

沸石粉和羥甲礦酸鈉在淡海水對 氨氮的吸附效果

郭裔培、鄭金華

水產試驗所東港生技研究中心

前言

水產養殖過程中，生物的代謝、殘餌和屍體等產生的含氮廢物，經氯化作用在水中會形成解離的銨離子 (NH_4^+) 和未解離的氨 (NH_3) 兩種形態，其解離的比例受 pH 和溫度影響，pH 和溫度越高，未解離氨的比例也越高。由於未解離氨容易通過生物的組織障壁，因此對水生動物的毒性遠高於解離銨離子。

羥甲礦酸鈉 (sodium hydroxymethanesulfonate, $\text{CH}_3\text{NaO}_4\text{S}$)，又稱羥甲烷礦酸鈉、羥甲基礦酰鈉、甲醛亞硫酸氫鈉等，為水產養殖常用的氨處理劑，能和氨反應形成甲礦酸胺 (aminomethanesulfonate, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{SO}_3^-$)，反應式為： $\text{NaCH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{SO}_3^-$ ，自然環境中，甲礦酸胺能再由硝化菌氧化成硝酸鹽進入氮循環 (Riche et al., 2006)，目前已有商品化產品，如：AquaScience Research Group 的 ClorAm-X™ 以及 Kordon 的 AmQuel® 均使用羥甲礦酸鈉作為氨氮處理劑。羥甲礦酸鈉和羥甲亞礦酸鈉 (sodium hydroxymethanesulfinate, $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$) 的化學結構相似，羥甲亞礦酸鈉為吊白塊的主要成

分，常用作工業用漂白劑，依據我國食品添加物使用範圍及限量暨規格標準，禁止添加於食品中，使用上需特別注意。

沸石 (zeolite) 主要是由 SiO_4 和 AlO_4 所構成，具有多孔洞，能選擇性吸附合適大小的分子，因此又稱為分子篩。沸石骨幹中的陽離子結合力低，可以和水中的陽離子如 Na^+ 、 K^+ 進行交換，達到吸附銨離子的效果。沸石的種類繁多，依據來源可分為天然沸石 (如絲光沸石、毛沸石和斜髮沸石等) 以及合成沸石 (如 P 沸石、十字沸石和鋇十字沸石等) 兩類，其中以絲光沸石 (mordenite) 的除氨效果最佳，吸附能力為 21 mg/g (總氨起始濃度為 100 ppm, 30°C) (陳等, 2014)。

氨氮的處理是養殖過程的重要一環，本實驗比較市售的絲光沸石粉 (日東) 和羥甲礦酸鈉 (tokyo chemical industry, TCI) 於淡海水下的除氨效果，並針對羥甲礦酸鈉進行白蝦苗的急毒性實驗，計算其 24 小時的半致死濃度 (lethal concentration 50%, LC_{50})，作為日後應用之參考。

材料與方法

一、實驗設計

1,000 ppm Ammonium Standard (sigma) 以 ddH₂O 及滅菌海水稀釋至 5 ppm。50 ml 離心管加入 40 ml 配置好的銨水溶液，加入吸附劑（沸石粉 200、400 和 800 mg，粒徑分為 1.25 和 400 μm 兩種；羥甲礦酸鈉 1、2、4 和 6 mg），三重複，反應 1 小時後採樣測定總氨氮，沸石粉組須先以 0.45 μm 濾膜過濾水中的沸石粉，避免影響總氨氮量測數值。

二、總氨氮檢測

總氨氮檢測方法依據行政院環境保護署中華民國 104 年 11 月 3 日環署檢字第 1040090260 號公告之分立分析系統比色法。

(一) 試劑配置

1. 分析試劑

6.5 g 水楊酸鈉 (Sigma) 和 6.5 g 檸檬酸鈉 (Panreac) 溶於 40 ml ddH₂O (pH 需小於 8，太高加入 0.4% 硝酸酸化)，再加入 0.0486 g 亞硝醯鐵氰化鈉 (sigma)，定量至 50 ml。

2. 呈色試劑

1.6 g 氢氧化鈉 (sigma) 溶於 40 ml ddH₂O，冷卻後加入 0.1 g 二氯異氰尿酸鈉 (sigma)，定量至 50 ml。

3. 檸檬酸鈉水溶液

20 g 檸檬酸鈉 (panreac) 溶於 50 ml ddH₂O。

(二) 實驗步驟

100 μl 樣品加入 96 well 孔盤（海水組須先加 20 μl 檸檬酸鈉水溶液螯合鈣鎂離子），依序加入 10 μl 分析試劑與 10 μl 呈色試劑，反應 8 分鐘，以 Elisa reader (BioTek) 測量 O.D. 660 nm。

三、羥甲礦酸鈉急毒性實驗

(一) 供試蝦隻

實驗所使用之南美白對蝦 (*Litopenaeus vannamei*) 苗為本中心自行繁殖之 SPF 蝦苗，體長為 7.30 ± 0.48 mm。

(二) 實驗方法

羥甲礦酸鈉添加量分別為 0、125、250、500、1,000 和 2,000 ppm 共 6 組，每組隨機選取 50 尾蝦苗放置於 1 L 玻璃燒杯，並給予打氣維持水中溶氧，24 小時後計算其活存率，並以 minitab 統計軟體進行概率分析，計算 LC₅₀。

結果

一、水中總氨氮處理

先前實驗結果顯示，沸石粉和羥甲礦酸鈉對氨氮的處理在 1 小時內已大致完全反應，其後 48 小時總氨氮無顯著變化，因此本實驗的反應時間設定為 1 小時。

(一) 沸石粉

沸石粉在淡、海水吸附氨氮結果如圖 1 所示，沸石粉在淡水中良好的除氨效果，添加量 0.5% 即可有效處理 5 ppm 的氨氮，小粒徑 (1.25 μm) 沸石粉的效果略優於大粒徑 (400 μm) 沸石粉，1.25 μm 沸石粉添加 0.5%，能將淡水中 5 ppm 的總氨氮降低至 0.4 ppm，添加量在 1% 以上時，海水中總氨氮低於標準曲線下限 (0.04 ppm)；淡水中添加 0.5、1 和 2% 的 400 μm 沸石粉，1 小時後水中的總氨氮分別為 0.4、0.16 和 0.07 ppm。

海水方面，不論是 1.25 μm 或 400 μm 的沸石粉，均無法有效吸附氨氮，添加量 2% 僅能將海水中的總氨氮從 5 ppm 降至約 4 ppm。

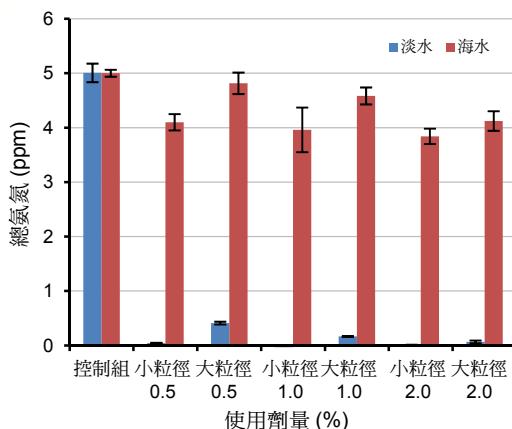


圖 1 沸石粉在淡海水處理氨氮效果 (小粒徑：1.25 μm ；大粒徑：400 μm)

(二) 羅甲礦酸鈉

羅甲礦酸鈉在淡、海水吸附氨氮結果如圖 2 所示，羅甲礦酸鈉的除氨效果在淡海水中無顯著差異 ($p > 0.05$)，羅甲礦酸鈉添加量 25、50、100、150 ppm，1 小時後水中的總氨氮分別為 3.07、1.78、0.72 和 0.37 ppm。以羅甲礦酸鈉添加量作為 X 軸，水中除去的總氨氮作為 Y 軸，可以得到自然對數迴歸曲線，所得結果如圖 3 所示，迴歸方程式： $y = 1.4574 \ln(x) - 2.5507$ ， $R^2 = 0.9875$ 。

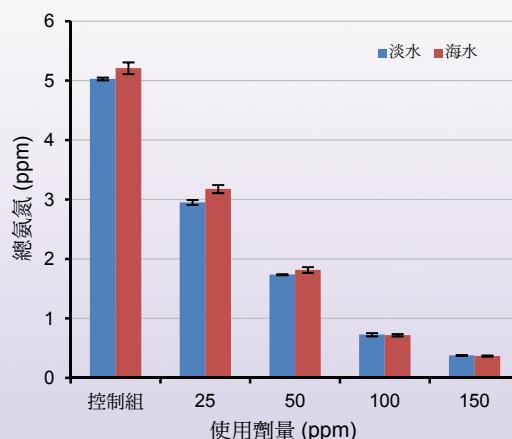


圖 2 羅甲礦酸鈉在淡海水處理氨氮效果

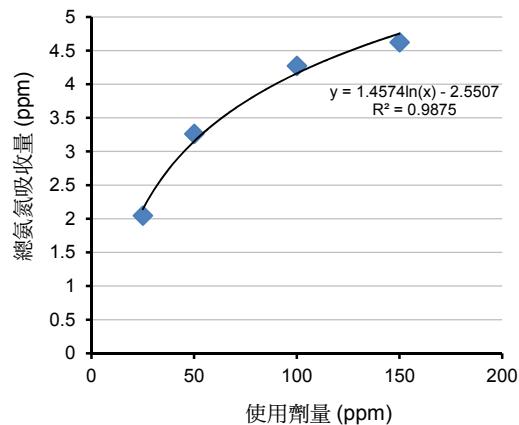


圖 3 羅甲礦酸鈉吸附氨氮反應之自然對數迴歸曲線

二、羅甲礦酸鈉急毒性

水中添加羅甲礦酸鈉 0、125、250、500、1,000 和 2,000 ppm，24 小時後白蝦苗活存率分別為 92、92、72、50、40 和 40%，顯示羅甲礦酸鈉濃度在 250 ppm 以上時，對於白蝦苗具有急毒性，以 minitab 統計軟體分析羅甲礦酸鈉 24 小時 LC_{50} 迴歸曲線，結果如圖 4 所示，其 LC_{50} 為 1,188.22 ppm。

討論

沸石粉是水產養殖常使用的天然氨氮處理劑，亦應用於活魚蝦運輸，添加量為運輸水體的 1.5–2% (Watson et al., 2010)。沸石粉處理氨氮的原理可以分為陽離子交換和孔洞吸附兩種，蔡 (2007) 將各種沸石粉的離子交換除銨量除以總除銨量，結果顯示天然沸石主要是以陽離子交換的機制為主，佔 70.69–99.05%；而合成沸石則是以孔洞吸附的機制為主，陽離子交換機制僅 25.00–49.6%。本實驗所使用的絲光沸石粉屬於天然沸石，

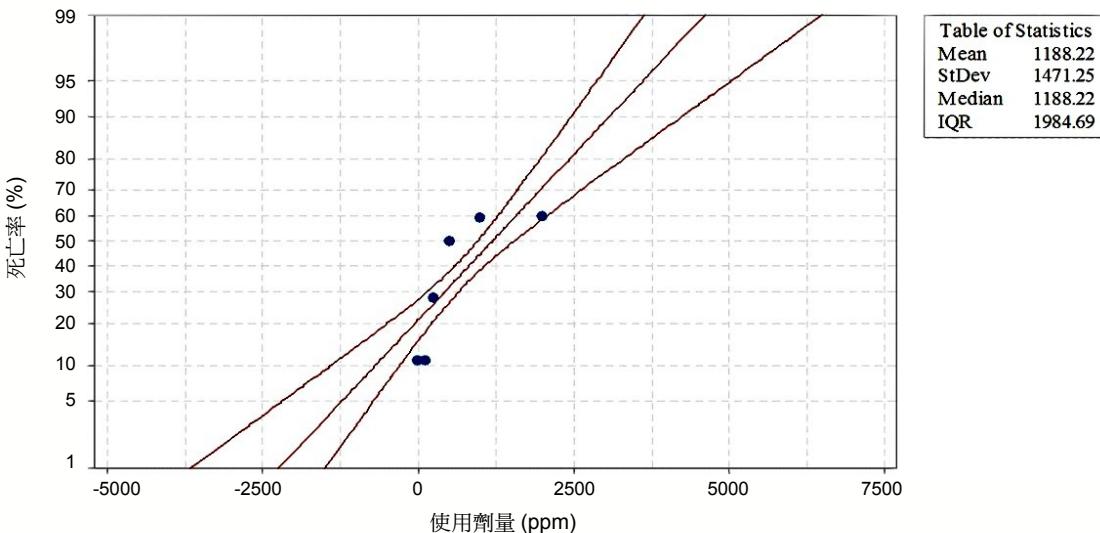


圖 4 羅甲礦酸鈉對白蝦苗 24 小時 LD₅₀迴歸線

在淡水環境能有效的吸附銨，但在海水環境受到陽離子競爭的影響，吸附效果不佳。

本實驗分別使用所小粒徑 (1.25 μm) 和大粒徑 (400 μm) 沸石粉，兩者每公斤售價分別為 60 和 17.5 元，但對於銨的吸附效果差異不大，以成本考量，建議使用大粒徑 (400 μm) 沸石粉即可。羅甲礦酸鈉的氨氮處理機制是直接和氨反應形成甲礦酸胺，海水中的離子影響不大，在淡海水均有良好的氨氮處理效果，但須注意高濃度的羅甲礦酸鈉具有急毒性，使用前應先進行生物耐受性試驗，本實驗針對白蝦苗進行毒性試驗，濃度 250 ppm 會影響活存率，半致死濃度則為 1,188.22 ppm，遠高於處理 5 ppm 總氨氮所需的使用濃度 150 ppm。

400 μm 沸石粉每公斤售價為 17.5 元，羅甲礦酸鈉每公斤售價為 1,600 元，以 1 噸水體處理 5 ppm 的總氨氮計算沸石粉和羅甲礦

酸鈉的使用成本 (沸石粉 0.5%；羅甲礦酸鈉 150 ppm)，分別為 87.5 元和 240 元，亦即沸石粉的成本較低，但僅能應用於淡水。羅甲礦酸鈉雖然成本較高，但是淡海水均可使用。

結語

過高的氨氮會導致養殖生物的死亡，因此，如何保持水質穩定是養殖管理的重要工作。本實驗比較沸石粉和羅甲礦酸鈉在淡海水的氨氮處理能力以及使用成本，沸石粉在淡水環境可以有效降低氨氮，且使用成本較低，但在海水中無法有效吸附氨氮；羅甲礦酸鈉的氨氮處理效率則不受淡海水影響，但成本較高且濃度過高時對生物具有毒性，因此建議實務應用上，淡水養殖可使用沸石粉，而海水養殖則使用羅甲礦酸鈉，但需依據養殖生物的耐受性控制濃度。