

植物種子の低温加熱による出火危険について

Fire Hazards of Seeds heated at a Low temperature

櫻井和敏*
 内田稔**
 野口義憲*
 鈴木豊*

According to the experiment of seeds heated at a low temperature. We could obtain the following results.

- (1) The seeds were placed in constant temperature at between 80°C and 150°C. When the temperature of the seeds reached 80°C to 100°C, the seeds suddenly generated heat.
- (2) There was the relation of the inverse proportion between the temperature of the atmosphere and the period before the generation of heat.
- (3) The temperature of the atmosphere was around 70°C, that the seeds required for the generation of heat.
- (4) If the cellulose and others contained oil, the critical temperature went lower, and it ignited easily at the temperature of 100°C or lower.

1. はじめに

動植物油が含浸している繊維類や、揚げかすなどによる自然発火は数多くの事例が見られ実験¹⁾²⁾がなされてきたところである。今回実験に使用した植物種子はボディ・マッサージ用の美容洗剤として加工されたスイカの種の外皮の粉末である。この工場では種子の外皮を乾燥する過程で火災を起こしている。

今まで、多くの木材の長期低温加熱による研究が報告³⁾⁴⁾⁵⁾されているが、セルロースに植物油脂を含んだもの⁶⁾についての報告は数少ないため、今回、



写真1

油脂を含んだ天然セルロースであるスイカの種子の外皮(写真1)を用いて実験を行った結果、基礎的なデータを得ることが出来たので、その一部をここに報告して、今後美容洗剤として多く使われることが予想される植物種子の自然発火対策の一助にしたいと思う。

2. 実験方法

(1) 供試体

試料は製造工程で水分蒸発のため一度乾燥されたスイカの種子の外皮粉末である。油脂量は15.3%(ソックスレー脂肪抽出器より測定)、ヨウ素価は93(日本薬局方により測定)である。



写真2-1

ア 供試体A

試料100gを写真2-1, 2-2のように30gの脱脂綿で包み供試体Aとする。

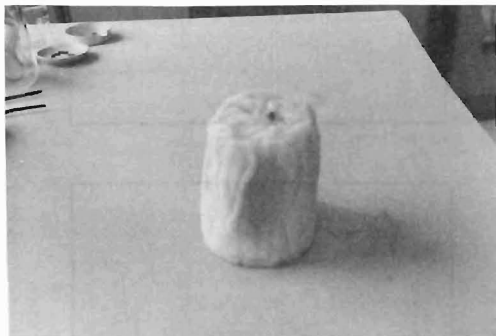


写真2-2

イ 供試体B

試料25gを写真3のように円筒ろ紙(28×100mm)に入れ、同型のろ紙で蓋をし30gの脱脂綿で包み供試体Bとする。

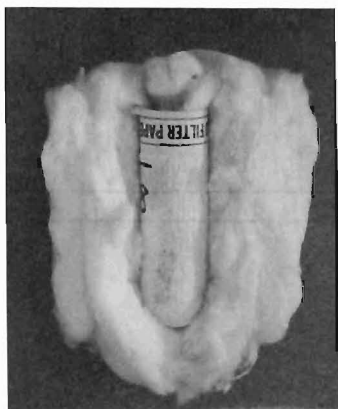


写真3

ウ 供試体C

試料3gをとり供試体Cとする。

(2) 実験1 (出火危険性)

供試体Aの内部中心に熱電対(CA)を設定し、熱風循環式恒温槽の雰囲気温度を86°C、



写真4

89°C, 96°C, 100°C, 120°C, 150°Cの条件下のもとで、それぞれの雰囲気温度を設定後、写真4のように供試体を恒温槽に入れ、発熱の状況を調べる。

(3) 実験2 (油脂中の酸化物測定)

5個の供試体Bをつくり、その内部中心に熱電対(CA)を設定し、その供試体5個のうち、1個は室温(30°C)中に放置した。

次に熱風循環式恒温槽の温度を130°C(一定)の雰囲気温度にし、残り4個の供試体を恒温槽の中に同時に入れ適当な温度に至った時点で1個ずつ供試体を取り出す。そして、取り出した5個の供試体についてソックスレー脂肪抽出器を用いて油脂を抽出し赤外線吸収スペクトログラムにより油脂の分子構造の変化を調べる。

(4) 実験3 (発火点)

ASTMの発火点試験装置(写真5)を用いて供試体Cの発火点を調べる。



写真5

3. 実験結果

(1) 実験1より

ア 各雰囲気温度での時間と供試体Aの内部中心温度との関係を図1に、また発火した供試体を写真6に示す。

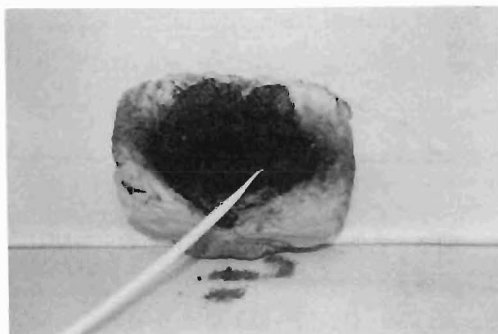


写真6

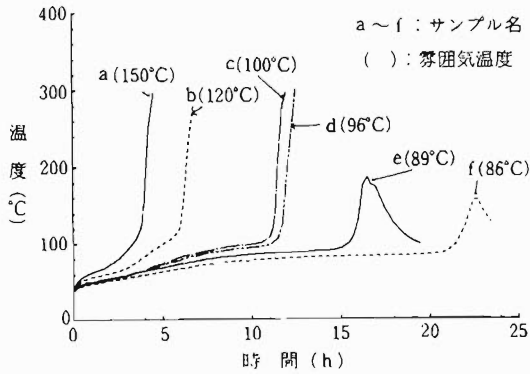


図1 異なる雰囲気温度中における供試体Aの中心温度の経時変化

この図から供試体Aが急激に発熱し始めるのは各雰囲気温度とも80°C~100°Cの間であった。また、雰囲気温度が高くなると発熱所要時間が短く、雰囲気温度が低くなると発熱所要時間が長くなった。

イ 図1から発火が認められたのは雰囲気温度が96°C以上のもので、発熱所要時間は11時間37分であった。

(2) 実験2

各供試体Bの中心温度と時間を図2に示す。更に、未加熱の供試体 (Sample 1) から抽出した油脂と恒温槽において40分67°C, 60分80°C, 120分114°C, 140分167°Cまで加熱した供試体 (Sample 2~5) からそれぞれ抽出した油脂の赤外線吸収スペクトログラムを図3に示す。この図より油脂の変化は80°Cと114°Cの間を境に、 3400cm^{-1} と 720cm^{-1} 付近の波数に著しい変化が認められた。

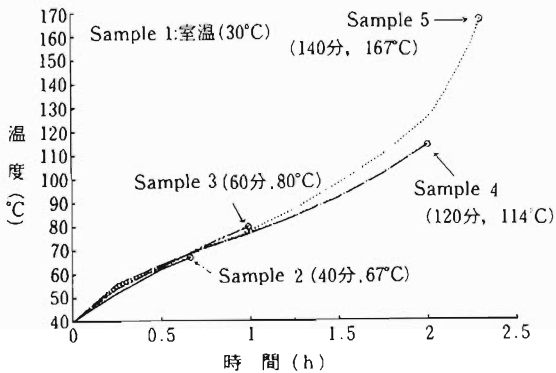


図2 各供試体Bの温度変化と取出時間

(3) 実験3

ASTM-D2155~63Tにより発火迄の時間4秒を発火点として測定した結果は414~418°C

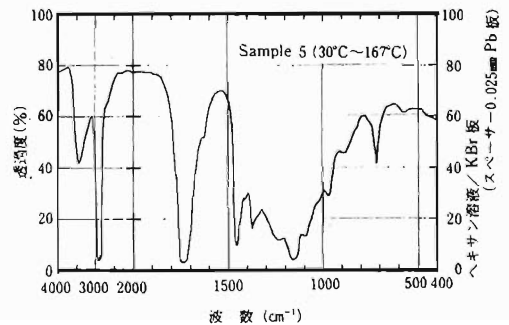
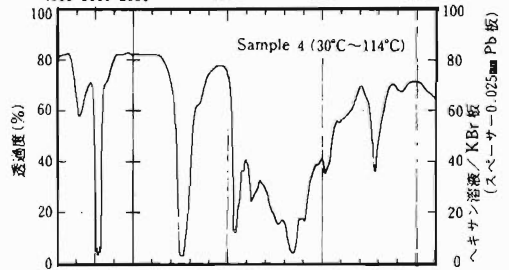
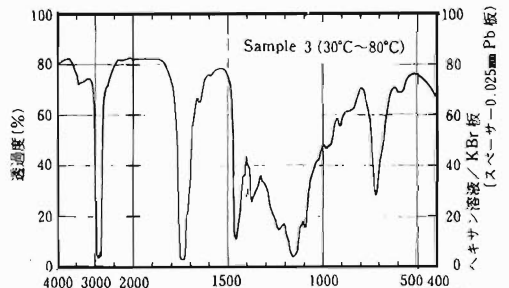
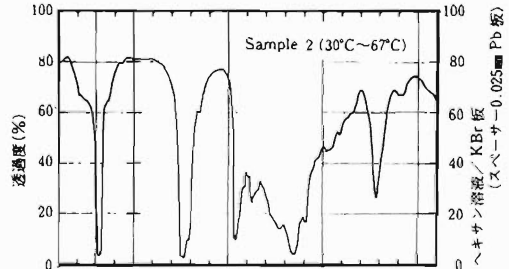
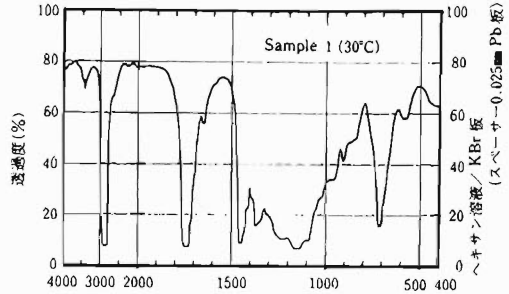


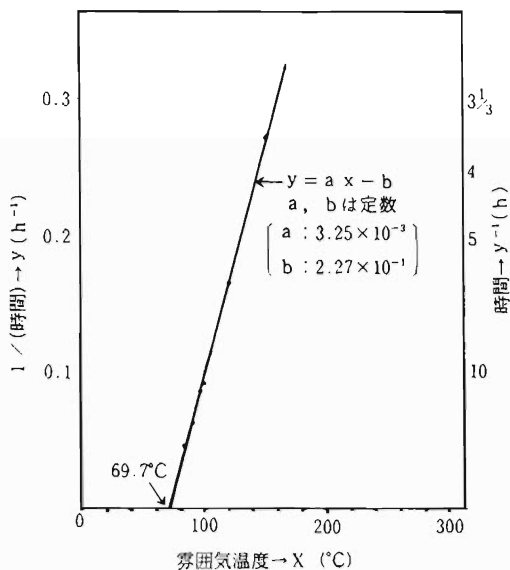
図3 加熱されたスイカの種皮から抽出された油脂等の赤外線吸収スペクトル

であった。4. 考察

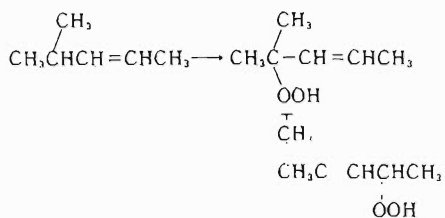
(1) 実験1より急激に発熱を始める時間と雰囲気温度との関係を明らかにするために発熱時間

の逆数と雰囲気温度との関係式を最小二乗法により求め、それを図4に示す。この図から直線が温度軸と交わる点は70°Cであることから、この温度が発熱に必要な最低の雰囲気温度であると推定される。

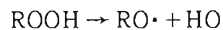
実際に急激な発熱は80°C~100°Cの間で起っている。



- (2) 雰囲気温度が高くなると発熱所要時間が短く、雰囲気温度が低くなると発熱所要時間は長くなる。実験2で得られた赤外線吸収スペクトログラム(図3)から雰囲気温度が一定でも加熱時間が長くなるほど油脂に変化が起きているのがわかる。これは雰囲気温度や加熱時間が酸化による発熱性に大きな影響を与えていることを示している。この油脂の酸化は油脂中の不飽和結合(二重結合)が空気中の酸素に酸化されると、まず二重結合の隣りのメチレン基に酸素が結合して不安定なヒドロペルオキシドを生じ



転位や分解などを伴ない揮発性物質を生じる。また、これらの過酸化物が熱や光



を受け、遊離ラジカルを生じることにより酸化重合、或いは縮合が促進され発熱が急激に起こる。これらのことを今回の実験で測定した赤外線吸収スペクトログラムからみると、波数が $3,400\text{cm}^{-1}$ と 720cm^{-1} で著しく変化している。これは油脂が酸化によって波数 3400cm^{-1} 付近で、O-H結合の増大、 720cm^{-1} 付近で、C=C結合の減少が起こったと考えられる。このことから、 $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ に至った時点で急激な酸化反応があったことが説明される。

このため、油脂を含んだ木材等の可燃物についても、油脂の酸化重合により発熱が促進されることは、金原、川崎らが行った木材の縮解の加熱実験においても明らかである。この実験では、雰囲気温度 190°C では発火が認められず、油脂を混入すると 150°C 付近で発火が認められたことが報告されている。今回行った実験でも、スイカの種子の外皮粉末に含有する油脂分によりセルロースが酸化発熱の影響を受けたため、 96°C という低い雰囲気温度で発火に至った。これは、木材等のセルロースに油脂を含んだ可燃物が 100°C 以下においても発火することが確認された。しかし、含有する油脂によりセルロース質が着火するためには、上記の熱分解(発熱)が起こるのに必要な温度に達し、かつ、その温度が一定時間保持されなければならない。また、それらを、含有する油脂の種類や量、雰囲気温度に起因することはいうまでもないが、おそらく油脂の酸化の過程に生ずる過酸化物や遊離ラジカルの量と温度が木材等の酸化分解の過程に大きく関与しているのではないと思われる。

5. ま と め

- (1) スイカ種子の外皮には油脂が含まれており、その粉末の一定量を、雰囲気温度が $82^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ の一定温度中に放置すると試料温度が $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ に至った時点で急激に発熱し始めた。
- (2) 雰囲気温度と発熱開始時間との間には本実験では反比例の関係があり、スイカの種子外皮が発熱するのに必要な雰囲気温度は、 70°C 前後であった。

- (3) 油脂の自然発火が、酸化・重合熱によるとされていることを、赤外線吸収スペクトログラムの結果からも、一部確認することが出来た。
- (4) セルロース内部に油脂を含むと、臨界温度(試料を発火させるのに必要な最低温度)が下がり、100°C以下でも容易に発火することが確認された。

6. おわりに

スイカのような種子粉末は実際には、水分の量が多いため、少ない量においての乾燥では着火しない場合が多い。しかし、一度に大量に乾燥させたり、今回の試料のように一たん低温で乾燥したものは水分が比較的少ない状態となり、着火しやすくなると考えられる。また、スイカの種子の他、ボディ・マッサージ用の美容洗剤として、アプリコット、クルミ、カボチャ等の種子の外皮粉末が使われており、それらの需要が急増しているため、無理して高い温度で乾燥等を行うと今回のような事故に繋がるケースが起きると思われる。これら以外の植物種子も油脂を含むものが多く、用途によっては、今回のように加工工程に加熱乾燥が行われ、着火の危険性がでてくる。また、木材に油脂が含まれるようなことがあれば、木材の長期低

温加熱でなく油脂による長期低温加熱へと変化していくことも十分考えられることから、これらの関連性について検討しておく余地がある。

7. 参考文献

- (1) 内田 稔：“油脂(脂肪酸)の発熱性について”，消防科学研究所報，No 3，P. 33，1966
- (2) 東京消防庁：“加熱衣類の自然発火について”，火災，Vol. 30，No 4，P. 50，1980
- (3) 秋田一雄：“木材の発火機構に関する研究”，消防研究所報告，Vol. 9，No 1～No 2，1959
- (4) 半田 隆，鈴木弘昭他：“木材の低温加熱による火災発生の可能性の検討(1)” ibid，Vol. 20，No 1，P. 11，1970
- (5) 櫻井和敏，熊澤将夫，古河大直：“木材の長期低温加熱による出火危険性について”，消防科学研究所報，No 23，P. 8，1986
- (6) 金原寿朗，川崎 昭：“木材の低温加熱発火について”，日本火災学会論文集，Vol. 16，No 2，P. 9，1967
- (7) 須賀恭一，渡辺昭次共著：“有機工業化学 I - 油化学”，講談社(1971)
- (8) 神谷佳男：“有機酸化反応”，技報堂(1973)