

石鹼を主成分とする林野火災用泡消火剤の開発 Development of Soap-based Extinguishant for Wildfire

秋葉 勇, 酒匂 恵, 秋野 雄亮, 亀本 康平, 櫻井 和朗, 上江洲 一也
Isamu Akiba, Megumi Sakou, Yusuke Akino, Kohei Kamemoto, Kazuo Sakurai and Kazuya Uezu

北九州市立大学国際環境工学部
Department of Chemistry, The University of Kitakyushu

高硬度水中でも使用可能な石鹼ベースの泡消火剤の開発を指向して、本研究では、Ca²⁺含有水で希釈された泡消火剤中での界面活性剤の分子集合構造に対するキレート剤添加の影響について小角 X 線散乱により検討を行った。EDTA、ASDA (L-アスパラギン酸-N,N-二酢酸 4 ナトリウム) をキレート剤として添加した場合、EDTA の方がより少量でも界面活性剤の析出を抑制できることを見出した。また、キレート剤中の窒素原子と Ca²⁺の化学量論比が 2:1 よりも Ca²⁺が少ない場合、界面活性剤が形成するミセルの構造に変化が見られないが、Ca²⁺の量がより多くなるに従い、界面活性剤がミセルからラメラ繰り返し構造を持つ集合体へと変化し、さらに Ca²⁺の量が増大すると界面活性剤が析出することが確認された。

キーワード： 泡消火剤、石鹼、キレート剤

背景と研究目的：

近年世界的に大規模な林野火災が頻繁に発生する傾向が見られ、人命や財産および森林資源に多大な損害を与えている。発生した林野火災の消火については、諸外国では被害を最小限にするために消火剤を散布することが通例となっているが、「焼損による直接被害」と「消火剤散布による環境負荷の間接被害」は未だトレードオフの関係にあり、消火剤の環境負荷をおそれて広大な森林を消失しているにもかかわらず消火剤使用を控えるケースもある。したがって、環境負荷を低減した林野火災用消火剤のニーズは年々高まっている。

北九州市立大学に設置された環境・消防技術開発センターでは、林野・河川における生態系への環境負荷を無視できるレベルにまで低減するために、主成分の界面活性剤を石鹼とした泡消火剤の開発を行っている。石鹼は、散布したときに環境中のミネラル分と速やかに錯形成して界面活性を失うことと、生分解性が高いという特性のため、生態系への影響が極めて低いことが明らかとなっている[1]。しかしながら、迅速な界面活性の失活は、泡安定性の低さと同義であり、消火剤としては好ましくない性質である。水の硬度が高い林野における火災においては、石鹼を主成分とする消火剤において高い泡安定性を実現することが極めて重要な課題である。また、石鹼のみを用いた場合、発泡性も低く、特に、硬度の高い水において顕著であり、消火剤として十分に機能することができない。したがって、この発泡性の改善も重要な課題である。

これらの特性を改善するためには、金属イオンを補足するキレート剤や泡に安定性を付与する補助界面活性剤の添加が考えられる。我々はこれまでに石鹼水にキレート剤である EDTA を添加したところ、硬水中においても要求値を十分に満たす泡安定性を示すことを確認している。また、小角 X 線散乱実験から、EDTA を添加した系では、高塩濃度においてもミセルの形状が安定に保持されていることを確認した。したがって、キレート剤の添加は極めて有効である。しかし、EDTA は環境毒性が高いため、林野火災の消火剤に用いることは好ましくない。そこで、EDTA に代わる環境毒性の低いキレート剤の選定が必要となる。そこで、本研究では、高硬度水中でも石鹼が安定にミセルを形成することができ、かつ環境毒性の低いキレート剤を選定することであり、ミセルの構造を小角 X 線散乱により評価することである。

実験：

ミリスチン酸カリウム (MyK)、オレイン酸カリウム(OK)、ラウリン酸カリウム(LK)および OK/LK の 1.0 mg/ml 水溶液に EDTA または ASDA を所定量添加し、これに所定量の CaCl_2 を加えた。ASDA が添加されていない石鹸水溶液は少量の CaCl_2 の添加により塩析が生じたが、ASDA の添加により Ca^{2+} が 20ppm まで塩析が生じないことを確認した。この溶液に対し、BL40B2 にて小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。検出器には 30cm×30cm のイメージングプレートを用い、入射光波長 1 Å、カメラ距離 0.7m で測定を行った。

結果および考察：

Fig.1 に MyK 水溶液、MyK+ Ca^{2+} 20ppm 水溶液 (MyK が塩析した溶液の上澄み) および MyK + Ca^{2+} 20ppm+ASDA 水溶液からの SAXS プロファイルを示す。MyK 水溶液からは $q=2\text{nm}^{-1}$ 付近に極大を持つ SAXS プロファイルが得られた。このプロファイルは脂質ミセルに特徴的なものであり、MyK が水溶液中でアルキル鎖をコアとしたミセルを形成していることが分かる。一方、 Ca^{2+} 20ppm 水溶液からの散乱プロファイルには、ミセルに由来する散乱が観察されなかったことから、塩析により脂質がすべて析出したと考えることができる。そのため、この系では石けんによる発泡は得られず、消火能が現れない。一方、ASDA を 5 および 10wt% 含む MyK + Ca^{2+} 20ppm+ASDA 水溶液からの SAXS プロファイルには、MyK 水溶液に見られた MyK ミセルに由来する特徴的な散乱が観察される。

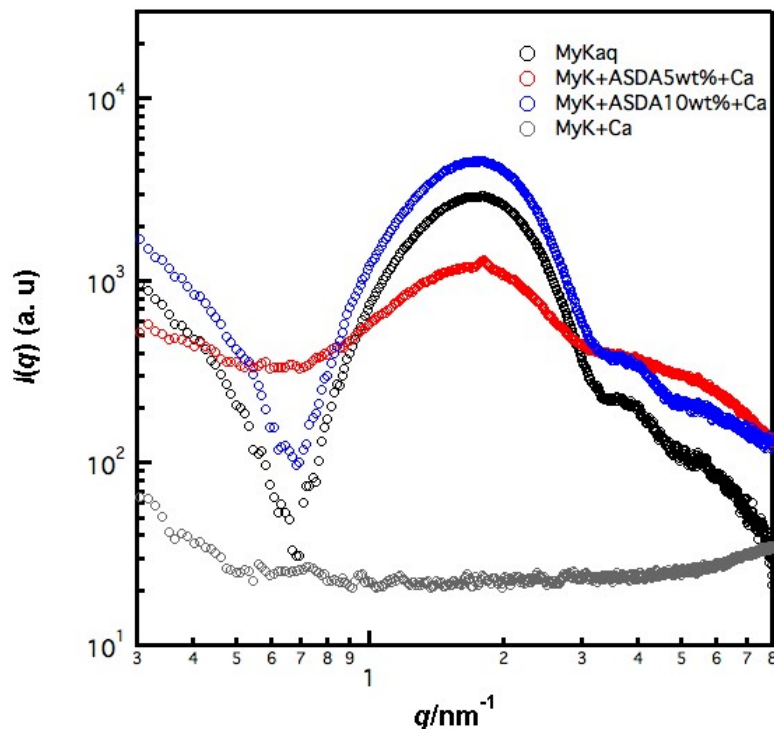


Fig. 1 Ca^{2+} 含有水で希釈されたミリスチン酸カリウム水溶液からの SAXS プロファイルに対する ASDA 添加の影響

このことは、MyK+ Ca^{2+} 20ppm+ASDA 水溶液中においては MyK ミセルの構造は Ca^{2+} が存在しているにも関わらず変化していないことが分かる。しかし、ASDA5wt%の場合は、溶液が僅かに白濁し、散乱プロファイルにも脂質の結晶化に由来する回折ピークが得られており、塩析を完全に抑制することはできていない。この系に対して発泡性能を評価したところ、ASDA10wt%の場合は MyK 水溶液と同様であり、また、EDTA を含む MyK+ Ca^{2+} 20ppm 水溶液と同等であることが確認された。従って、ASDA の存在は Ca^{2+} 添加による MyK の塩析を防ぎ、MyK ミセルの特性を維持することが分かった。この効果は EDTA の場合と同一であることから、ASDA がキレート

剤として機能していることが分かった。ASDA は EDTA と比較して環境毒性が極めて低いことから、当初の目的である、毒性の低いキレート剤として用いることができる。しかし、EDTA では 5wt% の添加で十分なキレート効果を示すのに対し、ASDA の場合、それよりも 2 倍程度必要である。他の石鹸水溶液に対しても同様の結果が得られたことか、この差は EDTA と ASDA の分子構造に起因すると考えられる。そこで、より定量的な検討を次に行った。

Fig.2 は、OK/LK の石鹸水溶液に Ca^{2+} を 100 および 200ppm 添加し、これに対して EDTA(左図) 又は ASDA(右図) を Ca^{2+} の等モル、2 倍モル、4 倍モル添加した際に得られた SAXS プロファイルである。EDTA を用いた場合、 Ca^{2+} に対して等モルの EDTA の添加において、ラメラ繰返し構造が確認されるが、同時にミセルの残存も確認できる。また、EDTA を Ca^{2+} に対して 2 倍モル添加した系では OK/LK=0.6/0.4 の混合系を除き、均一なミセル溶液であることが確認できる。一方、ASDA を添加した場合には Ca^{2+} に対して等モルの添加では界面活性剤はすべて析出しており、 Ca^{2+} に対して 2~4 倍モルの添加でミセルが系内に存在することが確認できる。このことから、EDTA と比較すると ASDA は 2 倍モルを添加することが必要であることが分かる。キレート剤の化学構造において、EDTA は 1 分子内に N を 2 つ有しているが ASDA では 1 つである。したがって、N と Ca^{2+} の化学量論比がキレート能の違いとして出現していることが分かった。

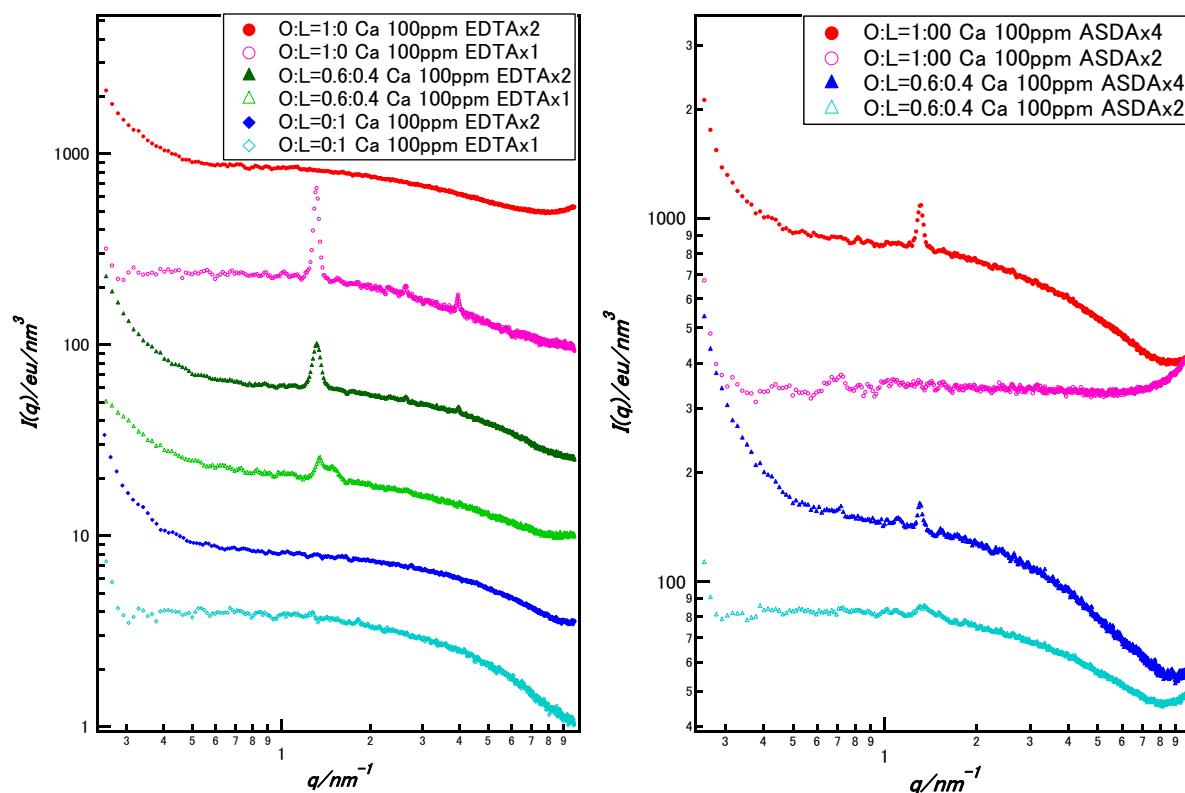


Fig. 2 Ca^{2+} 含有水で希釈されたオレイン酸カリウム/ラウリン酸カリウム水溶液からの SAXS プロファイルに対する EDTA(左)および ASDA(右)添加の影響

今後の課題：

今後は ASDA の類似化合物のなかで、より少量で効果を示すキレート剤を探索していくことが必要である。

参考文献：

- [1] H. Mizuki, M. Toyomura, K. Uezu, H. Yasui, T. Kawano, **I. Akiba**, T. Kawahara, S. Hatae, N. Sakamoto, M. Akiyama, C. Mizota, H. Umeki, and K. Yamaga, *J. Environmental Engineering and Management*, **2010**, in press.