

飼育循環水槽でのMgO(酸化マグネシウム)の使用による pH改良について

堀井 直二郎
(財)名古屋港水族館

pH Improvement by Using MgO (Magnesium Oxide) in the Aquarium
with a Circulating System

Naojiro Horii
Port of Nagoya Public Aquarium

はじめに

海水を使った飼育循環水槽で生き物を飼育していると硝酸が蓄積してきて、pHが低下してくることは良く知られている。このpHが低下してくる対策として、新しい水と入れ替えるか、pHを高くするために生石灰、消石灰、重炭酸ソーダやサンゴ砂、カキ殻が使われることが多かった。しかし、生石灰、消石灰は飼育水中の磷酸イオンと磷酸カルシウムなどの沈殿物を生成することが知られている。また、これらの水溶液にした物は飼育水の酸性化に対して絶えず追加の必要があり、沈殿物を作ることと合わせて使用に限界があった。

サンゴ砂やカキ殻のアルカリ性物質の使用は、その主成分が炭酸カルシウムで構成されていて、磷酸イオン等の存在でやはりそれぞれの表面に沈殿物を作ることが知られている。物理的あるいは酸によって表面の沈殿物を取り除き、再生しながら使用しなければその機能を十分に発揮することは出来ないと言う限界があった。また、Moe (1989)によれば、サンゴ砂のpHを上昇させうる上限は7.7~7.8であり、カキ殻では7.8~7.9である。

以上のことから、飼育水のpHが低下してきた時には、今まで知られたアルカリ性物質では、安定して天然海水のpH8.1~8.3に回復させることは出来なかった。

今回の実験に用いたMgOは、pHの上昇値が9.4以上に在り、使用量によってpH値を自由に調節することが出来ることがわかった。飼育循環水槽でMgOを使用し、2カ月間の飼育実験を行ない、

水族館の飼育者の立場からMgOの使用の効果を検証したので報告する。

実験材料

3ℓの円柱容器に飼育水や天然海水を1ℓを入れ、水を循環させるために中に連続して空気を吹き込み、その中に調査比較するための材料を別々にMgO、サンゴ砂、カキ殻を容器の底に広げるようにして、調査目的の量に従って投入にした。空気量や材料の容器底への置き方は統一されていない。MgOの大きさは約1~4mm、サンゴ砂は約2~4mm、カキ殻は鳥の飼料用で約10mm以下の大きさである。

実験水温は1飼育循環水槽以外は気温の変化に伴う室温に影響されたままであり、1水槽のみ冷房機によって約22℃に制御されている。飼育循環水槽の飼育生物は魚類として体長4~9cmコトヒキ、無脊椎動物として甲幅2.2~3.5cmのイソガニを使用した。

水質の測定

pH、水温は東亜電波のpH計HM-10P。

Pイオンは全リンを工業排水試験方法 JIS KO 102 46. 3.

Mgイオン、CaイオンはICP発光分光分析アルカリ度はN/10の塩酸をpH4.8 になるまで加えた量とした。

アンモニア、亜硝酸、硝酸はテトラキッドを使用し、分光光度計で検量した。

35

実験方法

実験方法は目的に従って下記の四つの事を調べた。

(1) MgO、サンゴ砂、カキ殻をそれぞれ100g/l、MgO50gとカキ殻50gの計100g/l当たりの24時間でのpHの上昇状況を測定した。各1lには、pH7.3の飼育海水を使用した。

(2) MgOを5g,10g,15g,20g,25gを各1lの飼育海水pH7.4に入れ、pHの上昇状況を測定した。

(3) MgO100gをpH8.2の天然海水1lに入れ、pHがどこまで上昇するかを調べた。

(4) MgOは実際の飼育循環水槽で生き物を飼育したままで、飼育生物のいない実験で得た能力を持っているかどうか、硝酸の蓄積でMgOのpH上昇能力は低下しないか、毒性が無いかどうか、Mgイオンが沈殿しないかをPイオンの沈殿状況も含めて検討を行った。飼育実験-1の条件：pH7.4の飼育循環水槽でコトヒキを4尾飼育したままMgOを数回に分けpH8.2以上に成るように投入調整し、その後のpHの変化を追跡しながら、魚の状態を観察した。なお、MgOの使用量は(2)の20gのデータを参考にした。水量24l、使用したMgO量は180gでろ過槽に散投入した。ろ材は全てサンゴ砂である。実験期間中、餌は週2~3回与え、換水は行わず、測定で減少した分は新しい海水を補給した。蒸発分は減った分だけ水道水を補水した。飼育実験-2の条件：pH7.7の飼育循環水槽にイソガニ5尾を飼育しながら、飼育実験-1のMgOの投入によるpH上昇状況を勘案してこの水槽のMgOの投入量を決めた。水量24l MgO量は60g、ろ材は全てサンゴ砂である。その他の飼育条件は実験-1と同じである。飼育実験-3の条件：pH7.9の飼育循環水槽にコトヒキ10尾を飼育し、MgO250gを10日間に渡って分け、pHの上昇を見ながら投入した。水量580l、ろ材は全てサンゴ砂である。その他の飼育条件は実験-1と同じである。

結果と考察

(1) 実験方法4-(1)

実験結果は、図-1に示した。

24時間後のサンゴ砂のpHは7.6、カキ殻はpH

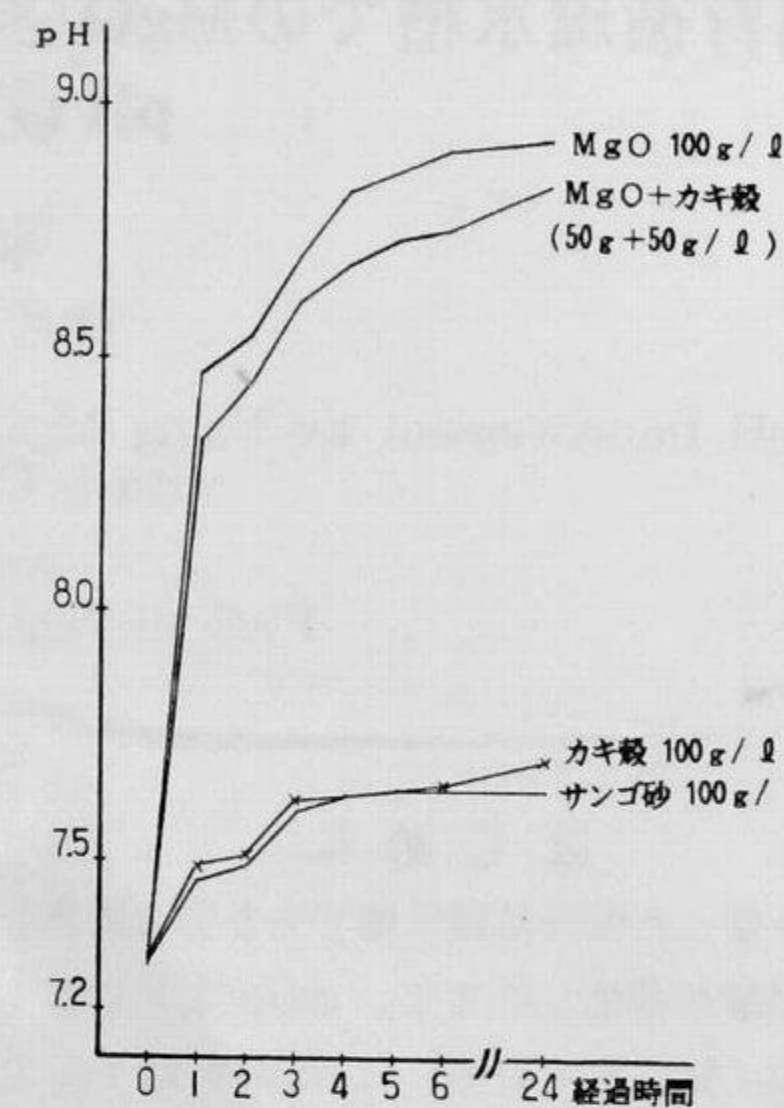


図-1 飼育海水での各物質や組み合わせによるpH上昇試験

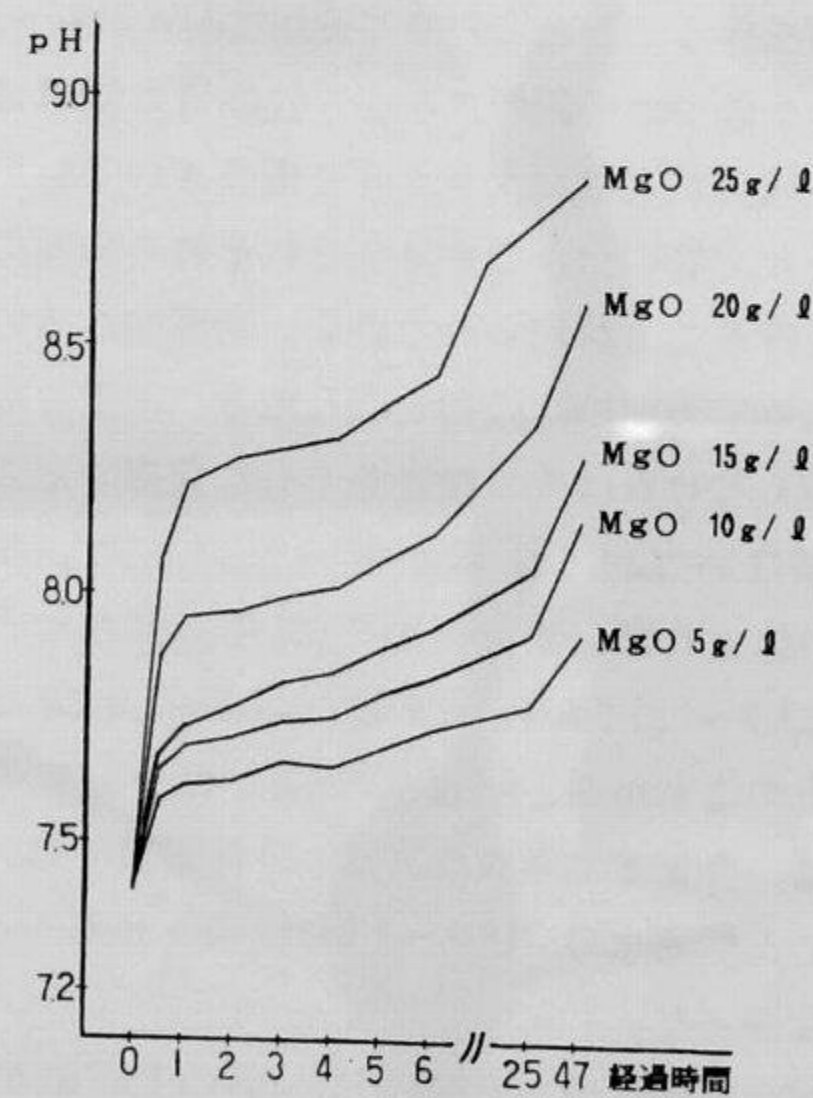


図-2 飼育海水でのMgOの使用量によるpH上昇試験

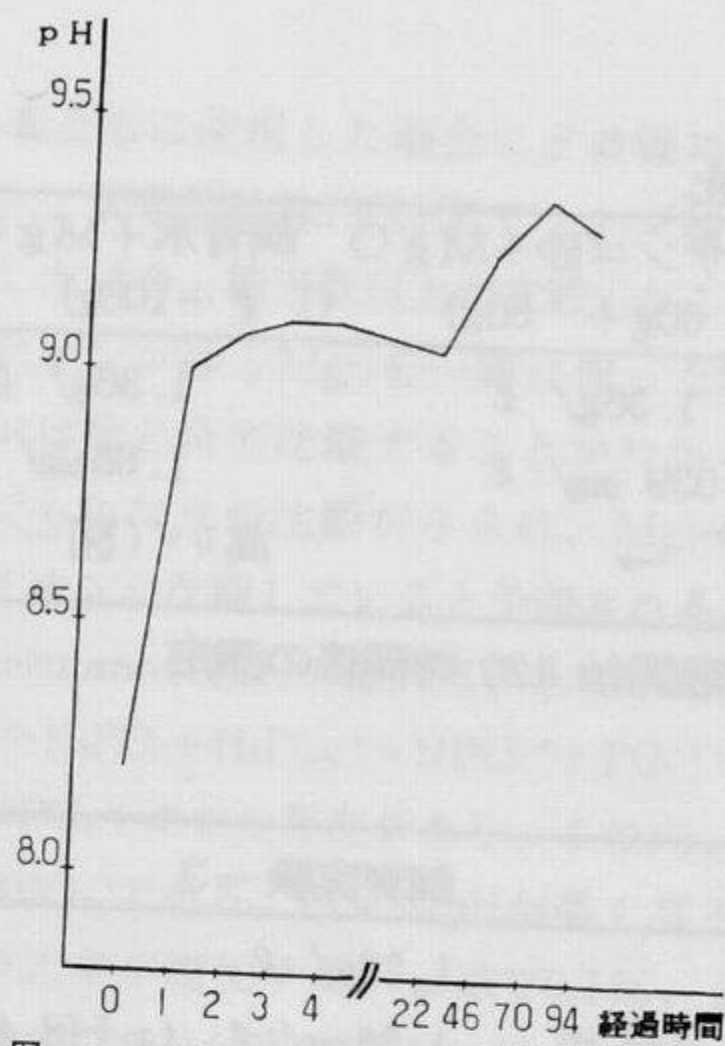


図-3 天然海水でのMgO(100g/l)の使用によるpH上昇試験

7.7、MgO+カキ殻はpH8.9、MgOのみはpH8.9まで上昇し、MgOを含むとサンゴ砂やカキ殻に比べ、pH値で1.1以上の上昇能力差を持つことが分かる。このことからMgOはかなり強いpHを上昇させる物質であり、サンゴ砂やカキ殻に比べ優れたpH上昇能力を持っている。しかし、MgOは短時間の内に急激にpHが上昇するので、飼育中に使うためにはMgOの量を少なめに調整しながら時間を掛け数回に分けて使う必要がある。

(2) 実験方法4-(2)

実験結果は、図-2に示した。

47時間後、5gはpH7.9、10gはpH8.2、15gはpH8.3、20gはpH8.6、25gはpH8.8の値を示した。この実験では、15g/l以下のMgO量で天然海水のpHに回復させることができる。

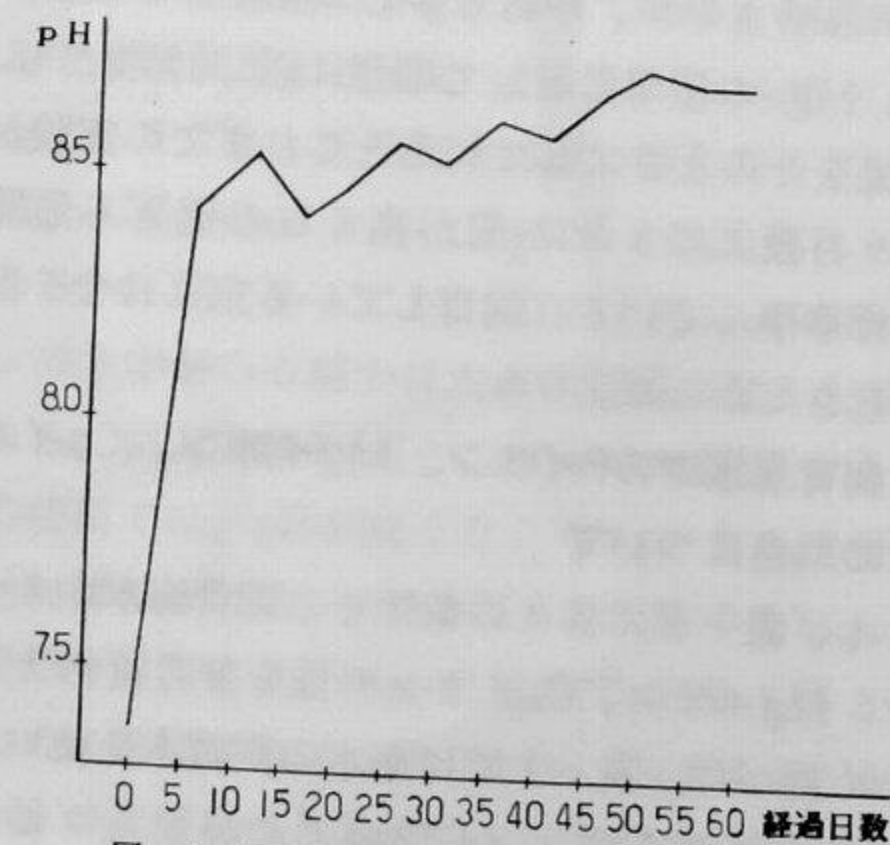


図-4 飼育水槽でのMgOの使用によるpHの経日変動(飼育実験-1)

(3) 実験方法4-(3)

実験結果は、図-3に示す。

94時間後でpH9.4を示した。サンゴ砂、カキ殻に比べかなり高いpH上昇能力を持っている。

(4) 実験方法4-(4) MgOは実際の飼育循環水槽で生き物を飼育したままだでも、飼育生物のいない実験で得た能力を持っているかどうか、硝酸の蓄積でMgOのpH上昇能力は低下しないか、毒性が無いかどうか、Mgイオンが沈殿しないかどうかをPイオンの沈殿状況も含めて検討を行った。飼育実験-1のpH変化を図-4に、飼育実験-2のpH変化を図-5に、飼育実験-3のpHとアルカリ度の変化を図-6に示した。

飼育実験-1の飼育中の水質結果は、水温23.8~28.8℃、硝酸値は97~140ppm、アルカリ度は実験開始後19日目に8.9mN、38日目で11.0mN、55日目で15.8mNとなっている。天然海水で2.2mN前後であるのでかなり高い値であった。pHは39日目でpH8.7に達している。それまで少しずつ上昇している。

MgOの使用量は7.5g/lになり、飼育実験-2に比べかなり多く使用したことになる。当初のpH値が低く、硝酸値が高かったことが原因と考えられるが、現在のところ、なぜMgOの量を多く必要としたか明瞭に説明出来ない。

事前のMgOの使用実験でのpH上昇試験結果から推定して計画を立てたが、飼育実験のpHの上昇能力は予想よりかなり高かった。実験結果から推定して、実際のMgOの使用量の約3分の2程度の5g/lでpH8.3に調整出来たのではと考えられる。

飼育していたコトヒキは、実験開始後の30日目と40日目にそれぞれ1尾死亡した。いずれも尾の部分がひどく傷ついており、縄張り争いか原因と見られた。残りの2尾を仕切りで分けて飼育を続けたところ、その後の死亡は無く餌も良く食べていた。飼育実験-2の結果は、水温23.8~29.1℃、硝酸値は9~26ppmで変化し、アルカリ度は実験開始後8日目で4.4mN、28日目で8.2mN、42日目で15.2mNで、天然海水に比べ異常に高い結果となっている。飼育実験でのpHの上昇の特徴は、

表-1 pH上昇試験での飼育水中のMg, 全リンの量の変化

	飼育水のみ (1 l)	飼育水+サンゴ砂 (1 l + 100 g)	飼育水+サンゴ砂+MgO (1 l + 50g + 50g)	飼育水+MgO (1 l + 100g)
Mg	1.31g/l	1.32g/l	1.36g/l	1.36g/l
全リン	4.72mg/l	2.19mg/l	0.039 mg/l	1.66mg/l
pHの状態	低い	→	→	高い (図-1 参照)

*Mgの測定は実験開始72時間後、全リンは実験開始 120 時間後の測定

表-2 飼育実験での水中のMg, 全リン、Caの量

	飼育実験-1	飼育実験-2	飼育実験-3
Mg	1.85g/l	1.35g/l	1.29g/l
全リン	1.61mg/l (pH8.6)	0.49mg/l (pH8.7)	1.35mg/l (pH8.4)
Ca	241 mg/l (pH8.7)	80mg/l (pH8.9)	379 mg/l (pH8.3)

*飼育実験-1は実験開始後、Mgは35日目、全リンは38日目、Caは48日目の測定

*飼育実験-2は実験開始後、Mgは25日目、全リンは28日目、Caは38日目の測定

*飼育実験-3は実験開始後、Mg、Caは41日目、全リンは57日目の測定

最初から少しずつ絶えず上昇し続けることである。この傾向は実験開始後42日が過ぎても変わらない。飼育実験-1を参考にMgOの使用量を推定して、飼育実験-2のMgOの使用量を決めたが、ここでも想像以上のpHの上昇があり、実験開始後32日でpH8.8に達している。MgOの使用量は実際に使った2.5g/lの約2分の1の1.25g/lでpH8.3に調整出来ると考えられる。飼育していたイソガニは、実験開始後の42日目に2尾が死亡もしないのに、殆ど動かなくなったので実験を中止した。

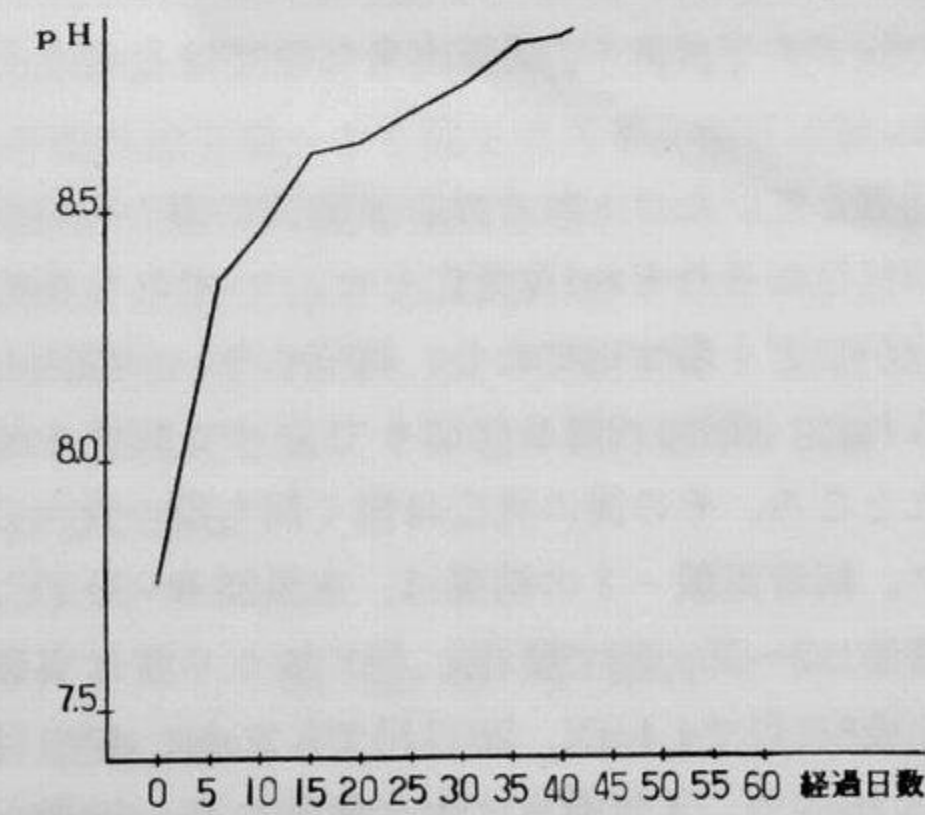


図-5 飼育水槽でのMgOの使用によるpHの

残りの3尾は良く動き元気であった。動かなくなった原因として、高いpH値とアルカリ度、少なくとも過ぎたCaイオン、多くなったMgイオンが推定される。動かなくなった2尾を新しい海水を使い少しずつpHを低くしていったところ、1尾は良く動くようになり元気になったが、1尾は死亡した。飼育実験-3の結果は、水温21.6~22.8℃、硝酸値は6~11ppmで変化し、アルカリ度は実験開始時1.6mN、20日目で2.3mNと天然海水と同じである。34日目で3.0mNで天然海水より高くなり始めている。pHは7.9→8.3で上昇割合は前2実験に比べ小さいが、やはり少しずつ上昇し続けている。MgOの使用量として理想に近いけれども、使用量をそのままにしているとこれまでの実験から2ヶ月後にはさらにpHが高くなり過ぎる危険をやはり孕んでいる。飼育している魚には全く問題は起きなかった。

(5) 飼育海水中のPイオン、Mgイオン、Caイオンの動きについて

表-1、表-2に各々の条件での飼育海水中の全リン、Mgイオン、Caイオンの量を参考資料とするため調べた。表-1では海水の飼育水を使い、飼育水中にある全リン4.72mg/lがサンゴ砂や

MgOをともに使用した場合にどの様に減るかを調べた。実験開始後120時間でサンゴ砂とともに使用した場合、約半数以上が沈殿することになる。さらにサンゴ砂とMgOを一緒に使った場合、Pイオンは殆ど全て沈殿することがわかる。MgOのみでもかなりの沈殿がみられ、MgOの周りにもPイオンが沈殿していると予想される。

Klostermann(1991)によれば、水の中の全リンは $P_T = H_3PO_4 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + PO_4^{3-}$ で表わす4種の PO_4 イオンの存在があり、この内、沈殿するのは PO_4^{3-} である。 PO_4^{3-} はpHが高くなると全リン中の比率が増加する。pH6で0.1%、pH8.3で35.1%になりpHが高くなるに従って PO_4^{3-} の割合は増加する。故にMgOを使った場合、pHが高くなるので当然としてPイオンの沈殿が促進される。MgOその物が沈殿にさらなる促進に関与するかどうかは今のところ解らない。

Pイオンは主にCaイオンと結び付いて $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $Ca_10(PO_4)_6(OH)_2$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ 、 F_2 の型で沈殿物を作る(Klostermann,1991)。pHが上昇しPイオンが沈殿する相手がCaイオンであるとの報告から、Caイオンを測定した。結果を表-2に示した。明らかにpHの上昇によってPイオンもCaイオンも水中から少なくなる。Pイオンの減少は天然海水でも少ないので問題にならない。しかし、Caイオンは天然海水の413mg/l(堀部編、1970)に比べ飼育実験-1で実験開始48日目、pH8.7でCaイオンは241mg/l、飼育実験-2で実験開始 38日目、pH8.8でCaイオンは80mg/lで極端に少なくなっている。飼育実験-3で実験開始41日目、pH8.2でCaイオンは379mg/lとなり、天然海水に近い値となっている。MgOの量がCaイオン、Pイオンの沈殿にどう関わるか不明であっても、pHの上昇によるCaイオンの水中からの減少は大きな問題になると考えられる。飼育実験のpHとCaイオンの関係からMgOの使用では、pHが高くならないように注意しなければならない。pH8.1以下の調整でのMgOの使用を提案する。MgOの使用でpHを上昇させるために重要なのは、Pイオン、Caイオン、Mgイオンが沈殿しつつあっても、それでもなおさらに、

Mgイオンが溶出しているかどうかである。MgOの使用しない飼育水のMgイオン量は1.31g/lである。MgOを使用するとMgイオン量は1.35g/lでわずかに0.04g/lであるが、増加し溶出していることがわかる。これをより明らかにしているのが表-2の飼育実験-1の結果である。1.85g/lとかなりのMgイオン溶出している。因みに、天然海水のMgイオン量は1.29g/lである(堀部編1970)。飼育実験-3は1.29g/lであり理想的な値である。

佐伯(1958)、桑原ほか(1992)は、水中でのPイオンの存在は水中のCaイオン、とMgイオンと沈殿物を作り、水中からそれらを除去することから、アルカリ度を減少せしめ水を酸性化するものであると述べている。本報告での結果から見ると飼育水中のPイオンはサンゴ砂やMgOに沈殿するにも関わらずMgイオンは溶出できることになる。

Spotte(1989)はMgイオンの沈殿についての論議を報告している。この時の論議の対象にされたMg化合物は $MgCO_3$ である。佐伯(1958)の報告の中にpH8.2のウナギの飼育水を使った実験で、 $MgCO_3$ の使用した24時間後の測定がpH7.7と低くなっている結果がある。このことから $MgCO_3$ をpH上昇に使用することに問題があるように見える。この時、同じ実験で測定されたMgOの使用での結果はpH9.2である。Spotte(1989)の報告で溶液中のMgイオンの沈殿に関する議論がされている。しかし、専門家でない筆者にはなかなか理解できない。後々、筆者のこの報告を踏まえて整理、解決される問題としておきたい。ただし、今回のMgOの使用実験結果から、たとえPイオンやMgイオンが沈殿物を生成したとしても、飼育循環水槽の中でMgイオンがさらに溶出しpHの上昇に寄与するのは事実である。

(6) MgOを使用に当たっての未知数な点について

MgOの使用で飼育水中のMgイオンの量が天然海水の1.29g/lよりかなり多くなることが予想され、生き物にどのような影響を及ぼすかいまのところ不明である。また、今回の実験でMgOの量を使い過ぎたため、pHを高くしすぎ、アルカリ

度も天然海水の2.2mN前後であるのに対し、2カ月近くの使用で天然海水の6倍以上になってしまった。Mgoの量を使い過ぎずにpHの適値に使用すれば良いのであるが、Mgoの使用量を使い過ぎるとアルカリ度が高くなり過ぎる問題をいつも孕んでいる。Mgoを使用するに当たって自然界に無い高すぎるMgイオン量、pHやアルカリ度の3つと少なくなり過ぎるCaの問題に入り込まないよう、絶えず注意をしてしなければならない。

(7) 表-3にCa, Mg, Naの化合物の水中での溶解度を示した(化学定数表編集委員会1993)。

pHを長期に理想値に安定維持させるには、硝酸等の酸性化に対抗した分だけ使用物質がゆっくりと時間をかけ少しずつアルカリ物質を溶出することが必要であり、沈殿が出来てもなお溶出するものでなければならない。

その点、完全に沈殿しない物質であれば溶出のしにくいCaかMgがpHを上昇させることに優れていることになる。

(8) MgOの使用方法

pHは日を経るに従って徐々に高くなるので、いくつかの点に注意しなければならない。Mgoの使用に当たっての未知数な点で述べたように適量をどの様に使うかである。2~3カ月後に目標値になるくらいの低い当初の設定が重要である。また、Mgoを置く専用の場所を決め、pHなどが高くなり過ぎた場合は、途中でも取り出せることも重要である。Mgoに接する流速は、飼育実験-1で循環量を少なくした時、pH値が下がったので、流速が速ければ溶出も速いと考えられる。硝酸値が大きい水槽では、飼育実験-1のようにMgoの使用量が増えるようであるが、今のとこ

pH上昇安定維持剤としてのMgoの使用方法

第1回目pHの調整量	→	X_1	
第2回目pHの調整量	→	X_2	$X_1 = 0.1g/l \times \frac{A-C}{0.1} \times \text{全飼育水量}$
目標のpH値	→	A	
15日後のpH値	→	B	
最初のpH値	→	C	$X_2 = \frac{A-B}{0.1} \times X_1 \div \frac{B-C}{0.1}$

ろ理由は解らない。しかし、Mgoの使用始めるとpHは絶えず少しずつでも上昇するので、少なめの量での使用が必要がある。下記の計算式は、低めに計画したMgoの使用量の計算方法である。長期的にはpHが高くなり過ぎるので2段階での計算での使用が考えられる。例えば、pH7.9でMgoを使用し始めて15日後にpH8.0になっていれば、1カ月後にpH8.1、2カ月後にpH8.3になっているかも知れないからである。pHが上昇し過ぎるとCaイオンがPイオンと沈殿し、水中のCa

表-3 Ca, Mg, Naの化合物の水中での溶解度

CaCO ₃ (Aragonite)	0.00153 ²⁵	0.00190 ⁷⁵
CaCO ₃ (Calcite)	0.0014 ²⁵	0.0018 ⁷⁵
Ca(OH) ₂	0.185 ⁰	0.077 ¹⁰⁰
CaO	0.131 ¹⁰	0.07 ⁸⁰
MgCO ₃	0.0106 ²⁰	
Mg	冷水で不	温水で難
Mg(OH) ₂	0.0009 ¹⁸	0.004 ¹⁰⁰
MgO	0.00062 冷	0.0086 ²⁰ 僅かに分解
NaOH	水に溶けやすい	
NaHCO ₃	水に溶けやすい	

[例] 0.00153²⁵は25°Cにおいてその物質 0.00153gが 100mgの溶媒に溶けることを示す。

イオンの量も減るのでこれまでの実験の生き物の観察からpH8.1以下でのMgoを使用すべきであると考えられる。飼育循環水槽でのMgoの使用で最も大きな特徴は、アルカリ度の上昇ではないかと考えられる。水質監視の指標としてpHでなくアルカリ度の測定をする事も必要である。Caイオンの測定も怠ってはならない。

全Mgo使用量 = $X_1 + X_2$ を基準とする。
なお、それでもpHが上昇する場合は量を減らすか、容器に入れてMgoを使用している時は一

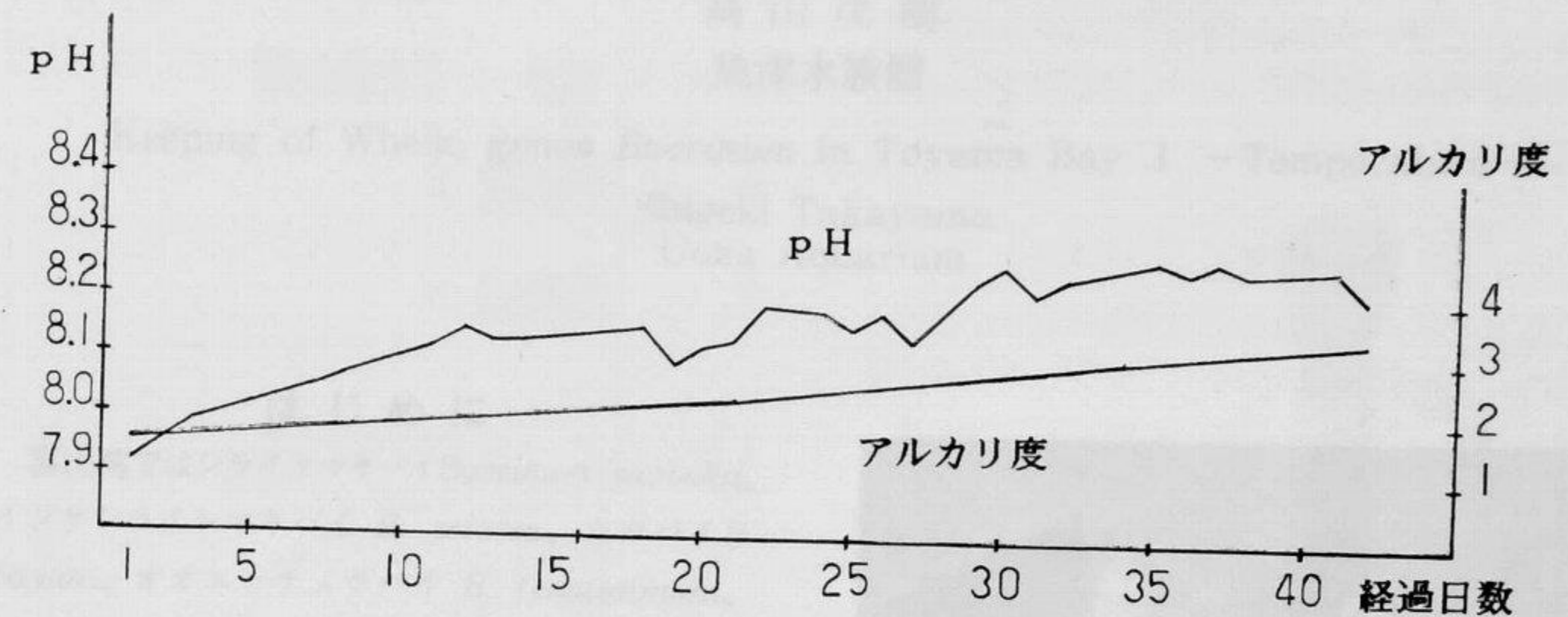


図-6 飼育水槽でのMgoの使用によるpHの経日変動(飼育実験-3)

時的に取り除くことで調整できる。pHが目的に達しない時は少しずつ追加する。pH8.1以下で使用することが望ましい。

謝 辞

本研究をするに当たり最も困った事は、物質を持つ化学的な特性に対する認識である。この点に関して、名城大学薬学部の井上昭二教授にいろいろ御指導していただいた。また、同大学の橋爪清松博士には原稿の校閲していただいた。Mgが沈着する問題では、地球化学の専門家である名古屋大学名誉教授、北野 康博士に御指導をしていただいた。各位に深く感謝します。

参 考 文 献

Klostermann, A.F. 1991. Phosphorus In The Marine Aquarium. Freshwater and Marine Aquarium

Magazine .Vol.14, No.10.27-28.
堀部純男編. 1970. 海水の化学. 10. 海洋科学基礎講座. 東海大学出版会. 57.
化学定数表編集委員会. 1993. 常用化学定数表. 第3版. 広川書店
桑原 連・佐伯有常・中島真一. 1992. 循環ろ過式水族飼育装置の設計計画. 日本海水学会, Vol.46, No.3.135-149.
Moe, M.A. Jr. 1989. The Marine Aquarium Reference. Green Turtle Publication, Plantation, Florida. 41.
佐伯有常. 1958. 魚介類の循環ろ過式飼育法の研究, 基礎理論と装置設計基準, 日本水産学会誌, Vol.23, No.11.684-695.
Spotte, S. 1979. Seawater Aquarium, The Captive Environment. John Wiley and Sons, NY, USA. 73-86. (1995年12月20日受理)