

硬度について

On Water Hardness

江河 明日香・駒城 素子

Asuka EGAWA and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

水は、「衣食住」の全てにおいて関わっていて、私たちの生活に密着している。その水の中には、さまざまな成分が含まれており、生活に不都合なものもある。水がどのような性質をもち、どのような使用に適しているかを知るのは大変大切なことである。水の性質の表し方として、硬度、アルカリ度および全溶解固形分が挙げられる。

本稿では、まず水に含まれる成分について述べ、次に洗浄と深く関係のある「硬度成分」についてまとめることとする。

2. 陸水の科学³⁾

地球は、水が存在するただ一つの惑星である。しかし、この地球上の水の大部分は塩分を多く含む海水で、陸上生物の生命を支えるに必要な陸上の淡水は全地球上にある水のわずか0.05%に過ぎない。地球上の水は絶えず太陽輻射で暖められ、少しずつ大気中に蒸発していく。大気の水蒸気として供給された水は、水蒸気や雲として10日間ほど大気中に逗留したあと再び雨や雪の形で地上に落ちてくる。陸地に落ちた水は、一部が蒸発、残りは湖沼水や地下水、河川水の形で陸に一時的に滞留したあと、最終的に海へ流出する。このように地球上の水は大気・陸・湖川・海を通じて循環している。この水の循環に伴い各種物質も地球上を循環する。すなわち、大気中に浮遊して

いる物質や可溶性ガスは水滴に溶け込み、降水とともに地上に落下する。陸上に供給された水は陸上を流下している間に、岩石や土壌、さらに生物との間の物理的、化学的、生物的反応により、陸起源の物質をさらに溶かし込み、また、各種物質交換を繰り返しながら、海に流出していく¹⁾。

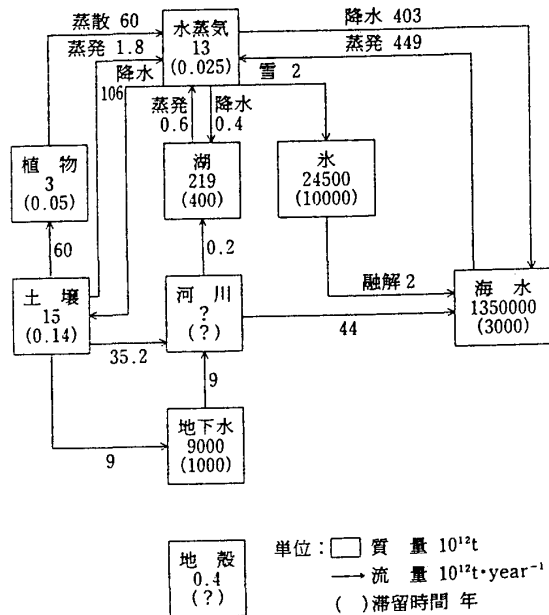
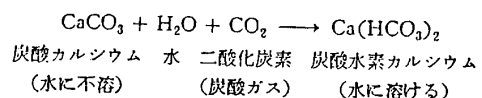


図1 地球における水の循環²⁾

その結果、陸水には多くの成分が存在することとなる。その成分を決定する要因の一つに降水がある。先に述べたように、雨水は二酸化炭素が溶け込んで酸性となっている。大陸地殻の表層は若い堆積岩に覆われ、そのうち石灰石(炭酸カルシウム CaCO₃)などは酸性の雨にあたると風化されやすい。したがって石灰岩地帯の陸水にはカルシウムイオンが多く含まれ、硬度が高くなる。

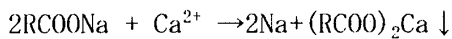


また、ケイ酸塩鉱物には灰長石などカルシウム塩が多く、水によって風化して粘土鉱物になり、カルシウムイオンを放出する要因となる。海水に含まれる塩分は、海浜地域の雨に多く含まれているほか、内陸で降る雨にも少しは溶けている。主成分は塩化ナトリウム NaCl なので、雨水にはナトリウムイオン Na^+ と塩化物イオン Cl^- が多い。よって雨水の影響が大きい地域の川なら、まず、ナトリウムイオン Na^+ が最大量を占める。

淡水に溶けた金属元素は、地域によらず、主に、カルシウムイオン Ca^{2+} 、ナトリウムイオン Na^+ 、マグネシウムイオン Mg^{2+} 、カリウムイオン K^+ の4つである³⁾。

3. 水の硬度を生じる金属元素⁴⁾

水の硬度を生ずる金属元素の中で、最も重要なのはカルシウムとマグネシウムである。これらの元素は、脂肪酸せっけんと難溶性の金属せっけんを生成し、洗浄作用を低下させる。



R : 脂肪酸残基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

カルシウムやマグネシウムを多く含む水は、せっけんの働きを阻害するだけでなく、ボイラー内で加熱によって沈殿物（鱗石）を生じることなど、一般に生活用水や工業用水としては不適当である。

そのほかの金属元素、例えば鉄やマンガンも水に不溶なせっけんをつくるので、硬度の原因ではあるが、カルシウム、マグネシウムの量と比べて問題にならないくらい少量である。それゆえに硬度を算出する際にはその量を無視して考える。

4. 硬度の定義とその測定方法⁴⁾

○定義—アメリカ式硬度とドイツ硬度

硬度を表わすにはアメリカ式とドイツ式の二つの方式があるが、両者はカルシウムがどんな形で地中に含まれているかという考え方と単位が異なる。

アメリカ式 :

カルシウムが地中に炭酸塩（炭酸カルシウム CaCO_3 ）として存在し、それが水に溶け込んできたと仮定した場合、水中に含まれるカルシウム（イオンはどれだけの炭酸カルシウムに由来するか）の量をもとの炭酸カルシウムの濃度（ppm, この場合 mg/L に等しい）で表す。

ドイツ式 :

カルシウムが地中に酸化物（酸化カルシウム CaO ）として存在し溶け込んできたと仮定した場合、水中に含まれるカルシウムイオン Ca^{2+} はどれだけの酸化カルシウムに由来するか。硬度はドイツ硬度とよばれ、水 1 立方メートルに 10 グラム（すなわち 10mg/L）の酸化カルシウムが含まれる場合を 1°DH として表す。

それ以外でも、 $\text{Ca}^{2+} = 40$ 、 $\text{Mg}^{2+} = 24.3$ であるから、 $\text{CaCO}_3 = 100$ に換算して $2.5 \times$ （カルシウムイオン濃度 mg/L） $+ 4 \times$ （マグネシウムイオン濃度 mg/L）

で、おおよその硬度が求められる。

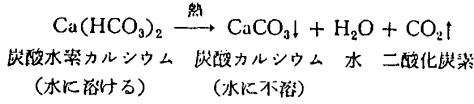
アメリカ式硬度からドイツ式への換算は、次のように求められる。 CaO の分子量が 56、 CaCO_3 の分子量が 100 であるから、

$$1^\circ \text{DH} = 17.85 \text{ ppm}$$

の関係が成り立つ。

また硬度は陰イオンの状態に対応しても命名され、炭酸水素イオンに対応する硬度を炭酸塩硬度（あるいは一時硬度）という。

その意味は、煮沸することによって炭酸カルシウムになって沈殿し、水中から除去される、少なくとも大部分がなくなってしまう硬度のことである。

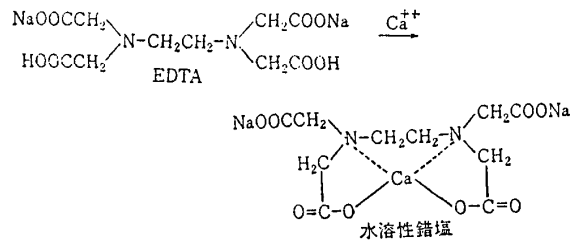


その他の強酸イオンに対応する硬度を非炭酸塩硬度（あるいは永久硬度）といい、その和が全硬度である。

硬水とはドイツ硬度で 20° DH 以上のものを、軟水とは 10° DH 以下のものを指す。しかし、現在ではアメリカ式の表示が一般的であること、日本とヨーロッパでは基本となる河川水の硬度に約 5 倍ほどの差があることから、日本では 100ppm 以下を軟水、200ppm 以上を硬水として定義し、ヨーロッパでは 500ppm 以下を軟水、1000ppm 以上を硬水として定義している⁴⁾。

○硬度の軟化法^{4)、5)}

水中の硬度成分を除去する方法を軟化という。それには、イオン交換法を始めとして石灰ソーダ軟化法、リン酸塩軟化法などがあるが、EDTA（エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム）法によるのが普通である。この方法は、水中の硬度成分や鉄分を水溶性錯塩としてキレートする。



衣料用合成洗剤に配合されるビルダーには、この硬水軟化の役割を担うものがあり、例えば、かつてのリン酸塩は有効な硬度成分封鎖剤であった。富栄養化問題から配合されなくなり、以後ニトリロトリ酢酸塩（NTA）、クエン酸塩などが検討され、現在では合成ゼオライトが使用されている。

表 1 日本の河川水の平均的組成 (単位:mg/l)⁶⁾

地域	採水回数	カルシウムイオン Ca ⁺⁺	マグネシウムイオン Mg ⁺⁺	ナトリウムイオン Na ⁺	カリウムイオン K ⁺	重炭酸イオン HCO ₃ ⁻	硫酸イオン SO ₄ ⁻²	塩化物イオン Cl ⁻	硝酸イオン NO ₃ ⁻	鉄イオン Fe	シリカ SiO ₂
北海道	22	8.3	2.3	9.2	1.45	33.9	10.7	9.0	0.01	0.50	23.6
東北	35	7.7	1.9	7.3	1.06	19.9	17.6	7.9	0.01	0.49	21.5
関東	11	12.7	2.9	7.3	1.43	42.4	15.9	6.1	0.03	0.23	23.1
中部	42	8.9	1.7	4.8	1.05	30.1	7.7	3.9	0.02	0.14	13.7
近畿	28	7.6	1.3	5.5	1.04	27.4	7.4	5.3	0.01	0.11	12.1
中国	25	6.7	1.1	6.5	0.94	27.2	4.4	6.6	0.00	0.05	14.1
四国	19	10.6	1.5	3.8	0.66	37.2	5.7	2.4	0.00	0.01	9.8
九州	43	10.0	2.7	8.6	1.84	40.9	13.1	4.6	0.04	0.13	32.2
全国	225	9.1	1.9	6.6	1.18	32.4	10.3	5.7	0.02	0.21	18.8

表 2 世界の河川水の平均的組成 (単位:mg/l)⁶⁾

地域	カルシウムイオン Ca ⁺⁺	マグネシウムイオン Mg ⁺⁺	ナトリウムイオン Na ⁺	カリウムイオン K ⁺	重炭酸イオン HCO ₃ ⁻	硫酸イオン SO ₄ ⁻²	塩化物イオン Cl ⁻	硝酸イオン NO ₃ ⁻	鉄イオン Fe	シリカ SiO ₂
北米	2.0	5.0	9.0	1.4	68.0	20.0	8.0	1.0	0.16	9.0
南米	7.2	1.5	4.0	2.0	31.0	4.8	4.9	0.7	1.40	11.9
ヨーロッパ	31.1	5.6	5.4	1.7	95.0	24.0	6.9	3.7	0.80	7.5
アジア	18.4	5.6	9.3		79.0	8.4	8.7	0.7	0.10	11.7
アフリカ	12.5	3.8	11.0	-	43.0	13.5	12.1	0.8	1.30	23.2
オーストラリア	3.9	2.7	2.9	1.4	31.6	2.6	10.0	0.5	0.30	3.9

5. 諸国の水事情

一般にヨーロッパの水は、硬度が高く、日本は硬度が低い。この違いはどこからくるのか？

広大な大陸が続くヨーロッパ諸国では4000m級の山々が連なり、河川はゆっくりと時間をかけて海へと流入していく。そのため、川の源流から河口までの距離が長くなる。その間に地殻に含まれているカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの硬度成分が多く溶け出す。さらに、地下に浸透した水が湧水になって再び地上に現れるまでに多くの時間がかかることも大きな理由の一つである。

また、土壌や岩盤の風化の度合いは地域によって実にさまざまに河川水の成分に大きな違いが現れている。風化されやすい堆積岩を流れる川は陽イオンの濃度が高く、逆に風化しにくい結晶質岩盤や、風化が進みきった土壌ではカルシウムイオンは少なく、ナトリウムイオンが主体となる³⁾。

表1、2に日本と世界の水を比較する。北アメリカは日本に比べてカルシウムイオンは少ないが、マグネシウムイオンが多いので全硬度が高くなる。オーストラリアは乾燥地帯で、水が大量に蒸発し、イオン濃度を上げ、石灰石 CaCO_3 の沈殿が進むのでカルシウムイオンの濃度は低い。

一般的には、天然水のうち、深井戸水や湧水などの地下水は地殻中の成分が溶解するので硬度が高い。巷で広く出回っているミネラルウォーターは、その組成が適当なものをいう。

また、塩分濃度の低い雨水を多く含む河川水などの地表水は軟水である⁷⁾。

日本のように上水道が完備されていない

欧米諸国の一部では、生活用水のほとんどを地下水に頼っているため、一般的な水道水の硬度は200~500ppm(ドイツ硬度では、約11~28°DH)と高い。そのままでは日常生活に支障をきたすほどである。そのため、欧米諸国では昔から軟水器が普及している。

<参考文献>

- 1) 坂本 充、水質汚濁研究, 14 (1991)
- 2) 半谷 高久、水質汚濁研究, 14 (1991)
- 3) J. アンドリュースら、「地球環境化学入門」、シュプリンガー・フェアラーク東京 (1997)
- 4) A. S. Behrman、「水はみんなのもの」、東京化学同人 (1971)
- 5) 矢部章彦・林雅子、「被服整理学・染色化学」、光生館 (1970)
- 6) 山中弘次、Foods Food Ingredients J. Jpn., 176(1998)
- 7) 玉虫伶太ら、「エッセンシャル化学辞典」、東京化学同人 (1999)