

蛋殼膜粉與其他吸附劑對巴拉刈吸附移除之體外研究

楊竹茂 張藍文 藍毓鈞

嘉南藥理科技大學藥學系副教授

摘要

本研究之目的，旨在探討應用蛋殼膜(Eggshell membrane)作為殺草劑-巴拉刈(Paraquat)之吸附性去除劑之可能性，同時與皂土(Bentonite)、活化黏土(Activated clay)及非活化黏土(Unactivated clay)等在不同pH環境下進行對巴拉刈吸附力之比較。實驗結果顯示，活化黏土吸附巴拉刈的能量遠超過蛋殼膜粉及其他吸附劑。為探討其原因，本研究另以氮氣吸附及批次方法(batch methods)解析蛋殼膜粉之孔洞特性及吸附動力學(adsorption kinetics)等參數。研究結果發現，蛋殼膜粉之BET表面積約為 $0.69 \text{ m}^2/\text{g}$ ，總孔洞體積約為 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，與活化黏土比較顯著偏小，顯示其為非多孔性。此外，以偽二級吸附模式研究兩者之吸附動力學之結果亦顯示，在常溫pH 1.2之條件下，蛋殼膜粉之平衡吸附力為 1.759 mg/g ，與活化黏土之 40 mg/g 比較顯然偏小，雖然兩者之吸附半衰期皆很相近。綜合以上結果得知，蛋殼膜粉並無應用於去除巴拉刈之臨床價值，相反地，具有強吸附能力之活化黏土在臨床的應用則值得進一步探討。

關鍵詞：吸附作用、蛋殼膜、皂土、活化黏土、未活化黏土、巴拉刈

前言

巴拉刈(1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium salt)是一種非選擇性之除草劑，在適當使用下，未必會對健康造成嚴重傷害。一般市售的巴拉刈約只喝下5~10 ml即可能致命，其致毒機轉是產生超氧自由基(superoxide, O_2^-)，進而非選擇性的破壞細胞膜，影響人體維持生命之重要器官如腦、肺、肝、腎等⁽¹⁻⁴⁾。近年來，因服用巴拉刈自殺的比率增加，理論上可應用一些自由基清除劑⁽⁵⁻⁸⁾與細胞膜穩定劑⁽⁹⁾以減輕傷害外，目前临床上最主要的積極處置方式即是能早期去除毒物，如使用洗胃、給予瀉劑、或讓病患喝下活性炭(Activated carbon)，皂土(Bentonite)水，福樂土(Fuller's earth)水，以吸附巴拉刈使降低其毒性⁽¹⁰⁻¹⁶⁾。因此，要如何應用吸附技術來解救誤服或自飲巴拉刈而中毒之現象，以減低高致死率的發生一直是臨床急救的重要課題。日本學者曾做過研究舉出不同顆粒大小活性炭對巴拉刈及地刈(Diquat)具有吸附特性，發現活性炭的顆粒愈小，吸附力愈佳⁽¹⁰⁾；也利用陽離子交換樹脂(Cation exchange resin)^(13,14)與活性炭比較吸附能力，雖然結果顯示陽離子交換樹脂對巴拉刈之

吸附力大於活性炭，然而活性炭可靠，安全及便宜，故具較普遍的應用性^(11,12,15)。另外有研究報告證實福樂土及皂土亦具吸附力，並比較顯示出皂土及福樂土吸附力較活性炭弱⁽¹⁵⁾。最近，蔡⁽¹⁷⁾等人研究活化黏土對巴拉刈具有非常強力的吸附作用。

文獻報告蛋殼膜(eggshell membrane)為一種纖維性蛋白(fibrous protein)，表面帶負電荷，具有吸附陽離子如金、銅、鐵、過渡元素及其他重金屬離子之特性⁽¹⁸⁻²⁰⁾，由於巴拉刈亦為帶陽電性之分子，與表面帶陰電性的膜之間在理論上應有吸附作用發生，因此本研究旨在探討其在巴拉刈中毒上的應用價值。為了解蛋殼膜對巴拉刈之吸附能力，本研究以傳統攪拌接觸吸附法進行吸附實驗，同時也與其他吸附劑如活化黏土、未活化黏土與皂土等作比較。此外，另探討蛋殼膜與活化黏土於模擬胃酸(pH1.2)下對巴拉刈之吸附能力，評估其在臨床上應用於巴拉刈迅速解毒之可能性。

材料及方法

一、材 料

雞蛋殼收集自學校早餐店，隨即存放於冰水中。皂土(Bentonite)、活化黏土(Activated clay)與未活化黏土(unactivated clay)均由本校環工系蔡文田教授提供，使用前皆經105 乾燥24小時。0.45 μm 濾膜(Millex^R-HA)為Millipore產品。巴拉刈(Paraquat)購自美國Sigma公司，二硫亞磺酸鈉(Sodium Dithionite)為德國默克公司(E. Merck)產品，其餘化學品皆為試藥級。

UV-VIS Spectrophotometer為Hitachi 2001型。

二、方 法

1. 蛋殼膜粉之製備

收集之蛋殼經洗淨後，分離殼膜，將膜浸泡於70%醋酸溶液中兩天以溶解殘留蛋殼。過濾蛋殼膜，並用去離子水重覆沖洗至洗液呈弱酸性，置於50 烘箱中乾燥兩天，以磨粉機研成粉末，過200號篩，秤重。由100顆蛋殼平均可收集約8.3 gm之殼膜。膜粉末經以粒子大小分析儀(Mastersizer ; Malvern Instruments Ltd., UK)測定平均粒徑為99.201 μm ；中間直徑為73.578 μm ；均一度為0.974，粒子大小分布如(圖1)所示。孔洞性質分析則使用ASAP 2010裝置(Micromeritics Co., USA)在液態氮溫度(-196)下以液態氮吸附法測定，BET表面積為0.6886 m^2/g ；總孔動體積為 $2.132 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$ ；平均孔洞直徑為12.383 nm(表1)。

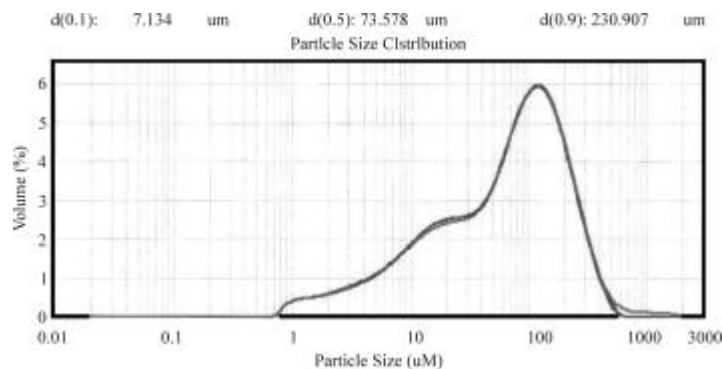


圖1 蛋殼膜粉的粒子大小分布

表1 蛋殼膜粉之各項物理參數

吸附劑	平均粒徑(μm)	BET表面積(m^2/g)	總孔洞體積(cm^3/g)	平均孔洞直徑(nm)
蛋殼膜粉	99.20	0.6886	2.132×10^{-3}	12.383
活性黏土*	22.44	266.91	0.407	6.095

*數據來自參考資料(16)

2. 巴拉刈之定量分析

(1) 1%二硫亞磺酸鈉(Sodium Dithionite)之配製：稱取0.5g之二硫亞磺酸鈉於50ml棕色量瓶中，以1N NaOH溶液溶解並定溶至50 ml。此溶液配製完後不可保存超過三小時。

(2) 巴拉刈貯存溶液(stock solution)之配製：稱取1g巴拉刈置於50ml量瓶中，以0.1N HCl溶解並定溶至50ml，終濃度為20 mg/ml，作為貯存溶液，冷藏於4 °C 備用。

(3) 檢量標準溶液之配製：精確量取巴拉刈貯存溶液6.43ml，以蒸溜水稀釋並定溶至50ml，再從中量取5ml，以蒸溜水稀釋定溶至50ml，此時濃度為1mM。

(4) 檢量線(Calibration curve)之製備

分別量取1mM檢量標準溶液0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8及1.0ml至10ml量瓶中，依序加入1ml 1N NaOH，1%二硫亞磺酸鈉溶液1ml，再以1N NaOH稀釋定溶至10 ml。將各溶液充分混合均勻，待呈色(藍色)反應完全後，立即以分光光度計測量波長600 nm之吸光度，並繪製檢量線圖。

(5) 分析方法確效(Validation of analytical method)

a. 精密度(Precision)

同日精密度(Within-day precision)：依4.相同的條件配製六組0.05~1.0 mM等七種溶液，於同一日分別測定六組吸光度，由六組所得結果求出平均值(Mean)與標準差(S.D.)。

間日精密度(Between-day precision)：依同法於連續六日每日重新配製一組0.05~1.0 mM等七種溶液，每日測定吸光度，由六日所得結果求出平均值(Mean)與標準差(S.D.)。

b. 準確度(Accuracy)：另由貯存溶液配製三組1.0、5.0及10 mM等三種濃度，各量取0.1 ml至10ml量瓶中，此後依同法操作，測其吸光度，由檢量線換算濃度，計算理論值與真值間的差異。

3. 各種吸附劑在常溫及不同酸鹼度下對巴拉刈之吸附力

探討在室溫及不同pH值下一小時內各種吸附劑(蛋殼膜粉，皂土，活化黏土，未活化黏土)對於巴拉刈標準溶液之吸附能力。於各200-ml吸附槽中分別放入各種不同吸附劑0.5g，加入10 mM巴拉刈溶液1 ml，再以不同pH值之緩衝溶液定溶至200 ml，在啟動磁石攪拌器(500 rpm)後即刻計時至60分鐘，吸取溶液約1.5 ml，立即經0.45 μm 之濾膜過濾至試管中，精確吸量1ml至10-ml量瓶中，依2.(4)方法操作。分別由檢量線計算溶液中殘存的巴拉刈濃度，並計算各種吸附劑對巴拉刈之吸附力(mg/g)。

4. 蛋殼膜粉及活化黏土在常溫及pH1.2溶液中對巴拉刈之吸附動態

分別精確稱取0.1、0.2、0.3、0.4及0.5g之蛋殼膜粉與活化黏土至200-ml吸附槽中，依序加入1ml

之巴拉刈貯存溶液(20 mg/ml)，以pH1.2緩衝液定溶至200 ml，在啟動磁石攪拌器(500 rpm)後分別於0.5、1.0、2.5、10、20、30、60分鐘點以2.5-ml注射器抽取約1.5ml溶液，立即經 $0.45\mu\text{m}$ 之濾膜過濾至試管中，精確吸量1ml至10ml量瓶內，依2.(4)方法操作。分別由檢量線計算溶液中殘存的巴拉刈濃度，並計算各種吸附劑對巴拉刈之吸附力(mg/g)，由各時間點(分鐘)對吸附量(mg/g)作圖(圖2)。

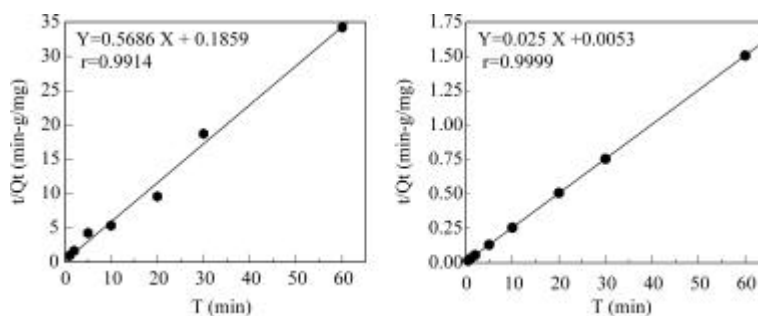


圖2 蛋殼膜粉(左)及活化黏土(右)對巴拉刈之吸附動態

結 果

一、蛋白膜粉之製備結果

收集約1000顆蛋殼，經二、1.之方法清洗、攪拌，浸泡，乾燥，磨碎，過篩等程序處理後，共得約83g蛋殼膜粉。

二、檢量線之製備結果

1.依方法二、2.所得之結果，以巴拉刈濃度(mM)為X軸，吸光度為Y軸，繪製校正線圖。如(圖3)

2.分析方法確效實驗結果：本研究採用的分析方法經同日與間日之確效驗證結果如(表2a, b)所示，其變異係數百分比(Coefficient of variance %)均在3~7%之間，且回收率除低濃度為91.33%外，中濃度與高濃度則分別為103.60與97.96(表3)，顯示所採用的方法不僅簡單、快速，而且精密與準確。

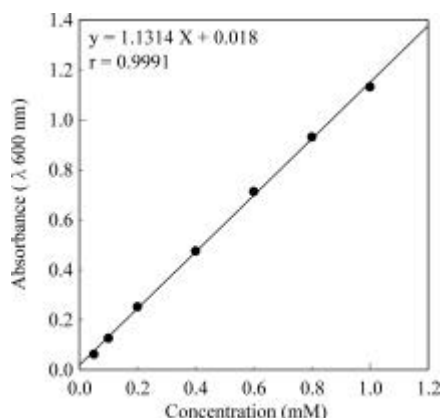


圖3 巴拉刈分析之校正曲線

表2a 分析方法同日內(within-day)實驗結果

濃度(Mm)	吸光值(600 nm)						平均值	標準差	CV(%)
0.005	0.065	0.060	0.061	0.066	0.062	0.065	0.063	0.003	3.93
0.010	0.121	0.129	0.129	0.124	0.135	0.119	0.126	0.005	4.30
0.020	0.236	0.239	0.247	0.249	0.270	0.271	0.252	0.014	5.48
0.040	0.458	0.458	0.494	0.490	0.470	0.480	0.475	0.016	3.28
0.060	0.673	0.669	0.721	0.714	0.772	0.728	0.713	0.035	4.90
0.080	0.896	0.877	0.955	0.937	0.978	0.943	0.931	0.034	3.70
0.100	1.061	1.082	0.168	1.158	1.145	1.176	1.133	0.044	3.89

表2b 分析方法間日(between-day)實驗結果

濃度(Mm)	吸光值(600 nm)						平均值	標準差	CV(%)
0.005	0.058	0.064	0.053	0.062	0.063	0.063	0.061	0.004	6.99
0.010	0.134	0.131	0.128	0.118	0.128	0.117	0.126	0.007	5.52
0.020	0.254	0.257	0.250	0.231	0.246	0.252	0.249	0.009	3.73
0.040	0.473	0.489	0.469	0.447	0.477	0.488	0.474	0.015	3.25
0.060	0.677	0.715	0.704	0.657	0.677	0.716	0.691	0.024	3.50
0.080	0.872	0.888	0.904	0.856	0.822	0.934	0.879	0.039	4.42
0.100	1.159	1.159	1.152	1.059	1.067	1.161	1.126	0.049	4.36

表3 巴拉刈回收率結果

濃度(mM)	回收濃度 (mM)			回收率 (%)			平均值	標準差	CV (%)
1	0.990	0.955	0.955	98.992	95.456	95.456	96.635	2.041	2.112
5	5.073	5.374	5.224	101.467	107.48	104.47	104.472	3.005	2.877
10	9.395	10.005	10.094	93.854	100.05	100.94	98.315	3.802	3.867

三、各種吸附劑在不同酸鹼度下對巴拉刈之吸附力

由實驗結果顯示，蛋殼末粉在pH 1.2時吸附力極低，隨著pH增加其吸附力(表4)。

表4 各種吸附劑在不同pH下之吸附力比較

吸附劑	pH	吸附力(mg/g)*			
		1.2	4.0	6.0	10.0
蛋殼膜粉		0.097 ±0.006	0.450 ±0.024	0.541 ±0.036	0.596 ±0.026
皂土		0.270 ±0.012	0.402 ±0.018	0.544 ±0.028	0.629 ±0.034
未活化黏土		n.d.	n.d.	n.d.	0.764 ±0.045
活化黏土		c.a.	c.a.	c.a.	c.a.

吸附條件：吸附劑2.5 g/L；巴拉刈濃度0.05 mM；攪拌速率500 rpm；時間60分鐘

* 所有數據以平均值±標準差表示，皆為三次實驗平均值

n.d.:未測定（由於未活化黏土含鋁鹽，在鹼性分析條件下呈現白色渾濁未能測定）

c.a.:完全被吸附

四、蛋殼膜粉及活化黏土在常溫及pH1.2溶液中對巴拉刈之吸附動態

模擬偽二級吸附模式(pseudo-second adsorption model)以 t/q_t 對 t 作圖⁽²⁷⁾，計算得到蛋殼膜粉及活化黏土之吸附動力學參數如表5。由結果得知，後者之平衡吸附力(the amount absorbed at equilibrium; q_e)達40 mg/g，遠大於前者之1.759 mg/g，雖然兩者之吸附半衰期皆相近。由以上研究結果顯示，蛋殼膜粉在臨床上並無使用於巴拉刈解毒之價值，然而活化黏土則具有臨床應用的潛力。

表5 蛋殼膜粉及活化黏土對巴拉刈之吸附動力學參數*

吸附劑	k (g/(mg min))	q_e (mg/g)	Correlation of coefficient	$T_{1/2}$ (min)
蛋殼膜粉	1.739	1.759	0.9914	0.327
活化黏土	0.1179	40	0.9999	0.212

吸附條件：吸附劑2.5 g/L；巴拉刈濃度100 mg/L；攪拌速率500 rpm；pH 1.2

抽樣時間點：0.5、1.0、2.5、10、20、30、60分鐘

*偽二級吸附模式 $t/q_t = 1/(kq_e^2) + (1/q_e)t$ ，其中 q_t 為各時間點 t 之吸附量；

q_e 為達成平衡後之吸附量； k 為偽二級吸附速率常數

討 論

巴拉刈的中毒事件常是臨床上非常棘手的病例，最積極的處理方法是在患者被懷疑喝下巴拉刈後，儘早以吸附劑將胃內之藥物吸附，以減少被胃腸道吸收進入全身循環。目前臨床上常被使用於此目的的吸附劑有活性炭、福樂土與皂土等。由於蛋殼膜為表面帶負電荷之纖維性蛋白，對於帶正電荷之巴拉刈在理論上應有某種程度的吸附作用。本研究乃嘗試利用蛋殼膜粉作為吸附劑，以批次吸附法(batch adsorption method)進行對巴拉刈的吸附實驗，同時與皂土、活化黏土及未活化黏土等吸附劑比較吸附力。

有關巴拉刈的分析方法在文獻上有許多方法⁽²¹⁻²⁷⁾，在衡量分析方法之穩定性與簡便性，本研究採用類似環保署公告之二硫亞磺酸鈉(Sodium dithionite)之檢測方法⁽²²⁾，經過修飾並進行一系列確效分析程序，證實為具有良好精密度與精確度之分析法。然而為確保呈色之穩定性，二硫亞磺酸鈉溶液應新鮮配製，且須避光貯存，於三小時內使用。此外，當巴拉刈濃度超過1.0 mM以上時，呈色之吸光度不呈線性，因此，實驗中巴拉刈濃度線性範圍設定於0.1~1.0 mM之間，以得到良好的線性結果(圖1)。

從吸附實驗果(表4)顯示，蛋殼膜粉之吸附力無論在酸性或鹼性條件下皆遠低於活化黏土，在一小時的吸附時間內，巴拉刈已被活化黏土完全吸附。實驗中發現，由於未活化黏土在酸性液中可

能釋出鋁離子，導致在鹼性下呈色時產生懸濁現象而妨礙吸光測定。另由吸附動態學之研究顯示(圖3及表5)，活化黏土之平衡吸附力約為40 mg/g，遠大於蛋殼膜粉之1.759 mg/g。就其吸附力懸殊之原因探討，由兩者之各項物理參數(表1)似可闡明。由於蛋殼膜粉之BET表面積只有約0.7 m²/g，總孔洞體積約為0.002 cm³/g，應是一種非多孔性材質(掃描式電子顯微影像顯示為平面非多孔性材質^(28,29))，此恰與活性黏土相異，後者具有頗大的表面積與孔洞體積，係一種多孔性材質，因此具有較強的吸附力。

由以上實驗結果得知，蛋殼膜粉對吸附巴拉刈的能力太低，並不適合應用於臨床解毒。反而是活化黏土，在相同pH 1.2條件下，比其他目前臨床常使用之吸附劑，如活性炭(吸附力約為27.0 mg/g⁽¹¹⁾)、白陶土(吸附力約為2.9 mg/g)、皂土(吸附力約為4.5 mg/g⁽¹⁵⁾)等之吸附力更大。因此，活化黏土在臨床上的應用值得進一步探討。

謝 辭

作者對本校環工系蔡文田教授提供活化黏土等各種吸附劑及文獻資料並熱心指導深表感謝。同時也感謝謝國鎔講師協助孔洞性質之分析。

參考文獻

1. Bullivant, C.M.: Accidental poisoning by paraquat: Report of two cases in man. *Br. Med. J.*, 1:1272-1273 (1966).
2. Smith, P. and Heath, D.: Paraquat. *Crit. Rev. Toxicol.*, 4:411-445 (1976).
3. Bus, J.S., Aust, S.D. and Gibson, J.E.: Superoxide and singlet oxygen-catalyzed lipid peroxidation as a possible mechanism for paraquat (methyl viologen) toxicity. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 58:749-755 (1974).
4. Melchiorri, D., Reiter, R.J., Sewerynek, E., Hara, M., Chen, L. and Nistico, G.: Paraquat toxicity and oxidative damage. Reduction by melatonin. *Biochem. Pharmacol.* 51:1095-1099 (1996).
5. Venkatesan, N.: Pulmonary protective effects of curcumin against paraquat toxicity. *Life Sci. (India)*, 66:21-28 (2000).
6. Melchiorri, D., Reiter, R.J., Attia, A. M., Hara, M., Burgos, A. and Nistico, G.: Potent protective effect of melatonin on in vivo paraquat-induced oxidative damage in rats. *Life Sci.*, 56:83-89 (1995).
7. Saibara, T., Toda, K., Wakatsuki, A., Ogawa, Y., Ono, M. and Onishi, S.: Protective effect of 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one, a free radical scavenger on acute toxicity of paraquat in mice. *Toxicol. Letters. (Japan)*, 143:51-54 (2003).
8. URBANCIKOVA, M. and KORYTAR, P.: Cu-complex counteracts the effect of paraquat on polymerized actin. *Toxicol. in Vitro. (Bratislava)*, 13:785-788 (1999).
9. HEMMATI, A., NAZARI, A.Z., MOTLAGH, M.E. and GOLDASTEHI, S.: The role of sodium cromoglycate in treatment of paraquat-induced pulmonary fibrosis in rat. *Pharmacol. Res. (Iran)*, 64:229-234 (2002).

10. Nakamura, T., Kawasaki, N., Tamura, T. and Tanada, S.: In vitro adsorption characteristics of paraquat and diquat with activated carbon varying in particle size, *Environ. Contam. Toxicol. (Japan)*, 64:377-382 (2000).
11. Terada, H., Miyoshi, T., Imaki, M., Nakamura, T. and Tanada, S.: Studies on in vitro paraquat and diquat removal by activated carbon. *Tokushima J. exp. Med. (Japan)*, 41:31-40 (1994).
12. Kitakouji, M., Miyoshi, T., Tanada, S. and Nakamura, T.: In vitro adsorption removal of paraquat by activated carbon and cation exchange resin. *Environ. Contam. Toxicol. (Japan)*, 42:926-930 (1989).
13. Tanada, S., Nakamura, T., Miyoshi, T., Nakamura, M., Yamada, Y., Takahashi, H. and Terada, H.: Kinetics of in vitro paraquat removal by cation-exchange resin, *Environ. Contam. Toxicol. (Japan)*, 41:12-16 (1988).
14. Yamashita, M., Naito, H. and Takagi, S.: The effectiveness of a cation resin (kayexalate) as an adsorbent of paraquat. experimental and clinical studies, *Human Toxicol. (Japan)*, 6:89-90 (1987).
15. Okonek, S., Setyadharma, H., Borchert, A. and Krienke, E.G.: Activated charcoal is as effective as Fuller's earth or Bentonite on paraquat poisoning. *Klin. Wochenschr. (Germany)*, 60:207-210 (1982).
16. Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Gallego-Campo, A., Urena-Amate, D. and Viciano, M.: Removal of 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridyl dichloride from aqueous solution by natural and activated Bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol. (Canada)*, 69:173-178 (1997).
17. Tsai, W.T., Lai, C.W. and Hsien, K.J.: Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 263:29-34 (2003).
18. Ishikawa, S. and Suyama, K.: Removal and recovery of heavy metal ions by animal fibrous proteins. *World Resource Rev. (Japan)*, 13: 406-412 (2001).
19. Ishikawa, S. and Suyama, K.: Uptake and recovery of gold ions from electroplating eggshell membrane, *Bioresource Technol. (Japan)*, 81: 201-206 (2002).
20. Masatoshi, G. and Kyozo, S.: Occlusion of transition metal ions by new adsorbents synthesized from plant polyphenols and animal fibrous proteins, *Applied Biochemistry and Biotechnology. (Japan)*, 84-86:1021-1038 (2000).
21. Rai, M.K., Vanisha Das, J. and Gupta, V.K.: A sensitive determination of paraquat by spectrophotometry, *Talanta. (India)*, 45:343-348 (1997).
22. 環署檢字第33960號公告(89)。水中巴拉刈檢測方法—分光光度計法。
23. Paixao, P., Costa, P., Bugalho T., Fidalgo, C. and Pereira, L.M.: Simple method for determination of paraquat in plasma and serum of human patients by high-performance liquid chromatography, *J. Chromat. B. (Portugal)*, 775:109-113 (2002).
24. Fuke, C., Arao, T., Morinaga, Y., Takaesu, H., Ameno, K. and Miyazaki, T.: Analysis of paraquat, diquat and two diquat metabolites in biological materials by high-performance liquid chromatography. *Legal Medicine. (Japan)*, 4:156-163 (2002).
25. Mallat, E., Barzen, C., Abuknesha, R., Gauglitz, G. and Barcelo, D.: Fast determination of paraquat residues in water by an optical immunosensor and validation using capillary electrophoresis-ultraviolet detection,

- Anal. Chim. Acta. (UK), 427:165-171 (2001).
26. Saad, B., Ariffin, M. and Saleh, M.I.: Flow injection potentiometric determination of paraquat in formulations and biological samples, *Talanta*. (Malaysia), 47:1231-1236 (1998).
 27. Lu, T.H. and Sun, I.W.: Electrocatalytic determination of paraquat using a nafion film coated glassy carbon electrode, *Talanta*. (Taiwan), 53:443-451 (2000).
 28. Juhachi, O., Shinobu, S. and Satoru, K.: Mechanical evaluations of structural and material composition of eggshell, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, A-hen*. (Japan), 63:431-436 (1997).
 29. Yang, D., Qi, L. and Ma, J.: Hierarchically ordered networks comprising crystalline ZrO₂ tubes through sol-gel mineralization of eggshell membranes. *J. Mater. Chem.*, 13:1119-1123 (2003).

ABSTRACT

In Vitro Studies on The Adsorption Removal of Paraquat by Eggshell Membrane and Other Adsorbents

Jwu-Maw Yang, Nan-Wen Chang and Yu-Jiun Nan

Department of Pharmacy,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science,
Tainan, Taiwan 71701, R.O.C.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the possibility of eggshell membrane (ESM) being applied as the adsorption remover for paraquat in vitro. Meanwhile, the adsorption capacities of ESM as well as other adsorbents including bentonite, activated clay and un-activated clay were compared at different pH environments. The results showed that the activated clay was far superior than other adsorbents in the removal of paraquat in the aqueous solutions with different pH values. In order to clarify the factors that contribute to the results, the pore characteristics and the adsorption kinetics were also analyzed by liquid nitrogen adsorption/desorption method and batch method under the controlled conditions, respectively. From the experiment data, the BET surface area and total pore volume of ESM were $0.69 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively, which were far smaller than those of activated clay, indicating that ESM is possibly a nonporous material. In addition, the adsorption kinetics of ESM and activated clay could be well described with the pseudo-second order model, and the amount of paraquat adsorbed at equilibrium under controlled conditions was found to be 1.759 mg/g , which was very small compared to that of activated clay (40 mg/g), although the adsorption half-lives of both were nearly similar. In conclusion, ESM seems not applicable to be used as paraquat remover in clinical treatment, on the contrary, activated clay could be worthy of further investigation on the clinical usage.

Key words: adsorption, eggshell membrane, bentonite, activated clay, un-activated clay, paraquat.