

知ってほしい海洋酸性化問題



東京海洋大学 海洋資源環境学部 教授
川合 美千代

現在、地球温暖化が進行していることはよく知られています。もう一つ、海洋酸性化も同時に進行しているのですが、こちらはまだまだあまり広く知られていません。どちらも、人間が大気中に増やしたCO₂が原因です。海洋酸性化は海の生物や人間活動に様々な悪影響を及ぼす問題であることから、「温暖化の邪悪な双子」とも呼ばれています。ここでは海洋酸性化が起きるしくみや問題、現状、対策などについて解説します。

1. 海洋酸性化のしくみ

海洋酸性化とは、「海水のpHが長期にわたって低下する現象」のことです。現在、世界中の海で、急速な海洋酸性化が起きています（図1 表層海水pH）。そしてその結果、海洋生物が炭酸カルシウムの殻や骨格を作りにくくなるなど、様々な問題が生じています。この海洋酸性化のしくみは、高校の化学の教科書に出ている①～③で説明することができます。

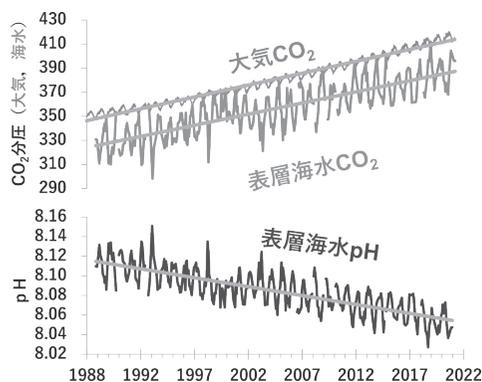


図1 ハワイでの観測データ（公開データ^{1,2)}から作図）。表層海水のCO₂分圧の値は海域によって異なるが、大気CO₂分圧に比例して増加し、その結果、pHが低下していることがわかる。

①ヘンリーの法則

水に溶ける気体の量はその気体の分圧に比例するというヘンリーの法則は、海と大気の間でも成り立ちます。人間は、過去200年にわたってたくさんのCO₂を大気中に放出してきました。その結果、大気中のCO₂が増え、表層海水に溶けるCO₂も増えています（図1）。

②CO₂は水に溶けて弱い酸性を示す

CO₂が水に溶けると、図2の式1の反応が進み、水素イオンが生じ、pHが低下します。ただし、海水には様々なイオンが溶けていて緩衝作用が働くため、生じた水素イオンの大部分は炭酸イオン(CO₃²⁻)やホウ酸イオン(B(OH)₄⁻)などとの反応によって中和されます（図2式2）。とはいえ、すべての水素イオンが中和されるわけではないため、pHは少しずつ低下していき、海洋酸性化が起きます（図1）。

③過剰のCO₂を通じると炭酸カルシウムが水に溶ける

この反応は後述の式5であらわされますが、次のように説明できます。CO₂が加わって酸性化が進むと、海水中のCO₃²⁻がHCO₃⁻に変わっていきます（図2式2）。CO₃²⁻濃度が低下し、やがてCO₃²⁻とカルシウ

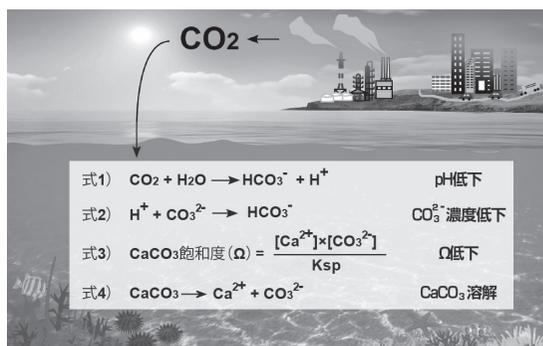


図2 海洋酸性化とその問題にかかわる主な化学式

ムイオン濃度の積が、炭酸カルシウムの溶解度積 (K_{sp}) よりも小さくなる (図2式3の炭酸カルシウム飽和度 (Ω) が <1 になる) と、海水は炭酸カルシウムに対して未飽和になり、図2式4の炭酸カルシウム溶解がおきます。こうなると、石灰化生物の殻の形成・維持が難しくなってしまいます。

これまでに人間が大気に放出してきた CO_2 の1/4は海に溶けたと見積もられています。このことは、海が大気中 CO_2 濃度を下げて地球温暖化を抑制してくれている、というありがたい話なのですが、その副作用として海洋酸性化が進み、海の生物に影響を与えているのです³⁾。

2. 海洋酸性化の問題

最も懸念されているのは石灰化生物への影響ですが、海洋酸性化の影響はほかにもあります。ここでは代表的な例を紹介します。

2.1 石灰化生物へのマイナスの影響

従来、表層海水の Ω は1よりも高い過飽和状態にあり (産業革命以前の表層はほとんどの海域で $\Omega > 3$)、炭酸カルシウムの結晶を作りやすい状況にあります。このため、サンゴ、貝類、ウニ、エビやカニなど、多くの海洋生物が炭酸カルシウムを骨格や殻に利用してきました (図3)。酸性化に伴って Ω が1を下回ると、炭酸カルシウムは海水に溶解してしまいます。生物の殻は有機物の膜に覆われているなど、保護機能を持っている場合もあるので、 $\Omega < 1$ で必ず溶解するわけではありません。とはいえ、何らかの原因で保護膜に傷がつけばそこから溶解が始まってしまいます。一方で、 $\Omega > 1$ であっても、飽和度が低下したことで殻を作るのに余分なエネルギーが必要となってしまう、成長速度が遅くなったり、死亡率が増えたりする場合があります。このように、石灰化生物は、酸性化によって総じて負の影響を受けることが知られています。

実際、北米の牡蠣養殖場では、水槽に使用していた近隣の海水の酸性化が進んだことで稚貝の大量死が発生するようになり、この例では $\Omega < 1.7$ になると死亡率が増加することもわかりました。現在では、アルカリを加えて Ω を高めるなどの対策が行われています。

海で暮らす天然の生物にも影響が出始めています。図4は、動物プランクトンの一種で、「海の蝶々」とも呼ばれるミジンウキマイマイの写真です。クリオネ



図3 サンゴ礁 (NOAA Photo Library から)。酸性化によるサンゴ礁の豊かな生態系への負の影響が懸念されている。

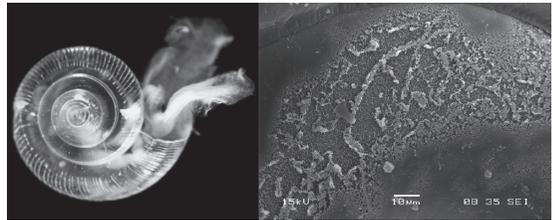


図4 ミジンウキマイマイ (左) とその殻が酸性化によって溶解している様子を示す顕微鏡写真 (右) (NOAA Photo Library から)

の餌としても有名ですが、魚や鳥の餌でもあり、「海のポテチ」という別名も持ちます。手軽な高カロリー食、といったところでしょうか。彼らはごく薄い炭酸カルシウムの殻を持つため、酸性化に脆弱だといわれています。現在、極域などの元々 Ω が低い海ではすでに $\Omega < 1$ が観測されており、生息するミジンウキマイマイの殻の溶解が観察されています。殻の溶解が個体数の減少や生態系変化につながるかどうかは現在調査中ですが、広い海の中では、水槽とは違ってアルカリによる調整は難しいため、根本的な原因である CO_2 の削減が一番の対策になるでしょう。

2.2 光合成へのプラスの影響

海洋酸性化は、海水中の CO_2 濃度増加を伴います。 CO_2 は光合成に必要な材料ですから、酸性化が進むと海の一次生産は増加すると考えられます。植物プランクトンや海藻・海草の中には CO_2 を濃縮して高濃度

で利用する機能を持つものがあります。彼らはこれまでのCO₂濃度でも十分に光合成を行うことができているので、CO₂増加の恩恵はあまり受けないでしょう。このように種類によって応答が異なると、一次生産者の群集組成を変えることになり、それを捕食する動物プランクトンや魚などにも影響を及ぼします。また、最近の研究では、海水にCO₂を加えて培養した結果、一次生産者の総量が増えたが、特に増えたのは有害な藻類だった、という例も報告されています。

2.3 海中の騒音増大

海水にCO₂が溶けて生じた水素イオンの大部分は炭酸イオンやホウ酸イオンなどとの反応によって中和されることを前章で説明しました。酸性化が進むと、ホウ酸イオンの濃度も減少することになります。ホウ酸イオンは、海水中の低周波音波を減衰させることが知られています。このまま酸性化が進むと、今世紀末までに、ホウ酸イオンによる音の減衰が最大40%低下すると見積もられています。そうなると海の中の音が伝わりやすくなり、騒音が増えることから、クジラのエコロケーションなどへの影響が懸念されます。ただし、海水中の音の減衰には様々なプロセスが関わっているので、ホウ酸イオンの影響が40%変化しても、実際の海の騒音レベルはほとんど変わらないのではないか、という指摘もなされています。

2.4 魚の子供の行動異常

魚類はpH調整機能を持つことから、酸性化の影響を受けにくいといわれています。しかし、CO₂を加えて酸性化を模した海水で飼育すると、仔稚魚が異常行動を示す、という研究がいくつか報告されています。例えば、クマノミの一種の仔魚が忌避すべき敵のにおいに誘引される、シイラの仔魚の遊泳時間や方向転換の頻度が低下する、などです。これらは、海水中のCO₂増加によって脳内の神経伝達機能が阻害されることや、耳石（炭酸カルシウム）の生育不全などによる可能性があります。

3. 酸性化関連メモ

酸性化に関して知っておいてほしいことを解説します。

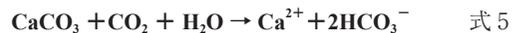
海水が酸性になるわけではない

これまで発見された化石燃料をすべてCO₂に変えて大気に放出した場合でも、表層海水の平均pHは7を下回らないと見積もられています。つまり、酸性に

なるわけではないのです。アルカリ性の海水が中性に近づいていくことを海洋酸性化、と呼んでいます。

酸性になるから貝が溶けるのではない

酸性にならなくても炭酸カルシウムは溶けます。その反応は、式1, 2, 4を合わせた式5で示すことができます。過剰のCO₂で炭酸カルシウムが溶けるといふ反応です。塩酸などの酸によって炭酸カルシウムが溶けてCO₂が生じる反応(式6)とは異なります。



炭酸カルシウムの種類によって溶けやすさが違う

生物が作る炭酸カルシウムの結晶には、アラゴナイト(霰石)とカルサイト(方解石)があります。アラゴナイトのほうが溶けやすいので、酸性化が進んで先に溶け始めるのはアラゴナイトです。アラゴナイトはサンゴの骨格、ミジンウキマイマイの殻、一部の二枚貝の殻などを構成しています。

二酸化炭素はわりとよく水にとける

CO₂は水に溶けにくい、というイメージを持っている人も多いと思います。たしかにアンモニアに比べれば溶けにくいのですが、窒素に比べれば50倍、酸素に比べても25倍も溶けやすいのです。この性質が目に見える実験例を二つ紹介します。1) 柔らかいペットボトルに1/3ほど水を入れて、その上に水草用CO₂ボンベなどからCO₂を入れます。蓋をしてシャカシャカと振ると、ペットボトルがくしゃりとへこみます(図5)。CO₂が水に溶けて内側の気圧が下がったためです。酸素や窒素が多い空気ではこうなりません。2) コップに水を入れ、プロモチモールブルーで色を付けます。水の上の空間にCO₂を入れると、あっという間に水面の色が黄色に変わっていきます(図6右)。CO₂が溶けやすいことと同時に、酸性を示すこともわかります。このことから、大気中にCO₂が増えると海の酸性化が進むことが容易に理解できます。

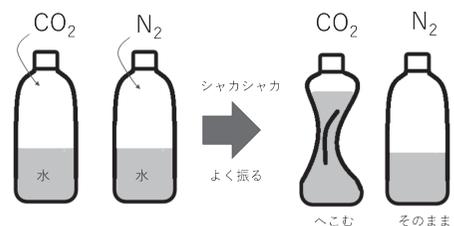


図5 CO₂が水に溶けやすいことを示す実験1)の様子



図6 CO₂が水に溶けやすいことを示す実験2)の様子

pHのわずかな低下は酸性度の大きな増加を意味する

産業革命以前の平均的なpHは8.2で、2020年までに8.1に低下したと見積もられています。0.1の変化は小さいように見えますが、pHは $-\log[H^+]$ です。水素イオン濃度に変換すると、なんと産業革命前よりも26%も水素イオン濃度（酸性度）が増えているのです。人間がこのままCO₂を放出し続けた場合、今世紀末までにpHはさらに7.8にまで下がると見積もられています。そうなると、酸性度は産業革命前に比べてなんと2.5倍、150%も増加することになります。

4. 海洋酸性化の過去と未来

長い地球の歴史の中では、火山活動や地殻変動によるCO₂放出によって、海洋酸性化が起きてきました。過去3億年の間に、少なくとも6回の酸性化イベントがあったことがわかっています（図7縦の太線）。化石などを調べた結果、それぞれの酸性化が起きた時、一部の石灰化生物の多様性が減少、すなわち多くの種の絶滅が起きたと考えられています。その応答は生物によっても、またイベントごとにも異なるようです。

現在進行中の海洋酸性化は、過去3億年の間で最も急速な酸性化といわれています。このまま急速な酸性化が進行すると、多くの種の絶滅をもたらす可能性が大いにあるでしょう。しかし、将来の酸性化の進行具合は、私たち人間次第で変えることができます。現在、世界は温暖化対策としてのCO₂削減に向かって動いています。CO₂の削減はそのまま海洋酸性化の抑制にもつながります。図8は、将来の大気中CO₂をこのまま増やした場合（RCP8.5）と、近い将来減少に転じていわゆる2度目標を達成した場合（RCP2.6）のpHとΩの変化を示しています。2度目標を達成する未来なら、pHやΩは比較的早いうちに上昇に転じ、すでに海に現れている被害のこれ以上の拡大を抑え、回復に向かうことが可能です。しかし、2度目標が達

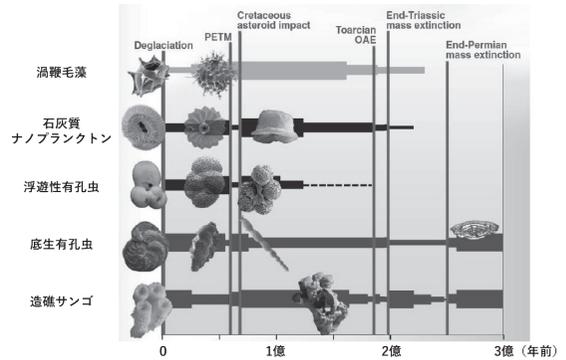


図7 過去の酸性化イベントと石灰化生物多様性の変化（文献4の図を改変）

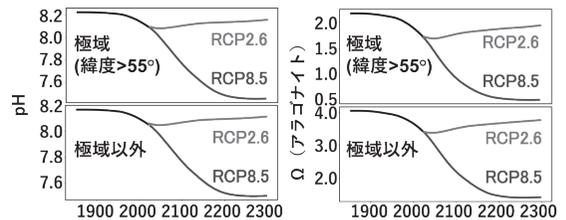


図8 モデル計算による表層pHとΩの将来予測（文献5の図を改変）

成できない場合、今世紀末まで海洋酸性化の被害はどんどんと拡大していくことになるでしょう。

5. おわりに

海は地球の面積の7割を占め、多くの生物を育てています。その海の異変は、私たち人間の暮らしにも大きな影響をもたらすでしょう。食料としての魚介類への影響やそれによる経済的被害、サンゴによる護岸や観光資源といった生態系サービス、海の変化による気候変動など、今後様々な形で私たちの暮らしを変えるかもしれません³⁾。この記事を通じて多くの人に海洋酸性化とその問題について知っていただき、CO₂削減という根本的努力に加え、来るべき被害に向けての情報収集と対策準備を進めていただきたいと思います。

参考文献

- 1) Dore et al., Proc Natl Acad Sci USA, 2009.
- 2) NOAA/GML, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/data.html>
- 3) 海の温暖化 変わりゆく海と人間活動の影響, 朝倉出版, 2017.
- 4) Hönisch et al., Science, 2012.
- 5) Hartin et al., Biogeosciences, 2016.