

# 斜發沸石和絲光沸石應用在水產養殖吸附氨氮研究

郭裔培<sup>1\*</sup> · 鄭金華<sup>2</sup> · 陳紫嫻<sup>2</sup>

<sup>1</sup>行政院農業委員會水產試驗所淡水繁養殖研究中心

<sup>2</sup>行政院農業委員會水產試驗所東港生技研究中心

## 摘要

本研究使用斜發沸石和絲光沸石兩種應用及研究最廣的天然沸石，針對不同的總氨氮濃度、鹽度、pH，建立 72 hr 的氨氮吸附動態曲線，結果顯示絲光沸石的除氮能力較佳，相同總氨氮濃度，斜發沸石添加量約需絲光沸石的五倍才能達到相近的吸附量。鹽度是干擾沸石吸附氨氮的主要因子，鹽度 5 psu 即會明顯降低沸石吸附量，斜發沸石和絲光沸石的氨氮吸附量在海水離子干擾下，約僅剩淡水條件的 30 和 20%，斜發沸石受鹽度影響較小，且兩種沸石在鹽度 5 - 30 psu 各組間，無顯著差異 ( $p > 0.05$ )。本實驗 pH 區間為 4 - 10，斜發沸石在 pH 6 有最佳氨氮吸附表現，絲光沸石則在 pH 5 - 7 吸附效果最好。根據上述結果及成本考量，絲光沸石為較理想的氨氮吸附劑，本試驗亦建立總氨氮吸附量線性回歸曲線，依據淡水養殖物種的氨氮安全濃度，提供處理總氨氮 2 - 10 ppm 的沸石粉使用量依據。

關鍵詞：沸石、氨氮、吸附率

## 前言

沸石粉 (zeolite) 為水合矽鋁酸鹽礦物，主要由  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  所構成，架狀多孔結構，孔洞大小約 0.5 - 1.5 nm，表面積可達 100 - 500  $\text{m}^2/\text{g}$ ，能物理性吸附大小適中的分子 (van Bokhoven and Lamberti, 2014)，因此又稱分子篩 (molecular sieves)。當結構骨幹中的  $\text{AlO}_4$  四面體單元取代  $\text{SiO}_4$  四面體單元時帶負電荷，而骨幹中的鈉鉀離子結合能力弱，能和環境中的其他陽離子進行交換，達到吸附水中銨離子的效果 (Rožić *et al.*, 2000)，加上具有天然且價格便宜的特點，是理想的水質處理吸附劑。

沸石的應用研究廣泛，包括吸附氨氮和重金屬、土壤改善、飼料和水泥添加、工業廢氣處理、

催化化學反應、殺菌應用 (Colella, 1999; Du *et al.*, 2005; Krishnani *et al.*, 2012; Kanyılmaz *et al.*, 2015)。天然沸石依據結構和成分可以分為菱沸石 (chabazite)、斜發沸石 (clinoptilolite)、毛沸石 (erionite)、鎂鹼沸石 (ferrierite)、絲光沸石 (mordenite)、鈣十字沸石 (phillipsite) 等，其中以斜發沸石和絲光沸石的應用較為廣泛。

斜發沸石為單斜晶系，化學式  $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，硬度 3.5 - 4，比重 2.10 - 2.17，主要產地包括歐洲、俄羅斯、中國、日本、澳洲、美洲；絲光沸石為斜方晶系，化學式  $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，硬度 4 - 5，比重 2.10 - 2.15，主要產地包括東歐、俄羅斯、日本、美國、紐西蘭 (陳等, 2004; Colella, 1999)。

目前沸石粉吸附氨氮的相關研究多集中在廢水處理，實驗設計的總氨氮起始濃度高，無法直接應用在水產養殖。本試驗針對不同的總氨氮濃度、鹽度、pH，建立 72 hr 的氨氮吸附動態曲線，初步評估沸石粉在水產養殖應用的可行性，並以總氨

\*通訊作者 / 新竹縣竹北市泰和里 111 號, TEL: (035) 551190; FAX: (035) 554591; E-mail: ipkuo@mail.tfrin.gov.tw

**Table 1** Major composition (%) and CEC (cmol/kg) of zeolites

Zeolite	Source	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CEC
Clinoptilolite	China	67.40	11.35	7.27	155
Mordenite	Japan	68.90	12.40	2.60	160

氮吸附量線性回歸曲線和淡水養殖物種的氨氮安全濃度，提供處理總氨氮 2 - 10 ppm 所需使用的絲光沸石粉量參考依據。

## 材料與方法

### 一、沸石粉來源

購買市售水產養殖用斜發沸石沸石粉 (FJC) 和絲光沸石粉 (日東)，主成分及陽離子交換能力 (cation exchange capacity, CEC) 如 Table 1 所示。

### 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

將 6.5 g 水楊酸鈉 (Sigma) 和 6.5 g 檸檬酸鈉 (Panreac) 溶於 40 ml ddH<sub>2</sub>O (pH 需小於 8，太高加入 0.4% 硝酸酸化)，再加入 0.0486 g 亞硝鹽鐵氰化鈉 (Sigma)，定量至 50 ml。

##### 2. 呈色試劑

將 1.6 g 氫氧化鈉 (Sigma) 溶於 40 ml ddH<sub>2</sub>O，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

將 20 g 檸檬酸鈉 (Panreac) 溶於 50 ml ddH<sub>2</sub>O。

#### (二) 檢測步驟

將 100  $\mu$ l 樣品加入 96 well 孔盤 (海水組須先

加 20  $\mu$ l 檸檬酸鈉水溶液螯合鈣鎂離子)，依序加入 10  $\mu$ l 分析試劑與 10  $\mu$ l 呈色試劑，反應 8 min，以 ELISA reader (BioTek) 測量 O.D. 660 nm。

### 三、實驗設計

將 1000 ppm ammonium standard (Sigma) 以 ddH<sub>2</sub>O 或滅菌海水配置成各試驗所需濃度，50 ml 離心管加入 40 ml 配置好的鉍水溶液，依重量/體積 (g/L) 加入沸石粉，每組三重複，試驗一、二、三反應 0.5、1、3、6、12、24、48、72 hr，試驗四反應 0.5 hr，於各時間點採樣 0.5 ml，0.45  $\mu$ m 濾膜過濾後分析水中總氨氮含量。

#### (一) 試驗一：不同起始氨氮濃度對沸石粉吸附效果之影響

以 ddH<sub>2</sub>O 配置總氨氮起始濃度 1、5、10 ppm，1 ppm 組的斜發沸石粉添加量 1、2.5、5 g/L，絲光沸石粉添加量 0.5、1、2.5 g/L；5 ppm 組的斜發沸石粉添加量 5、10、25 g/L，絲光沸石粉添加量 2.5、5、10 g/L；10 ppm 組的斜發沸石粉添加量 10、25、50 g/L，絲光沸石粉添加量 5、10、25 g/L。

#### (二) 試驗二：不同鹽度對沸石粉吸附效果之影響

以 ddH<sub>2</sub>O 和滅菌海水配置鹽度 0、5、10、20、30 psu，氨氮起始濃度 5 ppm，斜發和絲光沸石粉添加量分別為 25 和 5 g/L。

#### (三) 試驗三：不同 pH 對沸石粉吸附效果之影響

以 ddH<sub>2</sub>O 配置總氨氮起始濃度 5 ppm，斜發和絲光沸石粉添加量分別為 5、1 g/L，以 1 M 的 HCl (Merck) 和 NaOH (Sigma) 調整 pH 值，pH 分別為 4、5、6、7、8、9、10。

#### (四) 試驗四：氨氮吸附量線性回歸曲線

以 ddH<sub>2</sub>O 配置總氨氮起始濃度 1、5、10 ppm，每毫克起始總氨氮添加斜發沸石粉 0.5、1、2.5、5 g，絲光沸石 0.1、0.25、0.5、0.75、1 g，以平均氨氮吸附量作 Y 軸，起始氨氮濃度作 X 軸，繪製簡單線性回歸曲線。

#### 四、統計分析

使用 minitab (version 17) 統計軟體進行統計分析，試驗二、三吸附 72 hr 後的總氨氮終點濃度以單因子變異數分析 (one way ANOVA)，再以 Tukey's test 進行事後分析，比較組間差異，並繪製各組平均值 95% 信賴區間圖

### 結果與討論

#### 一、不同起始氨氮濃度對沸石粉吸附效果之影響

斜發沸石和絲光沸石在 1、5、10 ppm 起始總氨氮濃度的氨氮吸附曲線如 Fig.1 所示，兩種沸石的吸附作用快速，在 0.5 hr 內已可大致完全作用，僅有斜發沸石在起始總氨氮 1 ppm 時，在 72 hr 仍持續進行吸附。

絲光沸石的氨氮吸附效果較佳，在相同起始條件下，斜發沸石的添加量需要絲光沸石的五倍才能達到相近的吸附量，因此試驗二、三的斜發沸石添加量設定為絲光沸石的五倍，以比較鹽度和 pH 對兩者氨氮吸附的影響。

蔡 (2007) 以天然的斜發沸石 (美國及中國) 和絲光沸石 (日本) 各三種，添加量 10 g/L，起始總氨氮濃度 50 ppm，反應 72 hr，每克沸石的平均銨離子吸附量分別為 2.14 和 3.53 mg；Weatherley and Miladinovic (2004) 比較添加 10 g/L 斜發沸石和紐西蘭絲光沸石，在不同起始總氨氮濃度反應 72 hr，在起始總氨氮濃度 80 ppm 以上，絲光沸石的氨氮吸附能力優於斜發沸石。上述結果顯示絲光沸石的氨氮吸附能力較好，與本試驗結果相符。

陳等 (2013) 於總氨氮 100 ppm 起始濃度條

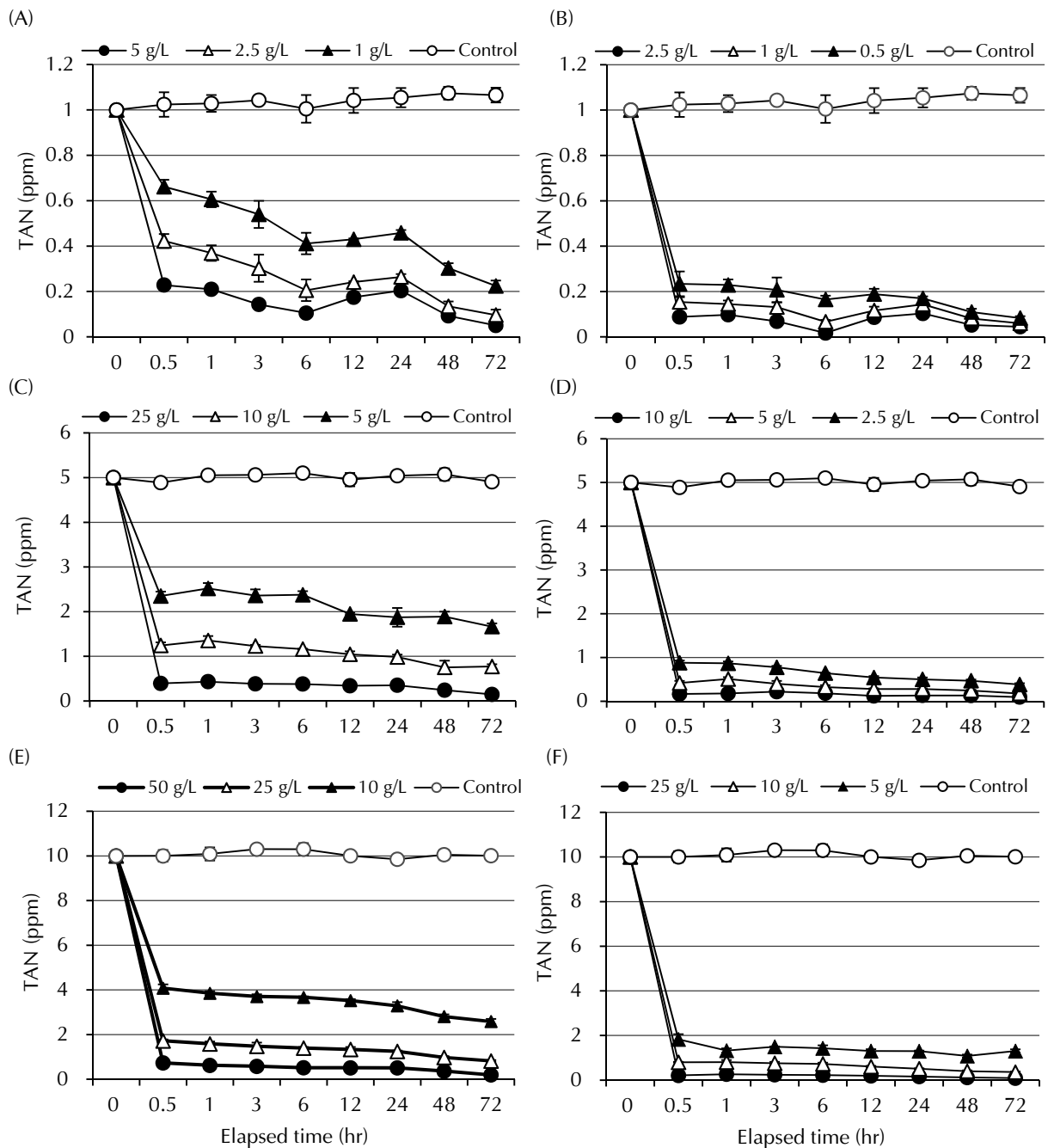
件，繪製沸石在不同溫度的吸附動態曲線，發現溫度越高，吸附速率越慢，在 30 和 40 °C 幾乎瞬間吸附反應即達到平衡，50 °C 則需 2 min，與本實驗結果相符，惟斜發沸石在 1 ppm 起始總氨氮條件仍需較長吸附時間。

Townsend and Loizidou (1984) 比較斜發沸石、鎂鹼沸石、絲光沸石三種不同天然沸石的鈉 - 銨交換能力，發現和人造沸石不同，三種天然沸石均無法達到 100% 的鈉 - 銨交換。本實驗所使用沸石粉量換算陽離子交換能力，遠高於吸附的銨離子量，顯示天然斜發沸石和絲光沸石在低氨氮濃度的環境，僅能發揮部分的銨離子交換能力。

#### 二、不同鹽度對沸石粉吸附效果之影響

鹽度 0、5、10、20、30 psu 條件下，添加 25 g/L 斜發沸石粉和 5 g/L 絲光沸石粉的氨氮吸附曲線如 Fig.2 所示，在淡水環境，兩者皆能有效的吸附氨氮，72 hr 從 5 ppm 降低至低於定量極限 (0.04 ppm)，但鹽度只要在 5 psu 以上，氨氮吸附的效果明顯降低。吸附 72 hr，各組的平均氨氮終點濃度 95% 信賴區間如 Fig.3 所示，各鹽度間無顯著差異 ( $p > 0.05$ )，斜發沸石和絲光沸石的 72 hr 氨氮終點濃度範圍分別為 3.18 - 3.80 和 3.58 - 4.27 ppm，平均氨氮吸附量分別約為淡水條件下的 30 和 20%。

斜發沸石對陽離子的吸附親和力排序  $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  (Dryden and Weatherley, 1987)；絲光沸石對陽離子的吸附親和力排序  $Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ba^+ > Li^+$  (Barrer and Klinowski, 1974)，顯示鉀離子是干擾沸石粉在海水中吸附銨的主要離子，其次則是鈉離子。海水中的鹽類，鉀約占 1.1%，鈉約占 30.6%，以 5 psu 鹽度、5 ppm 銨換算毫莫耳濃度，鉀、鈉、銨分別為 1.41、66.52、27.78 mM，銨離子濃度低於鈉離子，考慮沸石的陽離子交換能力，25 g/L 斜發沸石粉為 38.75 mmol/L，5 g/L 絲光沸石粉為 8 mmol/L，皆遠低於鹽度 5 psu 的鈉離子量，符合本實驗 5 psu 鹽度即顯著降低沸石的氨氮吸附量，且鹽度 5 - 30 psu 間無顯著差異的結果。



**Fig. 1** Effect of initial TAN on the ammonium removal caused by clinoptilolite (left) and mordenite (right). (A, B) clinoptilolite and mordenite at 1 ppm initial TAN, respectively; (C, D) clinoptilolite and mordenite at 5 ppm initial TAN, respectively; (E, F) clinoptilolite and mordenite at 10 ppm initial TAN, respectively.

### 三、不同 pH 對沸石粉吸附效果之影響

在 pH 4、5、6、7、8、9、10 的條件下，添加 5 g/L 斜發沸石粉和 1 g/L 絲光沸石粉的氨氮吸附曲線如 Fig. 4 所示，pH 對沸石粉的氨氮吸附能力影響不大。吸附 72 hr 後，各組的平均氨氮終點濃度 95 % 信賴區間如 Fig. 5 所示，

斜發沸石在 pH 6 的吸附效果最好，平均吸附量為 3.54 ppm，和 pH 4、7、8、9、10 有顯著差異 ( $p < 0.05$ )，但和 pH 5 無顯著差異 ( $p > 0.05$ )；絲光沸石在 pH 5 - 7 有最好的吸附效果，平均吸附量為 4.06 - 4.08 ppm，和 pH 4、10 有顯著差異 ( $p < 0.05$ )，但與 pH 8、9 無顯著差異 ( $p > 0.05$ )。

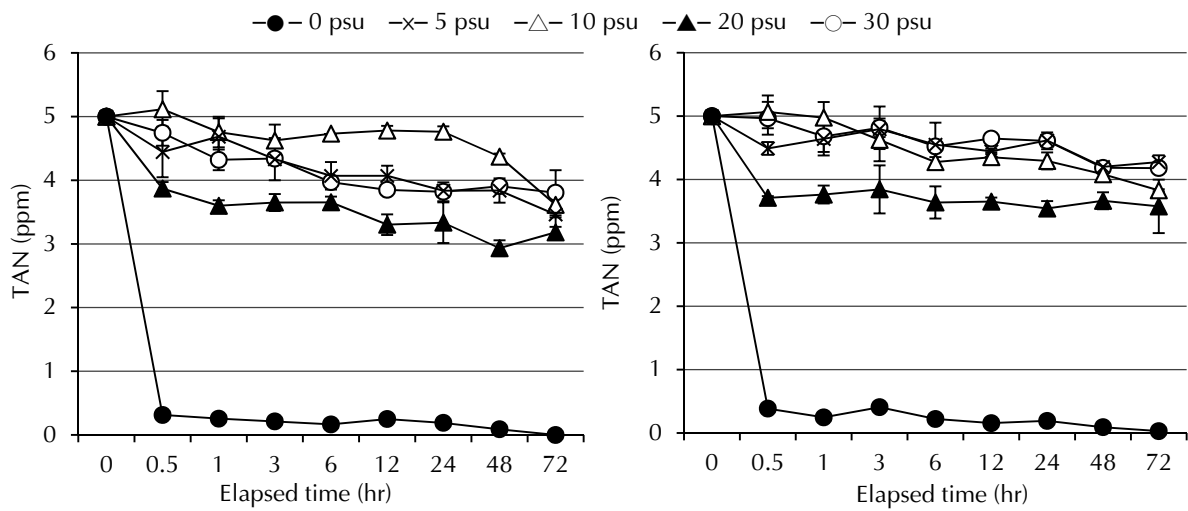


Fig. 2 Effect of salinity on the ammonium removal of clinoptilolite (left) and mordenite (right).

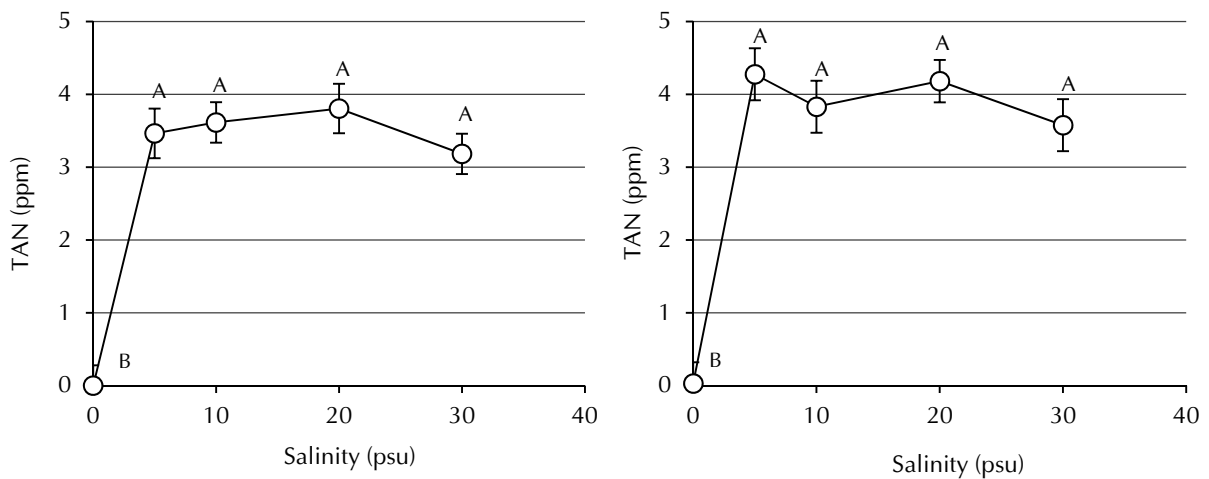


Fig. 3 95% confidence interval plots of residual TAN of 25 psu clinoptilolite (left) and 5 psu mordenite (right) at different salinity levels after 72 hours of adsorption, from 5 ppm initial TAN. The values with different letters indicate significant difference ( $p < 0.05$ ) among salinity levels.

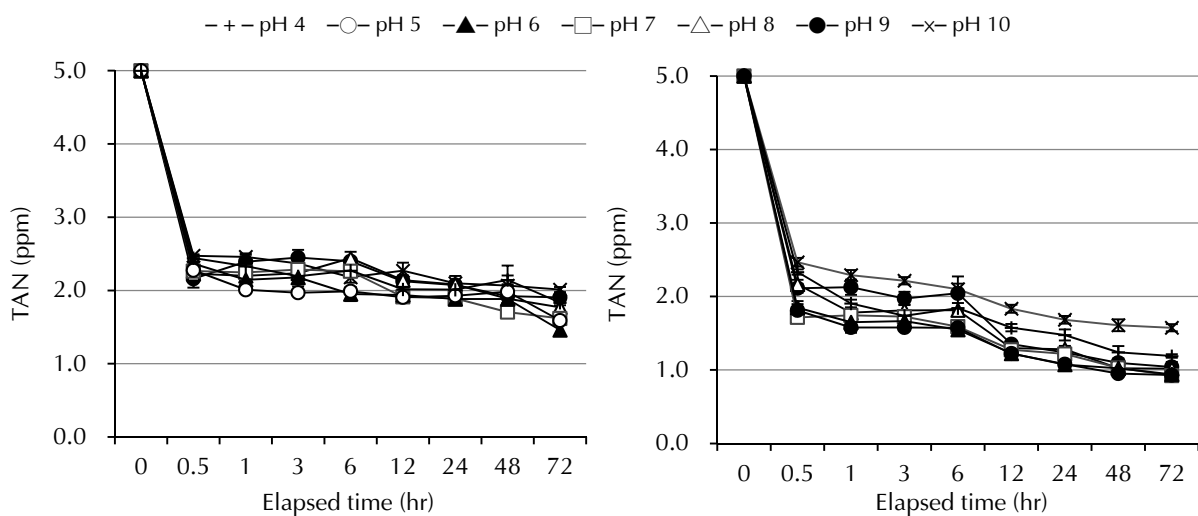
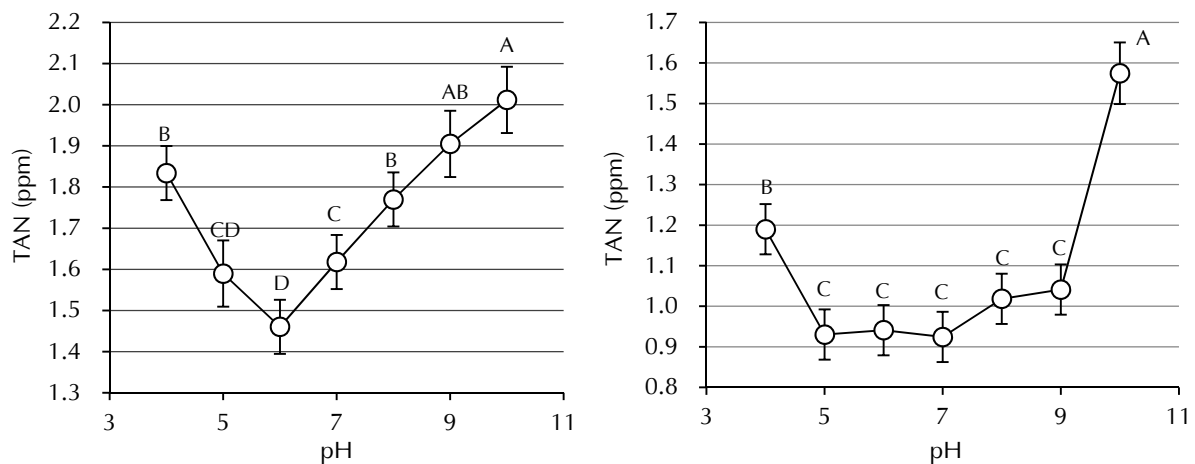
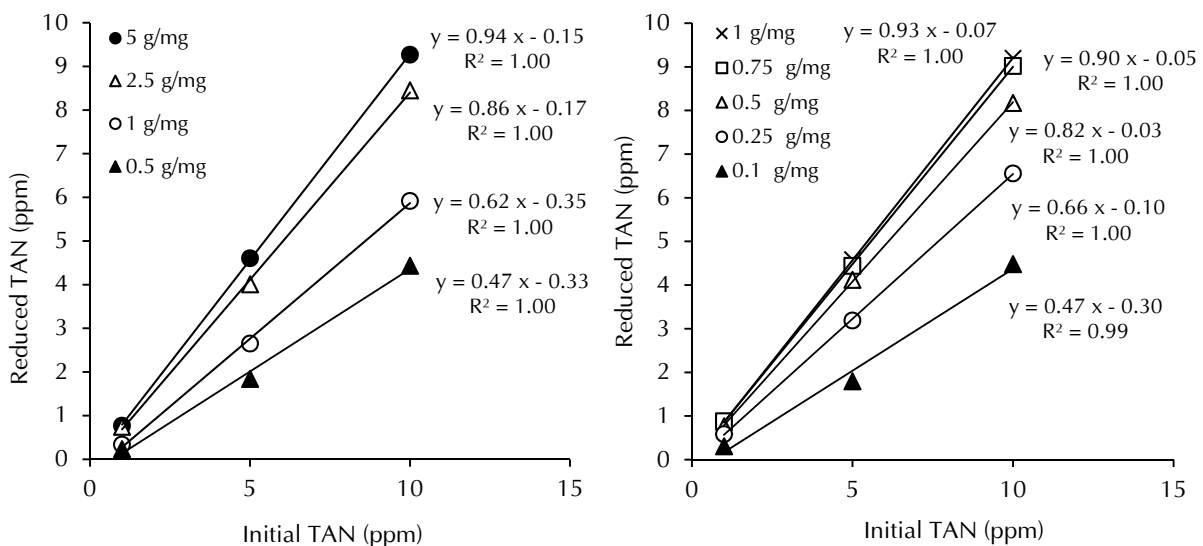


Fig. 4 Effect of pH on the ammonia removal caused by clinoptilolite (left) and mordenite (right).



**Fig. 5** 95% confidence interval plot of residual ammonia of 5‰ clinoptilolite (left) and 1 psu mordenite (right) at different pH values after 72 hours of adsorption, from 5 ppm initial TAN. The values with different letters indicate significant difference ( $p < 0.05$ ) among pH levels.



**Fig. 6** The linear regressions for reduced TAN on clinoptilolite (left) and mordenite (right).

Du *et al.* (2005) 比較斜發沸石在不同的 pH 條件下對氨氮的吸附效率，以 pH 6 最佳；陳等 (2013) 實驗結果發現 pH 5 - 7 範圍內，越接近中性，絲光沸石對氨氮的吸附效果越好，在鹼性環境的吸附能力則隨 pH 升高而降低，上述研究與本實驗的結果相似。Koon and Kaufman (1975) 探討 pH 和沸石管柱對氨氮吸附的關係，pH 6 的吸附能力最佳，pH 過低或過高均會降低氨氮吸附能力，原因為 pH 是影響氨氮解離的主要因素，未解離氨占總氨氮比例的計算公式 (Svobodová *et al.*, 1991)：

$$\text{NH}_3 = (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+) / (10^{10.07 - 0.033 \text{ T} - \text{pH}} + 1)$$

依此公式計算 25°C、pH 4 - 10 的未解離氨比例，範圍為 0.0006 - 85.05%，pH 越高，銨離子比例越低，影響沸石的氨氮吸附效果；在低 pH 則因氫離子濃度增高，和銨離子競爭沸石吸附位點 (Thornton *et al.*, 2007; Mazloomi and Jalali, 2016)。Suzuki *et al.* (1978) 以鈉型 (Na-form) 人工合成的絲光沸石比較陽離子的吸附親和力，銨和氫離子對沸石吸附的親和力相近，證明氫離子是低 pH 時，干擾氨氮吸附的因素。此外，有實驗指出低 pH (尤其在 pH 4 以下)，沸石的結構會發生崩解或溶解的現象，影響吸附能力 (Murayama *et al.*, 2003)。

**Table 2** Lethal concentration 50 (LC<sub>50</sub>, ppm) of un-ionized ammonia in different aquaculture species

Species	24 hr	48 hr	72 hr	96 hr	Reference
<i>Acipenser brevirostrum</i>	-	-	-	0.58	Isely and Tomasso, 1998
<i>Anguilla japonica</i>	4.6 - 6.0	-	-	-	Yamagata and Niwa, 1982
<i>Chanos chanos</i> (fingerling)	1.89	1.46	1.25	1.12	Cruz, 1981
<i>Ctenopharyngodon idella</i>	-	2.14	-	1.68	周等, 1986
<i>Lates calcarifer</i> (juvenile)	1.59	1.47	-	1.30	Økelsrud and Pearson, 2007
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (juvenile)	-	-	-	0.89	Thurston and Russo, 1983
<i>Oreochromis niloticus</i>	1.46	1.46	1.33	0.98	Evans and Pasnik, 2016
	0 psu	0.78	0.67	0.62	
<i>Mugil platanus</i> (juvenile, different slinity levels)	15 psu	0.95	0.92	0.88	Sampaio <i>et al.</i> , 2002
	30 psu	1.03	0.94	0.89	

**Table 3** Residual TAN calculated from the linear regression (Fig. 6)

Dose/TAN (g/mg)	Initial TAN (ppm)									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0.1	1.36	1.89	2.42	2.95	3.48	4.01	4.54	5.07	5.6	
0.25	0.78	1.12	1.46	1.80	2.14	2.48	2.82	3.16	3.5	
0.5	0.39	0.57	0.75	0.93	1.11	1.29	1.47	1.65	1.83	
0.75	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75	0.85	0.95	1.05	
1	0.21	0.28	0.35	0.42	0.49	0.56	0.63	0.70	0.77	

The values below 1.3 are presented with grey background.

#### 四、氨氮吸附量線性回歸曲線

不同沸石添加量 (g) 對應每單位總氨氮 (mg)，兩種沸石的氨氮吸附量和起始氨氮濃度呈高度正相關 ( $R^2 > 0.99$ )，如 Fig. 6 所示。斜發沸石粉 0.5、1、2.5、5 g/mg 的簡單線性回歸曲線依序為  $y = 0.47x - 0.33$  ( $R^2 = 1.00$ )、 $y = 0.62x - 0.35$  ( $R^2 = 1.00$ )、 $y = 0.86x - 0.17$  ( $R^2 = 1.00$ )、 $y = 0.94x - 0.15$  ( $R^2 = 1.00$ )。絲光沸石 0.1、0.25、0.5、0.75、1 g/mg 的簡單線性回歸曲線依序為  $y = 0.47x - 0.30$  ( $R^2 = 0.99$ )、 $y = 0.66x - 0.10$  ( $R^2 = 1.00$ )、 $y = 0.82x - 0.03$  ( $R^2 = 1.00$ )、 $y = 0.90x - 0.05$  ( $R^2 = 1.00$ )、 $y = 0.93x - 0.07$  ( $R^2 = 1.00$ )。

斜發沸石和絲光沸石的成本分別為 23.5 和 17.5 新台幣/公斤，且根據前述實驗結果，在淡水絲

光沸石的氨氮吸附能力優於斜發沸石，因此後續沸石粉用量僅針對絲光沸石進行探討。

Boyd and Tucker (1988) 對水生生物的氨氮安全濃度公式：

$$\text{安全濃度} = \text{係數} * 96 \text{ hr 半致死濃度}$$

安全濃度係數範圍 0.05 - 0.1，淡水養殖物種 (包含廣鹽性) 對未解離氨的 96 hr 半致死濃度如 Table 2 所示，96 hr 半致死濃度範圍為 0.58 - 1.68 ppm，平均值約 1 ppm，以安全濃度係數 0.1、pH 8、30 °C 計算，總氨氮的安全濃度為 1.3 ppm。

不同起始總氨氮濃度，以 0.1、0.25、0.5、0.75、1 g/mg 絲光沸石吸附後，水中剩餘氨氮值如 Table 3 所示，以先前計算總氨氮安全濃度 1.3 ppm 為目標，起始總氨氮 2 - 3 ppm，每毫克氨氮需使用 0.25 g 沸石粉；起始總氨氮 4 - 7 ppm，每毫克

氨氮需使用 0.5 g 沸石粉；起始總氨氮 8 - 10 ppm，每毫克氨氮需使用 0.75 g 沸石粉。

上述計算的沸石粉用量對於大水體的養殖池，用量及成本過高，實際應用價值低，僅對水體較小的育苗或運輸有應用的可能性。現場養殖的沸石粉一般定期用量為 180 - 350 kg/ha (Arthur *et al.*, 2000)，以養殖池水深 1 公尺計算，換算使用量為 0.018 - 0.035 g/L，根據氨氮吸附量線性回歸曲線，幾乎完全沒有氨氮降低效果。一般活魚包裝運輸的沸石粉建議用量為 15 - 20 g/L (Wastson *et al.*, 2010)，以 20 g/L 用量計算，斜發沸石能將 4 ppm 總氨氮降低至 0.39 ppm，絲光沸石則至少可以處理 10 ppm 以上的總氨氮。計算陽離子交換能力，每克絲光沸石理論上最多能吸附 28.8 mg 的銨離子，0.1、0.25、0.5、0.75、1 g/mg 絲光沸石的銨離子吸附量占理論最大吸附量百分比依序為 15.56、9.11、5.67、4.18、3.19%，顯示和廢水處理相比，水產養殖的氨氮起始濃度低，無法充分利用沸石的離子交換能力導致現場養殖應用困難。

改質沸石 (modified zeolite) 可以提高沸石的氨氮吸附能力，斜發沸石以氫氧化鈉改質，沸石添加量 10 g/L，起始總氨氮 250 ppm，每克沸石的銨離子吸附量由 10.49 提高至 19.29 mg (Wang *et al.*, 2007)；斜發沸石經乙酸鈉和微波改質處理，沸石添加量 1 g/L，起始總氨氮 6 ppm，每克沸石的銨離子吸附量由 3.64 提高至 5.57 mg (Dong and Lin, 2016)；斜發沸石以氯化鈉改質，沸石的孔隙大小和表面積提高，對銨的陽離子交換能力由 81.5 提高至 113.6 cmol/kg (Zhang *et al.*, 2016)；斜發沸石以超音波處理，沸石添加量 20 g/L，起始總氨氮 50 ppm，每克沸石的銨離子吸附量由 1.75 提高至 2.08 mg (Zieliński *et al.*, 2016)。未來可針對沸石進行改質試驗，提高對銨離子的吸附親和力，降低沸石粉用量至合理所需成本，以符合現場養殖池應用要求。

## 參考文獻

- 行政院環境保護署 (2015) 分立分析系統比色法. 104 年 11 月 3 日環署檢字第 1040090260 號公告。
- 周永欣, 張甫英, 周仁珍 (1986) 氮對草魚的急性毒性及亞急性毒性. 水生生物學報, 10(1): 32-38.
- 陳培源, 劉德慶, 黃怡楨 (2003) 臺灣之礦物 (臺灣地質系列第14號). 經濟部中央地質調查所, 臺北, 臺灣, 415頁.
- 陳天予, 李中光, 劉新校, 邱惠敏 (2014) 應用沸石以吸附移除廢水中氨氮之研究. 環保簡訊, 25: 1-23.
- 蔡政鴻 (2007) 合成及天然沸石之銨離子吸附能力. 國立臺灣海洋大學應用地球科學研究所碩士論文, 34-38.
- Arthur, J. R., C. R. Lavilla-Pitogo and R. P. Subasinghe (2000) Use of Chemicals in Aquaculture in Asia: Proceedings of the Meeting on the Use of Chemicals in Aquaculture in Asia. SEAFDEC Aquaculture Department, Iloilo, Philippines, 207-220.
- Barrer, R. M. and J. Klinowski (1974) Ion exchange in mordenite. J. Chem Soc., Faraday Trans. 1, 70(0): 2362-2367.
- Boyd, C. E. and C. S. Tucker (1988) Pond Aquaculture Water Quality Management. Springer Science + Business Media LLC, New York, U.S.A., 87-88.
- Colella, C. (1999) Natural Zeolites in Environmentally Friendly Processes and Applications, in Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 641-655.
- Cruz, E. R. (1981) Acute toxicity of an ionized ammonia to milkfish (*Chanos chanos*) fingerlings. Q. Res. Rep. SEAFDEC Aquacult. Dept., 5(4): 16-18.
- Dong, Y. B. and H. Lin (2016) Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using zeolite modified by microwave-sodium acetate. J. Cent. South Univ., 23(6): 1345-1352.
- Dryden, H. T. and L. R. Weatherley (1987) Aquaculture water treatment by ion-exchange: II. Selectivity studies with clinoptilolite at 0.01 n. Aquac. Eng., 6(1): 51-68.
- Du, Q., S. Liu, Z. Cao and Y. Wang (2005) Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. Sep. Purif. Technol., 44(3): 229-234.
- Evans, J. J. and D. J. Pasnik (2016) Un-ionized ammonia exposure in Nile tilapia: Toxicity, stress response, and susceptibility to *Streptococcus agalactiae*. N. Am. J. Aquacult., 68: 23-33.
- Isely, J. J. and J. R. Tomasso (1998) Acute toxicity of ammonia and nitrite to shortnose sturgeon fingerlings. Prog. Fish Cult., 60(4): 315-318.
- Kanyılmaz, M., N. Tekelioğlu, H. Sevgili, R. Uysal and A. Aksoy (2015) Effects of dietary zeolite (clinoptilolite) levels on growth performance, feed utilization and waste excretions by gilthead sea bream juveniles (*Sparus aurata*). Anim. Feed Sci. Technol., 200: 66-75.



- Koon, J. H. and W. J. Kaufman (1975) Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47(3): 448-465.
- Krishnani, K. K., Y. Zhang, L. Xiong, Y. Yan, R. Boopathy and A. Mulchandani (2012) Bactericidal and ammonia removal activity of silver ion-exchanged zeolite. *Bioresour. Technol.*, 117: 86-91.
- Mazloomi, F. and M. Jalali (2016) Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(1): 240-249.
- Murayama, N., S. Yoshida, Y. Takami, H. Yamamoto and J. Shibata (2003) Simultaneous removal of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  in aqueous solution and its mechanism by using zeolite synthesized from coal fly ash. *Sep. Sci. Technol.*, 38(1): 113-130.
- Økelsrud, A. and R. G. Pearson (2007) Acute and postexposure effects of ammonia toxicity on juvenile barramundi (*Lates calcarifer* [Bloch]). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 53(4): 624-631.
- Rožić, M., Š. Cerjan-Stefanović, S. Kurajica, V. Vančina and E. Hodžić (2000) Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Res.*, 34(14): 3675-3681.
- Sampaio, L. A., W. Wasielesky and K. C. Miranda-Filho (2002) Effect of salinity on acute toxicity of ammonia and nitrite to juvenile *Mugil platanus*. *B. Environ. Contam. Tox.*, 68(5): 668-674.
- Suzuki, N., K. Saitoh and S. Hamada (1978) Ion exchange properties of a synthetic mordenite on alkali and alkaline earth metal ions. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 32(3-4): 121-126.
- Svobodová, Z., B. Vykusová and J. Máchová (1991) Diagnostic Prevention and Therapy of Fish Diseases and Intoxications Manual. Research Institute of Fish Culture and Hydrobiology, Vodňany, Czechoslovakia, 256 pp.
- Thornton, A., P. Pearce and S. A. Parsons (2007) Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study. *J. Hazard. Mater.*, 147(3): 883-889.
- Thurston, R. V. and R. C. Russo (1983) Acute toxicity of ammonia to rainbow trout. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 112(5): 696-704.
- Townsend, R. P. and M. Loizidou (1984) Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: 1. Sodium-ammonium equilibria. *Zeolites*, 4(2): 191-195.
- vanBokhoven, J. A. and C. Lamberti (2014) Structure of aluminum, iron, and other heteroatoms in zeolites by X-ray absorption spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.*, 277-278: 275-290.
- Wang, Y. F., F. Lin and W. Q. Pang (2007) Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *J. Hazard. Mater.*, 142(1): 160-164.
- Watson, C., K. H. Kilgore and C. Martinez (2010) Shipping fish in boxes. *South. Reg. Aquacult. Cent. Publ.* 3903: 1-9.
- Weatherley, L. R. and N. D. Miladinovic (2004) Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Res.*, 38(20): 4305-4312.
- Yamagata, Y. and M. Niwa (1982) Acute and chronic toxicity of ammonia to eel *Anguilla japonica*. *B. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 48(2): 171-176.
- Zhang, H., A. Li, W. Zhang and C. Shuang (2016) Combination of Na-modified zeolite and anion exchange resin for advanced treatment of a high ammonia-nitrogen content municipal effluent. *J. Colloid and Interface Sci.*, 468: 128-135.
- Zieliński, M., M. Zielińska and M. Dębowski (2016) Ammonium removal on zeolite modified by ultrasound. *Desali. Water Treat.*, 57(19): 8748-8753.

## A Study of Ammonium Absorption by Using Clinoptilolite and Mordenite for Aquaculture Applications

I-Pei Kuo<sup>1\*</sup>, Jin-Hua Cheng<sup>2</sup> and Tzyy-Ing Chen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Freshwater Aquaculture Research Center, Fisheries Research Institute

<sup>2</sup>Tungkang Biotechnology Research Center, Fisheries Research Institute

### ABSTRACT

In this study, we used clinoptilolite and mordenite, which are the most widely used and researched natural zeolites, to establish 72-hour dynamic adsorption curves of ammonium at different total ammonia nitrogen (TAN) concentrations, salinity levels and pH values. The results showed that mordenite is more efficient for ammonium removal than clinoptilolite. At equal TAN concentrations, it took five times as much clinoptilolite as mordenite to achieve similar amounts of ammonium adsorption. The salinity level was a major interference factor in zeolite ammonium adsorption, with a salinity level of only 5 psu reducing the adsorption capability markedly. Specifically, the adsorption capabilities of clinoptilolite and mordenite were 30 and 20% of their respective capabilities in fresh water, with clinoptilolite performing better in the face of interference due to salinity. In addition, there were no significant differences between in the adsorption capacities of either clinoptilolite or mordenite as the salinity levels were increased from 5 – 30 psu ( $p > 0.05$ ). The range of pH was 4 – 10 in this study, and the best performances of clinoptilolite and mordenite were at pH 6 and 5 – 7, respectively. According to these results and the costs of the zeolites, mordenite is a better ammonium adsorbent than clinoptilolite. We also established linear regressions for reduced TAN and provided a basis for using mordenite to treat TAN at 2 – 10 ppm, based on the safe concentrations of ammonia nitrogen for fresh water aquaculture species.

**Key words:** zeolite, ammonia nitrogen, absorption rate

---

\*Correspondence: 111 Tai-Ho, Chupei, Hsinchu 302, Taiwan. TEL: (03) 555-1190; FAX: (03) 555-4591; E-mail: ipkuo@mail.tfrin.gov.tw