

ソルト・サイエンス・シンポジウム 2012

「海水・塩の科学」開催について

第10回目となるソルト・サイエンス・シンポジウム 2012 を10月30日(火)に早稲田大学国際会議場で開催しました。

当財団では、従来から研究助成事業の一環として、助成研究発表会を毎年開催するとともに、ウェブサイトでの研究助成の成果の公開も行っております。また、「月刊ソルト・サイエンス情報」を発行するなど、塩に関する科学的な情報の社会への提供に努めてまいりました。2003年(平成15年)からは私たちの生命を維持し、現在の社会・生活に不可欠な塩についての理解をより深めていただくために、助成研究の成果に加え時宜に合った塩に関する科学的な情報を提供する本シンポジウムを開催しております。

今回は、「海水・塩の科学」をテーマとして、「海水・塩水・さび」、「魚類の体液調節のしくみ」、「海水から生まれる新エネルギー通貨マグネシウム」の3題の講演により、海水および塩についての最新の科学的な情報を分かりやすく解説しました。

今回のシンポジウムの参加者は104名と例年より少なかったものの、座長の先生方のご尽力により従来にも増して活発な質疑応答がなされ、盛会のうちに終えることができました。

本稿は開催中の写真や質疑応答を盛り込んだシンポジウム 2012 記事となっています。講演要旨は、既に開催時に発行していますので、それを抄録として掲載し、質疑応答とつながるように編集しました。なお、本シンポジウムの講演要旨については当ウェブサイトのシンポジウムのページで公開しております。



シンポジウム会場



柘植秀樹 シンポジウム企画委員 慶応義塾大学名誉教授
による開会挨拶

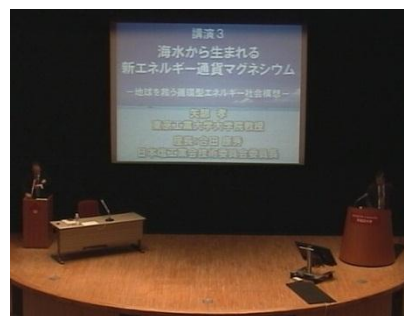
【講演】



講演 1「海水・塩水・さび」



講演 2「魚類の体液調節のしくみ」



講演 3「海水から生まれる新エネルギー通貨マグネシウム」

講演－1

海水・塩水・さび

－塩分があると金属はどうしてさびやすいのか？－

井上 博之 大阪府立大学大学院工学研究科 講師

座長：柘植 秀樹 慶應義塾大学名誉教授



井上 博之 大阪府立大学大学院工学研究科講師

1. はじめに

小学生に「海水と真水ではどちらが金属をさびさせ易いか？」と聞いたとしよう。おそらく、直感で、「海水！」と正しい答を返してくれるに違いない。しかし、ここで「なぜ？」と問い返された時、それに対して正確に答えることは容易ではない。本シンポジウムでは、比較的身近な事象である海水中や海浜環境での鉄の溶解やさびの生成、ステンレス鋼の穴あき(孔食)を題材に、「なぜ？」に対する答案をgoいっしょに考えてゆきたい。

2. 鉄の腐食における水と酸素の役割

親しい先生が研究室で観賞用金魚のらんちゅうを飼っておられる。らんちゅうを、手を掛けずに元気に飼うコツは、ヒーターによる温度調節や上等な餌ではなく、養魚ポンプで水の中に絶えず空気を吹き込んでやることだそう。確かに、魚もエラから取り込み酸素が不足すれば、我々と同じく窒息してしまう。人口(魚口?)密度が高い金魚鉢(先生の場合は真空デシケーターの本体だが)の中では、酸素の消費が盛んな分、十分に空気を送ってやる必要があるのだろう。ところで、この金魚飼育の最重要機材たる養魚ポンプだが、私の実験室にも複数備えつけられている。ただし、こちらのポンプは、残念ながら、らんちゅうといった雅な世界ではなく、金属の腐食という極めて泥臭い工学分野の実験に使われている。

金属が水溶液との化学反応によって表面から浸食される現象を腐食と呼ぶ。“さび”は腐食によって溶け出した金属イオンと水溶液の化学成分との反応生成物である。普通の(ステンレス鋼ではない)鉄板を海水に漬けておくと腐食が進行し、一定時間後には、表面にさびが確認できるようになる。この時、鉄板を漬けている海水に養魚ポンプで空気を吹き込むと、腐食が大きく加速され、より短時間でさびの生成が確認されるようになる。逆に、酸素を除いた空気(窒素ガス)を吹き込むと、相当の長時間浸漬しないと、目視できるようなさびは付かない。

金属が水溶液中へイオンとして溶出するには、その価数に相当する数の電子(e^-)を水溶液中の他の物質に渡す必要がある。例えば鉄(Fe)が二価の陽イオン(Fe^{2+})として溶出するためには、その過程で生じた電子を同じ水溶液中に存在する他の化学成分に受け取ってもらう必要がある。この電子を受け取る化学成分を酸化剤と呼ぶ。水溶液の種類が自然海水やひどい酸性ではない雨水の場合、水溶液に溶解している酸素(溶存酸素)が、この反応の酸化剤となる。鉄の溶出による電子の放出と溶存酸素を酸化剤とした電子の消費反応を化学式で示すと下記のとおりとなる。



式(1)の反応から式(2)の反応への電子の受け渡しは、

金属と水溶液の界面でおこなわれる。

上記の式(1)と(2)のように、電子の授受によって結ばれた一組の反応(酸化還元反応と呼ばれる)が進行する場合、一方の速度が他方より十分に遅ければ、全体の速度は遅い側の速度に支配される。水溶液中での鉄の腐食では、一般に式(1)の溶解の速度が、式(2)の反応速度に支配される。たとえるならば、鉄は常にイオン化しようと待ち構えており、電子の受け取り手である酸素分子が金属／溶液界面に達するとすぐに溶出する。このため、(i)鉄の腐食速度は、水溶液中の酸素分子の存在密度(すなわち溶存酸素の濃度)に比例して増加する。また、式(1)と(2)の酸化還元反応は、鉄を浸漬している溶液に伝導性がなければ進行しない。もし非伝導性溶液に浸漬された鉄の表面で式(1)と(2)の反応が進行したとすると、反応個所の溶液はそれぞれの反応の生成物である Fe^{2+} や OH^- により正あるいは負の電荷が過剰となってしまう。つまり、溶液に伝導性がなければ電気的中性が保てないため腐食反応は進行しない。同様の理由から、(ii)金属表面の水分を完全に排除くと腐食は停止する。では、伝導性はあるもののその電導率が低い溶液ではどうなるだろうか？ この場合、溶液中のイオン伝導が困難になるため、金属表面で式(2)の反応が進み得る領域が、対となる式(1)が生じている個所の、ごく近傍に限定されてしまう。鉄の腐食の場合、式(2)の反応が全体の速度を支配することから、式(2)の面積が相対的に小さくなる(iii)電導率が低い溶液中では、高い場合と比較し腐食速度が低下する。

3. 死海の水は鉄をさびさせやすい？

海水中と真水(純水)中での鉄の腐食速度は、両者のpHが同等であれば、小学生が答えてくれたとおり、海水中の方が大きい(より短時間で表面にさびがあらわれる)と言える。では、なぜ海水の方が腐食しやすいのだろうか？ また、死海の湖水など、海水よりもさらに塩分濃度の高い水溶液中では、より容易に腐食が進行すると考えてよいのだろうか？ 実は、塩化ナトリウム(NaCl)水溶液中での鉄の腐食速度は、その質量濃度が海水の塩分濃度に相当する 3%において極大となる。つまり、海水の塩分濃度は、偶然にも、鉄が最も腐食しやすい濃度水準になっている。大気に曝された NaCl 水溶液中での

鉄の腐食速度と濃度の関係からすると、塩分濃度が 20～25%である死海の湖水に浸漬された鋼板の腐食速度は、3%である海水の約 1/3 から 1/6 程度と推測される。

海水などの中性の塩化物水溶液中での鉄の腐食速度が、飽和に至る中間の濃度で最も高くなる理由は、前節の(i)と(iii)の原則から説明できる。ある溶液中への気体の溶解度は、溶液中の塩分濃度の増加に応じて減少する。逆に、溶液の電導率は塩分濃度に応じて増加する。溶液の塩濃度が増加すると、前者の作用により、空气の溶解度が低下し溶存酸素濃度が低くなる。つまり鉄の腐食は抑制される。しかし、後者の電導率の増加は腐食を促進させる。この相反する2つの作用が足し合わされるため、 NaCl 水溶液中での腐食速度は、飽和に至る中間的な濃度である塩分濃度 3%においてピークとなる。

溶液を沸点近くまで加温すると、窒素などの不活性ガスを連続通気した場合と同じく、溶液の溶存酸素濃度が低下し腐食速度が減少する。液温による鉄の腐食速度の変化を測定すると、 80°C までは温度の上昇とともに腐食速度は増加するが、同温度から沸点までは、溶存酸素の減少により温度とともに腐食速度は低下する。また、深地下の地下水は地層を浸透する間に鉱物との反応によって溶存酸素が消費されるため無酸素の状態となっている。このため、高レベル放射性廃棄物の地層処分の金属製容器(オーバーパック)の材料には炭素鋼を使用することが検討されており、適当な肉厚を持たすことで 1000 年以上の耐食寿命が達成できることが示されている。

上述のとおり、溶液濃度による鉄の腐食速度の変化は、溶存酸素濃度と電導率によって決まる。したがって、ピークとなる濃度は塩の種類によって異なるものの、濃度に対する依存性は、電解質一般の性質であり塩化物に特有の性質ではない。この点は、後述する鉄さび層の母材の保護性やステンレス鋼の局部腐食感受性とは全く異なる。これらの腐食現象では、塩化物イオンの存在やその濃度が保護性や感受性に大きく影響する。

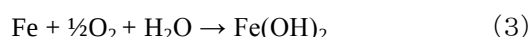
4. 海岸の近くで鉄板がさびやすいのはなぜ？

最近あまり見かけないが、以前は、海沿いの道をドライブすると、トタン屋根がひどく腐食された民家や真っ

赤にさびついた看板がよくあった。これらの激しい腐食は、海水を起源とする飛来海塩粒子による影響が大きいと考えられる。以下では屋外の自然環境での鉄の腐食(大気腐食)への塩分の影響について見てゆきたい。

腐食によって生成するさびは、浸食によって溶け出した金属イオンと水溶液の化学成分との反応生成物である。つまり、さびとして母材金属の表面に析出するのは、溶出した金属イオンの一部に過ぎない。したがって、さびの多寡と金属の浸食度合いとは必ずしも関係しておらず、少量のさびしか析出していなくても、母材が大きく浸食されている場合もある。では、析出したさびは下地である母材金属の腐食にどのような影響を与えるのだろうか？

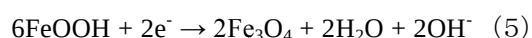
前節の式(1)と(2)の反応は同時に進行するため、全体では(両式を足し合わせた全反応は)、次の式(3)となる。



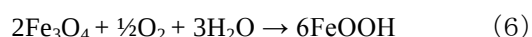
中性あるいは酸性の溶液中では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度は高く沈殿しない。しかし、溶液中に十分に酸素が溶存している場合には、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はさらに酸化され、不溶性の FeOOH となり沈殿する。



FeOOH は酸素の貯蔵庫(酸化剤)として働き、表面が乾いてもさび層内に水分が残存している状態では、次の反応によって電子を消費し、第1節の式(1)の鉄の溶解反応を進める。



ここで、さび層内に溶存酸素を含む水が侵入すると、式(1)で溶解した鉄イオンは、式(3)と(4)の反応を経て再び FeOOH となる。さらに以下の式(6)の反応によって、 Fe_3O_4 も FeOOH に戻る。



さび層内に水分が存在する限り、溶存酸素の補給がなくなっても、式(5)の反応によって、鉄の腐食は持続される。このようなさびを酸化剤とした鉄腐食のモデルを、提唱者の名前にちなみ、エバンスモデルあるいはエバンス

サイクルと呼ぶ。

第1節で述べたとおり、腐食が進展するには、金属界面に水分が存在する(湿潤状態になっている)ことが必要条件となる。大気環境での腐食は結露や降雨により金属表面に水分が付着することによって生じる。しかし、結露や降雨は間歇的な現象であるため、生じた湿潤状態をいかに長期間維持できるかによって、年単位での平均の腐食速度が大きく変化する。海塩粒子中には、吸湿性の高い塩化マグネシウム水和物が、起源である海水の組成に応じて含まれている。このため、海塩粒子が付着した金属面は、低湿度下でも、ぬれ状態となる。さらに、気温が露点より高くなっても、一定時間、ぬれ状態が維持される。これが海浜地域で鉄の腐食速度が高くなる大きな理由の一つとなっている。

海塩粒子が存在する場合、付着水は塩化物水溶液となる。この付着水中の塩化物イオンによってさび層の保護性が低下することが、海浜地域での腐食が激しくなるもう一つの理由となっている。上記で説明したエバンスモデルに従って腐食が進行するには、式(5)の反応が容易に進むよう、 FeOOH が反応性に富む必要がある。 FeOOH の結晶形態は生成する環境条件によって変化する。また、第1節の原則(ii)を満たすには、さび層内に水や大気が浸透するよう、その構造は欠陥を多く含む多孔質でなければならない。塩化物水溶液中で生成したさびは、熱力学的に不安定な β 型を多く含むのに対し、付着水が清浄な雨水である環境下で生成したさびは、アモルファスを経て熱力学的により安定な α 型となる。また α - FeOOH の皮膜は欠陥の少ない保護性の高い皮膜を形成するのにに対し、 β - FeOOH の皮膜はひび割れを含む多孔性膜で保護性に乏しいとされている。

保護性の低いさび層や生物付着の下では激しい局所溶解が生じることがある。飛沫帯での鉄の海水腐食では腐食による減肉の平均が0.8~1.0 mmを上回るとさび層下で腐食の局在化が生じ非常に大きな孔食状の局部腐食が生じることが報告されている。

5. ステンレス鋼のさび生成への塩分の役割

鉄を海水環境で使う場合は腐食の生成は避けられない。しかし、腐食速度が高い信頼性で推定できていれば、余寿命内は安全に使用することができる。ただし、さ

びが全く許容されない、あるいは十分な肉厚をとれない部材の場合、ステンレス鋼などの耐食性材料が使われる。ステンレス鋼は、鉄とクロムの合金、あるいはこれをベースにニッケルやモリブデンなどの元素を添加した鉄基の金属材料である。食器や厨房器具にはCrを18%、Niを8%含むSUS304鋼が多く使われている。スプーンの柄の裏側に「18-8」との刻印を見かけられたことはないだろうか？これは18Cr-8NiのSUS304鋼製であることを意味する。

ステンレス鋼は、水との反応によって生じた、Cr酸化物を主成分とする、ナノメートルオーダーの酸化皮膜(不働態皮膜)によって高い耐食性を実現している。Crの不働態皮膜は高い保護性を有する反面、厚さが薄いため、その一部が物理的あるいは化学的に破壊されると、この部分の母材が溶解される。溶液の酸化性が低い場合には、溶解箇所では、再度、水との反応によりCrの不働態皮膜が形成され溶解は停止される。しかし、pHが低いあるいは溶存酸素濃度が高い高酸化性の環境中では、溶解速度が高いため、皮膜形成による溶解停止が生じず孔食となる。塩化物イオンは、不働態皮膜を化学的に破壊する作用が極めて強いので、濃度の高い塩化物水溶液中では孔食や応力腐食割れなどの局部腐食が容易に発生する。

塩化物イオンは生成した局部腐食の停止を困難にする。例えば孔食が進展している場合、その底部では第1節の式(1)の溶解反応が、金属表面では同じく式(2)の反応がそれぞれ進行する。底部で式(1)の反応が進展するためには、電気的中性を維持するため、溶出した鉄イオンの電気量に等しいマイナスイオンを引き込む必要がある。塩化物水溶液中に高濃度で Cl^- が存在することから Cl^- が引き込まれる。この結果、底部の溶液は表面よりもさらに高濃度の塩化物水溶液となってしまう。さらに鉄と塩化物イオンの錯イオンの加水分解反応により塩酸が生成する。つまり、孔食の腐食反応によって、より孔食が進展しやすい、塩化物濃度が高くpHが低い環境が実現されることになる。この自己触媒作用のため、孔食ならびに同じ機構で局在化するすき間腐食や応力腐食割れは、いったん生成すると停止させることが困難となる。このため、局部腐食の発生を未然に検出する新規なモニタリング技術の開発に期待が寄せられている。

6. おわりに

本稿では、比較的身近な事象を題材に、海水ならびに海塩粒子が鉄やステンレス鋼の腐食に与える影響について概観した。我々は資源やインフラとして海水・海洋から日々多大な恩恵を受けている。海水・海洋をより活用してゆくための基盤技術として海水環境の腐食・防食は重要であり、腐食機構に関する知見の充実やより優れた耐海水材料の開発が望まれる。

質疑応答



柘植 秀樹 慶應義塾大学名誉教授

【柘植】 井上先生、どうもありがとうございました。大変複雑な現象を分かりやすくお話いただいて、私も少し理解できたのかなという感じがします。これから皆様のご質問を受けさせていただきたいと思います。本日は製塩企業の方々が相当お見えになっていると思いますが、日々こういった“さび”との格闘をされているのではないかと思います。何かご質問がありましたら、せっかくのチャンスですから、お出しいただきたいと思います。いかがでしょうか？

【会場】 大変面白いお話を聞かせていただいて、ありがとうございました。“さび”を防ぐのに電気防食という技術がごございます。電気防食というのは確か、金属にある電荷を与えて、それによって“さび”を防ぐシステムだと思い

ます。それと今日のお話というのはどのように関連するのでしょうか？もう一つは、いま塩素イオンについてお話を聞かせていただきましたが、塩素イオンと硫酸イオンではどういう具合にそこが違うのでしょうか？その2点について教えてください。

【井上】最初のご質問ですが、電気防食というのはマイナスの還元側の電流を材料に与えて、腐蝕を抑制する技術になります。表面にマイナスの電流を与えて、還元性の環境にすると、熱力学的に酸化が起こらない状態になります。そうしますと、いくら周りに酸化剤があっても腐食は進展しません。そのような仕組みが電気防食です。本日は話題を自然状態での腐食に絞ったため、酸化剤の濃度やさび層によって鉄の腐食(イオン化)の速度が支配されるとのお話をしてまいりましたが、電気防食は材料への電流印加により、2価の鉄イオンではなく金属鉄の方が安定になる状態を実現していると考えていただけたらよろしいと思います。

次のご質問ですが、全浸漬でご説明した、溶液が中性で溶存酸素濃度と伝導率に鉄の腐食速度が支配される系では、塩化物イオンであれ硫酸イオンであれ、あまり差はありません。ただ、酸素の溶解度という面では同じ濃度では硫酸ナトリウムよりも塩化ナトリウムの方が高いので、その分、塩化ナトリウムの水溶液の方が腐食を促進するということは言えるかもしれません。電気伝導率に関してはほぼ同じくらいなので、全浸漬の場合は同じような効果を示します。“さび”が形成された場合や、或いはステンレス鋼の局部腐食を防ぐことを考えた場合は塩化物イオンという比較的小さな体積のイオンでないと、先ほどご説明した皮膜内への侵入ができませんので、その意味では非常に大きな違いがあると言えると思います。

【会場】ありがとうございました。今の塩化物イオンと硫酸イオンの違いは単純にイオンの大きさの違いと理解してよろしいのでしょうか？

【井上】はい。ご説明した機構で皮膜の破壊が生じるとするならば、そうなると思います。皮膜破壊の機構については種々の説が提案されていますが、本日取り上げた、皮膜内に塩化物イオンが侵入・拡散することを前駆とする説を支持する場合、比較的小さいサイズのアニオンであることがその条件の一つとなります。

【会場】ありがとうございます。それから、海水以上の塩分濃度の場合、腐蝕はむしろ下がっていくということは酸素の溶解度が減ってくるということで宜しいでしょうか？

【井上】全くその通りです。酸素の溶解度が減ってくるので下がるということです。

【会場】塩化物イオンが腐食に関与してくるということですが、中性の塩化ナトリウムと塩酸(HCl)の場合、一般論として中性の塩化ナトリウムよりは塩酸の方が、塩化物イオンの腐蝕力に加えて酸ということで、より腐食が進むと考えてよろしいでしょうか？

【井上】それは、はるかに進むと考えていただいて結構です。今日は時間の関係でお話できませんでしたが、不働態皮膜自身の安定性は溶液のpHと非常に大きな関わりを持っています。一言で言うと極端な酸性では被膜自体が溶解してしまいます。同じ塩化物イオン濃度であってもpHが低い塩酸などの場合は腐食に大きな効果をもたらします。濃度が高い、pHの低い塩酸の場合は局部腐食ではなく、ステンレス鋼であっても全体が溶解してしまいます。

【会場】最後に、チタンは塩化物イオンに対して腐食耐性があるということですが、これは根本的にどういった理由からでしょうか？

【井上】いろいろな考え方がありますが、ひとつの考え方として、先ほどお話したようにチタンの場合は等電位点におけるpHが低いということが挙げられます。塩化物イオンが材料の表面に吸着しないと皮膜の破壊は起こりません。等電位点よりも高いところでは、当然、マイナスの塩化物イオンは吸着できません。局部腐食を起こしやすいかどうかを示す孔食電位という指標があります。同じpHで比較すると鉄とチタンでは孔食電位に相当大きな差があります。

【会場】どうもありがとうございました。

【柘植】ありがとうございました。他にいかがでしょうか？

【会場】純鉄は空気中で錆びにくいと聞いているのですが、本当なのか？という質問が一つです。また、それを海水中に入れるとやはり今日のお話のような状況になるのか？について教えてください。

【井上】本日は純鉄と炭素鋼をあまり区別せずにお話してきました。純鉄もいろいろなレベルがあるかと思いま

すが、極めて純度の高い鉄は多くの環境で腐食しにくいという報告もあります。しかし、一般に市販されている純鉄と普通に鉄と呼ばれている炭素鋼ではどちらが腐食しやすいかということになりますと、殆どケース・バイ・ケースとしか言いようがありません。一つ言えるのは、比較的十分に塩化物イオンが含まれている海水等の環境では、殆ど差がないと言えます。純鉄は一つの相で出来ていますが、炭素鋼の場合は二つの相に分かれています。このため炭素鋼の方が、腐蝕が局所化しやすい状態にあり、これによって腐蝕が加速化することもあります。ただし、繰り返しになりますが、本日取り上げた比較的濃厚な塩環境ではあまり差は出ないと考えていただいてよろしいと思います。

【柘植】 よろしいのでしょうか？他にいかがでしょうか？

【会場】 只今、先生から“さび”の素晴らしい話を伺ったのですが、福島原発事故における鉄の問題について教えてください。親潮、黒潮で世界中に放射能を垂れ流している状況にあります。放射能に対する最近の新しい金属の研究はされていると思いますが、現状の福島の原子炉は爆発しメルトダウンしています。原発事故に関する海水の影響や社会的にどのような悪影響を及ぼしているかをお話していただければ、ありがたいと思います。

【井上】 まず、放射性物質の拡散の問題と腐食の問題は別の問題だと思います。つまり、放射性物質がどのように海洋中を流れて拡散し、生物を介してどのように移っていくのかという問題は全く別の問題だと思います。

海水に関連した腐食の観点からどのような問題が考えられるかという、一時、4号機の使用済み燃料プールでの腐食の可能性が報道などで話題になりました。これも塩化物イオンが問題になるのですが、現状ではいわゆる工業用純水のレベルまで落とされておりますので、問題はないと考えられます。今後は、格納容器について、中の原子燃料の残骸を取り除く20年後まで、健全な状態をきちんと維持することが重要であり、そこには防食の問題も関連してくると思います。放射線照射下にある海水環境で腐食が加速されるかどうかについては、その強度が高ければ一定の加速は生じます。ただし、最近測定された容器の内壁近傍の放射線強度は、加速が生じ始めるレベルよりも一桁低い値に留まっており、現状では大きな影響は想定されません。塩化物イオン濃度が高ければ、その分腐食が加速されますが、ずっと水を注水しているので、相当薄まって純水程度になっていると考えてよいと思います。放射線の問題については今後も検討が必要だと思われますが、その加速がなければ、海水中あるいは淡水中での鉄の腐食と同じになりますので、容器の鋼材にあれだけの厚みがあれば相当安全だと言うことができると思います。

【会場】 どうもありがとうございました。

【柘植】 ありがとうございました。時間が来てしまったので、このへんで終了したいと思います。本日の講演を大変分かりやすくしていただきまして、井上先生に感謝したいと思います。どうもありがとうございました。

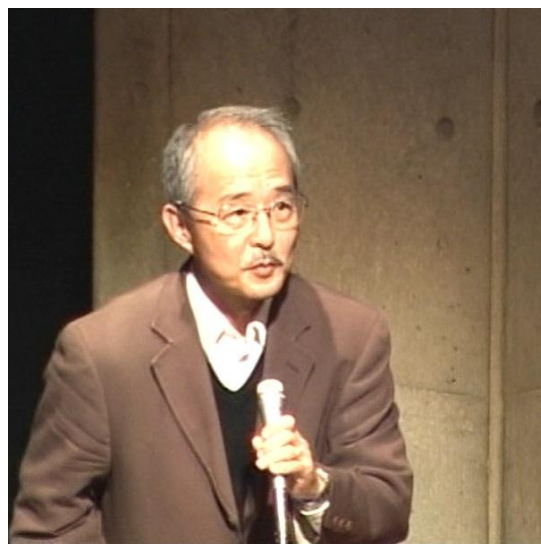
講演－2

魚類の体液調節のしくみ

－海水環境への適応機構－

竹井 祥郎 東京大学大気海洋研究所
生理学分野・教授

座長：蔵田 憲次 東京大学名誉教授



竹井 祥郎 東京大学大気海洋研究所教授

はじめに

約 38 億年前の原始の海で生まれた生命は、その後長い年月をかけて現在の多様な生物へと進化を遂げた。2009 年に行われた本シンポジウム「塩と生物」において、自治医科大学名誉教授の今井正先生は、その進化の歴史を腎臓の形態と機能の進化を中心に詳しく解説されている。今井先生は、医学者としてヒトの研究から体液調節機構の進化に興味をもたれ、その広い視野には目を瞠るものがある。一方私は、動物学を専門として、サカナの研究からヒトにも興味を拡げ、水生から陸生への進化にともなう体液調節機構の進化について研究を続けている。そこで今日は、生物学者としての視点を強調しながら、海水という高い塩分環境における体液調節機構について、魚類における研究を中心として解説したい。

1. 海水環境への適応戦略

生命の母なる海は、地球のホメオスタシスを担う安定した環境として、生命にとって棲みやすい環境であるといえる。しかし、海水のもつ高い塩分(イオン)濃度と浸透圧は、海洋生物に脱水に対処するための体液調節という試練を与えている。海水の成分は年月とともに次第に変化を遂げ、原始の海水の成分から次第に変化してきた。海に棲息する多くの無脊椎動物は、海水のイオン濃度をそのまま体液(細胞外液)として用いている。そのため、海水中でも浸透圧により脱水されることはない。

しかし、詳しく調べると Na^+ や Cl^- などの1価イオン濃度はほぼ同じであるが、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} などの2価イオンを低く抑えている。恐らく過剰な2価イオンは、1価イオンよりも酵素活性などに影響を与えるのであろう。一方脊椎動物は、3つの異なる戦略で海水に適応している。

第1の戦略は、最も原始的な脊椎動物で、顎をもたない無顎類に属するヌタウナギのみがとっている戦略で、無脊椎動物と同様に2価イオンのみを低く抑えた海水組成を細胞外液として用いている。第2の戦略は、 Na^+ や Cl^- などの1価イオンを半分以上に抑える一方、尿素を血液中に蓄えて(～350 ミリモル)、体液浸透圧を海水レベルまで上昇させることにより脱水から免れる方法である。サメやエイなどの軟骨魚類と肉鰭をもつ硬骨魚類(肉鰭類)であるシーラカンス(ヒトを含む四肢動物の祖先)がこの戦略をとっている。また、海でも生きることができる唯一の両生類であるカニクイガエルもこの方法を用いている。尿毒症など尿素の害を知る医学者は、これらの動物がなぜこれほど高濃度の尿素を蓄えても生きていられるのか不思議に思うであろう。これまでの研究により、体液中に蓄えるメチルアミン類が、尿素の害を中和していることがわかっている。

第3の戦略は、体液イオン濃度と浸透圧を、海水の約3分の1である300ミリオスモル程度に下げる方法である。この方法は、全ての海産四肢動物(哺乳類、鳥類、爬虫類)および肉鰭ではない条鰭をもつ海水魚(条鰭類、特に真骨類)が採用している。ここで注意しなければならない

いことは、主要なイオンである Na^+ や Cl^- などの1価イオンは3分の1であるが、 Mg^{2+} や SO_4^{2-} などの2価イオンは数十分の1に下げられていることである。第1、第2の戦略をとる円口類、軟骨魚類、肉鰭類に比べ、第3の戦略をとる条鰭類がはるかに現世で繁栄していることから、陸上動物と同様に体液中の1価イオン、あるいは浸透圧を海水の約3分の1に保つことが、脊椎動物が海洋環境で生存するうえで有利であることは明らかである。とりわけ、真骨類は海で多様化を遂げ、全ての脊椎動物の半分以上の種数を誇っている。細胞外液のイオン組成をこの濃度に保つことが、生物が生きる上でどのような生理的な意味があるかを明らかにすることが重要であろう。

2. 真骨魚類における体液調節の仕組み

それでは、海産の真骨魚類はどのようにして海水のもつ高い浸透圧環境で脱水から免れているのだろうか。それを知るためには、淡水と海水双方で生存することができるウナギやサケなどの広塩性魚を用いて、淡水から海水に移すと調節機構がどのように変化するかを知ることが重要である。魚類は、呼吸により水に溶けているわずかな酸素を鰓から摂取する必要があるため、鰓の表面積は極めて大きく(皮膚に覆われた体表面積の数十倍)、また効率よく酸素を摂取するため、海水は一層の上皮細胞を介して血液と接している。したがって、環境水と血漿の浸透圧差により水が上皮やその間隙を通して移動しやすい。ウナギなどの真骨魚を淡水から海水に移行させても、体液のイオン濃度や浸透圧はそれほど変化しない。淡水中では、真骨魚は鰓から浸透圧的に侵入する水を塩分濃度が低い薄い尿として大量に排出するとともに、鰓から能動的にエネルギーを使って Na^+ や Cl^- などのイオンを吸収している。一方、海水中では体表から奪われる水を補うため盛んに海水を飲み、後述する機構を用いてイオンと共に水を吸収している。鰓から濃度勾配に従って侵入したり腸から吸収される過剰なイオンのうち、1価イオンは鰓に発達するミトコンドリアが詰まった塩類細胞(最近では *chloride cell* や *mitochondria-rich cell* ではなく *ionocyte* と呼ばれるようになった)で、ATPのエネルギーを使って濃縮して排出している。一方、2価イオンは後述する機構を用いて腎臓で濃縮して排出している。

3. 鰓における1価イオンの排出機構

尿素を用いた体液調節を獲得した硬骨魚類の肉鰭類や軟骨魚類は、4億年以上前の古生代のデボン紀にはすでに海へと進出していたことが化石の記録によりわかっている。一方、真骨魚類が海へと進出できたのはせいぜい1億5千万年前の中生代のジュラ紀であるといわれている。しかし、尿素なしに細胞外液のイオン濃度を下げることで自由度を得た真骨類は海洋で大きく繁栄し、現世で最大の種数と生物量をもつ脊椎動物のグループとなった。海水での生存を可能にさせたのは、鰓に塩類細胞をもつようになったためである。

塩類細胞の特徴は細胞質のほとんどを占めるミトコンドリアと、側・基底部(basolateral)の細胞膜が迷路のように入り組んでいることである。ミトコンドリアの電子伝達系でATPを作り、広がった細胞膜に密に存在する Na^+ , K^+ -ATPase(NKA)で Na^+ イオンを細胞間隙に汲み出し、海水以上に細胞間隙で濃縮する。そのため、 Na^+ を選択的に通す漏出性結合を介して、細胞間隙を通して濃度勾配に従って Na^+ が海水中に排出される。NKAを恒常的に動かすために、側・基底膜に密に存在する K^+ チャネル(Kir5.1)により濃度勾配に従って盛んに K^+ イオンが細胞間隙に移動する。細胞間隙の高濃度の Na^+ は、 K^+ と共に1型 Na-K-2Cl 共輸送体(NKCC1)により、電位を変えることなく2分子の Cl^- イオンを細胞質に濃縮する。NKAは3分子のNaと2分子のKを交換するため、このポンプが働くと次第に細胞内のマイナス電位が大きくなる。そのため、細胞内に濃縮された Cl^- イオンが、頂部(apical)の細胞膜にある Cl^- チャネル(CFTR型)を通して海水中に押し出される。多くの細胞では細胞内の Cl^- イオン濃度は10ミリモル程度で K^+ イオン濃度は150ミリモル程度である。塩類細胞の細胞質はミトコンドリアで詰まっており、また細胞膜は迷路のように細胞質に入り込んでいるため、まだ細胞に電極を刺して電位やイオン濃度を測定できた人はいないが、恐らく電位はマイナス数百ミリボルト、 Cl^- や K^+ イオン濃度は数百ミリモルに達すると予想している。この高い K^+ イオン濃度のため細胞間隙との濃度差は千倍近くなると予想され、細胞内の K^+ イオンは K^+ チャネルを通して急速に細胞外に移動する。しかし、海水の Cl^- イオン濃度は約500ミリモルなので、細胞内濃度がそれを超えることはまずなく、細胞内のマ

イナス電位により押し出されるのが排出の主要因であろう。このように、頂部の Cl^- チャネル、側・基底部の NKA 、 NKCC1 、 K^+ チャネル、および細胞質に密に存在するミトコンドリアが、 NaCl を濃縮して排出する上皮細胞のセットである。ウミドリの鼻腺(nasal gland)、ウミガメの涙腺(lacrimal gland)、サメやエイの直腸腺(rectal gland)などの塩類腺を構成する細胞も、この輸送体セットを使って NaCl を濃縮して排出している。

4. 腸における水の吸収機構

海水を飲むと消化管の内に体液の3倍の浸透圧をもつ水が入ってくるため、そのままでは消化管中に水を失うことになる。私たちヒトが海水を飲むと、浸透圧により水を管腔内に失うだけではなく、腎臓には海水程度まで NaCl を濃縮する能力がないため、腸から吸収される過剰な NaCl を排出するために尿量が増加し、さらに水を失う。また、ヒトの腸は2価イオンをほとんど吸収できないため、腸管内の浸透圧を減らすことができず下痢をする。それでは、海水魚はどのようにして飲んだ海水から水を得ているのだろうか。ウナギを例にとって解説すると、ウナギを海水に移すと1分以内に盛んな飲水が始まる。飲まれた海水はまず食道で Na^+ と Cl^- が選択的に吸収され、浸透圧が約半分になる。これを脱塩(desalting または desalination)とよぶ。食道は水をほとんど通さないため、水を失うことはない。現在この脱塩にどのような輸送体が関与しているのかを調べている。胃に入った希釈海水は、更に NaCl の吸収と水の添加により希釈され、腸に入る時には体液と等張である海水の約3分の1になっている。そこで NaCl と共に水が吸収される。吸収に関与する主要な輸送体は腸の上皮細胞の頂部にある2型の NKCC (NKCC2) で、4分子のオスモライト(Na^+ , K^+ , 2Cl^-) の移動と並行して水チャネル(アクアポリン1型)を通して水が吸収される。 NKCC2 以外にも多くの輸送体が海水魚の腸に存在することが示唆されているが、腸の前後部による分布の差やそれらが異なるタイプの上皮細胞に存在するかなど、これから明らかにすべきことが多く残されている。海水中には Na^+ や Cl^- などの1価イオンだけではなく比較的多量の2価イオン(Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+})が含まれる。特に Mg^{2+} は50ミリモル、 SO_4^{2-} は30ミリモルも含まれるため、腸において水が吸収されると次第に濃

度が高くなり、水の吸収を抑制するようになる。ウナギの場合飲んだ海水の90%以上の水が吸収されるため、もしこれらの2価イオンが吸収されなかったら、1,000 ミリオスモル以上となり逆に腸管中に水を失ってしまう。そこで、海水魚は腸管中に HCO_3^- イオンを分泌して、 Ca/MgCO_3 (magnesian calcite)として沈殿させることにより、腸管内液の浸透圧を下けている。 Ca/MgCO_3 の沈殿量は海水魚のバイオマスを考えると巨大な量となり、全海洋の炭素サイクルの3~15%を占めると試算されている。すなわち、海水魚は海洋による CO_2 の固定、ひいては地球温暖化の緩和に貢献している。 HCO_3^- の分泌に関与するイオン輸送体も明らかにされてきているが、それらの局在の差や種による違いなどについて今後さらに詳しい研究が必要である。

5. 腎臓における2価イオンの排出機構

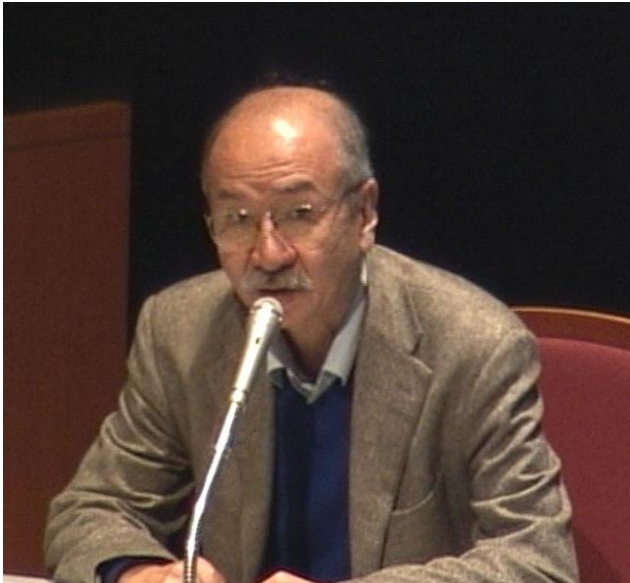
海水と海水魚の細胞外液中の Mg^{2+} や SO_4^{2-} 濃度を比較すると数十倍の違いがあるが、鰹や鰻ではこれらのイオンはほとんど入ってこないといわれている。しかし、腸の最後端である直腸では、浸透圧を下げて水をさらに吸収するため、これら2価イオンも多少吸収されているようである。過剰に摂取されたこれら2価イオンは、腎臓の近位尿細管において排出されるため、尿中のそれらイオン濃度は数百ミリモルに達する。面白いことに、海水ウナギの尿中の Na^+ 濃度は血漿より低く、海水魚にとって腎臓は Na^+ や Cl^- などの1価イオンの排出の場ではなく、2価イオンの排出の場であることがわかる。ウナギでは近位尿細管が2つのセグメントに分かれており、それぞれの部位で異なる輸送体により SO_4^{2-} が管腔中に分泌されることが明らかになった。また、ウナギを淡水から海水に移行させると、近位尿細管にある SO_4^{2-} 輸送体が吸収型から分泌型へと変化するが、その引き金となるのは海水中の SO_4^{2-} イオンではなく Cl^- イオンであることがわかった。 Cl^- が鰹にある Na-Cl 共輸送体により体内に入り、血漿中で増えた Cl^- イオンが引き金を引いているらしい。

おわりに

私たちは、海水と聞くとその塩辛さから高い NaCl 濃度をまずイメージする。海水魚の体液調節においても、これまで1価イオンである Na^+ や Cl^- の調節に焦点が当

てられてきた。しかし、海水には高い濃度の2価イオンも含まれ、その調節が体液調節を含むホメオスタシスの維持に重要であることがわかってきた。今井先生の腎臓における NaCl の調節に関する素晴らしい総説のあとを受けて、多少専門的ではあるが魚類の体液調節について要点を概説した。

質疑応答



蔵田 憲次 東京大学名誉教授

【蔵田】 どうもありがとうございました。非常に難しい課題を非常に分かりやすく、我々素人に説明して頂いたと思います。また、話のスコープが地球環境問題にまで及んで、非常に驚きました。それでは、ご質問があれば、お受けしたいと思います、いかがでしょうか。

【会場】 海で遭難して飲み水がないときに、無知な人は海水を飲んで先生がお話されたようにひどいことになって死んでしまいますが、賢い人は魚をなんとか釣ってその体液を搾って飲みます。体液はナトリウム等を含んでいないので、水分として役立つ。お聞きしたいのは、血液では駄目なのかということ、或いは、魚を水の代わりにして飲むにはどのような工夫が必要なのか、そのへんのサバイバル術を教えていただきたいと思います。

【竹井】 講演の一番最初にお示したように細胞外液、要するに血液とか、細胞の間の液体は Na が含まれています。たとえば、トビウオの細胞外液というのは我々と同

じ Na 濃度です。血液を飲むのもそれはいいと思います。ただ、細胞の中の水は浸透圧的には同じなのですが、アミノ酸とかを多く含んでいるので、細胞の中の水を搾って飲む方が Na はそれほど上がりませんから、こちらの方が絶対いいと思います。もうひとつ言えるのは、代謝することによって代謝水というものができます。栄養を取るとその一部は必ず水になりますから、特に炭水化物などは効率よく水ができるので、必ず栄養は取った方が良いでしょう。もちろん、肉も食べた方が良いでしょう。のどの渇きだけ抑えるのであれば搾った方が良いでしょう、長期的に見れば、代謝水で水を作った方が長生きできると思います。

【蔵田】 その他、ご質問ございませんか？

【会場】 最近、淡水の中にマイクロバブルを放り込んで、その中で海水魚を育てるというのをよくテレビ等でやっていますが、あれはイオンの的にはどのような状況になっているのでしょうか？

【竹井】 私はよく知らないのですが、どういう仕組みのものでしょうか？

【会場】 淡水の中に空気の小さい泡を入れ、その水の中で海水系の魚を飼育するということです。

【竹井】 それは全くの淡水ですか？

【会場】 全くの淡水と聞いています。テレビで放送したものですから、どこまでのレベルかは分かりません。

【竹井】 そういう話を聞いたことがあります。ある水槽の中に淡水魚である金魚と鯛と一緒に飼っているというのですが、それは三分の一海水です。だから両方とも生きられるのです。それはバブルの有る無しに関係なく、我々や金魚、鯛と同じ浸透圧の中に入れているので生きられるということです。

【会場】 分かりました。どうもありがとうございました。

【蔵田】 その他、質問はございますか？

【会場】 大変貴重な面白いお話を伺いまして、ありがとうございました。先生のお話の中で“ウナギ”は生物系統樹の中で一番古い方の世代で、しかも、海水の中でも淡水の中でも生活できる多様な機能を持っています。それだけ長く生きられてきた種が絶滅の危機にあるという話を聞いて、単に獲りすぎたからそのようになったということではなくて、何かしら地球上の生命体の新たなシグナルのような気がして少し驚いています。なぜ、絶滅危

惧種になるのか教えてください。

【竹井】 一番大きいのは、やはり、獲りすぎだと思います。今年はシラスウナギの漁獲量が凄く減ったので、キロ当たり 250 万円くらいになっています。去年が約 100 万円だったので、2.5 倍になってしまいました。ある意味では、ダイヤモンドみたいに高価なものです。日本は、“日本ウナギ”を台湾や中国から輸入し、ヨーロッパからも“ヨーロッパウナギ”を輸入して、“シラスウナギ”という透明な稚魚を買ってきて、それを養殖しています。今、どういことが起こっているかというと、養殖している“ヨーロッパウナギ”が養殖場から逃げたおり、東京湾で捕まえた“ウナギ”の遺伝子、ミトコンドリアの遺伝子なのですが、それを調べてみると“ヨーロッパウナギ”の遺伝子を持つ“ウナギ”が数パーセント混じっています。そんなことも起こっているぐらいで、日本は全世界から“シラスウナ

ギ”を輸入し養殖していることから、やはり獲りすぎが、資源が減少した一番の大きな理由だと思います。

もう一つ考えられる理由は、黒潮の流れが毎年少しずつ変わってきていることがあげられます。南米でエルニーニョなどが起こるとルートが少し変わってきたりするので、“シラスウナギ”の漁獲量が減るということもあります。今、地球上の新たなシグナルとおっしゃったように、地球温暖化などに伴い潮の流れが変わることによって、そういったことも起こっています。ある意味ではそういったことが警告なのかも知れません。

【会場】 ありがとうございます。

【蔵田】 それでは、時間がまいりましたので、このセッションを終わりたいと思います。大変わかりやすい説明をどうもありがとうございました。

講演－3

海水から生まれる新エネルギー通貨
マグネシウム

－地球を救う循環型エネルギー社会構想－

矢部 孝 東京工業大学 教授

座長：合田 康秀 日本塩工業会技術委員会
委員長

矢部 孝 東京工業大学教授

1. 緒 言

太陽光のエネルギーは無尽蔵である。世界中の電力使用量は、わずか数万平方キロメートルの面積に降り注ぐ太陽光のエネルギーでまかなえる。サハラ砂漠の面積が 860 万平方キロメートルなので、そのエネルギーの巨大さが想像できるであろう。それでは、現在非常に性能が上がってきている太陽電池によってこの太陽光を利用することで十分なのであるか？困ったことに、曇りや雨を考慮すると、我が国の年間平均日照時間は 4 時間／日しかない。太陽光だけで、日本全体のエネルギーをまかなうには、国土の 60%にものぼる太陽光受光面積が必要となる(太陽利用効率 30%と仮定し、リスク回避で 10 日分の貯蔵を念頭においている)。

世界中には、年間平均日照時間が 10 時間／日を越す国があるが、そこからエネルギーを輸送してくる方法がなければ他の国がこれを利用することはできない。即ち、エネルギー貯蔵ができ、移動可能な媒体が必要となる。年間 100 億トン消費している石油・石炭をこのエネルギー貯蔵でまかなおうとすると、当然数十億トン規模の媒体が必要となってくる。その媒体を製造するエネルギーも考えなければならないので、候補となる物質はほとんど限られる。

著者は、マグネシウム Mg を用いたエネルギー貯蔵を提案した。Mg を酸素や水と反応させてエネルギーを取

り出し、反応生成物である酸化マグネシウムを、太陽光や風力などの自然エネルギーを用いて、Mg に戻すことができれば、この Mg がエネルギーの貯蔵、輸送媒体となることが期待できる。このサイクルには一切、化石燃料は関与せず、地球温暖化の危険因子となるものが介在しない。以下では、Mg を媒体とした再生可能エネルギーに関する研究開発の現状と将来への展望を述べる。

2. なぜマグネシウムか

Mg の資源量は海水中でナトリウムに続いて2番目に多く、地球の海水中に 1,800 兆トンあると言われている。また、ゴビ砂漠やアリゾナの砂漠にはかなりの量の Mg が含まれている。亜鉛の埋蔵量 4 億トン、アルミ 150 億トン、鉄 8 千億トンに比べても桁違いに大きい。

エネルギー貯蔵能力を考えると、単位体積当たりに発生できる熱量は液体水素の 5 倍であるので、コンパクトなエネルギー源でもある。100 万キロワットの発電所のわずか一日分の燃料を蓄えるためだけでも、1 気圧水素だと、高さ 10 m で 1 km 四方のタンクが必要である。Mg だと、高さ 10 m で 15 m 四方と桁違いに小さい。ここで、1 気圧の水素としたのは、1 気圧の圧力差では 1 平方メートルの面積に 10 トンの力がかかるため、大きなタンクでは気圧差をつけることができないので、大気圧で貯蔵するしかないからである。自動車の例で考えると、各ガソ

リンスタンドは車 200 台分のガソリン 10 m³ 程度を蓄えている。これを水素と置き換えるとなんと 33,000 m³ のタンクが必要となる。日本中の地下が水素タンクになるであろう。

Mg の重量当たりの反応熱(水素燃焼も含めて)は 25 MJ/kg であり、石炭 30 MJ/kg とほぼ同程度である。現在の火力発電所の燃料を Mg に替えることができれば、蒸気タービンで発電する現在の火力発電所の化石燃料の代わりに“リサイクル可能な石炭”として Mg を使うこともできるので、既存のシステムを継承することができる。Mg は、引火の危険がなく、大量のエネルギー貯蔵に向いている。

別の利用方法はマグネシウム燃料電池(空気電池)である。ちょっと聞きなれない言葉であろう。一般に、燃料電池というと水素燃料電池しか考えない人が多い。これは、水素を燃料として供給して、酸素との反応で電池になっている。燃料となる水素は常に外から供給されるので、効率が高くなる。一般に、電池の効率は容器全体を含めた電池の重量に対して、発生することのできる電力を言うので、金属電池は重量が重いために、効率が悪いと信じられている。そこで、重量の軽いリチウムイオン電池が現在よく使われている。この効率は最高 650 Wh/kg であるが、定常的には 200 Wh/kg と言われている。

ところが、燃料が外から供給される場合には、基本的には燃料は無限にあると考えられるので、容器の重さが無視できるようになる。そのため、水素燃料電池の効率も高くなるのである。そういう考えに立てば、金属も燃料として外から供給できれば、金属そのものが持つ純粋な能力を引き出すことができるようになる。米国の著者らの共同研究者は、すでに亜鉛燃料電池を製作し、1 回の燃料供給で普通乗用車(ホンダ、インサイト)の 500 km 走行に成功している(2003 年、ギネス公認記録)。しかも、燃料を供給することで、100 回以上もこれを繰り返せることを実証した。このときの亜鉛燃料電池の効率は 500 Wh/kg であった。

我々は、すでに簡単な実験でマグネシウム空気電池により 1,300 Ah/kg を実現した(電圧を 1.96 V とすると、2,500 Wh/kg である)。これは、理論的なマグネシウムの容量 2,200 Ah/kg の約 60% である。これにより、スマート

フォンを一日動かすに必要なマグネシウムは 1 g 程度となる。1 ヶ月 30 g であるとする、現状のマグネシウム価格 300 円/kg としても、わずか 9 円である。

リチウム・イオン電池のように電気を使って充電するようなものは、普通乗用車にはあまり薦められない。充電が完了するまでドライバーが待てるかどうかは問題であろう。これに対して、上述の亜鉛燃料電池では、亜鉛(将来は Mg)燃料パックの交換はわずか 3 分で済むし、安全性も高いので、コンビニでも販売でき、新たなインフラも必要としない。将来的には、リチウム空気電池も有望だが、リチウム原子の性能が、比容量 3.88 Ah/g、酸化還元電位 3 V であるので、最高 11.5 kWh/kg が可能としても、500 km 走行可能な 100 kWh の電池を搭載する自動車が、現在世界中にある 9 億台に達するには、780 万トンのリチウムが必要である。これに対してリチウム埋蔵量 1,100 万トンにはあまりにも少ない。また、現在年間リチウム生産量は 2 万 5 千トンしかなく、それでもリチウム争奪戦が繰り広げられている。大量にあるという海水資源でも、1 kg 海水中に、0.1 mg しか含まれていないリチウムを石油に代わる燃料とするリスクを冒せるだろうか。

3. マグネシウムの還元

使用済みの Mg は酸化マグネシウム MgO という白い粉末となって残るが、次はこれを元に戻す必要がある。従来の Mg 精錬は、ドロマイト(MgCO₃/CaCO₃)を焼成して CO₂ を飛ばし、MgO にケイ化鉄 FeSi という還元剤を使用して 1,200-1,500 度という比較的低温で行われてきている。だが、還元剤を回収できないために、これを作る資源とエネルギーを考えると、これをそのまま模倣しても再生可能エネルギーとはなりえない。実際、世界の Mg の 7 割を生産しているピジョン法(熱還元法)では、Mg 1 トンの生産にコークス 10 トンを使用しているので、Mg を燃料にするくらいなら、石炭をそのまま使った方がはるかに環境にやさしい。

還元剤なしで、Mg を還元することは、そう容易なことではない。MgO の還元は、蒸発の潜熱や分解に要するエネルギーに打ち勝ちながら 4,000 度という高温を実現しなければならない。このエネルギーを単純に温度に換算すると 2 万度近くにもなる。このエネルギーを太陽光で賄おうとしても、ただ太陽光を集めるだけでは、このよ

うな分解を達成できないことは明らかである。

確かに太陽炉内で 4,000 度近い高温を実現したという報告はある。しかし、これは単に加熱して到達した温度（顕熱）だけである。先に述べたように、蒸発・分解に要するエネルギーは顕熱にくらべ桁違いに大きいので、その状態で物質を高温に保つことは不可能である。実際に見積もってみればすぐにわかるが、1 g の MgO を 4,000 度に加熱するエネルギーは 4 kJ である。しかし、実際のピジョン法では、10 g のコークスを使っている。これは、300 kJ である。この違いが分解エネルギー等であり、触媒を作るエネルギーでもある。著者は、この太陽光をレーザーに変えることができれば、さらにエネルギー集中を高め、超高温を実現することができるであろうと考えた。さらに、レーザーでは容器全体を暖めずに局所的に高温を実現できるので、炉壁が超高温となることはない。

例えば、太陽光が 1 cm 径の円状に集光されたと考え、その際に到達する温度が 100 度であったとしよう。レーザーによって同じエネルギーが 1 mm 径に集光できれば面積が 100 分の 1 となるので、1 万度の高温が達成できる。太陽は、光源が有限の大きさであるため、集光サイズの下限はこの光源の大きさで決定される。太陽をレーザーという別の光に変換できればこの限界を超えることが可能となる。

面白いのは、1 mm 径の局所的な部分だけが高温となるので、そこから噴出して 1 cm 径まで膨張すると、100 度まで温度が低下する。元々のエネルギーが 1 cm 径を 100 度にする能力しかないのが当然であろう。従って、集光点から 1 cm 離れたところは低温となる。しかし、1 mm 径の小さな領域だけでは生産量を増やすことができないので、実際には何 100 本のレーザーを 1 cm 間隔で照射することになる。

熱伝導によって MgO 中を熱が伝わると思う人が多いが、レーザーアブレーションの知識がある人はそうでないことが理解できる。レーザーエネルギーのほとんどは噴出する蒸気によって持ち去られるので、内部にはほとんど伝わらない。このときに持ち去られるエネルギーは、蒸発の潜熱であり、運動エネルギーである。

我々のプロセスでさらに重要なことは、こうした相変化を起こす領域を利用していることにある。通常、入射エ

ネルギーが増大すると温度が上昇する。輻射損失は温度の 4 乗に比例して増大するので、このままでは、どこかで輻射損失が優位となり、入射エネルギーがほとんど外部へ放出され利用できない。しかし、蒸発・分解する温度では、蒸発が継続している間温度上昇が停止するので、すべての物質が蒸発してしまうまで、温度は沸点に保たれる。これは、水の蒸発を思い出せば理解できると思う。いくらエネルギーを注入しても温度が増大しないため、輻射損失も増大しなくなる。このような状況を利用すれば、入射エネルギーが有効に蒸発・分解に費やされる。

このようにして、マグネシウム生産効率 20 mg/kJ を実現した。これは、1 g の MgO を作るのに、50 kJ のエネルギーを使用したことになり、ピジョン法の 6 分の 1 のエネルギーである。

4. 太陽光励起レーザー

著者らは、フレネルレンズと二次集光系、レーザー媒質の一体型システムを用いることにより、一度集光位置を合わせれば後は再調整なしで太陽光を追跡しつつレーザー発振することに成功した。実際に、2 時間以上にわたって連続的なレーザー発振に成功している。

4 m² の集光系では、レーザー出力 120 W を得た。これは、フレネルレンズに入力した太陽光 4 kW の 3% に当たる。まだまだ、小さいと思われるかもしれないが、作成したフレネルレンズに気泡が入っていたため設計の集光効率の半分 40% となっていたこと、二次集光系でのレーザー媒質への吸収が 25% であったことを考えると、吸収太陽光に対してレーザー出力は 30% を実現しているので、フレネルレンズと二次集光系の改良で、十分な効率を達成できることが明らかとなった。従って、集光効率の向上だけでも 20 から 30% の効率は現実の世界に入ってきていると言っても過言ではない。

実験室内での実験と実際の太陽を用いた屋外実験とは本質的に違うことをここで強調しておきたい。実際の太陽光を用いない実験なのに、太陽励起レーザーと称している論文は、問題の本質を全く理解していないと言わざるを得ない。防振台の上に組まれたシステムと違い、装置全体が風に揺られているので、入射太陽光の集光も完全ではないことがほとんどである。こうした中で、ステ

ンレス板を切断できる出力を確保したことの意義は大きい。

実用的な太陽光励起レーザーの1ユニットは2 m×2 m のフレネルレンズを用いたものとなるだろう。この面積に降り注ぐ太陽光は4 kW であるので、20–30%の効率が実現すれば、1 kW 級のレーザーが発生する。このレーザーによる還元を模擬するために、1 kW 炭酸ガスレーザーを用いた還元を実証した。すでに、70%の純度でマグネシウムを生産することが可能となっており、大きなハードルは越えたと確信している。

5. おわりに

現状は太陽光励起レーザーではまだマグネシウム循環社会の実現には数年かかるであろう。現状の出力120 W が400 W になれば、普通乗用車を500 km 走行するに要するマグネシウム電池の燃料価格が8,000 円台となり、ガソリンに匹敵する価格が実現する。マグネシウム電池は、1 年以内に市場に投入されるであろうが、これは太陽光励起レーザーの効率向上を待つまでもない。実際には、風力、水力、原子炉余剰電力等を半導体レーザーに変換することで、全く同じことが実現できる。4 kW の半導体レーザーが1,000 万円で製造できれば、太陽光励起レーザー 400 W と同程度のマグネシウム価格帯を実現できる。これは、現状でも可能である。今後、1 年程度で、マグネシウム電池がリチウムイオン電池に徐々に置き換わり始めるであろう。

地球温暖化、化石燃料の枯渇は、まだ相当先の話と思っている人が多いであろう。しかし、今から20 年以内には、30 億人分の水が不足すると言われている。これは、農業、工業用水を含めた量であるので、まもなく、人類は深刻な食糧危機に見舞われることとなるであろう。食料の60%を輸入に頼っている我が国も深刻な打撃を受けるであろう。この水不足に対して、逆浸透膜がそれを解決するかのような報道が目立つが、逆浸透膜で、30 億人分の水を作るには、9 兆 kWh の電気が必要である。これは、世界中で使われている電気18 兆 kWh の50%である。

我々は、この水を太陽熱で海水から精製する装置を完成させた。1 年間必要な30 億人分の水は1.5 兆トンであるが、この中には、20 億トンのマグネシウムが含まれ

ている。世界で年間使用されている石炭・石油が100 億トンなので、5 年でこれに匹敵するリサイクル燃料が手に入ることになる。今後1 年以内には、世界が驚くシステムが出現するであろう。

質疑応答



合田 康秀 日本塩工業会技術委員会委員長

【合田】 先生、どうもありがとうございました。秘密のことまでは教えていただけないと思いますが、質疑応答に移らせていただきます。質問のある方はよろしく願います。

【会場】 太陽光を利用して、レーザー光を出すということで、どういう仕掛けになっているかというお話は省略されましたけれども、要旨集本文を読むと炭酸ガスレーザーを使うと書いてあります。いろいろなガスレーザーがありますが、その中でやはり炭酸ガスレーザーが適しているのでしょうか？

【矢部】 ちょっと書き方が悪かったのですが、炭酸ガスレーザーがその時手元にあったレーザーだったので、それを使った実験をやっています。その実験というのはマグネシウムを作る実験です。実際のレーザーは固体レーザーのネオジウムヤグレーザーです。それにクロムをドープしてやるというレーザーです。我々は最初クロムをドープしたレーザーと言っていたのですが、最近普通の

ネオジウムレーザーを使っています。市販でこれぐらい(10 cm くらい)の大きさのロッドで売っています。ちょっと値段が高く、市販で買うと30万円くらいしますが、そのレーザーのロッドを買ってきて、それに太陽光を当てればレーザーが発振します。

【会場】 太陽光はどのようにして当てるのでしょうか？

【矢部】 それは秘密です。まあ、とにかく当てるのです。普通のレーザーというのは、キセノン・ランプの光を周りから当てています。キセノン・ランプのスペクトルは太陽光のスペクトルとほとんど一緒の白色光です。ですので、普通のレーザーと太陽光励起レーザーというのは原理的にはほとんど変わりはありません。太陽光励起レーザーをやっている学問的に何か貢献したかと言えば、レーザーに対しては何も貢献したものではありません。ただ、唯一言えるのは、太陽光は遠くから来ますので、遠くから来たものをいかに一点に当てるかだけです。だから特許がそこにあるため秘密なのです。それを言ってしまうと、身も蓋もありません。

【合田】 他にございませんか？

【会場】 大変興味深いお話を伺いまして、どうもありがとうございました。マグネシウム電池が実用化の目途が立っているということですが、実用化の際はお話にあったようにカセット型になるのでしょうか？それと使用すると酸化マグネシウムになるということで、再利用の際はレーザー等で還元するとのお話だったのですが、仮にモバイルに使用した場合、充電するという作業がレーザーを使った還元ということになるのでしょうか？それとも別の方法で充電という形になるのでしょうか？

【矢部】 先ほど値段の話をしていましたが、携帯電話の場合、本当は9円で売れるものを900円で売りますから、いかに作ってもよいと考えています。実は携帯用のマグネシウム電池にはレーザーはいりません。今やっているのは、たとえば圧延のようなものです。マグネシウムを圧延してフィルムを作ってもペイします。カセット・タイプと言いましても、昔のフィルム型カメラのようなイメージを持っていた方がよいと思います。つまり、カメラのフィルムのカートリッジを入れて自動的にローディングして巻いていくという機能的にはカメラと同じものです。大きさの大小はありますが、我々が買うものはフィルムです。フィルムも真空パックすれば安全ですので、コンビニでも

自動販売機でもどこでも売れます。これからの時代は、コンビニや自動販売機でフィルムのパックを買って、いつでも必要な時に携帯に入れ1ヶ月間は使えるので、使い切ったものを抜いて新しいものを入れるということになります。そういう繰り返しをやるだけになります。それが面倒だという人は時代に乗り遅れます。昔は乾電池でやっていたくらいですので、乾電池で1ヶ月スマートフォンが持つと思えば、そんなに苦にはならないと思います。充電を毎日するよりはずっといいと思います。

【会場】 ありがとうございました。

【合田】 他にございませんか。

【会場】 すみません。すごく単純な話なのですが、日本の政府から全く援助が受けられないということについての質問です。それは原発に向いている政策などもあるかと思いますが、すごくたくさんあるマグネシウムを利用して、特に危険もなく、レーザーで再生して、どこにでも運べるという利点がたくさんあると思います。今、再生可能エネルギーといういろいろと困難な点があって、再生可能エネルギーでは今の経済は持たないとかの発言をたくさん聞きますが、今日全く違う視点からこのようなお話が聞けて嬉しかったのですが、結果的に補助金が貰えないのは、どうしてでしょうか？

【矢部】 非常にいい質問です。また、どこへ行ったときでも聞かれる「そんなにいいのにどうして補助金が貰えないのですか」という質問です。これは典型的な日本、日本人の反応です。何故かという、そんなに良いのなら、何故アメリカがやらないのというような発想なのです。日本では新しい発想はでてこないということが、まず一つです。もう一つは、日本で出てきたものはロクなものがないという発想です。大半の官僚やお金を握っている人たちの発想です。学会でもそうで、私は東工大の中で相当悪く言われておりまして、詐欺師かホラかわかりませんが、ほとんどの先生から白い目で見られています。それぐらい世界中でたった一人しかやっていない技術なのです。そうすると誰も助けてくれません。助けてくれないというのは、たとえば、経産省や文科省に補助金を申請しても、審査する人が全て私の敵なので、誰もサポートしてくれません。まして、マグネシウムなどいらないという人も多数います。典型的な例が、外国で風力発電をやってエネルギーを水素に変えて運ぶというプランに審査員

自身が関わっていることから、マグネシウムはいらないといったことがありました。自分のやりたいことの邪魔になるため、当然審査は通りません。審査委員にそのような人が多いため、日本で応募しても全然駄目です。ところが外国はそういうしぐらがありませんから、単にいろいろなネットワーク等の情報で良いものであればお金を出してくれます。だから、今ほとんどの資金は外国から受けています。先ほどのタイムもそうですが、評価してくれるのは外国です。ネット上で、日本語で私の名前とマグネシウムで検索すると、いい評価と詐欺師であるという悪い評価をする人が半々ぐらいいると聞いておりますが、英語で検索すると誰も悪いという人はいません。それぐらい日本と世界の評価・見方が違います。

【会場】 どうもありがとうございました。

【合田】 他にございますか。

【会場】 大変素晴らしいお話でしたが、今のパテント数で何千億円、何兆円儲けていらっしゃるのですか？政府や学会などを相手にしなくても物凄い収益を上げていらっしゃると思うのですが、どのくらいの収益を上げていますか？

【矢部】 まだ、収益は上げていません。よくわかりませんが、今の予定で行けば、2025 年の淡水装置でだいたい 150 兆円市場です。マグネシウムの市場はだいたい 1,000 兆円市場です。数字を言えば、言うほど信じてもらえません。

【会場】 スライドの中の文献の紹介で折り紙の飛行機が

出てきたのですが、何故折り紙の飛行機が出てきたのでしょうか？折り紙と何の関係があるのかと思ひまして質問させていただきました。

【矢部】 紙飛行機のことですね。2002 年にレーザーで紙飛行機を飛ばしたときのニューヨークタイムズの記事です。実はこれがきっかけで、飛行機を飛ばすレーザーを作りたいというので、太陽光励起レーザーを始めました。今のエネルギー問題とは全然関係なく、飛行機を飛ばしたかったからです。アメリカというのは嬉しい国で、めっちゃくちゃなこと言うとすぐ飛びついてくれます。この記事にも NASA のマーシャル・スペース・センターの人がコメントを書いてくれました。その時のコメントが、これでロケットも飛ばせ、経費も安くなるというコメントで、実際に NASA と米空軍がレーザーでロケットや飛行機を飛ばす研究をしています。日本は全然やりませんが、アメリカはそういった意味で面白いところです。

【会場】 どうもありがとうございました。

【合田】 時間がまいりましたので終わらせていただきたいと思います。もっと詳しくお知りになりたい方は先生がお書きになられた「マグネシウム文明論」という本が PHP 新書から出版されていますので、こちらを参考にされたらよろしいと思います。それでは、新エネルギーという観点からマグネシウムについて大変面白いお話をさせていただきました矢部先生に感謝の拍手をお願いいたします。どうもありがとうございました。