

磯焼けの話⑧ テトラ(コンクリート)が藻場喪失の原因か？(1)

～コンクリートのアルカリ性が海中から鉄を取り除く！～

裏方 思考

はじめに

「環境施設」153号（2018.9）では、「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～」と題して藻場回復事例を紹介した。つまり、①植物プランクトンや海藻は光合成により増殖するが、鉄分が不足すると阻害されること、②鉄の存在量は豊富（地殻の約5%）であるが、ほとんど不溶性鉄であり、海藻などに取り込まれにくいこと、③森林内の有機物が微生物で分解されるとフルボ酸が生成し、鉄と結合した溶解性鉄が供給されること、④海水中の栄養分とそのバランスが重要であるが、とくに溶解性鉄が植物プランクトン増殖の引き金になりうることを解説した。

大量に海中に投入されているテトラポットはコンクリート製であり、もとはセメントである。セメントが溶けるとアルカリ性が強くなり、海中に溶けている鉄分は不溶性鉄に変化して沈殿する。海藻類は溶けた鉄を取り込むことにより増殖し成長するので、溶解性鉄が不足することは、海藻の成長阻害を引き起こし、磯焼けを促進することを示唆する。

毎年、夏休みになると、磯焼けが進行している北海道南西部の日本海側の漁師町に滞在し、海中の様子を観察してきた。平成5年7月に起こった奥尻地震（北海道南西沖地震）から20年以上にわたって海中に投入されたテトラポットに付着する海藻の繁茂状況を観察してきたが、相変わらずほとんど付着していなかった。

今回は、テトラポット（コンクリート）の原料であるセメント、その化学成分であるカルシウム

の海中における化学形態、とくに海藻類の増殖や成長に必須である溶解性鉄の挙動について考察したので紹介する。

（キーワード；テトラポット、カルシウム、アルカリ剤、溶解性鉄、海藻の繁茂）

【豆知識；鉄と地球温暖化との係り】

溶解鉄は、海藻類の繁茂に重要な役割を担っており、海藻類は海中に溶存したCO₂の炭素を使って光合成により繁茂する。つまり、陸域の森林と同様にCO₂を固定する作用がある。海中のCO₂が減少すると大気中から溶け込み、大気中の濃度が低下するので、地球温暖化防止に寄与する。海は地球の面積の7割強を占めており、CO₂排出量の約3割を吸収していると言われており、温暖化対策の切り札として世界中から注目されている。

1. 磯焼けの原因について

（1）プロローグ

北海道西南海岸では、昭和30年代から磯焼けが進行し、あの海から湧きあがるほど豊漁だったニシンが極端に獲れなくなり、浜辺に打ち上げられるイワシの大群も見ることが無くなった。浅瀬は海底が見えないほどの海藻で埋め尽くされ、ウニもアワビも潜らなくても、歩きながら拾うように採ることができた海はもうない。今では潜っても見つけることは難しい。岩場を覆うように繁茂していた海藻が著しく減少しており、海中に設置されたテトラポットの山にはほとんど海藻が育っていないのである。テトラには漁礁の効果はなさそうである。日本を取り囲む海全体が同じような海藻も魚介類も繁殖できない貧弱な海に変わりつつ

あることを実感する。高波や津波対策の切り札のごとく海中に設置される膨大なテトラポット群は海の生態環境に大きな影響を及ぼしているのではないかと危惧している。

コンクリート製の波消しブロック（テトラポットは登録商標名）は、1961年にフランスの技術を導入し、火力発電所の防波堤として性能が評価されて爆発的に普及してきた（写真1および写真2）。磯焼けが問題になりはじめた昭和30年代と時期的に重なることが妙に気になる。現在では、イオンを放出する特殊な素材を用いてブロックに海藻が繁殖できるように改良が続けられていることから藻類の繁茂に影響があることを伺わせる。

（2）一般論；磯焼けの原因について

海藻が減少すると、魚介類も極端に減少し、近海漁業が成り立たなくなる。海の砂漠化あるいは磯焼けと呼ばれるが、毎年、急速に拡大している。海藻類が極端に減る原因としては、海藻が、植食魚類に過度に喰われる、枯れる、芽生えがなくなる、引き剥がされる、あるいはその組み合わせで起こると言われている。海藻がほとんど繁茂しない白い岩場を砂漠と言っているが、そこには石灰藻の無節サンゴモが広がり、藻食性動物であるウニが高密度に棲息し、また付着珪藻やバクテリアなども生息している。磯焼けはかなり古くから発生していたので、研究・調査は行われていたが、その原因は複雑で特定することはできないが、次のような様々な説が提唱されている。



写真1 波に洗われるテトラポット

①コンブなどの大型海藻の発芽期である冬季に海水温が上昇すると、発生が抑制されるので、海藻が減少するという水温上昇説がある。

②水温が低いほど重くなるので対流が起こりやすい。しかし、海水温が高い海域では、密度が小さく軽いので、対流が起こりにくい。このため、栄養豊富な深海部からの栄養塩の供給が阻害されるので、海藻類の成長が抑制されるという貧栄養説がある。

③栄養不足；生活排水などの規制強化により海に流出していた栄養分、特に窒素やりん成分や微量な必須成分が減少し、栄養塩不足との指摘もある。

④ウニや植食性魚類等の藻食動物による過剰な摂食が海藻群落の衰退を招くという食害説

⑤コンブなどの海藻に必要な不可欠な鉄イオンが不足しているため、大型海藻が繁茂できないという鉄イオン不足説

⑥その他；大時化（しけ）による海藻群落の流出説、無節サンゴモ類が他の海藻の着生を阻害するという剥離説 等がある。

このように磯焼けの原因は、自然界の環境変化と人為的によるものに大きくに分類される。とくに、⑤鉄イオン不足、つまり溶解性鉄は海水のpHが高くなると沈殿する特性がある。テトラの原料は生石灰であり、海水に溶けるとアルカリ性になり、水素イオン濃度指数（以下、pHと記す）が高くなる。このため、溶解性鉄は沈殿し、水中から除去されるので鉄分不足になると考えられる。



写真2 海岸一帯のテトラポット群

【豆知識；海藻と海草の違い】

ワカメや昆布などは藻類であり、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。

2. カルシウムの化学変化とその挙動について

「磯焼け」の原因として海辺に設置されたテトラポットの影響を研究あるいは現場調査している事例は見つからなかった。コンクリート、つまり原料であるセメントの影響を考察するためには、アルカリ剤の成分であるカルシウムの化合形態、海水への溶解性やpHの影響など化学反応性、あるいはアルカリ剤と海藻の胞子の着床や生長などに係る植物学に関連した専門的な知見が必要である。私は、理学部化学科で学んだので基本的なことは理解できるが、植物学等については単なる経験に基づく知識しかない。が、直感や偶然が数多くの偉大な科学的な発見・発明を生み出した事例（電子レンジ、ペニシリン、エックス線など）もあるので、あえて素人の目線で取り組んでみた。

（1）カルシウムの化学形態とその性質

テトラポットは、石灰岩等を原料として製造されたセメントを型枠に流し込み、水と他の成分を混合して硬化させて製造する。石灰の主成分はカルシウムであるが、その化学形態により、酸素、水やCO₂と化学結合あるいは加熱により熱分解す

るなど化学形態が変化する。セメントから製造したテトラポット（コンクリート）を海中に投入した場合にも、この化学形態の変化が海の環境、海藻の衰退、魚介類の減少に大きく関わると読み取れるので特徴を簡単にまとめた。なお、金属カルシウムは反応性が強烈に激しく、不安定で自然界では存在しないので省略する。

セメントの原料である天然資源は石灰岩（写真3）、サンゴ礁や貝殻等であり、CO₂とカルシウムが化合した炭酸カルシウム（CaCO₃）である。その性質の一つに、水には溶けにくい、pHが低くなる、つまり、酸性側になると溶けやすくなる。この性質は、次のような現象を引き起こす。

（2）炭酸カルシウム；石灰岩、サンゴ礁、貝殻など自然界のカルシウム

大気中のCO₂濃度が高くなると、これが雨に溶けると弱酸性を示し、コンクリートを微量に溶かす。自然界では、石灰岩が存在しても、降った酸性雨は表面を速やかに流れ去るのでほとんど溶けないが、地下浸透した場合は、土壌中の微生物活動で発生する有機酸や土中のCO₂を溶かして酸性が強くなる。地下に石灰岩が存在すると、これを何万年もかけてゆっくり溶かして鍾乳洞を作ることもある（写真4）。石灰を溶かした雨水には炭酸水素カルシウム（Ca(HCO₃)₂）が溶けているが、水分が蒸発すると濃度が高くなり、反応式①で右側から左側への逆反応が起こり、CO₂が抜け出し炭酸カルシウムが析出して鍾乳石ができる。なお、



石灰岩；炭酸カルシウム（CaCO₃）

写真3 石灰岩（炭酸カルシウム）の山

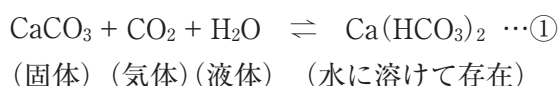


鍾乳洞・石灰岩；炭酸カルシウム（CaCO₃）

写真4 地下の石灰岩が溶けてできる鍾乳洞

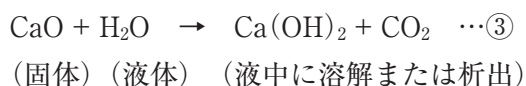
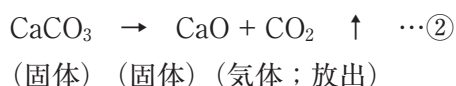
炭酸水素カルシウムは、水に溶けた状態でのみイオンとして存在し、弱酸性である。

一方、反応の向きを支配する水は、海水は膨大であるので不足することはない。しかしながら、海水温が上昇するとCO₂の溶解度が小さくなるので、逆反応が起こり、水に溶解している炭酸水素カルシウムからCO₂を発生し大気へ放出される。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。



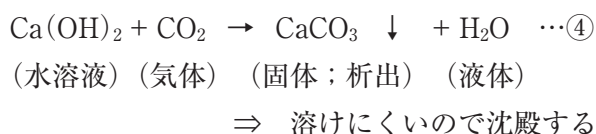
(3) 酸化カルシウム (CaO；生石灰)；コンクリートの原料で人工的に生成したカルシウム

石灰石 (炭酸カルシウム) を 900～1,100℃ 程度に加熱すると CO₂ と生石灰 (酸化カルシウム) が生成する (反応式②)。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 (反応式③)。水に対する溶解度は 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、溶解度を超える分は消石灰の微粒子となって白濁あるいは沈殿する。消石灰の水に対する溶解性は、炭酸カルシウムの 100 倍程度も大きくなる。溶けると粒子は見えないので透明になる。



(消石灰は水に溶けやすい)

ところが、この透明な消石灰の水溶液に CO₂ を過剰に吹き込むと反応④が起こり、難溶解性の炭酸カルシウムが生成し、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解性の炭酸カルシウムになり、海水から除外されて固定されることになる。



(4) 海中におけるカルシウムと CO₂ の挙動

このように生石灰と消石灰の水に対する溶解度は、炭酸カルシウムよりも約 100 倍も多く溶け、酸性側になるとさらに多く溶ける。また、生石灰は水温が高くなると溶解度が低くなる性質がある。これらの化学的性質は、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のである。

- 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 (25℃)
- 水酸化カルシウム (消石灰)；1.7g/l (25℃)

このように、溶存する CO₂ 濃度によりカルシウムが沈殿したり、溶けたりする。沈殿物は、海水中の CO₂ とカルシウムが反応して生成した炭酸カルシウムであり、CO₂ を固定する役割を担う。他方、CO₂ 濃度が高くなって酸性側に傾くと炭酸カルシウムが分解して溶解し、CO₂ を放出する。

この簡単な反応が、海への CO₂ の吸収あるいは海から放出するメカニズムであり、このように pH や海水温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。

【💡豆知識；古代ローマではすでにコンクリートを使用！】

石灰岩の大地で火山が噴火すると高温にさらされて炭酸カルシウムが熱分解して生石灰 (酸化カルシウム) が生成する。古代ローマ人は、この火山灰と石灰およびレンガや岩石くずを混ぜて強固なコンクリートを発明し、コロッセウムをはじめとする数々の巨大なアーチ建築物を残した。このコンクリートは 2 千年以上の耐久性があるので巨大構造物がそのまま現存する。現在使われているポルトランドセメントの耐久性は 50～100 年程度と言われており、極めて不思議！

3. コンクリート (セメント) は海中の溶解鉄を取り除く！

海水に浸漬されたコンクリートは、わずかながら溶けてカルシウムが溶出するので、周辺の海水はアルカリ性が強くなる (海水の pH は 8.1～8.2 程度なので、中性に近づく)。海水に対する溶出試験

結果が見あたらないので簡易にpH試験紙で確認したところ強いアルカリ性を示した。以下にpHと鉄溶解度について調べて海水中の鉄の挙動を考察した。

(1) セメントの特徴

海藻類が繁茂する岩礁とテトラポットの最も大きな違いは、コンクリートがわずかながら溶けることである。一般的に、サンゴ礁やアワビや貝の殻などは石灰岩と同じ成分の炭酸カルシウムであり、海中で溶けることはない。しかし、これはアルカリ塩なので溶けにくい、酸性になると溶ける。しかし、海水には緩衝作用があり、pHは大きく変動しないという機能が備わっている。

以下にコンクリートの原料であるセメントの特性について調べてみた。

①セメントの原料である石灰岩は炭酸カルシウム (CaCO_3) である。炭酸カルシウムは、水には極めて溶けにくく、自然界には石灰岩やサンゴ礁として安定して大量に存在する。しかしながら、空気中には CO_2 が存在するので、これが雨水に溶けるとわずかながら酸性になる。酸性雨が地下に浸透すると地下に存在する石灰成分が溶けて流出し、長い年月をかけて空洞ができる。鍾乳洞が形成される過程で、地下浸透するとツララと同じ原理で鍾乳石が形成される。

②セメントの主原料は石灰石 (CaO) であるが、セメント製造時には粘土、ケイ石や鉄などと混合して高温で焼成してクリンカを製造し、これを粉砕・分級してセメントを製造する。高温で焼成するため、クリンカ（溶融塩）が生成する。純生石灰ではない複合塩であるが、完全に反応することはないので原料成分も残存する。水に対する溶解度は組成により異なるが、調べきれなかった。なお、複合塩であるケイ酸カルシウムの水への溶解度は0.01%程度（20℃）とあった。コンクリートは、ケイ酸カルシウムに含まれる水酸化カルシウムが溶け出して劣化されていると言われている。当然、

その周囲の海水は強いアルカリ性を示すものと考えられる。岸壁のコンクリート片の海水に浸漬して濡れた表面をpH試験紙で簡易測定すると10以上を示した。次回はもう少し精度の高い実験で確認して紹介します。

(2) 海水中の鉄の挙動

一般的に金属類は酸性に溶けやすく、アルカリ性に溶けにくい性質がある。海水は、pHが弱アルカリ性の8.1～8.2程度であり、塩分などの様々な物質がたくさん溶けているので緩衝作用があり、酸性雨が降ったり、 CO_2 が溶存してもpHは大きく変動することはない。

ところで、図1は、水に対する各種重金属類のpHと溶解度の相関性を示したが、三価鉄 (Fe^{3+}) はpHが8程度の水にはほとんど溶けないことを示し、二価鉄 (Fe^{2+}) は 10^{-3}mol/l 程度が溶存することを示す。つまり、アルカリ性が強くなると二価鉄は溶けにくくなるので濃度は低下する。溶けない鉄分は固体となって浮遊あるいは沈殿することになる。さらに、水中には溶存した酸素があるので、二価鉄は酸化して三価鉄に変わるためますます溶けにくくなる。つまり、石灰が水に溶けるとアルカリ性になるので、海中に溶けていた鉄分はしだいに不溶性になり、固体として浮遊あるいは沈殿して除外される。その結果、溶解性の鉄不足の状況になり、海藻の繁茂に大きな影響を及ぼすと考えられる。海藻類は、陸上の植物と同様に溶けているものは吸収できるが、不溶性の物質は

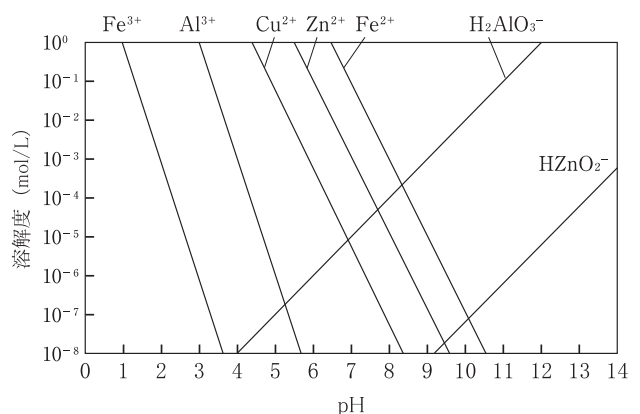


図1 各種金属類のpHと溶解度の相関

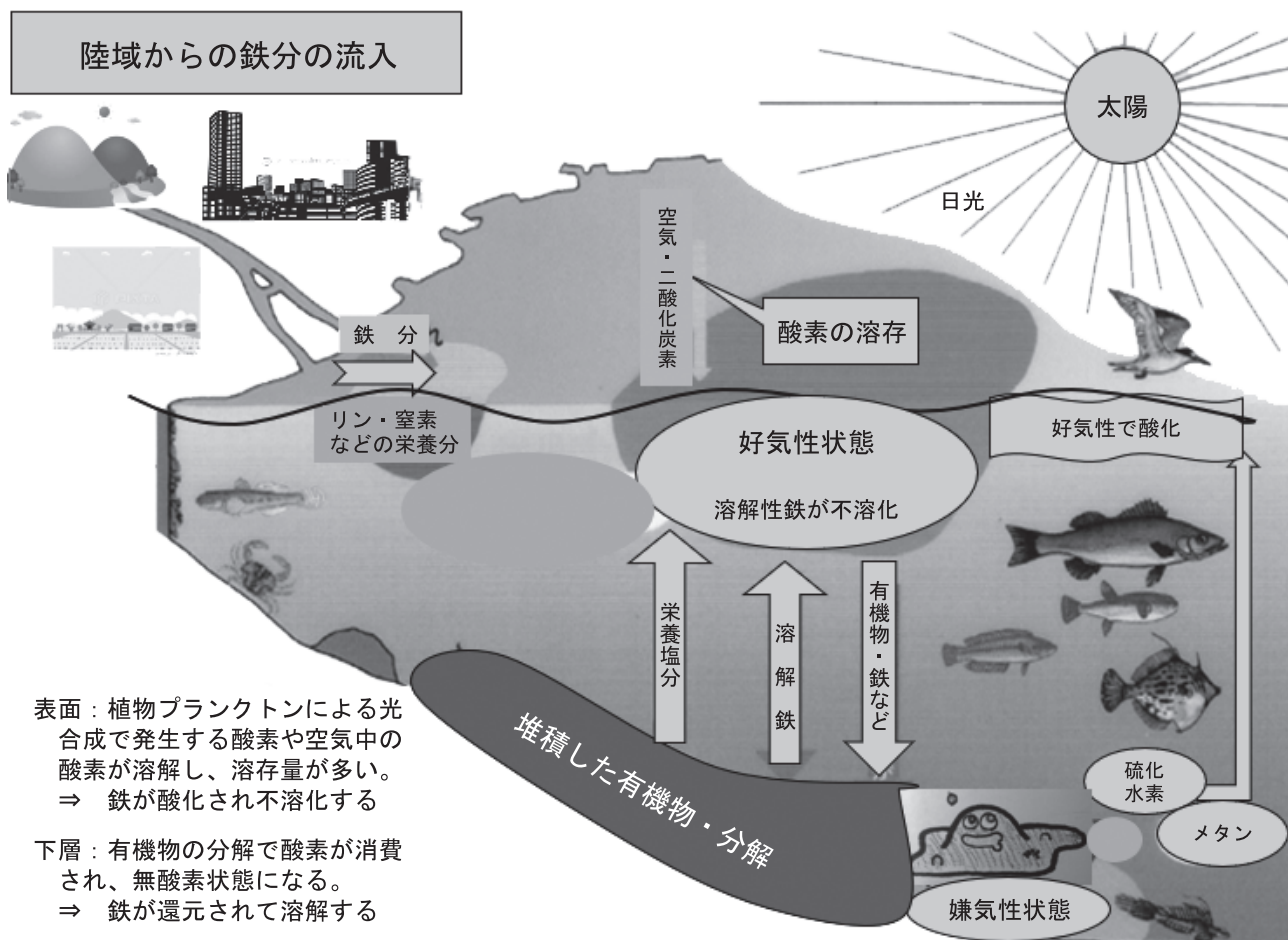


図2 陸域から流入した鉄の挙動（鍵谷作成）

吸収されないの、細胞活動に利用することはできないのである。

図2に海に流入した鉄の挙動をわかりやすく図示してみた。

海中には、岩礁からの溶解や海底火山あるいは大気（黄砂など）から鉄分が供給されるが、主たる供給源は河川であり、陸域の土壌や地下水に溶存した鉄分である。とくに、地球の表層部には鉄分が膨大に分布しているが、ほとんどが空気中の酸素により酸化されるので不溶性の三価鉄である。溶解性の二価鉄は、地下水に溶存あるいは森林の腐食により生成するフルボ酸鉄として流入する。海水にも酸素が溶存しているので、酸化されると三価鉄になり、あるいはアルカリ性では溶解度が小さくなるので、不溶性になり沈殿して除外されるので、溶解鉄不足に拍車がかかる。一方、海底に沈殿した不溶性の鉄分は、深層部では溶存酸素濃度が低いこと、あるいは沈殿した有機物の嫌気

性分解に伴ない還元状態になるので二価鉄に還元されて溶解する。

これら海底の栄養分や溶解性鉄分が、海水の対流や昇流により表層部へ移流すると、必須元素の溶解性鉄、水分、CO₂および日光で炭酸同化作用により植物プランクトンが爆発的に増殖し、赤潮発生あるいは豊穡な海を形成することはすでに紹介した通りである²⁾。

なお、植物プランクトンの増殖には、溶解性鉄が大きく関与していることは大掛かりな実証実験等で明らかにされており、大気中のCO₂の固定に大きな期待が寄せられている。が、例えば、有害な植物プランクトンなども大発生する可能性も懸念されている。人為的な環境の大規模な変更は、全国規模で実施されたスギの植林が「スギ花粉症」を引き起こしたことを忘れてはならない。

結論としては、コンクリート製のテトラポットを海中に浸漬することによりセメント成分のカル

シウムが微量ではあるが溶解し、周辺の海水はアルカリ性がより強くなる。海藻類の増殖や成長には溶解性鉄が必須であるが、アルカリが強くなると溶解鉄濃度が低くなるので鉄分が不足する。つまり、磯焼けの大きな原因の一つと考えられる。これまでに、海に溶解性鉄を散布することにより植物プランクトンが爆発的に増加することは実証されている。なお、鉄散布などの「海洋肥沃化」は科学研究目的のものを除き、国際法（ロンドン条約1996年議定書）により禁じられている。

当稿では、植物プランクトンや海藻の増殖や成育に必須である鉄分の働きに焦点を絞って解説したが、これら光合成生物は、CO₂以外にも窒素やりんなどの栄養塩が必要不可欠であることは言うまでもない。

おわりに

コンクリート製のテトラポットが海水に浸漬されると、わずかながらカルシウムが溶け出し、周辺の海水のアルカリ性が強くなる。とくに、コンクリートの表面あるいはその周辺の水質はアルカリ性が強いことがわかった。

海藻類の増殖・繁茂は、陸上の植物と同じく水、CO₂と光による炭酸同化作用で、そのほかの栄養

塩の他に溶解性鉄分が必須である。磯焼け現象とは、この海藻類の減少あるいは消滅を意味し、とくに、光合成や細胞増殖には微量の溶解性鉄分が必須であると言われている。テトラポットの原料は生石灰であるので、海中に浸漬すると微量ではあるがカルシウムが溶けてアルカリ性になる。溶解している鉄はアルカリが強くなると溶解度が低くなり、溶けにくくなる。このような特徴について海における鉄分の挙動を溶解鉄と不溶性鉄の挙動について考察した。

平成23年3月、東日本大地震で発生した大津波により沿岸部は壊滅した。その後、対策として高い防波堤および波消しブロックが延々と海辺に設置されている。上記の調査・検討によると、磯焼けが助長されること、結果的に漁業が衰退することを示唆する。研究機関をはじめ海に携わる漁師あるいは専門家でさえも気づかないうちに、磯焼けが現実になるのではないかと懸念している。これら海的环境並びに生態変化が、「すべて大津波が原因である」と片づけられるのではないかと危惧している。

技術士（衛生工学・建設・環境）
環境計画センター専任理事 鍵谷 司

〈参考資料〉

- 1) 夏池ら；自然水中における鉄の化学種と生物利用性 ―鉄と有機物の動態からみる森・川・海のつながり―、水環境学会誌、Vol.39、No.6、pp.197-210（2016）
- 2) 鍵谷司；裏方思考の散歩のみち③「赤潮発生は磯やけ対策のヒントでは！ ～鎌倉・湘南海岸で発生した赤潮について！」、環境施設、No.149、pp.63-67（2017.9）
- 3) 鍵谷司；裏方思考の散歩のみち②「磯やけの話② ～豊穡な海の条件とは！～」環境施設、No.148、pp.37-43（2017.6）