

磯焼けの話⑩ 磯焼けの原因はテトラポット（コンクリート）！

～海中における溶解鉄とカルシウムの挙動～

裏方 思考

はじめに

令和元年7月に日本技術士会近畿本部建設部会業績・研究発表会において磯焼け（藻場消失）に及ぼすテトラポットの影響について発表することができた。建設部会は、「建設部門」の技術士で構成される部会であり、専門科目として、①土質及び基礎、②鋼構造及びコンクリート、③都市及び地方計画、④河川、砂防、海岸・海洋、⑤港湾及び空港、⑥電力土木、⑦道路、⑧鉄道、⑨トンネル、⑩施工計画、施工設備及び積算、⑪建設環境の分野がある。当然、コンクリート構造物についてはエキスパートとして現場で指揮をとってきた実務経験の豊かな技術者集団である。

私の専門分野は建設環境であり、建設事業における自然環境及び生活環境の保全及び創出並びに環境影響評価に関する事項が専門である。厳しい質問に対応できるようにかなり準備して臨んだが、海への影響は、コンクリートの強度あるいは劣化等の力学的特性よりも原料のカルシウム成分の溶出特性や化学反応特性、pHや海水温変化に伴う対流など、化学的及び物理的な性質が意外にも重大な影響を及ぼすことが改めて理解できた。

これまでの磯焼けの経緯から考えると、テトラが設置される以前において、気温の低い北海道でも1980年代から早々に拡大していることなどから、「海水温の上昇」が最も大きな要因であると想定できるが、防潮・侵食対策として沿岸部に膨大に投入されたテトラポット（コンクリート製）が拍車をかけた可能性が高い。これまで、磯焼け（藻場消失）は、溶解性鉄不足が原因の一つであり、海水に晒されたコンクリート製テトラポットから

微量に溶出するアルカリ成分が溶解性鉄を不溶性にするため引き起こされることを紹介した。今回は、これらの内容をまとめるとともに新たな課題を摸索した。なお、一部内容については、既存記事と重複することを了承していただきたい。

1. 沿岸部の磯焼け原因について

最近、日本各地の沿岸で「磯焼け」が急速に進んでおり、水産業に深刻な影響を及ぼしている。磯焼けとは、沿岸部のコンブやワカメ等多くの海藻類が減少する、いわば藻場が消失する現象である（写真1）。代わってサンゴ藻が岩礁を覆いつくす状態になり、ウニが大発生する。その結果、海藻類は消滅し、餌がなくなるとウニは仕方なく栄養の乏しいサンゴ藻を齧る。数は増えるが栄養の乏しいサンゴ藻を食べるので身（卵巣）が少なく

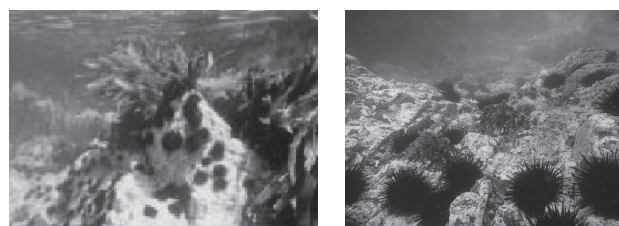


写真1 磯焼けによる藻場消失と大発生したウニ



海藻で育ったウニ

サンゴ藻地帯のウニ

写真2 海藻地帯と磯焼け地帯のウニ

食用にならない(写真2)。サンゴ藻もなくなると死滅し、海底には白くなった炭酸カルシウムの殻が残る。

コンブやワカメなどの大型海藻類は植物であり、海水に溶存した二酸化炭素(CO_2)と太陽光で光合成により生長・繁茂し、魚介類等の生存及び産卵の場となる(図1)。このように海藻類は海の生態系にとって重要な役割を担っており、これらが減少や消失すると水産業に大きな影響を及ぼす。その原因には次のような様々な説はあるが、テトラポットの影響について注目して研究・調査した事例は見当たらない。

- ①水温上昇説；コンブ等の大型海藻の発芽体期の冬季に水温が上昇すると発生が抑制される。
- ②食害説；ウニや植食性魚類の藻食動物による過渡な摂食が、海藻群落の衰退を招いている。
- ③栄養分不足説；排水の規制強化により窒素やりん等の栄養分が不足している。
- ④鉄イオン不足説；コンブなどの海藻の光合成等に不可欠な鉄イオンが不足している。
- ⑤その他；大時化(しけ)による海藻群落の流出説、濁りによる太陽光不足説、無節サンゴ藻類が他の海藻の付着・固着を阻害するという剥離説等がある。

①海水温の上昇は、広範囲に及び知れない影響を及ぼすが、地球温暖化が原因であるので、局所的に短期間に対応することは不可能である。②食害説では、平成27年3月水産庁「磯焼け対策ガイ

ドライン」に基づき実践されているが、その効果は対策区域内に限られ、域外まで拡大しないとの報告がある。④栄養塩不足説と⑤鉄イオン(溶解鉄)不足は、植物プランクトンの発生及び光合成による増殖に欠かせない重要成分の欠乏である。とくに、テトラポットはコンクリートであり、その主原料はセメントである。その成分はカルシウムであり、これはアルカリ土類金属で、水と反応して塩基性の水酸化物を生成する。つまり、海水と触れると強いアルカリ性を呈する成分である。

一般的に、アルカリ性が強くなると金属類の溶解度は低下し、析出して沈殿する(図3)。つまり、海中において鉄イオンが不溶性になり、除去される。光合成に必須である溶解鉄(イオンで存在)不足による藻場消失に大きな影響を及ぼすのである。

【💡豆知識；海藻と海草の違い】ワカメやコンブなどは藻類であり、栄養は体全体で吸収し、根・茎・葉の区別がなく、根は体を固定するだけのものである。他方、海草は砂場のアマモのように種子植物であり、花を咲かせ種子により、あるいは地下茎を分枝させて増える種もある。

【💡豆知識；サンゴ藻】サンゴはクラゲ等と同じ刺胞動物の一種で、触手などに毒針を持つ。食べ物と排泄物が同じ口から出入りする腔腸動物である。ポリプと呼ばれる個体(クローン)が分裂して群体をつくる。藻類の褐虫藻と共生し、水温上昇などが原因で褐虫藻を失うと「白化」する。

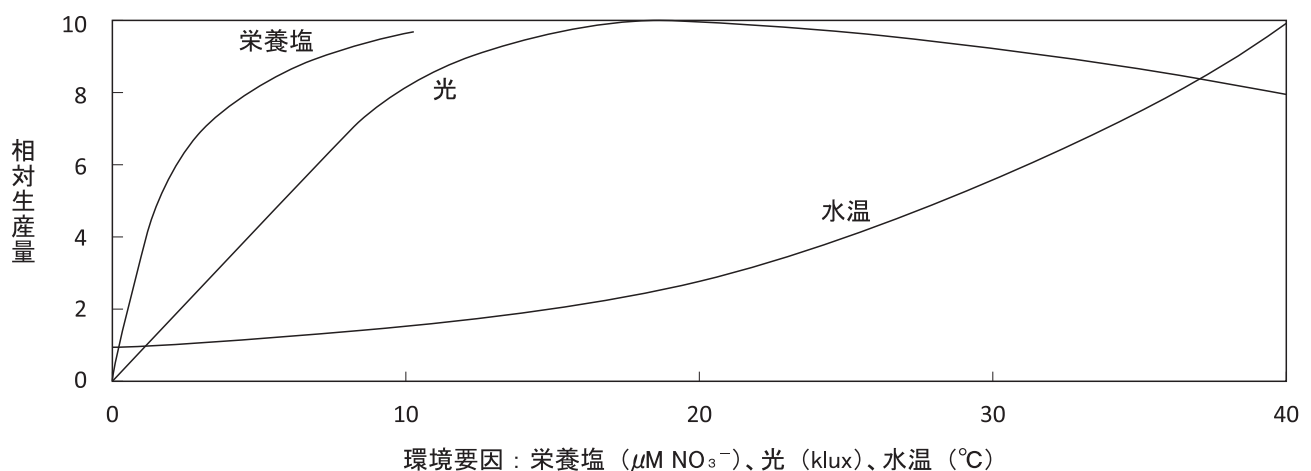


図1 光合成を促す要因と相対生産量¹⁾

2. 海の生態系を支える溶解性鉄の働き

2. 1 海藻等が生育・増殖する条件とは！

海の生態系を支える植物プランクトンや海藻は植物である。陸域における植物と同様に CO_2 と水と太陽光により生育する（図1）。海中の CO_2 分が消費され、濃度が低下すると大気から供給されるので、太陽光があれば基本的に生長の条件が満たされる。植物プランクトンの生産量は、栄養塩に大きく依存し、水温の影響はやや小さいことがわかる。生長や増殖に必要な成分がバランスよく存在・吸収されなければ、光合成が抑制あるいは阻害されることになる。

他に重要成分としては窒素、リン及び溶解性鉄がある。海水中には、溶解性鉄は陸域あるいは海底の堆積物から供給され、窒素は安定した硝酸塩として、リンはリン酸塩として溶存している（図2）。これらは、植物プランクトンや海藻を構成す

るタンパク質などを合成するために不可欠な成分である。

タンパク質はアミノ酸から作られるが、アミノ酸は炭素、酸素、窒素、水素から構成されている。空気中には窒素が豊富に存在するが、不活性であるので、溶存しても植物プランクトンや海藻等が利用できる化学形態（硝酸塩）にはなりにくい。窒素成分は、主に海中に堆積した有機物の分解あるいは陸域から供給される。取り込まれた硝酸塩（イオンとして溶解）は、溶解鉄が関与して硝酸還元酵素によりアミノ酸になり、タンパク質が合成される。また、鉄は、クロロフィルなどの光合成色素の合成にも関与しており、鉄なしでは光合成ができない。なお、リンは、アデノシン三リン酸の原料であり、エネルギーを蓄え、増殖に重要な役割を果たす。

植物の生長は、最も不足する栄養源の供給量によって制限を受ける。とくに、植物プランクトン

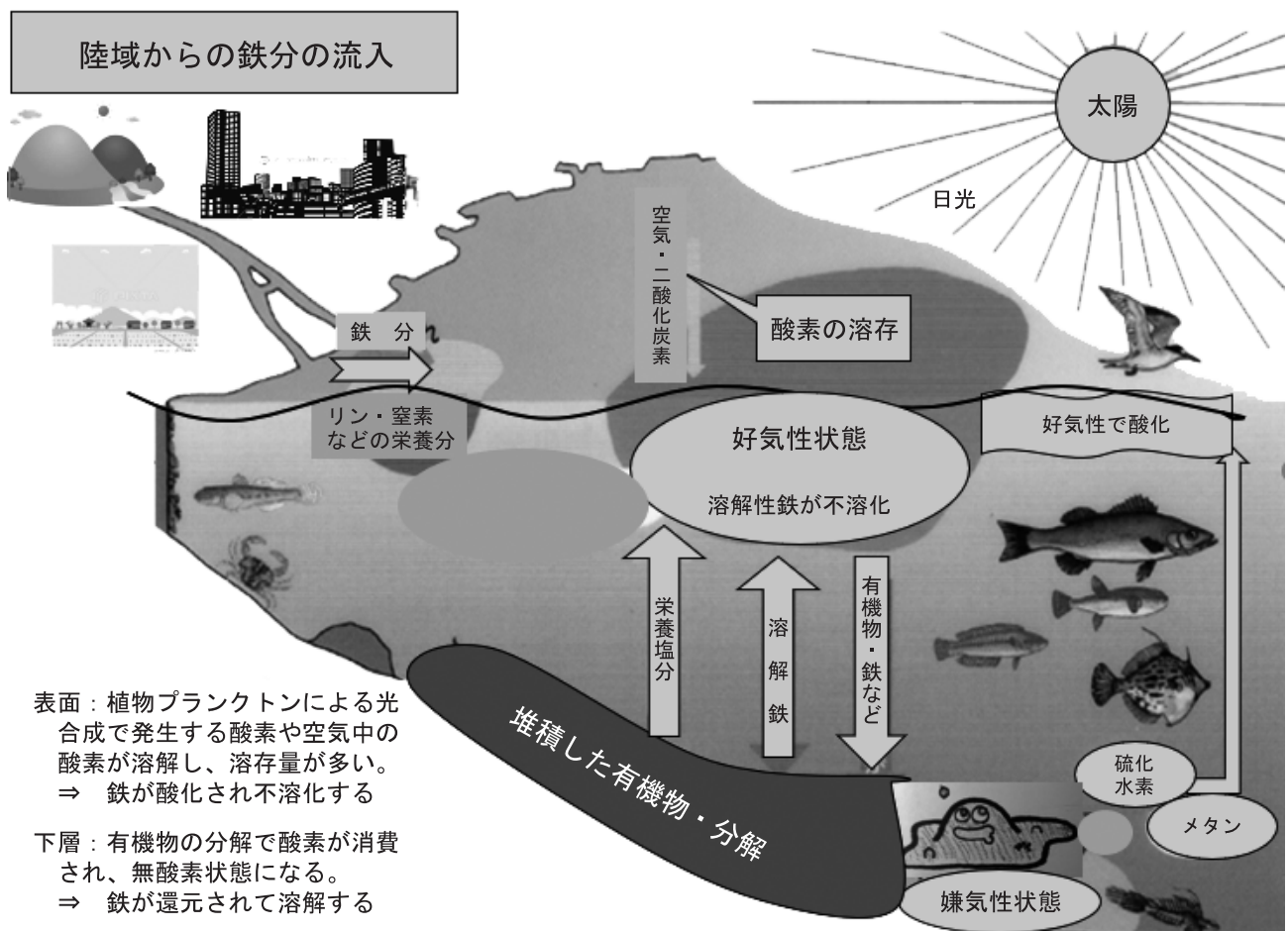


図2 陸域及び海域における鉄の挙動（鍵谷作成）

の増殖に必要な栄養塩の比率をレッドフィールド比と呼ぶ。成分を重量で表すと、C（炭素）：N（窒素）：P（りん）：Fe（鉄）の比率は、100：18：2：0.02になり、溶解性鉄分は、重量でりんのおよそ1/100程度である。必要量は非常にわずかであるが、溶解性鉄として供給する必要がある。なお、植物プランクトンや海藻類もヒトと同様に、栄養は豊富であってもバランスが悪いと健康に生育・増殖できないのである。

2. 2 自然界における鉄の挙動

地球の地表面には、鉄は4.7%程度（乾土壌1kg中に47g）分布するが、地表には反応性の強い酸素が大量に存在するので酸化鉄として存在する。酸化鉄は不溶性で、水に溶けにくく、固体として存在するので細胞内に取り込めないし、生体反応には役に立たない。しかし、不溶性の鉄は、酸には溶けるし、酸素の少ない条件下では還元されて溶解性鉄に変化する。たとえば、森林には、落葉や倒木などの有機物がたくさん存在する。これらが微生物で分解されると有機酸が生成し、土壌中の鉄と反応して溶解性の「フルボ酸鉄」を生成する。また、空気の少ない深部の地中や溶存酸素の少ない湖底や海底では、不溶性の酸化鉄は三価から二価に還元されて溶解性鉄に変化する（図2）。

このように森からは溶解性鉄や不溶性鉄をはじめ様々な栄養分が河川から海に供給される。さらに、海底に堆積した成分は、溶存酸素が低いので、不溶性鉄は還元されて溶解性鉄になる。これに対流や昇流により底層から表層へ移動すると、溶解性鉄や栄養分が豊富に供給されるので植物プランクトンの大発生や赤潮発生を引き起こすのである。まとめると次のようになる。

- ①地表の分布量は4.7%であるが、ほとんど酸化鉄（ FeO 、 Fe_2O_3 ）で存在し、不溶性である。
- ②陸域の酸素の少ない地中では水に溶ける二価鉄で存在するが、地表に現れると酸化されて不溶性の酸化鉄になる。海への流出過程でほとんど酸化され不溶性鉄に変化すると考えられる。

③海水中では水酸化鉄になるが、溶存酸素の多い海面では三価鉄になり、不溶性となる。

④海底は溶存酸素が少ないので、三価鉄は還元されて二価鉄になり、溶解性鉄となる。対流や昇流により表層へ移流すると爆発的に植物プランクトンが発生する。

⑤陸域では腐食物質のフルボ酸に溶けてフルボ酸鉄（二価鉄）で存在し、安定なので河川から海へ流出し、溶解鉄の供給源となる。そのほかにも窒素やりんなどの栄養分が供給される。

古来より「豊かな森は豊かな海を育む」と言われているが、まさに森の有機物がバクテリアで分解される過程で発生する有機酸に土壌中の鉄分が溶解し、海へ流出し、供給されているのである。

2. 3 鉄分の溶解性について

自然界に豊富に存在する鉄分は主に不溶性の三価鉄であり、わずかながら溶解性の二価鉄として存在する。植物プランクトンや海藻類には溶解性鉄が必須であるので、水に対する溶解度を比較してみた。なお、理科年表に基づくデータを引用したが、溶出試験時の溶媒のpHが記載されていない。中性の純水を用いたと予想されるが、空気中の CO_2 が溶存するので、わずかながら弱酸性であると想定できる。

図3に溶解度とpHの関係を示したが、溶出試験のpHは若干弱酸性であるが、海水のpHは弱アルカリ性であり、溶解度に大きな差がある。三価鉄はほとんど溶けないと読み取れる。なお、海水には高濃度で数多くの成分が含まれているので、海水に対する溶解度はかなり異なると推測されるが、海水を溶媒とした鉄分の溶出試験データは入手できなかった。

- ①水酸化第一鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ）は二価鉄であり、その溶解度は0.006g/l（25℃）である。これは海水1リットル当たり最大6mg溶存することを示し、濃度表示では6ppmである。
- ②水酸化第二鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）は三価鉄であり、その溶解度は0.00015g/l（25℃）である。これは海水1リットル当たり最大0.15mg溶存で

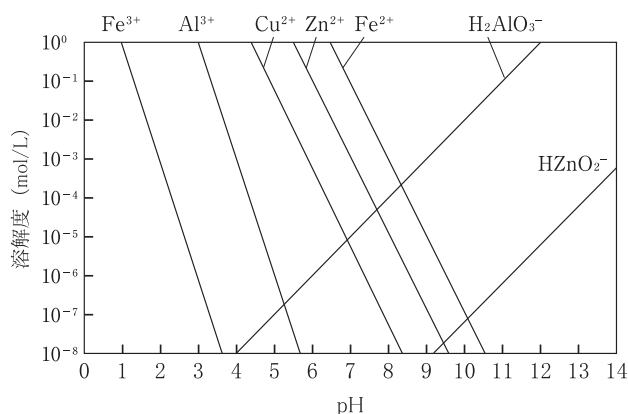


図3 各種重金属類の溶解度とpHの関係

きることを示し、濃度表示では0.15ppmである。

陸域の鉄分はほとんど酸化鉄であるが、水と反応して水酸化鉄になり、溶解すると鉄イオンとして存在する。二価鉄の溶解度は三価鉄の40倍も大きい。二価鉄は、三価鉄が地中や海底で生成、あるいは腐食物質のフルボ酸鉄として存在し、人為的には硫酸や塩酸など酸に溶かすと容易に生成する。

なお、鉄分の溶解度は、pHのわずかな変化で大きく変動する。しかも海水には多量の物質が溶存しているので、弱酸性の純水に対する溶解度は参考にすぎないことに留意する必要がある。

3. 海の生態系に影響を及ぼすカルシウムの挙動

カルシウムは、地表では5番目に多い元素（クラーク数；3.4%）であり、ヒマラヤ山脈から深海底まで地球のあらゆる場所に存在する。陸上から海洋の動植物に利用されており、化学的反応性が高いので、色々な化合物に変化しながら多様な生物に利用されている。

以下に解説するように、カルシウムは二酸化炭素との反応を介して「炭素の循環」と密接に関わっていることが理解できよう！

3. 1 自然界におけるカルシウムの特徴について

自然界に存在する元素濃度を表1に示す。陸域の石灰はカルシウム（Ca）から成るが、地表には3.4%程度分布しており、酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄について5番目に多い成分である。主に

表1 海水中に溶解する代表10元素と地表分布量

順位	元素記号	海水中に溶解する元素	平均濃度 (mg/kg)	地表濃度 (mg/kg)
1	Cl	塩素	18,980	1,900
2	Na	ナトリウム	10,556	26,300
3	Mg	マグネシウム	1,272	19,300
4	S	硫黄	884	600
5	Ca	カルシウム	400	35,900
6	K	カリウム	380	24,000
7	Br	臭素	64.6	6
8	C	炭素	28.0	800
9	Sr	ストロンチウム	13.3	200
10	B	ホウ素	4.6	10

※ Wikipedia より

石灰岩として石灰鉱山より産出するが、元はサンゴや有孔虫など炭酸カルシウムの殻をもった生物が礁をつくり、これが地殻変動で地表に現れたとされている。一方、海水中には、陸上から供給されたカルシウム分が約400mg/l程度溶存している。カルシウムであってもその化学形態により溶解度が大きく異なり、溶解性のものから難溶性のものまで、様々なカルシウム化合物として存在する。

とくに、カルシウムは生物のエネルギー源を作るリン酸化合物の生成に関与するとともに、難溶性の炭酸カルシウムは、石灰岩、大理石、鍾乳石、方解石などの形態で安定して大量に存在する。しかし極わずかながら溶存したカルシウムは、硬くて丈夫なので、陸上生物に取り込まれ骨格等をつくるとともに、海水中では貝殻やサンゴの骨生成に欠かせない重要な部位を構成する。

なお、地表分布量はクラーク数を引用したが、これは岩石圏での元素の割合を95%の火成岩、4%の頁岩、0.75%の砂岩、0.25%の石灰岩より成ると仮定し、火成岩の平均組成は5,159個の試料の分析値を示す。当然、地表濃度は低くても水に溶解しやすいものは、海水中の濃度が高くなる。

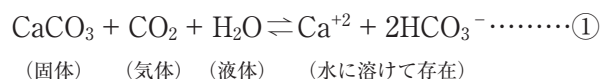
3. 2 カルシウムの化学形態と海中における挙動

(1) 海中における炭酸カルシウム (CaCO₃) の挙動

自然界に大量に存在するカルシウムの化学形態は、水に溶けにくい炭酸カルシウムである。セメントの原料は、炭酸カルシウムから成る石灰岩、サンゴ礁や貝殻等の天然資源である。その性質の一つに、水には溶け難いが、酸性水には溶けやすいことである。この性質は、次のような現象を引き起こす。

大気中のCO₂が雨に溶けると弱酸性（炭酸イオン）を示し、コンクリートを微量に溶かす。石灰岩を溶かした雨水には炭酸水素カルシウムがイオン (Ca⁺² + (HCO₃)⁻) として溶けているが、水分が蒸発すると濃度が高くなり、CO₂が抜け出して炭酸カルシウムが析出する。コンクリートのマンションに白い「ツララ」は良く見かける現象である。なお、炭酸水素カルシウムは、水に解けた状態でのみイオンとして存在し、弱酸性である。

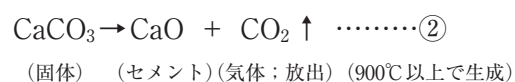
海では、反応に関与する水は、膨大であるので不足することはない。しかし、「海水温が上昇するとCO₂の溶解度が小さくなる」ので、溶解している炭酸水素カルシウムからCO₂が発生し大気へ放出される（式①）。CO₂が不足するので反応①は右から左に起こる。つまり、海水に溶存していた炭酸水素カルシウムが炭酸カルシウムに戻り沈殿する。なお、炭酸カルシウムの水に対する溶解度は25℃で0.015g/l、100℃で0.005g/lで、水温が高くなると小さくなるので析出する。



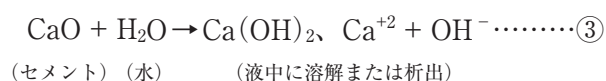
(2) 海中における水酸化カルシウム (Ca(OH)₂; 消石灰) の挙動

石灰石（炭酸カルシウム）を900～1,100℃程度に加熱すると生石灰（酸化カルシウム；CaO）が生成する。生石灰は、水と激しく反応して発熱して消石灰（水酸化カルシウム）になる。消石灰の溶解度は1.19g/l（25℃）で、その水溶液は強いアルカリ性（飽和水溶液のpH；12.4）を示し、溶解

しなかった成分は消石灰の微粒子となって白濁あるいは沈殿する。つまり、海中には十分に水が存在するので、消石灰はカルシウムイオンに解離して溶存していると考えられる。このように、水に対する溶解度は、炭酸カルシウムの80倍程度も大きい。なお、溶けると粒子は見えないので透明になる。



これらは海中においては次の反応により消石灰の微粒子や沈殿して海底に沈着、あるいはカルシウムイオンとして溶存している。



しかしながら、この透明な消石灰の水溶液にCO₂を過剰に吹き込むと次の反応により難溶性の炭酸カルシウムが再生成し、沈殿する。つまり、大気中のCO₂が高くなると溶存していた消石灰が再び難溶性の炭酸カルシウムになって析出・固定されることを意味する。



なお、「消石灰は水温が高くなると溶解度が低くなる」ので、次の現象が起こると考えられる。

- ①大気中のCO₂濃度が高くなると、海中の濃度も高くなり、貝の骨格、テトラ、防波堤などの炭酸カルシウムが溶けやすくなり、海中のカルシウム濃度が高くなる。
- ②大気中のCO₂成分濃度が高くなると地球温暖化が進む。海水温が上昇すると溶存していたカルシウムの溶解度が低下するので、カルシウムが析出・沈殿し、海底は白灰化する。
- ③海水温が上昇すると海中のCO₂の溶解度が低くなるので、海中から大気中へ放出され、地球温暖化を促進する。

(3) 溶解度が低くなると海中からCO₂が放出さ

れる！

カルシウムの溶解度の変化が海におけるCO₂の固定あるいは放出に大きな影響を及ぼす。

- 炭酸カルシウム（石灰石等）…0.015g/l（25℃）
- 酸化カルシウム（生石灰）…1.19g/l（25℃）、0.57g/l（100℃）
- 水酸化カルシウム（消石灰）…1.85g/l（0℃）、1.7g/l（25℃）、0.77g（100℃）

- ①水温が高くなると溶解度が低下し溶けにくくなる。析出した成分は微粒子として浮遊あるいは沈降して海底に溜る。
- ②不溶性の炭酸カルシウムも海水中にCO₂が多く溶けると酸性になり溶解する。
- ③海水温が高くなると海中からCO₂が放出されると、溶解していたカルシウムが再び炭酸カルシウムが生成し、沈殿する。

このように、海水中のCO₂濃度の変化によりカルシウムを媒体としてCO₂を固定し大気濃度を低くしたり、放出すると高くなる。この簡単な反応が、海へのCO₂の吸収あるいは海からの放出を促す。このようなカルシウムの挙動に伴うpHの微妙な変動が地球環境に非常に大きな影響を及ぼす重要な化学反応なのである。

おわりに ～テトラポットは海を死滅させるか？～
溶解鉄の供給による海藻の生長・繁茂あるいは植物プランクトンの大発生は、実験室のみならず

大掛かりな鉄供給実験でもその効果が検証されている。溶解性鉄供給による藻場回復は、磯焼けを抑制するとともに水産業の復活、安定な食料供給に大きな期待をいだかせる。

一方、これまで無制限に大量のテトラポット（コンクリート）が海中に投下されてきたが、100年程度で劣化し、ぼろぼろになると想定される。実際、古い防潮堤を観察すると、砂利がむき出しになり、コンクリート成分は見当たらなくなる。海水中におけるコンクリート成分のセメント（酸化カルシウム）の溶出はアルカリ性を促進するとともに、溶解性鉄の不足を招くので、海の環境に大きな影響を及ぼす可能性がある。コンクリートの水和物等の溶解性や化学反応性は不明であるが、いずれテトラポットの「撤去」が現実になるのではないかと懸念している。

ところで、溶解性鉄の供給により藻場回復や植物プランクトンの発生促進が検証されていることは、これまでも紹介した。とくに、海洋における散布実験では、海水のCO₂濃度が大きく低下することから大気中濃度が減少する。つまり、地球温暖化対策の大きな効果が期待できることが実証されている。果たして「海洋に鉄を散布する」ことが地球温暖化対策の切り札なのであるのか！

大規模実験の結果や実験規制などについて調べ、紹介することにした。

〈引用・参考文献〉

- 1) 裏方思考の散歩のみち（第2回） 磯焼けの話②「豊饒な海の条件とは！」；環境施設、No.148、pp.73-79（2017.6）
- 2) 裏方思考の散歩のみち（第7回） 磯焼けの話⑦「溶解性鉄は磯焼け対策の切り札か！ ～溶解性鉄の働きと鉄供給による藻場回復事例！～」；環境施設、No.153、pp.74-81（2018.9）
- 3) 裏方思考の散歩のみち（第8回） 磯焼けの話⑧「テトラ（コンクリート）が藻場消失の原因か？（1） ～コンクリートのアルカリ性が海中から鉄を取り除く！～」；環境施設、No.155、pp.92-98（2019.3）
- 4) 斎藤宏明；鉄が海洋生態系へ与える影響、鉄仮設とその証明、東北区水産研究所