

洗淨理論[5]：水の硬度の影響

(Ver.1.00, 2005.1.4)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

水の硬度とは、水中に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンの含まれる量のこと、硬度の高い水を硬水、硬度の低い水を軟水と呼びます。水系洗淨ではこの水の硬度が洗淨性を大きく左右しますが、今回は硬度が洗淨性に及ぼす影響とその対策、またセッケンとの相互作用をもとに具体的な影響について量的な側面から説明したいと思います。

【硬度と洗淨性】

水の硬度は洗淨性と大きく関連します。その原因に考えられるのは、硬度成分がイオン性界面活性剤と結合してその活性を消失させる点と、硬度成分が汚れの凝集や汚れの付着を助けるという点です。

硬度成分の Ca^{2+} と Mg^{2+} は陰イオン界面活性剤との間でコンプレックス（錯体）を形成します。セッケンは $\text{R} - \text{COONa}$ 、の構造ですが、ここに Ca^{2+} や Mg^{2+} が存在すると次のような構造のコンプレックスが生じます。



この物質は金属セッケンと呼ばれ、水に不溶性の粘着性のある物質です。一般にセッケン水溶液は白濁した状態のものであると考えられていますが、蒸留水で溶解すれば透明なセッケン水が得られます。ところがその透明なセッケン水に水道水を注ぐとたちまちセッケン水は白濁します。それは、セッケン水中に水道水の金属イオンとセッケン分子とが反応して水に不溶性の金属セッケンが生じたことを示しています。

金属セッケンはセッケンとしての洗淨力がなくなるばかりでなく、金属セッケン自体が問題のある汚れの一種になります。例えば、下水道における汚れの凝集を助けるバインダー的な役割を果たしたり、風呂場内の汚れの中心的役割を果た

します。

脂肪酸石けん以外の陰イオン界面活性剤にも影響を及ぼします。例えば、 $\text{R} - \text{SO}_3\text{Na}$ などのタイプの界面活性剤とは下のようなコンプレックスを形成します。



この形になると、やはり洗淨には寄与しません。なお、LAS と金属塩のコンプレックスは単独では水に不溶性となり析出しますが、他の大部分の陰イオン界面活性剤、または LAS が他の陰イオン界面活性剤と共存した場合には、上記のようなコンプレックスを形成しても水溶性を保ちます。

また、水中では大部分の汚れや繊維等の基質は負の電荷を帯び、汚れ同士、また汚れと繊維等の基質の間に電気的反発力が生まれますが、そこに Ca^{2+} や Mg^{2+} などの多価金属イオンが共存すると、多価金属イオンがバインダーとなって汚れ同士の凝集したり、汚れが繊維等の基質に付着するのを助けたりします。

【硬度成分への対応策】

上記のように水系の洗淨において多価金属イオンは洗淨性を低下させる原因になるので、その働きを抑えることが求められます。

手法としては、洗剤に金属イオン封鎖剤を配合するのが一般的です。以前は縮合リン酸塩が配合されていましたが、1980 年以降は洗剤の無リン化が進み、粉末洗剤にはゼオライト（水に不溶性）が配合されるようになりました。その他に、EDTA やクエン酸ナトリウム等の低分子量有機キレートビルダー、ポリアクリル酸塩などの高分子量有機キレートビルダーなどが利用されています。

また、使用水をイオン交換樹脂を充填した容器に通過させることによって、カルシウムイオンやマグネシウムイオンを除去する手法もあります。

家庭用軟水器で本体が 10 万円～30 万円弱、保持費が 2500～3000 円/月（3～3.6 万円/年）といった価格です。また、40ppm×3t（=100 回×30L）の水処理で 10 万円程度という価格です。手作りで簡易型の軟水器の製造方法を紹介している情報もありますが、衛生面で不安感があります。特に、食塩を用いてイオン交換樹脂の再生を行う手法には種々の課題があるようです。

現在のところ、洗剤に金属イオン封鎖剤等を配合したものをを用いるのが洗浄用の用途としては無難でしょう。

【硬度の表し方】

水の硬度表示法には色々ありますが、主要なものとしてはアメリカ硬度とドイツ硬度が挙げられます。アメリカ硬度は水中のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの量を、当量の炭酸カルシウムの量に換算して mg/L (ppm) で表す方法です。ドイツ硬度は酸化カルシウムに当量換算し、10mg/L を 1 度 (°dH) として表します。アメリカ硬度とドイツ硬度との関係は次の関係となります。

$$\text{独硬度 (°dH)} = \text{米硬度 (ppm)} \times 0.056$$

つまり、アメリカ硬度の 100ppm がドイツ硬度の 5.6°dH に相当します。以下、アメリカ硬度を用いて説明していくこととします。

一般には、硬度 100ppm を境にして軟水と硬水に分け、50ppm 以下を軟水、50～100ppm をやや軟水、100～200ppm をやや硬水、200ppm 以上を硬水とするのが適当とされています [洗剤・洗浄百科事典、p283]

【水の硬度とセッケンの有効濃度との関係】

ここでは、100ppm の水に含まれる金属イオンがどの程度の量のセッケンと結合して金属セッケンに変えてしまうのかという点から考察します。セッケンは R-COONa で表されますが、一般に用いられるセッケン分子で R が一番小さなものが炭素数 12 で飽和型のラウリン酸ナトリウム、R が一番大きなものが炭素数 18 で飽和型のステアリン酸ナトリウムです。分子量はラウリン

酸ナトリウムが 222.3、ステアリン酸ナトリウムが 306.5、炭酸カルシウムが 100.1 となります。セッケンが炭酸カルシウムと結合するのは下のよう形で表されます。

$2(R-COONa) + CaCO_3 \rightarrow (R-COO)_2Ca + Na_2CO_3$
よって、ラウリン酸ナトリウムであれば 222.3g × 2 の 444.6g が 100.1g の炭酸ナトリウムと結合して金属セッケンになります。また、ステアリン酸ナトリウムであれば、306.5 × 2 の 613g のラウリン酸ナトリウムが 100.1g の炭酸ナトリウムと結合します。100.1 を 100 に丸めてしまうと、100ppm の硬水は 445～613ppm のセッケンと結合することになります。

通常の洗濯用石鹼に含まれるセッケンの標準使用濃度は純石鹼で 35g/30L = 0.1167%、アルカリ剤配合石鹼で 40g/30L、石鹼純分が 60%程度としてセッケン濃度は 0.08%程度となります。よって、0.08～0.12%、すなわち 800～1200ppm のセッケン分が洗浄液中に含まれるのですが、100ppm の硬度の水を用いると、400～600ppm のセッケン分が金属セッケンになってしまうこととなります。よって概算で、水の硬度が 100ppm では標準使用濃度のセッケンの 1/2 が、50ppm では 1/4 が、200ppm では全量が金属セッケンになってしまうこととなります。

一般に日本で使用される洗剤類の標準使用濃度は硬度 100ppm 程度の水を使用することを前提にしていると考えられますが、そうすると実際の洗浄作用に寄与するセッケン分は 1/2 で、残りの 1/2 は硬度成分に結合して失われる分であるということになります。硬度ゼロの蒸留水を用いる場合には標準使用濃度の 1/2 でも適切な洗浄力が得られるということになるでしょう。

このように、セッケンは水の硬度で大きく左右されますから、本来は大量の水に薄めて使用するには不向きであるといえるでしょう。そのため、セッケンに相性の良い炭酸ナトリウムを加えて耐硬水性を高めるとか、金属イオン封鎖作用を有する物質を添加する等の工夫がなされています。