

エアゾール缶使用時に潜在する危険性の検証

山本 將*

概 要

一般的なエアゾール缶の使用時又は廃棄時において、潜在する危険性を把握するために、噴射量の測定と、噴射物の拡散・滞留性状の観察や引火検証を行なった。

その結果、以下の内容が明らかになった。

1. 室内における密閉空間中へ粉末製品以外のエアゾール缶を噴射する場合、その空間の燃焼性(%LEL)は噴射時間、噴射量に比例し、缶残量、缶温度、及び缶容量の影響は受けない。
2. 粉末製品のエアゾール缶の噴射において、その引火危険性は他製品と比較して非常に高く、粉塵爆発の危険性がある。
3. 同種別のエアゾール缶の寡少残量時における、各場合の噴射による引火危険性は缶容量の大小によらず同等である。
4. シンクのような上方が開放されている窪みのある空間へエアゾール缶を噴射させた場合、噴射ガスの滞留性は高く、引火する危険性は比較的長い時間継続する。
5. 火源存在時にエアゾール缶を噴射させると、噴射地点と火源との距離が1m程度(システムキッチンにおけるシンクとコンロの距離)隔てられていても噴射物が引火する可能性がある。

1 はじめに

平成19年中の当庁管内におけるエアゾール缶に関わる事故は、180件発生しており、平成11年頃から概ね同程度の件数で推移している。また事故件数の約7割が、廃棄されたエアゾール缶に起因するものである¹⁾。このことから関係業界では、平成19年4月から内容量100mL以上のエアゾール缶に、廃棄時に容器内に残ったガスを確実に出し切るための機構(以下「中身(残ガス)排出機構」という。)を取り付けている。

本検証ではエアゾール缶の使用時または廃棄時において、潜在する危険性を把握するために各種検証を行った。

2 実態調査

(1) エアゾール缶等が関与する火災の状況¹⁾

表1のとおり、平成19年の火災種別は建物火災が62件(34.4%)、車両火災は115件(63.9%)であった。次にエアゾール缶等の器具種別でみると、表2-1のとおり、「簡易型ガスこんろ用燃料ボンベ」(以下「燃料ボンベ」という。)が58件(32.2%)で最も多く、次いで「ヘアスプレー」が26件(14.4%)、「殺虫剤」が18件(10.0%)、「制

汗消臭剤」が9件(5.0%)であった。要因別では、表2-2のとおり「廃棄方法に関わる火災」が138件(76.7%)であり、「取扱不適に関わる火災」が42件(23.3%)であった。「廃棄方法に関わる火災」の内訳で最も多いものが、清掃車に関連するものであり、その件数は119件(86.2%)であった。これはエアゾール缶等が関与する火災件数全体からみても、66.1%であり、最も多いケースであった。「取扱不適に関わる火災」の内訳順は、暖房器具が9件、厨房器具が7件と続く。この傾向は過去5年間を遡ってもほぼ同様の事が言える。

(2) エアゾール缶市場²⁾

社団法人日本エアゾール協会によれば、平成19年主要製品別生産数量の第一位は殺虫剤(76,492千缶13.5%)、第二位は制汗消臭剤(70,619千缶12.5%)、第三位はヘアスプレー(67,883千缶12.0%)の順である。この結果はエアゾール市場を細分化した際の各市場シェア順であるとも言える。

表1 年別エアゾール缶等の火災状況¹⁾

| 年別 | 火災件数 | | | |
|----|------|-----|-----|-----|
| | 建物 | 車両 | その他 | 合計 |
| 10 | 38 | 95 | 3 | 136 |
| 11 | 54 | 99 | 5 | 158 |
| 12 | 41 | 116 | 4 | 161 |
| 13 | 48 | 136 | 4 | 188 |
| 14 | 40 | 118 | 3 | 161 |
| 15 | 45 | 135 | 6 | 186 |
| 16 | 62 | 123 | 4 | 189 |
| 17 | 52 | 104 | 5 | 161 |
| 18 | 48 | 112 | 5 | 165 |
| 19 | 62 | 115 | 3 | 180 |

表2-1 平成19年の器具種別火災件数¹⁾

| 合計 | ヘアスプレー | 殺虫剤 | 制汗消臭剤 | 燃料ボンベ | その他 |
|-----|--------|-----|-------|-------|-----|
| 180 | 26 | 18 | 9 | 58 | 69 |

表2-2 平成19年の火災発生要因別火災件数¹⁾

| 合計 | 廃棄 (138件) | | 取扱い不適 (42件) | | |
|-----|-----------|-----|-------------|------|-----|
| | 清掃車 | その他 | 暖房器具 | 厨房器具 | その他 |
| 180 | 119 | 19 | 9 | 7 | 26 |

3 エアゾール缶の基本構造と噴射機構

(1) 基本構造³⁾

エアゾール缶は図1に示すとおり、原液、噴射剤、容器、バルブ、アクチュエーター等から構成されている。容器内は噴射剤の圧力で加圧状態にあるため、アクチュエーターを押してバルブを開くことによって原液を容易に噴出することができる。また使用バルブを閉鎖することによって気密性を保持することができる。

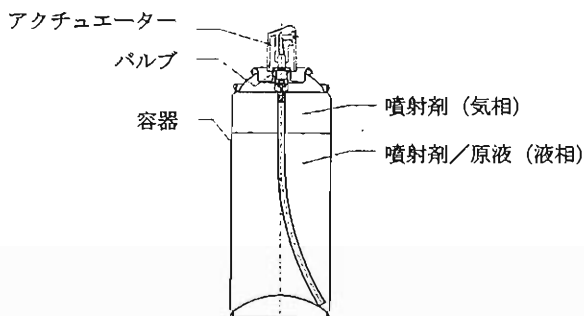


図1 エアゾール缶の基本構造³⁾

(2) 噴射剤³⁾

噴射剤とは、エアゾール缶において原液を噴出させる力となっている液化ガスあるいは圧縮ガスのことである。現在では、大部分(90%以上)の市販エアゾール缶の噴射剤に液化ガスが用いられている。

液化ガスには、主に液化石油ガス(LPG)とジメチルエーテル(DME)が利用されている。LPG、DM

Eはともに可燃性ガスであり、引火危険、爆発危険があるので、これらを噴射剤として使用している製品の取り扱いに際して注意が必要になる。

圧縮ガスには、主に炭酸ガスと窒素ガスがある。炭酸ガス、窒素ガスは不燃性ガスであるので、製品の燃焼性を抑える効果が期待できる。

(3) 噴射性状³⁾

溶解度が高い液化ガスを噴射剤として使用する場合、液相(原液、噴射剤)部分が噴射され、気相体積が増大しても、残存液相部分の噴射剤の蒸発により、内圧はほぼ一定を保つ。そのため、定温下では単位時間あたりの噴射量はほぼ一定である。ただし、製品温度に変化があった場合、内圧変化による噴射量の差異が発生してしまう。

圧縮ガスは溶解度が低いため、内容物の減少に伴う製品内圧降下が大きくなり、噴射量の減少と噴霧状態の悪化が生じてくる。反面、液化ガスと比較し製品温度による内圧降下が少なく、低温時及び高温時でも良好な噴霧状態を維持できる。

(4) 中身(残ガス)排出機構

構造的には噴射ボタン等を継続押下するものであり、中身(残ガス)排出機構使用時の噴射特性は通常使用時と変わらない。使用対象は原液が全て排出されたエアゾール缶であり、その目的はエアゾール缶内部に残留するガスの排出である。主なものには、エアゾール缶の噴射ボタンをそのまま使用するタイプ、キャップやキャップに付いている機構を利用するタイプなどがある。

平成19年4月からエアゾール業界が中身(残ガス)排出機構のエアゾール缶への装着を推進中(現在まで各メーカーによる自主装着、法的装着義務はない)であるが、小型エアゾール缶(内容量100mL未満)は装着対象外である。

4 検証試料の選定

(1) 検証試料種別

検証試料を選定するにあたり、エアゾール缶の種別を絞り込んだ。以下にその条件を示す。

- ・噴射剤が可燃性の液化ガス
- ・火災関与件数が多大
- ・市場シェアが大きい

これらを考慮し、エアゾール缶の種別を、「殺虫剤」「ヘアスプレー」「制汗消臭剤」とした。

(2) 検証試料選定

前(1)で絞り込んだエアゾール缶の種別毎に、表3のとおり各種別市場シェアトップである私企業の主要製品³⁾を検証試料とした。

表3 検証試料

| 種別 | 内容量 | 噴射剤 |
|--------|----------|------------|
| 殺虫剤 | 280g | LPG、DME |
| ヘアスプレー | 140g、42g | LPG |
| 制汗消臭剤 | 135g、45g | LPG、イソペンタン |

5 検証方法

(1) 噴射量の測定

エアゾール製品特性試験の噴射量測定法²⁾に準じた方法で、秤量計とストップウォッチを使用し、各検証試料の単位時間あたりの噴射量を測定した。

また本検証では室内における火災危険性の評価を行なうため、エアゾール缶の温度を環境省推奨のエアコン設定温度下限値の20℃及び上限値の28℃に設定した。

(2) 噴射物の引火危険性

ア 可燃性ガス量の測定

実験イメージを図2に示す。

(7) 通常噴射時

通常噴射時を原液の噴射に断続が発生しない時と定義する。各検証試料ともに表4に示す最大噴射量を上限とし、その範囲内で密閉空間中へ噴射した。その後容器を攪拌し、理研計器社製、連続作業用有害ガス検知器GX-111(写真1、表5)によって、可燃性ガスの爆発下限界に対する割合(以下「%LEL」という。)の測定を行った。

表4 実験条件

| 密閉空間容積 (L) | 最大噴射量 (g) |
|------------|-----------|
| 47 | 5 |

なお、本実験は任意の容積に対する%LELを測定すればよいものであるが、実験条件については、密閉空間容積が47Lのポリ容器とし、噴射量を0.5秒(0.5g)程度から最大5秒(5g)程度として、密閉空間内へ噴射した時の%LELを測定した。

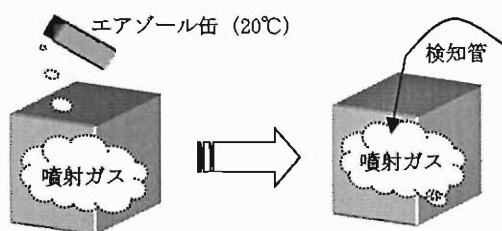


図2 可燃性ガス量の測定イメージ

(イ) 寡少残量時

寡少残量時を原液が噴射されなくなった時(中身排出機構の使用条件時)と定義し、各検証試料の寡少残量時から全ての噴射剤を放出し、%LELの測定を行った。



写真1 有害ガス検知器(GX-111)外観

表5 有害ガス検知器(GX-111)仕様抜粋

| 測定ガス | 可燃性ガス全般 |
|---------------|----------------------|
| 測定範囲 (%LEL) | 0~100 |
| 吸引流量 (mL/min) | 約600 |
| 使用温度範囲 (°C) | -10~40 |
| 寸法 (mm) | 252(W)×170(H)×118(D) |
| 質量 (kg) | 2.9 |

イ 噴射物の着火実験

前アの実験結果を検証するために、密閉空間中に各検証試料を噴射し、着火器具を用いて着火実験を行なった。実験イメージは図3に示す。

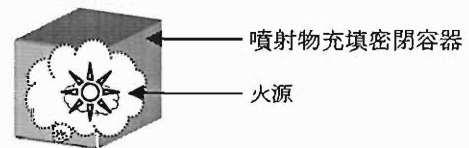


図3 着火実験イメージ

(3) 火災危険性

実験室(間口幅×奥行き×高さ=3.3×3.6×2.15m)内に、図4に示す実物大のシステムキッチンの模型を設置し、台所のシンク内での中身排出時におけるコンロの火による引火を想定し、検証を行なった。

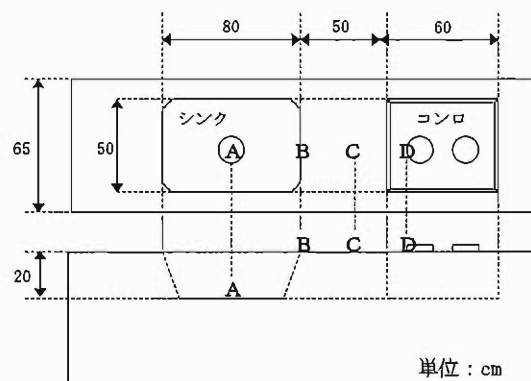


図4 システムキッチンの模型

ア 噴射ガスの拡散・滞留性

図4の点Aで検証試料を噴射し、噴射開始直後から、点A~点Dにて4器の有害ガス検知器により、各点の%LELの経時変化の測定を行なった。

イ 引火再現実験

図4の点B～点Dの1点を火源として火のついたろうそく(形状:円柱 直径=3.6cm 高さ=1.5cm)を設置し、各火源設置点ごとに点Aで検証試料を噴射し、引火するまでの時間計測と、ビデオ撮影を行なった。

6 結果と考察

(1) 噴射量の測定

継続噴射によるエアゾール缶の経時重量変化を図5-1から図5-3に示す。グラフ上の直線は線形近似直線($R^2=1.00$)である。また単位時間あたりの噴射量を表6に示す。なお平均噴射量は線形近似直線から算出した。

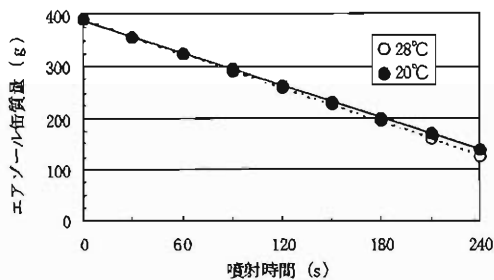


図5-1 殺虫剤の経時缶重量変化

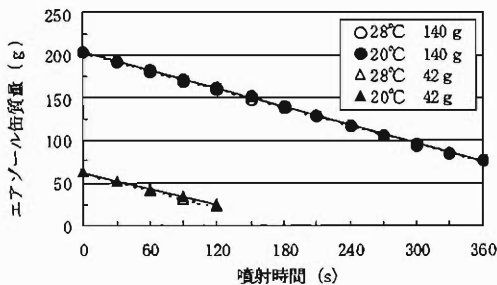


図5-2 ヘアスプレーの経時缶重量変化

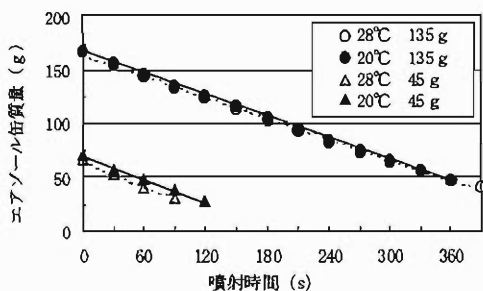


図5-3 制汗消臭剤の経時缶重量変化

表6 各試料の単位時間あたりの噴射量

| 種別 | 内容量 (g) | 設定温度 (°C) | 噴射量 (g/s) | | |
|--------|---------|-----------|-----------|------|------|
| | | | 平均 | 最大 | 最小 |
| 殺虫剤 | 280 | 28 | 1.1 | 1.2 | 1.0 |
| | | 20 | 1.0 | 1.1 | 1.0 |
| ヘアスプレー | 140 | 28 | 0.36 | 0.39 | 0.31 |
| | | 20 | 0.36 | 0.39 | 0.32 |
| | 42 | 28 | 0.34 | 0.39 | 0.32 |
| | | 20 | 0.32 | 0.37 | 0.29 |
| 制汗消臭剤 | 135 | 28 | 0.33 | 0.41 | 0.27 |
| | | 20 | 0.34 | 0.39 | 0.25 |
| | 45 | 28 | 0.36 | 0.42 | 0.26 |
| | | 20 | 0.39 | 0.42 | 0.33 |

液化ガスが噴射剤である一般的なエアゾール缶の場合、定温下では残量によらず噴射量はほぼ一定になるが、温度による影響がある事は前2(3)で述べた。しかし実際に検証した結果(図5-1から図5-3)、同種別のエアゾール缶の噴射量(g/s)は、缶残量、温度(室温範囲内)、及び缶容量のいずれにも影響を受けず、一定に保たれる事がわかった。これは室温レベル(20~28°C)では液化ガスの蒸気圧がほぼ一定に保たれる事や、噴射機構(バルブ、アクチュエーター等)による作用であると考えられる。

(2) 噴射物の引火危険性

ア 可燃性ガス量の測定結果

以下の図6-1から図6-3に示す。

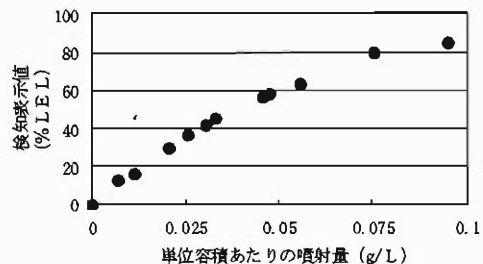


図6-1 殺虫剤の検知表示値

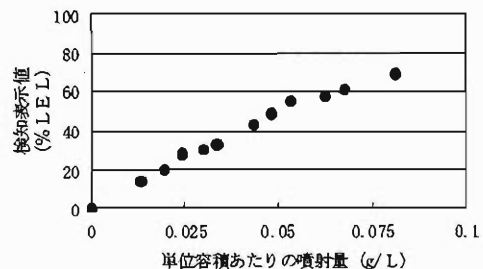


図6-2 ヘアスプレーの検知表示値

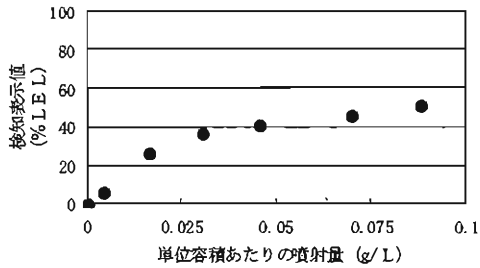


図 6-3 制汗消臭剤の検知表示値

また各検証試料の寡少残量時以降の放出による結果を表 7 に示す。

表 7 寡少残量時以降の放出による検知表示値

| 種別 | 内容量 (g) | %LEL | |
|--------|---------|------|------|
| | | 1 回目 | 2 回目 |
| 殺虫剤 | 280 | 29 | 26 |
| ヘアスプレー | 140 | 10 | 12 |
| | 42 | 11 | 9 |
| 制汗消臭剤 | 135 | 15 | 15 |
| | 45 | 13 | 12 |

イ 噴射物の着火実験結果
実験結果を表 8 に示す。

表 8 着火実験結果

| 種別 | 着火下限噴射量 (g/L) | 炎の色 |
|--------|---------------|-----|
| 殺虫剤 | 0.049 | 青 |
| ヘアスプレー | 0.069 | 青 |
| 制汗消臭剤 | — | 赤 |

注) 制汗消臭剤はごく微量で着火するため、着火下限噴射量が定まらなかった。

殺虫剤とヘアスプレーの爆発下限界は、着火実験結果(表 8) から得た着火下限噴射量 (g/L) であると言える。この値を実験結果のグラフ(図 6-1 及び図 6-2) で見ると、表示値 (%LEL) では、両値ともに約 60 に相当する事がわかる。一方、実験で用いた有害ガス検知器の検知表示値換算表(表 9) では LPG の爆発下限界が、表示値では約 60%LEL であるとしている。このことは、殺虫剤、ヘアスプレーの噴射物は、多成分系の混合物ではあるが、噴射物の燃焼性は噴射気体中の LPG に大きく依存していると言える。

表 9 有害ガス検知器の検知表示値換算表

| 測定表示値 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|-------|----|----|----|----|----|----|
| LPG | 11 | 24 | 40 | 58 | 77 | 98 |

ここで殺虫剤とヘアスプレーに関して、各実験結果(図 6-1 及び図 6-2、表 8) と換算表(表 9) を用

いて、単位容積あたりの噴射量 (g/L) に対する、%LEL のグラフ(図 7-1 及び図 7-2) を作成した。グラフ上の線分は線形近似直線(殺虫剤の $R^2=1.00$ 、ヘアスプレーの $R^2=0.98$) である。

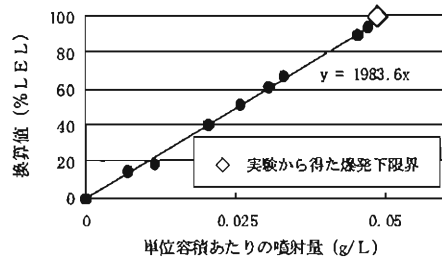


図 7-1 殺虫剤の噴射物における%LEL (換算値)

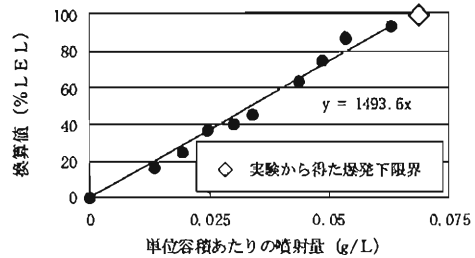


図 7-2 ヘアスプレーの噴射物における%LEL (換算値)

また前 6.(1) で示したとおり、噴射量 (g/s) は缶残量、温度(室温範囲内)、及び缶容量のいずれにも影響を受けず、一定に保たれる事がわかっている。つまり、密閉空間中において、殺虫剤とヘアスプレーの噴射物の %LEL は、噴射時間や噴射量に比例し、缶残量、温度(室温レベル)、及び缶容量の影響は受けないと言える。

一方、制汗消臭剤に関して、他 2 試料(殺虫剤、ヘアスプレー)と比較して、実験結果(図 6-3) では、単位噴射量と表示値の相関で、比例関係が認められなかった。また着火実験結果(表 8) では着火下限界が定まらず、微量噴射で着火することがわかった。

図 6-3 で比例関係が認められなかった理由として、制汗消臭剤がパウダータイプの製品であり、可燃性ガス量の測定雰囲気中に微粒子が拡散し、正確なガス検知ができなかったことが考えられる。また微量噴射による着火の理由として、拡散微粒子による粉塵爆発の可能性が考えられる。この現象の裏付けとして、他 2 試料の着火実験では炎が青色で完全燃焼に近い気体の燃焼であったが、制汗消臭剤に関しては炎が赤色の不完全燃焼で、固体の燃焼であった事が挙げられる。

最後に寡少残量時の実験結果(表 7) から、検知表示値は内容量によらないことがわかった。つまり同種別のエアゾール缶の寡少残量時における、各場合の噴射による引火危険性は缶容量の大小によらず同等であると言える。

(3) 火災危険性

ア 噴射ガスの拡散・滞留性

前6(2)で噴射物の%LELを換算することができた殺虫剤とヘアスプレーに関して測定を行った。

噴射時間(10、20、30秒)に対する、各検知点A~Dにおける%LEL(上限を100とする)を図8-1から図8-3及び図9-1から図9-3に示す。グラフ中の破線は噴射終了時間を表している。

注) 以下の図における%LELは、検知表示値を換算表(表9)によって換算した値である。

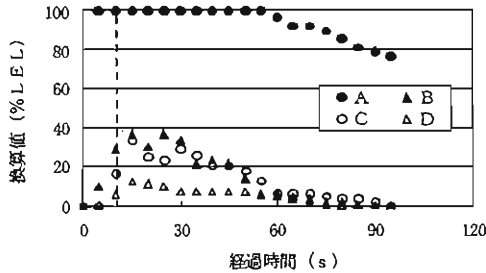


図8-1 殺虫剤の噴射(10秒)によるA~D各検知点の%LELの経時変化

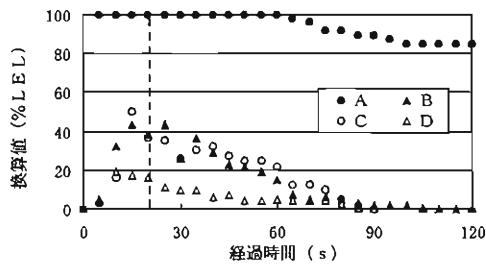


図8-2 殺虫剤の噴射(20秒)によるA~D各検知点の%LELの経時変化

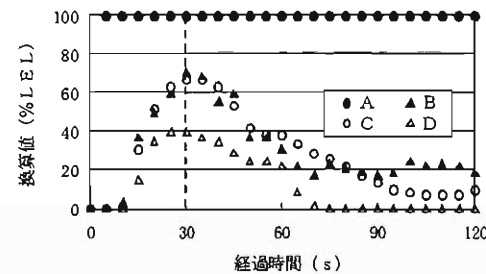


図8-3 殺虫剤の噴射(30秒)によるA~D各検知点の%LELの経時変化

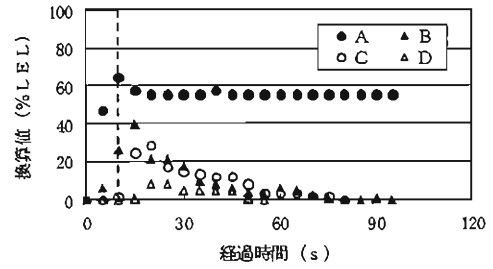


図9-1 ヘアスプレーの噴射(10秒)によるA~D各検知点の%LELの経時変化

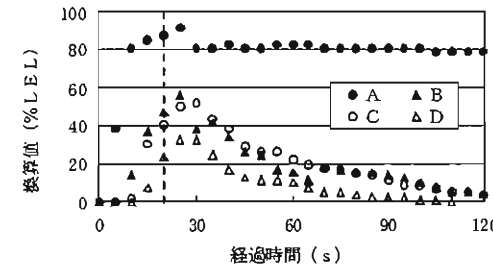


図9-2 ヘアスプレーの噴射(20秒)によるA~D各検知点の%LELの経時変化

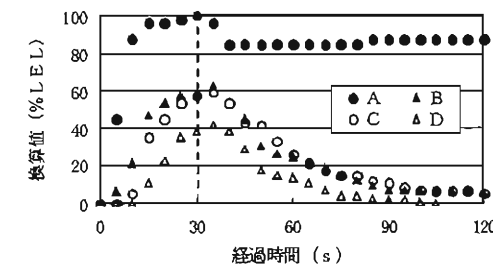


図9-3 ヘアスプレーの噴射(30秒)によるA~D各検知点の%LELの経時変化

イ 引火再現実験

計測結果を表10に、実験状況を写真2に示す。

表10 引火に要した噴射時間

| 種別 | 火源の位置 | 引火に要した時間 (s) |
|--------|-------|--------------|
| 殺虫剤 | B | 14 |
| | C | 22 |
| | D | 35 |
| ヘアスプレー | B | 43 |
| | C | 70 |
| | D | — |
| 制汗消臭剤 | B | 5 |
| | C | 10 |
| | D | 20 |



①試料噴射中（引火前）



②引火直後



③引火後 1



④引火後 2

写真 2 実験状況（制汗消臭剤噴射、火源の位置 D）

実験結果（図 8-1 から図 8-3 及び図 9-1 から図 9-3）の検知点 A（シンクの底）の %LEL 値の経時変化は、他検知点 B~D と比較し小さかった。これは噴射ガスの比重が空気よりも大きいため、シンクのような上方が開放されている窪みのある空間へ噴射させた場合、フラットな空間と比較して長時間滞留することを表している。一方、検知点 B~D の %LEL 値は、100 に至ることはなく、検知点 A の値と比較し、著しく小さかった。これは噴射ガスの拡散性が低いことを表している。

一方、引火再現実験結果では表 10 に示したとおり、ほとんどのケースで引火する事がわかった。ここで得た引火までの時間を、図 8 及び図 9 の経過時間へ代入すると、全てのケースで火源の位置の %LEL（換算値）は 100 に至らず（ただし A \geq 100%LEL）、40~60 程度で引火していた。これは火源の熱による気相の対流等の影響による瞬間的な濃度上昇があったと考えられる。

7 結論

- (1) 室内における密閉空間中へ粉末製品以外のエアゾール缶を噴射する場合、その空間の燃焼性（%LEL）は噴射時間、噴射量に比例し、缶残量、缶温度、及び缶容量の影響は受けない。
- (2) 粉末製品のエアゾール缶の噴射において、その引火危険性は他製品と比較して非常に高く、粉塵爆発の危険性がある。
- (3) 同種別のエアゾール缶の寡少残量時における、各場合の噴射による引火危険性は缶容量の大小によらず同等である。
- (4) シンクのような上方が開放されている窪みのある空間へエアゾール缶を噴射させた場合、噴射ガスの滞留性は高く、引火する危険性は比較的長い時間継続する。
- (5) 火源存在時にエアゾール缶を噴射させると、噴射地点と火源との距離が 1 m 程度（システムキッチンにおけるシンクとコンロの距離）の空間で隔てられていても噴射物が引火する可能性がある。

8 おわりに

エアゾール缶に係る火災件数を減少させるため、前 3 (4) で示した通り、エアゾール業界では中身（残ガス）排出機構を自主的に取り付けている。今後、小型エアゾール缶にも取り付ける等、取り付け対象製品の拡大を図れば、廃棄後のエアゾール缶に中身が残留するケースは少なくなる可能性はある。

ただし、それはあくまでも廃棄後のエアゾール缶の話であり、中身（残ガス）排出機構の使用方法を誤れば、排出過程で各種危険を生じる。本検証ではその一端として、噴射物中の可燃性ガスの長時間滞留性、噴射物への引火危険性、寡少残量時の排出ガスに係る引火危険性、粉末製品噴射物の粉塵爆発危険性、などを実験によって示すことができた。

今後、本検証結果が、エアゾール缶を適切に取扱うことの重要性や必要性の認識を促し、エアゾール缶に係る火災や事故を未然に防ぐことに繋がれば幸いである。

〔参考文献〕

- 1) 東京消防庁 予防部調査課：平成 20 年版火災の実態、2008
- 2) 小林ほか：2008 エアゾール市場要覧、株式会社エアゾール産業新聞社、2007
- 3) 日本エアゾール協会技術委員会ほか：エアゾール包装技術—その基礎から応用まで—、株式会社エアゾール産業新聞社、1998

Verification of Potential Risks in Using Aerosol Cans

Shou YAMAMOTO*

Abstract

To identify the risks of using and disposing ordinary aerosol cans, we measured the sprayed quantity, observed the diffusion and retention characteristics of the sprayed substances and verified their flammability.

As a result, the following findings were obtained.

1. If an aerosol spray product, not a powder-based one, is used in an enclosed indoor space, the flammability (% LEL) in the space is proportional to the spraying time and the sprayed amount, and is not affected by the residual quantity in the can, the can's temperature or its content.
2. The ignition risk of the substances sprayed from powder-based aerosol cans is much higher than other products, and they may cause dust explosion.
3. The ignition risk of the little remnants in small and large aerosol cans of the same type is equal among different spray patterns.
4. If the aerosol gas is sprayed into the pitted space with an open top such as a sink, the time of gas retention is long, and the ignition risk remains relatively for long.
5. If the aerosol gas is sprayed with a fire source present, the sprayed substance may be ignited even if the distance between the spray point and the fire source is approx. 1 meter (i.e., similarly the distance between the sink and the cooking stove of a system kitchen).