

不飽和脂肪酸の酸化発熱に伴う出火危険性の解明 (第2報)

木田 清春*, 黒田 裕司*, 鳥谷 淳*

概 要

油脂に係る自然発火火災は、不飽和脂肪酸の酸化発熱に起因する。様々な油脂に対して自然発火の危険性を明確にするため、平成21年度の検証では、不飽和脂肪酸を含む油脂の「最大発熱速度」及び「ヨウ素価」を測定し相関性を確認した。平成22年度は自然発火実験を行い「油脂の種類」、「油脂量」、「温度」及び「湿度」等の因子による影響を確認することで、自然発火の危険性の総合的な評価を行った。

1 はじめに

マッサージ用オイルや艶出し塗料等に用いられる油脂には、化学構造中に不飽和結合を有する不飽和脂肪酸を含むものが多く、このような油脂の染み込んだタオル等の自然発火火災が東京消防庁管内で毎年20件前後発生している。

そこで本検証では、様々な油脂に対して自然発火の危険性を明確にし、出火原因判定の資料とすることを目的として検証を行った。

平成21年度の検証では、不飽和脂肪酸を含む油脂の「最大発熱速度」及び「ヨウ素価(不飽和性の尺度)」を測定し相関性を確認した¹⁾。平成22年度はその結果を基に、「油脂の種類」、「油脂量」、「雰囲気温度」及び「相対湿度」の因子を含めた自然発火実験を行うことで、それらの因子による影響を検証し、自然発火に至る危険な条件について考察した。

2 検証方法

(1) 自然発火の実験方法の検討

ア タオルの使用

本検証は油の染みたタオル等が洗濯乾燥機内で出火した事例を想定しているため、油脂を含有させる試料は、綿製のタオルを使用した。

イ タオルの量、タオルの堆積方法及びタオルの乾燥

実験に使用するタオルの量は1枚(85cm×34cm)を32等分にし、合計2.5枚分を使用した。2.5枚分のタオルのうち保温用として2枚分、油脂を染み込ませるタオル(以下「油含有タオル」という)を0.5枚分とした。うすいシート状のものを積み重ねる状況が熱をよく蓄積するため、堆積方法は図1及び写真1のとおりにした。タオルは測定前に80℃で2時間乾燥させた後、デシケータに24時間以上保管したものを使用した。

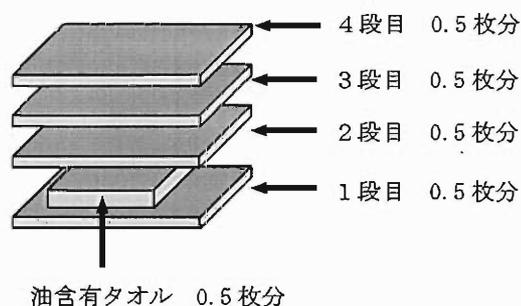


図1 タオルの堆積状況(模式図)

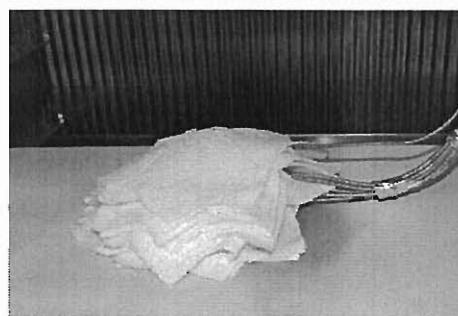


写真1 タオルの堆積状況及び熱電対設定状況

ウ 熱電対の配置等

熱電対はJIS K熱電対を使用し、熱電対の配置は写真1及び図2のとおりである。

予備実験の段階で図2の5点により測定を行ったが、必ずしも設定した1箇所の熱電対の位置から発熱が開始するとは限らなかった。そこで、同じ高さに3点の熱電対を設定し、3点の測定値の平均を測定結果とした。

エ タオルの高さ

タオルの高さが熱の蓄積に関係するため、高さを統一

する必要があり、今回はタオル（試料全体）の高さを約7cmと定めた。

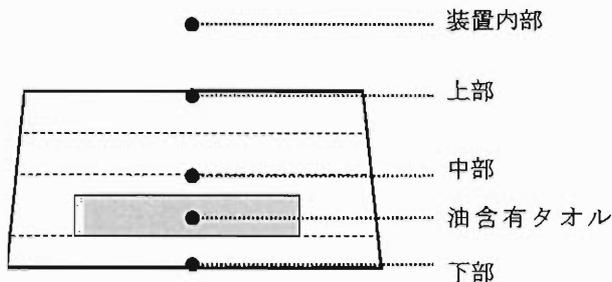


図2 熱電対の設定位置（試料側面図）

オ 予熱

常温から設定温度に達するまでには多くの時間を要するため、乾燥器に試料（保温用タオル及び油含有タオル）を入れ予熱した。

今回の検証で行う温度設定の最低温度は 80℃であるため、その温度より低い温度とする必要がある。このため、予熱の際の乾燥器の設定温度を 60℃とし、予熱時間を 30 分間とした。

カ 誘導時間、測定開始及び測定終了の判断基準

試験体の中心部が雰囲気温度に達してから急激に発熱を開始するまでの時間を誘導時間とし測定した²⁾。

本検証では、誘導時間を、試料温度が T (℃) から (T + ΔT) (℃) まで上昇するために要する時間とした。

ΔT は発熱したと見なした温度上昇幅のことで、本検証では 3 (℃) とした。

測定開始とする時間は、試料の予熱後、恒温器に試料を設定した時点とし、測定終了の判断はいずれかの熱電対の温度表示が 350℃を超えた時点とした。

綿の熱に対する性質は、105℃までは水分を放出するだけで変化をしないが、長時間の加熱で変化をする。140℃以上で弱化しはじめ、160℃以上では分子内脱水が始まり繊維の破裂が起こり、250℃以上では炭化が激しく黄変し、320℃で発火する³⁾。このことより、試料が発火したと判断する温度を 350℃とした。

キ 実験装置（恒温器、恒温恒湿器）

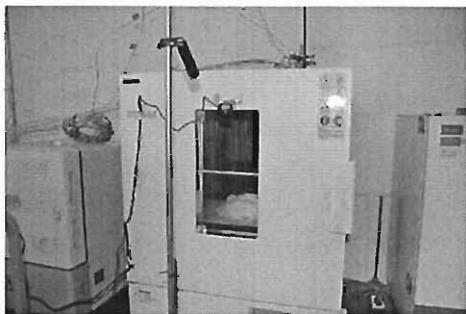


写真2 恒温器

実験装置は、恒温器（株式会社いすゞ製作所製熱風循環式定温恒温器 soyokaze、写真2）を使用した。実験項目で湿度の影響を検証する際には湿度も調節できる恒温恒湿器（株式会社いすゞ製作所製低温恒温恒湿器 HPAV-120-20）を使用した。

(2) 自然発火実験方法

誘導時間がどのように変化するか、以下のように様々な条件で自然発火実験を行った。

ア 油脂量及び雰囲気温度による影響

亜麻仁油を試料とし、表1に測定した条件（油脂量及び雰囲気温度）を○で示す。

表1 測定条件（油脂量と雰囲気温度）

量 温度	5g	7.5g	10g	15g	20g	25g	30g
80℃	—	—	—	○	—	—	—
90℃	—	—	—	○	—	—	—
100℃	○	○	○	○	○	○	○
120℃	—	—	—	○	—	—	—

イ 油脂の種類による影響

平成 21 年度の検証では油脂等の「ヨウ素価」及び「最大発熱速度」の測定を行い、油脂等のヨウ素価が大きいものほど最大発熱速度も大きいという結果を得た。

本検証は、実大規模で平成 21 年度の結果を確認することが目的の一つであるため、平成 21 年度に検証を行った油脂等からいくつか選定して自然発火実験を行った。

2(2)アから得た結果を基に、油脂量を 15g、雰囲気温度 120℃とした。油脂の種類は、亜麻仁油、グレープシードオイル、小麦胚芽、菜種油、アーモンドオイル、オリーブオイル、マカデミアナッツオイル、塗料A及び塗料Bとして、不飽和脂肪酸からリノール酸を選定した。以下、各種油脂及び不飽和脂肪酸を「油脂」と表現する。

ウ 湿度による影響

本検証では、洗濯乾燥機内の環境を考慮しているため雰囲気温度を 80℃とし、湿度を 20%、40%、60%及び 80%として測定した。

測定油脂は、80℃の温度環境下では発火するまでかなりの時間を要することから、ヨウ素価の大きいリノール酸及びリノレン酸で行った。

(3) 試料の劣化（酸化）による検証

一般的に開封済みの油は発熱時間が早くなる、即ち新品の油より劣化した油の発熱性は高いと言われている⁴⁾。以下、油が酸化した状態を「劣化」と表現する。このことから、2(2)イで使用した試料の劣化状態及び油脂の劣化による発熱の影響をそれぞれ確認した。

ア 過酸化価（P.O.V.）の測定

試料の劣化の状態を確認するため、過酸化価を測定した。

過酸化価とは、試料中に存在する過酸化物の量に対

応する価であり、油脂の初期自動酸化の程度を知る目安とされている⁵⁾。

測定には、POV 試験紙（柴田科学株式会社製）を使用した。POV 試験紙は遊離したヨウ素をデンプン指示薬で発色し、付属の色見本を用いて過酸化価を測定するのである。

イ 油脂の劣化状態による影響

亜麻仁油を試料として、熱（50℃）及び紫外線（波長 254nm 及び 365nm）により負荷をかけ、加速度的に劣化させた。その試料を用いて発熱の状況を恒温器により検証した。なお、負荷条件は次のとおりである。

- (7) 「50℃－8 時間」
- (4) 「50℃－60 時間」
- (9) 「50℃－60 時間」及び「紫外線照射 32 時間」
- (4) 等温微量熱量計による最大発熱速度の測定

平成 21 年度の検証に引き続き、油脂の発熱について等温微量熱量計で測定を行った。測定には等温微量熱量計（TA インスツルメント社製 TAM III）を使用し、平成 21 年度の検証と同様の測定方法（測定容器は 4 ml ガラス製アンプル、空気流量は 10ml/h 等）で行った。

ア 雰囲気温度の影響

試料（0.1 g）は亜麻仁油及びリノール酸を使用し、湿度 60% とし、温度の設定を 80℃、60℃及び 40℃として最大発熱速度を測定した。

イ 湿度の影響

試料（0.1 g）は亜麻仁油及びリノール酸を使用し、温度 80℃とし、湿度の設定を 60%、40%、20%及び 0%として最大発熱速度を測定した。

さらに、綿にリノール酸（0.01 g）を含ませた試料も同様に測定した。

ウ 総発熱量の確認

平成 21 年度の検証では最大発熱速度の測定を重点的に行った。

本検証では、最大発熱速度及び総発熱量の関係を把握するために以下の条件で測定を行った。

試料量の違いによる最大発熱速度及び総発熱量を比較検討した。試料はリノール酸を使用し、試料量を 0.01 g、0.05 g 及び 0.1 g の 3 種類とした。

3 検証結果及び考察

(1) 恒温器による自然発火検証結果

油含有タオル部分の温度の測定が発火の判断で最も重要となる。そのため、図 3 から図 10（図 8 は除く）までに示す熱電対の測定結果は、「油含有タオル中央部分」の熱電対 3 点の測定値の平均値を示したものである。

ア 油脂量による影響

油脂量による影響は図 3 及び表 2 のとおりである。なお、図 3 については、250 分から 450 分までの測定結果を示す。

油脂量が 5 g から 20 g と多くなるほど、誘導時間が短

くなる（早く発熱する）が、25 g 及び 30 g の油脂量については 20 g と比較すると誘導時間が長くなった。

25 g 以上で、誘導時間が長くなるのは、タオルの空隙が油脂である程度満たされたためと考えられる。油脂をタオルに浸み込ませることは酸化反応する表面積を大きくするためだが、25 g 以上の油脂量はその許容量を超えるものと考えられる。

図 3 のとおり油脂量が 5 g 及び 7.5 g ではタオルは炭化するが、発火に至らなかった。図 3 及び表 2 のとおり、油脂量が 7.5 g と 10 g では誘導時間が逆転しているが、7.5 g では発火しなかった。7.5 g と 10 g の間の油脂量に発火する最少の油脂量があると考えられる。

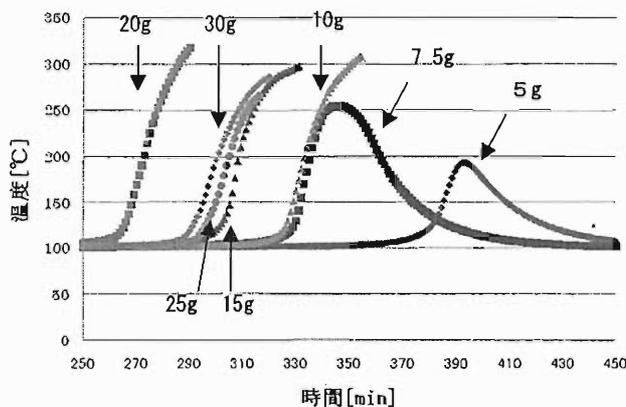


図 3 油脂量の比較

表 2 油脂量による影響（誘導時間）

油脂量 [g]	5	7.5	10	15	20	25	30
誘導時間 [min]	230	151	156	116	99	111	107
発火有無	無	無	有	有	有	有	有

以上のことから、油脂量が少なすぎると、発火せず、多すぎてもタオルの油脂吸収許容量を超え、ある量までしか誘導時間が短くならないことが確認できた。

イ 雰囲気温度による影響

雰囲気温度による影響は図 4 及び表 3 のとおりであり、雰囲気温度が 80℃、90℃、100℃及び 120℃と高くなるとともに誘導時間も短くなり早く発熱し発火することが確認できた。

図 4 より温度の影響はかなり大きいことが確認できた。

亜麻仁油は今回検証した植物油の中では、ヨウ素価が最大であり、他の油脂と比較しても、発熱性が非常に高い。他の油脂で 100℃以下の条件で実験を行うと非常に時間がかかることが推測できる。このことから、いくつかの油脂の発熱性の比較検証を行う際の温度を 120℃と定めた。

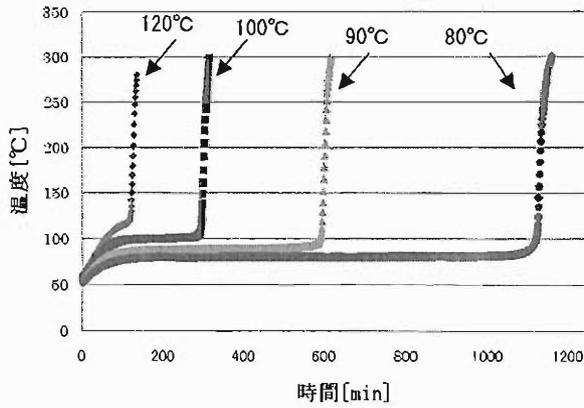


図4 雰囲気温度の比較

表3 雰囲気温度による影響（誘導時間）

温度[°C]	80	90	100	120
誘導時間[min]	915	313	129	2

ウ 油脂の種類による影響

数種類の油脂で比較検証を行った結果は図5及び表4のとおりである。

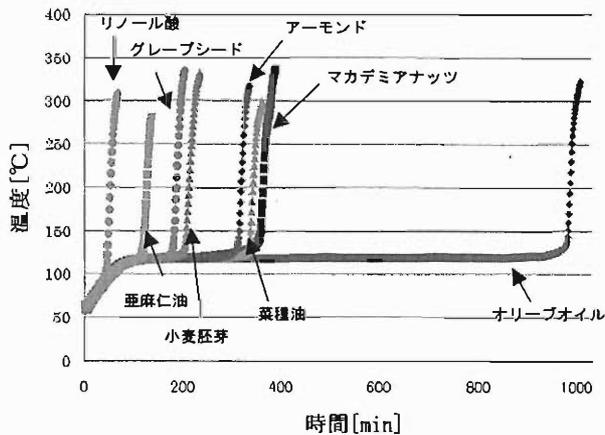


図5 油脂による比較

表4 油脂の種類による影響

油脂の種類	ヨウ素価	誘導時間 [min]
リノール酸	174	0.3
亜麻仁油	181	2
グレープシードオイル	137	12
小麦胚芽	130	21
菜種油	118	31
アーモンドオイル	97	23
オリーブオイル	93	742
マカデミアナッツオイル	76	54
塗料A	85	—
塗料B	37	—

誘導時間は概ねヨウ素価の大きい順に短くなったが、いくつかの油脂については、当てはまらなかった。

ヨウ素価の順に必ずしもならなかった原因の1つに、3(2)イで述べる測定した試料の劣化度が大きく関わっていると考えられる。

もう1つの原因として、等温微量熱量計による総発熱量及び発熱開始時間の影響も考えられる。マカデミアナッツオイルとオリーブオイルの逆転状況はマカデミアナッツオイルの等温微量熱量計の総発熱量がオリーブオイルより大きく、発熱開始時間も早いことが大きく関わっていると考えられる。

このことから、ヨウ素価の数値のみから、誘導時間を予測することはできず、等温微量熱量計の測定及び劣化度の状況を確認することが必要である。

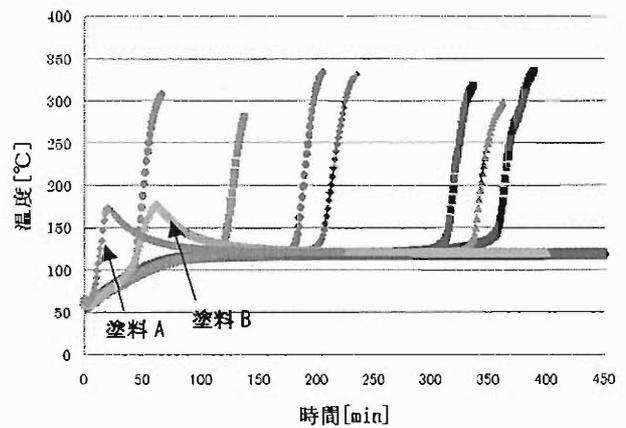


図6 油脂による比較（塗料試料あり）

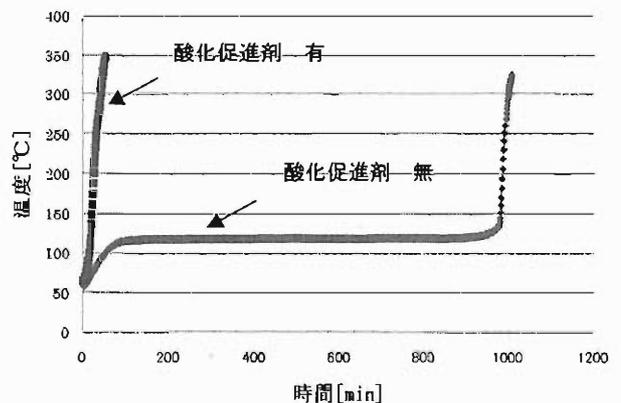


図7 酸化促進剤の影響（自然発火実験）

図6は図5のオリーブオイルを除いた図に塗料関係試料を追加したものである。塗料A及び塗料Bは酸化促進剤（乾燥剤）が含まれているため、自然発火の危険性が高く、本検証でも発火することが予想された。しかし、塗料A及び塗料Bの誘導時間は測定できない程短く、急激に発熱したが発火に至らなかった。そこで各試料を15gから30gに増やして測定した。その結果、塗料Bは油

脂量を増やすと若干誘導時間が短くなるが、温度は低く、発火しなかった。塗料 A も同様に発火せず、さらに温度は低い結果となった。

発火しない原因として、総発熱量の影響が考えられたため、等温微少熱量計により測定しその結果を 3(3)ウで示す。

油脂に酸化促進剤を添加し、発熱性について確認した結果を図 7 に示す。3(1)ウにおいて測定した数種類の油脂の中で、オリーブオイルはヨウ素価は小さく、誘導時間も一番長いため、オリーブオイルに酸化促進剤としてナフテン酸コバルト 6 vol% 溶液を 10% 添加した。その結果、塗料と同様に、誘導時間が短くなった。また、塗料 A 及び塗料 B と違い発熱してそのまま発火した。

平成 21 年度の検証において等温微少熱量計で行ったオリーブオイルの酸化促進剤の添加結果 (図 8 参照) と同様に酸化促進剤による大きな影響を確認することができた。

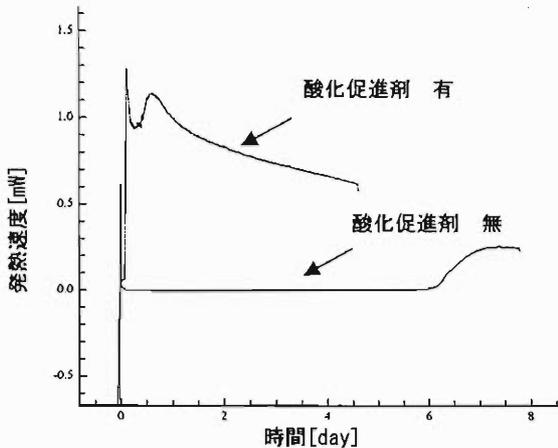


図 8 酸化促進剤の影響 (等温微少熱量計)

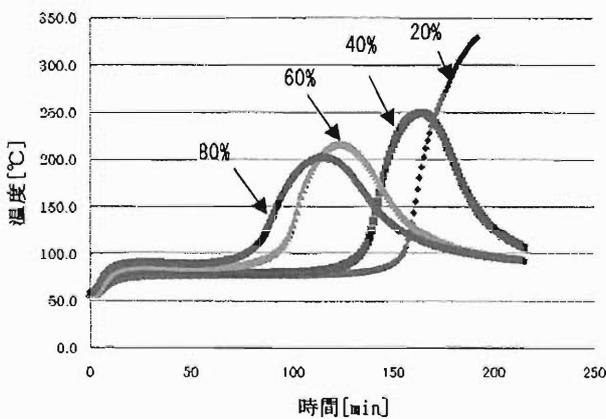


図 9 湿度の比較

表 5 湿度による影響

湿度 [%]	20	40	60	80
誘導時間 [min]	75	59	55	47
発火有無	有	無	無	無

エ 湿度による影響

80°C の設定温度でリノレン酸を使用して、湿度による影響を測定した。その結果、発熱開始時間が早く、誘導時間で比較することが難しく、3つの条件 (20%、40% 及び 60%) で、それほど誘導時間に差はなかった。しかし、発火の有無については 20% 及び 40% では発火したが、60% の湿度では、発火しない結果となった。

リノレン酸よりヨウ素価が低いリノール酸で検討した結果、図 9 及び表 5 のとおりとなり、リノレン酸に比べ若干発熱開始時間が遅くなった。

湿度が高いほど、発熱開始時間は早くなるが、発熱温度は低かった。逆に湿度が低いほど、発熱開始時間は遅くなるが発熱温度が高くなる傾向で、測定条件の中で一番低い湿度の 20% でのみ発火した。

これは、ある程度の湿度まで、水分は触媒的要素として働き、反応速度が加速するためである。しかし、水分が多すぎると熱の伝導性がよくなり自然発火を起こしにくくすることが考えられる。

このことから、自然発火は湿度に影響を受けるが、湿度の高低で、自然発火の危険性を評価することは難しいことがわかった。しかし、今回の設定条件では、発熱開始時間は、湿度が高いほど早く、発火 (又は高温度まで発熱) する確率は、湿度が低いほど高い結果となった。

(2) 試料の劣化の確認及び検証結果

ア 過酸化物価 (P. O. V.) の測定

3(1)ウで測定した試料について過酸化物価を確認した結果、菜種油よりアーモンドオイルの劣化度が大きかった。

イ 油脂の劣化による影響

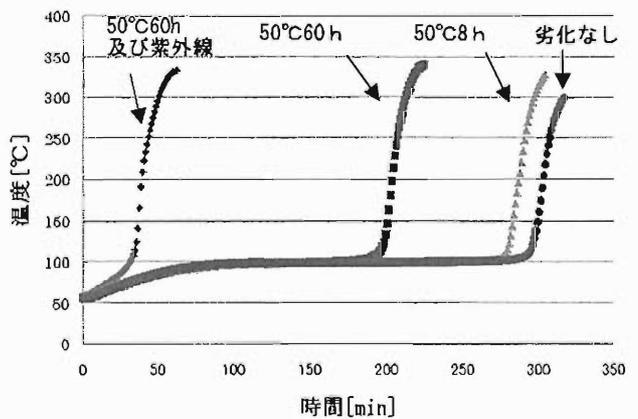


図 10 劣化状態の比較

表 6 油脂の劣化状態による影響

劣化状態	劣化なし	50°C (8h)	50°C (60h)	50°C (60h) 及び紫外線
誘導時間 [min]	130	101	37	0

亜麻仁油を劣化させた状態にして発熱の状況を測定した結果は、図 10 及び表 6 のとおりである。

劣化させていない亜麻仁油と比べ、熱だけを加えて(50℃-8時間又は60時間)劣化させた油、さらに紫外線を照射し(32時間)劣化させた油は、より早く発熱を開始し危険性が高いことが確認された。

以上のことから、3(1)ウの結果で、菜種油とアーモンドオイルのヨウ素価と誘導時間の関係が逆転した原因として、測定に使用した菜種油よりアーモンドオイルの劣化度が大きかったことが要因の一つであると考えられる。

(3) 等温微量熱量計による最大発熱速度の測定結果

ア 温度の影響

温度の影響について確認した結果は図 11 及び表 7 のとおりである。

亜麻仁油及びリノール酸のいずれの試料も温度が高くなるほど、最大発熱速度も増加し、発熱開始時間も早くなることが確認できた。

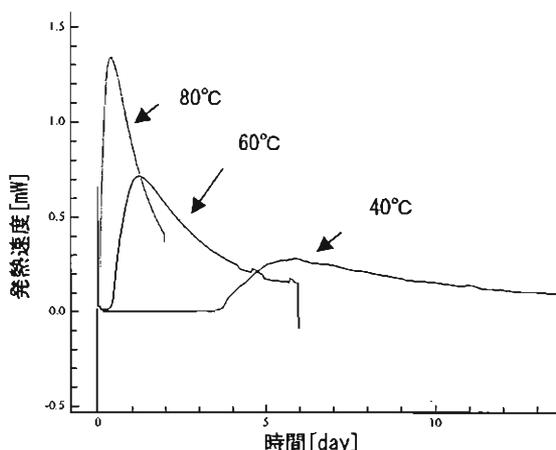


図 11 リノール酸の発熱速度 (温度比較)

表 7 温度の影響 (亜麻仁油及びリノール酸)

雰囲気温度[℃]	40	60	80
亜麻仁油 最大発熱速度[mW]	0.216	0.540	1.005
、リノール酸 最大発熱速度[mW]	0.282	0.718	1.344

イ 湿度の影響

亜麻仁油及びリノール酸のいずれの試料も湿度が変化しても、最大発熱速度及び発熱開始時間にそれほど影響がない結果となり、3(1)エの結果とは異なった。そこで、3(1)エの条件と同様に油脂を綿に染み込ませた状態で測定した。これは、油脂を綿に染み込ませることで酸素と反応する表面積が大きくなり、酸化反応の湿度に対する影響をより詳細に確認できると考えたためである。その結果は図 12 及び表 8 のとおりである。僅かではあるが湿度が高いほど最大発熱速度が低い傾向が確認できた。

以上のことから、湿度による影響を確認できたが、温

度による影響より低いことは再確認できた。

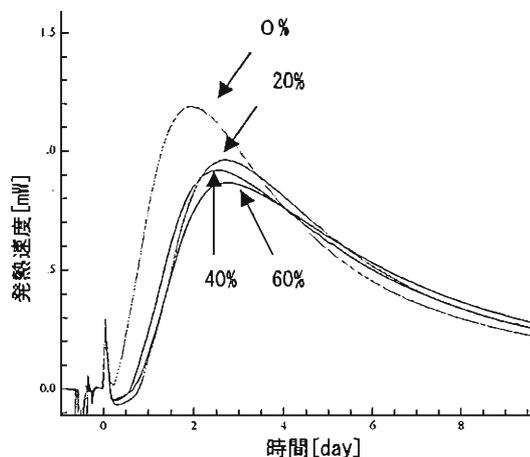


図 12 リノール酸の発熱速度 (湿度比較)

表 8 湿度の影響 (亜麻仁油及びリノール酸)

相対湿度[%]	0	20	40	60
リノール酸+綿 最大発熱速度[mW]	1.187	0.967	0.923	0.864

ウ 総発熱量の確認

結果を図 13 及び表 9 に示す。総発熱量の測定は測定開始前のベースラインから測定終了後のベースラインまでの面積により求めた。

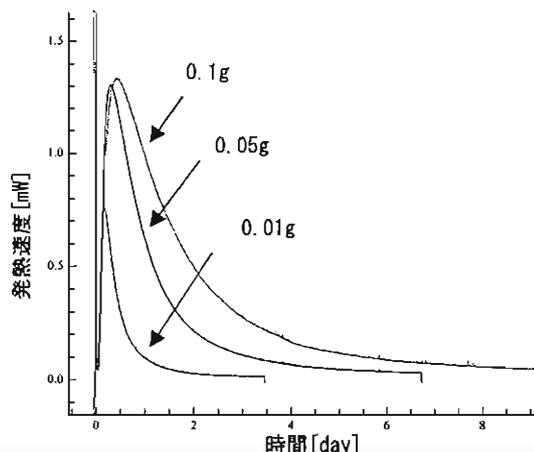


図 13 リノール酸の発熱速度 (総発熱量の比較)

表 9 最大発熱速度と総発熱量

油脂量[g]	0.01	0.05	0.1
最大発熱速度[mW]	0.752	1.298	1.331
総発熱量[J]	26.2	120.1	231.8

試料量が5倍、10倍となることで、総発熱量も概ね5倍、10倍に近い値となった。

このように、総発熱量は油脂量に大きく依存することがわかった。このことから、3(1)アの結果で5g、7.5

gが発火しなかった原因は、油脂量が少ないため、総発熱量が小さくなり、発火しなかったと考えられる。

3(1)ウでは、塗料A及び塗料B共にヨウ素価が大きく発火する可能性が高い塗料関係試料を測定したが、発火に至らなかった。

これは、塗料A及び塗料Bは、最大発熱速度は非常に高いが、総発熱量が小さいため、今回の検証条件では発火しなかったと考えられる(図14及び表10参照)。しかし、最大発熱速度が高いため、条件次第では発火する可能性はあり、危険性は十分高いと考えられる。

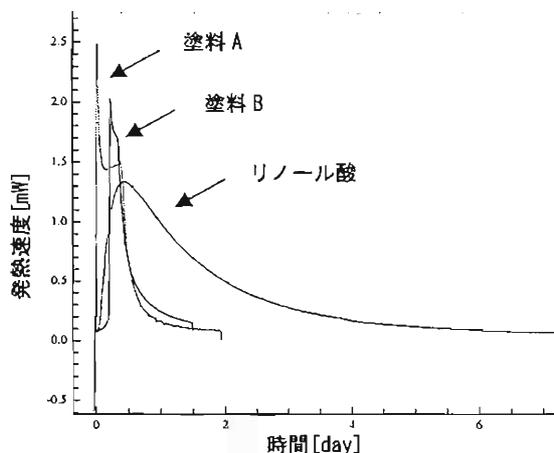


図14 塗料とリノール酸の総発熱量の比較

表10 塗料とリノール酸の総発熱量の比較

試料	リノール酸	塗料B	塗料A
最大発熱速度[mW]	1.331	2.033	2.482
総発熱量[J]	231.8	56.2	80.7

4 まとめ

(1) 恒温器による自然発火の検証

ア 油脂量が多くなるほど、誘導時間は短くなり早く発熱するが、ある一定量を超すと誘導時間は長くなるということが確認できた。

イ 雰囲気温度が高くなるほど、誘導時間は短くなり早く発熱することが確認できた。

ウ 油脂の種類による影響を確認した結果、誘導時間は概ねヨウ素価の大きい順に短くなった。

エ リノール酸を用いて湿度の影響を確認した結果は、湿度が高いほど誘導時間は短くなり早く発熱するが発熱温度は低い。逆に湿度が低いほど誘導時間は長くなるが発熱温度は高くなる傾向があり、一番低い湿度の20%でのみ発火に到った。

(2) 試料の劣化による影響

劣化させていない油と比べ、熱だけを加えて劣化させた油、さらに紫外線を照射し劣化させた油は、より早く発熱を開始し危険性が高いことが確認された。

また、恒温器による自然発火の検証でヨウ素価と誘導時間の関係が逆転した試料については、劣化の影響も考えられることがわかった。

(3) 等温微量熱量計による測定

ア 温度が高いほど、最大発熱速度は増加し、発熱開始時間も早いことが確認でき、自然発火に対する危険性は高くなることが明確となった。湿度の影響については、差は僅かながらも、湿度が低いほど最大発熱速度は増加することが確認できた。

イ 総発熱量は油脂量に大きく依存し、油脂量が多いほど自然発火の危険性は高くなることが確認できた。

ウ 最大発熱速度が高くても、総発熱量が小さいと、自然発火危険性は低くなることが考えられる。

以上のことから、自然発火実験と等温微量熱量計の測定結果を照合することで、最大発熱速度及び総発熱量が大きいほど自然発火に対する危険性が高いことが明確となった。

5 おわりに

今回の検証により、様々な条件下による自然発火の危険性について把握することができた。

このことを踏まえ、自然発火による火災原因調査及び火災鑑定を行う際は、試料のヨウ素価の値のみで発熱性を判断するのではなく、発火した際の環境(温度・湿度)を調査するのは勿論のこと、それ以外にその試料の劣化の度合い(POV値等)、試料に添加された物質(金属等の酸化促進剤)の調査及び等温微量熱量計による最大発熱速度及び総発熱量の結果による総合的な調査・測定により発熱の危険性を判断する必要がある。

最後に、これまではヨウ素価を自然発火の危険性の指標として考えられていたが、今後はヨウ素価を測定しなくても、等温微量熱量計による最大発熱速度及び総発熱量の測定のみで自然発火の危険性をある程度まで予測することができるものと考えられる。

[参考文献]

- 1) 木田清春ほか3名：不飽和脂肪酸の酸化発熱に伴う出火危険性の解明(第1報)、消防技術安全所報、47号、p103、2010
- 2) 松原常夫ほか2名：油脂の長期低温加熱における出火危険性について、消防研究所報、26号、p13、1989
- 3) 石川欣造：繊維、東京電機大学出版局、1996
- 4) 野島裕香ほか1名：食用植物油の発熱性の比較、日本法科学技術学会誌、p168、2010
- 5) 原田一郎：油脂化学の知識、幸書房、2002

Clarifying the risk of fire due to the heat generation by the oxidation of unsaturated fatty acid (Report No.2)

Kiyoharu KIDA*, Yuji KURODA*, Sunao TORIYA*

Abstract

Spontaneous combustion fires related to fats and oils are caused by the heat generation by the oxidation of unsaturated fatty acid. In order to clarify the risk of the spontaneous combustion of various types of fats and oils, the study in FY2009 measured the “maximum heat generation rate” and “iodine value” of fats and oils containing unsaturated fatty acid and confirmed their correlation. A spontaneous combustion experiment was conducted in FY2010 to confirm the effects of factors such as “type of fats and oils,” “amount of fats and oils,” “temperature” and “humidity” to do a comprehensive evaluation of the risk of spontaneous combustion.