

鹽度與鈉離子對懸浮二氧化鈦氧化水中氨之影響

謝介士* · 葉瑾瑜 · 陳紫嫻

行政院農業委員會水產試驗所 東港生技研究中心

摘 要

氨是水產動物的主要代謝產物，具有很強之毒性，因此在養殖系統中必須去除。本報告即設計以磁石攪拌器攪拌使光觸媒二氧化鈦懸浮，並以 PL 型之 UV-A 光源來激發二氧化鈦，使產生電子與電洞，以試驗探討在海水中以懸浮二氧化鈦氧化氨之功效。由試驗結果可知，海水中的氨可以被二氧化鈦氧化成亞硝酸鹽及硝酸鹽，在 2 L 的燒杯內裝 2 L 的含總氨氮 3.5 mg/L 之海水，以 1 g/L 二氧化鈦及 Philips 9W PL 型 UV-A 燈管處理之，其最高之氧化速率是 0.25 mg/hr，且在鹽度 12 psu 以下，二氧化鈦對氨之光觸媒氧化作用速率，隨鹽度增加而加快，在鹽度 12 psu 以上，光觸媒氧化作用速率則趨於穩定。試驗中亦發現水中之鈉離子可以促進二氧化鈦對氨之氧化作用速率，這可能是鈉離子可以接受二氧化鈦被 UV-A 光源所激發的電子，而降低二氧化鈦中被激發的電子與電洞再結合有關。但當鹽度太高，則鈉離子的濃度可能已超過接受二氧化鈦中被激發電子所需的量，亦可能是已與鈉離子結合的電子，又與電洞反應。因此在高鹽度下，二氧化鈦對氨的氧化速率不再提高。

關鍵字：光觸媒氧化作用、二氧化鈦、氨氮、海水、鹽度、鈉離子

前 言

海水中的無機氮化合物主要包括氨、亞硝酸鹽、硝酸鹽，而海水中的有機氮化合物在水產動物的水域中主要是尿素 (McCarthy and Kamykowski, 1972)。硬骨魚類對於食物中的蛋白質之最終代謝產物是氨，佔所有排泄量的 70 ~ 90%，其次才是尿素，佔 5 ~ 15% (Randall and Wright, 1987)。尿素本身對魚類無害，但它可以很快水解為有害的氨和二氧化碳，因此在密集式養殖池或循環系統中很容易累積氨。水中氨以未解離的氨 (NH_3) 和解離的氨 (NH_4^+) 兩種型式存在， NH_3 和 NH_4^+ 在水中存在的比率，與水溫和 pH 值有很大的關係，當 pH 值增加一個單位時，在同溫下 NH_3 的濃度增加 10 倍，而溫度增加 10°C 時， NH_3 的濃度約增加一倍 (Whitfield, 1974; Bower and Bidwell, 1978)。其中 NH_4^+ 除非在相當

高的濃度下，否則無害，而 NH_3 會對水產動物產生急性毒性，濃度太高時，甚至於引起水產養殖動物的死亡，故必須去除 (Spotte, 1979; Colt and Armstrong, 1981)。

一般水中氨的去除方法，包括有曝氣法、離子交換法、氯氣法、臭氧法及生物處理法 (佐野, 1979)，但每一種方法使用於處理養殖用水，各有其功效及優缺點，必須使用者自行選擇最適當的方法。本研究則提出另一種處理養殖用海水中氨氮的方法且對水產養殖生物無不良影響，即設計新的二氧化鈦光觸媒反應系統，利用磁石攪拌器攪拌使二氧化鈦懸浮，並配合 PL 型 UV-A 燈管的光來激發二氧化鈦使產生電子 (electron) 與電洞 (electron-hole)，以氧化處理養殖用海水中的氨，同時並探討被處理水中鹽度及鈉離子，對二氧化鈦光觸媒氧化養殖用海水中氨之影響。

材料與方法

一、氨氮貯備液的配製

*通訊作者 / 屏東縣東港鎮豐漁里 67 號, TEL: (08) 832-4121 ext. 209; FAX: (08) 832-0234; E-mail: cshsieh@mail.tfrin.gov.tw

先以德國 Merck 公司所生產之 NH_4Cl 試藥，配製總氨氮 (Total ammonia-N) 濃度 50000 mg/L 之貯備液。

二、懸浮二氧化鈦在不同鹽度的海水中，對氨氮之氧化試驗

於 2 L 的燒杯內，以鹽度 30 psu 充分曝氣且經 Whatman GFC 玻璃纖維濾紙過濾過的海水，分別以高純度純水製造機 (Labconco, 90000 型) 製造之高純度純水或自來水稀釋成鹽度 0、10、20 及 30 psu 的海水 2 L，再以氨氮貯備液，分別配製水溫 26 °C，含總氨-氮 3.5 mg/L 的不同鹽度海水。於每一燒杯內放入二氧化鈦 (Degussa, p25) 2 g，然後置於磁石攪拌器上，每個處理組均重複試驗。並於每一燒杯上，放置一片壓克力片，杯內放入一支 Philips PL 型 9W UV-A 燈管 (如 Fig. 1 所示)。定時採樣，測定杯內總氨-氮之濃度 (Nimura, 1973)。



Fig. 1 Experimental setup. 1. magnetic stirrer; 2. UV-A lamp; 3. beaker.

三、懸浮二氧化鈦在不同濃度的氯化鈉溶液中，對氨-氮之氧化試驗

於 2 L 的燒杯內，以高純度純水分別配製水溫 26 °C，NaCl 含量 0、2.5、5、10、20 及 30 g/L 及含總氨-氮 3.5 mg/L 的溶液，每個處理組均重複試驗。試驗裝置如前所述。定時採樣，測定杯內總氨-氮之濃度。

四、海水中之氨，以二氧化鈦氧化處理時之變化

於 2 L 的燒杯中，放入 2 L 含總氨-氮 3.5 mg/L 的海水被處理液及 2.0 g 的二氧化鈦，並重複試驗。其餘試驗裝置如前所述。定時採樣分析被處理海水溶液中之總氨氮、亞硝酸鹽-氮 (Strickland and Parsons, 1968) 及硝酸鹽-氮 (APHA, 1981) 之濃度。

五、資料分析

試驗所得數據先進行變方分析 (analysis of variance)，再以鄧肯氏多變距分析 (multiple range test)，檢定各處理組間的差異顯著性。

結果與討論

海水以高純度純水或自來水稀釋後，進行光觸媒二氧化鈦對氨之氧化試驗，由 Figs. 2 及 3 可知，在鹽度 12 psu 以下，氨被光觸媒二氧化鈦氧化，其被氧化速率受鹽度的影響，0、6 與 12 psu 之間有顯著的差異 ($p < 0.01$)，但在鹽度 12 psu 以上的各試驗組，其對氨之氧化速率均高於鹽度 12 psu 以下的各試驗組，但鹽度 12 psu 以上的各試驗組間則無顯著差異 ($p > 0.05$)。由此可知，在鹽度 12 psu 以下，海水中的鹽類可以影響二氧化鈦的氧化速率，但在鹽度 12 psu 以上所增加的鹽類已無法再提高二氧化鈦氧化氨之速率，亦即所增加之鹽類濃度對二氧化鈦氧化氨之速率已無幫助。而由 Fig. 2 亦可知，純水中不含任何鹽類，因此二氧化鈦對氨的光觸媒氧化作用，幾乎無法進行，其氧化速率只有 0.01 ± 0.02 mg/hr，亦即在純水中二氧化鈦被紫外線激發產生電子與電洞，很容易再結

合，而無法氧化氨。相反地，海水中的鹽類對二氧化鈦氧化氨之速率有絕對的幫助。但由 Fig. 3 可知，在自來水中二氧化鈦對氨的光觸媒氧化作

用為 0.11 ± 0.02 mg/hr，可見自來水中所含的鹽類，亦能顯著的影響二氧化鈦對氨的光觸媒氧化作用。

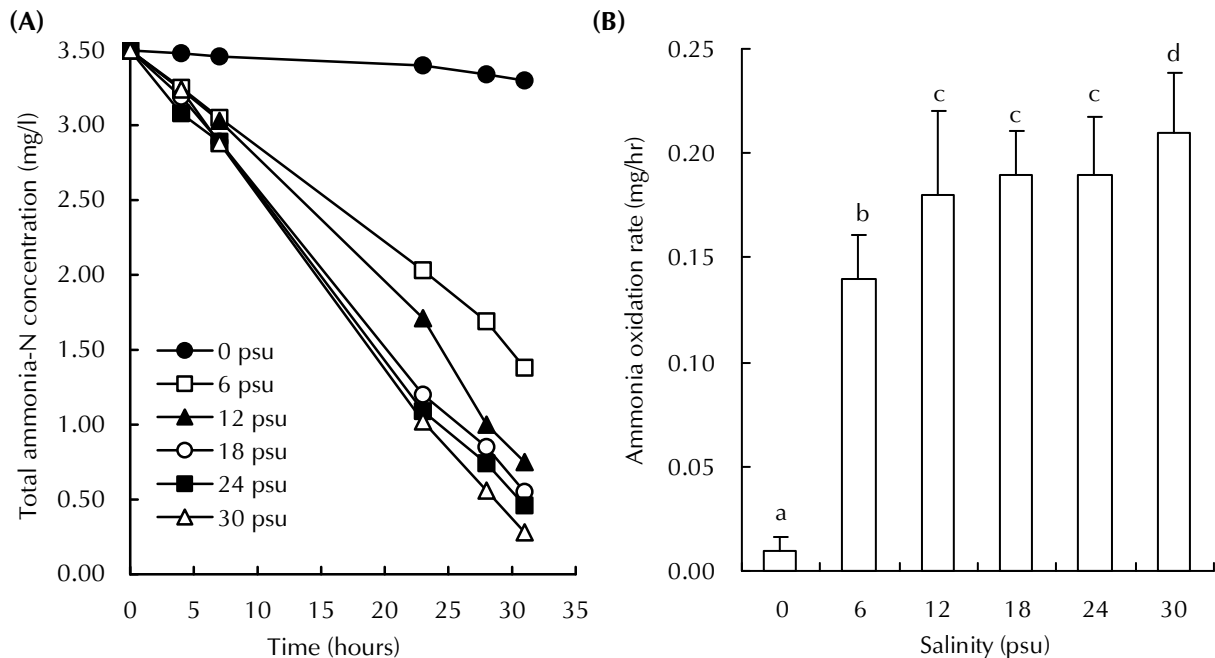


Fig. 2 (A) Changes of total ammonia-N concentration and ammonia oxidation rate in different salinity seawater (diluted by pure water) during photocatalytic oxidation trial. (B) Values (mean $\pm$ SE) with the same superscript do not significantly differ ($p > 0.05$) among treatments.

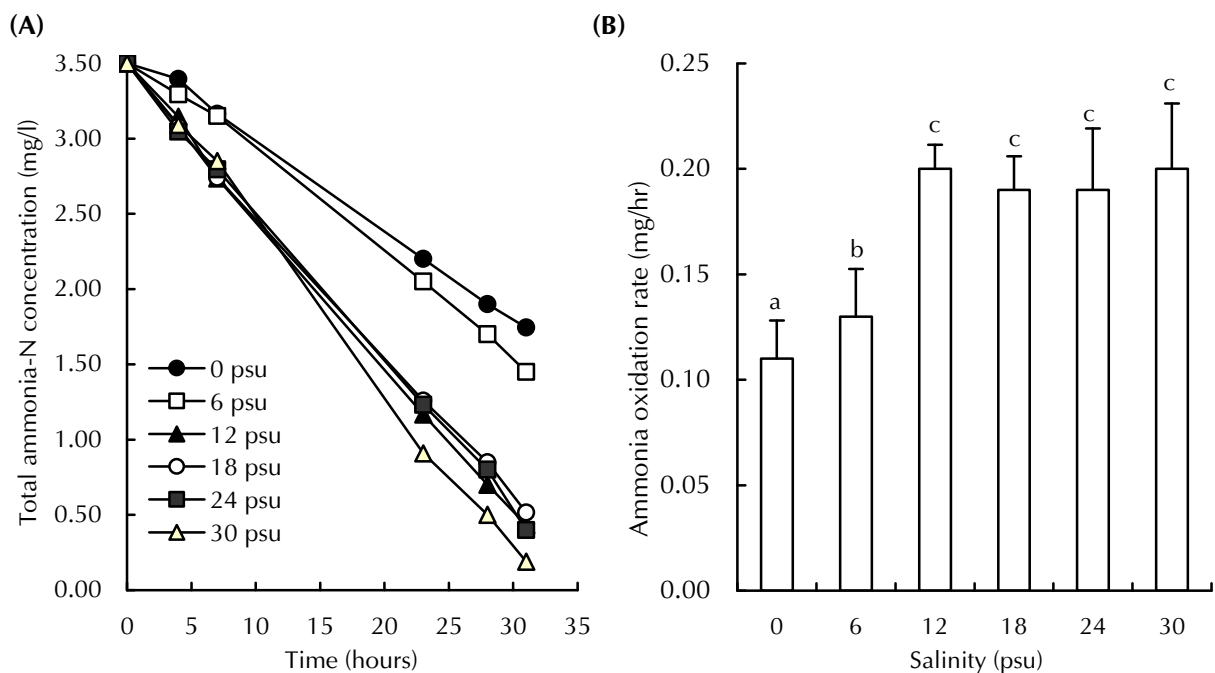


Fig. 3 (A) Changes of total ammonia-N concentration and ammonia oxidation rate in different salinity seawater (diluted by tap water) during photocatalytic oxidation trial. (B) Values (mean $\pm$ SE) with the same superscript do not significantly differ ($p > 0.05$) among treatments.

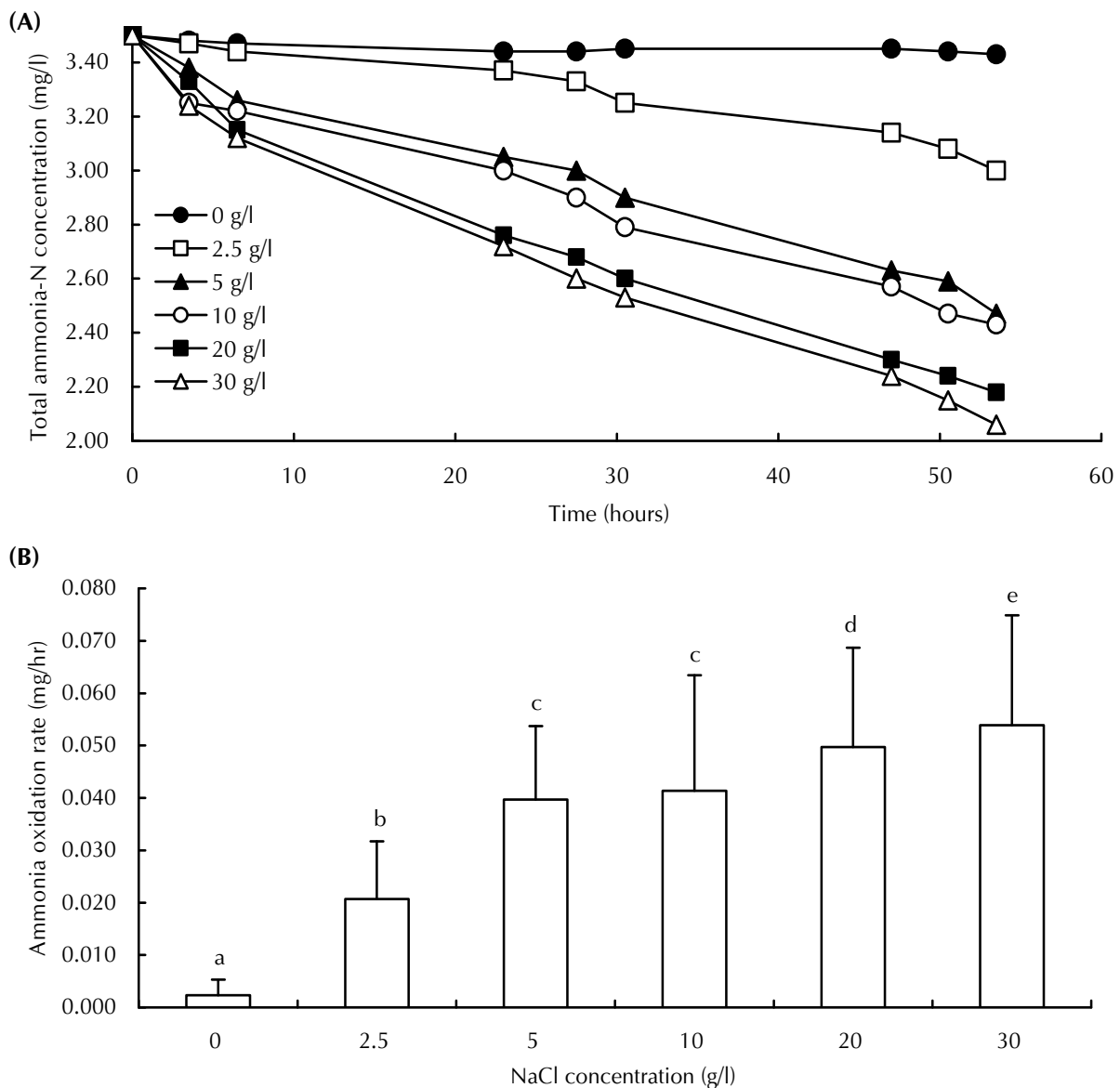


Fig. 4 (A) Changes of total ammonia-N concentration and ammonia oxidation rate in different sodium chloride concentration (dissolved by pure water) during photocatalytic oxidation trial. (B) Values (mean $\pm$ SE) with the same superscript do not significantly differ ($p > 0.05$) among treatments.

二氧化鈦光觸媒是藉由紫外光或太陽光的照射，使二氧化鈦表面的電子吸收足夠能量，而由共價帶 (valence band) 提升至傳導帶 (conduction band)，產生自由電子 (electron)，而在電子脫離的位置便形成帶正電的電洞 (electron-hole) (de Lasa *et al.*, 2005)。但產生的電子與電洞，一部份可能再度結合在一起，而無法對被處理物產生任何作用。因此，控制電子與電洞的結合速率及結合程度，為影響光觸媒反應的一項關鍵所在。故在純水中二氧化鈦對氨的光觸媒氧化作用，幾乎無法

進行，亦即可能因在純水中二氧化鈦被紫外線激發產生電子與電洞，很容易再結合，而無法氧化氨。而目前已知二氧化鈦表面若附上銅、白金或鈀等重金屬 (Chiang *et al.*, 2002; Kozlova and Vorontsov, 2006)，便可獲得相當有效的電荷分離效果。而本次試驗用海水的鈉離子濃度為 7.4 g/L，鈉離子應可以當作被激發電子的接受者 ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$)，使電子與電洞不會再度結合在一起，而有效的氧化被處理物。故由 Fig. 4 可知，純水中氯化鈉的濃度顯著的影響二氧化鈦對氨的光觸媒

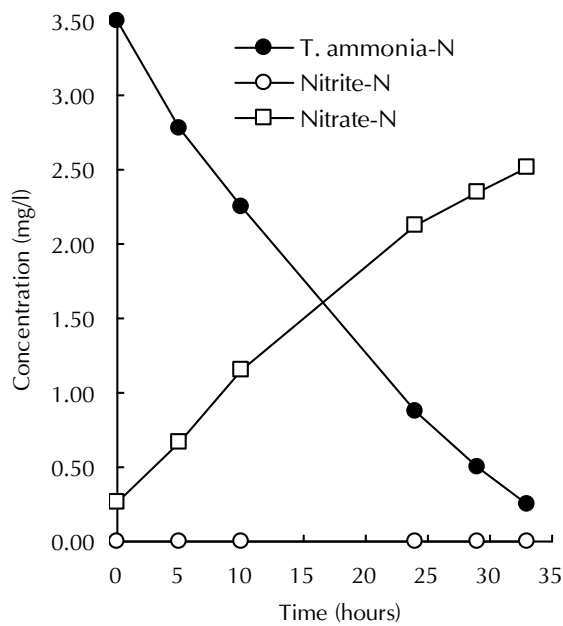
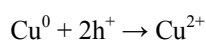
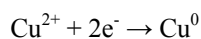


Fig. 5 Changes of total ammonia-N, nitrite-N and nitrate-N concentration versus time during photocatalytic oxidation trial.

氧化作用。Tanaka and Saha (1994) 在鹼性的條件下，以二氧化鈦處理 2,4,6-trichlorophenol，得到 NaCl 有助於二氧化鈦處理被處理物，且認為是來自於鈉離子接受了被激發電子有關。Tang and Chen (2004) 以二氧化鈦處理紡織業廢水中的黑色 5 號染料，得到在高溶氧量 (15 ppm) 及氯化鈉 (高至 80 mg/L) 下，有助於黑色 5 號染料的漂白 (decolorization) 與礦化 (mineralization)。而在本試驗中，氨氮在海水中被氧化的速率 (0.20 ± 0.03 mg/hr)，與在濃度 10 g/L NaCl 溶液 (0.041 ± 0.022 mg/hr) 中相差很大，因此海水中必定有其他的離子影響二氧化鈦的作用。Zhu *et al.* (1995) 指出，硫酸鹽在淡水中對於二氧化鈦降解 monocrotophos 有促進的作用，但氯離子、氯酸鹽及硝酸鹽則有礙 monocrotophos 降解，而銅離子濃度低於 10^{-5} M，能促進 monocrotophos 降解，但濃度高於 10^{-5} M 時則降解速率變慢，其認為一對反應如下：



使二氧化鈦上的電洞消失，因此而使降解速率變慢。故在海水中鹽度 12 psu 以上時，亦可能因相同的原因，而使二氧化鈦氧化降解氨的速率無法再提高。因此海水中的各種離子對二氧化鈦的光

觸媒氧化作用，值得詳加探討。

Zhu *et al.* (2005, 2007) 指出，二氧化鈦降解氧化氨-氮，產生亞硝酸鹽-氮，亞硝酸鹽-氮可以繼續被氧化成硝酸鹽-氮，其中氨-氮氧化產生亞硝酸鹽-氮是氧化速率的決定步驟 (rate-limiting step)。由 Fig. 5 可知，二氧化鈦在海水中的光觸媒氧化作用亦相同，二氧化鈦光觸媒氧化氨-氮，產生亞硝酸鹽-氮，亞硝酸鹽-氮可以繼續被氧化成硝酸鹽-氮，其中亞硝酸鹽-氮在反應槽中幾乎檢測不出。因此在海水中氨-氮被光觸媒氧化產生亞硝酸鹽-氮亦應是氧化速率的決定步驟。由於本試驗是在攪拌且開放的系統中進行，部份的氨已直接擴散至大氣中，因此總無機氮 (氨-氮+亞硝酸鹽-氮+硝酸鹽-氮) 的濃度亦隨時間而降低。

謝辭

本研究係在行政院農業委員會水產試驗所 95 年度科技計畫 (95 農科-14.2.1-水-A1(2)) 及 96 年度科技計畫 (96 農科-15.2.1-水-A1(2)) 項下完成，謹此誌之。

參考文獻

- 佐野和生 (1979) 水產養殖と水. 株式会社サイエンス社, 東京, 日本。
- APHA (1981) Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 15th ed., 351-361.
- Bower, C. E. and J. P. Bidwell (1978) Ionization of ammonia in seawater: effects of temperature, pH and salinity. *J. Fish. Res. Board Can.*, 35(7): 1012-1016.
- Chiang, K., R. Amal and T. Tran (2002) Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Adv. Environ. Res.*, 6: 471-485.
- Colt, J. E. and D. A. Armstrong (1981) Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and mollusks. *In Proc. Bio-Eng. Sym. Fish Cult.* (L. J. Allen and E.C. Kinney eds.), Fish Cult. Sec., Northeast Soc. Conserv. Eng., 34-47.
- de Lasa, H., B. Serrano and M. Salaices (2005) Photocatalytic Reaction Engineering. Springer, New York, U.S.A., 187pp.

- Kozlova, E. A. and A. V. Vorontsov (2006) Noble metal and sulfuric acid modified TiO_2 photocatalysts: mineralization of organophosphorous compounds. *Appl. Catalysis B: Environ.*, 63: 114-123.
- McCarthy, J. J. and D. Kamykowski (1972) Urea and other nitrogenous nutrients in La Jolla Bay during February, March and April 1970. *Fish. Bull. (NOAA)*, 70: 1261-1274.
- Nimura, Y. (1973) A direct estimation of microgram amounts of ammonia in water without salt-error. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 39(12): 1315-1324.
- Randall, D. J. and P. A. Wright (1987) Ammonia distribution and excretion in fish. *Fish Physiol. Biochem.*, 3: 107-120.
- Spotte, S. (1979) *Fish and Invertebrate Culture, Water Management in Closed Systems*. 2nd eds, Miley-Interscience, New York, 114 pp.
- Strickland, J. D. H. and T. R. Parsons (1968) *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. *Fish. Res. Board Can., Bull.* 167: 77-80.
- Tanaka, S. and U. K. Saha (1994) Effects of pH on photocatalysis of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous TiO_2 suspensions. *Water Sci. Technol.*, 30(9): 47-57.
- Tang, C. and V. Chen (2004) The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO_2 /UV in an annular photoreactor. *Water Res.*, 38: 2775-2781.
- Whitfield, M. (1974) The hydrolysis of ammonium ions in sea water: A theoretical study. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 54: 565-580.
- Zhu, H., Z. Manping, X. Zongfeng and G. K-C. Low (1995) Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos. *Water Res.*, 29: 2681-2688.
- Zhu, X., S. R. Castleberry, M. A. Nanny and E. C. Butler (2005) Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3784-3791.
- Zhu, X., M. A. Nanny and E. C. Butler (2007) Effects of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 185: 289-294.

Effects of Salinity and Sodium Ion on the Photocatalytic Oxidation of Ammonia by Suspended Titanium Dioxide in Water

Chieh-Shih Hsieh*, Chin-Yu Yeh and Tzyy-Ing Chen

Tungkang Biotechnology Research Center, Fisheries Research Institute

ABSTRACT

Ammonia is a major metabolic product by aquatic organisms, which is highly toxic, therefore it must be removed from the aquatic ecosystem. A new photocatalytic system was designed to remove ammonia from water in this study. Titanium dioxide was suspended by magnetic stirrer and excited by PL type UV-A lamp light to produce free electron and electron hole. The photocatalytic oxidation of ammonia in sea water was measured in the experiment, which ammonia could be oxidized to nitrite and nitrate in sea water. The photocatalytic oxidation rate of ammonia was 0.25 mg/hr in 2 liter seawater with one PL type 9W UV-A lamp of Philips and 2 g titanium dioxide. The photocatalytic oxidation rate of ammonia increased with salinity when salinity was lower than 12 psu, and the rate was stable when salinity was higher than 12 psu. Sodium ion in sea water could enhance the photocatalytic oxidation rate of ammonia from titanium dioxide. It was because the active ion of titanium dioxide may be trapped by sodium ion and therefore enhanced the photocatalytic oxidation rate of ammonia in photocatalytic experiment. However, when salinity is too high, the concentration of sodium ion is over the demand of active ion or the active ion trapped by sodium ion which reacted with electron hole again. Therefore, the photocatalytic oxidation rate of ammonia did not increase under this high concentration of sodium.

Key words: photocatalytic oxidation, titanium dioxide, ammonia, sea water, salinity, sodium ion

*Correspondence: Tungkang Biotechnology Research Center, Fisheries Research Institute, Tungkang, Pingtung 928, Taiwan. TEL: (08) 832-4121 ext. 209; FAX: (08) 832-0234; E-mail: cshsieh@mail.tfrin.gov.tw