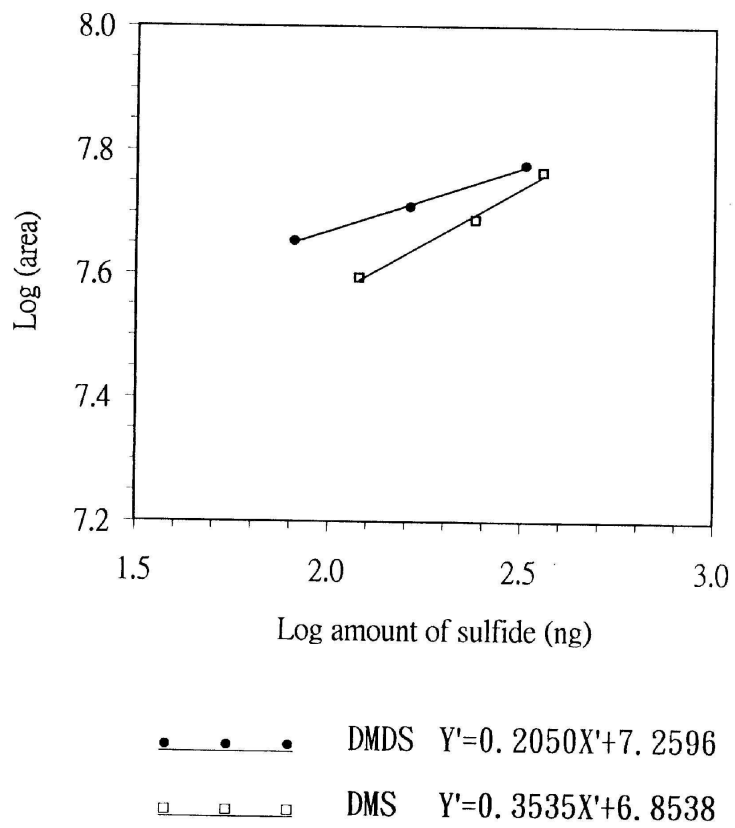


Figure 3. Calibration curve on a log-log scale and working ranges for selected sulfides.

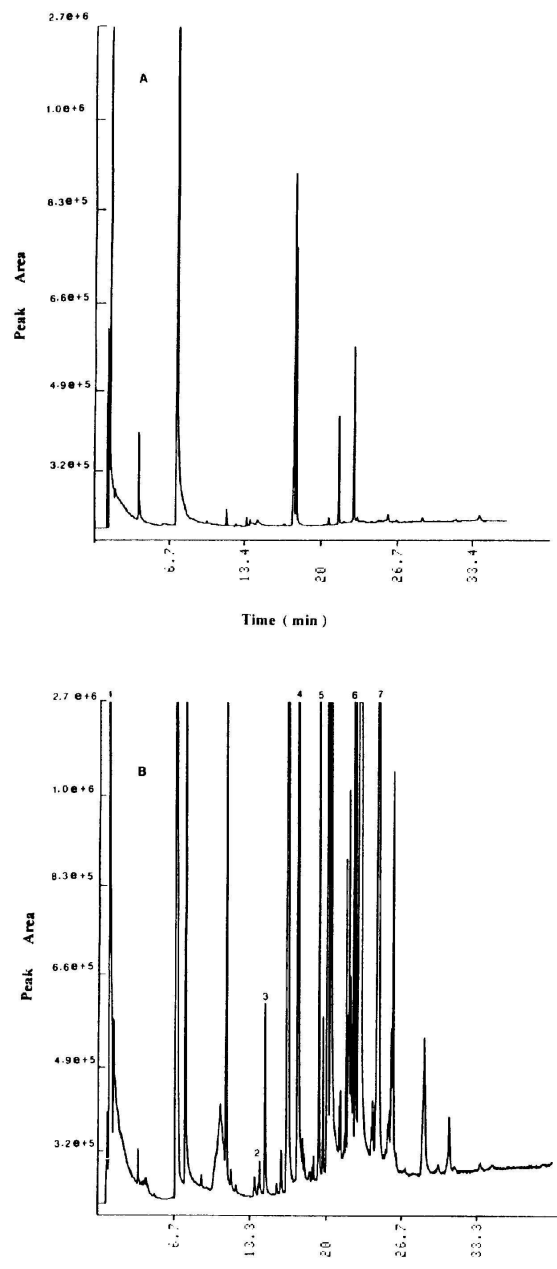


Figure 4. Gas chromatograms ( flameless SCD ) obtained on heat-desorption of crab shell powder tubes. (A) Crab shell powder pre-conditioned under helium at 200°C for 5h and (B) Sulfur compounds in natural gas sample ( 100ml ). Signals : 1 =hydrogen sulfide; 2=dimethyl sulfide; 3=1-propanethiol; 4 = dimethyl disulfide; 5=1-pentanethiol; 6=1-hexanethiol; 7=

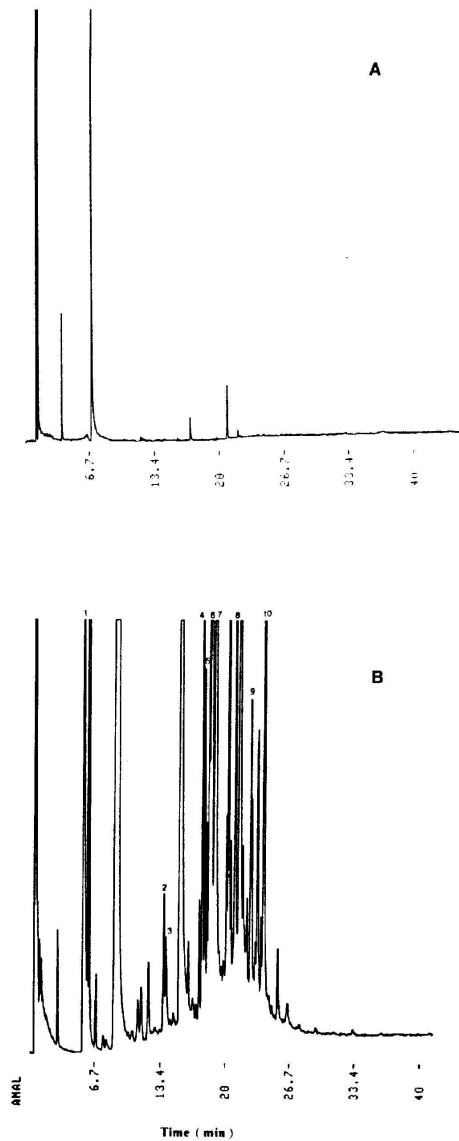


Figure 5. Gas chromatograms (flameless SCD) obtained on heat-desorption of chitin tubes. (A) Chitin pre-conditioned under helium at 200°C for 5h and (B) Sulfur compounds in natural gas sample (100ml) .

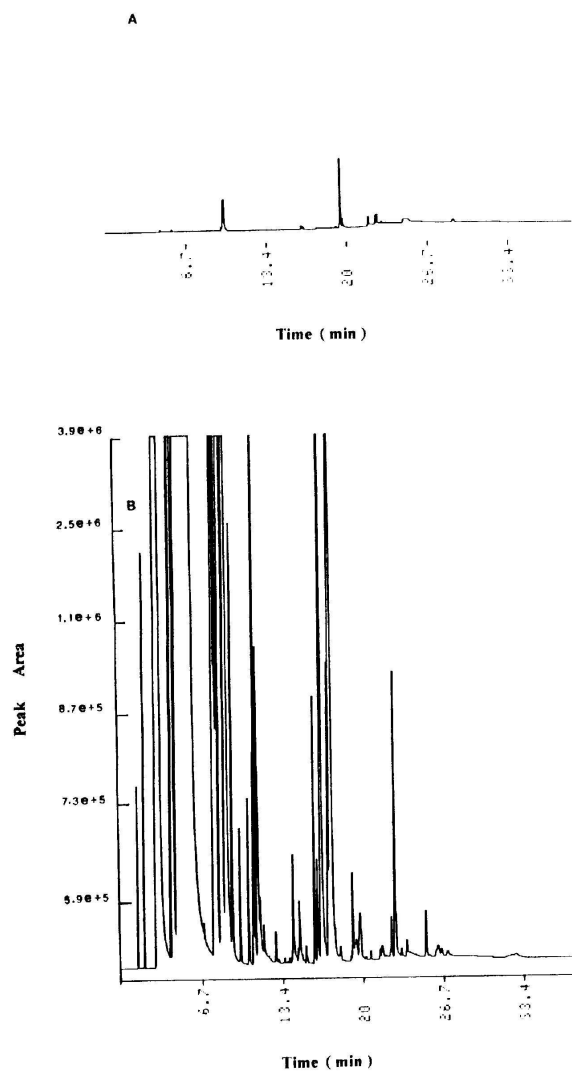


Figure 6. Gas chromatograms (FID) obtained on heat-desorption of crab shell powder tubes. (A) Crab shell powder pre-conditioned under helium at 200°C for 5h and (B) All compounds in natural gas sample (100ml). GC conditions are given in the

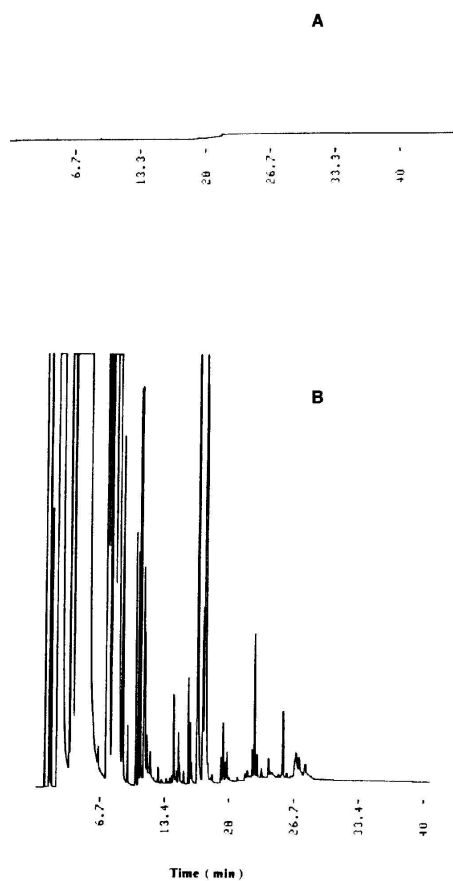


Figure 7. Gas chromatograms (FID) obtained on heat-desorption of chitin tubes. (A) Chitin pre-conditioned under helium at 200°C for 5h and (B) All compounds in natural gas sample (100ml).

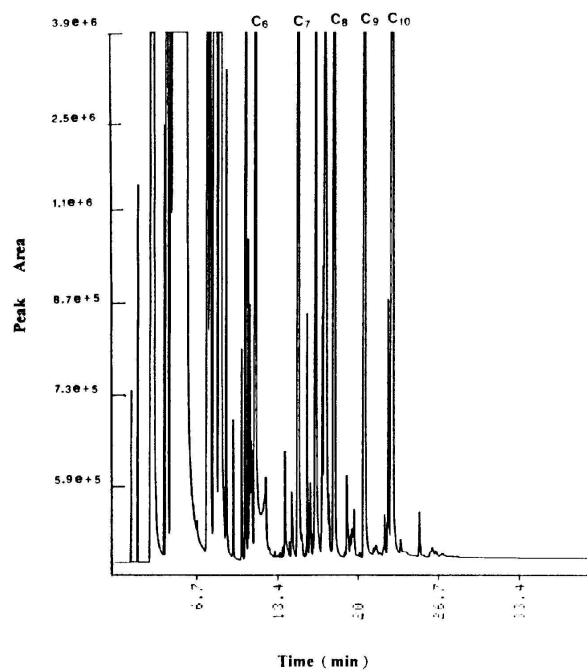


Figure 8. Gas chromatogram (FID) of natural gas sample spiked with alkanes C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub> were desorbed from crab shell powder tube. GC conditions are given in the text.