




環境部環境管理署

112年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用 於土壤重金屬固定

期末報告（定稿）

主辦單位：  環境部環境管理署
專案執行單位： 國立臺灣大學／生物環境系統工程學系(所)
專案主持人： 潘述元 副教授
專案執行期間： 112 年 12 月 15 日起至
113 年 11 月 29 日止

中 華 民 國 113 年 12 月 印製





審查意見回覆對照表

環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒構想書 ☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

| 計畫年度 | 112 年度 | 計畫類型 | <input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
|---|--|--|---|
| 計畫類別 | <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他 | 主持人：潘述元 | NO：R12 |
| 計畫名稱 | 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定 | | |
| 審查意見 | | 執行單位回覆 | |
| 委員一 | | | |
| 1. p.10「再利用 HCl 中和至 pH~7」，誤繕請修正。 | | 感謝委員提醒，已修正內容。 | |
| 委員二 | | | |
| 1. 欲製備並應用炭水膠複合材料吸附土壤中金屬，構想書中對從蝦殼中以化學萃取出甲殼素及生物質衍生炭水凝膠複合材料的方法說明清楚，但僅針對土壤中 Cu 與 Pb 污染進行 1-7 天吸附平衡測試的原因及時間是否足夠則無著墨。 | | 1. 感謝委員提醒，本計畫目前規劃先行進行一次受污染土壤吸附試驗，試驗期程會持續至吸附平衡後結束，而後續試驗會根據第一次的試驗天數調整試驗天數。 | |
| 2. 另應考慮吸附後重金屬的可固定化時間、及是否有再釋出的問題。 | | 2. 感謝委員建議，本計畫將增加重金屬的可固定化時間試驗，確認複合材料的壽命。 | |
| 3. 碳匯計算應考慮生物炭製備過程中的能耗與排碳。 | | 3. 感謝委員提醒。本研究今年度雖未規劃複合材料對於土壤碳匯之貢獻，然未來計畫執行期間，將增加蒐研相關文獻內容，並綜合彙整其潛在增匯（從生命週期角度，含製備過程之能耗等）貢獻。 | |
| 委員三 | | | |
| 1. 本計畫屬於新材料之開發，建議可以多考慮後面應用面的有效性、及經濟性。 | | 1. 感謝委員建議，未來規劃申請延續型計畫，推廣建立示範模廠案例，進一步應用至國內其他重點區域，並於循環經濟角度探討其經濟效應。 | |
| 2. 建議能說明吸脫附實驗結果，與實場應用間如何結合使用。 | | 2. 感謝委員建議，吸脫附試驗可探討複合材料在土壤中之壽命，確保材料不易釋出吸附後的重金屬，並可延伸研究到吸附後的重金屬脫附出來再利用的技術。 | |
| 委員四 | | | |
| 1. P.6，有關本研究欲建立之技術內容，本構想書內敘述本研究開發之複合材料具有高重金屬吸附特性，該項評估結論應有相依之案例及理論說明，以供相關單位參考。 | | 1. 感謝委員建議，本計畫會蒐集相關文獻與實驗數據。 | |
| | | 2. 感謝委員提醒，本研究規劃使用台南市 OO 區 OO 段 OOO 地號編號 S01 之實際受污染土地土壤（主要以銅與鉛污染為主）進行評估，本計畫亦會對該土壤做成分分析，用以評估競爭 | |



| | |
|--|---|
| <p>2. P.12, 有關本計畫之研究方法內容, 其將直接採取實場污染之土壤, 並已合成之水凝膠複合材料進行整治試驗, 針對其獲取之土壤樣本, 建議應有相關來源說明, 另建議宜針對土壤樣本進行成分分析, 以確保其不因其他潛在污染物而造成實驗數據失真。</p> <p>3. P.14, 針對本計畫之預期成果說明, 其欲研擬可行之資源複合材料使用規範, 然考量廢棄物資源化涉及經濟成本、技術可行性及政策目標等因素, 故建議於執行該工項時, 宜針對符合團隊研究方向之領域提供相關意見說明。</p> <p>4. 有關本計畫之研究進度規劃, 建議應補充含工作項目、執行期間及查核點之甘特圖, 以利相關單位瞭解其規劃內容。</p> | <p>吸附之影響。於計畫書中亦增加針對競爭吸附實驗之規劃。</p> <p>3. 感謝委員建議, 遵照辦理。本計畫將針對相關研究領域, 提供更詳盡之意見與說明。於計畫書中亦增加針對成本效益分析之規劃。</p> <p>4. 感謝委員建議, 已增加相關內容至計畫申請書中。</p> |
| <p>委員五</p> <p>1. 聚合反應加入丙烯酸, 請評估此材料在環境應用時降解的風險。</p> <p>2. 吸附材料吸脫附機制, 是否有選擇性?</p> <p>3. 符合專案主題, 開發廢棄物轉為資源材料, 值得推薦。</p> | <p>1. 感謝委員建議, 本計畫將持續搜尋丙烯酸相關文獻, 用以評估此材料於環境應用時降解之風險。</p> <p>2. 感謝委員建議, 本團隊已於計畫書中增加針對競爭吸附實驗之規劃。</p> <p>3. 感謝委員肯定。</p> |
| <p>委員六</p> <p>1. 本計畫的重點之一是:“製備生物質炭水膠複合材料方法”。”本材料合成技術於國外已有發展, 但尚發現國內進行相關試驗。本團隊規劃於本專案開發此合成技術, 期能透過實驗室研究進行技術測試及試驗。”</p> <p>2. 評估複合材料施用於受污染土壤重金屬吸附 (土壤重金屬的固定), 以國內的標準與檢測方法而言, 土壤中重金屬的固定化需評估污染總量並未改變與重金屬在土壤環境中的最終宿命二項議題。</p> <p>3. 是否有競爭吸附的干擾?</p> | <p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員建議, 本研究會著重於探討重金屬固定於複合材料, 減少土壤重金屬含量, 並探討固定後複合材料是否移除土壤等課題。</p> <p>3. 感謝委員建議, 本團隊已於計畫書中增加針對競爭吸附實驗之規劃。</p> |



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

| | | | |
|--|--|--|---|
| 計畫年度 | 112 年度 | 計畫類型 | <input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 計畫類別 | <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他 | 主持人：潘述元 NO：R8 | |
| 計畫名稱 | 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定 | | |
| 審查意見 | | 執行單位回覆 | |
| 委員一 1. 建議應說明如何應用於實場中。試驗中規畫將受污染土壤置於燒杯中，再以頂部澆灌方式，將複合材料倒入，並以靜置方式待其平衡，惟應用於實場中，是否應翻動土方，使複合材料與污染土方均質，以利降解。 | | 1. 感謝委員提醒，本計畫施用於土壤後會攪拌使複合材料與土壤混合均質。該試驗步驟說明已修正於計畫書中。 | |
| 委員二 1. 選擇銅與鉛污染的土壤進行測試，是否同時評估對其他重金屬的固定化效果及是否有競爭吸附的情況？ 2. 材料施用於受污染土壤進行吸附平衡後，如何有效將複合材料與土壤分離進行後續分析？ 3. 是否分析植株體中重金屬的利用率，及在不同部位的重金屬濃度分布以瞭解生物可及性？ | | 1. 感謝委員建議，已修正計畫書中表八內容，加入重金屬干擾試驗，亦增加其他重金屬（以鎘為主）成分比較之試驗。 2. 感謝委員建議，本計畫規劃採用烘乾過篩的方式，利用顆粒大小不同將土壤與複合材料分離，後續作重金屬含量分析。 3. 感謝委員的建議，本計畫將規劃進行作物植株樣品之重金屬濃度分析，並探討重金屬於植株之分布。 | |
| 委員三 1. 建議探討本計畫材料之成本，以及與類似商品化材料間之競爭力。 2. 本材料測試時，建議應該納入實場應用的情境，以促進應用性。 | | 1. 感謝委員建議，本計畫規劃將從蝦殼中提取出的殼聚醣與市售的做性質比較，亦可比較成本差異等商品化材料間之競爭力。 2. 感謝委員建議，本計畫規劃執行時將強化實場應用情境之考慮，以促進其未來應用性。 | |
| 委員四 1. 主持人近三年已發表 6 篇 SCI 期刊。近三年主持人獲補助研究計畫 2 件，研究生物炭水膠複合材料於與增強碳匯之績效評估，委辦研究計畫 6 件、其他機關補助計畫 8 件，足以勝任本專案研究計畫。 2. 本研究團隊擁有完善之土壤與水質分析相關設備能進行生物炭水凝膠複合材料於土壤重金屬固定之試驗評估。 | | 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定。 5. 感謝委員肯定。 | |



| | |
|---|--|
| <p>3. 本研究計畫執行期程為一年，規劃開發「生物質衍生炭水凝膠複合材料」，利用生物炭之高穩定結構性質作為基質，搭配具有三維交聯結構之殼聚糖水凝膠材料，製作成一複合材料，進行土壤中重金屬固定或去除。研究方法步驟具體詳盡，且已對國內外執行情形說明。</p> <p>4. 本計畫預估之成果績效貢獻包括學術產出國外期刊、國內外研討會各一篇、人才培育形成研究室1個。</p> <p>5. 本計畫協助開發高效多功能複合材料於改善土壤重金屬污染，降低重金屬生物利用性，對污染場址具場置有正面助益，符合我國綠色技術發展之目標。</p> | |
| <p>委員五</p> <p>1. 計畫書內容詳實。</p> <p>2. 建議應考慮未來應用時所遇到的困難進行研究。</p> <p>3. 本研究與前期計畫之差異為何。</p> | <p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員提醒。本年度規劃針對脫附與材料壽命方向探討，並嘗試突破於施用於田地如何將製備之材料分離回收。</p> <p>3. 感謝委員提醒。今年度計畫與去年度差異包含兩大方向：(1)製備水凝膠之原始材料(殼聚糖)及生物炭皆是由生物質衍生，非直接購買商用產品來合成製備，今年度強調前述方法開發，以達到資源循環零廢棄之目的；(2)本年度除針對生物質衍生之水凝膠材料於土壤中吸附動力學及熱力學模式之外，加入材料脫附再生能力及材料使用壽命等實務應用面考量。</p> |
| <p>委員六</p> <p>1. 2022 年執行土基會”生物炭水膠複合材料於穩定土壤重金屬與增強碳匯之績效評估”，今年擬開發之”生物質衍生炭水膠複合材料”與去年執行之主要差異為今年採用蝦殼為原料。生物炭原料改為測試蝦殼之必要性與優勢？</p> <p>2. 與去年計畫同質性高。只是更換農業廢棄物作為生物炭之原料。</p> <p>3. 多數相關實驗材料與設備應已在去年計畫中完備。</p> | <p>1. 感謝委員提醒。今年度計畫與去年度差異包含兩大方向：(1)製備水凝膠之原始材料(殼聚糖)及生物炭皆是由生物質衍生，非直接購買商用產品來合成製備，今年度強調前述方法開發，以達到資源循環零廢棄之目的；(2)本年度除針對生物質衍生之水凝膠材料於土壤中吸附動力學及熱力學模式之外，加入材料脫附再生能力及材料使用壽命等實務應用面考量。</p> <p>2. 本年度改用蝦殼做為主原料，是針對動物殘渣處理利用，分別作萃取殼聚糖及燒製生物炭，以避免購買商用產品做原料(去年度)。今年度特別強調生物質高值化(生產殼聚糖)</p> |



| | |
|---|--|
| | <p>技術開發。</p> <p>3. 今年度著重生物質高值化(生產殼聚醣)技術開發之實驗規劃,例如表五、圖十二、圖十四等內容;此外,除針對生物質衍生之水凝膠材料於土壤中吸附動力學及熱力學模式之外,加入材料脫附再生能力及材料使用壽命等實務應用面考量。</p> |
| <p>委員七</p> <p>1. 炭水凝膠複合材料的結構分析,是否每次反應後的產物皆相同(自由基反應)?請說明或有規劃進一步鑑定。</p> | <p>1. 感謝委員建議。每批次合成之水凝膠材料都會進行 SEM、FTIR、XRD、BET 等物化性質等一系列結構分析,利用分析結果去判斷產物之結構與合成機制。</p> |
| <p>委員八</p> <p>1. 計畫主持人及本計畫執行團隊的學術研究能力佳,足以勝任本計畫。主持人及本計畫執行團隊近五年的研究績效佳。</p> <p>2. 本計畫對國內土壤及地下水污染整治的推動有貢獻。</p> <p>3. 本計畫書撰寫具體完整,計畫書中已經說明本計畫的執行方式(本計畫擬開發高效多功能複合材料於改善土壤重金屬污染,降低重金屬生物利用性,對污染場址具場置有正面助益,屬於「資源循環零廢棄」(建議說明重金屬的最終宿命?)(以國內目前的規範而言,土壤重金屬將採全量萃取)(生物有效量與經本方法處理後的穩定性也建議評估)(可能的操作方式也建議說明,例如是挖除後的混拌?或是…?)(生物質產品的品管穩定性也值得討論)。</p> <p>4. 計畫書所述的構想具可行性,且具有實務應用潛力。</p> <p>5. 計畫執行期限合理,也已經說明預期的研究成果。</p> | <p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員肯定。</p> <p>3. 遵照辦理,委員提出各項建議將納入後續成果報告重要說明方向。</p> <p>4. 感謝委員肯定。</p> <p>5. 感謝委員肯定。</p> |
| <p>委員九</p> <p>1. 人事費:勞健保險費與退休金等費用僅編列 255 元 (2.11%),其比例與金額不一致,請確認。</p> | <p>1. 感謝委員指正,已修正。本計畫計算保險費與退休金總計為 [(一)+(四)] 合計之 2.11%,不含兼任助理。</p> |



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐成果報告 審查意見回覆對照表

| | | | |
|--|--|--|---|
| 計畫年度 | 112 年度 | 計畫類型 | <input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 計畫類別 | <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他 | 主持人：潘述元 NO：D2 | |
| 計畫名稱 | 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定 | | |
| 審查意見 | | 執行單位回覆 | |
| 委員一 1. 幾丁聚醣複合材料之吸附特性(含特定與非特定)已被研究超過半世紀，首先應釐清本計畫之研究目的為土壤污染重金屬之固定或移除？ 2. 若僅為土壤重金屬之固定為何需費力製備衍生複合材料，而不以簡單添加石灰或改變土壤 pH 即可。 3. 所製備之複合材料應再加強其基本理化特性鑑定(除 XRD 外)。 4. 4.4.2 節所述之實驗步驟不可行，灌溉水淋洗 100ml 僅溶出少部分溶解態重金屬，對於教會性與結合性金屬仍殘留於土壤中。 5. 應以 langmuir 求取表 15 之吸附容量。 6. 注意單一金屬與混和溶液金屬之競爭性。 | | 1. 本計畫旨在利用複合材料將土壤重金屬吸附固定，後續是以封存或移除複合材料需要再評估水凝膠的使用壽命決定。 2. 將重金屬吸附固定於複合材料上，一則此材料是以廢棄物衍生製成，可達到資源循環利用外，二則是可將吸附重金屬的複合材料回收，將重金屬脫附後可再生材料並回收重金屬。 3. 感謝委員建議，已列入期末執行項目，成果詳見第 55 頁。 4. 感謝委員提醒，由於試驗環境為室內定溫，將調整以第 0 日澆淋 300 mL，之後每 7 日澆淋 100 mL 一次，總澆淋水量為 700 mL，相關內容已補充於期末報告詳見第 59 頁。 5. 感謝委員建議，已完成利用 langmuir 吸附模型計算吸附容量，成果詳見第 67 頁。 6. 感謝委員建議，已於期末報告探討競爭性，成果詳見第 71 頁。 | |
| 委員二 1. 開發蝦殼燒製生物炭實驗中，請補充燒製的氣體成分。 2. 根據去乙醯基化程度需要 6 小時才能達到 88~89%去乙醯基化。所使用的 NaOH 濃度達 10M。建議可以進一步改變參數優化此程序。 3. 本研究以殼聚糖再加入丙烯酸作為交鏈劑製備水凝膠。建議可進一步評估水凝膠與生物炭的包覆情形。 4. 建議可以進一步評估 pH、離子濃度及溫度對製備水凝膠的影響。 5. 建議補充說明生物炭及生物炭水凝膠個別對重金屬吸附的相關數據。 | | 1. 感謝委員建議，後續計畫可規劃量測並回收探討是否能循環利用。 2. 感謝委員建議，已增加濃度變因(5M、7M)，列入期末執行項目，成果詳見第 52 頁。 3. 感謝委員建議，已補充文獻資料，列入期末執行項目，成果詳見第 55 頁。 4. 感謝委員建議，已列入期末執行項目，成果詳見第 70~71 頁。 5. 感謝委員建議，已列入期末執行項目，成果詳見第 57 頁。 | |



| | |
|--|---|
| <p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究已初步完成從蝦殼萃取殼聚醣和其衍生水膠複合材料之製備方法，並亦初步完成複合材料對目標重金屬溶液之吸附測試，後續宜增列計畫進度甘特圖並再檢核第四章與後續工作內容(P.51)之一致性。 2. 後續宜強化呈現所製備複合材料之穩定性和耐久性及其吸脫附或環境(如土壤基質等)干擾及成本效益等測試成果和分析？ 3. 建議進行各相(水、土壤、吸附材料、生物相等)中之重金屬質量平衡估算？ 4. 後續建議可探討植株、土壤和吸附材料等，對重金屬的競爭吸附機制及其濃度或量之分布情形，以瞭解吸附材料穩定化重金屬成效及植株等之重金屬利用率？ 5. 成果報告宜說明本研究成果的實場應用性和限制及後續具體可行的精進或優化的研究方向？ 6. 從農業廢棄物蝦殼開發衍生水膠複合材料穩定化土壤重金屬污染，降低重金屬生物可利用性，具實場應用性及符合「資源循環零廢棄」政策。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員的建議，已於期末報告添加甘特圖對工作進度加以檢核，詳見第 3 頁。 2. 感謝委員建議，已列入期末執行項目，成果詳見第 64、74~75 頁。 3. 感謝委員建議，已完成添加污染土壤吸附試驗，成果詳見第 59~62 頁；以盆栽試驗進行質量平衡分析列入未來重點工作。 4. 感謝委員建議，已列入期末執行項目，詳見第 71 頁；以盆栽試驗進行質量平衡分析列入未來重點工作。 5. 感謝委員建議，已列入期末執行項目，成果詳見第 74 頁。 6. 感謝委員肯定。 |
| <p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 以 FTIR 分析去乙醯化的程度，在分析樣品製備時是否有殘留乙酸，1600cm^{-1} 左右的訊號為何？ 2. 採集新莊區污染土壤，建議先確認 Cr 的濃度。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員建議，去乙醯化過程經過濃氫氧化鈉起過濾過程使用大量純水清洗過濾，乙酸殘留量少(pH7~8)，原 1655cm^{-1} (NHCOCH_3) 的訊號半高寬約 50cm^{-1}，詳見第 52 頁。 2. 感謝委員建議，該區土壤 Cr 濃度為 14300mg/kg。 |
| <p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. P.12，建議可增加彙整文獻所列條件，如實驗濃度。 2. P.15，建議將比較文獻的吸附量單位一致化，如莫耳濃度。 3. P.17，建議可增加探討多醣類與其它材料差異性。 4. P.22，建議增加比較文獻的再生時間及濃度。 5. 建議以市售品進行比較研究實驗材料的數值。 6. P.29，建議說明生物炭過篩時，所使用篩網 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員的建議，已新增於期末報告，詳見第 29~30 頁。 2. 感謝委員的建議，已新增於期末報告，詳見第 57 頁。 3. 感謝委員的建議，已進行纖維素材料及海藻醣類材料之文獻比較，詳見第 29~30 頁。 4. 感謝委員的建議，已增加文獻並加以比較添加於期末報告，詳見第 73 頁。 5. 感謝委員建議，已列入期末執行項目。 6. 感謝委員的建議，此配比於去年度相關計畫試驗後得出之適當配比。 7. 感謝委員的建議，根據文獻中將材料浸泡於鹽酸，浸泡時常不一，可列為試驗便因探討。 8. 感謝委員的建議，已送測材料比表面積，結果 |



| | |
|---|--|
| <p>大小與實驗中所採用固定比例的來由。(例如是否曾經過前期試驗找到最佳配比)</p> <p>7. P.32, 建議說明後續進行脫附實驗所使用脫附溶劑或方式及時間。</p> <p>8. P.34, 除了吸附機制外, 建議補充說明生物炭具備的比表面積能提供於研究中的效益為何。</p> <p>9. P.36, 建議將吸附容量單位換算為一致的莫耳濃度, 以利比較不同重金屬吸附容量的差異性。</p> <p>10. P.44, 建議將 FTIR 四張圖繪製成一張圖, 以利比較。</p> <p>11. P.47, 建議將燃燒後所剩蝦殼, 以產率方式表示。</p> <p>12. P.48, 建議補充說明清洗材料的方式。</p> <p>13. 專案基本資料表請於定稿補上學校章。</p> <p>14. 專案基本資料表申請補助經費與核定申請經費金額不符, 請修正。</p> <p>15. 計畫書內容請補上甘特圖。</p> | <p>已補充於期末報告, 詳見第 55 頁。</p> <p>9. 感謝委員的建議, 已於期末報告修改, 詳見第 57 頁。</p> <p>10. 感謝委員的建議, 已於期末報告修改, 詳見第 52 頁。</p> <p>11. 感謝委員的建議, 已於期末報告修改, 詳見第 53 頁。</p> <p>12. 感謝委員的建議, 已於期末報告補充, 詳見第 73 頁。</p> <p>13. 將於定稿版本蓋上學校章。</p> <p>14. 感謝委員的建議, 已修正, 詳見第 IX 頁。</p> <p>15. 感謝委員的建議, 已補上, 詳見第 3 頁。</p> |
|---|--|



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒成果報告 審查意見回覆對照表

| | | | |
|---|--|---|---|
| 計畫年度 | 112 年度 | 計畫類型 | <input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 計畫類別 | <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他 | | 主持人：潘述元 NO：D2 |
| 計畫名稱 | 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定 | | |
| 審查意見 | | 執行單位回覆 | |
| 委員一 | | | |
| 1. 成果報告撰述完整、成果具體，應已達計畫預期目標。 | | 1. 感謝委員肯定。 | |
| 2. 生物質衍生之炭水凝膠複合材料施用於受污染土壤其吸附實驗的詳細步驟應補充(4.5節)。 | | 2. 感謝委員建議，該步驟已補充於報告書第 4.4.2 節。 | |
| 3. 如何達成吸附重金屬的複合材料回收(實際作法)? | | 3. 感謝委員提醒，材料改良以利回收（例如磁化修飾後利用磁鐵將材料與土壤進行分離）已列為未來優先研究方向，並補充於報告書。 | |
| 4. 5.4.1 節為金屬溶液之吸附實驗與受污染土壤重金屬脫附後再被凝膠吸附，差距甚遠。 | | 4. 感謝委員建議，由於污染土壤之各重金屬含量並不相同，其鉛含量遠大於其他兩者，故吸附結果也有所差異。 | |
| 委員二 | | | |
| 1. 本研究主要利用生物炭之高穩定結構性質作為基質，製備具有三維交聯結構之殼聚糖水凝膠材料，製作成一複合材料，進行土壤中重金屬固定或去除。計畫構想合理。 | | 1. 感謝委員肯定。 | |
| 2. 本研究除了探討重金屬吸附容量，減低重金屬於土壤中移動之能力外，並將探討水凝膠作為土壤改良劑，可實現土壤營養鹽與水分保持之功能，並增加作物與土壤健康程度。研究成果似乎未包括此項成果，請補充說明。 | | 2. 感謝委員建議，進行盆栽試驗除了解重金屬之流向分析之外，更可綜合分析土壤及作物之健康程度，相關方向應為未來優先研究方向，已補充於報告書第 5.6.2 節。 | |
| 3. 建議補充說明複合材料對土壤中有機污染物和營養物質的影響。 | | 3. 感謝委員建議，已補充相關文獻於報告書第 3.4.1 節。 | |
| 4. 請補充本研究所製備之生物炭的機械性質。 | | 4. 感謝委員建議，材料機械性質分析已列為未來優先研究方向，已補充於報告書第 5.6.2 節。 | |
| 5. 4.4.1 試驗用受污染土壤樣本。表十一請補充說明鉻金屬污染的主要類型，特別是六價鉻或三價鉻的含量。 | | 5. 感謝委員建議，本次受污染土壤中鉻為總鉻，後續研究應將其分類研析效率。 | |
| 6. 5.2.2 建立生物質衍生炭水凝膠品管分析。請補充說明所使用鉻離子的化合物(本研究使用三價鉻)。建議使用兩種鉻離子(六價鉻或三價鉻)來進行分析與實驗，並比較其差 | | 6. 感謝委員建議，未來研究應添加六價鉻。 | |
| | | 7. 感謝委員建議，已補充相關論述於第 5.2.2 節進行混合溶液吸附。 | |
| | | 8. 感謝委員建議，未來研究應利用 XPS 進行官能基分析，強化吸附機制釐清。 | |
| | | 9. 感謝委員建議，相關說明已補充於報告書第 5.5.1 節。 | |



| | |
|---|---|
| <p>異。</p> <p>7. 建議進行三種重金屬的混合吸附實驗，以了解三種重金屬的吸附強度差異。</p> <p>8. 建議針對吸附材進行官能基檢測(XPS)，以釐清吸附機制。</p> <p>9. 5.5.1 脫附與再生試驗。請補充說明脫附條件(0.5M 100mL HCl 作為脫附液)對水凝膠結構的影響。</p> | |
| <p>委員三</p> <p>1. 表一自評已完成預期之工作項目和計畫目標，且成果績效自評亦達成預期目標。</p> <p>2. 宜再強化呈現說明所製備複合材料之穩定性和耐久性測試成果？</p> <p>3. P.67，其「偽一階動力學模型」模擬結果如表二十一？本文中速率常數建議以小寫「k」呈現？</p> <p>4. 是否進行各相(水、土壤、吸附材料、生物相等)中之重金屬質量平衡估算？</p> <p>5. 後續建議可探討植株、土壤和吸附材料等，對重金屬的競爭吸附機制及其濃度或量之分布情形，以瞭解吸附材料穩定化重金屬成效及植株等之重金屬利用率？</p> <p>6. 期末報告宜再強化說明本研究成果的實場應用性和限制？</p> <p>7. 從農業廢棄物蝦殼開發衍生水膠複合材料穩定化土壤重金屬污染，降低重金屬生物可利用率，符合「資源循環零廢棄」政策。</p> | <p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員建議，於後續研究強化材料強度與耐久性測試，已補充於報告書第 5.6.2 節。</p> <p>3. 感謝委員指正，已修改表二十及二十一。</p> <p>4. 感謝委員建議，進行盆栽試驗除了解重金屬之流向分析之外，並估算重金屬質量平衡，應為未來重要研究方向，相關建議已補充於報告書第 5.6.2 節。</p> <p>5. 感謝委員建議，進行盆栽試驗除了解重金屬之流向分析之外，並估算重金屬質量平衡，應為未來重要研究方向，相關建議已補充於報告書第 5.6.2 節。</p> <p>6. 感謝委員建議，修正於報告書第 5.5.2 節。</p> <p>7. 感謝委員肯定。</p> |
| <p>委員四</p> <p>1. 學術面成果績效超出原規劃。</p> <p>2. 受污染土壤吸附試驗時的 pH 值？所溶出的陰陽離子濃度是否有記錄分析數據。</p> <p>3. 受污染土壤中重金屬的去除，陰陽離子外是否還有其他因子影響。</p> | <p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員，未來研究宜納入相關分析項目。</p> <p>3. 感謝委員建議，未來研究應透過更多因素變量探討其材料吸附效率。</p> |
| <p>委員五</p> <p>1. 圖與表目錄及其它頁建議請確認化學符號，如 Pb^{2+}、Cd^{2+}、及 NaCl 等用字，應為 Pb^{2+}、Cd^{2+} 及 NaCl 等，請確認修正。</p> <p>2. P.41，受污染土壤吸附試驗中建議明確說明靜置 1~28 天吸附平衡的依據。</p> | <p>1. 感謝委員指正，已修正圖表目錄。</p> <p>2. 感謝委員建議，已修正語句於報告書第 4.4.2 節。</p> <p>3. 感謝委員建議，未來研究應強化材料強度與耐久性測試，相關建議已補充於報告書第 5.6.2 節。</p> |



| | |
|--|-------------------------------------|
| 3. P.42，對材料進行穩定性與耐久性實驗中，建議後續可考量重金屬釋出的風險評估，確保材料可用性。 | 4. 感謝委員建議，已修正於報告書第 5.4.2 節。 |
| 4. P.43，競爭與干擾試驗中建議說明所添加之金屬成分(如 Na、K、Ca 等離子)的影響機制。 | 5. 感謝委員建議，未來研究應利用 XPS 判斷官能基以確認吸附機制。 |
| 5. P.44 僅附上圖 39 提及吸附重金屬之機制，建議可增加說明複合材料與重金屬間的吸附機制(如離子交換、錯合反應等)。 | 6. 感謝委員建議，未來研究應納入相關討論及分析項目。 |
| 6. P.64，單離子溶液吸附實驗中建議可考量增加說明吸附材料與金屬離子中的動態反應過程。 | 7. 感謝委員建議，已修正於報告書第 5.4.4 節。 |
| 7. P.69，5.4.4 節等溫吸附模型中建議可深入探討材料與金屬離子之間的數據結果。 | 8. 感謝委員建議，已修正於報告書第 5.5.1 節。 |
| 8. P.74，脫附與再生試驗中建議可增加說明材料以鹽酸脫附後的再生效果。 | |



專案基本資料表

一、專案基本資料表

申請編號：

| | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|--|-----------|-----------------------------|------------------|--|--|
| 專案性質 | | <input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質 | | 專案技術編碼 | | LAB-R-R-H1-M (如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件 1-4) | |
| 專案類別(單選) | | <input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 | | 研究主題 | | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 政策類或其他 | |
| 申請機構系所 | | 國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 | | | | | |
| 機構地址 | | 106 臺北市大安區羅斯福路四段 1 號台大生工系 115 室 | | | | | |
| 專案主持人 | | 潘述元 | | 職等/職稱 | | 副教授 | |
| 協同主持人 | | - | | 職等/職稱 | | - | |
| 專案名稱 | 中文 | 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定 | | | | | |
| | 英文 | Development of Biomass-Derived Biochar-Hydrogel Composite for Immobilization of Heavy Metals in Soil | | | | | |
| | 關鍵字 | 資源化材料、重金屬、生物炭、韌性整治、動力學 | | | | | |
| 執行期程 | | 自民國 112 年 12 月 15 日起至民國 113 年 11 月 29 日止 | | | | | |
| 專案主持人 | | 姓名：潘述元 | | E-mail：sypan@ntu.edu.tw | | 專線：02-3366-3453 手機：0910-606-598 | |
| 專/兼任人員 | | 姓名：何恭慧 | | E-mail：jock122002@gmail.com | | 專線：02-3366-3482 手機：0939-956-511 | |
| 經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額) | 專案預估總經費 | | 第一年申請經費 | 第二年申請經費 | 編列說明 | | |
| | 1. | 人事費用 | 503,420 | - | (1~5 項相加之 50%為限) | | |
| | 2. | 設備使用含維護費 | 25,000 | - | (與計畫實驗相關) | | |
| | 3. | 耗材與主要費用 | 283,660 | - | (與計畫主體相關) | | |
| | 4. | 其它研究相關費用 | 44,720 | - | (含差旅與租賃費用) | | |
| | 5. | 行政管理費 | 151,200 | - | (1~5 項相加之 15%為限) | | |
| | 6. | 自籌款 | 0 | - | (申請單位自行籌備款項) | | |
| | 申請補助經費(1~5 項) | | 1,008,000 | - | 總金額：1,008,000 | | |
| 計畫總經費(1~6 項) | | 1,008,000 | - | 總金額：1,008,000 | | | |

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請公文內向本署說明，俾利審查。
3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人(簽名及蓋章)：潘述元

日期：113.12.4

112 年度專案成果績效自評表

填表日期：113 年 12 月 4 日

一、專案基本資料

| | | | |
|--------|--|-------|---|
| 專案性質 | <input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質 | 專案類別 | <input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 研究主題 | <input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他 | | |
| 執行機構 | 國立臺灣大學 | 專案主持人 | 潘述元副教授 |
| 專案名稱 | 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定 | | |
| 專案執行期程 | <input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 成果 | | |

二、成果績效自評表：「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

| 目標達成程度 | | | 申請 預估數 | 期中 達成數 | 成果 達成數 | 結案後半 年達成率 | 備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱) |
|----------------------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|-------------------------------------|
| 項目 | | | | | | | |
| A 學術產 出及活 動 | 1.國內投稿 (篇數) | (1)論文 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)研討會論文 | 1 | 1 | 2 | | 已投出(農業工 程年會暨研討 會、環工年會研 討會) |
| | 2.國外投稿 (篇數) | (1)期刊論文 | 1 | 0 | 1 | | 已完成撰寫準備 投出 JHM 期刊。 |
| | | (2)國際研討會 論文發表 | 1 | 1 | 2 | | 已投出 (PAWEES 2024; CGEEE 2024) |
| | 3.報告 (篇數) | (1)技術報告 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)研究報告 | 0 | 0 | 0 | | |
| | 4.專著(本數) | | 0 | 0 | 0 | | |
| | 5.辦理學術 會議(場數) | (1)研討/說明會 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)成果發表會 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (3)論壇 | 0 | 0 | 0 | | |
| | 6.研發改良 技術(項數) | (1)已開發技術 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)技術平台 | 0 | 0 | 0 | | |
| B 人才 培育 | 7.技術獎項(項數) | | 0 | 0 | 0 | | |
| | 8.研發人員 (人數) | (1)碩士 | 2 | 2 | 2 | | |
| | | (2)博士 | 1 | 1 | 2 | | |
| | 9.研究團隊 (個數) | (1)跨領域團隊 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)跨機構團隊 | 0 | 0 | 0 | | |



| 目標達成程度 | | | 申請 預估數 | 期中 達成數 | 成果 達成數 | 結案後半 年達成率 | 備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱) |
|--------------------|--|---------------|-----------|-----------|-----------|--------------|----------------------------------|
| 項目 | | | | | | | |
| | | (3)形成研究中 心 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (4)形成實驗室 | 1 | 1 | 1 | | |
| 10.其他指標 (請自行命名) | | | 無 | 無 | 無 | | |

(二) 產業面

| 目標達成程度 | | | 申請 預估數 | 期中 達成數 | 成果 達成數 | 結案後半 年達成率 | 備註 (說明未達成原 因或專利、技術 轉移相關詳細資 料) |
|------------------|------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|--------------|---|
| 項目 | | | | | | | |
| A 智慧 財產權 | 1.專利 (件數) | 已發明 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 核新型/設計 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 准合計 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 申發明 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 請新型/設計 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 中合計 | 0 | 0 | 0 | | |
| B 研發 技術轉 移 | 2.先期技術 成果移轉 | 件數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 授權金(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 衍生利益金 (仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | 3.技術移轉 (專利) | 件數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 授權金(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 衍生利益金 (仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | 4.技術移轉 (應用技術) | 件數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 授權金(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 衍生利益金 (仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | 5.可移轉 產業技術 | (1)技術(件數) | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)品種/系 (件數) | 0 | 0 | 0 | | |



| 項目 \ 目標達成程度 | | | 申請 預估數 | 期中 達成數 | 成果 達成數 | 結案後半年 達成率 | 備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料) |
|-------------------|----------------|------------|-----------|-----------|-----------|--------------|-----------------------------------|
| C 產學研 合作 | 6.促成合作 研究 | 件數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 金額(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | 7.促成投資 | 件數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 投資金額(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | 8.促成取得 業界科專 | 件數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 業界投資金額(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| 9.其他指標 (請自行命名) | | (請自填) | 無 | 無 | 無 | | |

(三) 政策面

| 項目 \ 目標達成程度 | | | 申請預 估數 | 期中 達成數 | 成果 達成數 | 結案後半年 達成率 | 備註 (說明未達成原因或其他詳細資料) |
|-------------------|------------------|--------|-----------|-----------|-----------|--------------|----------------------------|
| A 服務 便民 | 1.技術服務 | 次數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 收入(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| | 2.諮詢服務 | 次數 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 收入(仟元) | 0 | 0 | 0 | | |
| B 政策 推動 | 3.協助政府推動 (件數) | (1)政策 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | (2)法規 | 0 | 0 | 0 | | |
| C 技術 效益 | 4.整治技術提升(%) | | 0 | 0 | 0 | | |
| | 5.整治成本降低(%) | | 0 | 0 | 0 | | |
| | 6.提升能源效率(%) | | 0 | 0 | 0 | | |
| 7.其他指標 (請自行命名) | | (請自填) | 無 | 無 | 無 | | |



三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

1. 已投稿國際研討會發表論文 2 篇：
 - Kung-Hui He, Shu-Yuan Pan. “Shrimp Shells Derived Biochar-Hydrogel Composite for Soil Amendment”, 2024 7th International Conference on Green Energy and Environment Engineering, 2024.07.04~06, Seoul, South Korea.
 - Kung-Hui He, Shu-Yuan Pan, “Synthesis of Biomass-Derived Hydrogel Composite as a Soil Amendment towards Green Resilient Remediation”, 2024 International Conference on International Society of Paddy and Water Environment Engineering, 2024.10.23, Taichung, Taiwan.
2. 已投稿國內研討會發表論文 2 篇：
 - 何恭慧、潘述元，開發蝦殼衍生複合材料作為土壤改良劑，農業工程年會暨研討會，2024.10.22，台中。
 - 何恭慧、潘述元，廢棄蝦殼資源化實務操作：發展複合材料應用於土壤整治，環境工程年會暨研討會，2024.11.15~16，台中。
3. 已撰寫一篇 SCI 期刊論文，題目為「Shrimp Shell Derived Biochar-Hydrogel Composite Adsorbs Lead, Chromium, and Copper From Soil」，規劃投稿至「Environmental Chemistry Letters」(IF 15.7)。
4. 培育 2 名碩士生、2 名博士生。

產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)

1. 已開發從生物質（蝦殼）萃取殼聚醣製程一式。
2. 已開發製備生物質衍生水膠複合材料方法一式。
3. 已開發應用此複合材料於土壤重金屬固定流程一式。
4. 參與相關成果活動及填報研究績效與專利研發追蹤調查表。

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)

1. 促進我國 2050 淨零轉型目標，特別係提升「資源循環零廢棄」戰略量能。

2. 已開發高效多功能複合材料於改善土壤重金屬污染，降低重金屬生物利用性，對污染場址具場置有正面助益，屬於「資源循環零廢棄」。

3. 參與相關成果活動及填報研究績效與專利研發追蹤調查表。

四、主要研究人力

| 姓名 | 服務機構/系所 | 職稱 | 在本研究專案內擔任之 具體工作性質、項目及 範圍 | 執行期間 |
|-----|---------------|-------|------------------------------------|---------------------|
| 潘述元 | 國立臺灣大學 生工系 | 副教授 | 專案主持人，負責計畫推 動、督導、執行、管理、 成果報告 | 112/12/15~113/11/29 |
| 何恭慧 | 國立臺灣大學 生工系 | 博士研究生 | 兼任人員，負責樣品分析 | 112/12/15~113/11/29 |
| 陳育寧 | 國立臺灣大學 生工系 | 博士研究生 | 兼任人員，協助樣品分析 | 113/10/1~113/11/29 |
| 林德楷 | 國立臺灣大學 生工系 | 碩士研究生 | 兼任人員，負責樣品分析 | 112/12/15~113/11/29 |
| 陳心儀 | 國立臺灣大學 生工系 | 碩士研究生 | 兼任人員，負責報告撰寫 | 112/12/15~113/11/29 |

五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

| 投入資源類別 | 數量 | 說明 |
|--------|------|----|
| 1.自籌款 | 0 元 | 無 |
| 2.人力 | 0 人月 | 無 |
| 3.設備 | | 無 |
| 4.其他資源 | | 無 |



研究成果中文摘要

本研究計畫執行期程為一年，開發「生物質衍生炭水凝膠複合材料」，利用生物炭之高穩定結構性質作為基質，搭配具有三維交聯結構之殼聚醣水凝膠材料，製作成一複合材料，進行土壤中重金屬固定或去除。本研究一方面透過此複合材料之高重金屬吸附容量，減低重金屬於土壤中移動之能力；另一方面，水凝膠作為土壤改良劑，可實現土壤營養鹽與水分保持之功能，減少農業非點源污染，並增加作物與土壤健康程度，兼顧循環生物經濟目標本計畫主要研究目標包括：(1) 研析國際間跨域新興資源化材料（包括生物炭、水凝膠等）之進展，及其應用於土壤性質改善（例如重金屬固定）；(2) 開發「生物質衍生炭水凝膠複合材料」，以我國生物質廢棄物（例如蝦殼）做為原料，建立本土生物質廢棄物資源化複合材料製備程序；(3) 評估複合材料施用於受污染土壤重金屬吸附，建立複合材料之反應動力學與等溫吸附模型（針對土壤重金屬固定），研擬可行之資源化複合材料使用規範並鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性。

本計畫重要研究結果包括：(1) 已完成開發從蝦殼提取殼聚醣經三步驟，包括去礦物質、去蛋白質、去乙醯基等；蝦殼粉燒製成生物炭後，重量剩約 32.3%；(2) 已完成研析生物炭水凝膠複合材料於單一種金屬離子溶液之吸附效率，結果顯示複合材料對銅、鉛及鉻之吸附容量分別為 155.90、197.02 及 198.15 mg/g；於在混合離子溶液中，對銅、鉛及鉻之吸附容量分別為 85.87、168.60 及 165.61 mg/g；(3) 已完成施用複合材料於實際受污染土壤，結果顯示七天後達吸附平衡，以配比 100:10 之去除效果最佳，對銅、鉛及鉻之去除效率分別約為 30.0%、34.2%及 27.6%；(4) 已建立吸附動力學及等溫吸附模擬，結果顯示：複合材料吸附重金屬過程符合偽二階動力學模型，主要以化學吸附；根據等溫吸附模擬結果，銅、鉛及鉻吸附皆符合 Freundlich 模式，吸附強度為銅 > 鉻 > 鉛；(5) 已測試其他鹽類離子對於吸附之干擾，結果顯示 Na^+ 、 K^+ 及 Ca^{2+} 會略微降低複合材料吸附重金屬之去除效率；(6) 已完成複合材料吸脫附實驗，結果顯示銅、鉛及鉻之脫附率分別為 93.50~94.24%、90.46~92.16%、91.91~92.48%，而複合材料再使用三次後吸附容量僅略微下降；(7) 已研擬利用生物炭水凝膠複合材料進行土壤重金屬固定和相關治理策略。



研究成果英文摘要

This 1-yr research project plans to develop "biomass-derived bio-char-hydrogel composite materials" for immobilizing the heavy metals in soils towards a circular bio-economy. The high stability of the biochar's structural properties is utilized as a substrate, combined with chitosan hydrogel material having a three-dimensional cross-linked structure to create a composite material for fixing or removing heavy metals from the soil. Through the high heavy metal adsorption capacity of this composite material, the ability of heavy metals to move in the soil is reduced. On the other hand, the hydrogel, serving as a soil conditioner, can achieve functions such as retaining soil nutrients and moisture, reducing agricultural non-point source pollution, and increasing the health of crops and soil. The research objectives of this project are to (1) analyze the international progress of cross-disciplinary emerging resource materials (including biochar, hydrogel, etc.) and their applications in improving soil properties (e.g., heavy metal fixation); (2) develop biomass-derived biochar-hydrogel composite materials using domestic biomass waste (such as shrimp shells) as raw materials, establishing a local process for the preparation of resource-utilizing composite materials from biomass waste; (3) evaluate the application of composite materials in adsorbing heavy metals in contaminated soil while establishing reaction kinetics and adsorption isotherm models for the composite materials (specifically for fixing soil heavy metals), as well as formulating feasible regulations for the use of resource-utilizing composite materials, and identifying the correlation between key physicochemical properties of materials and important soil functions.

The key research results of this project include: (1) the development of a process to extract chitosan from shrimp shells has been completed in three steps: demineralization, deproteinization, and deacetylation. After carbonization, the weight of the shrimp shell powder was reduced to approximately 32.3%. (2) The adsorption efficiency of biochar hydrogel composites in a single metal ion solution has been analyzed. The results show that the adsorption capacities for copper, lead, and chromium were 155.90, 197.02, and 198.15 mg/g, respectively. In a mixed ion solution, the adsorption capacities for copper, lead, and chromium were 85.87, 168.60, and 165.61 mg/g, respectively. (3) The application of the composite material to actual contaminated soil has been completed. After seven days, adsorption equilibrium was achieved, with a removal ratio of 100:10 yielding the best results. The removal efficiencies for copper, lead, and chromium were approximately 30.0%, 34.2%, and 27.6%, respectively. (4) Adsorption kinetics and



isothermal adsorption models have been established, showing that the adsorption process of heavy metals on the composite material fits the pseudo-second-order kinetic model, mainly through chemical adsorption. According to the isothermal adsorption model, the adsorption of copper, lead, and chromium follows the Freundlich model, with adsorption intensities in the order of copper > chromium > lead. (5) The interference of other salt ions on the adsorption process has been tested. The results indicate that Na^+ , K^+ , and Ca^{2+} slightly reduce the removal efficiency of heavy metals by the composite material. (6) Adsorption-desorption experiments with the composite material have been completed, showing desorption rates for copper, lead, and chromium ranging from 93.50~94.24%, 90.46~92.16%, and 91.91~92.48%, respectively. After three reuse cycles, the adsorption capacity of the composite material showed only a slight decrease. (7) Strategies for soil heavy metal immobilization and remediation using biochar hydrogel composites have been proposed.



目錄

| | |
|--------------------------|--------|
| 審查意見回覆對照表 | I |
| 專案基本資料表..... | XII |
| 112 年度專案成果績效自評表..... | X |
| 研究成果中文摘要 | XVI |
| 研究成果英文摘要 | XX |
| 目錄 | XXII |
| 圖目錄 | XXV |
| 表目錄 | XXVIII |
| 第一章、前言..... | 1 |
| 第二章、研究目的 | 2 |
| 第三章、文獻探討 | 4 |
| 3.1 永續韌性整治..... | 4 |
| 3.2 生物質衍生水凝膠之原料..... | 6 |
| 3.3 應用生物質製備生物炭..... | 11 |
| 3.4 應用循環材料進行土壤重金屬固定..... | 14 |
| 3.4.1 水凝膠材料於重金屬吸附 | 14 |
| 3.4.2 生物炭材料於重金屬吸附 | 18 |
| 3.4.3 吸附飽和材料之再生方式 | 22 |
| 3.4.4 共存離子之影響 | 24 |
| 3.5 吸附動力學與等溫吸附模型..... | 25 |
| 3.5.1 吸附動力學模型 | 25 |
| 3.5.2 等溫吸附模型 | 28 |
| 3.6 循環材料之脫附再生效能..... | 31 |
| 第四章、研究方法與過程 | 34 |
| 4.1 整體研究架構..... | 34 |



| | |
|--|-----------|
| 4.2 開發生物質衍生殼聚糖與生物炭製備方法..... | 35 |
| 4.2.1 生物質衍生殼聚糖製備方法 | 35 |
| 4.2.2 生物質衍生生物炭製備方法 | 37 |
| 4.3 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料..... | 38 |
| 4.4 生物質衍生炭水凝膠複合材料施用於受污染土壤..... | 39 |
| 4.4.1 試驗用受污染土壤樣本 | 39 |
| 4.4.2 使用受污染土壤吸附試驗 | 40 |
| 4.4.3 評估材料穩定性與耐久性 | 41 |
| 4.4.4 競爭與干擾試驗 | 42 |
| 4.5 複合材料吸附受污染土壤重金屬機制、動力學及熱力學模型..... | 43 |
| 4.5.1 吸附受污染土壤重金屬機制 | 43 |
| 4.5.2 動力學模型及熱力學模型 | 43 |
| 4.5.3 研析吸附機制與施用標準作業流程 | 45 |
| 第五章、結果與討論 | 47 |
| 5.1 建立生物質衍生殼聚糖與生物炭製備程序..... | 47 |
| 5.1.1 開發蝦殼衍生殼聚糖製備方法 | 47 |
| (一) 前處理..... | 47 |
| (二) 去礦物質化 | 47 |
| (三) 去蛋白質化 | 49 |
| (四) 去乙醯基化 | 51 |
| 5.1.2 開發蝦殼燒製生物炭 | 53 |
| 5.1.3 小結..... | 54 |
| 5.2 建立生物質衍生炭水凝膠複合材料製程..... | 55 |
| 5.2.1 開發生物質衍生炭水凝膠製備 | 55 |
| 5.2.2 建立生物質衍生炭水凝膠品管分析 | 55 |
| 5.2.4 小結..... | 58 |



| | |
|-------------------------------------|----|
| 5.3 受污染土壤吸附試驗..... | 59 |
| 5.4 複合材料吸附受污染土壤重金屬機制、動力學及熱力學模型..... | 62 |
| 5.4.1 單離子溶液吸附實驗 | 62 |
| 5.4.2 共存離子干擾實驗 | 63 |
| 5.4.3 動力學模型 | 64 |
| 5.4.4 等溫吸附模型 | 67 |
| 5.4.5 吸附材料之吸附機制 | 70 |
| 5.4.6 小結..... | 72 |
| 5.5 複合材料脫附與再生試驗及施用標準作業..... | 73 |
| 5.5.1 脫附與再生試驗 | 73 |
| 5.5.2 施用標準作業流程及成本計算 | 74 |
| 5.5.3 小結..... | 75 |
| 5.6 結論與建議..... | 76 |
| 5.6.1 結論..... | 76 |
| 5.6.2 建議..... | 76 |
| 第六章、參考文獻 | 77 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖一、文獻中從蝦殼萃取甲殼素與殼聚醣過程 | 1 |
| 圖二、土壤整治方法歷程圖 | 4 |
| 圖三、使用生物炭之永續修復土壤改良操作 | 5 |
| 圖四、生物炭於永續修復應用示意 | 5 |
| 圖五、從蝦殼化學萃取甲殼素及殼聚醣之操作流程 | 6 |
| 圖六、殼聚醣、纖維素和藻酸鹽生物聚合物的來源和結構 | 6 |
| 圖七、去乙醯作用機制：甲殼素和殼聚醣的化學結構 | 10 |
| 圖八、生物炭從生產到去除重金屬污染處理之應用 | 12 |
| 圖九、小龍蝦殼廢棄物製作生物炭流程 | 12 |
| 圖十、蝦子廢棄物生物炭對藜麥葉中金屬濃度的影響 | 13 |
| 圖十一、殼聚醣之胺基與丙烯酸之羧基間靜電相互作用過程 | 15 |
| 圖十二、丙烯酸/殼聚醣/生物炭水凝膠做為土壤改良劑之效益 | 15 |
| 圖十三、多醣類水凝膠作為中金屬吸附材吸附廢水中重金屬 | 16 |
| 圖十四、採用多脈衝水土壤沖洗與 ANCMH 組合整治去除來自農地土壤六價鉻 | 17 |
| 圖十五、施用生物炭對於土壤環境之潛在效益 | 18 |
| 圖十六、歐盟與德國生物炭生產的相關法規和私人證書 | 19 |
| 圖十七、生物炭對增強土壤固碳之主要作用及機制 | 20 |
| 圖十八、生物炭被視為有效管理農業生產力和各種環境問題的工具 | 21 |
| 圖十九、影響生物炭特性的因素。縮寫：WOS 為水溶性有機物；WSI 為水溶性離子；SC 為表面電荷；VM 為揮發物；P/V 為孔隙/體積 | 21 |
| 圖二十、海藻酸鈉架接聚丙醯胺與氧化石墨烯水凝膠再生循環後之吸附容量 | 22 |
| 圖二十一、GO-G-P4VP@PAA 水凝膠再生次數對 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附能力影響 | 23 |
| 圖二十二、NaCl 及 Na_2SO_4 對吸附材吸附 Cd^{2+} 吸附能力影響 | 24 |
| 圖二十三、背景電解質（ $CaCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $NaNO_3$ ）對吸附材吸附鉛離子的影響 | |



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

| | |
|---|----|
| | 24 |
| 圖二十四、 Cu^{2+} 吸附在與二氧化矽包覆核殼磁性奈米顆粒偽一階擬合結果..... | 25 |
| 圖二十五、(A) Pb^{2+} 吸附到聚合物複合材料上的偽一階動力學模型；(B) Pb^{2+} 吸附到聚合物複合材料上的偽一階動力學模型..... | 26 |
| 圖二十六、吸附動力學的擬合曲線。Elovich 模型：(A) Pb^{2+} (B) Cu^{2+} 和 (C) Cd^{2+} ；偽二階模型：(D) Pb^{2+} (E) Cu^{2+} 和 (F) Cd^{2+} | 27 |
| 圖二十七、各種等溫吸附模型假設與應用 | 28 |
| 圖二十八、(A) 脫附液濃度對鎘脫附影響；(B) 脫附液濃度對鉛脫附影響... | 31 |
| 圖二十九、從矽酸鹽-鈦酸鹽奈米管殼聚醣水凝膠的合成到吸附完（上部區域）或（下部區域）回收的吸附後的矽酸鹽-鈦酸鹽奈米管殼聚醣水凝膠珠子..... | 32 |
| 圖三十、用 0.1M NaOH 脫附 Cu^{2+} 的 PS/ Fe_3O_4 /CS-PEI 的吸附-再生循環..... | 32 |
| 圖三十一、吸附劑再生常用的方式 | 33 |
| 圖三十二、本計畫研究架構圖 | 34 |
| 圖三十三、本計畫研究從蝦殼提取殼聚醣流程圖 | 35 |
| 圖三十四、本計畫研究從蝦殼燒製生物炭流程圖 | 37 |
| 圖三十五、本研究進行生物質衍生炭水凝膠複合材料製作之流程圖 | 38 |
| 圖三十六、本研究試驗污染土樣剪影 | 39 |
| 圖三十七、受污染土壤吸附試驗流程圖 | 40 |
| 圖三十八、進行複合材料製備穩定性之執行流程圖 | 41 |
| 圖三十九、複合材料吸附重金屬之機制示意圖 | 43 |
| 圖四十、蝦殼前處理過程 | 47 |
| 圖四十一、乾燥蝦殼粉去礦物質化後產物示意圖 | 48 |
| 圖四十二、乾燥去礦物質化後產物去蛋白質化之幾丁質 | 49 |
| 圖四十三、去乙醯基化之殼聚醣，並取適量壓錠測 FTIR..... | 51 |
| 圖四十四、(左) 文獻中針對殼聚醣分析 XRD 之圖譜。本研究進行去乙醯基化 | |



| | |
|---|----|
| 之殼聚醣之 XRD 圖譜：(中) 生物質蝦殼中提取、(右) 對照組-市售試藥級..... | 51 |
| 圖四十五、以(A) 5M；(B) 7M；(C) 10M NaOH 進行去乙酰基化之殼聚醣之 FTIR 圖譜..... | 52 |
| 圖四十六、本研究進行乾蝦殼粉之熱重分析 | 53 |
| 圖四十七、本計畫使用蝦殼燒製生物炭過程及產品照片示意 | 53 |
| 圖四十八、蝦殼燒製生物炭之 XRD 圖譜..... | 54 |
| 圖四十九、生物炭水凝膠複合材料製備過程 | 55 |
| 圖五十、生物炭、殼聚醣水凝膠及生物炭水凝膠複合材料吸附重金屬溶液（鉛、銅、鉻及混合溶液） | 56 |
| 圖五十一、使用受污染土壤進行吸附試驗配置剪影 | 59 |
| 圖五十二、土壤中重金屬濃度隨時間變化圖：(A) Cr；(B) Pb；(C) Cu | 59 |
| 圖五十三、吸附後溶液重金屬離子濃度：(A) Cu^{2+} 、(C) Pb^{2+} 、(E) Cr^{3+} ，以及吸附容量：(B) Cu^{2+} 、(D) Pb^{2+} 、(F) Cr^{3+} | 62 |
| 圖五十四、應用偽一階動力學模型模擬重金屬吸附：(A) Cu^{2+} 、(B) Pb^{2+} 、(C) Cr^{3+} | 64 |
| 圖五十五、應用偽二階動力學模型模擬重金屬吸附：(A) Cu^{2+} 、(B) Pb^{2+} 、(C) Cr^{3+} | 65 |
| 圖五十六、應用 Langmuir 等溫吸附模型模擬結果：(A) Cu、(B) Pb、(C) Cr .. | 67 |
| 圖五十七、應用 Freundlich 等溫吸附模型模擬結果：(A) Cu、(B) Pb、(C) Cr .. | 68 |
| 圖五十八、生物炭水凝膠複合材料吸附重金屬可能機制 | 70 |
| 圖五十九、研擬施用複合材料進行重金屬污染整治流程 | 74 |



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

表目錄

| | |
|--|----|
| 表一、本研究計畫甘特圖 | 3 |
| 表二、從蝦殼化學萃取甲殼素/殼聚醣的去礦物質化方法 | 7 |
| 表三、從蝦殼化學萃取甲殼素/殼聚醣：去蛋白質化方法 | 8 |
| 表四、彙整文獻中去乙醯基化方法 | 9 |
| 表五、彙整文獻中利用蝦殼燒製生物炭之製作與應用 | 11 |
| 表六、彙整近年研究文獻中利用水凝膠技術去除土壤重金屬 | 14 |
| 表七、彙整文獻中關於生物質衍生物吸附再生研究 | 22 |
| 表八、各種生物質衍生物吸附材料用於重金屬去除之熱力學模型參數 | 29 |
| 表九、本研究規劃實驗操作參數 | 36 |
| 表十、生物質衍生炭水凝膠複合材料各項材料配比設計 | 38 |
| 表十一、本次試驗污染土樣污染物及其濃度進行 XRF 分析..... | 39 |
| 表十二、本研究針對競爭干擾試驗設計 | 42 |
| 表十三、去礦物質化之產物之灰份分析(每組分析 3 次)..... | 48 |
| 表十四、去蛋白質化之幾丁質之蛋白質殘留分析 | 50 |
| 表十五、去乙醯基化之殼聚醣之 D.D.值..... | 52 |
| 表十六、生物炭水凝膠複合材料重金屬溶液吸附結果 | 57 |
| 表十七、生物炭水凝膠複合材料施用於受重金屬污染土壤重金屬殘留 (N =5) | 60 |
| 表十八、不同比例的土壤與與複合材料之重金屬去除率 | 61 |
| 表十九、添加 Na ⁺ 、K ⁺ 及 Ca ²⁺ 對複合材料重金屬去除率結果..... | 63 |
| 表二十、偽一階動力學模型模擬結果 | 65 |
| 表二十一、偽二階動力學模型模擬結果 | 66 |
| 表二十二、Langmuir 等溫吸附模型模擬參數：(A) Cu、(B) Pb、(C) Cr | 68 |
| 表二十三、應用 Freundlich 等溫吸附模型模擬參數：(A) Cu、(B) Pb、(C) Cr. | 69 |

表目錄

表二十四 、複合材料脫附試驗結果 73

表二十五 、再生後材料吸附測試 73

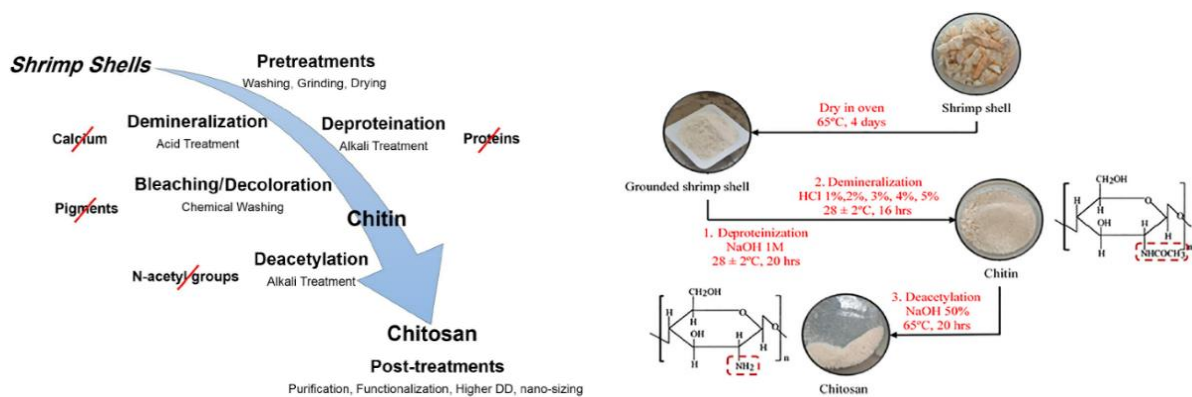
表二十六 、比較複合材料合成成本 75





第一章、前言

我國土壤重金屬污染整治策略分為「移除土壤污染物」及「穩定化土壤污染物降低危害風險」，其中，穩定化土壤污染物降低危害風險是透過添加無害之土壤改良劑至污染土壤中，改變土壤物化性質，使重金屬以較低溶解度、生物有效性及移動性存在於土壤中，進而達到降低重金屬危害目的，被視為是具有技術前瞻性、推廣可行性高的土壤污染改善技術。從循環生物經濟角度出發，若能從生物質（例如蝦殼等）提取甲殼素（幾丁質，詳如圖一所示），再轉換成殼聚糖做為水凝膠之原料，結合利用蝦殼製備而成之生物炭，將兩者製備為「生物質衍生炭水凝膠」複合材料，將生物質資源化並應用於土壤重金屬污染整治，實現綠色土壤韌性整治，結合土壤重金屬控制、生物質廢棄物資源化等前瞻國際趨勢。



資料來源：[1, 2]。

圖一、文獻中從蝦殼萃取甲殼素與殼聚糖過程

有鑑於此，本研究開發「生物質衍生炭水凝膠複合材料」，利用生物炭之高穩定結構性質作為基質，搭配具有三維交聯結構之殼聚糖水凝膠材料，製作成一複合材料，進行土壤中重金屬固定或去除。本研究一方面透過此複合材料之高重金屬吸附容量，減低重金屬於土壤中移動之能力；另一方面，水凝膠作為土壤改良劑，可實現土壤營養鹽與水分保持之功能，減少農業非點源污染，並增加作物與土壤健康程度，兼顧循環生物經濟目標。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

第二章、研究目的

本計畫旨在開發跨域新興資源化材料（生物質衍生炭水凝膠複合材料），並將其應用於土壤重金屬固定，以達成土壤永續韌性治理、淨零碳排與循環經濟等三大目的。本計畫亦系統性分析此資源化材料施用於土壤中，對於土壤中關鍵生物環境介面進行採樣，分析其內所含重金屬之濃度，研析土壤重金屬固定之機制。另一方面，針對實際受污染土壤探討吸附動力學與熱力學，以鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性，同時提升土壤之健康程度，減少營養鹽流失到其他環境介面之強度。本計畫所開發之生物炭水凝膠複合材料（資源化材料）製備方法，未來將可延伸應用至國內具高污染潛勢之農地，評估此材料對於農地中關鍵重金屬固定之效能，實現永續韌性整治之目標。

本研究計畫開發生物質衍生炭水凝膠複合材料，並應用於土壤重金屬固定，以達土壤永續韌性治理之目標；研究背景與目標說明如下：

本計畫主要研究目標包括：

- 研析國際間跨域新興資源化材料（包括生物炭、水凝膠等）之進展，及其應用於土壤性質改善（例如重金屬固定）。
- 開發「生物質衍生炭水凝膠複合材料」，以我國生物質廢棄物（例如蝦殼）做為原料，建立本土生物質廢棄物資源化複合材料製備程序。
- 評估複合材料施用於受污染土壤重金屬吸附，建立複合材料之反應動力學與等溫吸附模型（針對土壤重金屬固定），研擬可行之資源化複合材料使用規範並鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性。

本研究計畫執行甘特圖詳如表一所示，執行重點包括蒐研國際間相關議題現況（例如生物質廢棄物資源化材料、農地土壤重金屬議題、生物炭與水凝膠等）、開發本土化生物質衍生炭水凝膠複合材料、建立相關分析方法（例如土壤重金屬固定）、受污染土壤試驗與進行土壤採樣、建立反應動力學與等溫吸附模型等，並研擬可行之複合材料使用規範。執行方法詳如第四章所說明。



第二章、研究目的

表一、本研究計畫甘特圖

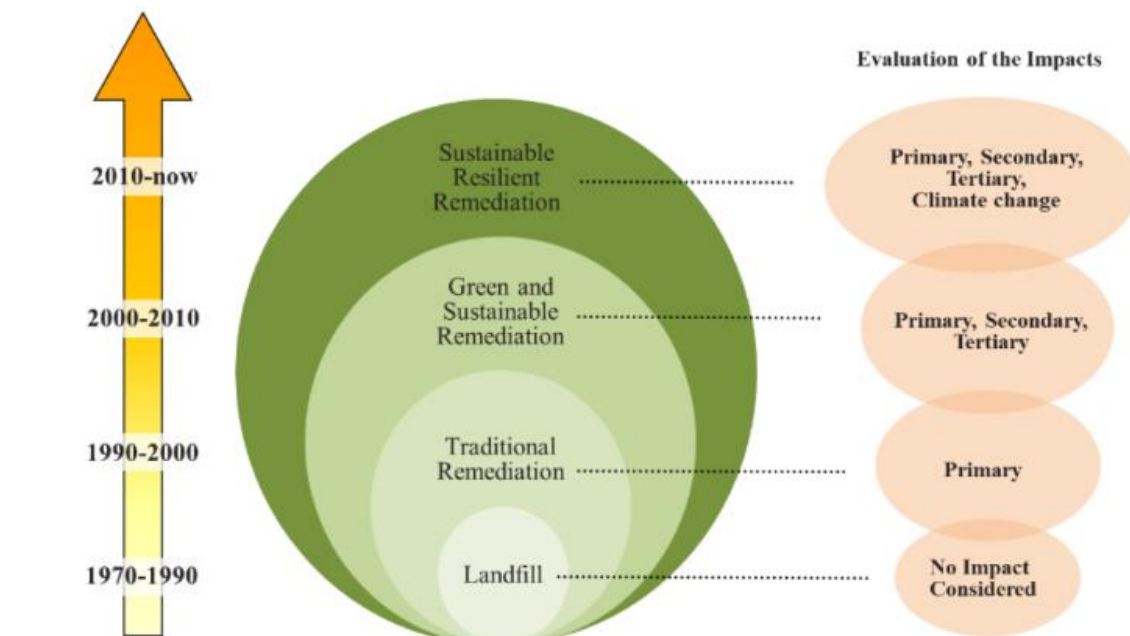
| 工作項目 | 年月 | | | | | | | | | | | | 備註 |
|--|------|------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| 蒐研國際間於相關領域發展現況與進展 | | | ※ | | | | | | | | | | |
| 生物炭/殼聚醣製備 | | | | | | ※ | | | | | | | |
| 複合材料製程 | | | | | | ※ | | | | | | | |
| 複合材料性質分析 | | | | | | ※ | | | | | | | |
| 受污染土壤吸附試驗 | | | | | | ※ | | | | ※ | | | |
| 鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性 | | | | | | | | | | | ※ | | |
| 複合材料之反應動力學與等溫吸附模型 | | | | | | | | | | | ※ | | |
| 研擬可行之資源化複合材料使用規範 | | | | | | | | | | | | ※ | |
| 期中/期末報告 | | | | | | ※ | | | | | | ※ | |
| 工作進度估計百分比 (累 積 數) | 10 % | 15 % | 25 % | 30 % | 40 % | 50 % | 60 % | 70 % | 80 % | 90 % | 95 % | 100 % | |
| 預定查核點 | 期中 | | 1. 完成研析國際間跨域新興資源化材料進展。 2. 完成廢棄物轉換成生物炭及殼聚醣之製程程序及優化。 3. 開發複合材料製備程序，完成複合材料物化特性分析，並進行 QA/QC 及穩定性測試。 | | | | | | | | | | |
| | 成果 | | 1. 完成受污染土壤吸附試驗。 2. 完成鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性。 3. 完成資源化複合材料之反應動力學與等溫吸附模型。 4. 提出研擬可行之資源化複合材料使用規範。 | | | | | | | | | | |
| 說明： 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。 4、以 12 個月作規劃，其中期中報告書初稿提送要件需達計畫執行進度 50%以上，成果報告書初稿需於計畫結束前 1.5 個月提送。 | | | | | | | | | | | | | |



第三章、文獻探討

3.1 永續韌性整治

土壤整治方法歷程詳如圖二所示 [3]，過去受污染土壤被認為是危險廢棄物，由於實施成本較低，掩埋是最常見之處理法，然這種做法是由於錯誤地將污染土壤等同於廢棄物，從而將廢棄物處理技術應用於土壤修復。於 2000 年代初期，「綠色修復」(Green Remediation) 概念出現，除以清潔土壤為最終目標之外，此概念還旨在減少污染本身和所採用修復技術對環境之影響。為了實現這些目標，需要對修復專案的每個階段之環境、社會、經濟和技術部門進行全面評估，此即為創新「綠色永續整治」(Green and Sustainable Remediation, 簡稱 GSR) 之核心原則，考慮永續修復項目的環境效益、生命週期影響、節能、資源回收、廢棄物再利用和社會經濟影響，提出所選技術應確保環境和人類安全及永續性，因此，應使用適當工具對修復方法之永續性，進行定性和定量評估。自 2010 年代至今，GSR 原則再被提升為「永續韌性整治」(Sustainable Resilient Remediation, 簡稱 SRR)，強調氣候變遷影響對於土壤污染預防或整治所造成之衝擊，及如何因應氣候變遷適當調整相關作為。



資料來源：[3]。

圖二、土壤整治方法歷程圖

生物炭 (Biochar) 為土壤綠色永續整治領域中，常見應用於土壤重金屬固定之吸附材料。根據 Awasthi 等人 [4] 研究指出，生物炭富含碳、多孔且具有較大之比表面積 (圖三)，且這種特殊結構已被證明能夠增強土壤水分和養分保留；同時，生物炭可以多種方式與重金屬相互作用，包括：外層複合物形成、內部複合



第三章、文獻探討

物、靜電相互作用、表面沉澱和離子交換等，皆是土壤重金屬固定於生物炭材料之潛在機制。



資料來源：[4]。

圖三、使用生物炭之永續修復土壤改良操作

相似地，Masud 等人 [5] 研究指出，生物炭可吸附和固定各種土壤環境之污染物，包括重金屬、有機污染物和營養物質。當應用於受污染土壤時，生物炭可扮演吸附材之角色，降低污染物之生物利用度和流動性，防止污染物遷移到地下水或被植物吸收，從而減輕污染物對環境的影響；因此，透過生物炭修復受污染土壤，有助於恢復和保護土壤和陸地生態系統，詳如圖四所示。



資料來源：[5]。

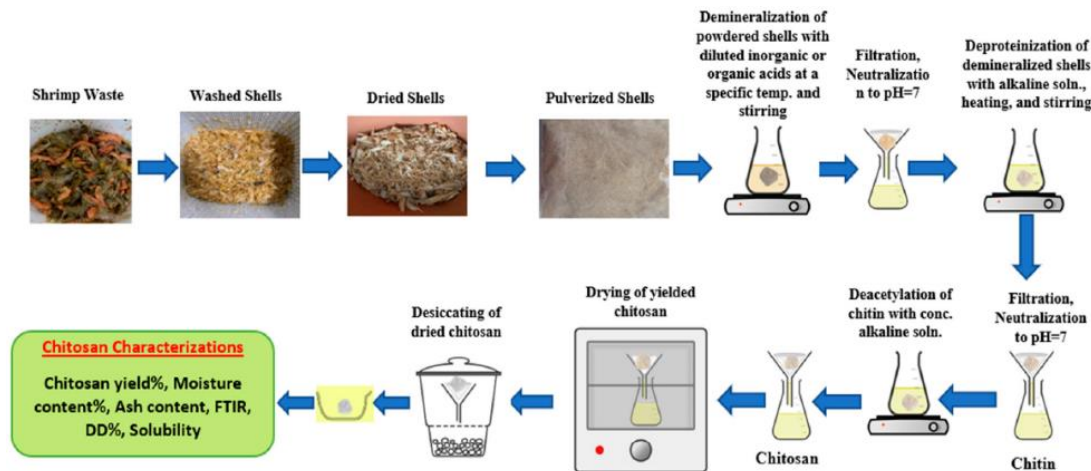
圖四、生物炭於永續修復應用示意



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

3.2 生物質衍生水凝膠之原料

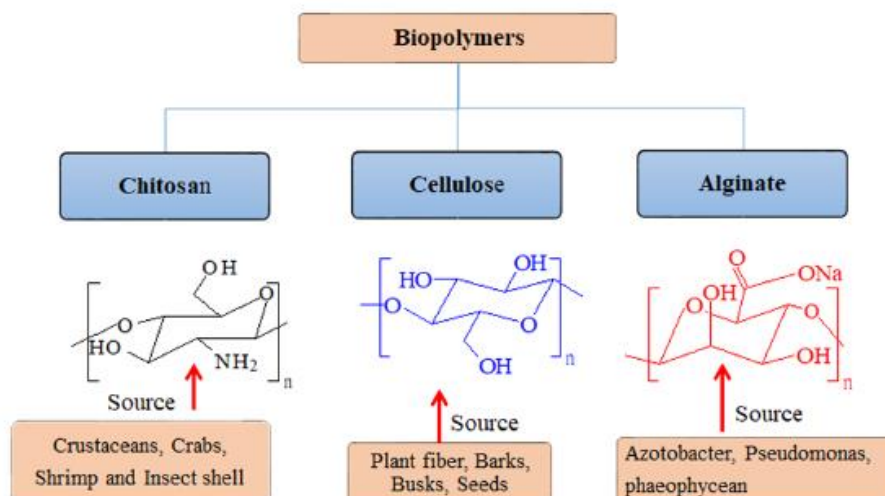
甲殼素基材料由於其獨特性質，是最有前途的豐富多醣生物聚合物之一，可用於開發具有先進功能的結構；尤其是生物醫學科學與技術，於製藥和生物醫學領域具有廣泛應用。海鮮產業生產大量甲殼類動物殼，其中甲殼素含量高達其體積之 30% 左右，為具有價值之生物資源。甲殼素/殼聚醣主要是從蝦殼中化學萃取，主要有三個步驟 [1, 2, 6-9]：去礦物質（Demineralization）、去蛋白質（Deproteinization）及去乙酰化（Deacetylation），過程如圖五所示。



資料來源：[8]。

圖五、從蝦殼化學萃取甲殼素及殼聚醣之操作流程

生物聚合物依其化學結構分為三大類（圖六），分別為纖維素、藻酸鹽和殼聚醣，這些是多醣、蛋白質和微生物之聚合物，具備環境友善、永續、豐富、無毒且易於改性材料等特性。根據 Majid 等人 [1] 研究，文獻中萃取殼聚醣三個主要步驟所使用配比整理如下：



資料來源：[7]

圖六、殼聚醣、纖維素和藻酸鹽生物聚合物的來源和結構

第三章、文獻探討

(1) 去礦物質化：傳統甲殼素分離首先透過稀酸（例如：HCl、H₂SO₄、HNO₃、CH₃COOH 和 CH₂O₂ 等）去除礦物質（主要是鈣和鎂的磷酸鹽和碳酸鹽），而攪拌生物反應器內之室溫脫礦速度可更快，防止甲殼素解聚風險，並提高最終產物品質，整理結果如表二。對於高分子量之最終產品，僅使用稀 HCl 來防止水解或降解；根據文獻，每克乾粉所需的 HCl 為 0.01–0.03 mol。最終固體中灰份含量百分比表示去除礦物質化效率。增加反應時間會降低所得甲殼素/殼聚醣的含量以及產物黏度和分子量。商業殼聚醣的灰分含量約為 2%；然而，灰分含量<1%的殼聚醣已被報告為高品質等級。此外，在食品補充劑產業，去除礦物質化過程中可以用醋酸取代 HCl，確保蛋白質的食品級品質；但是，與 HCl 相比，乙酸去除蛋白質和灰分的效果較差。以鹽酸（HCl）為例，去礦物質化之主要化學反應為：



表二、從蝦殼化學萃取甲殼素/殼聚醣的去礦物質化方法

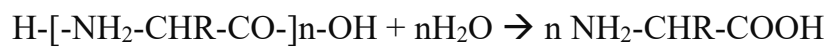
| 酸濃度 | 固液比 (g/mL) | 溫度. (°C) | 反應 時間 | 殘留礦物質 (灰分 %) | 消耗酸量/乾蝦 殼重 (mole/g) | 操作說明 | 參考 文獻 |
|------------|---------------|-------------|----------|-----------------|------------------------|------------|----------|
| 0.55 M HCl | 1:10 | RT | 1~3 h | ~0.02 % | 0.016 | 3 次酸浴 | [10] |
| 1 M HCl | 1:20 | RT | 3 h | 0.4 % | 0.02 | - | [11] |
| 1 M HCl | 1:15 | RT | 30 min | 0.2 % | 0.022 | 攪拌 150 rpm | [12] |
| 0.4 M HCl | - | RT | 30 min | 0.03 % | - | - | [13] |
| 0.8 M HCl | 1:10 | 25 | 1 h | - | 0.008 | 攪拌 | [14] |
| 0.6 M HCl | 1:11 | 30 | 3 h | - | 0.007 | 攪拌 300 rpm | [15] |
| 5 % HCl | 1:30 | RT | 16 h | - | - | - | [16] |
| 1~5% HCl | 1:5 | 28 | 16 h | - | - | - | [16] |

根據 Hosney 等人 [8] 研究，蝦殼去礦物質化主要是去除礦物質，特別是去除蝦殼內之碳酸鈣，其中，酸濃度、萃取溫度及時間係影響去礦物質化效率之主要參數。稀鹽酸可透過將碳酸鹽轉化為氯化物鹽和二氧化碳來使蝦殼去礦物質。亦有研究使用有機酸（例如：乙酸和檸檬酸）透過單次或兩次去礦物質步驟，對蝦殼進行去礦物質化。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

(2) 去蛋白質化：去蛋白質化步驟透過水解中斷蛋白質和幾丁質的化學鍵，文獻中技術資訊結果彙整如表三。去礦物質之殼會承受鹼性溶液，包括：NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、KOH 等。NaOH 和 KOH 等，皆為常見之反應物；然而，NaOH 處理會導致生物聚合物水解、分子量降低和甲殼素部分去乙酰化。去蛋白化取決於鹼濃度、溫度和殼質量與鹼的比例 (w/v)。溶液溫度和固溶比是最關鍵的因素；同時，高去蛋白質溫度 (>65°C) 會降低分子量，可能係由於長鏈聚合物斷裂。改變操作時間和溫度可產生具有高黏度和分子量之甲殼素/殼聚醣。蝦殼之蛋白質和水分含量決定去礦物質殼與鹼溶液之最佳比例。根據文獻，每克乾粉所需的 NaOH 莫耳數為 0.002-0.09 mol。去蛋白質化之主要化學反應為：



表三、從蝦殼化學萃取甲殼素/殼聚醣：去蛋白質化方法

| 鹼濃度 | 固液比 (g/mL) | 溫度 (°C) | 反應 時間 | 殘留蛋白質 (%) | 消耗鹼量/乾蝦 殼重(mole/g) | 操作說明 | 參考 文獻 |
|------------|---------------|------------|----------|--------------|-----------------------|------------|----------|
| 2.0 M NaOH | 1:4 | 45 | 4 h | ~0.8 % | 0.008 | 攪拌 100 rpm | [17] |
| 0.9 M NaOH | 1:10 | 65 | 2 h | - | 0.009 | 攪拌 | [12] |
| 0.3 M NaOH | - | 80~85 | 1 h | - | - | 3 次鹼浴 | [10] |
| 0.5 M NaOH | 1:30 | 80 | 2 h | - | 0.015 | 攪拌/鹼浴 | [18] |
| 0.75M NaOH | 1:2.5 | RT | 24 h | >1% | 0.002 | - | [19] |
| 0.75M NaOH | - | 80 | 30 min | 8% (殼聚/蛋白質) | - | - | [14] |
| 4 % NaOH | 1:20 | RT | 20 h | - | - | - | [16] |
| 1 M NaOH | 1:5 | 28 | 20 h | - | - | - | [2] |

根據 Hosney 等人 [8] 研究，去蛋白質化目的係為破壞甲殼素與蛋白質間之化學鍵，使生物聚合物於鹼性溶液作用下水解，為去除蝦殼中蛋白質的重要階段。去蛋白質化可在去礦物質化之前或之後進行，而氫氧化鈉是常見優異之鹼性溶液，可用於破壞甲殼素和蛋白質之間鍵結，以去除蛋白質或進行生物聚合物水解；然而，未優化之去蛋白質操作，可能會導致部分甲殼素過度反應而進行乙酰基化（抑或去蛋白質程度不佳），影響甲殼素和殼聚醣之品質，並限制其生物醫學和製藥應用，因此，鑑別適當之添加鹼濃度、反應溫度和恢復時間為去蛋白質過程之主要步驟。

第三章、文獻探討

(3) 去乙醯基化：透過去除乙醯基將甲殼素轉化為殼聚醣，文獻技術資料整理結果如表四。由於主鏈斷裂和晶體結構破壞，鹼處理主要改善甲殼素溶解度。去乙醯甲殼素通常是透過高溫下劇烈的鹼性水解處理。通常使用濃 NaOH 或 KOH (40~50%)。與無水 KOH 相比，NaOH 水溶液的介電常數（作為電位能的量度）較高，此特性有利於與 NaOH 溶液的去乙醯反應；此外，可應用酵素法或化學方法將甲殼素轉化為殼聚醣。萃取方法、原料甲殼素之粒徑、溫度、反應時間、試劑濃度和甲殼素速率及反應氣氛，會影響去乙醯步驟中殼聚醣之分子量和黏度。此外，萃取殼聚醣之產率，隨著甲殼素粒徑減小和去乙醯步驟中使用 NaOH 溶液濃度增加而增加。去乙醯基化之主要化學反應為：



表四、彙整文獻中去乙醯基化方法

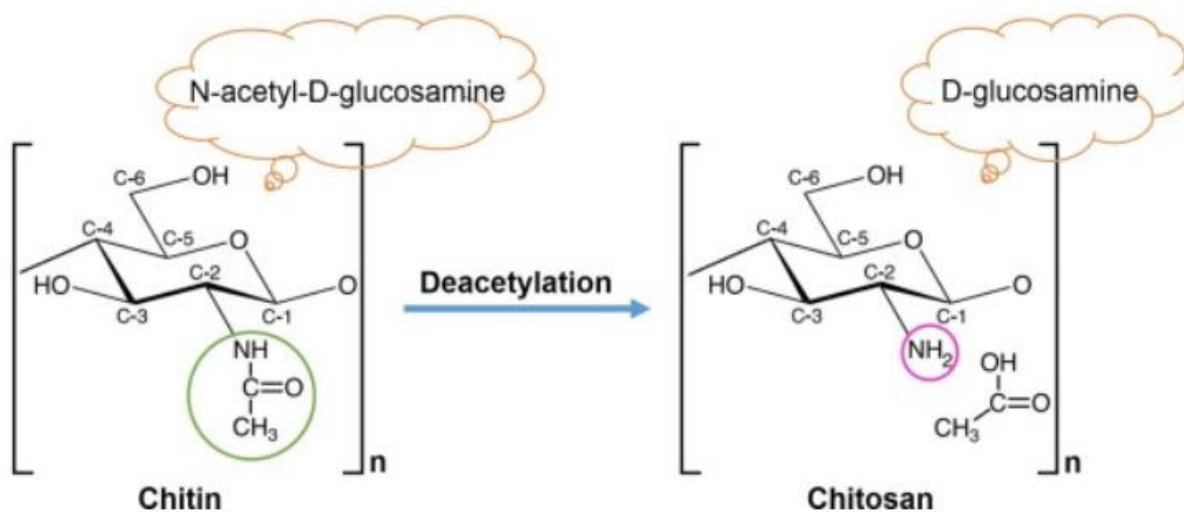
| 鹼濃度 (M) | 固液比 (g/mL) | 溫度. (°C) | 反應 時間 | 去乙醯 化程度 | 殼聚醣參數 | 消耗鹼量/ 甲殼素重 (mole/g) | 操作說 明 | 參考 文獻 |
|--------------|---------------|-------------|-----------|------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|----------|
| 12 M NaOH | 1:5 | 65 | 12 h | 85% | MW: 235,000 g/mol | 0.06 | - | [14] |
| 19 M NaOH | 1:20 | 105 | 4 h | | 黏度: ~900 cP | 0.38 | 2 bar N ₂ | [12] |
| 19 M NaOH | 1:50 | 90~100 | 3~5 h | 80% | | 0.95 | 攪拌 | [20] |
| 17 M NaOH | 1:50 | 100 | 2 h | 82% | MW: 12,000 g/mol | 0.85 | - | [13] |
| 19 M NaOH | 1:50 | 90 | 50 min | | - | 0.95 | 攪拌 | [21] |
| 19 M NaOH | 1:50 | 100 | 3~5 h | 83% | | 0.95 | 攪拌 | [22] |
| 50 % NaOH | 1:10 | 65 | 20 h | 65% | | - | - | [2] |
| 40% NaOH | 1:10 | 100 | 12 h | 93% | | - | 攪拌 | [9] |

根據 Hosney 等人 [8] 研究，殼聚醣可透過甲殼素之化學去乙醯作用產生，將 C₂ 葡萄糖胺之乙醯基 (-CONH₂) 取代成胺基 (-NH₂)，詳如圖七所示。原則上，甲殼素之去乙醯基化可使用酸性或鹼性溶液；然而，透過酸性介質



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

進行去乙醯基化並非合適選項，因為酸會破壞糖苷鍵及聚合物鏈，因此，利用高濃度鹼性溶液進行去乙醯基化為常見文獻中使用之方法。去乙醯基化透過兩種機制控制，包括：反應和擴散，因此，反應主要隨著溫度或 NaOH 濃度的增加而加快 [1]。



資料來源：[1]

圖七、去乙醯作用機制：甲殼素和殼聚糖的化學結構

3.3 應用生物質製備生物炭

利用生物質廢棄物製備生物炭的的技術相當成熟，其中以熱裂解技術是一種快速發展的技術，具有廣泛的適應性。該技術的主要優點之一是可以根據所需結果進行最佳化，例如：對於高生物炭產量，可以使用緩慢熱裂解，其特點是加熱速率慢、停留時間長，有利於炭的形成，但也會形成少量的液體和氣體產物。本研究整理出近五年利用蝦殼燒製生物炭之相關研究與應用，包含其製作過程與額外修飾，詳如表五所示。根據 Qu 等人 [23] 研究，由於蝦殼含有豐富之 CaCO_3 和含氮多醣，燒製而成之生物炭相較於稻殼燒製之生物炭有更高孔隙率，可增加吸附所需之比表面積。

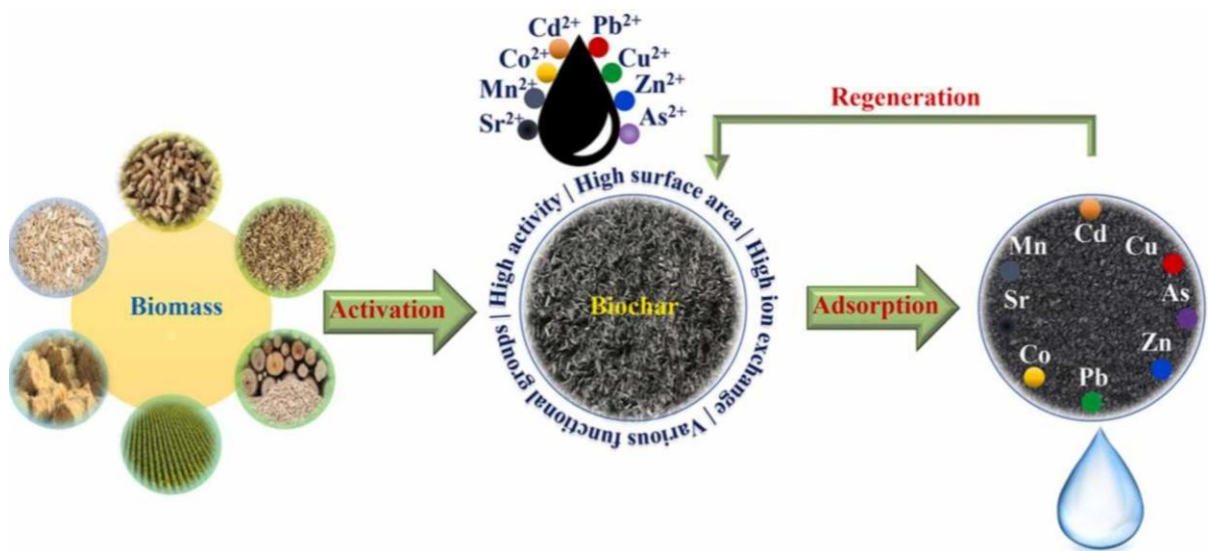
表五、彙整文獻中利用蝦殼燒製生物炭之製作與應用

| 主原料 | 添加/修飾 | 製作過程 | 應用 | 文獻 |
|------|---------------------------------|---|------------------------|------|
| 蝦殼 | 鎳 | 緩慢裂解 600℃，2 小時 | 促進厭氧消化，增加甲烷產量 | [24] |
| 蝦殼 | | 緩慢裂解 350、500℃，2 小時； 5%HCl 活化 | 去除水中亞甲基藍 | [25] |
| 蝦殼 | CoSiO _x | 緩慢裂解 500 (600、700、800、900) ℃，2 小時 | 加強 ciprofloxacin 降解 | [26] |
| 蝦殼 | - | 緩慢裂解 800℃，2 小時 | 水中磷酸三(2-氯乙基)酯的吸附 | [27] |
| 蝦殼 | - | 緩慢裂解 600(650、700、750)℃， 1 小時；1M HCl 活化 | 製作電容 | [28] |
| 小龍蝦殼 | K ₂ FeO ₄ | 200-600℃ 的溫度範圍內熱解製備 | 水中 Cu(II)、Pb(II)吸附 | [29] |
| 蝦殼 | - | 350℃ 下熱解 3 小時製備成 | 廢水中錳、鐵、銅、鋅、鎘和鉛 污染吸附 | [30] |

由於生物炭許多物理化學性質，例如：可透過簡單且易於再生之技術，且於較低濃度金屬離子下亦可有效去除重金屬，生物炭常被應用於重金屬污染控制，詳如圖八所示，其用於去除重金屬具有多種吸附機制，例如靜電相互作用、離子交換、沈澱及錯合等。製備生物炭所需熱裂解反應之停留時間、生物質原料種類、製造流程和熱裂解溫度等因素，皆對生物炭之物理化學特性產生顯著影響。慢速熱裂解為重視炭產量最常使用之方法，而需要較好之熱穩定性和孔隙率等特徵常見使用快速熱裂解法 [31]。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定



資料來源：[31]

圖八、生物炭從生產到去除重金屬污染處理之應用

Wang 等人 [29] 利用小龍蝦殼粉混合 K_2FeO_4 殼燒製生物炭，主要目的是以小龍蝦殼為原料製造富含 $CaCO_3$ 的生物炭，用於去除水溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ，詳如圖九。結果顯示：其生物炭吸附銅與鉛之容量，分別為 $317.67 \text{ mg-Cu}^{2+}/\text{g}$ 及 $940.94 \text{ mg-Pb}^{2+}/\text{g}$ 。



資料來源：[29]

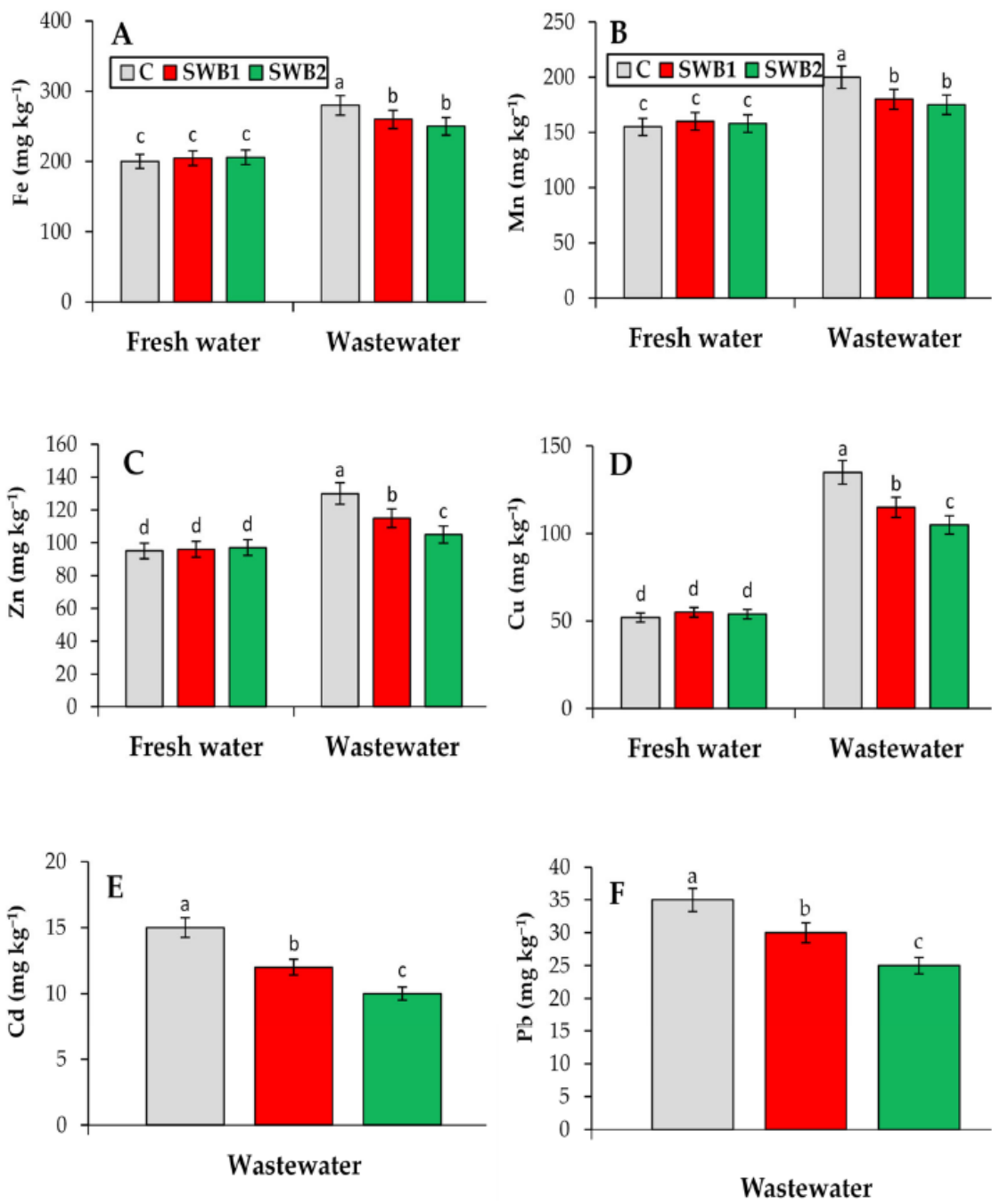
圖九、小龍蝦殼廢棄物製作生物炭流程

相似地，Mousa 等人 [30] 研究蝦類廢棄物生物炭對藜麥植物從廢水中吸收有毒金屬之影響，結果發現：使用廢水灌溉之藜麥植物葉子中，關於鐵、錳、銅、鋅、鎘和鉛之濃度顯著高於用淡水灌溉之植物葉子，詳如圖十所示。另一方面，與未添加生物炭之土壤相比，添加蝦類廢棄物生物炭之土壤，可有效顯著降低藜麥葉片中鐵、錳、銅、鋅、鎘和鉛等含量，而使用廢水灌溉之藜麥葉子中的鐵、錳、鋅和銅濃度分別降低 7%、10%、12% 及 15%，使用廢水灌溉藜麥中之鎘濃度，



第三章、文獻探討

更顯著降低至少 20%。



資料來源：[30]

圖十、蝦子廢棄物生物炭對藜麥葉中金屬濃度的影響

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

3.4 應用循環材料進行土壤重金屬固定

3.4.1 水凝膠材料於重金屬吸附

本節蒐集彙整近兩年文獻利用水凝膠技術去除土壤中重金屬，詳如表六所示，文獻中提到除了固定或去除重金屬之外，水凝膠複合材料也作為土壤改良劑，調節土壤中的營養鹽，例如 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 NO_2^- ，同時也達到減少土壤中 NH_3 及 N_2O 的排放；此外，生態友善（Eco-friendly）發展也水凝膠技術發展一環，從廢棄生物質中提取所需殼聚醣或纖維素，達到複合材料之原料皆來自廢棄生物質。除能改善土壤環境，並達到廢棄生物質資源再利用之目的。

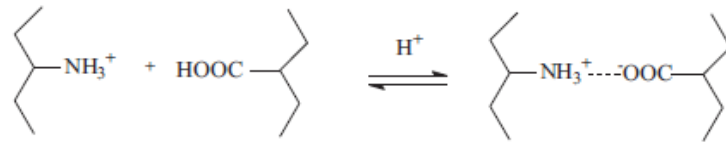
表六、彙整近年研究文獻中利用水凝膠技術去除土壤重金屬

| 複合材料 | 施用量 | 重金屬 | 移除率或最大吸附容量 | 備註 | 參考文獻 |
|---|-------------|------------|---|---|------|
| 聚丙烯酸/殼聚醣/生物炭 (PAA/CTS/BC) | 1% | Cr、As | 52.76%(Cr) 51.97%(As) | 亦減少土壤 NH_3 、 N_2O 排放 | [32] |
| 纖維素/殼聚醣 (CMC/CTS) | 0.75% | Cu、Pb、Cd | 40.3%(Cu) 12.6%(Pb) 32.6%(Cd) | | [33] |
| PAM/PAA/PDMTM | 2% | Cu、Cd、Pb | 92.33 mg/g (Cu) 110.08 mg/g (Cd) 200.97 mg/g (Pb) | | [34] |
| polysaccharides-based hydrogels | | Pb、Cu、Cd | 166.7mg/g (Pb) 83.3mg/g (Cu) 76.9 mg/g (Cd) | Eco-friendly，從藻類萃取多醣 | [35] |
| 殼聚醣/生物炭 | 1% | Cd、Cu、Pb | 0.80 mg/g (Cd) 0.46 mg/g (Cu) 0.44 mg/g (Pb) (從 0.5 mM 重金屬溶液) | 重金屬於土壤總移除率 48% | [36] |
| 殼聚醣/EDTA/生物炭 | - | Pb、Cu、亞甲基藍 | 1105.78 mg/g (Pb) 678.04 mg/g (Cu) 590.72mg/g (亞甲基藍) | 表面錯合和靜電吸引是吸附反應主要機制 | [37] |
| 奈米 FeS /木質素 | - | Cd | 0.42%~31.72% | 用於輕度污染水稻田 | [38] |
| 新型胺化纖維素奈米纖維/AEM/AM@MIL-100 (Fe) 奈米複合水凝膠 | 37g(兩層)/5kg | Cr(VI) | 98.9% (Cr^{6+}) | 可防止生理植物毒性症狀 | [39] |



第三章、文獻探討

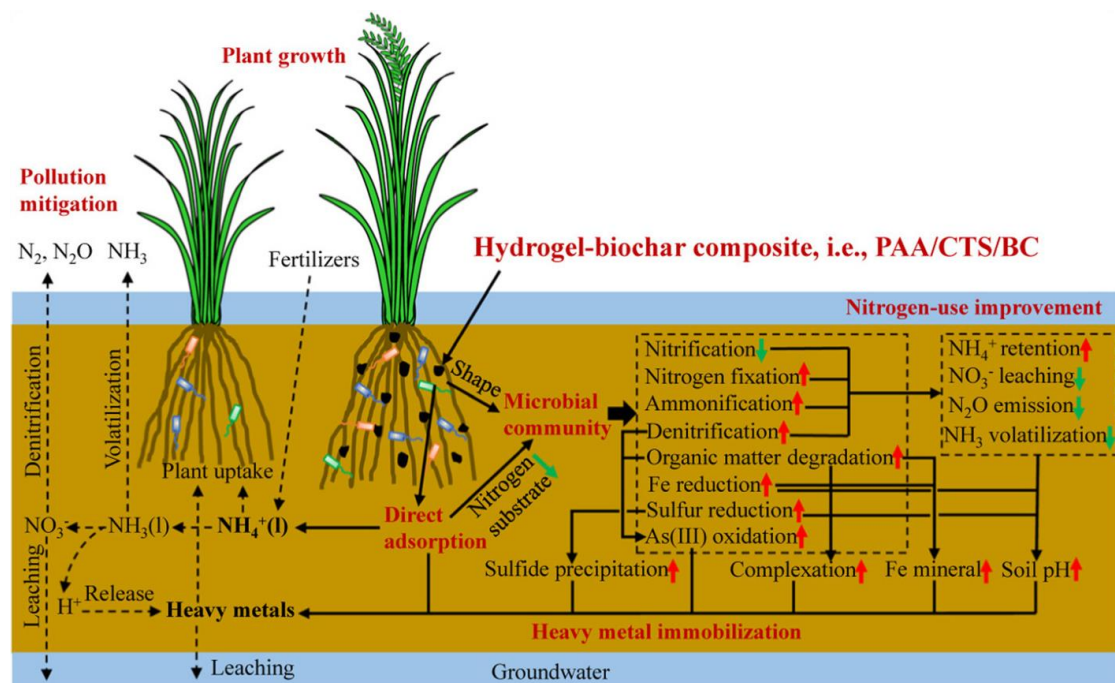
根據 Dai 等人 [40] 研究，殼聚糖和丙烯酸溶液混合後，由於殼聚糖結構的胺基和丙烯酸的羧基之間的強靜電相互作用，複合水凝膠立可順利形成，詳如圖十一所示。殼聚糖易溶解於酸性介質中而使胺基質子化，然不溶於中性或鹼性溶液；此外，殼聚糖凝膠珠粒易碎，機械性質較低，過去較難以實際於工程上應用，因此，前述研究以丙烯酸作為交聯劑，提高水凝膠之機械強度，並增加水凝膠之孔隙率。



資料來源：[40]

圖十一、殼聚糖之胺基與丙烯酸之羧基間靜電相互作用過程

此外，根據 Zhang 等人 [32] 研究，以丙烯酸/殼聚糖/生物炭水凝膠做為土壤改良劑，可顯著促進土壤中 NH_4^+ 之保留，減少水稻種植過程中硝酸鹽之積累、氧化亞氮排放及氮揮發；同時，使用丙烯酸/殼聚糖/生物炭水凝膠改良土壤，可有效地減少土壤中各種重金屬（包括：Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb、Cr 及 As）於水稻根系累積。



資料來源：[32]

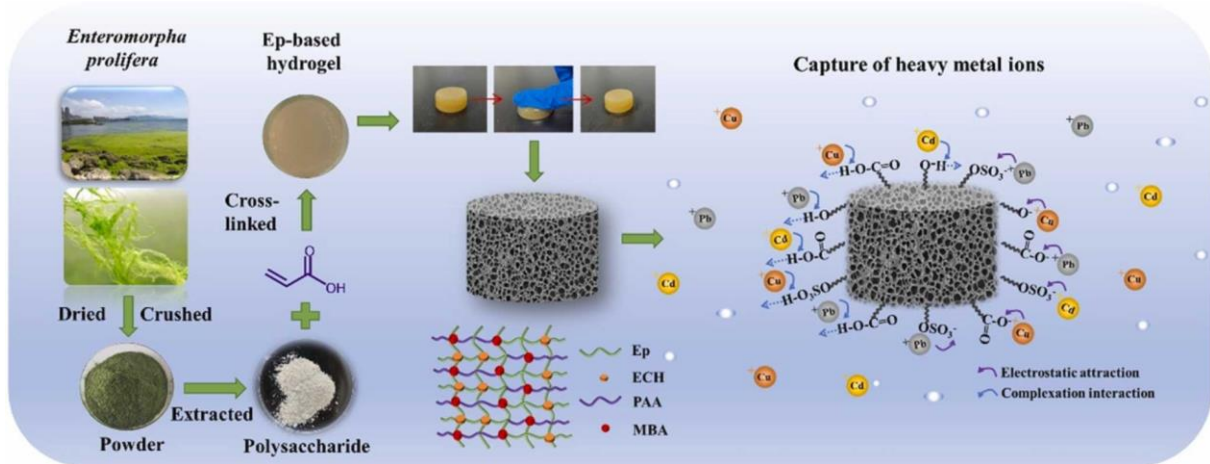
圖十二、丙烯酸/殼聚糖/生物炭水凝膠做為土壤改良劑之效益

Wen 等人 [35] 利用過度繁殖之大型藻類滌苔，提取多醣體製作成水凝膠，



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

並對其作為重金屬離子吸附材進行研究。結果發現：蒨苔多醣之羧基和硫酸基與土壤環境中之 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Cd^{2+} ，具有化學交互作用，可達到高吸附容量。施用互穿交聯結構多醣基雙網絡水凝膠，更可增強水凝膠之機械性質、吸附性與回收性，詳如圖十三所示。



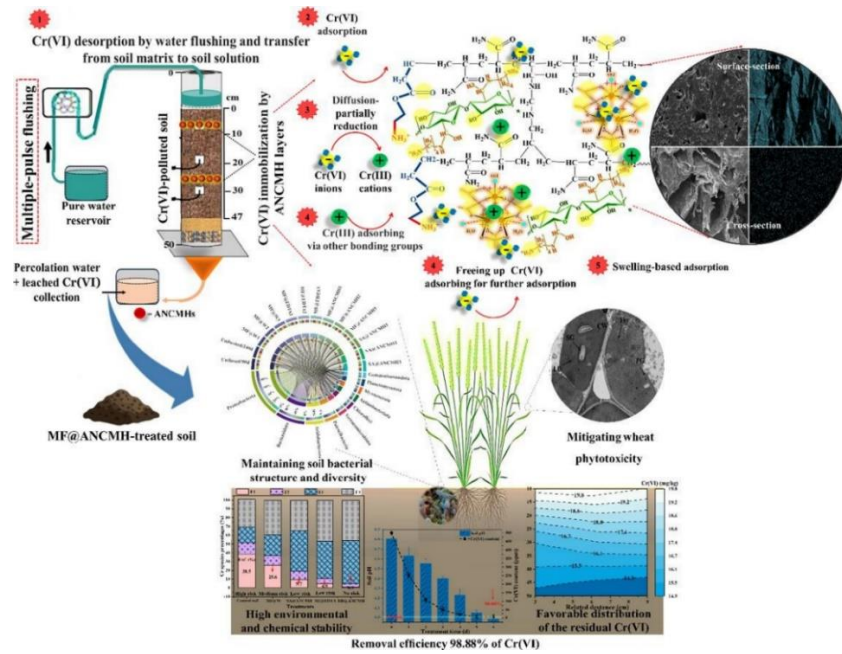
資料來源：[35]

圖十三、多醣類水凝膠作為中金屬吸附材吸附廢水中重金屬

Shaghaleh 等人 [39] 採用多脈衝水土壤沖洗與新型胺化纖維素奈米纖維(A-NFCs) /AEM/AM@MIL-100 (Fe) 奈米複合水凝膠吸附材 (ANCMH) 之組合整治方式來去除來自農地土壤 Cr(VI) ，詳如圖十四所示，此材料可實現高達 98.9% 之 Cr(VI) 去除率；此外，與未處理土壤中生長小麥相比，施用 MF@ANCMH 可使栽培小麥植株之銻生物累積量低於 0.1 ppm，防止生理植物毒性症狀，並提高其抗氧化酶活性、光合作用、生長和產量指標。此複合材料亦改善土壤有機質、微生物群落、多樣性和微生態功能，提供一 GSR 替代整治策略，保持土壤/作物品質和土壤健康，整治後污染物具有較高的化學/環境穩定性。



第三章、文獻探討



資料來源：[39]

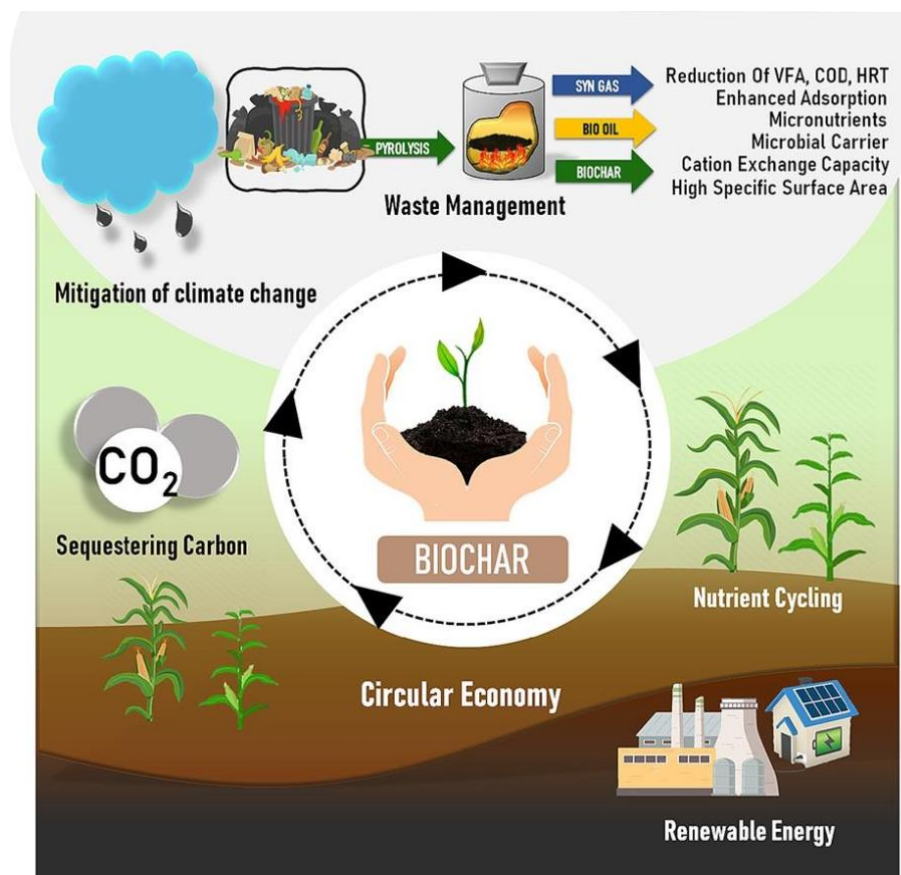
圖十四、採用多脈衝水土壤沖洗與 ANCMH 組合整治去除來自農地土壤六價鉻



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

3.4.2 生物炭材料於重金屬吸附

生物炭作為環境恢復補充劑的適用性根據所用原料的類型和熱解過程的參數而有很大差異。圖十五檢視生物炭的潛在效益的幾個方面，包括其提高作物產量、改善養分利用率、支持共同堆肥、水恢復和提高整體使用效率的能力。近年來，生物炭的生產及其環境效益因其緩解環境問題的潛力而受到關注。生物炭是一種在無氧條件下熱解生物質製成的富碳材料。這種負碳做法可以固碳，具有許多環境效益。評估生物炭的生命週期有助於了解其對環境的影響。生命週期評估中考慮原料、生產和應用的環境足跡。生命週期評估有助於選擇環保的生物炭生產方法。生物炭可以將碳長期封存在土壤中，防止其釋放回大氣中。生物炭是一種穩定的碳形式，可用於改善農業環境中的土壤品質或恢復因侵蝕而受損的土壤。生物炭可以增強土壤肥力、土壤結構和養分保留。它增加了土壤儲存水的能力，從而降低了雨水流失的速度。生物炭除了是一種有用的土壤改良劑之外，也是一種潛在的再生能源。透過將生物炭製造過程中產生的生物能轉化為可用的熱能和電力，使農業活動的可持續能源成為可能 [41]。

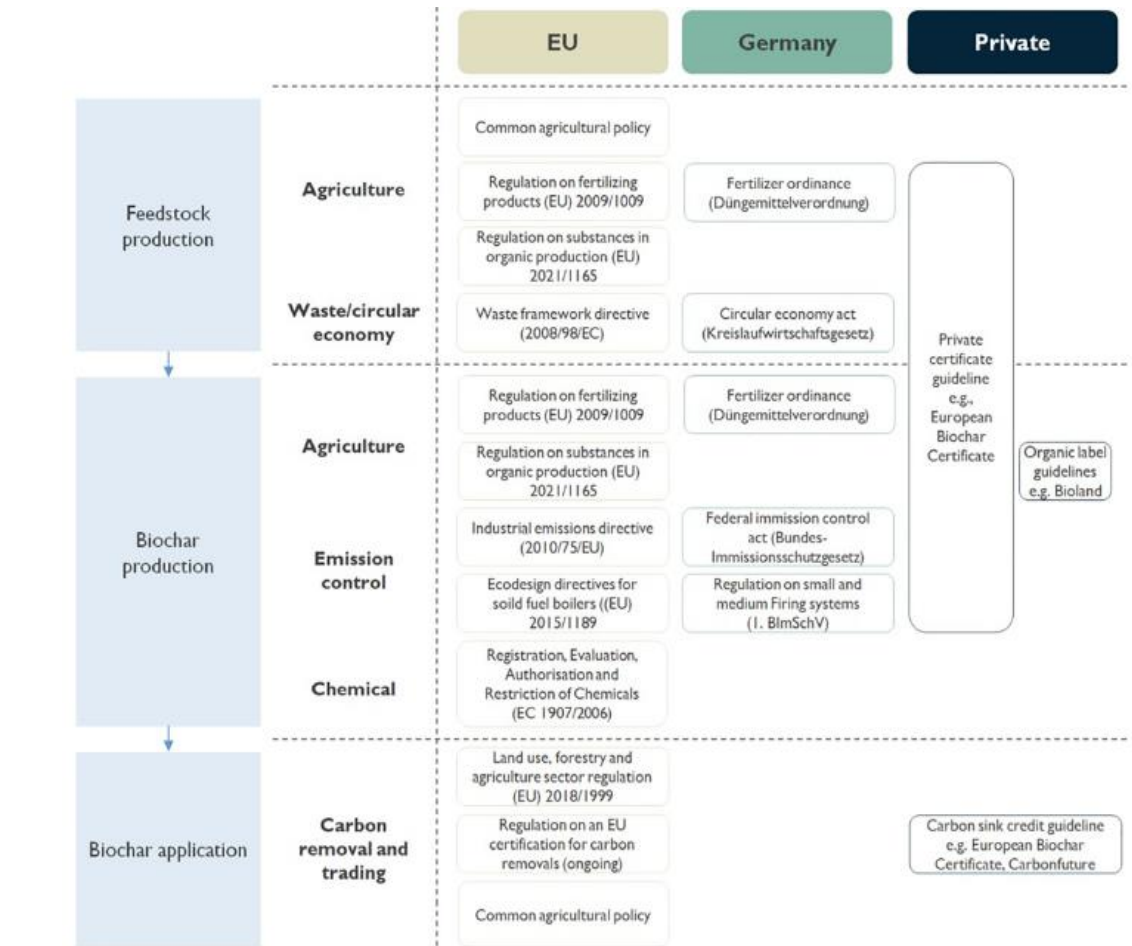


資料來源：[41]

圖十五、施用生物炭對於土壤環境之潛在效益

第三章、文獻探討

生物炭於生產和銷售受許多法規和私人標準的約束，在每個價值鏈步驟中，可能適用不同的法規（以歐盟及德國為例，參見圖十六）。2021 年歐盟肥料產品法規 (EU) 2009/1009 修正案規定了作為歐盟肥料產品銷售的肥料產品的要求，其中將生物炭作為成分材料類別。授權法規 (EU) 2021/2088 對輸入材料、轉化過程和產品品質設定了條件，以確保生物炭的安全性和農藝效率。儘管生物炭應用的好處越來越多樣化，但在永續農業中採用生物炭的障礙仍然很多 [42]。



資料來源：[42]

圖十六、歐盟與德國生物炭生產的相關法規和私人證書

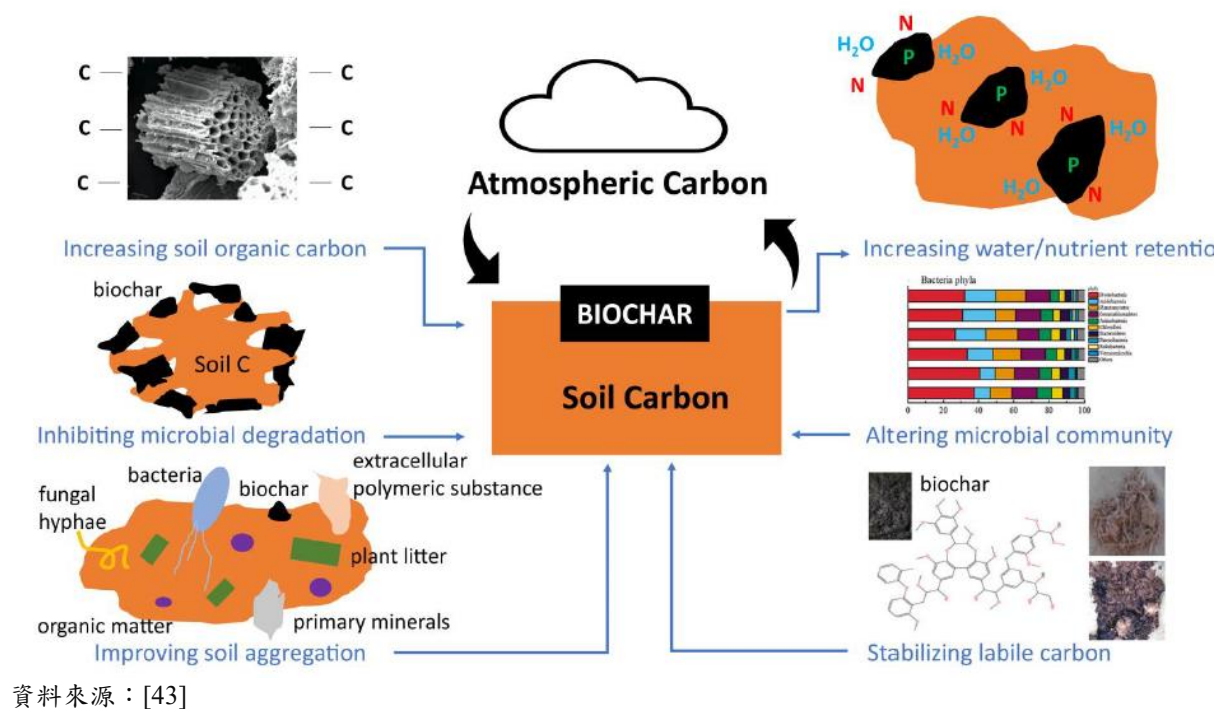
從經濟角度來看，考慮到森林和農業殘留物的豐富性，生物炭生產表現出可持續的優勢，使得從木材殘留物中提取的生物炭具有更高的熱值和在冶金、發電及環境方面的應用潛力。同時減少現場 CO₂ 排放。同樣，源自農業殘留物的生物炭具有選擇性的理化特性和更高的植物養分，有助於提高養分回收、養分利用效率和環境應用；此外，建立從生物質供應地點到生物質轉化地點的可持續生物質供應鏈需要徹底的分析 and 策略保證。雖然生物炭因其長期封存碳的能力而聞名，但生物炭改良土壤中碳的穩定性和持久性可能會受到土壤條件、氣候和生物炭特



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

性的影響而表現出變化。最大限度地提高封存碳的長期穩定性對於優化生物炭作為碳減排策略的有效性至關重要。生物炭可望成為土壤固碳的寶貴工具。

生物炭於改善土壤性質、增強碳儲存容量和減少溫室氣體排放方面之潛力是顯而易見的，詳如圖十七所示；然而，為了充分發揮這一潛力，需要進一步研究，以更好地了解生物炭和土壤過程之間的複雜相互作用，並為其永續生產和應用[43]。

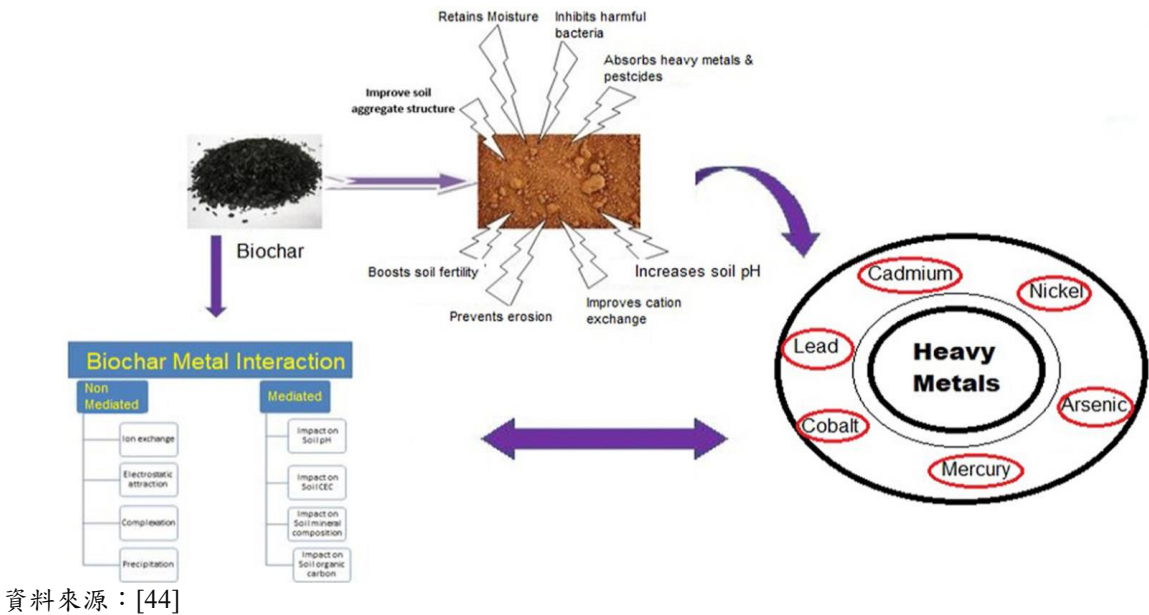


圖十七、生物炭對增強土壤固碳之主要作用及機制

生物炭具備保持水分、提高土壤肥力、抑制有害細菌、吸收重金屬與農藥、防止水土流失、增加土壤 pH 值、改善陽離子交換等功能。Mansoor 等人 [44] 指出應用生物炭改變土壤理化性質，可增加土壤之保水能力，增加植物水分利用率，減少乾旱脅迫，並增強礦物質吸收和氣孔導度調節。此外，土壤乾旱和重金屬污染常導致土壤中活性氧之產生，然而，前述研究發現生物炭可顯著改變活性氧（ROS）清除酶，並提供有效之電子轉移機制，解決植物中 ROS 毒性作用，詳如圖十八所示。

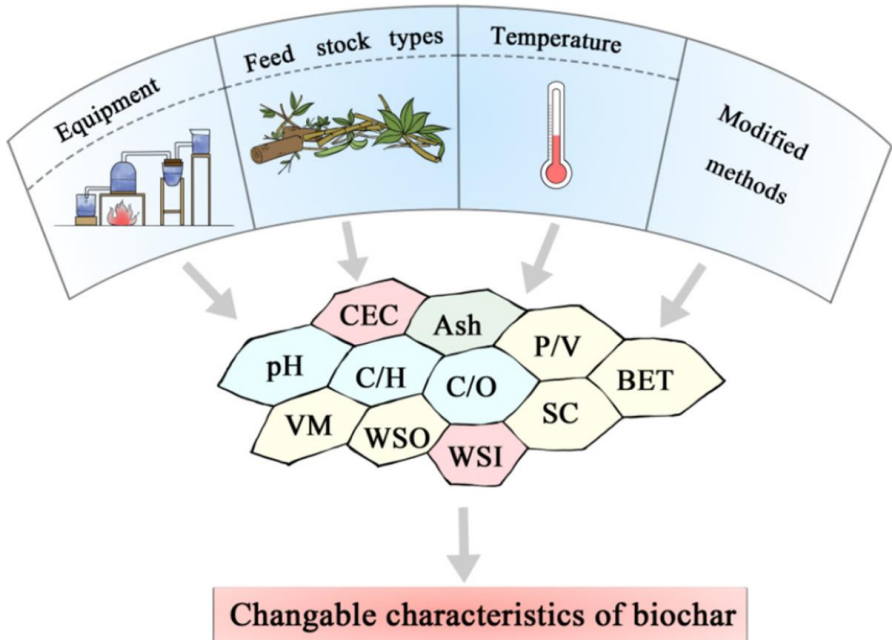


第三章、文獻探討



圖十八、生物炭被視為有效管理農業生產力和各種環境問題的工具

Wang 等人 [45] 指出許多研究利用生物炭用來穩定土壤中之重金屬移動特性；然而，即使採用相同原料生產生物炭，其穩定效率亦有很大差異。事實上，生物炭之物化特性受到多種因素影響，包括原料類型、熱解溫度、升溫速率、停留時間和改性方法，詳如圖十九所示。



資料來源：[45]

圖十九、影響生物炭特性的因素。縮寫：WOS 為水溶性有機物；WSI 為水溶性離子；SC 為表面電荷；VM 為揮發物；P/V 為孔隙/體積

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

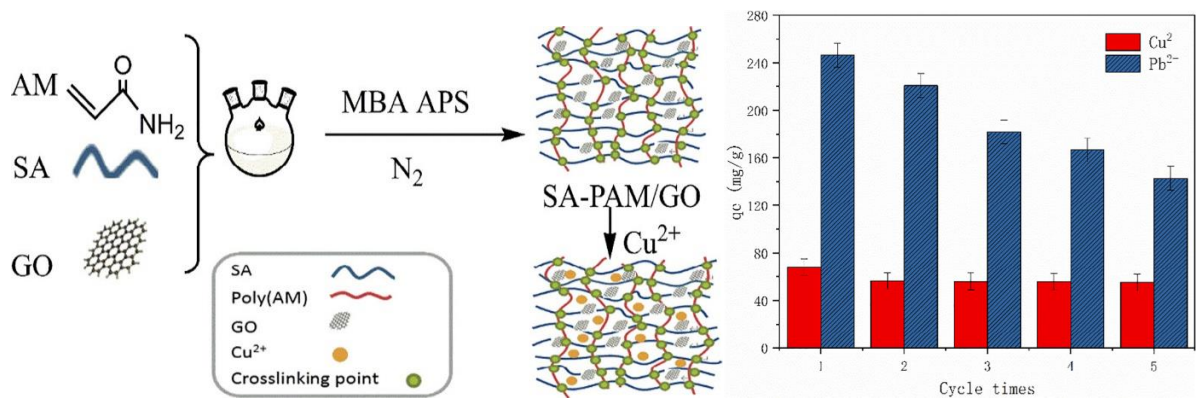
3.4.3 吸附飽和材料之再生方式

本計畫彙整文獻中各複合材料去除重金屬再生績效，詳如於表七所示。文獻中常見幾種方法可用於再生生物聚合物複合材料以保持其去除效率，包括：氧化、生物降解、熱處理、超音波、化學再生等，其中又以化學處理再生最常見，具有能耗低、污染物回收快等特性。最廣泛使用的鹼和酸化學再生洗脫液是 NaOH、HCl 和 HNO₃。

表七、彙整文獻中關於生物質衍生物吸附再生研究

| 生物衍生物吸附材 | 移除重金 屬 | 脫附使用化 學品 | 脫附能力 | 循環 數 | 文獻 |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|---------|------|
| ZIF-67/BC/CH aerogel | Cu(II) | HCl | 81% | 5 | [46] |
| Cellulose-NaMMT composite | Cr(VI) | NaOH | 85% | 10 | [47] |
| CAM-D2EHPA composite | Pb(II); Ni(II) | HNO ₃ | 197 mg-Pb/g; 44 mg-Ni/g | 10 | [48] |
| Zr-Chitosan composite | Cr(II) | NaOH | 96% | 3 | [49] |
| Magnetic Chitosan-GO | Pb(II) | DI water | 75% | 5 | [50] |
| Chitosan/Ag- hydroxyapatite | Cu(II) | H ₂ SO ₄ | 75% | 3 | [51] |

Jiang 等人 [52] 利用海藻酸鈉架接聚丙醯胺與氧化石墨烯水凝膠，並用於吸附水中 Cu²⁺及 Pb²⁺污染，此研究使用 1 M HCl 溶液進行脫附再生實驗（操作時間 3 h）。結果顯示：再生後水凝膠對 Cu²⁺之吸附量仍有 80%以上，對 Pb²⁺吸附量約為 60%，結果如圖二十所示。



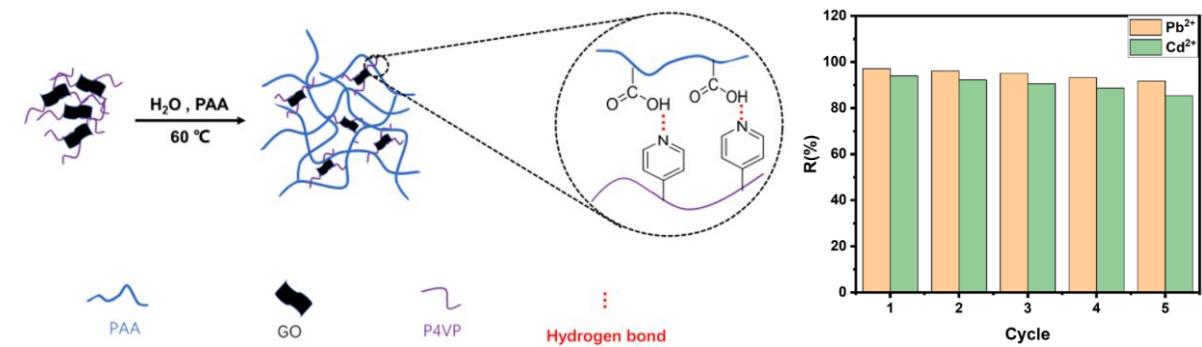
資料來源：[52]

圖二十、海藻酸鈉架接聚丙醯胺與氧化石墨烯水凝膠再生循環後之吸附容量



第三章、文獻探討

Zhang 等人 [53] 製作含有聚丙烯酸 (PAA) 和聚 (4-乙烯基吡啶) (P4VP) 之石墨烯增強超分子水凝膠 (簡稱 GO-g-P4VP)，並研析其對 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附容量和去除效率之影響。結果發現：於適當條件下，GO-g-P4VP@PAA 水凝膠對 Pb^{2+} 之最大吸附量約為 $257 \text{ mg-Pb}^{2+}/\text{g}$ ，對 Cd^{2+} 之最大吸附容量約為 $176 \text{ mg-Cd}^{2+}/\text{g}$ 。此外，透過 0.5 M HCl 水溶液浸泡 12 小時進再生，經過 5 次循環後， Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 之去除效率仍維持在 80% 以上，詳如圖二十一所示。



資料來源：[53]

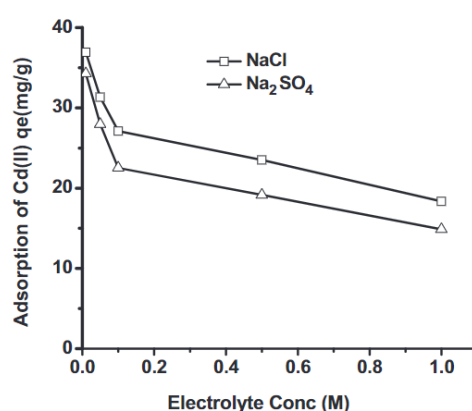
圖二十一、GO-g-P4VP@PAA 水凝膠再生次數對 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附能力影響



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

3.4.4 共存離子之影響

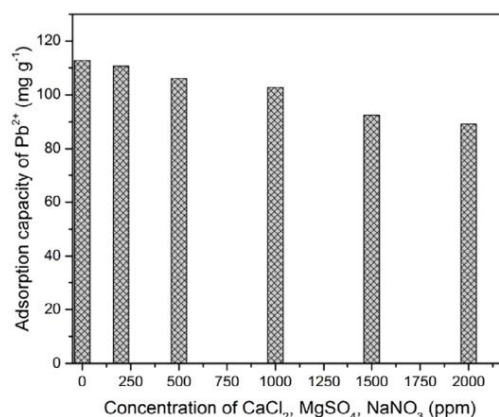
吸附環境中（水溶液或土壤）除重金屬離子外常見有其他離子共存，例如： Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等，因此，有效吸附材即使在其他離子存在情況下，仍需能保持高吸附能力；然而，對於許多吸附材來說並非如此。在 Mishra 等人 [54] 研究中，以不同濃度 NaCl 和 Na_2SO_4 作為電解質時，環糊精/殼聚糖複合材料對 Cd(II) 吸附能力變化。結果顯示：於 $\text{pH} = 8.5$ 時，吸附容量從水溶液中 40 mg/g 分別降低至 1.0 M NaCl 和 $1.0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中之 18.34 和 14.88 mg/g 。這種急劇下降可能歸因於 Na^+ 與 Cd(II) 對胺基螯合之競爭，以及溶液中陰離子與 Cd(II) 之作用（例如：靜電力、沉澱等），詳如圖二十二所示。



資料來源：[54]

圖二十二、 NaCl 及 Na_2SO_4 對吸附材吸附 Cd^{2+} 吸附能力影響

許多吸附材即使在共存離子情況下亦能表現出高吸附能力，例如：Ifthikar 等人 [55] 研究羧甲基殼聚糖-污水污泥生物炭複合材料，於沒有其他共存離子情況下對鉛離子吸附能力為 112 mg-Pb/g ，並隨著 CaCl_2 、 MgSO_4 和 NaNO_3 濃度從 0 mg/L 增加到 $2,000 \text{ mg/L}$ ，吸附材仍維持 91 mg-Pb/g 之高吸附容量（圖二十三）。



資料來源：[55]

圖二十三、背景電解質（ CaCl_2 、 MgSO_4 、 NaNO_3 ）對吸附材吸附鉛離子的影響

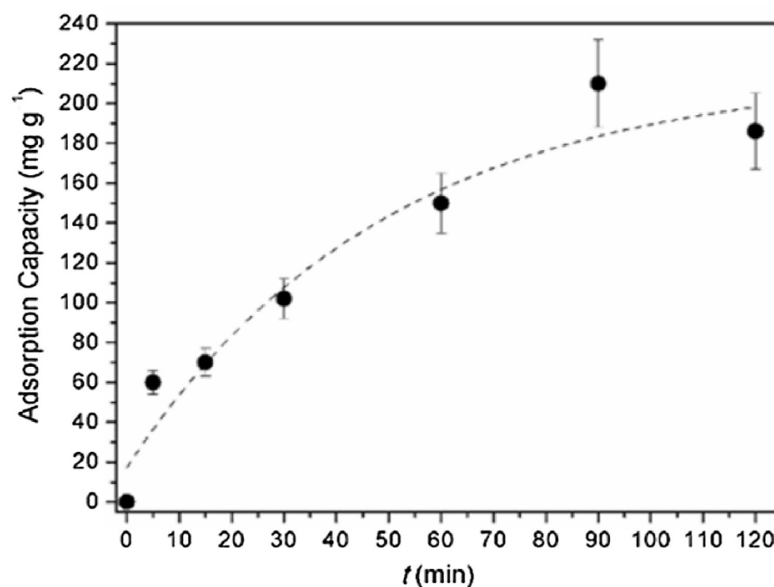


3.5 吸附動力學與等溫吸附模型

3.5.1 吸附動力學模型

在實際使用任何吸附材前，吸附動力學模擬有助於確定連續流動過程之最佳參數、停留時間和反應器尺寸；此外，動力學參數可提供有關吸附機制和速率控制步驟（例如質傳或化學反應）等資訊。因此，文獻中常使用偽一階、偽二階、粒子內擴散模型及 Elovich 模型等模擬所得實驗數據重金屬離子吸附到殼聚糖基吸附行為，其中，偽二階模型是最受歡迎模型，能夠精準模擬大多數金屬與殼聚糖吸附過程。為了從可用模型中確定最適合的動力學模型，透過改變不同參數（例如吸附材劑量、pH、初始金屬離子濃度、溫度等）進行批次實驗，進行線性迴歸，以鑑別最佳動力學模型 [56]。

偽一階模型假設吸附速率與可用於吸附空位數量成正比，通常認為該模型最適合物理吸附為吸附過程主要機制之情境。根據 Beni 等人 [57] 研究，偽一階動力學對於金屬-殼聚糖來說大多不成立；然而，有些研究發現偽一階模型為最佳模擬動力學模型，例如 Plohl 等人 [58] 研究，當 Cu(II) 離子吸附在與二氧化矽包覆的核殼磁性奈米顆粒共價連接的羧甲基殼聚糖上時，與其他測試模型（偽二級模型和顆粒內模型）相比，偽一級模型最適合實驗數據，詳如圖二十四，並證實主要速率控制機制為物理吸附。



資料來源：[58]

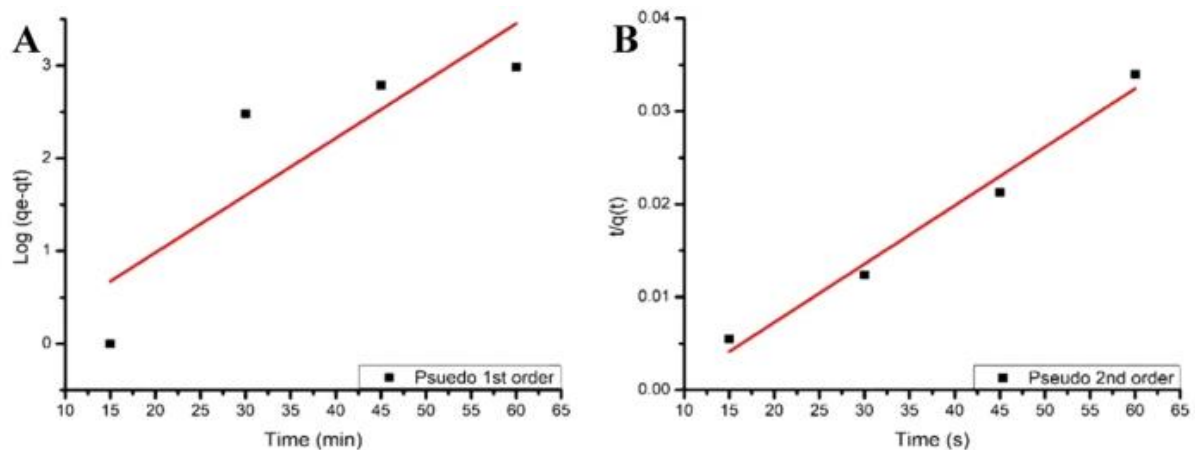
圖二十四、Cu²⁺吸附在與二氧化矽包覆核殼磁性奈米顆粒偽一階擬合結果

偽二階模型假設吸附速率為可用於吸附位點數量和溶液中金屬離子濃度之



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

函數。金屬-殼聚糖吸附過程中的速率限制步驟是化學吸附步驟，其中，兩者之間透過螯合或配位發生電子交換。偽二階模型考慮這些作用力，使得模型比偽一階模型更好 [59]。在對金屬-殼聚糖吸附對進行的所有動力學研究中，偽二階模型被認為是大多數模型的最佳模擬模型。例如：Moja 等人 [60] 研究，當 Pb(II)離子吸附到以蒙脫石 (Montmorillonite) 修飾之 polypropylene grafted-maleic anhydride/殼聚糖聚合物共混物上時，所得數據與偽二階模型模擬得最好，決定係數 (R^2) 等於 0.98，而偽一級模型給出數據非常差，決定係數小於 0.90，詳如圖二十五。對於偽一階和二階模型，表面吸附是實現吸附的主要過程；然而，孔擴散或顆粒內擴散也可以在吸附過程中發揮重要作用，因此，對於這種情況，速率限制步驟是顆粒內擴散，則通常觀察到顆粒內擴散模型最適合實驗數據 [61]。



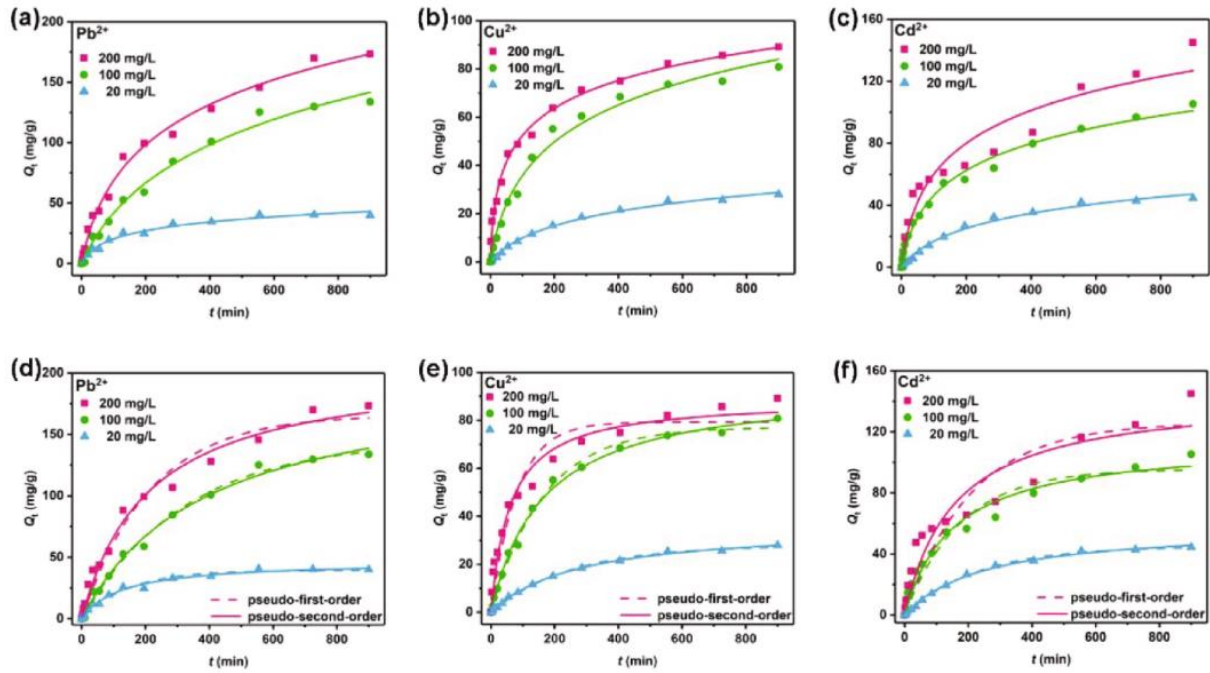
資料來源：[60]

圖二十五、(A) Pb²⁺吸附到聚合物複合材料上的偽一階動力學模型；(B) Pb²⁺吸附到聚合物複合材料上的偽二階動力學模型

Elovich 模型亦是一常用之動力學模型，用於模擬非均相固體吸附材表面的動力學。Tang 等人 [62] 研究物理交聯殼聚糖/海藻酸鈉/鈣離子雙網絡水凝膠被用來吸附 Pb²⁺、Cu²⁺和 Cd²⁺，結果顯示於低金屬濃度 (100 mg/L) 時，偽二階動力學模型是最佳模擬模型；當初始金屬濃度增加到 200 mg/L 時，Elovich 模型與實驗數據表現出更好一致性，推測是由於吸附過程時間隨著金屬離子濃度增加而增加，如圖二十六。



第三章、文獻探討

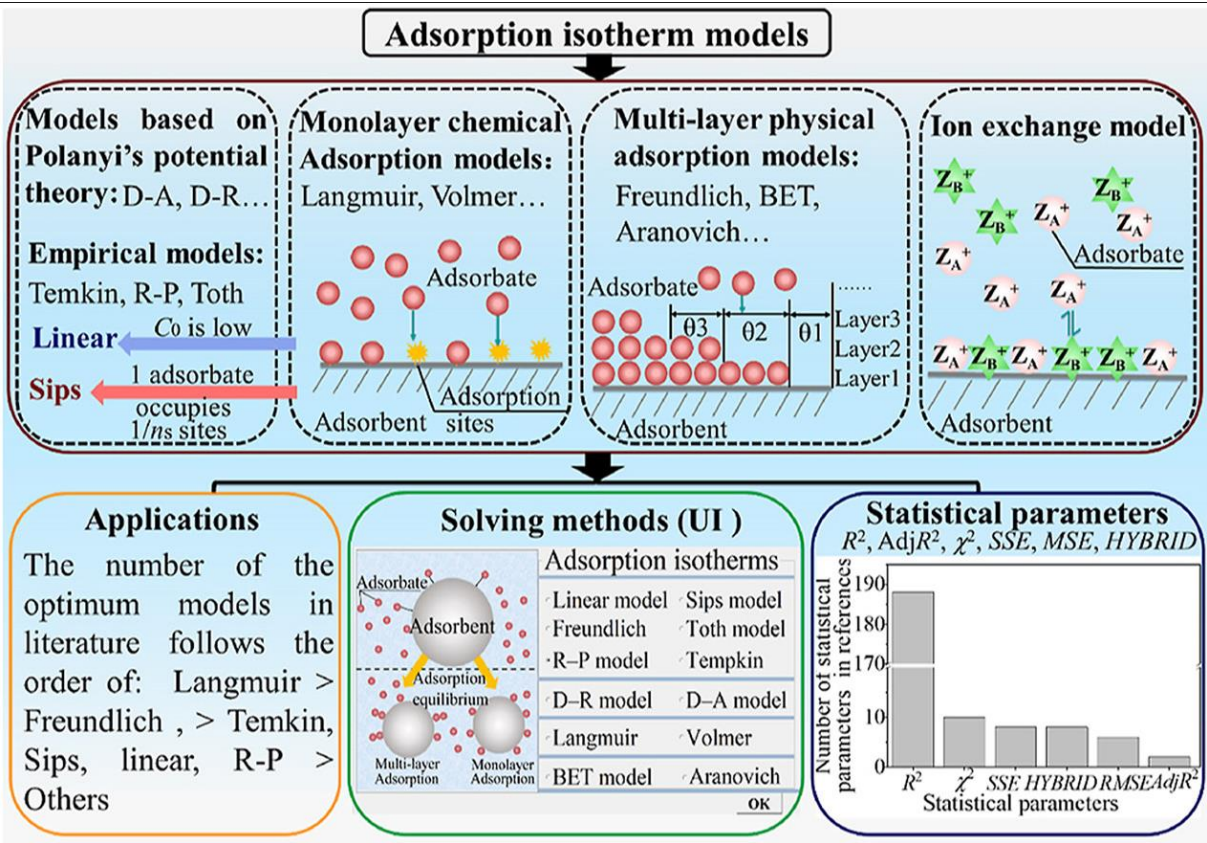


資料來源：[62]

圖二十六、吸附動力學的擬合曲線。Elovich 模型：(a) Pb^{2+} (b) Cu^{2+} 和 (c) Cd^{2+} ;
偽二階模型：(d) Pb^{2+} (e) Cu^{2+} 和 (f) Cd^{2+}

3.5.2 等溫吸附模型

本節蒐集彙整生物質衍生水凝膠用於吸附廢水或土壤中重金屬研究文獻，詳如表八，特別關於熱力學模型及吸附容量等資訊。吸附技術因其成本低、效率高、簡單且環保等特點而被廣泛應用於水和廢水處理。吸附機理主要包括與化學鍵形成相對應的化學吸附、與凡得瓦力相關的物理吸附和離子交換，吸附類型有線性吸附模型、單層化學吸附模型、多層物理吸附模型、離子交換模型等 [63]，詳如圖二十七所示。



資料來源：[63]

圖二十七、各種等溫吸附模型假設與應用

表八、各種生物質衍生物吸附材料用於重金屬去除之熱力學模型參數

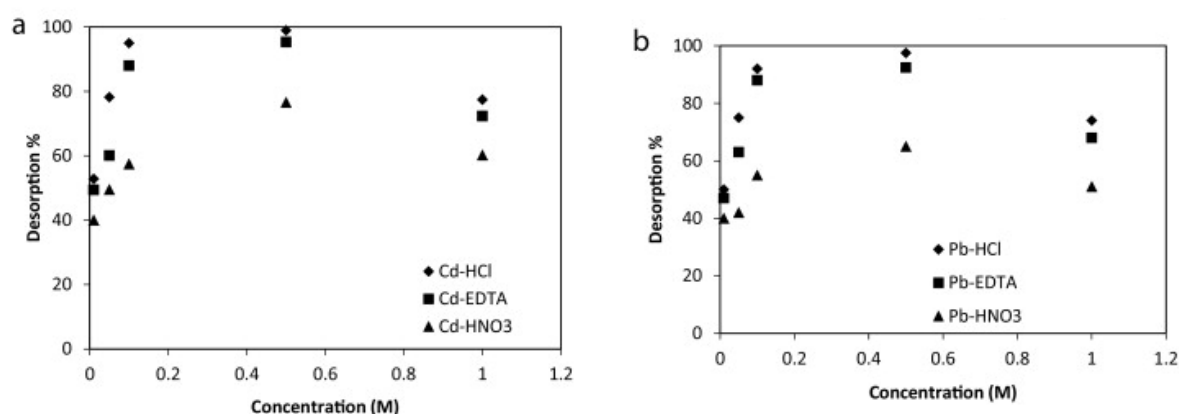
| 吸附材料 | 重金屬 | pH | 初始濃度 (mg/L) | 最大吸附容量 (mg/g) | 熱力學模型 | 參考文獻 |
|--|--------|----|-------------|---------------|------------|------|
| 黏土-纖維素生物複合材料 | Pb(II) | 6 | 50 | 389.78 | Langmuir | [64] |
| Clay-cellulose biocomposite | Cd(II) | | 50 | 115.96 | Langmuir | |
| 殼聚糖/纖維素纖維複合材料 | Co(II) | 6 | 20 | 23.6 | Langmuir | [65] |
| Chitosan/cellulose fiber composite | | | | | | |
| 纖維素/殼聚糖多孔球 | Cu(II) | 5 | 700 | 75.8 | - | [66] |
| Cellulose/chitosan porous spheres | | | | | | |
| 海藻酸鹽/蒙脫石 | Pb(II) | 6 | 100 | 244.6 | Langmuir & | [67] |
| Alginate/montmorillonite | | | | | Freundlich | |
| 生物炭/鈣-海藻酸 | Zn(II) | - | 100 | 120 | Langmuir | [68] |
| Biochar/Ca-alginate | | | | | | |
| 海藻酸鈉/聚苯胺奈米纖維 | Cr(VI) | 3 | 100 | 78.63 | Freundlich | [69] |
| Na-alginate/polyaniline nanofibers | | | | | | |
| 磁性殼聚糖奈米粒子 | Pb | - | 200 | 113.38 | Langmuir | [70] |
| Magnetic chitosan nanopowder | Cu | | | 92.37 | | |
| 羧甲基殼聚糖/丙烯酸/氧化鐵 | Cd(II) | 5 | 200 | 155.10 | Langmuir | [71] |
| carboxymethyl chitosan/acrylic acid/Fe ₃ O ₄ | | | | | | |
| 多孔殼聚糖珠負載 MnFe ₂ O ₄ 奈米顆粒 | Cu(II) | - | 20 | 43.94 | Langmuir | [72] |
| | Cd(II) | | 5 | 9.73 | | |

| 吸附材料 | 重金屬 | pH | 初始濃度 (mg/L) | 最大吸附容量 (mg/g) | 熱力學模型 | 參考文獻 |
|--|--------|----|-------------|---------------|----------|------|
| Porous chitosan bead-supported MnFe ₂ O ₄ nanoparticles | Pb(II) | | 20 | 11.98 | | |
| 磁性殼聚糖/海藻酸鹽 /Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 水凝膠 magnetic chitosan / alginate / Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ hydrogel | Pb(II) | 6 | 180 | 245.28 | Langmuir | [73] |



3.6 循環材料之脫附再生效能

除吸附性能外，吸附材再生性能亦相當重要。對於常見吸附材來說，即使在多次吸附和脫附循環之後，亦須能夠保持其吸附性能。因此，需要一種具有良好吸附和脫附性的吸附材；然而，吸附和脫附是相反之作用，吸附容量越大，金屬離子與吸附材之間親和力越大，因此脫附過程越不利。儘管如此，脫附亦與吸附同樣重要，因為它使吸附材可重複使用，回收吸附分子，減少二次污染，降低脫附過程成本 [74]。脫附通常使用 HCl、HNO₃ 和 H₂SO₄ 等酸作為脫附液，從吸附材料表面脫附金屬離子，主要係因 H⁺ 離子具有高親和力，可以吸附在吸附材之電子基團上，因此可取代吸附材上已吸附之金屬離子。因此，使用酸性脫附液可獲得非常高之脫附效率，例如：Igberase 等人 [75] 使用 0.5 M HCl 作為脫附液，從戊二醛交聯聚苯胺之殼聚糖凝膠中脫附鎘和鉛離子，鎘和鉛之脫附率分別為 98.9% 和 97.5%（圖二十八）；此外，即使在四個循環後，吸附材吸附能力亦無顯著差異，歸因於與戊二醛交聯形成複合物之高機械強度和化學穩定性。



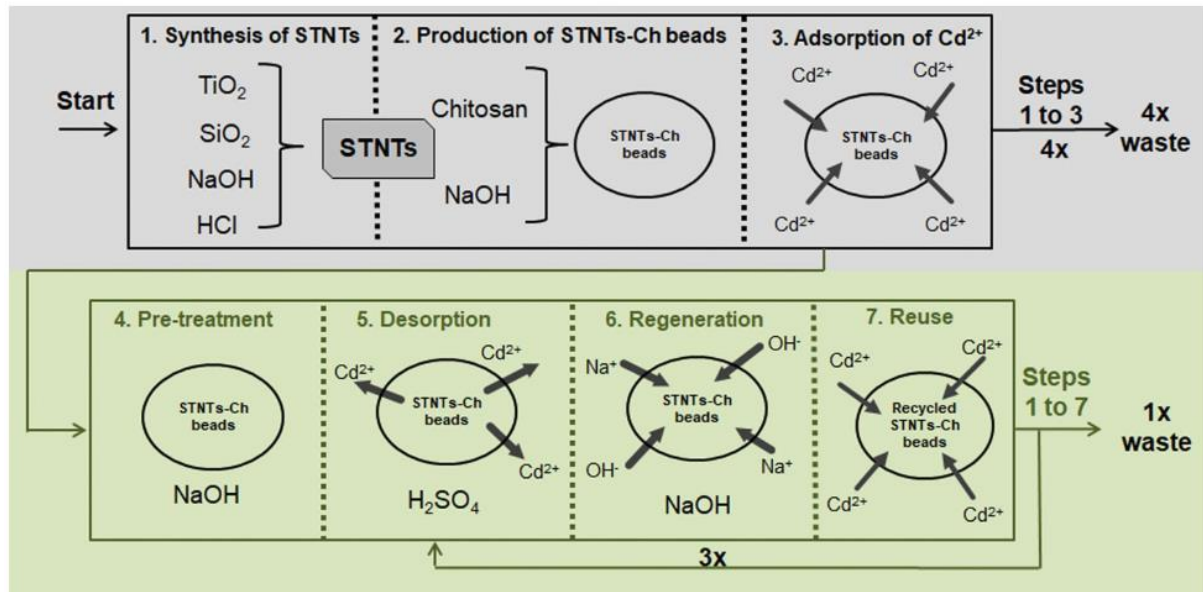
資料來源：[75]

圖二十八、(a) 脫附液濃度對鎘脫附影響；(b) 脫附液濃度對鉛脫附影響

雖然酸性脫附液可達到高脫附百分比，但也不一定是最佳選擇，這是因為高活性 H⁺ 離子可能會破壞殼聚糖之鏈結，從而顯著降低吸附能力；或者帶有質子化氨基之殼聚糖可能會溶解在酸性溶液中，破壞吸附材之機械強度。Quiroga-Flores 等人 [76] 為了增加吸附材之耐酸性，於酸處理前，使用鹼處理吸附材在 H₂SO₄ 脫附鎘之前，先用 0.1 M NaOH 前處理矽酸鹽-鈦酸鹽奈米管-水凝膠殼聚糖水凝膠。此方法使得吸附材耐受性從 0.01 M 大幅提升到 0.50 M H₂SO₄，進而使脫附百分比從 71% 增加到 75%，詳如圖二十九所示。



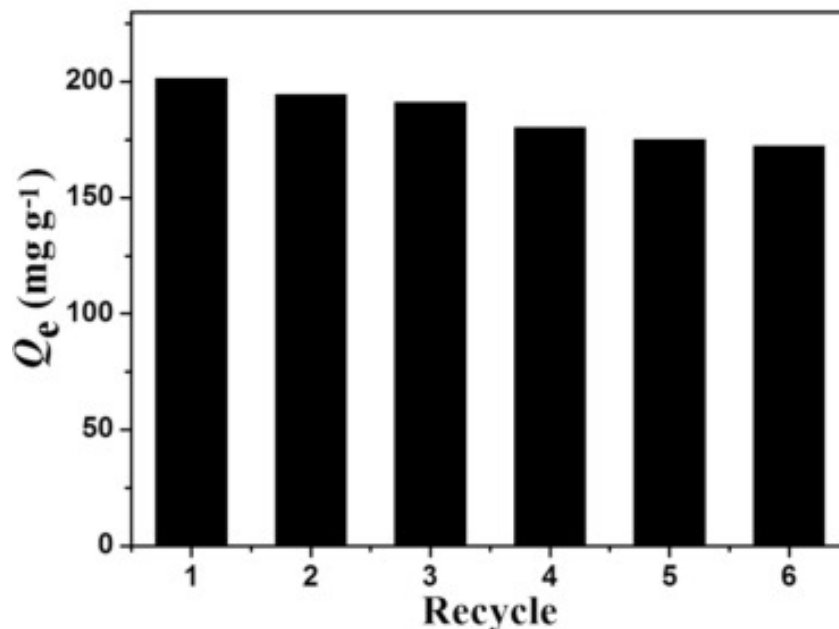
開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定



資料來源：[76]

圖二十九、從矽酸鹽-鈦酸鹽奈米管殼聚醣水凝膠的合成到吸附完（上部區域）或（下部區域）回收的吸附後的矽酸鹽-鈦酸鹽奈米管殼聚醣水凝膠珠子

文獻中亦有使用鹼性脫附液進行脫附，例如氫氧化鈉或氨水等。Xiao 等人 [77] 使用 0.1 M NaOH 從聚苯乙烯和聚乙烯亞胺改質之殼聚醣磁性複合材料中脫附銅離子，結果顯示：即使經過六次吸脫附循環後，吸附材仍可保留 85% 之吸附能力，詳如圖三十所示。

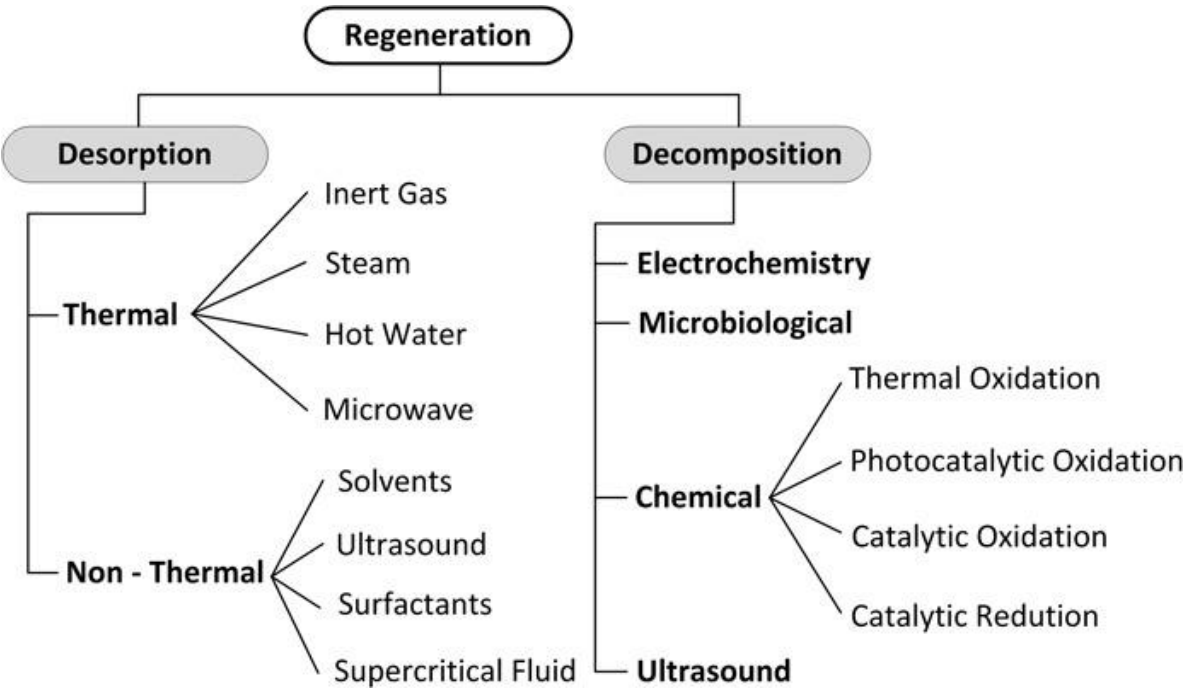


資料來源：[77]

圖三十、用 0.1M NaOH 脫附 Cu^{2+} 的 PS/ Fe_3O_4 /CS-PEI 的吸附-再生循環

第三章、文獻探討

除選擇合適脫附劑外，更需要鑑別優化操作條件，以改善吸附材能有效再生。酸和鹼都能有效地從吸附材中脫附金屬離子，這意味著脫附行為於任一極端 pH 值情況下都是有利的；此外，根據 Mansour 等人 [78] 研究，提高溫度可提高脫附劑之脫附性，因為溫度升高會導致吸附材和吸附物間之結合減弱，唯一缺點係溫度升高過多，恐會導致吸附材結構破壞（圖三十一）。



資料來源：[78]

圖三十一、吸附劑再生常用的方式



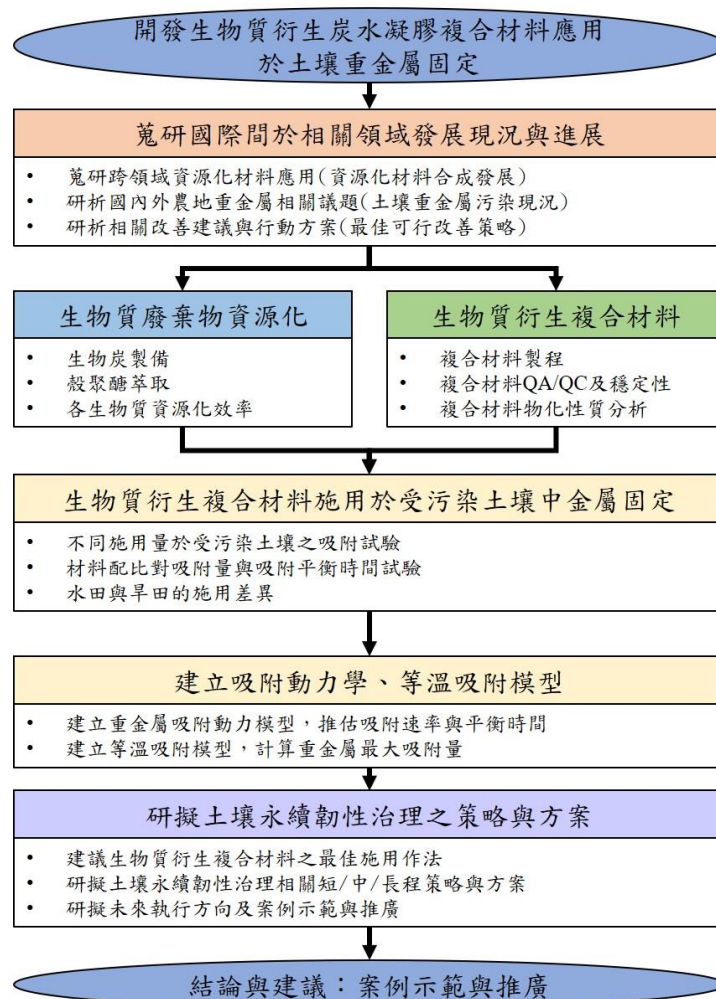
開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

第四章、研究方法與過程

本研究計畫開發生物質衍生炭水凝膠複合材料，並應用於土壤重金屬固定，以達土壤永續韌性治理之目標。本計畫所建立之方法及預期獲得之成果將可作為示範亮點，未來進一步實際應用至國內土壤重金屬污染區域。關於本計畫之整體研究架構及各工作項目之研究方法於後分別說明：

4.1 整體研究架構

本計畫整體研究架構圖詳如圖三十二所示，執行重點包括蒐研國際間相關議題現況（例如生物質廢棄物資源化材料、農地土壤重金屬議題、生物炭與水凝膠等）、開發本土化生物質衍生炭水凝膠複合材料、建立相關分析方法（例如土壤重金屬固定）、受污染土壤試驗與進行土壤採樣、建立反應動力學與等溫吸附模型等，並研擬可行之複合材料使用規範。



資料來源：本團隊繪製。

圖三十二、本計畫研究架構圖

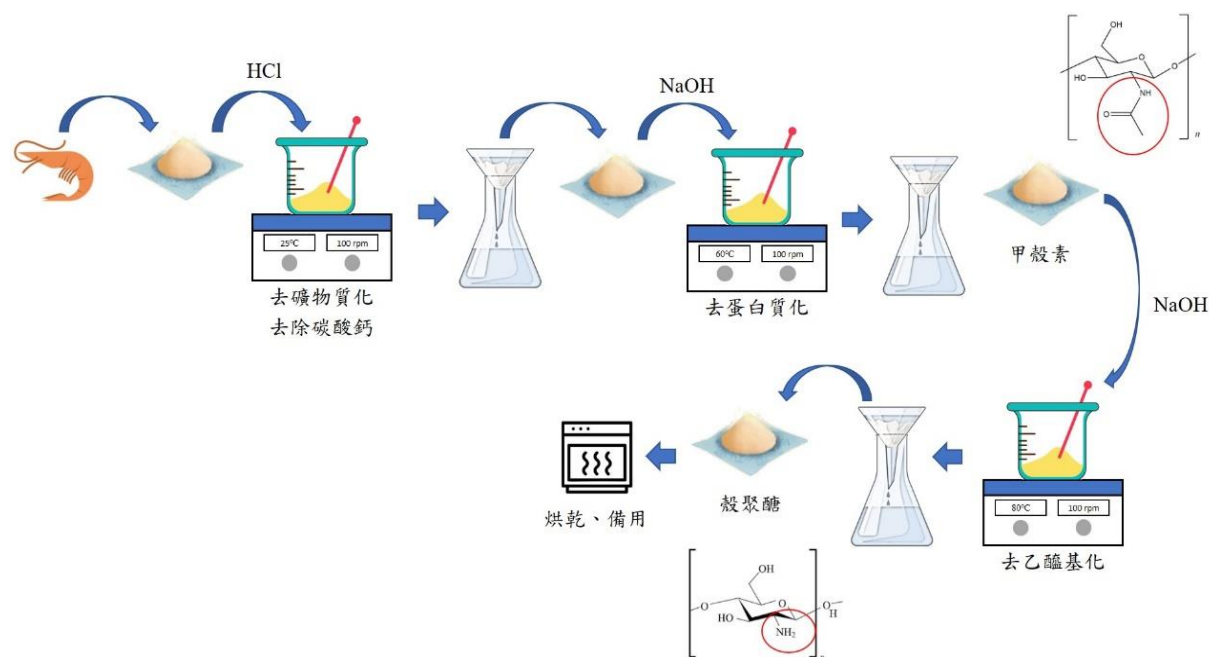


4.2 開發生物質衍生殼聚糖與生物炭製備方法

本研究以生物質蝦殼為原料，分別製備生物質衍生殼聚糖與生物炭，執行方法說明如下：

4.2.1 生物質衍生殼聚糖製備方法

關於生物質衍生殼聚糖製備，實驗操作流程規劃如圖三十三所示，首先利用蝦殼（廚餘）洗淨、烘乾、磨粉後進行去礦物質化，浸泡於鹽酸溶液中，去除蝦殼中礦物質成分。接著進行去蛋白質化，浸泡於氫氧化鈉溶液，去除蝦殼中殘留的蛋白質，過濾再利用去離子水洗淨後，可得到從蝦殼提取之幾丁質。隨後再進行去乙酰基化，再利用氫氧化鈉進行鹼性水解後，再利用稀 HCl 酸洗殘留物使其中和至 pH 接近 7，再用純水清洗，烘乾後便完成殼聚糖的萃取，萃取後的殼聚糖，透過 XRD 進行定性分析，利用 FTIR 計算去乙酰基化程度（殼聚糖純度），並加測元素分析、熱重分析、SEM 等其他物化性質分析。



資料來源：本團隊繪製。

圖三十三、本計畫研究從蝦殼提取殼聚糖流程圖

實驗操作參數規劃如表九，各步驟之關鍵操作因子包括藥劑種類、固液比、時間、溫度、攪拌速度等。

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

表九、本研究規劃實驗操作參數

| 步驟 | 藥劑 | 固液比 | 操作時間(h) | 溫度 | 攪拌 | 品質分析 |
|-------|--------------------------------------|-----------|-------------|-------|---------|-------------|
| 去礦物質化 | HCl (0.5 M 、 1.0 M 、 2.0 M) | 1:20 g/mL | 0.5 、 1 、 2 | RT | 100 rpm | 灰份測試 |
| 去蛋白質化 | NaOH (0.5 M 、 1.0 M 、 2.0 M) | 1:20 g/mL | 0.5 、 1 、 2 | 60 °C | 100 rpm | 蛋白質殘 留測試 |
| 去乙醯基化 | NaOH (10 M) | 1:50 g/mL | 3 、 6 、 12 | 80 °C | 300 rpm | DD 測試 |



第四章、研究方法與過程

4.2.2 生物質衍生生物炭製備方法

關於生物炭製備詳如圖三十四所示，本研究首先利用生物質蝦殼洗淨、烘乾及磨粉後，置入高溫爐加熱至 360°C 進行預碳化。預碳化是指碳化之初始階段，其中有機或聚合物前驅物經歷部分熱分解。在此過程中該材料要承受中等溫度（通常為 $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$ ）揮發性成分會被去除，例如水和低分子量化合物，結構開始轉化為碳含量更高的形式，但尚未發生完全碳化。該過程通常有助於透過穩定結構來準備用於後續高溫碳化的材料，碳化是透過熱解將有機材料轉化為碳或富碳殘留物的過程，涉及於無氧情況下，將材料加熱到高溫（通常為 $400\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ）。於此過程中，大多數非碳元素（包括：氫、氧、氮等）會以揮發性氣體形式排出，留下固體且富含碳之殘留物，因此，所得之材料具有高碳含量，且通常具多孔結構。



資料來源：本團隊繪製。

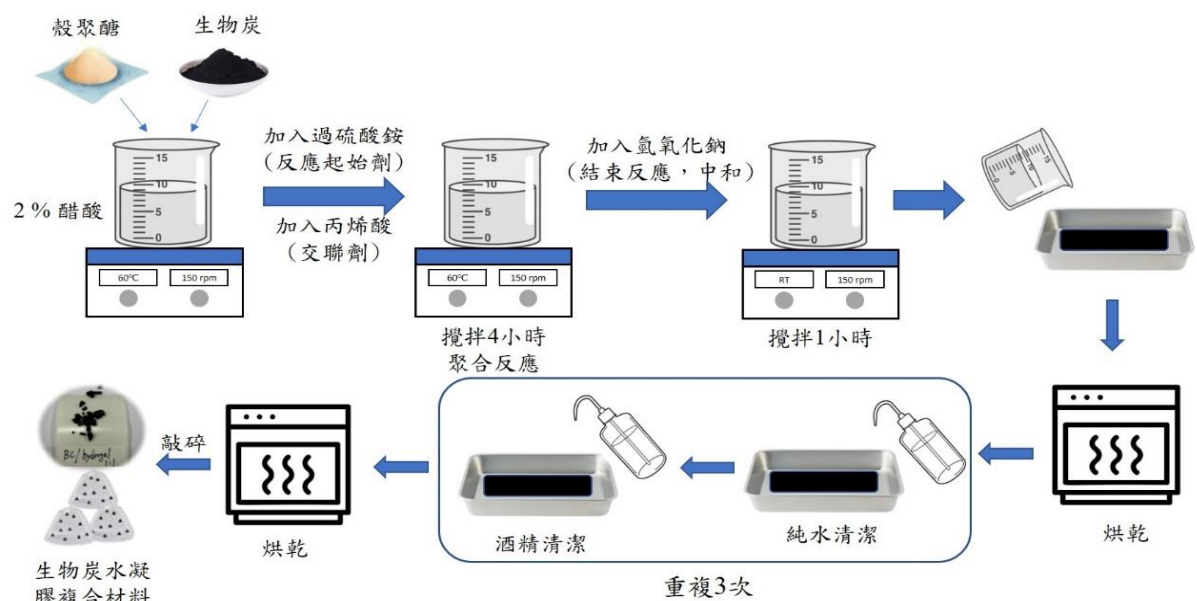
圖三十四、本計畫研究從蝦殼燒製生物炭流程圖

除預碳化之外，本研究使用化學活化法來提升生物炭之表面積和孔隙率，以增強其吸附能力。化學活化法係添加化學試劑，有助於隨後加熱過程中形成多孔結構；透過活化生產之生物炭具有高表面積，可用於多種應用，例如水淨化、空氣過濾和作為催化劑載體。本計畫將預碳化後產物與氫氧化鉀 (KOH) 重量比 1:1 混和，於無氧環境下以每分鐘 5°C 之升溫速率升溫至 700°C ，並維持 2 小時。降溫取出，並用 1 M 鹽酸酸洗至 pH 值在 6~7 之間，再以去離子水洗淨，烘乾後備用即可。製備之生物炭透過 XRD、FTIR 去分析表面活化程度，並分析其密度、孔隙度、SEM 等物化性質分析。

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

4.3 開發生物質衍生炭水凝膠複合材料

製備複合材料流程詳如圖三十五所示，首先以去離子水沖洗生物炭數次，將雜質（灰燼、鹽類）去除乾淨後，置於烘箱烘乾（80℃）；之後將其敲碎後過篩，以完成生物炭前處理。於燒杯中準備 2%（v/v）醋酸，將從蝦殼提取的殼聚糖加入後使其完全溶解，隨後再於燒杯中加入前處理過之生物炭，並持續攪拌（30 分鐘）至混合均勻。將此混合物加熱（60℃）並加入過硫酸銨，隨後靜置 15 分鐘，使其與殼聚糖產生自由基，以利後續聚合反應。接著再加入丙烯酸起始聚合反應，溫度設定在 60℃，並劇烈攪拌四個小時，使其充分反應。



資料來源：本團隊繪製。

圖三十五、本研究進行生物質衍生炭水凝膠複合材料製作之流程圖

配方表詳如表十所示，聚合反應結束後，以氫氧化鈉中和此混和溶液（pH 值 6-7），於常溫下持續攪拌一小時。靜置些許時間後，即可製得生物質衍生炭水凝膠複合材料。將複合材料從燒杯取出，用乙醇及去離子水交錯清洗數次，置於烘箱烘乾（80℃），隨後將複合材料敲碎過篩，進行後續試驗。

表十、生物質衍生炭水凝膠複合材料各項材料配比設計

| 生物炭 (Biochar) | 殼聚糖 (Chitosan) | 過硫酸銨 | 丙烯酸 | 醋酸溶液 |
|------------------|-------------------|-------|---------|------------------|
| 1 g | 1 g | 0.2 g | 11.2 mL | 2 % (v/v) 100 mL |

4.4 生物質衍生炭水凝膠複合材料施用於受污染土壤

4.4.1 試驗用受污染土壤樣本

本研究採取實際受污染土地之土壤樣本（詳如圖三十六），土樣係取自新北市新莊區 O 安段 3 O 4 及 3 O 4_1 地號，此場址面積約 2,940 平方公尺，污染情況為鉻、銅及鋅為主要污染物質。土壤樣品經烘乾過篩（0.5 mm）後進行重金屬分析，遵照我國環研院「重金屬檢測方法總則（NIEA M103.02C）」進行，萃取母液透過 ICP-AES 量化重金屬濃度。



圖三十六、本研究試驗污染土樣剪影

本次試驗污染土樣污染物及其濃度進行 XRF 分析，結果詳如表十一所示，其中，鉻、銅及鋅之濃度分別為 14,300、4,050 及 2,130 mg/kg。

表十一、本次試驗污染土樣污染物及其濃度進行 XRF 分析

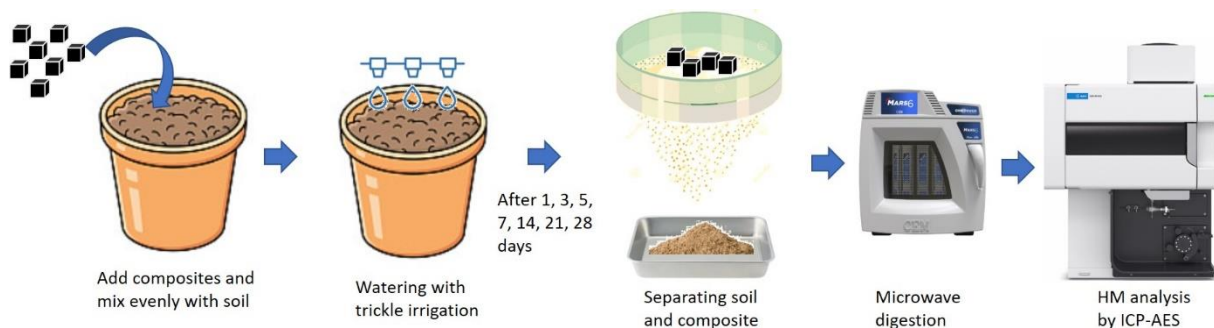
| 污染物質 | 場址污染物濃度 (mg/kg) | 我國管制標準 (mg/kg) |
|-------|-----------------|----------------|
| 鉻(總鉻) | 14,300 | 250 |
| 銅 | 4,050 | 400 |
| 鋅 | 2,130 | 2,000 |



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

4.4.2 使用受污染土壤吸附試驗

為增加實際土壤整治之運用，本研究採取實際受污染土地之土壤（主要以銅與鉻污染為主）進行評估，規劃將受污染土壤置於燒杯內，並設定施用不同複合材料之濃度（0%、2.5%、5%、7.5%及10%），再以頂部澆灌方式，將灌溉水約 300 mL 加入燒杯內，並靜置 1、3、5、7、14、21、28 天，觀察複合材料吸附重金屬之情況，以便確認吸附平衡時長，詳如圖三十七所示。吸附平衡後取出土壤烘乾及過篩，將複合材料與土壤分離後，把土壤進行微波消化後進行重金屬濃度分析。關於土壤樣本，採集之表層土壤攜回臺大生工系實驗室，乾燥後進行重金屬萃取，萃取母液透過 ICP-AES 量化重金屬濃度；另一方面，代表性表層土壤樣本進行 XRD 分析，用以確認各種金屬沉澱物於土壤中之型態。



資料來源：本團隊繪製。

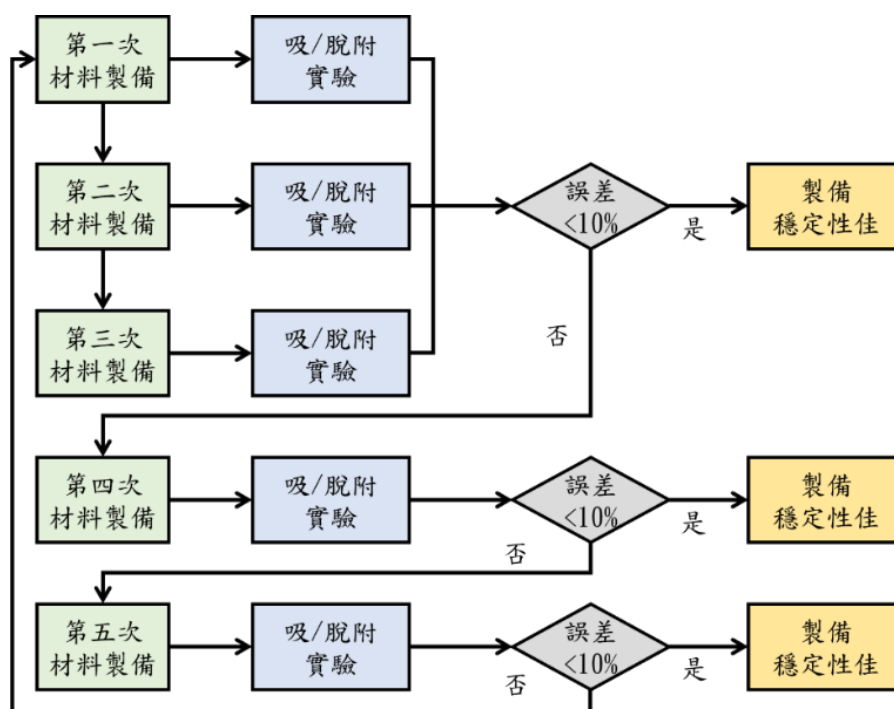
圖三十七、受污染土壤吸附試驗流程圖

此外，本項目同步測量土壤基本性質；若無法立即分析樣品，則將土壤樣本保存於 4 °C 冰箱中。



4.4.3 評估材料穩定性與耐久性

為確保製作之生物質衍生炭水凝膠複合材料品質之穩定，本計畫進行材料重現性試驗，規劃執行流程圖如圖三十八所示。首先進行三次材料製備，並個別進行吸/脫附實驗。若結果誤差小於 10% 則為製備穩定性佳；若誤差大於 10%，則進行第四次材料置備及吸/脫附實驗，並取接近之三組觀察誤差。若誤差小於 10%，則為製備穩定性佳；若誤差大於 10%，則進行第五次材料置備及吸/脫附實驗，並重複上述步驟直到通過材料製備穩定性。此外，為評估離子共存下對吸附／脫附之影響，本計畫規劃再測試加入 Na、K 及 Ca 離子（規劃濃度為 100 mg/L），並依照上述方式評估離子共存下，對於重金屬吸附能力之影響。



資料來源：本團隊繪製。

圖三十八、進行複合材料製備穩定性之執行流程圖

本計畫透過材料施加於土壤前與後，分別進行土壤樣本之電子顯微鏡 (SEM) 鑑定，以判別其在使用後之損耗（耐久）程度。另一方面，穩定後重金屬於土壤中之宿命相當重要，影響此複合材料施用之作法（例如是否需要將複合材料移除），本研究於執行過程中持續蒐集相關文獻，並綜合思考材料之最佳使用效益。

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

4.4.4 競爭與干擾試驗

由於土壤中含有其他有機物與無機物質，為確認這些物質是否對複合材料吸附土壤重金屬有競爭干擾，本研究規劃針對競爭吸附進行測試，首先分析受污染土壤之 pH、TOC、無機物金屬成分（例如：Na、K、Ca 等離子），瞭解污染土壤本身可能干擾吸附容量之物質；隨後，再透過額外添加其他金屬離子進入土壤樣本中，確認是否產生競爭或干擾之影響，試驗配置如表十二所示。

表十二、本研究針對競爭干擾試驗設計

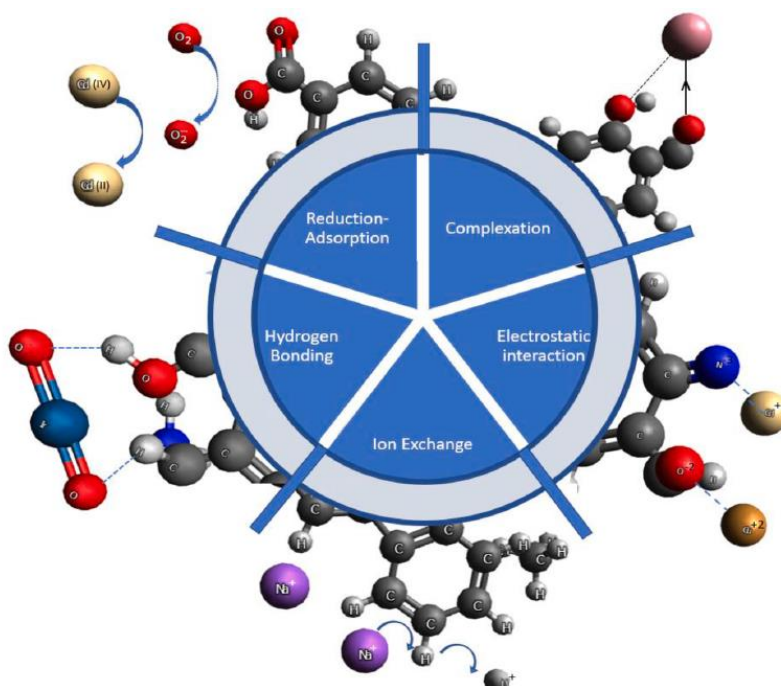
| 組別 | 污染土壤 | 複合材料 | 水 | 額外添加物 |
|-------|-------|------|--------|---|
| 對照組 | 100 g | 10 g | 100 mL | 無 |
| 干擾試驗組 | 100 g | 10 g | 100 mL | Na ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ (200 mg/kg) |
| 競爭試驗組 | 100 g | 10 g | 100 mL | 添加高濃度 Cu ²⁺ 或 Pb ²⁺ (200 mg/kg) |



4.5 複合材料吸附受污染土壤重金屬機制、動力學及熱力學模型

4.5.1 吸附受污染土壤重金屬機制

本計畫相關試驗材料（包括生物炭、水凝膠及複合材料），將於吸附重金屬前與後進行相關材料鑑定分析，包括傅立葉轉換紅外光譜儀分析（FTIR）、X 射線光電子能譜儀分析（XPS）等，以藉此了解材料表面成分元素、官能基種類及元素存在型態等資訊，研析材料與重金屬間之關係及吸附機制。圖三十九為複合材料吸附重金屬之機制示意圖，可透過吸附前後官能基鑑定確認吸附機制為何。



資料來源：[79]。

圖三十九、複合材料吸附重金屬之機制示意圖

4.5.2 動力學模型及熱力學模型

關於吸附動力學，本研究使用偽一階（Pseudo-First-Order）與偽二階（Pseudo-Second-Order）動力模型，描述重金屬於土壤中吸附固定行為與速率。偽一階與偽二階動力學模型常用來描述重金屬之吸附機制，其線性表示式分別如下所示：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

其中， Q_e (mmol g^{-1}) 表示平衡時重金屬吸附量， Q_t (mmol g^{-1}) 表示在 t 時間吸附之重金屬重量。 K_1 (min^{-1}) 與 K_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) 分別表示偽一階與偽二階



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

反應模型之速率常數。

等溫吸附模型係用於研究定溫下吸附材和金屬離子之間在動態平衡相互作用與行為，其中，常見以 Langmuir 和 Freundlich 等溫吸附模型被認為是大多數金屬與殼聚糖水凝膠情況之最佳熱力學模型。本計畫規劃使用 Langmuir、Freundlich 及 Temkin 等溫吸附模型，計算此複合材料之相關熱力學性質。

Langmuir 等溫吸附模型基於三個基本假設：(1) 所有活性位點上之吸附可能性及親和力相同，即均勻吸附；(2) 僅為單層吸附；(3) 每個吸附點位不受其他相鄰點位影響其吸附能力。Langmuir 模型如下表示：

$$Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

其中， Q_{max} (mmol g^{-1}) 為最大吸附量， C_e (mmol L^{-1}) 為達到吸附平衡時溶液內的重金屬濃度， Q_e (mmol g^{-1}) 為達到吸附平衡時的吸附量， K_L (g mmol^{-1}) 為 Langmuir 吸附平衡常數。根據 Febrianto 等人 [80] 研究， K_L 值隨溫度增加代表著該吸附過程之化學吸附占主導地位，而該過程為吸熱反應；反之， K_L 值隨溫度升高而降低意味著物理吸附機制占主導地位，而該過程為放熱性質。此外，吸附平衡參數 (R_L)，公式如式(4)：

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

其中，吸附平衡參數 (R_L) 表示該過程是有利的 ($0 < R_L < 1$)、不利的 ($R_L > 1$)、線性的 ($R_L = 1$) 或不可逆的 ($R_L = 0$) [81]。

Freundlich 等溫吸附模型解釋多層吸附，並假設吸附位點本質上是異質的，且發生非理想吸附。Freundlich 等溫吸附模型如下表示：

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

其中， K_F (mmol g^{-1}) 為指標性常數，用以描述吸附材之可能最大吸附量； $1/n$ ($0 \sim 1$) 為反應吸附材之吸附強度。對於有利吸附過程，其 n 值在 1~10 間，描述測量吸附物和吸附材之間的相互作用； n 越大，吸附材和吸附物之間的相互作用力越大；而對於 n 值小於 1 的情況，吸附作用幾乎可以忽略 [80]。

Temkin 等溫線模型假設所有分子的吸附熱隨著吸附材表面覆蓋度的增加而



第四章、研究方法與過程

線性降低，且吸附的特性在於結合能的均勻分佈，直到最大結合能。Temkin 等溫吸附模型如下表示：

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

其中， K_T ($L \text{ mol}^{-1}$) 為對應於最大結合能的平衡結合常數， b 與吸附熱有關。

關於複合材料之熱力學參數，吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 改變可由下式計算得：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D \quad (7)$$

其中， R 為理想氣體常數， T (K) 為絕對溫度。 K_D 為反應平衡常數，由式(8)計算得。

在吸附過程中，吉布斯自由能改變量會等於焓 (ΔH , kJ mol^{-1}) 之變化量與溫度和熵 (ΔS , $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 乘積之差值。因此，上述式子重新排列後可得式(9)。因此，將 $\ln K_D$ 與 $1/T$ 作圖，可由圖形斜率與截距算得 ΔH 與 ΔS 。

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

4.5.3 研析吸附機制與施用標準作業流程

本工作項目根據生物炭水凝膠材料性質，及其對於土壤重金屬施用效益（包括重金屬穩固化），建議此材料施用土壤於標準作業流程，並研擬將生物炭水凝膠材料應用於土壤重金屬固定等土壤永續韌性治理相關策略及方案。關於成本效益分析 (Cost-Benefit Analysis, 簡稱 CBA)，本計畫將系統性分析生物質廢棄物能資源化潛力，分析生物質廢棄物轉化成殼聚糖及生物炭之製程成本（例如：藥劑、能源等）外，並比較市售之同質產品之售價，探討該技術之生物質廢棄物資源化之效益，確定該技術在整體經濟上是否有利的。為克服土壤質地不均及重金屬於土壤中傳輸與累積之變異性，本計畫規劃進行採樣作業流程遵守標準規範流程與步驟，並建立實驗室分析 QA/QC 制度，達到相關數據對於 PARCC (Precision, Accuracy, Representation, Completeness, Comparison) 原則之要求。

此外，本工作項目將根據生物炭水凝膠材料性質，及其對於土壤重金屬施用



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

效益（包括重金屬穩固化、增強土壤碳匯效果等），建議此材料施用土壤於標準作業流程，並研擬將生物炭水凝膠材料應用於土壤重金屬固定與增強土壤碳匯等土壤永續韌性治理相關策略及方案。



第五章、結果與討論

5.1 建立生物質衍生殼聚醣與生物炭製備程序

5.1.1 開發蝦殼衍生殼聚醣製備方法

關於開發蝦殼衍生殼聚醣製備方法，包括：前處理、去礦物質化、去蛋白質化及去乙酰基化。成果說明如下：

（一）前處理

於生物質蝦殼前處理程序，首先將蝦殼用清水沖洗數次後瀝乾，放入烘箱於 100 °C 下烘乾，再用研磨機（或果汁機）將蝦殼磨成蝦殼粉，即完成前處理，詳如圖四十所示。



圖四十、蝦殼前處理過程

（二）去礦物質化

於去礦物質化步驟，首先秤取 10 克乾燥蝦殼粉於燒杯中，並加入 200 毫升 0.5 M、1 M 及 2 M 之鹽酸溶液，於室溫下以攪拌速率 100 rpm 下分別反應 0.5 h、1 h 及 2 h，之後取其沉澱物以純水清潔並過濾烘乾，及完成去礦物質化，詳如圖四十一所示。蝦殼去礦物質化主要是去除礦物質，特別係去除碳酸鈣之過程。去礦物質化的主要化學反應為： $2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ，稀鹽酸可以將碳酸鹽轉化為氯化鹽和二氧化碳，使得蝦殼去礦物質。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定



圖四十一、乾燥蝦殼粉去礦物質化後產物示意圖

為確認其去礦物質化成效，本計畫以灰份分析其無機物殘留，其結果詳如表十三所示。以本次試驗結果為例，利用三種濃度（0.5、1.0、2.0 M）鹽酸溶液進行去礦物質化，鹽酸濃度越高，殘留之灰分量就越低；例如：以反應時長 2 小時為例，使用 2.0 M 鹽酸溶液殘留灰分量（ $1.07 \pm 0.03\%$ ），小於使用 1.0 M 鹽酸溶液殘留灰分量（ $1.19 \pm 0.03\%$ ），更小於使用 0.5 M 鹽酸溶液殘留灰分量（ $1.32 \pm 0.01\%$ ）。此外，使用同濃度鹽酸，反應時長越長，殘留之灰分量就越低，例如：使用 2.0 M 鹽酸溶液 2 小時殘留灰分量（ $1.07 \pm 0.03\%$ ），小於反應 1 小時殘留灰分量（ $1.15 \pm 0.01\%$ ），更小於反應 0.5 小時殘留灰分量（ $1.32 \pm 0.01\%$ ）。根據灰份分析結果，提高鹽酸濃度及增加反應時間，對於生物質蝦殼去礦物質化之效果較佳。

表十三、去礦物質化之產物之灰份分析(每組分析 3 次)

| 添加 HCl 濃度 | 反應時間 (h) | 殘留灰分(%) |
|-----------|----------|-----------------|
| 0.5 M | 0.5 | 1.34 ± 0.02 |
| | 1.0 | 1.36 ± 0.02 |
| | 2.0 | 1.32 ± 0.01 |
| 1.0 M | 0.5 | 1.28 ± 0.01 |
| | 1.0 | 1.21 ± 0.01 |
| | 2.0 | 1.19 ± 0.03 |
| 2.0 M | 0.5 | 1.20 ± 0.02 |
| | 1.0 | 1.15 ± 0.01 |
| | 2.0 | 1.07 ± 0.03 |

每組實驗 $n = 3$ ，取平均及標準誤。



第五章、結果與討論

(三) 去蛋白質化

於去蛋白質化步驟，首先秤取 10 克乾燥去礦物質化後產物裝於燒杯中，並加入 200 毫升 0.5 M、1 M 及 2 M 之氫氧化鈉溶液，於 60 °C 下以攪拌速率 100 rpm 下分別反應 0.5 h、1 h 及 2 h，之後取其沉澱物以純水清潔並過濾烘乾，及完成去蛋白質化，其沉澱物為幾丁質 (Chitin)，詳如圖四十二所示。此步驟是去除蝦殼中蛋白質的重要階段，去蛋白質化的主要化學反應為： $\text{H}-[\text{-NH}_2\text{-CHR-CO-}]_n\text{-OH} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$ 。於此步驟，甲殼素與蛋白質之間化學鍵被破壞，使得生物聚合物於鹼性溶液作用下水解。其中，氫氧化鈉是常見之鹼性溶液，可用於破壞甲殼素和蛋白質之間鍵，以去除蛋白質或生物聚合物水解，而未優化之去蛋白質條件，可能導致部分甲殼素進去乙醯基化，因此本研究進行不同濃度以確認其最適當添加濃度與操作條件。



圖四十二、乾燥去礦物質化後產物去蛋白質化之幾丁質

為確認其去蛋白質化的成效，本計畫以 Bradford protein assay 分析其蛋白質殘留，其結果詳如表十四所示。以本次試驗結果為例，利用三種濃度 (0.5、1.0、2.0 M) 氫氧化鈉溶液進行去蛋白質化，氫氧化鈉濃度越高，殘留蛋白質質量就越低，如反應時長 2 小時為例，使用 2.0 M 氫氧化鈉溶液殘留蛋白質質量 ($7.6 \pm 1.1 \text{ mg/g}$)，小於使用 1.0 M 氫氧化鈉溶液殘留蛋白質質量 ($17.5 \pm 1.5 \text{ mg/g}$)，更小於使用 0.5 M 氫氧化鈉溶液殘留蛋白質質量 ($34.2 \pm 0.9 \text{ mg/g}$)。此外，使用同濃度氫氧化鈉，反應時長越長，殘留的蛋白質質量就越低，例如：使用 2.0 M 氫氧化鈉溶液 2 小時殘留蛋白質質量 ($7.6 \pm 1.1 \text{ mg/g}$)，小於反應 1 小時殘留蛋白質質量 ($11.2 \pm 1.5 \text{ mg/g}$)，更小於反應 0.5 小時殘留灰分量 ($17.8 \pm 1.7 \text{ mg/g}$)。根據蛋白質殘留分析結果，提高氫氧化鈉的濃度及增長反應時間去蛋白質化的效果較佳。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

表十四、去蛋白質化之幾丁質之蛋白質殘留分析

| 添加 NaOH 濃度 | 反應時間 (h) | 殘留蛋白質(mg/g) |
|------------|----------|----------------|
| 0.5 M | 0.5 | 92.8 ± 1.2 |
| | 1.0 | 69.1 ± 1.1 |
| | 2.0 | 34.2 ± 0.9 |
| 1.0 M | 0.5 | 47.3 ± 1.4 |
| | 1.0 | 29.2 ± 1.0 |
| | 2.0 | 17.5 ± 1.5 |
| 2.0 M | 0.5 | 17.8 ± 1.7 |
| | 1.0 | 11.2 ± 1.5 |
| | 2.0 | 7.6 ± 1.1 |

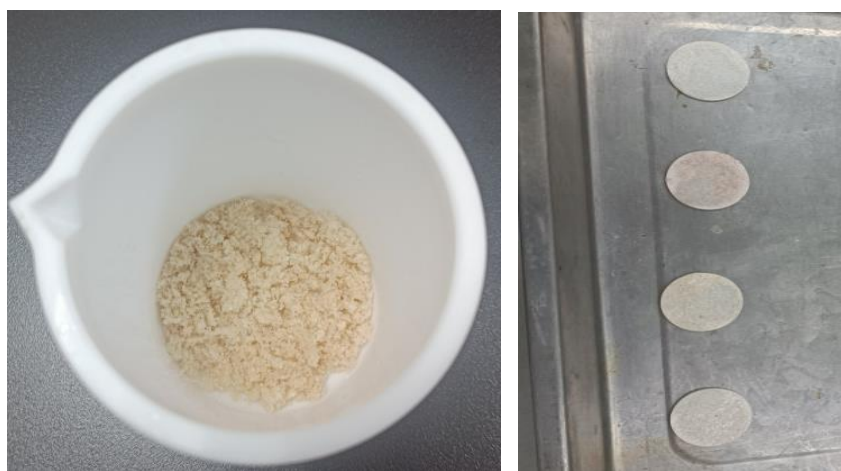
每組實驗 $n = 3$ ，取平均及標準誤。



第五章、結果與討論

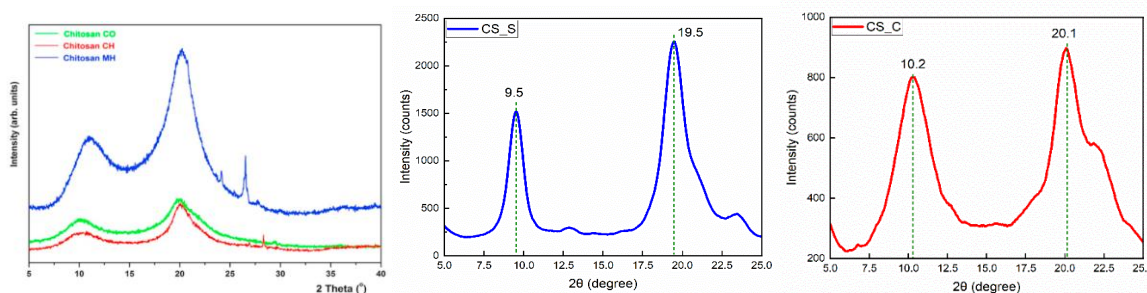
(四) 去乙醯基化

於去乙醯基化步驟，秤取 1 克乾燥幾丁質粉裝於燒杯中，並加入 50 毫升 10 M 氫氧化鈉溶液，於 80~90 °C 下以攪拌速率 300 rpm 下分別反應 3 h、6 h 及 9 h，之後取其沉澱物以 1 M 鹽酸中和 (pH ~7) 後，過濾其沉澱物，再以純水清潔並過濾烘乾，以完成去乙醯基化。去乙醯基化可得之沉澱物為殼聚糖 (Chitosan)，詳如圖四十三所示。利用高濃度氫氧化鈉溶液進行去乙醯基化係有效之方法，去乙醯基化的主要化學反應為： $R-NH-COCH_3 \rightarrow R-NH_2$ ，殼聚糖可以透過甲殼素的化學去乙醯作用產生，將 C₂ 葡萄糖胺之乙醯基 (-CONH₂) 取代成胺基 (-NH₂)。



圖四十三、去乙醯基化之殼聚糖，並取適量壓錠測 FTIR

根據 Knidri 等人 [82] 研究，透過 XRD 圖譜所得殼聚糖約在 10° 和 20° 之 2θ 值處，呈現兩個尖銳衍射峰，這是殼聚糖之典型衍射峰，詳如圖四十四 (左)。將分析提取出之殼聚糖進行 XRD 分析，詳如圖四十四 (中) 與 (右) 所示。結果顯示從蝦殼提取殼聚糖的 XRD 圖譜在 9.5° 及 19.5° 有結晶峰訊號；市售殼聚糖的 XRD 圖譜在 10.2° 及 20.1° 有結晶峰訊號。



資料來源：(左圖) [82]。

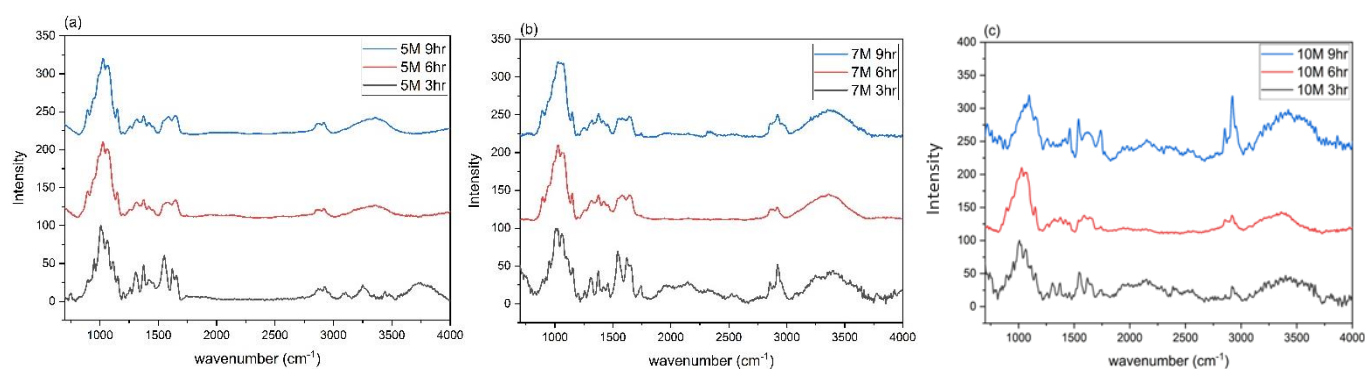
圖四十四、(左) 文獻中針對殼聚糖分析 XRD 之圖譜。本研究進行去乙醯基化之殼聚糖之 XRD 圖譜：(中) 生物質蝦殼中提取、(右) 對照組-市售試藥級



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

透過 FTIR 計算出殼聚糖的乙醯化和去乙醯化程度 (D.D.值)，如圖四十五所示；根據 Knidri 等人 [82] 研究，乙醯化特徵鋒為在 $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ (NHCOCH_3)，而去乙醯化的特徵鋒為 $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{NH}$)，可計算得到去乙醯化程度(殼聚糖純度)，詳如式 (9)：

$$\text{去乙醯基化程度 D.D.值} = 100 - (A_{1650} / A_{3440}) \times 115 \quad (9)$$



圖四十五、以(a) 5M；(b) 7M；(c) 10M NaOH 進行去乙醯基化之殼聚糖之 FTIR 圖譜

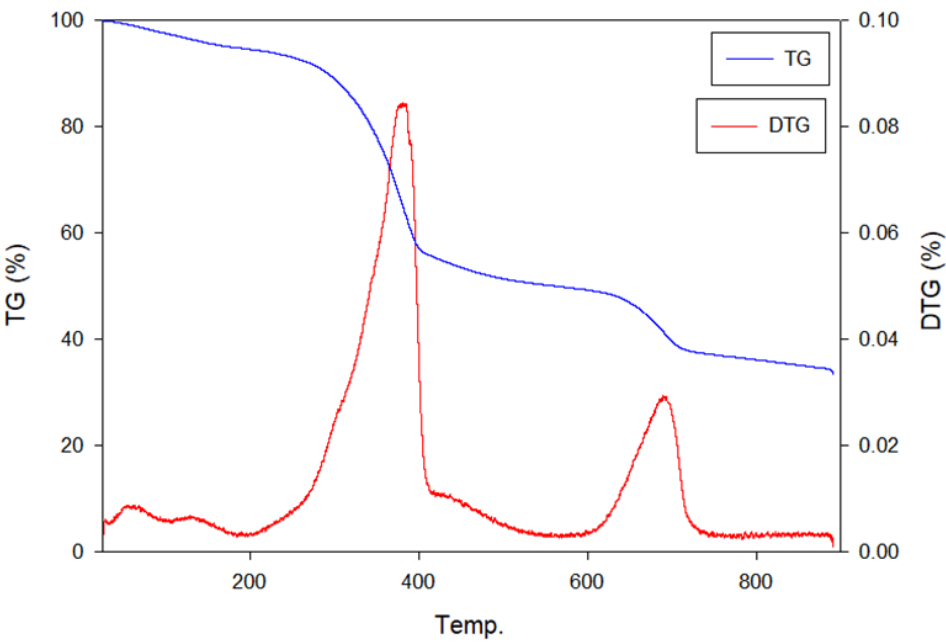
延續上述 FTIR 結果計算去乙醯化程度結果，彙整於如表十五所示。根據去乙醯基化程度 (D.D.值)，反應時長 6 小時及 9 小時，去乙醯基化程度(D.D.值)約在 76~89%。根據計算結果，若以最小能耗之角度，反應時長可訂於至少 6 小時以上。

表十五、去乙醯基化之殼聚糖之 D.D.值

| NaOH 濃度 | 反應時間 (h) | 去乙醯基化程度 D.D.值 (%) |
|---------|----------|-------------------|
| 5 M | 3 | 34.13 |
| | 6 | 40.57 |
| | 9 | 55.76 |
| 7 M | 3 | 68.42 |
| | 6 | 75.31 |
| | 9 | 80.66 |
| 10 M | 3 | 76.37 |
| | 6 | 88.51 |
| | 9 | 89.32 |



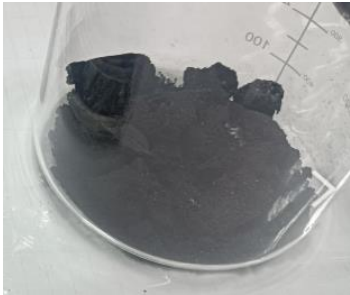
5.1.2 開發蝦殼燒製生物炭

關於開發蝦殼燒製生物炭，本計畫首先將乾蝦殼粉做熱重分析 (TGA)，確認預炭化溫度及熱裂解溫度，結果如圖四十六所示。根據 TGA 圖譜，發現乾蝦殼粉於溫度約 360 °C 及 680 °C 出現重量損失，因此，後續生物炭製備設定預炭化溫度為 360 °C，而熱裂解溫度為 700 °C。



圖四十六、本研究進行乾蝦殼粉之熱重分析

根據上述結果，本計畫取 10 克乾蝦殼粉進行預炭化 (360 °C)，其重量減少約 50%。將預炭化後之蝦殼粉與氫氧化鉀粉末以重量比 1:1 混合，放入高溫爐並於缺氧環境 (通氮氣) 中緩慢加熱到 700 °C，但其冷卻後利用 1 M 鹽酸進行酸洗，再用高溫純水清洗中和，過濾烘乾後，重量僅剩原蝦殼粉量之 32.3% (即 10 g 蝦殼粉燒製出 3.23 g 生物炭)，過程詳如圖四十七所示。

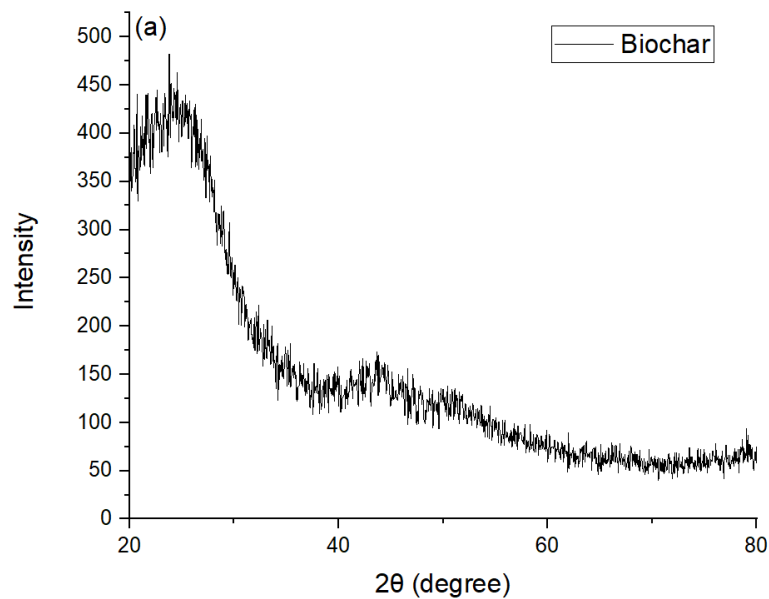
| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| 燒製生物炭 | 鹽酸酸洗及純水清洗 | 烘乾 |

圖四十七、本計畫使用蝦殼燒製生物炭過程及產品照片示意



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

將燒製之生物炭產品進行 XRD 分析，結果如圖四十八所示。根據 XRD 圖譜發現：產品於 25° 和 45° 之 2θ 值處呈現兩個峰，這是生物炭之典型衍生峰。



圖四十八、蝦殼燒製生物炭之 XRD 圖譜

5.1.3 小結

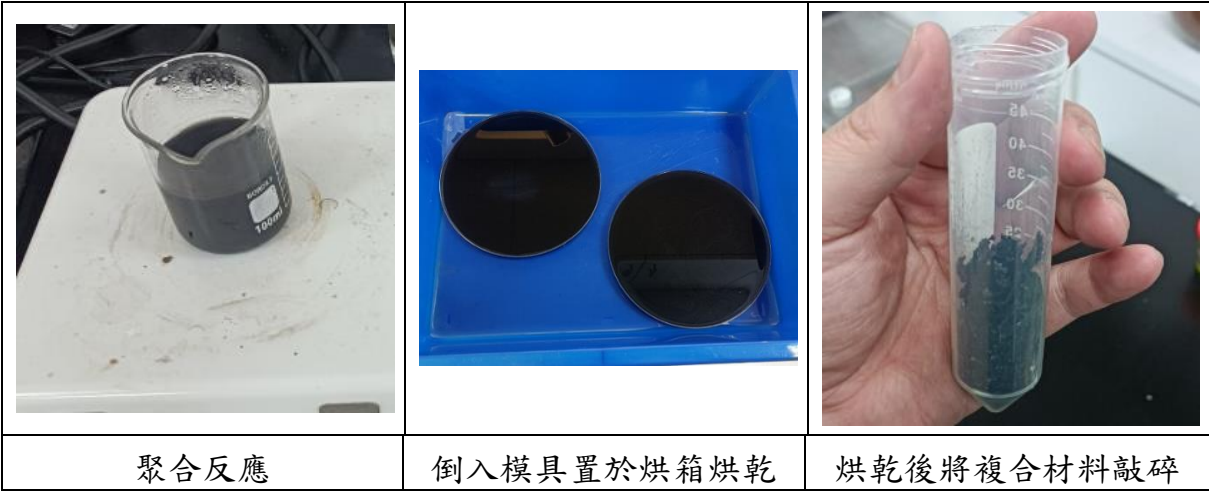
綜合以上，本章重點成果摘錄如下：

1. 根據去礦物質化實驗結果，提高鹽酸的濃度及增長反應時間去礦物質化的效果較佳。根據去蛋白質化實驗結果，提高氫氧化鈉的濃度及增長反應時間去蛋白質化的效果較佳。
2. 分析提取出的殼聚糖做 XRD 進行定性分析，透過 XRD 圖譜所得殼聚糖約在 10° 和 20° 的 2θ 值處呈現兩個尖銳的衍射峰，這是殼聚糖的典型衍生峰。
3. 根據去乙醯基化程度 (D.D.值)，反應時長 6 小時及 9 小時，去乙醯基化程度 (D.D.值) 約在 88~89%。根據計算結果，若以最小能耗之角度，反應時長可訂於至少 6 小時以上。
4. 取 10 克乾蝦殼粉進行燒製生物炭，重量僅剩原蝦殼粉量之 32.3%，相當於 10 g 蝦殼粉可燒製出 3.23 g 之生物炭。

5.2 建立生物質衍生炭水凝膠複合材料製程

5.2.1 開發生物質衍生炭水凝膠製備

於燒杯中準備 2% (v/v) 醋酸，將秤取 1 克蝦殼提取的殼聚糖加入後使其完全溶解，隨後再於燒杯中加入 1 克蝦殼燒製之生物炭，並持續攪拌 (30 分鐘) 至混合均勻。將此混合物加熱 (60°C) 並加入 0.2 克過硫酸銨，隨後靜置 15 分鐘，使其與殼聚糖產生自由基，以利後續聚合反應。接著再加入 11.2 毫升丙烯酸起始聚合反應，溫度設定在 60°C，並劇烈攪拌四個小時，使其充分反應。聚合反應結束後，以 1M 氫氧化鈉溶液調整混和溶液 pH 值 (6~7)，於常溫下持續攪拌一小時。靜置些許時間後，即可製得生物質衍生炭水凝膠複合材料。將複合材料從燒杯取出，倒入模具後置於烘箱烘乾一天後取出，用乙醇及去離子水交錯清洗數次 (至少 3 次以上)，置於烘箱烘乾 (80°C)，隨後將複合材料敲碎過篩，進行後續試驗，如圖四十九。測量比表面積，生物炭 1344.58 ±19.80 m²/g；複合材料 1877.01 ±37.91 m²/g。



圖四十九、生物炭水凝膠複合材料製備過程

5.2.2 建立生物質衍生炭水凝膠品管分析

關於建立生物質衍生炭水凝膠品管分析，準備銅離子、鉛離子及鉻離子溶液 100 mL (濃度分別 200 mg/L) 以及混和重金屬溶液 (三種重金屬濃度分別 200 mg/L)，並取 0.1 g 水凝膠複合材料分別加入中金屬溶液中，詳如圖五十所示。靜置 12 小時後取其溶液過濾，利用 ICP-OES 測其重金屬濃度，計算材料之重金屬去除率及吸附能力。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定



圖五十、生物炭、殼聚糖水凝膠及生物炭水凝膠複合材料吸附重金屬溶液（鉛、銅、鉻及混合溶液）

複合材料重金屬溶液吸附結果如表十六，於單一重金屬離子溶液中（200 mg/L），比較生物炭、殼聚糖水凝膠以及生物炭水凝膠複合材料對三種重金屬離子吸附能力，以複合材料的效果最佳，銅離子吸附容量 155.90 mg/g，去除率 77.95%；鉛離子吸附容量 197.02 mg/g，去除率 98.51%；鉻離子吸附容量 198.15 mg/g，去除率 99.08%。而在混合離子溶液中，也以複合材料效果較佳，銅離子吸附容量 85.87 mg/g，去除率 42.94%；鉛離子吸附容量 168.60 mg/g，去除率 84.30%；鉻離子吸附容量 165.61 mg/g，去除率 82.81%。

表十六、生物炭水凝膠複合材料重金屬溶液吸附結果

| 單一離子溶液 | 銅 (Cu^{2+}) | | | 鉛 (Pb^{2+}) | | | 鉻 (Cr^{3+}) | | |
|--------|------------------------|-------------|---------------|------------------------|-------------|---------------|------------------------|-------------|---------------|
| | 去除率 (%) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附容量 (mmol/g) | 去除率 (%) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附容量 (mmol/g) | 去除率 (%) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附容量 (mmol/g) |
| 生物炭 | 11.36 | 22.71 | 0.36 | 53.83 | 107.66 | 0.52 | 71.44 | 142.88 | 2.75 |
| 殼聚醣 | 49.55 | 99.10 | 1.56 | 89.01 | 178.01 | 0.86 | 89.97 | 179.93 | 3.46 |
| 複合材料 | 77.95 | 155.90 | 2.46 | 98.51 | 197.02 | 0.95 | 99.08 | 198.15 | 3.81 |
| 混合離子溶液 | 銅 (Cu^{2+}) | | | 鉛 (Pb^{2+}) | | | 鉻 (Cr^{3+}) | | |
| | 去除率 (%) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附容量 (mmol/g) | 去除率 (%) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附容量 (mmol/g) | 去除率 (%) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附容量 (mmol/g) |
| 生物炭 | 11.93 | 23.85 | 0.38 | 51.45 | 102.89 | 0.50 | 71.48 | 142.96 | 2.75 |
| 殼聚醣 | 33.00 | 65.99 | 1.04 | 69.55 | 139.10 | 0.67 | 79.28 | 158.55 | 3.05 |
| 複合材料 | 42.94 | 85.87 | 1.35 | 84.30 | 168.60 | 0.81 | 82.81 | 165.61 | 3.18 |



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.2.4 小結

綜合以上，本章重點成果摘錄如下：

1. 以複合材料的效果最佳，在單一離子溶液中，銅離子吸附容量 155.90 mg/g，去除率 77.95%；鉛離子吸附容量 197.02 mg/g，去除率 98.51%；鉻離子吸附容量 198.15 mg/g，去除率 99.08%。
2. 在混合離子溶液中，銅離子吸附容量 85.87 mg/g，去除率 42.94%；鉛離子吸附容量 168.60 mg/g，去除率 84.30%；鉻離子吸附容量 165.61 mg/g，去除率 82.81%。
3. 複合材料可能吸附機制多以靜電力、離子交換及化學鍵結複合物之形式為主，後續結合吸附前後材料之官能基鑑定去判斷機制類型。



第五章、結果與討論

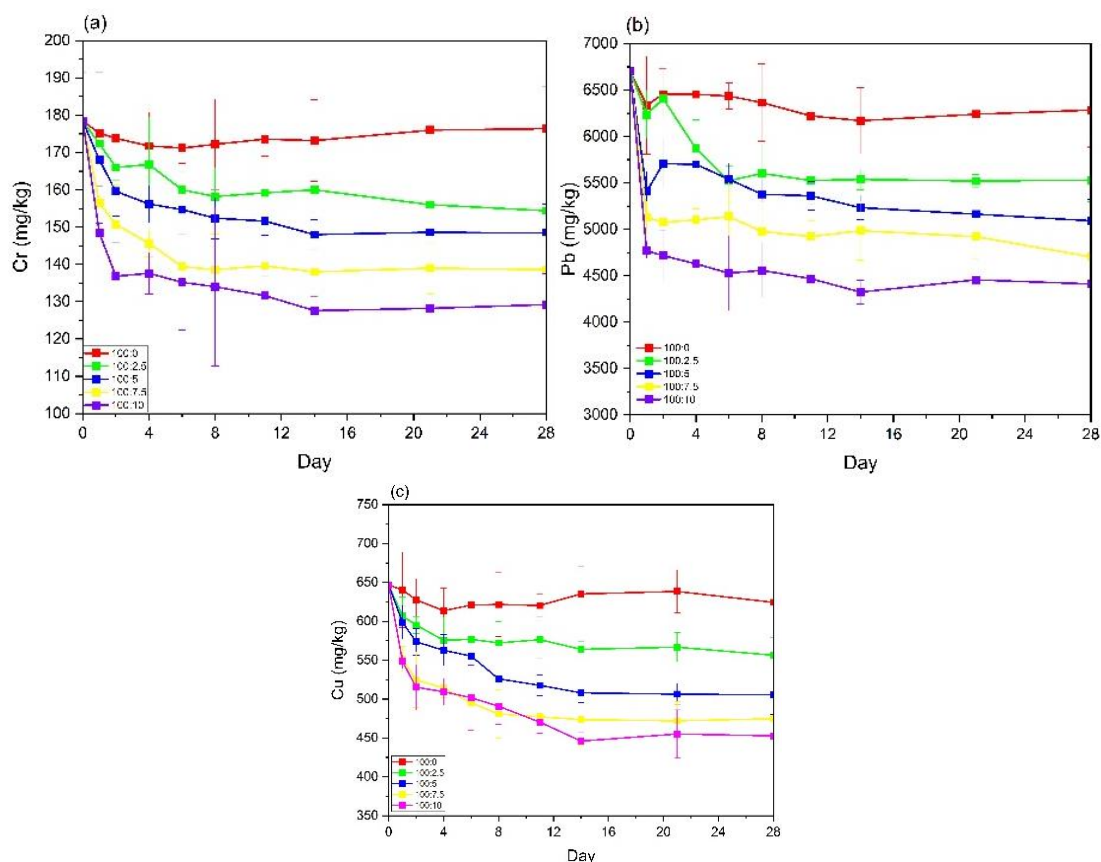
5.3 受污染土壤吸附試驗

本節係使用實際受污染土壤進行吸附測試，實驗各取受污染土壤（以鉻、鉛、銅為主）100 克分別裝於 5 個容器中，並分別添加 0、2.5、5.0、7.5 及 10.0 克複合材料後，再加入 300 mL 去離子水，之後每 7 日澆淋 100 mL 一次，試驗過程剪影詳如圖五十一所示。



圖五十一、使用受污染土壤進行吸附試驗配置剪影

隨後，於第 0、1、2、4、6、8、11、14、21 及 28 天取適量土樣（分裝 5 份樣品）烘乾後，秤取 0.5 g（經秤至 1 mg），經微波消化後過濾消化液體（約 8 mL），並加去離子水稀釋至 15 mL，用 ICP-OES 測其稀釋消化液之重金屬濃度。實驗結果如表十七，並根據土壤重金屬含量與試驗時間作圖，詳如圖五十二所示。



圖五十二、土壤中重金屬濃度隨時間變化圖：(a) Cr；(b) Pb；(c) Cu



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

表十七、生物炭水凝膠複合材料施用於受重金屬污染土壤重金屬殘留 ($n=5$)

| 土壤材料比 | 鉻 (mg/kg) | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 天 | 1 天 | 2 天 | 4 天 | 6 天 | 8 天 | 11 天 | 14 天 | 21 天 | 28 天 |
| 100 : 0.0 | 178.4 | 175.2 | 173.8 | 171.8 | 171.2 | 172.2 | 173.6 | 173.2 | 176.0 | 176.4 |
| 100 : 2.5 | 178.4 | 172.4 | 166.0 | 166.8 | 160.0 | 158.2 | 159.2 | 160.0 | 156.0 | 154.4 |
| 100 : 5.0 | 178.4 | 168.0 | 159.6 | 156.2 | 154.7 | 152.4 | 151.6 | 148.0 | 148.6 | 148.4 |
| 100 : 7.5 | 178.4 | 156.4 | 150.8 | 145.6 | 139.4 | 138.6 | 139.6 | 138.0 | 139.0 | 138.6 |
| 100 : 10 | 178.4 | 148.4 | 136.8 | 137.6 | 135.2 | 134.0 | 131.6 | 127.6 | 128.2 | 129.2 |
| 土壤材料比 | 鉛 (mg/kg) | | | | | | | | | |
| | 0 天 | 1 天 | 2 天 | 4 天 | 6 天 | 8 天 | 11 天 | 14 天 | 21 天 | 28 天 |
| 100 : 0.0 | 6701.6 | 6336.8 | 6456.0 | 6454.4 | 6435.2 | 6365.2 | 6220.8 | 6170.8 | 6239.6 | 6284.4 |
| 100 : 2.5 | 6701.6 | 6235.2 | 6406.4 | 5868.8 | 5522.8 | 5602.4 | 5525.6 | 5537.2 | 5519.2 | 5529.2 |
| 100 : 5.0 | 6701.6 | 5407.2 | 5706.8 | 5699.2 | 5538.4 | 5377.6 | 5359.6 | 5233.6 | 5162.6 | 5091.6 |
| 100 : 7.5 | 6701.6 | 5126.4 | 5075.6 | 5100.0 | 5137.6 | 4976.4 | 4922.0 | 4985.6 | 4920.8 | 4704.0 |
| 100 : 10 | 6701.6 | 4767.6 | 4717.6 | 4627.6 | 4527.2 | 4557.6 | 4466.8 | 4323.2 | 4456.0 | 4410.0 |
| 土壤材料比 | 銅 (mg/kg) | | | | | | | | | |
| | 0 天 | 1 天 | 2 天 | 4 天 | 6 天 | 8 天 | 11 天 | 14 天 | 21 天 | 28 天 |
| 100 : 0.0 | 646.8 | 640.4 | 627.6 | 613.6 | 620.8 | 621.6 | 620.4 | 635.2 | 638.4 | 624.4 |
| 100 : 2.5 | 646.8 | 606.8 | 595.2 | 575.6 | 576.8 | 572.3 | 576.4 | 564.0 | 566.8 | 556.4 |
| 100 : 5.0 | 646.8 | 598.8 | 573.6 | 562.8 | 555.3 | 526.0 | 517.6 | 508.0 | 506.3 | 505.4 |
| 100 : 7.5 | 646.8 | 551.6 | 524.8 | 514.0 | 495.2 | 480.8 | 477.2 | 473.6 | 472.0 | 474.8 |
| 100 : 10 | 646.8 | 548.4 | 515.2 | 509.4 | 501.8 | 490.8 | 470.4 | 446.0 | 455.2 | 452.8 |

第五章、結果與討論

根據實驗結果，施用複合材料 7 天後，吸附情況趨於平緩。不同複合材料施用比之去除率如表十八。

表十八、不同比例的土壤與與複合材料之重金屬去除率

| 土壤：複合材料 | 去除率 (%) | | |
|----------|------------|------------|------------|
| | Cr | Pb | Cu |
| 100:2.5 | 13.5 ± 2.3 | 17.5 ± 2.3 | 14.0 ± 1.5 |
| 100:5.0 | 16.8 ± 1.6 | 24.0 ± 1.2 | 21.9 ± 2.7 |
| 100:7.5 | 22.3 ± 1.7 | 29.8 ± 2.4 | 26.6 ± 1.9 |
| 100:10.0 | 27.6 ± 2.4 | 34.2 ± 2.7 | 30.0 ± 1.3 |

綜合以上，根據實驗結果，施用複合材料 7 天後，吸附情況趨於平緩。施用比 100:10 效果較佳，其去除率 Cr 約為 27.6%、Pb 約為 34.2%、Cu 約為 30.0%。實驗結果亦顯示：不施用複合材料情況下，也會有 2%之重金屬被水溶解出來。

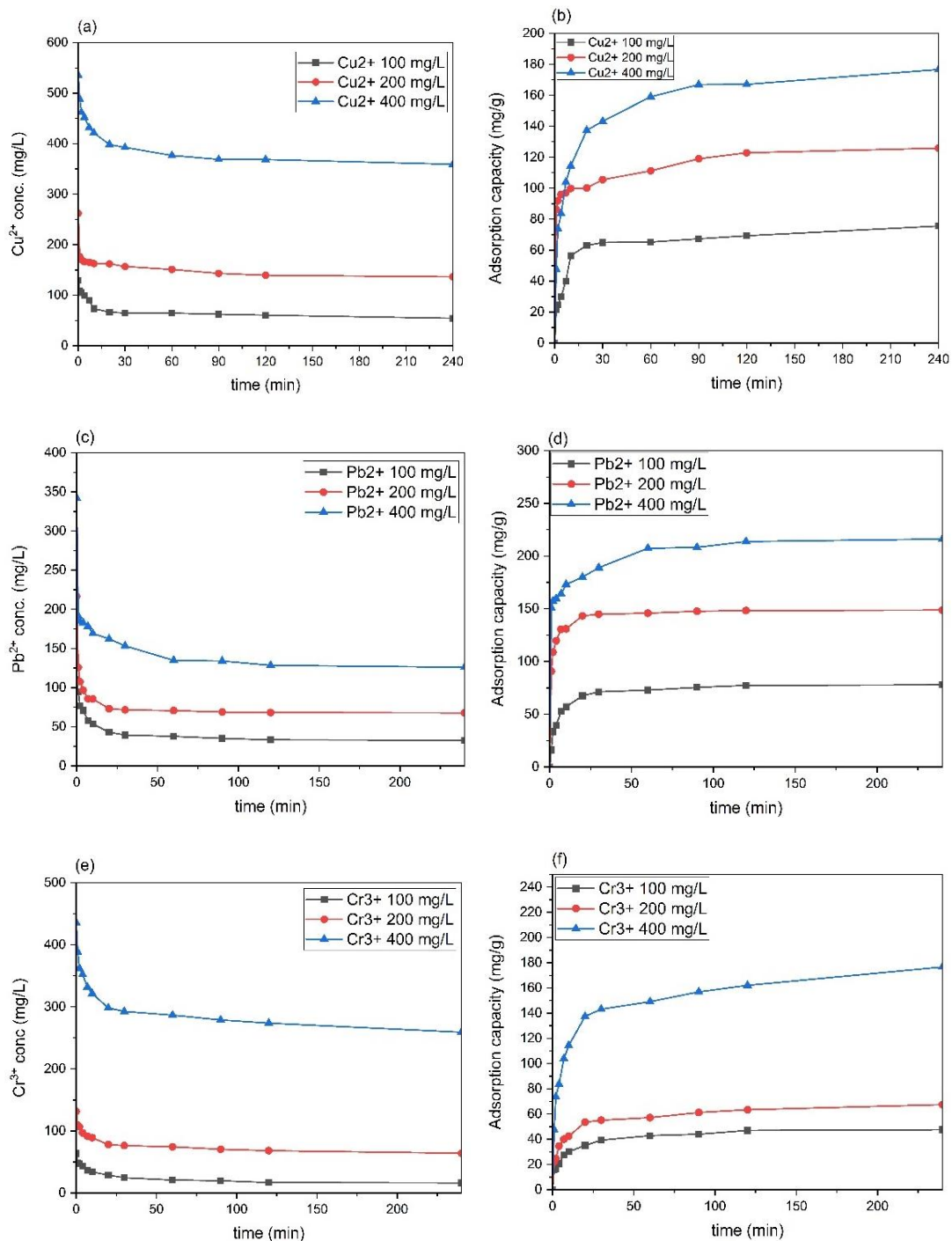


開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.4 複合材料吸附受污染土壤重金屬機制、動力學及熱力學模型

5.4.1 單離子溶液吸附實驗

本節進行利用約 100、200、400 mg/L 重金屬溶液 (Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 單金屬離子) 100 mL，加入 1 克生物炭水凝膠複合材料，於第 0、1、2、4、7、10、20、30、60、90、120、240 分鐘取溶液並測量其重金屬濃度，結果如圖五十三所示。



圖五十三、吸附後溶液重金屬離子濃度：(a) Cu^{2+} 、(c) Pb^{2+} 、(e) Cr^{3+} ，以及吸附容

量：(b) Cu^{2+} 、(d) Pb^{2+} 、(f) Cr^{3+}

根據實驗結果，複合材料在重金屬較低濃度（100 及 200 mg/L）情況下，於 30 分鐘後可達吸附平衡；然而，於較高濃度（400 mg/L）情況下，於 60 分鐘後可達吸附平衡。

5.4.2 共存離子干擾實驗

關於共存離子干擾實驗，本小節配置 200 mg/L 重金屬溶液(Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}) 100 mL 中內含 100 mg/L 之 Na^{+} (Ca^{2+} 、 K^{+})，加入 1 克生物炭水凝膠複合材料，吸附時間為 240 min。相關重金屬去除率結果如表十九所示，結果顯示：添加 Na^{+} 、 K^{+} 及 Ca^{2+} 雖然對複合材料之重金屬去除率略有影響，會使去除率略微下降， Cu^{2+} 去除率下降 0.70% (Na^{+})、2.14% (K^{+}) 及 4.46% (Ca^{2+})； Pb^{2+} 去除率下降 0.82% (Na^{+})、1.20% (K^{+}) 及 4.42% (Ca^{2+})； Cr^{3+} 去除率下降 0.28% (Na^{+})、1.54% (K^{+}) 及 6.44% (Ca^{2+})。

表十九、添加 Na^{+} 、 K^{+} 及 Ca^{2+} 對複合材料重金屬去除率結果

| 實驗組別 | 去除率(%) | | |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Cu^{2+} | Pb^{2+} | Cr^{3+} |
| 控制組（無添加） | 45.38 ± 1.14 | 82.76 ± 1.48 | 80.52 ± 1.38 |
| 添加 Na^{+} | 44.68 ± 1.56 | 81.94 ± 1.35 | 80.24 ± 1.29 |
| 添加 K^{+} | 43.24 ± 1.29 | 81.56 ± 1.22 | 78.98 ± 1.44 |
| 添加 Ca^{2+} | 40.92 ± 1.06 | 78.34 ± 1.59 | 74.08 ± 1.17 |

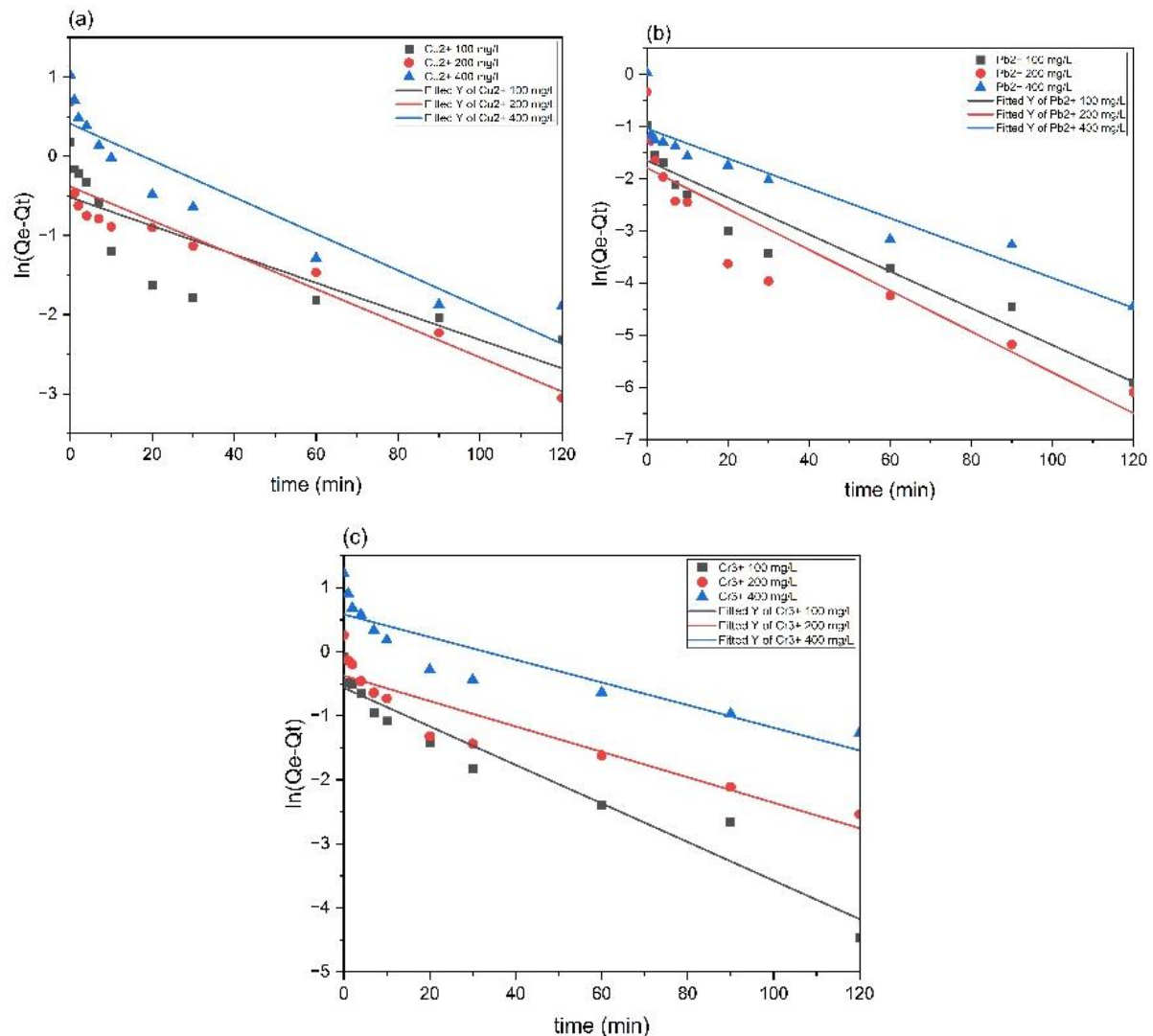
本實驗研析主要存在於土壤中大量之陽離子 (Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+}) 是否對複合材料之吸附點位產生影響，由於複合材料有部分是以離子交換之型式吸附於材料之中，故需探討共存陽離子之干擾。根據實驗結果發現，確實與共存離子之帶電量 (Na^{+} 、 Ca^{2+}) 及離子大小 (Na^{+} 、 K^{+}) 有關。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.4.3 動力學模型

關於吸附動力學，本研究使用偽一階（Pseudo-First-Order）與偽二階（Pseudo-Second-Order）動力模型，描述重金屬於土壤中吸附固定行為與速率。利用 $\ln(Q_e - Q_t)$ 與時間 t 作圖，數據分析結果如圖五十四所示，回歸線斜率絕對值為 K_1 速率常數 (min^{-1})。



圖五十四、應用偽一階動力學模型模擬重金屬吸附：(a) Cu^{2+} 、(b) Pb^{2+} 、(c) Cr^{3+}

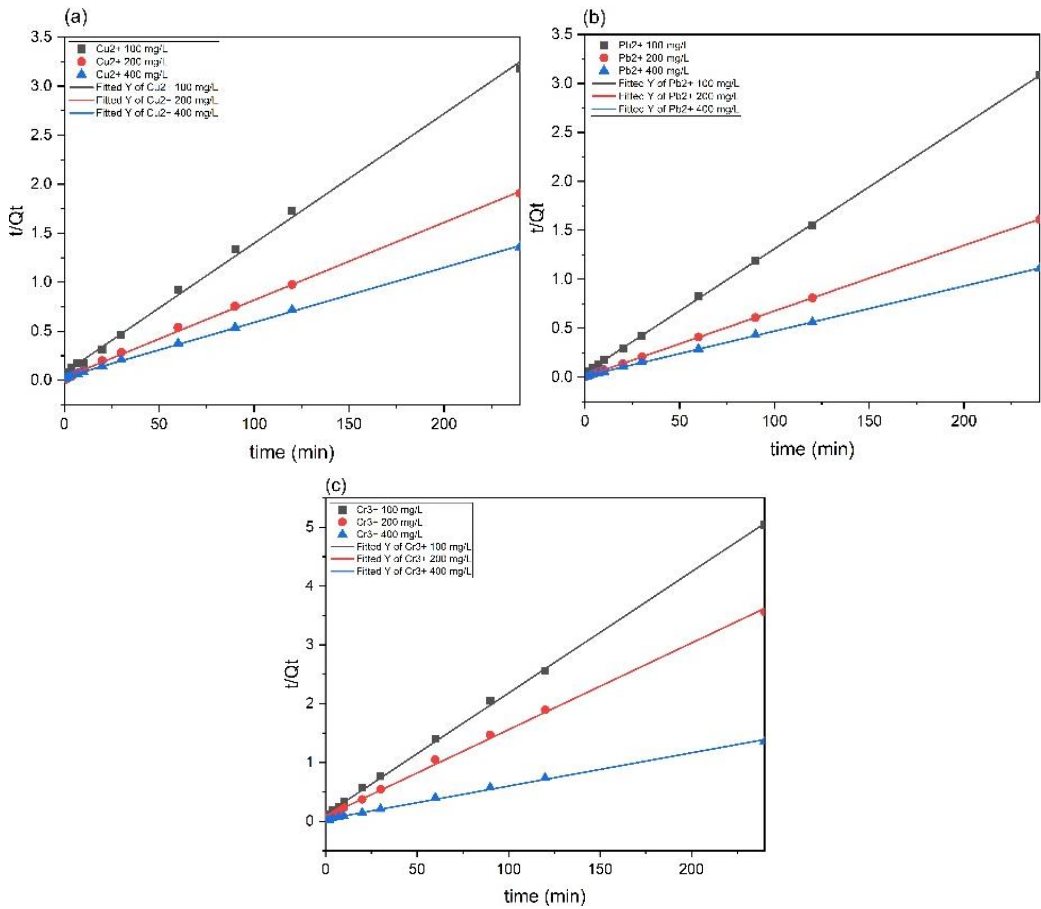
偽一階動力學模型模擬結果如表二十。模擬結果 R^2 值均小於 0.995，結果顯示：吸附型式與偽一階動力學模型較不接近。

第五章、結果與討論

表二十、偽一階動力學模型模擬結果

| 金屬 | 動力學參數 | 初始濃度 | | |
|----|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 100 ppm | 200 ppm | 400 ppm |
| Cu | R ² | 0.701 | 0.84 | 0.881 |
| | k ₁ (min ⁻¹) | 0.018 ±0.004 | 0.022 ±0.003 | 0.023 ±0.003 |
| Pb | R ² | 0.916 | 0.838 | 0.895 |
| | k ₁ (min ⁻¹) | 0.035 ±0.004 | 0.039±0.006 | 0.029 ±0.003 |
| Cr | R ² | 0.939 | 0.854 | 0.812 |
| | k ₁ (min ⁻¹) | 0.030 ±0.003 | 0.020±0.003 | 0.018 ±0.003 |

關於應用偽二階動力學模型模擬重金屬吸附，利用 t/Q_t 與時間 t 作圖，數據分析結果如圖五十五：其回歸線斜率為 $1/Q_e$ ，y 截距為 $1/K_2Q_e^2$ ，計算後可得出速率常數 K_2 (g mmol⁻¹min⁻¹)。其偽一階動力學模型模擬結果如表二十一。在不同濃度下的模擬結果，其 R^2 值在 0.997~0.999 之間，表示複合材料主要吸附方式以化學吸附為主，通常以錯合與電子交換型式；以初始濃度 400 ppm 為例，吸附容量 (Q_e) Cu 約為 178.57 mmol/g；Pb 約為 217.39 mmol/g；Cr 約為 176.99 mmol/g。



圖五十五、應用偽二階動力學模型模擬重金屬吸附：(a) Cu²⁺、(b)Pb²⁺、(c)Cr³⁺

開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

表二十一、偽二階動力學模型模擬結果

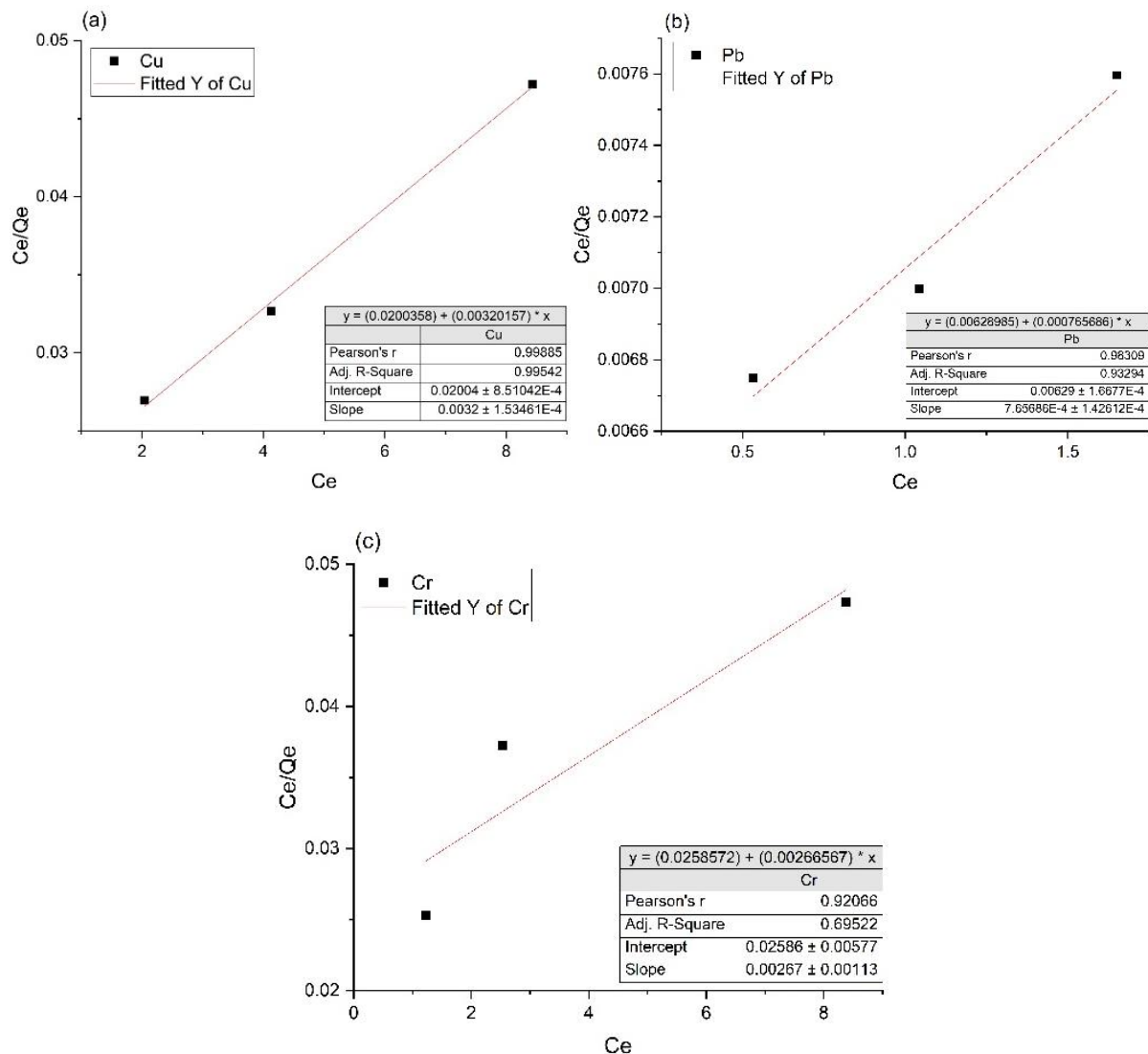
| 金屬 | 動力學參數 | 初始濃度 | 初始濃度 | 初始濃度 |
|----|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 100 ppm | 200 ppm | 400 ppm |
| Cu | R ² | 0.998 | 0.999 | 0.999 |
| | k ₂ (g mmol ⁻¹ min ⁻¹) | (2.27 ±0.14) × 10 ⁻³ | (2.40 ±0.09) × 10 ⁻³ | (1.04 ±0.15) × 10 ⁻³ |
| | Q _e (mmol/g) | 75.70 ± 0.08 | 126.26 ± 0.12 | 178.57 ± 0.13 |
| Pb | R ² | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| | k ₂ (g mmol ⁻¹ min ⁻¹) | (3.44 ±0.24) × 10 ⁻³ | (0.68 ±0.13) × 10 ⁻³ | (1.89 ±0.24) × 10 ⁻³ |
| | Q _e (mmol/g) | 79.05 ±0.07 | 149.25 ±0.11 | 217.39 ±0.14 |
| Cr | R ² | 0.999 | 0.998 | 0.997 |
| | k ₂ (g mmol ⁻¹ min ⁻¹) | (0.36 ±0.13) × 10 ⁻³ | (2.54 ±0.14) × 10 ⁻³ | (0.92 ±0.06) × 10 ⁻³ |
| | Q _e (mmol/g) | 48.50 ±0.08 | 67.89 ±0.10 | 176.99 ±0.12 |



第五章、結果與討論

5.4.4 等溫吸附模型

本研究使用 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模型，計算此複合材料之相關熱力學性質。以 Langmuir 模型為例，以 C_e/Q_e 與 C_e 作圖，回歸結果如圖五十六，各項模擬參數於表二十二。根據模擬結果分析，Cu 及 Pb 較吻合 Langmuir 吸附模式，偏向單層吸附；最大吸附量 (Q_{\max}) Cu 約為 312.5 mmol/g；Pb 約為 1306.0 mmol/g；Cr 約為 374.5 mmol/g。Langmuir 等溫吸附模型基於三大假設：(1) 所有活性位點上的吸附可能性相同，即均勻吸附；(2) 吸附材料為單層吸附；(3) 每個吸附點位上之吸附行為獨立於其他相鄰點位，不互相引響。根據本研究數據分析結果，此複合材料對 Cu 及 Pb 之迴歸結果較佳，代表材料對 Cu 及 Pb 屬於單層且均勻吸附於活性點位。



圖五十六、應用 Langmuir 等溫吸附模型模擬結果：(a) Cu、(b) Pb、(c) Cr

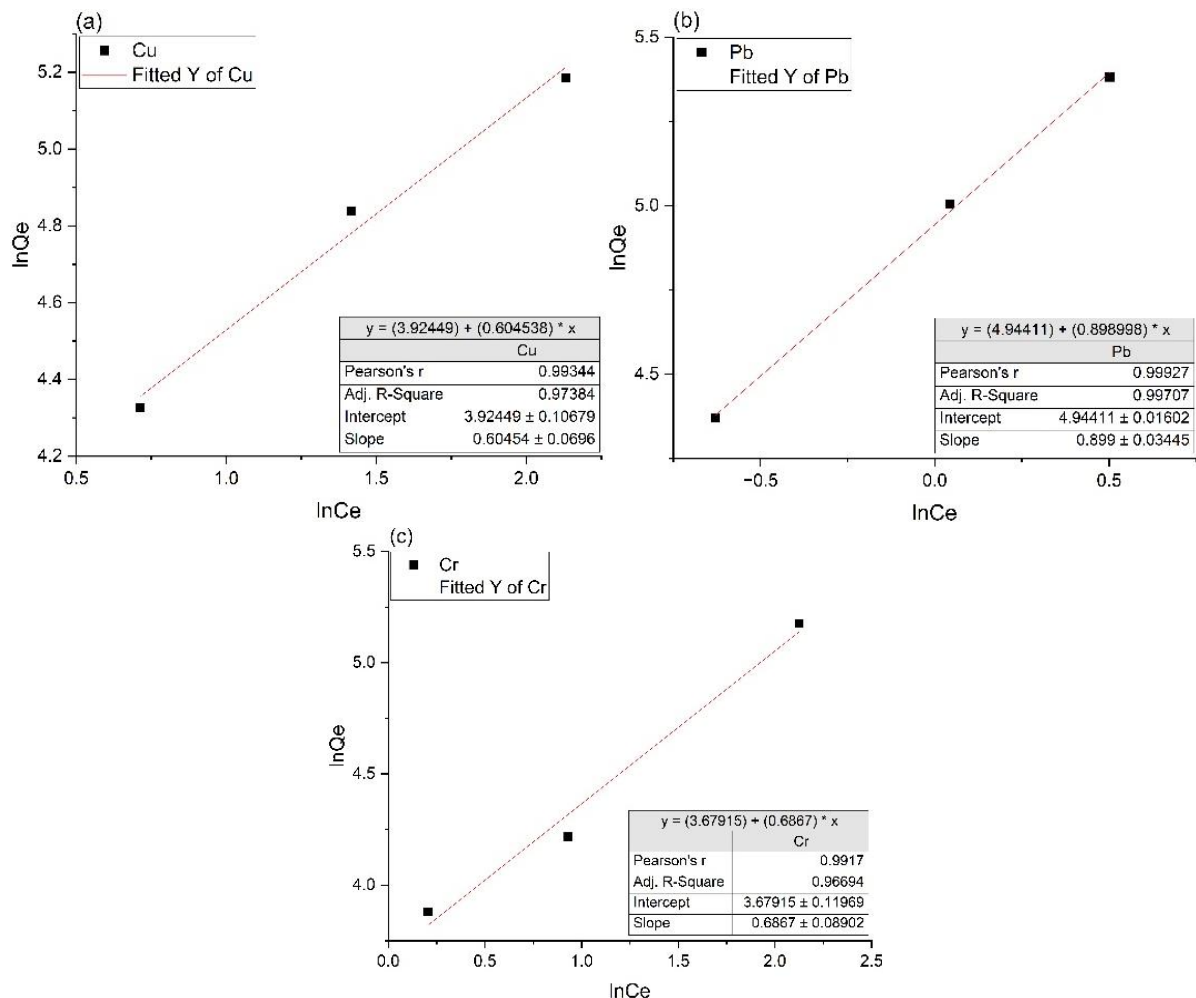


開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

表二十二、Langmuir 等溫吸附模型模擬參數：(a) Cu、(b) Pb、(c) Cr

| 金屬 | R ² | K _L | Q _{max} (mmol/g) |
|----|----------------|----------------|---------------------------|
| Cu | 0.995 | 0.160 ± 0.025 | 312.5 ± 0.9 |
| Pb | 0.933 | 0.122 ± 0.018 | 1306.0 ± 1.4 |
| Cr | 0.695 | 0.103 ± 0.034 | 374.5 ± 1.8 |

應用 Freundlich 等溫吸附模型則以 $\ln Q_e$ 與 $\ln C_e$ 作圖，回歸結果如圖五十七。根據模擬結果分析，Cu、Pb 及 Cr 較吻合 Freundlich 吸附模式， $1/n$ 代表吸附強度，數字越大強度越小，根據實驗結果吸附強度 $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb}$ 。Freundlich 常數 K_F 銅約為 $50.63 \text{ mmol g}^{-1}$ 、鉛約為 $140.35 \text{ mmol g}^{-1}$ 、鉻約為 $39.61 \text{ mmol g}^{-1}$ 。Freundlich 等溫吸附模型中 n 值可解釋吸附物和吸附材間相互作用，對於有利吸附過程，其 n 值在 1~10 之間， n 值越大，吸附劑和吸附物之間相互作用力越大；對於 n 值小於 1 的情況，則吸附作用幾乎可忽略。根據實驗結果顯示，複合材料之吸附強度 $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb}$ ，此結果也與第 5.2.3 節之混合離子溶液結果相符。



圖五十七、應用 Freundlich 等溫吸附模型模擬結果：(a) Cu、(b) Pb、(c) Cr



第五章、結果與討論

表二十三、應用 Freundlich 等溫吸附模型模擬參數：(a) Cu、(b) Pb、(c) Cr

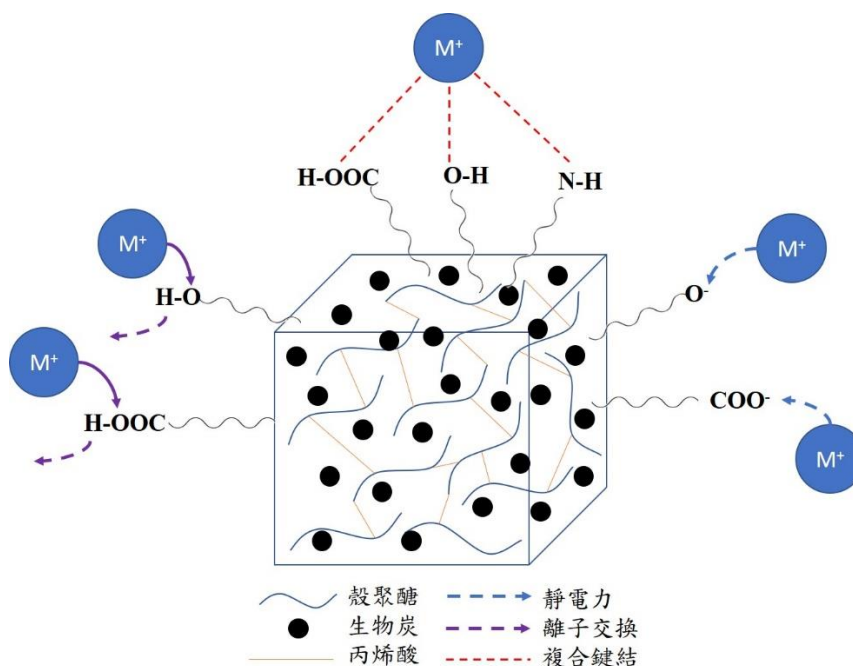
| 金屬 | R^2 | $K_F(\text{mmol g}^{-1})$ | $1/n$ |
|----|-------|---------------------------|-------------------|
| Cu | 0.974 | 50.63 ± 1.03 | 0.605 ± 0.070 |
| Pb | 0.997 | 140.35 ± 2.31 | 0.899 ± 0.034 |
| Cr | 0.967 | 39.61 ± 0.96 | 0.687 ± 0.089 |



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.4.5 吸附材料之吸附機制

瞭解吸附機制有助於提高吸附材之吸附性能，根據吸附過程機制，選擇合適吸附材料用於吸附重金屬離子。各種關於殼聚糖之吸附材表面對重金屬離子吸附機制研究，包括以離子交換、金屬離子螯合、靜電力吸附以及表面沉澱為主要吸附機制。因此，關於生物炭水凝膠複合材料吸附重金屬可能機制，詳如圖五十八所示，並說明如下。



資料來源：本團隊繪製

圖五十八、生物炭水凝膠複合材料吸附重金屬可能機制

離子交換是吸附材表面結合陽離子 (H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等) 與溶液中重金屬離子進行交換的化學吸附過程 [83]。根據 Cid 等人 [84] 研究，確定離子交換過程作用的最簡單方法之一是測量吸附過程完成後釋放到溶液中之陽離子 (例如： H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 量。

金屬離子螯合亦是殼聚糖作為吸附材主要機制，殼聚糖的胺基 ($-NH_2$) 和羥基 ($-OH$) 上孤電子對，將其電子貢獻給缺電子之金屬陽離子 d 軌域，並形成螯合物。在胺基和羥基之間，由於氮原子之電負性較低，胺基對金屬離子吸附表現出較好貢獻 [85]。

pH 值是靜電力吸附以及螯合機制的關鍵控制因素， pH_{pzc} 是吸附材表面電荷為零時之 pH 值。當 pH 值低於 pH_{pzc} 時，吸附材表面帶正電荷，導致金屬離子與吸附材之間產生排斥力，進而降低吸附性能；另一方面，當 pH 值大於 pH_{pzc} 時，



第五章、結果與討論

吸附材和金屬離子之間的吸引力會增加吸附容量 [86]。

表面沉澱涉及在吸附材表面形成不溶性金屬氧化物和氫氧化物，這種沉澱通常是由於吸附材官能基與金屬離子之間之氧化還原反應而發生的。當吸附材表面上的金屬濃度增加超出其能力時，與上述討論機制相比，表面沉澱機制之動力學要慢得多 [87]。

吸附過程不僅取決於吸附材，亦取決於被吸附物之特性，例如：某些金屬離子比其他金屬離子優先吸附，主要和金屬離子的共價指數、電負度及電子親和力有關。依據 Tian 等人 [86] 研究，測試聚丙烯酸功能化羧甲基殼聚糖微球對多種離子的吸附性能，發現金屬吸附遵循順序 $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Al(III)} > \text{Na(I)}$ ；計算每種金屬離子的電負度和電子親和力， Ni(II) 顯示出最高的電負度和電子親和力，其順序為 $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Al(III)} > \text{Na(I)}$ ，因此，很好地解釋金屬吸收之順序。在 Peralta 等人 [87] 研究中，使用共價指數（離子半徑與其在晶體中的電負性的乘積）解釋磁性殼聚糖複合材料吸附所獲得之 $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$ 順序。 Pb(II) 、 Cu(II) 和 Ni(II) 的共價指數分別為 3.89、3.39 和 2.62，這與吸附容量趨勢一致，證明共價指數可以解釋選擇性之有用參數吸附材對特定金屬離子的影響。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.4.6 小結

1. 複合材料吸附過程較貼合偽二階動力學模型，表示複合材料主要吸附方式以化學吸附為主，通常以鉗合與電子交換的型式。以初始濃度 400 ppm 為例，吸附容量(Q_e)Cu 約為 178.57 mmol/g; Pb 約為 217.39 mmol/g; Cr 約為 176.99 mmol/g。
2. 根據 Langmuir 等溫吸附模型模擬結果分析，Cu 及 Pb 較吻合 Langmuir 吸附模式，偏向單層吸附。最大吸附量 (Q_{\max}) Cu 約為 312.5 mmol/g; Pb 約為 1306.0 mmol/g; Cr 約為 374.5 mmol/g。
3. 根據 Freundlich 等溫吸附模型模擬結果分析，Cu、Pb 及 Cr 較吻合 Freundlich 吸附模式， $1/n$ 代表吸附強度，數字越大強度越小，根據實驗結果吸附強度 $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb}$ 。Freundlich 常數 K_F 銅約為 50.63 mmol g⁻¹、鉛約為 140.35 mmol g⁻¹、鉻約為 39.61 mmol g⁻¹。
4. 添加 Na⁺、K⁺及 Ca²⁺雖然對複合材料之重金屬去除率略有影響，會使去除率略微下降。



5.5 複合材料脫附與再生試驗及施用標準作業

5.5.1 脫附與再生試驗

本節說明進行脫附與再生實驗之成果。關於複合材料脫附試驗，先取少許吸附後的複合材料利用王水-微波消化法處理後測量重金屬含量，再使用 0.5 M 100 mL HCl 作為脫附液，並取 1 g 吸附後的複合材料浸泡於脫附液，加熱至 60 °C 維持 2 小時。HCl 作為強無機酸為最廣泛使用之酸性脫附劑，用於殼聚糖及其衍生物中重金屬離子的脫附，大量 H^+ 離子供給會減弱吸附基團與金屬離子之間相互作用，而 HCl 中的 Cl^- 易與重金屬離子形成錯合物，然後再釋放到溶液中。本計畫測量脫附液重金屬含量，換算材料脫附量計算脫附率，並進行試驗三組，試驗結果如表二十四所示。結果顯示：複合材料對於銅之脫附率為 93.50~94.24%；鉛之脫附率為 90.46~92.16%；鉻之脫附率為 91.91~92.48%。

表二十四、複合材料脫附試驗結果

| 組別 | 實驗 | 銅(mg/g) | 鉛(mg/g) | 鉻(mg/g) |
|----|-----|----------------|-----------------|-----------------|
| 一 | 脫附前 | 84.68 | 165.64 | 165.62 |
| | 脫附後 | 5.21 (-93.85%) | 12.98 (-92.16%) | 13.40 (-91.91%) |
| 二 | 脫附前 | 80.16 | 167.48 | 160.34 |
| | 脫附後 | 4.62 (-94.24%) | 15.98 (-90.46%) | 12.48 (-92.21%) |
| 三 | 脫附前 | 83.24 | 163.16 | 156.48 |
| | 脫附後 | 5.41 (-93.50%) | 12.92 (-92.08%) | 11.76 (-92.48%) |

將脫附後材料再進行吸附試驗，取 200 mg/L 重金屬溶液 (Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}) 加入再生之複合材料，吸附 240 min 後量測溶液重金屬濃度，計算吸附容量。再脫附再生，重複再生使用三次，結果如表二十五所示。結果顯示：再生三次後吸附容量下降 8.03% (銅)；5.19% (鉛)；5.23% (鉻)。

表二十五、再生後材料吸附測試

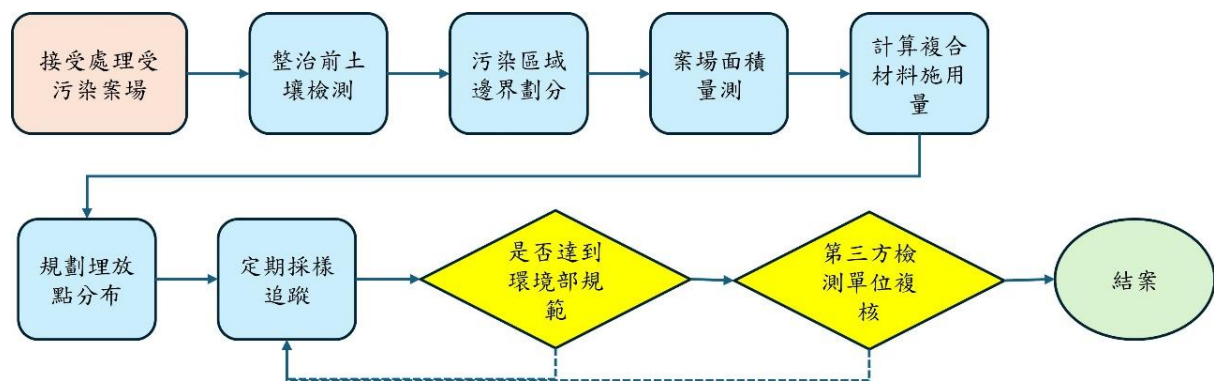
| 再生次數 | 銅 (mg/g) | 鉛 (mg/g) | 鉻 (mg/g) |
|-------|----------------|-----------------|-----------------|
| 第 0 次 | 84.68 | 165.64 | 165.62 |
| 第 1 次 | 82.74 (-2.29%) | 163.72 (-1.16%) | 163.90 (-1.04%) |
| 第 2 次 | 80.04 (-5.48%) | 159.82 (-3.51%) | 160.78 (-2.92%) |
| 第 3 次 | 77.88 (-8.03%) | 157.04 (-5.19%) | 156.96 (-5.23%) |



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.5.2 施用標準作業流程及成本計算

本小節研擬將生物質衍生炭水膠複合材料應用於土壤重金屬固定等土壤永續韌性治理相關策略及方案，整治策略流程詳如圖五十九所示。施用前先進行污染場址土壤檢測，確認欲吸附之重金屬含量，後續進行地界劃分，量測污染場址面積，根據污染物之濃度以及土地面積，計算出所需複合材料之用量並進行埋放並注水，依案場大小合理規劃採樣點，每七天採樣一次定期追蹤，其檢測數值是否符合法定標準並評估是否要再添加複合材料，若低於法定標準，可請第三方檢測單位複驗，合格後可結案。透過本計畫所開發之生物質衍生炭水膠複合材料，可應用於輕度或中度污染的土壤整治之外，亦可應用在有污染風險之農田土地上，達到預防性整治之效益，而於整治時吸附過重金屬污染之複合材料之移除，為此複合材料未來之優先研究方向。



圖五十九、研擬施用複合材料進行重金屬污染整治流程

本研究將複合材料製作流程標準化後，計算製程原料成本，細節彙整詳如表二十六所示。從蝦殼（約 3 g）提取每克殼聚醣藥品之成本約新台幣 11.4 元，相較於市售殼聚醣（Sigma Aldrich）平均每克約新台幣 92 元，此市售殼聚醣費用比本研究透過實驗室方法提取約高出 10 倍。另一方面，比較我國廢棄物處理費每公斤達約新台幣 2,080 元，相當於每處理 3 克蝦殼約需新台幣 6.25 元；燒製每克生物炭燒製藥品成本約新台幣 7.67 元。複合材料製備（約 3 g）藥品成本約新台幣 96 元，因此，本研究製備每克複合材料成本約新台幣 24 元。



第五章、結果與討論

表二十六、比較複合材料合成成本

| 項目 | 化學品 | 用量 | 成本(新台幣) |
|-----------------|-----------------|---------|---------|
| 殼聚醣 (1 g) | 濃鹽酸 | 4.8 mL | 2.02 |
| | 氫氧化鈉 | 7.2 g | 9.36 |
| | 合計 | | 11.38 |
| 生物炭 (1g) | 氫氧化鉀 | 0.5 g | 6.66 |
| | 濃鹽酸 | 2.4 mL | 1.01 |
| | 合計 | | 7.67 |
| 複合材料 (約 3 g) | 醋酸 | 2 mL | 2.4 |
| | 丙烯酸 | 11.2 mL | 56 |
| | 過硫酸銨 | 0.2 g | 2.0 |
| | 氫氧化鈉 | 4.0 g | 5.2 |
| | 酒精 | 100 mL | 12 |
| | (再加上殼聚堂和生物炭) 合計 | | 95.58 |

5.5.3 小結

1. 關於複合材料進行脫附試驗，銅之脫附率為 93.50~94.24 %；鉛之脫附率為 90.46~92.16 %；鉻之脫附率為 91.91~92.48 %。
2. 複合材料再生使用三次後吸附容量下降 8.03%(銅)；5.19%(鉛)；5.23% (鉻)。
3. 研擬出利用生物質衍生炭水膠複合材料應用於土壤重金屬固定等土壤永續韌性治理相關策略及方案及整治策略流程。
4. 本計畫開發實驗室提取之殼聚醣成本費用約為市售殼聚醣的十分之一，而本計畫實驗室製備生物質衍生炭水膠複合材料每克約新台幣 24 元。



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

5.6 結論與建議

5.6.1 結論

1. 從蝦殼提取殼聚醣，經過三步驟：(1)去礦物質化；(2)去蛋白質化；(3)去乙醯基化。乾蝦殼粉進行燒製生物炭，重量僅剩原蝦殼粉量的約 32.3%。
2. 製成之生物炭水凝膠複合材料，在單一離子溶液中，銅離子吸附容量 155.90 mg/g；鉛離子吸附容量 197.02 mg/g；鉻離子吸附容量 198.15 mg/g。而在混合離子溶液中，銅離子吸附容量 85.87 mg/g；鉛離子吸附容量 168.60 mg/g；鉻離子吸附容量 165.61 mg/g。
3. 施用複合材料於受污染土壤 7 天後，吸附情況趨於平緩，其去除率 Cr 約為 27.6%、Pb 約為 34.2%、Cu 約為 30.0%。
4. 複合材料吸附過程較貼合偽二階動力學模型，表示複合材料主要吸附方式以化學吸附為主，通常以錯合與電子交換之型式。Cu 及 Pb 較吻合 Langmuir 吸附模式，偏向單層吸附；最大吸附量 (Q_{\max}) Cu 約為 312.5 mmol/g；Pb 約為 1306.0 mmol/g；Cr 約為 374.5 mmol/g。另一方面，Cu、Pb 及 Cr 皆吻合 Freundlich 吸附模式，吸附強度 $Cu > Cr > Pb$ 。
5. 添加 Na^+ 、 K^+ 及 Ca^{2+} 雖然對複合材料之重金屬去除率略有影響，會使去除率略微下降；關於複合材料脫附試驗，銅的脫附率為 93.50~94.24%；鉛的脫附率為 90.46~92.16%；鉻的脫附率為 91.91~92.48%。複合材料再生使用三次後吸附容量下降 8.03 % (銅)；5.19 % (鉛)；5.23 % (鉻)。
6. 本計畫開發實驗室提取之殼聚醣成本費用約為市售殼聚醣的十分之一；本計畫製備生物質衍生炭水凝膠複合材料每克約新台幣 24 元。

5.6.2 建議

本研究建議包括：

1. 未來應持續參考國外文獻針對廢棄生物質資源化技術，精進複合材料製程成本及效率。
2. 透過脫附試驗可以達到回收土壤重金屬，未來宜設計將複合材料從土壤中分離回收之方法（例如磁化修飾後利用磁鐵將材料與土壤進行分離），並應強化材料機械性質分析。
3. 未來進行現地模場試驗，模擬實際農田施用，比較複合材料施用於水稻田與旱田差異，建立完整農田土壤吸附模型。



第六章、參考文獻

1. Pakizeh, M., A. Moradi, and T. Ghassemi, *Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells*. European Polymer Journal, 2021. **159**.
2. Hisham, F., et al., *Facile extraction of chitin and chitosan from shrimp shell*. Materials Today: Proceedings, 2021. **42**: p. 2369-2373.
3. Grifoni, M., et al., *Soil Remediation: Towards a Resilient and Adaptive Approach to Deal with the Ever-Changing Environmental Challenges*. Environments, 2022. **9**(2).
4. Awasthi, G., et al., *Sustainable Amelioration of Heavy Metals in Soil Ecosystem: Existing Developments to Emerging Trends*. Minerals, 2022. **12**(1).
5. Masud, M.A.A., et al., *A critical review of sustainable application of biochar for green remediation: Research uncertainty and future directions*. Sci Total Environ, 2023. **904**: p. 166813.
6. Sixto-Berrocal, A.M., et al., *Chitin/chitosan extraction from shrimp shell waste by a completely biotechnological process*. Int J Biol Macromol, 2023. **230**: p. 123204.
7. Doyo, A.N., R. Kumar, and M.A. Barakat, *Recent advances in cellulose, chitosan, and alginate based biopolymeric composites for adsorption of heavy metals from wastewater*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023. **151**.
8. Hosney, A., S. Ullah, and K. Barcauskaite, *A Review of the Chemical Extraction of Chitosan from Shrimp Wastes and Prediction of Factors Affecting Chitosan Yield by Using an Artificial Neural Network*. Mar Drugs, 2022. **20**(11).
9. Tolesa, L.D., B.S. Gupta, and M.-J. Lee, *Chitin and chitosan production from shrimp shells using ammonium-based ionic liquids*. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. **130**: p. 818-826.
10. Tolaimate, A., et al., *Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties*. Polymer, 2003. **44**(26): p. 7939-7952.
11. Alishahi, A., et al., *Enhancement and Characterization of Chitosan Extraction from the Wastes of Shrimp Packaging Plants*. Journal of Polymers and the Environment, 2011. **19**(3): p. 776-783.
12. Ocloo, F.C.K., et al., *Physicochemical and functional characteristics of radiation-processed shrimp chitosan*. Radiation Physics and Chemistry, 2011. **80**(7): p. 837-841.



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

13. Benhabiles, M.S., et al., *Effect of shrimp chitosan coatings as affected by chitosan extraction processes on postharvest quality of strawberry*. Journal of Food Measurement and Characterization, 2013. **7**(4): p. 215-221.
14. Kumari, S., et al., *Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells*. Int J Biol Macromol, 2017. **104**(Pt B): p. 1697-1705.
15. Said Al Hoqani, H.A., et al., *Isolation and optimization of the method for industrial production of chitin and chitosan from Omani shrimp shell*. Carbohydr Res, 2020. **492**: p. 108001.
16. Resmi, R., J. Yoonus, and B. Beena, *Anticancer and antibacterial activity of chitosan extracted from shrimp shell waste*. Materials Today: Proceedings, 2021. **41**: p. 570-576.
17. Bajaj, M., J. Winter, and C. Gallert, *Effect of deproteination and deacetylation conditions on viscosity of chitin and chitosan extracted from Crangon crangon shrimp waste*. Biochemical Engineering Journal, 2011. **56**(1-2): p. 51-62.
18. Nouri, M., et al., *Improvement of chitosan production from Persian Gulf shrimp waste by response surface methodology*. Food Hydrocolloids, 2016. **59**: p. 50-58.
19. Aye, K.N. and W.F. Stevens, *Improved chitin production by pretreatment of shrimp shells*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2004. **79**(4): p. 421-425.
20. Benhabiles, M.S., et al., *Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste*. Food Hydrocolloids, 2012. **29**(1): p. 48-56.
21. Srinivasan, H., V. Kanayairam, and R. Ravichandran, *Chitin and chitosan preparation from shrimp shells Penaeus monodon and its human ovarian cancer cell line, PA-1*. International Journal of Biological Macromolecules, 2018. **107**: p. 662-667.
22. *Extraction, Characterization, and Utilization of Shrimp Waste Chitin Derived Chitosan in Antimicrobial Activity, Seed Germination, Preservative, and Microparticle Formulation*. Biointerface Research in Applied Chemistry, 2020. **11**(2): p. 8725-8739.
23. Qu, J., et al., *Nitrogen-doped porous "green carbon" derived from shrimp shell: Combined effects of pore sizes and nitrogen doping on the performance of lithium sulfur battery*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **671**: p. 17-23.
24. Li, X., M. Wu, and Y. Xue, *Nickel-loaded shrimp shell biochar enhances batch*



第六章、參考文獻

- anaerobic digestion of food waste*. Bioresour Technol, 2022. **352**: p. 127092.
25. Wang, M., et al., *Mechanochemical modified nitrogen-rich biochar derived from shrimp shell: Dominant mechanism in pyridinic-N for aquatic methylene blue removal*. J Environ Manage, 2023. **329**: p. 117049.
 26. Qin, Y., et al., *Valuable cobalt/biochar with enriched surface oxygen-containing groups prepared from bio-waste shrimp shell for efficient peroxymonosulfate activation*. Separation and Purification Technology, 2022. **281**.
 27. Chen, S., et al., *Adsorption behavior of hierarchical porous biochar from shrimp shell for tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP): Sorption experiments and DFT calculations*. Environ Res, 2023. **219**: p. 115128.
 28. Ding, Y., et al., *Preparation of Nitrogen and Sulfur Co-doped and Interconnected Hierarchical Porous Biochar by Pyrolysis of Mantis Shrimp in CO₂ Atmosphere for Symmetric Supercapacitors*. ChemElectroChem, 2021. **8**(19): p. 3745-3754.
 29. Wang, S., et al., *Highly adsorptive pristine and magnetic biochars prepared from crayfish shell for removal of Cu(II) and Pb(II)*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. **127**: p. 175-185.
 30. Mousa, M.A.A., et al., *Shrimp-Waste-Derived Biochar Induces Metal Toxicity Tolerance of Wastewater-Irrigated Quinoa (*Chenopodium quinoa*)*. Agriculture, 2022. **12**(11).
 31. Chen, W.-H., et al., *Biomass-derived biochar: From production to application in removing heavy metal-contaminated water*. Process Safety and Environmental Protection, 2022. **160**: p. 704-733.
 32. Zhang, L. and Y. Guan, *Microbial investigations of new hydrogel-biochar composites as soil amendments for simultaneous nitrogen-use improvement and heavy metal immobilization*. J Hazard Mater, 2022. **424**(Pt A): p. 127154.
 33. Wang, Y., et al., *Soil improvement by biomass polyions and compaction: Reinforcement, biodegradation resistance, and retention of heavy metal ions*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. **12**(1).
 34. Niu, H.-Y., et al., *Preparation, properties and applications of porous hydrogels containing thiol groups for heavy metal removal*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(5).
 35. Wen, Y., et al., *Eco-friendly Enteromorpha polysaccharides-based hydrogels for heavy metal adsorption: From waste to efficient materials*. Colloids and Surfaces



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

- A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023. **656**.
36. Dhiman, J., et al., *Effect of hydrogel based soil amendments on heavy metal uptake by spinach grown with wastewater irrigation*. Journal of Cleaner Production, 2021. **311**.
 37. Fan, X., et al., *Functionalized cotton charcoal/chitosan biomass-based hydrogel for capturing Pb(2+), Cu(2+) and MB*. J Hazard Mater, 2022. **423**(Pt B): p. 127191.
 38. Deng, J., et al., *Contaminated soil remediation with nano-FeS loaded lignin hydrogel: A novel strategy to produce safe rice grains while reducing cadmium in paddy field*. J Hazard Mater, 2024. **469**: p. 133965.
 39. Shaghaleh, H., et al., *Soil flushing coupled with aminated-nanocellulose/MOF hydrogel nanocomposites adsorbents: A novel sustainable remediation strategy for Cr(VI)-contaminated agricultural soils*. Separation and Purification Technology, 2025. **353**.
 40. Dai, J., et al., *Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper(II) from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2010. **165**(1): p. 240-249.
 41. Manikandan, S., et al., *Comprehensive review on recent production trends and applications of biochar for greener environment*. Bioresour Technol, 2023. **388**: p. 129725.
 42. Heinrich, T., et al., *Biochar production from late-harvest grass – Challenges and potential for farm-scale implementation*. Sustainable Production and Consumption, 2023. **37**: p. 256-267.
 43. Tasnady, S.L.a.D., *Biochar for Soil Carbon Sequestration: Current Knowledge, Mechanisms, and Future Perspectives*. C Journal of Carbon Research, 2023. **9**(3): p. 67.
 44. Mansoor, S., et al., *Biochar as a tool for effective management of drought and heavy metal toxicity*. Chemosphere, 2021. **271**: p. 129458.
 45. Wang, Y., et al., *Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: Challenges and recommendations*. Sci Total Environ, 2020. **729**: p. 139060.
 46. Li, D., et al., *Multifunctional adsorbent based on metal-organic framework modified bacterial cellulose/chitosan composite aerogel for high efficient removal of heavy metal ion and organic pollutant*. Chemical Engineering Journal, 2020. **383**.
 47. Kumar, A.S.K., et al., *Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward*



第六章、參考文獻

- the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **51**(1): p. 58-69.
48. Attar, K., et al., *Sorption and Desorption Studies of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solutions by a New Composite Based on Alginate and Magadiite Materials*. Polymers (Basel), 2019. **11**(2).
 49. Zhang, L., et al., *Zirconium cross-linked chitosan composite: Preparation, characterization and application in adsorption of Cr(VI)*. Chemical Engineering Journal, 2013. **229**: p. 1-8.
 50. Fan, L., et al., *Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2013. **103**: p. 523-9.
 51. Li, L., et al., *Chitosan/Ag-hydroxyapatite nanocomposite beads as a potential adsorbent for the efficient removal of toxic aquatic pollutants*. Int J Biol Macromol, 2018. **120**(Pt B): p. 1752-1759.
 52. Jiang, H., et al., *Preparation of a novel bio-adsorbent of sodium alginate grafted polyacrylamide/graphene oxide hydrogel for the adsorption of heavy metal ion*. Sci Total Environ, 2020. **744**: p. 140653.
 53. Zhang, L., et al., *A graphene-based porous composite hydrogel for efficient heavy metal ions removal from wastewater*. Separation and Purification Technology, 2023. **305**.
 54. Mishra, A.K. and A.K. Sharma, *Synthesis of gamma-cyclodextrin/chitosan composites for the efficient removal of Cd(II) from aqueous solution*. Int J Biol Macromol, 2011. **49**(4): p. 504-12.
 55. Ifthikar, J., et al., *Facile One-Pot Synthesis of Sustainable Carboxymethyl Chitosan - Sewage Sludge Biochar for Effective Heavy Metal Chelation and Regeneration*. Bioresour Technol, 2018. **262**: p. 22-31.
 56. Zhang, L., Y. Zeng, and Z. Cheng, *Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **214**: p. 175-191.
 57. Beni, A.A. and A. Esmacili, *Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review*. Environmental Technology & Innovation, 2020. **17**.
 58. Plohl, O., et al., *Superior stability and high biosorbent efficiency of carboxymethylchitosan covalently linked to silica-coated core-shell magnetic*



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

- nanoparticles for application in copper removal*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(1).
59. Gautam, R.K., et al., *Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 239-259.
 60. Moja, T.N., et al., *Melt processing of polypropylene-grafted-maleic anhydride/Chitosan polymer blend functionalized with montmorillonite for the removal of lead ions from aqueous solutions*. Sci Rep, 2020. **10**(1): p. 217.
 61. Reddy, D.H. and S.M. Lee, *Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions*. Adv Colloid Interface Sci, 2013. **201-202**: p. 68-93.
 62. Tang, S., et al., *Construction of physically crosslinked chitosan/sodium alginate/calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal*. Chemical Engineering Journal, 2020. **393**.
 63. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method*. Chemosphere, 2020. **258**.
 64. Abu-Danso, E., et al., *Synthesis of clay-cellulose biocomposite for the removal of toxic metal ions from aqueous medium*. J Hazard Mater, 2020. **381**: p. 120871.
 65. Zhuang, S., K. Zhu, and J. Wang, *Fibrous chitosan/cellulose composite as an efficient adsorbent for Co(II) removal*. Journal of Cleaner Production, 2021. **285**.
 66. Wittmar, A.S.M., J. Klug, and M. Ulbricht, *Cellulose/chitosan porous spheres prepared from 1-butyl-3-methylimidazolium acetate/dimethylformamide solutions for Cu(2+) adsorption*. Carbohydr Polym, 2020. **237**: p. 116135.
 67. Shawky, H.A., *Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **119**(4): p. 2371-2378.
 68. Biswas, S., et al., *Process Optimization Study of Zn²⁺ Adsorption on Biochar-Alginate Composite Adsorbent by Response Surface Methodology (RSM)*. Water, 2019. **11**(2).
 69. Karthik, R. and S. Meenakshi, *Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers*. Int J Biol Macromol, 2015. **72**: p. 711-7.
 70. Pu, S., et al., *In Situ Coprecipitation Formed Highly Water-Dispersible Magnetic Chitosan Nanopowder for Removal of Heavy Metals and Its Adsorption Mechanism*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(12): p. 16754-16765.



第六章、參考文獻

71. Hu, T., et al., *Self-separating core-shell spheres with a carboxymethyl chitosan/acrylic acid/Fe(3)O(4) composite core for soil Cd removal*. Carbohydr Polym, 2024. **343**: p. 122428.
72. Li, H., et al., *Kinetics, thermodynamics, and equilibrium of As(III), Cd(II), Cu(II) and Pb(II) adsorption using porous chitosan bead-supported MnFe₂O₄ nanoparticles*. International Journal of Mining Science and Technology, 2021. **31**(6): p. 1107-1115.
73. Facchi, D.P., et al., *New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@SiO₂ hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems*. Chemical Engineering Journal, 2018. **337**: p. 595-608.
74. Kyzas, G.Z., N.K. Lazaridis, and M. Kostoglou, *Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling*. Chemical Engineering Journal, 2014. **248**: p. 327-336.
75. Igberase, E. and P. Osifo, *Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **26**: p. 340-347.
76. Quiroga-Flores, R., et al., *Adsorption of cadmium by a high-capacity adsorbent composed of silicate-titanate nanotubes embedded in hydrogel chitosan beads*. Environ Technol, 2020. **41**(23): p. 3043-3054.
77. Xiao, C., et al., *Sub-micron-sized polyethylenimine-modified polystyrene/Fe₃O₄/chitosan magnetic composites for the efficient and recyclable adsorption of Cu(II) ions*. Applied Surface Science, 2017. **394**: p. 378-385.
78. Mansour, F., et al., *The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2017. **17**(1): p. 109-145.
79. Kushwaha, J. and R. Singh, *Cellulose hydrogel and its derivatives: A review of application in heavy metal adsorption*. Inorganic Chemistry Communications, 2023. **152**.
80. Febrianto, J., et al., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*. J Hazard Mater, 2009. **162**(2-3): p. 616-45.
81. B. Meroufel, O.B., M. Benyahia, Y. Benmoussa, M.A. Zenasni, *Adsorptive removal*



開發生物質衍生炭水凝膠複合材料應用於土壤重金屬固定

- of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Materials and Environmental Science 2013. **4**: p. 482-491.
82. El Knidri, H., et al., *Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation*. Process Safety and Environmental Protection, 2016. **104**: p. 395-405.
83. Dhouibi, N., et al., *Hydrodistillation residues of Centaurea nicaeensis plant for copper and zinc ions removal: Novel concept for waste re-use*. Journal of Cleaner Production, 2020. **261**.
84. Cid, H., et al., *Effect of copper (ii) biosorption over light metal cation desorption in the surface of macrocystis pyrifera biomass*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(3).
85. Dev, V.V., et al., *Zwitterion-chitosan bed for the simultaneous immobilization of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from multi-metal aqueous systems*. Journal of Cleaner Production, 2020. **255**.
86. Tian, T., et al., *Facile fabrication of polyacrylic acid functionalized carboxymethyl chitosan microspheres for selective and efficient removal of Ni(II) from multicomponent wastewater*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **597**.
87. Loiacono, S., et al., *Metals in aqueous solutions and real effluents: biosorption behavior of a hemp-based felt*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018. **93**(9): p. 2592-2601.

