

魚類飼育水のゼオライト(沸石)による浄化について

箕田 冠一

I 緒言

魚類の飼育に、その飼育魚の生活代謝の結果、必然的に環境水の悪化を伴うことは、本研究一I 報に述べた。従って、一定の場所で、継続的に魚類を飼育しようとするれば、魚量と飼育時間との函数として増加して来る環境水の悪化を確実に除去する機能が必要である。流水式、止水式、循環濾過式、網生簀式等と区分される各種の養魚法は、基本的には、いずれもそれぞれ独自の方式により、この環境水の悪化の除去機能を果すことにより成立っている。

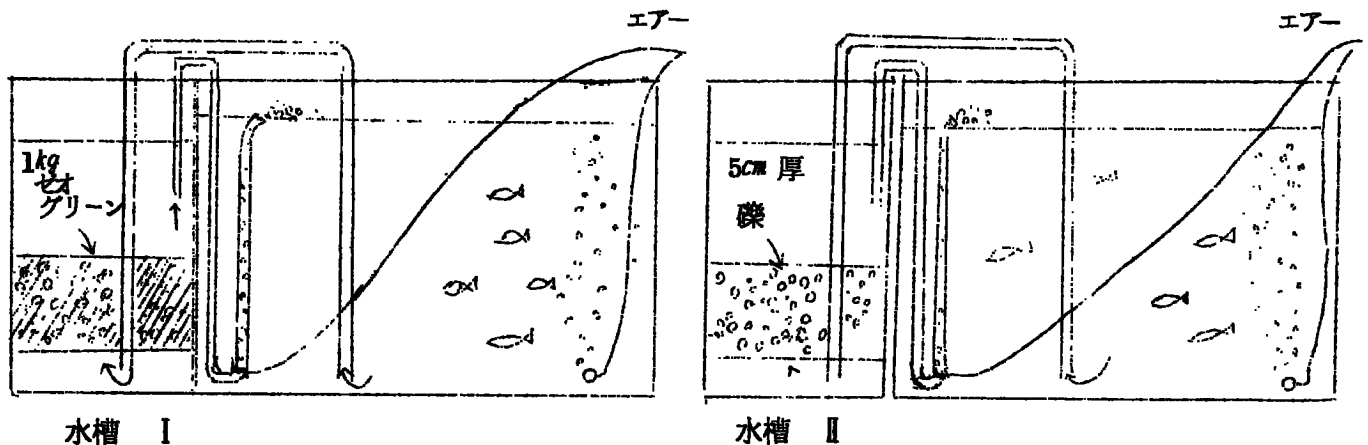
一方この環境水の悪化の具体的内容と、それが飼料魚に及ぼす悪影響については、現在必しもすべてが明らかになって居らず、第1義的に重要視される呼吸源たる水中溶存酸素の消費については多くの考慮が払われているが、その他の水質変化については詳細な点は不明なことが多い。

この様な技術的現状の中で筆者は、 O_2 に次いで問題とされるべき重要な水質変化の一つとしての NH_3 の増加について、第1報中にとりあげ、詳しく検討するべき必要性を指摘した。

本報では、これらの観点から、飼育魚の代謝産物たる NH_3 の毒性と、従来からその特殊な吸着能力が注目されているゼオライト(沸石)による NH_3 の除去効果とを組み合わせで行われた若干の予察的実験結果について検討を加えることとしたい。

II 実験結果及考察

A 有害因子確認及ゼオライトによる除去の効果について



上記の循環戸過水槽を2組用意した。両者の異なる点は、Iでは戸床にゼオグリーン(ゼオライト碎石0.5~1 cm) 1 Kgを用いIIでは通常の石(礫1 cm前後)を用いた点だけである。戸床の厚さはいずれも約5 cmである。このそれぞれにコイ稚魚*Cyprinus carpio* Lを1 Kgあて収容して、飼育することとした。

飼育水槽	2ケ	50 l入	ガラス水槽	0.6×0.3×0.4 m
戸過水槽	2ケ	10 l入	"	0.2×0.2×0.3 m
戸床	I	ゼオグリーン	1 Kg (dry)	約5 cm 厚
	II	礫	径約1 cm位のもの	"
供試魚	<i>Cyprinus carpio</i> L			

I 水槽	197尾	1 Kg	平均体重	5.1 g
			平均全長	6.13 cm
II 水槽	185尾	1 Kg	平均体重	5.4 g
			平均全長	6.20 cm

水質分析項目

水温	}	E. J. L 15 A型	D. O	メーター
O ₂				
PH		日立堀場	PH	メーター
Acidity	F.P	NaOH	N/100tit	常法 CaCO ₃ Ppm
Alkalinity	M.O	H ₂ SO ₄	"	" "
NH ₄ - N		ネスラー	比色法	Ppm
KMnO ₄ - 消費量		酸性法	常法	Ppm
KI酸化力	KJ + Hcl + starch			
給餌	1日	1~2回	クランブルを摂餌する範囲で与えた。	

結果

水槽-I

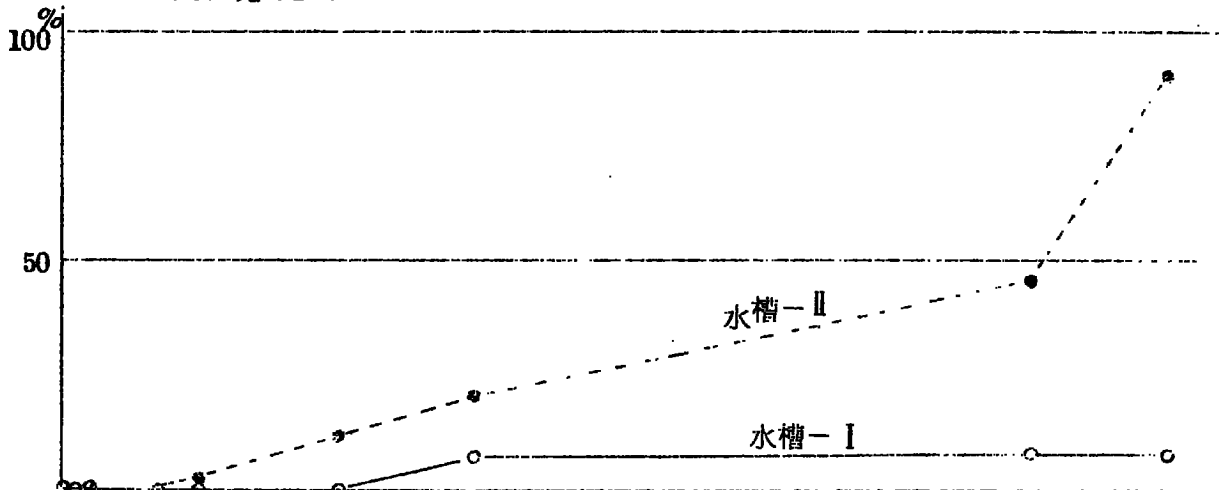
項目 \ 径時	0h	2h	4h	16h	24h	2日	3日	7日	8日
供試魚数	197	197	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常元気よし
生残魚数	197	197	197	197	197	197	185	183	183
斃死魚数	0	0	0	0	0	0	12	2	0
積算死魚数	0	0	0	0	0	0	12	14	14
水温 °C	25.0	25.1	24.7	23.2	25.2	24.2	23.8	23.0	21.1
O ₂ %	72.0	71.0	29.0	73.0	52.0	52.0	40.0	48.0	60.5
PH	7.35	7.18	7.10	7.42	7.52	7.57	7.67	7.82	8.07
PP酸度	0.8	0.5	1.5	1.4	0.6	4.1	0.5	0.0	0.0
MOアルカリ度	28.6	29.4	52.9	52.9	63.0	102.8	166.9	231.2	260.5
NH ₄ -N	0.03	0.40	1.12	1.66	2.19	4.92	9.25	13.7	15.0
KMnO ₄ 消費量	5.07	5.06	9.17	15.37	17.00	53.0	83.75	84.70	85.30
KI酸化力	-	-	-	-	-	-	-	+	±

水槽-II

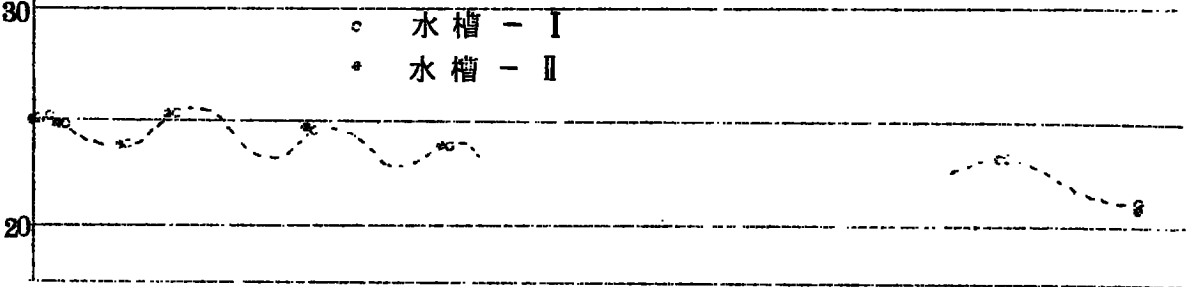
項目 \ 径時	0h	2h	4h	16h	24h	2日	3日	7日	8日
供試魚数	185	病魚有	同左	同左	同左	同左	苦悶	苦悶	苦悶狂奔
生残魚数	185	185	185	185	180	166	150	103	19
斃死魚数	0	0	0	0	5	14	16	47	84
積算死魚数	0	0	0	0	5	19	35	82	166
水温 °C	25.0	25.1	24.7	23.0	25.4	24.2	23.8	22.9	20.9
O ₂ %	67.0	74.0	31.0	76.5	63.0	65.0	66.0	77.0	87.0
PH	7.22	7.22	7.13	7.62	7.70	7.65	7.80	8.06	8.33
PP酸度	0.4	0.7	2.0	1.8	0.9	7.9	6.3	0.5	0.0
MOアルカリ度	29.9	32.6	39.0	52.9	65.2	115.2	158.7	211.3	224.3
NH ₄ -N	0.26	1.18	2.92	7.30	9.50	25.40	48.0	66.0	67.5
KMnO ₄ 消費量	3.79	5.68	9.36	12.65	18.15	59.60	81.55	99.20	89.10
KI酸化力	-	-	-	-	-	-	-	+	+

0日 1日 2日 3日 4日 5日 6日 7日 8日

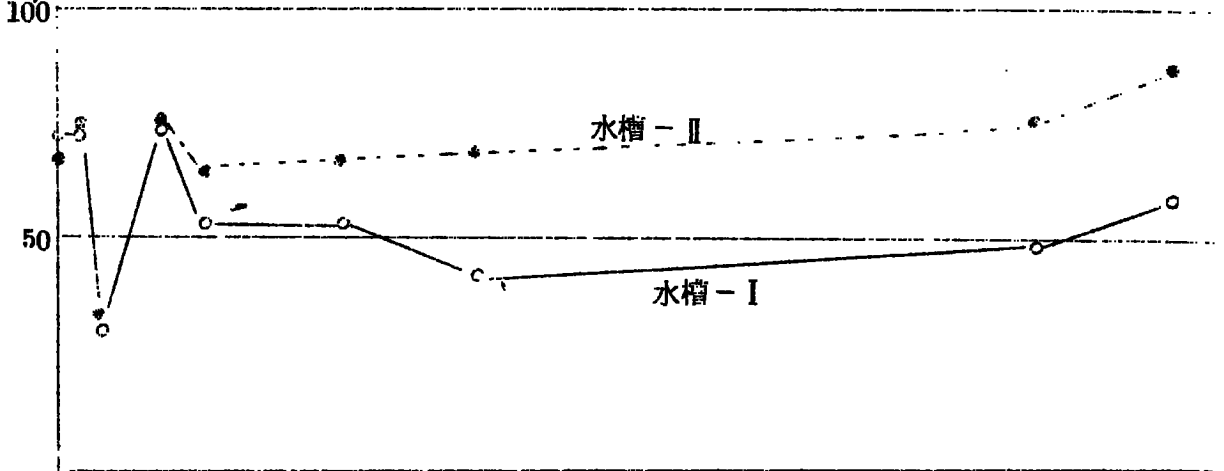
積算斃死率



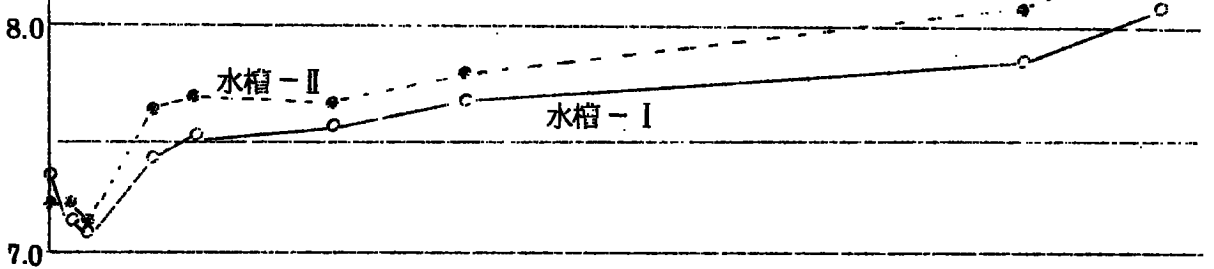
水温

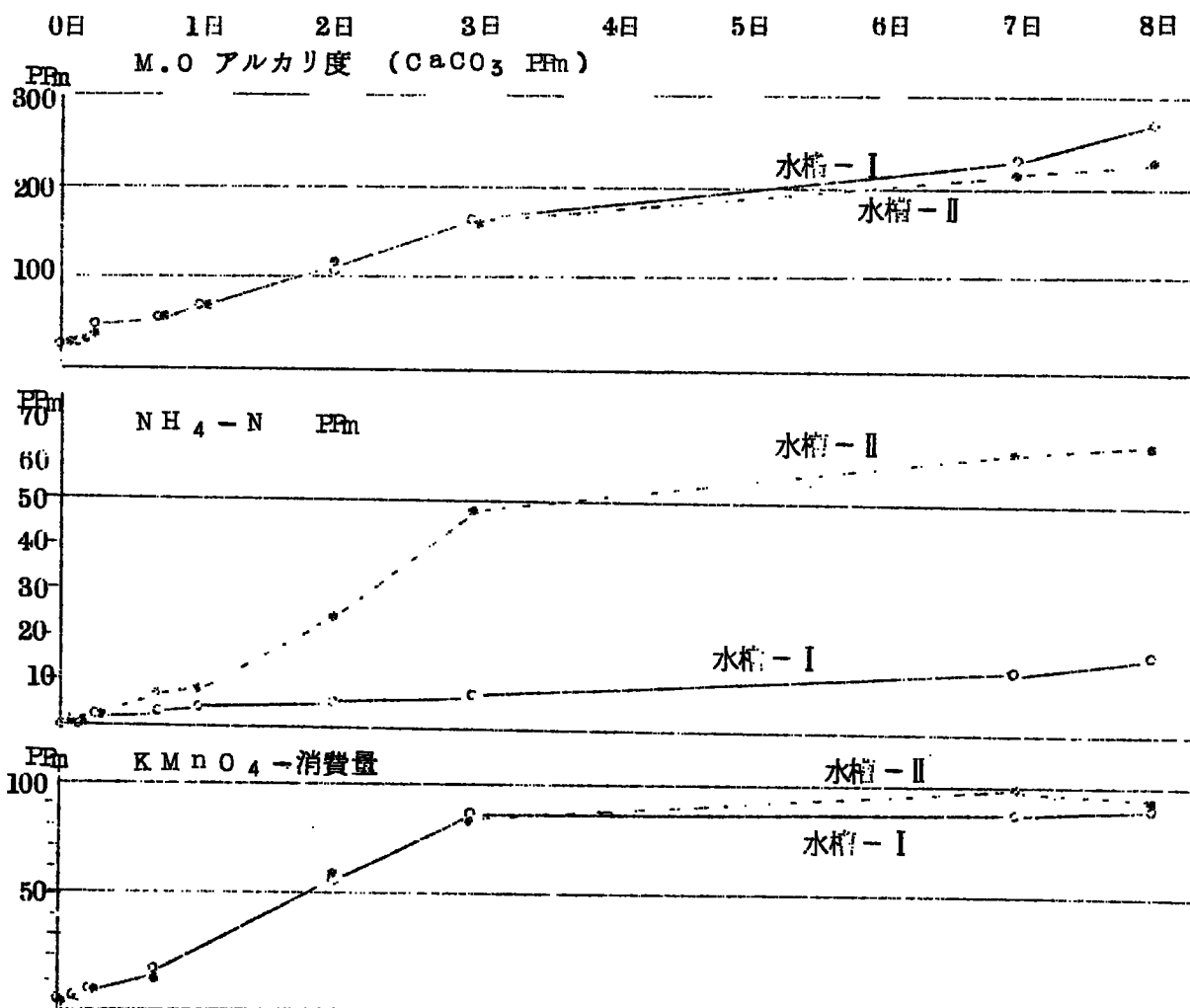


O₂ %



PH





考 察

この実験で明らかになった点は次の様である。

- ① 水槽-IIの如き条件(水50ℓ 供試魚1kg 魚数185尾 O₂ 欠乏なし 循環戸床 礫約1~2ℓ)で、コイ稚魚の長期間の飼育は困難である。8日後において、供試魚は約90%斃死し、それ以上の飼育はできなくなった。その前、3日目頃からほとんど摂餌しなくなり、7日、8日目には、生残魚も苦悶狂奔状態を示した。

これらのことは、1kgの魚体から排泄される代謝廃物中の有害因子が、50ℓの飼育水中に経時的に堆積して行き、遂には、魚の生存を許さなくなる事実を物語っている。この場合循環戸過方式の浄化能力は、働いてはいるだろうが、戸床が新しいこと、戸材が魚量に比して少いこと等のため、充分でなく、排出される量と、浄化される量との差が逐時水中に堆積してゆくと見なされる。なお、この有害因子による斃死がO₂に無関係なことは、実測されたO₂%で7日、8日目頃、70~80%あることから明らかといえよう。

- ② 一方上記と全く同じ条件で、単に戸床にゼオライト砕石1kgを用いた水槽-Iにおいては、供試魚は8日後においても外觀的に特に異常は認められず、斃死魚も実験開始時外傷等によるものの外は表れなかった。

このことは、ゼオライトによって、有害因子が有効に除去されていることを示している。

- ③ 水槽一Ⅰ及びⅡに表れた、この顕著な差の原因について、経時的に水質分析を行って、検討した。
- 水温 異常なし
- O₂ 斃死原因たり得ない値である。特にⅡ水槽で生残魚数が減少するため好条件化している。
- PH 実験開始後一時的に低下、以後順次高くなってゆく。
この点と水槽一Ⅱで常に幾分高い点留意を要する。
- MOアルカリ度 経時的堆積傾向が顕著であるが、水槽Ⅰ～Ⅱで大差なく、斃死との関連は直接的には考えられない。
- KMnO₄—消費量 有機物量の尺度であるが、アルカリ度と同様、堆積は著しいが、Ⅰ～Ⅱ共略同一レベルで、Ⅱ水槽のみの斃死の直接的原因とは考えられない。
- NH₄—N 経時的堆積傾向著しく、且つ、Ⅰ～Ⅱ水槽間の差異も顕著である。従って、この分析項目中で考えると、本実験の結果を説明し得る原因物質は、このNH₄—Nであると考えるのが妥当であろう。
このものは、生体内のN代謝の産物として、必然的に出て来るものであり、且つ強い毒性物質である。
- ④ 一般的にいて、淡水魚の集約的飼育には環境水の悪化を伴うが、その主なものは、呼吸によるO₂の欠乏、CO₂の増加、NH₄—Nの堆積、その他の代謝産物及二次生成物の堆積及影響等である。人為的にO₂を補給することによってO₂の欠乏は解決出来るが逐時堆積高濃度化する他の成分に対する浄化方法が講じられないと、飼育は困難となる。ゼオライト砕石による循環戸過は、これら堆積成分の内NH₄—Nの吸着除去に有効で、本実験の如き使用法で、無処理区に対して、NH₄—Nの堆積は略1/5に押えられており、それによる飼育魚への悪影響も顕著に軽減される。
- ⑤ 本実験で検討した水質分析項目中ゼオライトの吸着効果が顕著に認められたのは、NH₄—Nで、他の項目、即ちアルカリ度酸度、有機物等については、無処理区と大差が認められなかった。PHについては、経時的上昇傾向が幾分押えられており、この面からもNH₄—Nの毒性発現を抑制する効果があるかもしれない。
- ⑥ ゼオライトのNH₄—Nの吸着除去機能の大きさ、早さ、効率化などの点については不明な点が多い。これらの点は実用上重要な点であるから、今後明らかにする必要がある。ちなみに本実験では、戸水量は1.5～1.8ℓ/分であった。

B NH₄-Nの毒性について

前述の実験において、水槽Ⅱにおいて、O₂は充分あるにもかかわらず、供試魚であるコイ稚魚が苦悶狂奔して斃死するまでに水質が悪化した。一方、ゼオライトを使用した水槽Ⅰでは供試魚は正常であり、両者の水質を比較した結果NH₄-Nのみに顕著な差が認められた事及び一般的にこの成分が注目されるべきものである事から、斃死原因をNH₄-Nとし、ゼオライトによる吸着除去が水槽Ⅰで斃死を防止するのに有効に働いていると考えた。

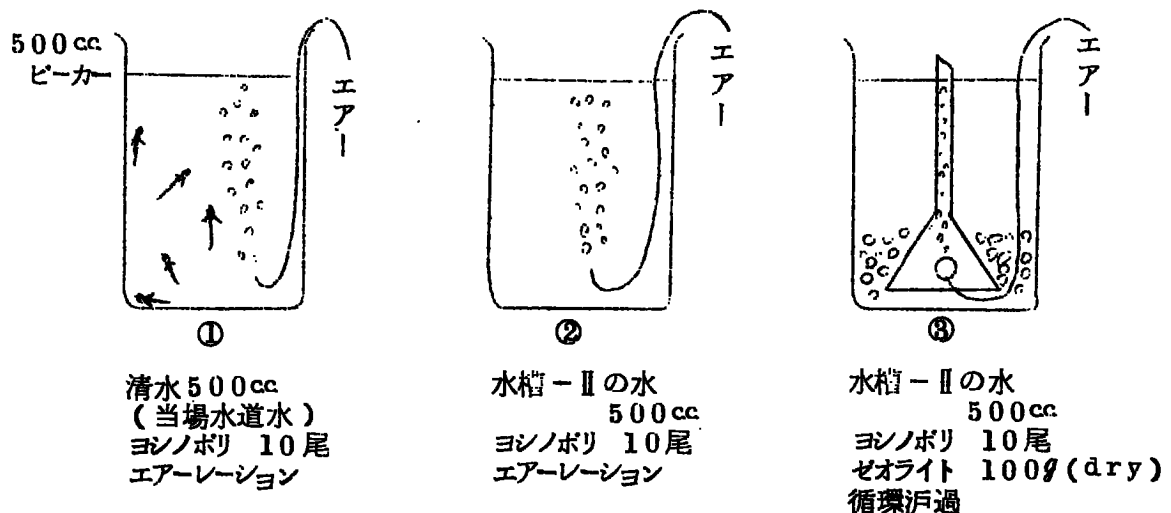
しかしながら、実施された分析項目は極めて限られたものであり、又有機物等にしても、KMnO₄-消費量として全体的に把握されているに過ぎない。従って、もし、従来余り注目されず、かつ、強い毒性のある物質が飼育魚或いは排泄物等から水中に堆積し、それがゼオライトに吸着される性質をもつものであれば、前記のNH₄-Nを斃死原因とする見方は誤っていることになる。

従って、ここでは、O₂補給下の魚類飼育において、最初に問題となる有害因子が、NH₄-Nであるとして良いかどうかについて、観点を改めて、その毒性の面から検討して見ることとした。

実験Ⅰ

水槽Ⅱの水は、コイ稚魚のほぼ90%を斃死せしめる様な毒性物質を含有することは事実である。

しかし、この水の毒性をコイ自体で再検討することは、水量の点、斃死時間等の関係で困難であったので、魚体が小さく、かつ毒性に敏感なヨシノボリ (*Rhinogobius brunneus* Temminck et Schlegel) 稚魚を用いることとした。



ヨシノボリ *Rhinogobius brunneus* Temminck et Schlegel

稚魚 全長 2.3~2.4 cm 全重 0.11~0.12

当场試験地水路に自然溯上しているものを捕獲して供試。

結果

項目 区	致死時間										24h 死%	水温 ℃	NH ₄ -N PPm	CO ₂ total PPm
	1尾目	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
①											0	21.2~ 21.8	0.0~ 0.0	29.5~ 29.5
②	15分苦悶 30分	←—————→								40分	100	"	67.5~ 67.5	16.5~ 16.5
③											0	"	67.5~ 1.5	16.5~ 11.9

この結果 水槽一Ⅱの試水は、ヨシノボリ稚魚を15分で苦悶させ、30~40分の間に全部致死せしめる様な毒性をもつこと、又、これを、ゼオライトで浄化すれば、もはやヨシノボリ稚魚に対しても、毒性を示さなくなることが明らかとなった。

実験一2

それでは、問題となっているNH₄-Nのヨシノボリ稚魚に対する毒性はどの様なものであろうか。

NH₄ イオン (or NH₃) の魚類に対する毒性は多々報告されているけれども、それらは甚だ異った結果を示している。その原因として考えられることは、各種のアンモニウム塩類で、アンモニウムの結合している陰イオンの種類によって毒性が異ること及びNH₄ ⇌ NH₃ の関係はPHに左右され、NH₃ (NH₄ OH) の形のものが強い毒性を示し、従って水溶液のPHで毒性が大きく変化することなどが主なものであろうと考えられる。ここでは、問題の試水が魚の飼育水で、当然CO₂ が大量に加えられたこと、分析によりT-CO₂ が大量に検出されていること、等の点から (NH₄)₂ CO₃ 炭酸アンモニウムを選ぶこととした。

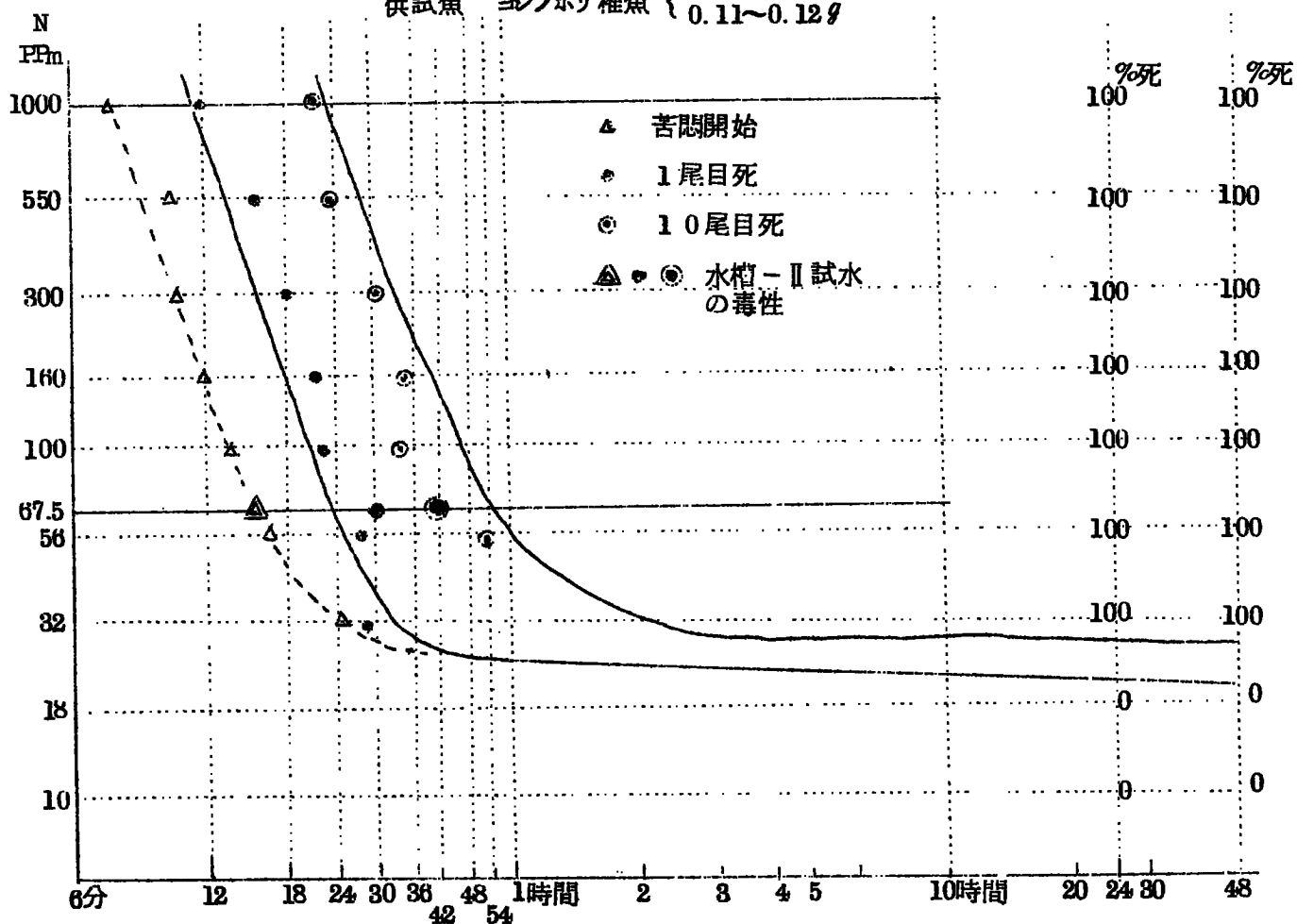
このものは、58℃で分解し、且つ空気中に放置又はCO₂ を与えると重炭酸アンモニウムになる。従って、このものの重量から水溶液の濃度を決定することは困難であるので、適宜水に稀釈後、比色定量によりNH₄ の濃度を決定し、これを稀釈して所定濃度として供試した。尚供試したものは市販一級炭酸アンモン (NH₄)₂ CO₃ で、4.65g/lで略N 1000PPm の濃度となった。

結果

N濃度	苦悶開始	致死時間		24h 死亡率	水温 ℃	O ₂ %	PH	備考
		1尾目	10尾目					
PPm 1000	7分	8分	21分	100%	20.2 ~22.2	89	7.90	ヨシノボリ稚魚10尾
550	10分	15分	23分	100	"	89	7.90	"
300	10分	18分	31分	100	"	87	8.20	"
160	11 ~12分	21分	34分	100	"	89	8.28	"
100	14分	22分	33分	100	"	83	8.35	"
56	17分	27分	50分	100	"	87	8.35	"
32	24分	27分	欠測	100	"	90	8.35	"
18	-	-	-	0	"	90	8.35	"
10	-	-	-	0	"	90	8.30	"

NH₄-N((NH₄)₂CO₃水溶液)の致死毒性図

供試魚 ヨシノボリ稚魚 { 2.2~2.3cm
0.11~0.12g



考 察

これらの実験の結果明らかになった点は次のとおりである。

- ① コイを、止水式、Aeration による O_2 補給で飼育したが、飼育 水はコイから出る有害因子のため、飼育魚の90%が致死する迄に悪化した。この水槽一Ⅱ、試水の毒性は、ヨシノボリ稚魚を15分で苦悶させ、30～40分の間に供試した10尾を致死せしめた。
- ② 水槽一Ⅱ試水中には、 NH_4-N を始め、多くの代謝廃物が含まれて居り、その毒性を NH_4-N の堆積にのみ帰し得るかについては若干の疑問が残る。よって、炭酸アンモニウム水溶液で NH_4-N 濃度のヨシノボリ稚魚に及ぼす影響を試験した所、水槽一Ⅱ試水とほぼ一致する結果が得られた。
即ち、水槽一Ⅱ試水は、 NH_4-N 6.75 PPM 及びその他多くの物質を含むが、その毒性は、炭酸アンモニウム水溶液の NH_4-N 6.75 PPM 濃度のものとほぼ同様である。従って、水槽一Ⅱ試水の毒性は、 $NH_4-N(NH_3)$ が主体となっているものと考えられる。

Ⅱ 要 約

これら一連の実験結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 鯉稚魚を、ゼオライト碎石を河床とした循環河過水槽と、通常の循環河過水槽中で、各1kg(200尾弱)宛飼育してその成績と環境水の悪化の状況を検討した。
水量はいつも約50ℓ、不足する O_2 は Aeration で充分補給した。
- 2) 実験開始後、8日目において、ゼオライト使用区は正常であったのに反し使用しない区は、水質悪化のため、累積90%の致死を見た。
ゼオライト区では、ゼオライト碎石層(1kg)を河過することで飼育水中の有害物が除去され、顕著な効果が認められた。
- 3) 両試験区の試水を経時的に採水、速心沈澱、水質 分析した所、 NH_4-N の堆積量に顕著な差が認められた。ゼオライト区は使用しない区のほぼ1/5の堆積量で、その他の成分では大差が認められないことから、これが、両試験区間の成績の差の主因をなしている可能性が強い。
- 4) この点について、二、三、補足的に試験した所では、コイが90%致死した区(水槽一Ⅱ)の水は、ヨシノボリ稚魚を15分で苦悶させ30分(1尾目)～40分(10尾目、最終尾)ですべての供試魚を致死せしめる毒性を示した。
- 5) 水槽一Ⅱ試水をゼオライトで循環河過すると NH_4-N が顕著に減少することが認められ、かつ、ヨシノボリ稚魚に対しても、もはや毒性を示さなくなる。

- 6) 炭酸アンモニウム水溶液で、 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 濃度とヨシノボリ稚魚の致死時間との関係を実験した所、水槽一Ⅱ試水でのそれと略同様の毒性が見出された。従って水槽一Ⅱ試水の示す、ヨシノボリ稚魚に対する毒性は、 CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3' , CO_3'' 特にPHとの関係から HCO_3' が主)存在下における NH_4 (NH_3)のそれが主体で、他の累積物質の影響は小さいと思われる。
- 7) その他の成分では、アルカリ度(HCO_3' が主と思われる) KMnO_4 消費量(有機物全体)の累積的增加、PHの上昇などが認められたが、これらのものに対するゼオライトの浄化効果は顕著には認められない。
- 8) これらを要するに、一定の水量に大量の魚を飼育すると、 O_2 の補給は充分であっても、飼育魚はそれ自体から出る水質悪化から悪影響を受け、甚しい時は致死する。この実験の範囲では、その主体は、 NH_3 の毒性が主なものと考えられ、他の累積物質の影響は顕著には認められなかった。
- 吸着剤ゼオライトの使用は、この NH_3 の吸着除去に特に有効であり、従って、その毒性を軽減しているものと思われる。

IV 参 考 文 献

- 1) 川本信之：魚類生理学。石崎書房，東京，1956。
- 2) 尾崎久雄：水産生理学。金原出版，東京，1960。
- 3) 佐伯有常：魚介類の循環濾過式飼育法の研究一Ⅱ，日水誌 31, 916, 1965。
- 4) カリフォルニア州：水質基準，日本水産協会，東京，1957。
- 5) アーネストポールドウイン：動的生化学，岩波，東京，1954。
- 6) 箕田冠一外：水産水底質環境に関する研究一Ⅰ，滋水試研報22, 1969。
- 7) _____：水産水底質環境に関する研究一Ⅲ，滋水試研報22, 1969。

