

自然発火機構に対する湿度の影響に関する検証（第2報）

柳 勇次*, 江口 真**

概要

油脂の成分分析により不飽和脂肪酸の存在の有無を確認するこれまでの火災鑑定的手法に加えて、油脂の発熱による自然発火危険性を評価する一手法として確立するため、一定の温度及び湿度の環境下で微少熱量を計測し、油脂の自然発火性に対する温度と湿度の影響を検証した。その結果、オレイン酸、リノール酸が染み込んだセルロース粉末の酸化発熱は、温度 20℃～60℃、湿度 25%～100%の範囲では、最大発熱速度は温度よりも湿度の影響を強く受ける傾向にあることが明らかとなった。

1 はじめに

出火原因が自然発火とされる火災件数は、東京消防庁管内で年間 20 件程度発生している。これらは、天ぷらの揚げかす、マッサージオイルの染みたタオルや塗料の染み込んだウエス等の油布によるものが比較的多く発生している。¹⁾ (表1)

表1 自然発火による火災件数の推移(東京消防庁管内)

発火源	2003年	2004年	2005年	2006年
揚げかす、油布等	17	18	15	11
その他	1	6	4	2
合計	18	24	19	13

※「自然発火による火災」とは、出火原因が「自然発火する」、「余熱で発熱する」、「酸化発熱する」の火災を示す。

※「揚げかす、油布等」とは、揚げかす、油かす、塗料かす、揚げ玉、油布、油布製品、油ぼろ、油紙、油のしみたおがくずを示す。

自然発火の可能性を立証するためには、火災発生時の環境における物質の発熱と蓄熱の度合いを考慮する必要がある。一方、これまで油脂に係る自然発火を判定するには、不飽和脂肪酸は自然発火する可能性があることが一般的に認められていることから、油脂の成分を分析し、不飽和脂肪酸の存在の有無を確認することで火災の原因判定をしている。

この不飽和脂肪酸の判定では、「自然発火の可能性がある」に留まるため、実際に自然発火したかどうかは、再現実験により確認を行っている。

東京消防庁消防技術安全所では、写真1に示した微少熱量を直接測定できる等温微少熱量計(TAM II)を導入し、これまで火災原因の究明に活用してきた。昨年度は、TAM IIに湿度調整システムを装着することで、金属粉末の酸化発熱が湿度に依存して増加する検証結果について報告し、実際に使用する温度、湿度の雰囲気下で、金属粉末の発熱速度の測定が可能であることを実証した。²⁾



写真1 TAM II (湿度ユニット装着)

本報告では、前報の手法を利用し、これまでの火災鑑定的手法に加えて、油脂の発熱による危険性を評価する一手法として確立するため、微少熱量の計測により、油脂の自然発火性に対する温度と湿度の影響を検証したので、その結果について報告する。

2 等温微少熱量計の原理

測定は図1のような測定ユニットを、精密に恒温化された水槽(±0.0001℃/24hour)の内部に試料を装填し、試料で発生した微少熱量の外部伝達量を熱素子で検出し、電気信号で出力することにより行う。

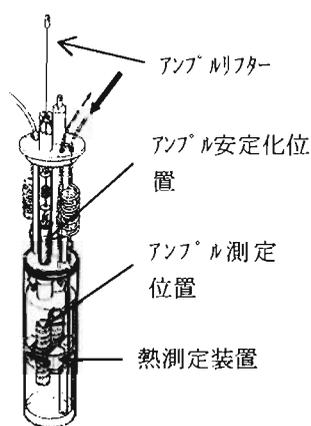


図1 TAM II内の伝導式微量熱量測定ユニット

本計測機器を用いることで、実環境に近い常温条件下で微量な反応熱測定を行うことが可能となり、物質の自然発火に至るまでの過程を定量的に明らかにすることができる。なお、等温微量熱量計の原理については、既報³⁾に示したとおりである。

3 湿度調整システムについて

反応容器内の雰囲気湿度を制御可能にするため、湿度調整ユニットを用いた湿度調整システムを導入した。湿度調整ユニットの概要を図2に示す。

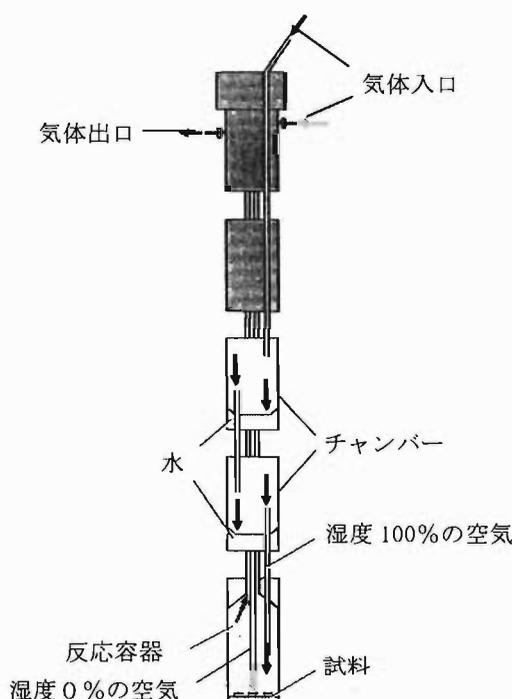


図2 湿度調整ユニットの概要

なお、湿度調整システムの詳細については、既報²⁾に示したとおりである。

4 実験条件の検討

(1) 試料及び反応容器の取り扱い

実験は、未反応に近い状態の不飽和脂肪酸及び油脂を使用して、空気中の微量な酸化発熱を測定することから、これらが開封後の保存中に光による分解や酸化による変質を防止する必要がある。開封後の試料は全て暗所で保管し、かつ、瓶の内部の空気を窒素ガスで置換することで、試料の劣化を防止した。また、試料の採取を手早くすることで、試料の入った反応容器を触る際に体温から与える熱の影響を最小限にした。さらに、試料採取完了から湿度調整ユニットに設定するまでの時間を可能な限り短くすることで、試料採取中における空気中の酸素による酸化発熱の影響を極力小さくした。

測定誤差をできるだけ小さくする必要があることから、TAM II 恒温槽内への湿度調整ユニットの装填から微量熱量測定までの時間を1分程度で完了し、湿度調整ユニットの装填の際には、急激な動きを避けることで、反応容器と熱量計測部のホルダーとの摩擦による発熱を極力小さくするようにした。

(2) 微量熱量測定要領及び測定終了の判断基準について

微量熱量の測定終了の判断は、試料の発熱が最大発熱速度のピークを過ぎ、降下するスロープの形状を勘案して、これ以降に再び発熱のピークが起こる恐れがなく、直前のピークが最大発熱速度と判断できた時点で測定終了とした。但し、設定温度 20℃の低温条件のため、明確な発熱ピークを示さない試料は、試料の成分等を勘案し、これ以降 24 時間後にも発熱を示す恐れがないと判断した時点で測定終了とした。

(3) 試料量の検討

不飽和脂肪酸及び油脂の試料量は 1g、0.1g、0.01g の3水準で検討した。0.01g では反応容器の底面に均一に満たされず、また、1g と 0.1g の最大発熱速度はほとんど差がなかったことから、試料量を不飽和脂肪酸及び油脂の場合は 0.1g とした。また、不飽和脂肪酸及び油脂が含浸したセルロース粉末の場合は、セルロース粉末をデシケータ内で 24 時間以上乾燥させた後、振動により嵩密度を小さくした 0.1g のセルロース粉末に 0.01g の不飽和脂肪酸及び油脂を滴下させて試料量を 0.11g とした。

(4) 空気流量の検討

湿度調整ユニットに送る空気ポンプ内の乾燥空気流量を検討した。マスフローメーターの流量設定範囲が 4ml/h~200ml/h であることを考慮し、昨年度の検証結果²⁾の 10ml/h に加え、5ml/h 及び 100ml/h の3水準で検討したが、発熱速度にほとんど影響が見られなかったことから、昨年度の検証と同じ 10ml/h を採用した。

5 検証方法

(1) 油脂等の最大発熱速度データベースの作成

設定温度 20℃、設定湿度 50%の一定の条件にした雰囲気下で酸化促進剤(ナフテン酸コバルト 6vol%溶液)を

約10%添加した飽和脂肪酸1種類、不飽和脂肪酸3種類、油脂3種類、自然発火火災に係ったとされる油脂3種類、計10種類の最大発熱速度データベースを微少熱量の測定により作成した。酸化促進剤を添加した理由は、今後の火災鑑定の補完データとして利用することを考慮し、測定時間短縮を図ったためである。また、酸化促進剤の添加量を10%としたのは、油脂類0.1gに対し、先に述べたパスツールピペットにより採取した不飽和脂肪酸及び油脂1滴=0.01gからこれ以下の添加量は実質的に不可能なためである。

(2) 油脂等及び油脂等が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度に対する温度と湿度の影響

最大発熱速度と温度、湿度の影響について知見を得るため、「不飽和脂肪酸及び油脂」と「不飽和脂肪酸及び油脂が含浸したセルロース粉末」において、一定の温度及び湿度で最大発熱速度を比較した。不飽和脂肪酸については、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸（いずれも和光純薬^(株)製）の3種類、油脂については、エキストラバージンオリーブオイル（^(株)生活の木製、以下「オリーブオイル」という。）、グレープシードオイル（Coral moon社製）、亜麻仁油（純正化学^(株)製）の3種類とし、設定温度40℃、60℃、設定湿度は25%、100%の24水準とした。温度を当該範囲に設定した理由は、過去の検証結果³⁾及び実際に使用される温度及び湿度の環境を想定し、湿度は昨年度の検証結果²⁾及び冬の乾燥時と雨の日の相対湿度を想定したためである。しかし、設定温度20℃は、リノレン酸でほとんど発熱が見受けられなかったことから、実施しなかった。また、不飽和脂肪酸の選定理由は、植物油の代表成分で、またヨウ素価が単純な整数倍の関係であるなどデータ解析が容易であるためであり、油脂製品は、ヨウ素価の分布を考慮し、極力マッサージ用オイルで汎用的に使われているものを選んだ。

不飽和脂肪酸及び油脂が含浸したセルロース粉末は、不飽和脂肪酸及び油脂で実施しなかった設定温度20℃を入れた36水準とした。これは、セルロース粉末自体が多孔質なため、20℃という低温下においても発熱が認められるためである。

(3) 恒温槽による不飽和脂肪酸が含浸したタオルの自然発火実験

代表的な不飽和脂肪酸3種類（オレイン酸、リノール酸、リノレン酸）が含浸したタオルの自然発火の起こり易さについて、恒温槽を用いた実験により5(1)及び5(2)の最大発熱速度の測定結果と傾向が一致するかどうかを確認した。使用した恒温槽は、^(株)いすゞ製作所製のエアドライヤー（Hot Air Rapid Drying Oven Soyokaze）を使用して、不飽和脂肪酸の量はそれぞれ18gとし、設定温度は80℃、予備乾燥温度は80℃×10分とした。また、業務用タオルをはさみでおおまかに32等分したものを1試料あたり80枚（タオル2.5枚分）作成し、ケイ酸カルシウム板上に16枚を敷いたものの上に不飽和脂肪酸を

染み込ませ、予備乾燥させた16枚を山状に乗せ、さらに残り48枚を保温用として不飽和脂肪酸を染み込ませたタオルが表出しないようにその上にかぶせた。実験手順を写真2に示した。また、熱電対はタオル設定完了後の各山の表層部、中心部、底面部と雰囲気計10点設定し、温度の時間経過をデータロガーで記録した。



1 タオルに不飽和脂肪酸を染み込ませる様子



2 予備乾燥（80℃、10分）後のタオルの様子



3 タオル下部に熱電対を設定している様子



4 不飽和脂肪酸が含浸したタオルを設定している様子



5 タオル上部に熱電対を設定完了した様子

写真2 恒温槽を用いた自然発火実験手順

また、実験は不飽和脂肪酸3種類で実施したものとリノレン酸を除いた不飽和脂肪酸2種類とタオルのみで実施したものの2回を同じ設定条件で別々に実施した。

写真撮影の間、タオルの最高温度が100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃に達した時点で、恒温槽の扉を約30秒間開放した。1回目の不飽和脂肪酸3種類の実験では400℃に達した時点で、2回目の不飽和脂肪酸2種類に実験では300℃に達した時点で、扉を常時開放した。これは、煙が恒温槽内に充満し、酸欠により燃焼が継続しない状況になったと判断したためである。

6 検証結果及び考察

(1) 油脂等の最大発熱速度データベースの作成

ア 温度及び湿度は20℃・50%、空気流量は10ml/hr、試料容器は4mlガラスセル、試料量は約0.1g、酸化促進剤（ナフテン酸コバルト6%溶液）約10%添加した条件でそれぞれ微少熱量（単位： μW ）を測定した結果、表2に示したとおりヨウ素価に比例して最大発熱速度が増加する傾向が確認された。

イ 油脂の最大発熱速度到達時間（hr）は、ヨウ素価が小さくなるにつれて長くなる傾向にあり、高ヨウ素価の油脂に比較して低ヨウ素価の油脂は緩慢な発熱をすることが確認された。

表2 油脂等の最大発熱速度データベース

	試料	ヨウ素価 (-)	最大発熱速度 (μW)	到達時間 (hr)
SFA	ステアリン酸	0	0	5
UFA	オレイン酸	89.9	192	0.5
	リノール酸	181	1166	1
	リノレン酸	273	1339	1
FO	オリーブオイル	80-90	136	15
	グレープシードオイル	125-145	500	12
	亜麻仁油	185	1008	5
SIFO	アーモンドオイル	95-103	462	17
	ホホバオイル	80-85	88.8	73
	ビタミンA	データなし	225	15

※ SFA: 飽和脂肪酸、UFA: 不飽和脂肪酸、FO: 油脂、SIFO: 自然発火火災に係ったとされる油脂

※ ヨウ素価は、SFA と UFA は計算値、FO と SIFO は文献値⁴⁾

(2) 油脂等及び油脂等が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度に対する温度と湿度の影響

ア 不飽和脂肪酸の最大発熱速度と温度、湿度の影響

表3に示したとおり、どの試料においても、温度が増加するに従って最大発熱速度は増加した。特に、リノール酸は60℃で、リノレン酸は40℃から最大発熱速度は増加した。しかし、最大発熱速度に対する湿度の影響は確認できなかった。

イ 油脂の最大発熱速度と温度、湿度の影響

表4に示したとおり、前アの結果と同様、どの試料においても、温度が増加するに従って最大発熱速度は増加した。最大発熱速度と湿度の関係は、湿度25%より湿度100%と、湿度が高いほうが若干発熱速度は増加することを確認した。オリーブオイルとグレープシードオイルはヨウ素価が違っても最大発熱速度に有意な差は見られなかったが、亜麻仁油は60℃で最大発熱速度が顕著に増加した。

ウ 不飽和脂肪酸が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度と温度、湿度の影響

(7) 表5に示したとおり、オレイン酸及びリノール酸が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度は、測定した範囲では、温度よりも湿度の影響を受けることを確認した。しかし、これらの傾向はセルロース粉末のみの試料でも最大発熱速度が温度・湿度に依存して増加していることから、水分の吸着による発熱が最大発熱速度に対して大きく影響しているものと考えられる。

(イ) リノレン酸が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度は、測定した範囲では、前(7)とは逆に湿度よりも温度の影響を受ける傾向にある。これは、リノレン酸のヨウ素価が他の不飽和脂肪酸や油脂より著しく大きいため、

温度の影響、つまり反応速度に支配されているものと考えられる。

エ 油脂が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度と温度、湿度の影響

(7) 表6に示したとおり、油脂が含浸したセルロース粉末全ての最大発熱速度は、設定温度40℃と60℃の範囲では、温度よりも湿度の影響を受けることを確認した。

(イ) ヨウ素価の異なる油脂間でみると、最大発熱速度の傾向に明確な差は見られなかった。また、ウ(イ)とは違い、設定温度20℃と40℃の範囲では、温度よりも湿度の影響が強い関係は見られなかった。他に含まれる天然由来の成分が緩衝作用しているものか、原因は不明である。

表3 不飽和脂肪酸の最大発熱速度と温度、湿度の影響 (単位: μW)

	ヨウ素価 (計算値)	20℃		40℃		60℃	
		25%	100%	25%	100%	25%	100%
オレイン酸	89.9	/	/	0	19.6	97.2	95.5
リノール酸	181	/	/	0	0	748	653
リノレン酸	273	/	/	414	432	1014	906

表4 油脂の最大発熱速度と温度、湿度の影響 (単位: μW)

	ヨウ素価 (文献値)	20℃		40℃		60℃	
		25%	100%	25%	100%	25%	100%
オリーブオイル	80-90	/	/	0	9.59	0	24.2
グレープシードオイル	125-145	/	/	0	8.80	2.94	17.6
亜麻仁油	185	/	/	0	24.2	507	536

表5 不飽和脂肪酸が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度と温度、湿度の影響 (単位: μW)

	20℃		40℃		60℃	
	25%	100%	25%	100%	25%	100%
セルロースのみ	50.3	119	6.30	195	10.0	318
セルロース+オレイン酸	27.7	111	6.90	237	0	693
セルロース+リノール酸	39.3	100	44.4	267	43.3	770
セルロース+リノレン酸	47.9	120	533	594	1540	2140

表6 油脂が含浸したセルロース粉末の最大発熱速度と温度、湿度の影響 (単位: μW)

	20℃		40℃		60℃	
	25%	100%	25%	100%	25%	100%
セルロースのみ	50.3	119	6.30	195	10.0	318
セルロース+オリーブオイル	27.1	118	128	237	211	803
セルロース+グレープシードオイル	25.7	118	172	321	91.2	774
セルロース+亜麻仁油	24.1	113	107	321	163	812

(3) 恒温槽による不飽和脂肪酸が含浸したタオルの自然

発火実験

ア 恒温槽を用いて、2回の同じ実験(共に設定温度80℃、1回目:オレイン酸、リノール酸、リノレン酸がそれぞれ含浸したタオル、2回目:オレイン酸、リノール酸が含浸したタオル)により不飽和脂肪酸を含んだタオルの自然発火を確認した結果、ヨウ素価の大きいリノレン酸が含浸したタオルが最も早く、実験開始から約1時間50分(実験室の湿度66%)で発炎した。次に、リノール酸が含浸したタオルが約6時間(実験室の湿度51%)でくん焼することを確認した。また、観測した時間内では、オレイン酸が含浸したタオルは発火しなかった。このことから、最大発熱速度の順序と自然発火確認実験の結果が同じ傾向を示すことを確認した。(写真3及び図3)

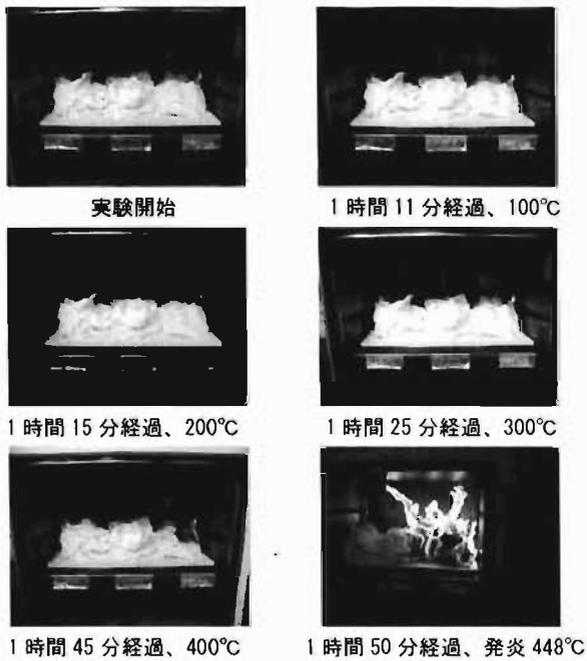


写真3 恒温槽による不飽和脂肪酸3種類が含浸したタオルの自然発火実験

イ リノール酸が含浸したタオルはタオルが炭化するまで発炎せず、くん焼によりタオルが炭化した。この理由として発炎に必要な可燃物、つまり、保温用タオルの量

が少なかったためであると考えられ、規模を大きくした実験では、リノール酸が含浸したタオルもリノレン酸が含浸したタオルと同じく発炎するものと思われる。

7 まとめ

等温微量熱量計測による油脂の自然発火性に関する検証を実施した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 湿度調整システムを伴った等温微量熱量計を用いることにより、一定の温度及び湿度の環境下で不飽和脂肪酸及び油脂が含浸したセルロース粉末の酸化発熱を測定した結果、今回検証を行った温度20℃～60℃、湿度25%～100%の範囲では、リノレン酸を除き、最大発熱速度は温度よりも湿度の影響を強く受ける傾向にあることが明らかとなった。この結果から、不飽和脂肪酸を含有する油脂が含浸した布等の使用・保管・廃棄時等の自然発火予防策として、雰囲気におかれる相対湿度に着目し、低湿度で管理する必要がある。
- (2) 酸化促進剤(ナフテン酸コバルト)を添加した油脂類を試料として、TAMⅡ湿度調整ユニットにより20℃、50%の環境下における最大発熱速度を測定することにより、発熱からみた自然発火の危険性の程度を比較することが可能である。このことは、従来の不飽和脂肪酸の有無による自然発火の可能性の判定結果を補完して、より確度を高めた判定結果を提供することができることを意味する。
- (3) 最大発熱速度からみた自然発火の危険性と恒温槽による自然発火実験の結果が一致することが確かめられた。

【参考文献】

- 1) 東京消防庁予防部調査課：火災の実態 平成16～19年版、(2004～2007)
- 2) 森尻宏、瀬戸裕治：自然発火機構に対する湿度の影響に関する検証(第1報)、東京消防庁消防技術安全所報44号、(2007)
- 3) 森尻宏、柳勇次：微量熱量の蓄積による自然発火機構に関する調査研究(第2報)、東京消防庁消防科学研究所報42号、(2005)
- 4) レン・ブライスら著、ケイ佐藤訳：アロマセラピーとマッサージのためのキャリアオイル事典、東京堂出版p216、(2001)

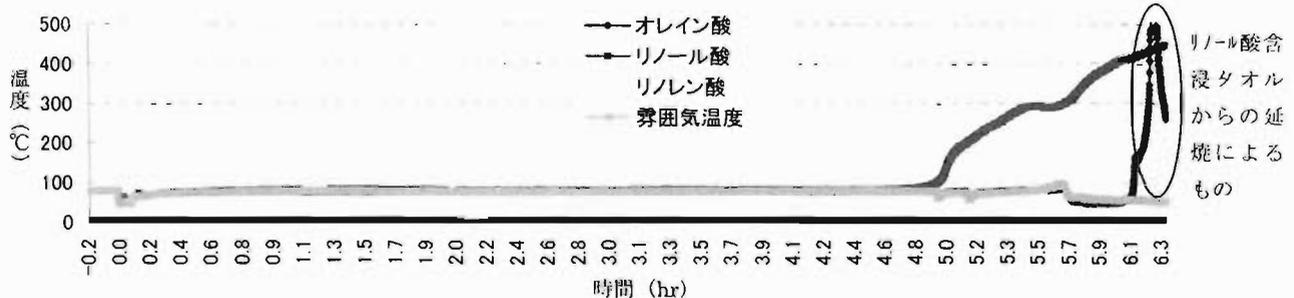


図3 恒温槽による不飽和脂肪酸3種類が含浸したタオルと自然発火の関係

Experiment on the humidity effects on spontaneous combustion mechanism(Part 2)

Yuji YANAGI*, Makoto EGUCHI**

Abstract

The effects of temperature and humidity on spontaneous combustibility of fats are verified by microcalorimetric determination under a certain fixed temperature and humidity environment to establish a method of evaluating a risk of spontaneous combustion of fats by pyretic action, in addition to the conventional method of fire appraisal to determine existence or nonexistence of unsaturated fatty acids by componential analysis of fats.

Results revealed that the maximum heat release rate by oxidation of cellulose powder permeated with oleic acid or linoleic acid tends to be affected more by humidity than temperature in the temperature range of 20 - 60°C and humidity range of 25 -100%.