

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)

木田 清春*, 五味 正光*, 海和 晋史*, 渡邊 一章*

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。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するため、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）を測定した。

その結果、それぞれの油脂について最大発熱速度とヨウ素価の相関性を確認することができた。さらに、油脂に対する自然発火の危険性を評価する場合、ヨウ素価のみではなく最大発熱速度を指標とすることの必要性も明確になった。

1 はじめに

マッサージ用オイルや艶出し塗料、絵とき油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ものが多く、この不飽和結合を有する油脂の染み込んだタオル等の自然発火火災が当庁管内で毎年 20 件前後発生している。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	2005年	2006年	2007年	2008年
揚げかす、油布等	15	11	22	12
その他	4	2	4	5
合計	19	13	26	17

※「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、油紙を示す。

不飽和脂肪酸の酸化発熱に伴う自然発火の機構は、油脂が繊維等に染み込んで表面積が大きくなることにより酸化発熱が促進され、これらが堆積した状態に置かれることで内部に熱が徐々に蓄積し、時間の経過とともに可燃物が発火点に達することにより出火するとされている。

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、油脂の成分分析により不飽和脂肪酸の有無を確認することで火災の原因判定をしている。しかし、この判定では、「自然発火の可能性ある」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。

そこで本検証では、様々な油脂に対して微少な発熱量を測定することで、自然発火の危険性を判断する目安とし、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。

2 検証条件の検討

(1) 試料の検討

本検証で測定する試料を検討した結果、3種類の不飽和脂肪酸と 23種類の油脂（以下「油脂等」という）を使用することとした。

ア 油脂等

試料について、不飽和脂肪酸は、植物油の代表的な成分の3種類を選定し、油脂はマッサージ用オイルとして汎用的に使用されている油脂を選定するとともに、ヨウ素価の分布を考慮して乾性植物油4種類、半乾性植物油4種類、不乾性植物油6種類とした。それ以外の試料は植物脂を1種類、塗料関係に使用される油脂を3種類、過去の酸化発熱に係る自然発火火災事例で出火原因となった油脂5種類として合計26種類を選定した。(表2)

イ 布及び布に含浸させる油脂等

油脂等を含浸させる試料として、セルロース粉末を検討したが、実際の酸化発熱に伴う自然発火の災害事例では、粉末に油脂等が染み込んで出火した事例は少なく、繊維等に油脂が染み込み酸化発熱し、出火に至る事例が多いことから、本検証ではセルロース粉末ではなく、布として綿(カナキン3号、JIS L 0803 準拠)を使用した。布に染み込ませる油脂等として、リノール酸を使用して測定を行った。

表2 測定した油脂等

区分け	数	油脂名
不飽和脂肪酸	3	リノレン酸、リノール酸、オレイン酸
乾性植物油	4	亜麻仁油、大豆油、グレープシードオイル、小麦胚芽オイル
半乾性植物油	4	コーン油、胡麻油、菜種油、綿実油（コットンシードオイル）
不乾性植物油	6	落花生油、オリーブオイル、ヒマシ油、アーモンドオイル、マカデミアナッツオイル、ホホバオイル
植物脂	1	パーム油
塗料関係油脂	3	塗料 A、B（実災害）、テレピン油、
実災害関係油脂	5	サラダ油、マッサージオイル A、B、C、D

※乾性、半乾性、不乾性植物油は、植物油のその乾燥性により分類され、表2は目安としてヨウ素価の測定値で区分けを行った。ヨウ素価：乾性油（130以上）、半乾性油（100から130）、不乾性（100以下）

ウ 試料量の検討

使用する油脂等の試料量は、測定容器の容積に対して最もバランスのよい0.1gとした。

使用する布は、測定に誤差がないようにするためパンチ（穴あけパンチ）により均一に切り取り、測定容器に入れ、その上から油脂等を加える。布に染み込ませる油脂等の量は、布の体積及び質量を考慮して、0.01gとした（パンチにより切り取られた布は、1枚につき、約0.01gであり、油脂等の質量とほぼ同量となる）。表面積の大きさによる油脂等の酸化発熱の影響を検証するために、枚数の変化による発熱速度の測定を行った。油脂等0.01gの量に対し、布は、1枚、3枚、5枚、7枚、10枚として測定した。

エ 試料の取扱い

使用する油脂等は、保存中に光や酸素による分解や酸化による変質を防止するため、開封後の試料は全て暗所に保管し、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。

布の使用に際しては、水分は自然発火に関係ある反応の大部分に触媒的要素をもつため、さらに測定に再現性をもたすため、油脂を染み込ませる布は、デシケータ内で24時間以上乾燥させ使用した。

(2) 温度及び湿度条件

酸化発熱に係る自然発火火災は様々な環境、状況において火災となっているが、過去の火災事例の中で油の染みタオル等が洗濯乾燥機内で出火した事例が他の事例と比較して多かった。このことから本検証では、乾燥機で乾燥させる際の乾燥機内の温度及び湿度に着目した。

火災が発生した乾燥機を調査したところ、乾燥機内の設定温度が平均約80℃であったことから、検証する設定温度を80℃とした。設定湿度については、乾燥機内の湿度を測定したところ、75%から25%であったことから、この平均湿度よりも高めの湿度60%とした。

3 検証方法

(1) 油脂等のヨウ素価の測定

ヨウ素価の測定は、JIS K 0070で規定されている試験方法で26種類の油脂等について行った。

ア 測定試料を共栓フラスコに入れ正確に秤量（W g）する。これにシクロヘキササン約10mlを加えて溶解する。さらに、ウィイス試薬（一塩化ヨウ素の酢酸溶液）25mlをピペットを用いて加えてよく振り混ぜ、密栓して冷暗所で1時間程度放置する。

イ ヨウ化カリウム溶液（100g / l）約20ml及び水約100mlを加えて、0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液（f = 1.001）で滴定し、溶液の色が淡黄色となつてから、デンプン溶液（10g / l）を数滴加え、青色が消えるまで滴定し続ける。滴定量を読み取る。（b ml）

ウ 試料を用いないで同様の操作を行い、0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定量を読み取る。（a ml）

エ 次式により、ヨウ素価（X）を計算により求める。

$$X = \frac{(a - b) \times 1.269}{W} \times 1.001$$

(2) 油脂等の最大発熱速度の測定

ア 発熱速度の測定方法

発熱速度の測定は、湿度調整システム付等温微少熱量計（以下「TAMIII」という）を使用した。（写真1）

試料は26種類の油脂等について、温度80℃、湿度：60%の条件で行った。

イ TAMIIIについて

TAMIIIは、実環境に近い常温条件下で微少な反応熱測定を行うことが可能な装置であり、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。また、湿度調整システムを付属することで反応容器内の雰囲気湿度を制御可能にする。なお、TAMIIIの原理については既報²⁾で示したとおりである。

TAMIIIの測定条件として、測定容器はガラス製容器を使用し、湿度調整システムに送る空気流量を10ml/hとした。発熱速度の測定終了の判断は、再び発熱のピークが起こる恐れがなく、そ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。ただし、明確な発熱ピークを示さないような試料は、測定期間を最大1週間（7日間・168時間）と定め、1週間経過して発熱ピークを示さなければ、発熱せずとして測定を終了した。

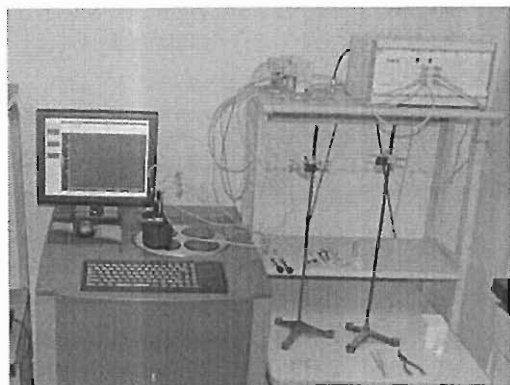


写真1 TAMIII

(3) 布に含浸させた油脂等の最大発熱速度の測定
 発熱速度の測定は、(2)と同様 TAMIIIを使用した。試料は布（1枚、3枚、5枚、7枚、10枚）に油脂等（リノ

ール酸)を含浸させたものを使用し、温度 80℃、湿度 60%と(2)と同様の条件で行った。

4 検証結果及び考察

(1) ヨウ素価の測定結果

ヨウ素価の測定は JIS K 0070 で規定されている試験方法で 26 種類の油脂等について行った。(表 3)

ヨウ素価を測定した結果、測定前に調査した文献値と比較すると、文献値に等しい又近い数値を得られた。文献値の数値には、メーカーの違いやロットの違いにより、同試料でもヨウ素価の数値に幅があるものと考えられる。また、試料の保存状態により数値も変化する。そのため、本検証では最大発熱速度の測定値とヨウ素価の数値を比較し検討する際は、文献値ではなく測定値を使用した。

(2) 最大発熱速度の測定結果

表 3 ヨウ素価と最大発熱速度

番号	油脂名	ヨウ素価 (測定値)	最大発熱速度 (μ W)	最大発熱速度 到達時間	区分
1	リノレン酸	236.8	2086.9	4h26m	不飽和脂肪酸
2	リノール酸	174.2	1344.2	9h56m	
3	オレイン酸	90.8	354.9	14h52m	
4	亜麻仁油	180.9	1004.6	26h16m	乾性植物油
5	グレープシードオイル	136.6	999.5	60h56m	
6	大豆油	131.5	882.5	64h47m	
7	小麦胚芽オイル	129.8	704.2	72h24m	
8	コーン油	124.5	886.5	82h23m	半乾性植物油
9	綿実油	118.3	809.2	72h23m	
10	菜種油	118.0	633.5	63h45m	
11	胡麻油	110.7	643.5	140h07m	不乾性植物油
12	アーモンドオイル	97.4	451.7	98h12m	
13	落花生油	94.7	589.8	85h46m	
14	オリーブオイル	92.8	255.4	178h05m	
15	ヒマシ油	83.9	—	—	
16	ホホバオイル	82.1	—	—	
17	マカデミアナッツオイル	76.3	237.6	153h32m	植物油
18	パーム油	54.6	296.8	31h02m	
19	テレピン油	242.8	1511.5	19h20m	塗料関係油脂
20	塗料 A	84.5	2482.4	56m	
21	塗料 B	37.4	2033.5	5h53m	
22	サラダ油	125.4	756.1	81h56m	実災害関係油脂
23	マッサージオイル A	109.9	617.4	102h21m	
24	マッサージオイル B	96.5	353.8	131h02m	
25	マッサージオイル C	95.3	351.2	161h10m	
26	マッサージオイル D	94.5	353.4	169h38m	

※ — 部分は一週間測定し、発熱が起こらなかったもの

26 種類の油脂等の最大発熱速度の測定結果を表 3 に示す。表 3 はそれぞれの油脂等のヨウ素価（測定値）、最大発熱速度及びその到達時間（ピーク時間）を油脂等の区分ごとにヨウ素価の高い順に並べて示した。

試料量は 0.1g、温度は 80℃、湿度は 60%、空気流量は 10ml/h という条件で、等温微量熱量計を使用し、それぞれの油脂等の最大発熱速度を測定した結果、図 1 のように、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。（図 1 中の近似直線及び近似直線式については、テレピン油、塗料 A 及び塗料 B を含んでいない。）

また、油脂等の最大発熱速度の到達時間はヨウ素価が小さくなるにつれて長くなる傾向があり、高ヨウ素価の油脂に比較して、低ヨウ素価の油脂は（温度 80℃、湿度 60% の条件において）緩慢な発熱をすることが確認できた。

ア 不飽和脂肪酸

代表的な 3 種類の不飽和脂肪酸（リノレン酸、リノール酸、オレイン酸）の発熱速度の測定結果を図 2 に示す。

不飽和脂肪酸 3 種類の測定結果は、ヨウ素価の数値に比例して最大発熱速度が増加する典型的な結果となった。なお、3 つの試料とも発熱開始時間が早く、最大発熱速

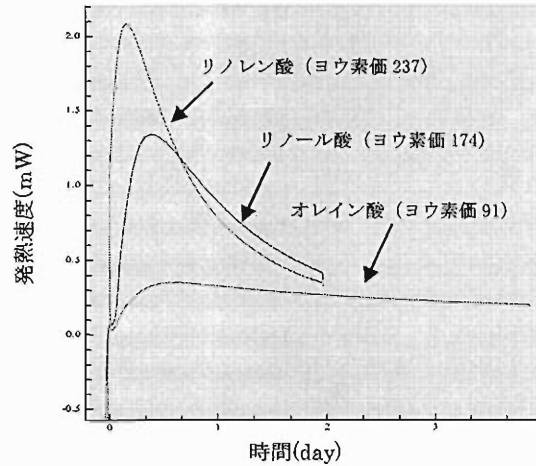


図 2 不飽和脂肪酸の発熱速度測定結果

度の到達時間もヨウ素価の数値が高いほど早いことが図 2 より確認できる。

イ 乾性植物油、半乾性植物油、不乾性植物油及び植物油

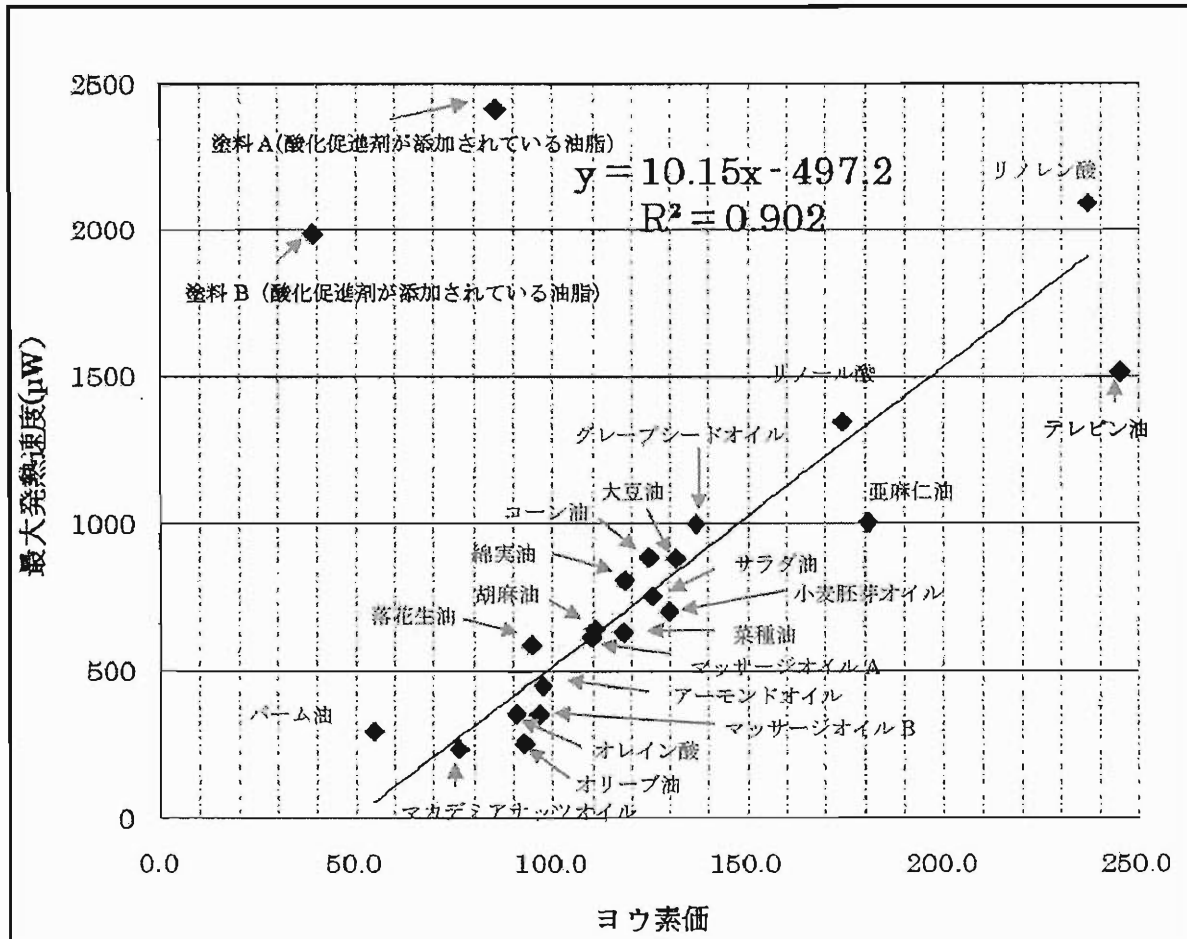


図 1 油脂等のヨウ素価と最大発熱速度の関係

乾性植物油の4種類の測定結果も前アの結果と同様に、ヨウ素価の数値が高いほど最大発熱速度が大きい結果となった。(図3) 亜麻仁油(リノレン酸を50%以上を含む)はヨウ素価が他の3つの乾性植物油と比べて50程度高いため、発熱開始時間及び最大発熱速度の到達時間については、他の3つの乾性植物油と比べて、30時間以上も早い結果となったと考えられる。

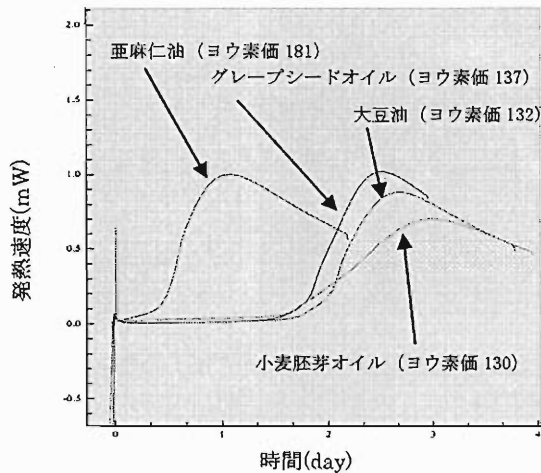


図3 乾性植物油の発熱速度測定結果

半乾性植物油の4種類のヨウ素価は大きく差はないが、コーン油と綿実油は、若干最大発熱速度が大きく、乾性植物油の小麦胚芽オイルより最大発熱速度が大きい結果となった。また、胡麻油の最大発熱速度は他の3つの半乾性植物油と大きく差がないが、発熱開始時間及び最大発熱速度の到達時間は他よりも50時間以上遅く、ヨウ素価の低い不乾性植物油のアーモンドオイル及び落花生油よりも遅い結果となった。

不乾性植物油の6種類、植物油1種類、計7種類の内、ヒマシ油とホホバオイルは、1週間測定を行ったが発熱速度のピークが現れず、今回の測定条件(80℃、60%)においては発熱しなかった。オリーブオイルはヒマシ油とホホバオイルより、若干ヨウ素価が大きく、発熱開始時期は、測定開始6日後で、測定期間は1週間を越えた。ヒマシ油とホホバオイルも測定時間をさらに長くすることで、発熱する可能性もあると考えられる。(ホホバオイルは他の植物油とは異なった構造をもつワックスが約50%含まれており、熱に対する安定性に優れているため、酸化発熱を起こしにくいと考えられる³⁾)

パーム油は唯一、今回の試料の中で、常温で固体である植物油であり、ヨウ素価は他の植物油と比較し、最も低く、最大発熱速度も小さい。しかし、最大発熱速度の到達時間は31時間と乾性植物油(亜麻仁油を除く)よりも早い結果となった。

ウ 塗料関係油脂

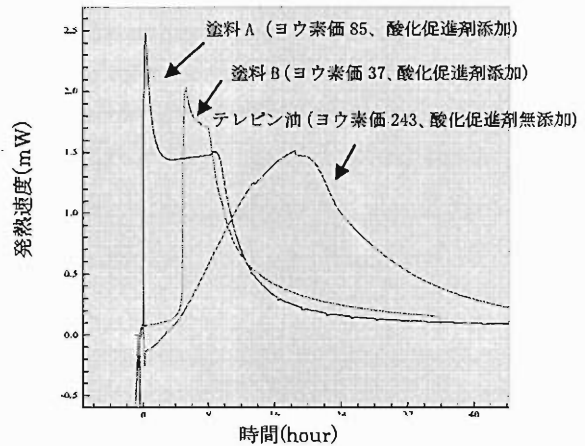


図4 塗料関係油脂の発熱速度測定結果

塗料関係に使用される油脂の3種類の測定結果を図4に示す。テレピン油は塗料やワニスなどの溶剤として利用される他、油絵具の薄め液として用いられる。テレピン油のヨウ素価はリノレン酸よりも高い数値となったが、最大発熱速度はやや小さく1511.5μWとなり、最大発熱速度の到達時間もやや遅い結果となった。

塗料A及び塗料Bは、ヨウ素価が低い(不乾性植物油の範囲内:ヨウ素価100以下)が、この2つの試料には、酸化促進剤(乾燥剤)が含まれているため、最大発熱速度がヨウ素価の数値の割にはとても大きく、図4からも明らかである。また、最大発熱速度の到達時間も早い結果となり、発熱の挙動も他の油脂とは大きく違った。これは、酸化促進剤が含まれることで、酸化反応による発熱が他の油脂とは異なり、発熱開始時間が早くなり、さ

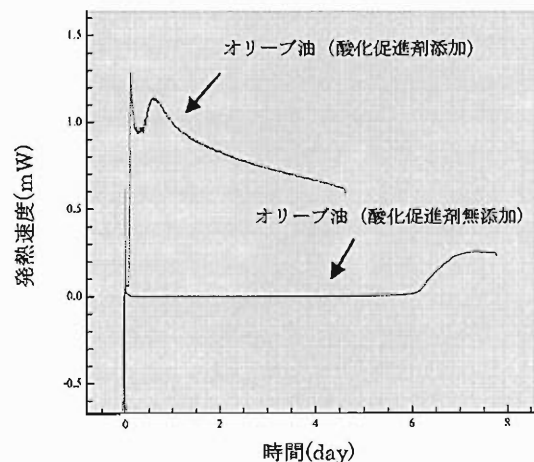


図5 酸化促進剤の有無による発熱速度測定結果

らに、他の酸化促進剤を含まない油脂と比較すると酸化促進剤を含む塗料 A 及び塗料 B は短時間で発熱速度が増えた。

このことは、次の結果からも確認できる。(表 4、図 5) 発熱挙動が他の油脂に比べて緩やかなマカデミアナッツオイルに酸化促進剤(ナフテン酸コバルト 6 vol% 溶液)を約 10% 添加し、発熱挙動がどう変化するか比較検証したところ、発熱速度が短時間に増加することが確認できた。次に発熱開始時間が他の油脂に比べて遅いオリーブオイルに酸化促進剤(ナフテン酸コバルト 6 vol% 溶液)を約 10% 添加したところ、最大発熱速度の到達時間は添加する前よりも早く、178 時間後から 3 時間 30 分後となり、発熱開始時間も一気に早くなったことが確認できた。最大発熱速度については、二つの試料は酸化促進剤の添加前よりも 4 倍以上となった。

表 4 酸化促進剤の有無による比較

試料	酸化促進剤	最大発熱速度 (μW)	最大発熱速度到達時間
マカデミアナッツオイル	添加	1071.6	25h54m
	無添加	237.6	153h32m
オリーブオイル	添加	1285.9	3h27m
	無添加	255.4	178h05m

エ 実災害関係油脂

実災害で使用された油脂の発熱速度の測定結果を図 6 に示す。

サラダ油は、市販されているものを使用した。実際に災害で使用された試料ではないが、サラダ油による揚げかすからの出火事例があったことからこの試料を選定した。サラダ油の成分は大豆油と菜種油から成るため、最大発熱速度の測定結果も大豆油と菜種油の数値のおおよ

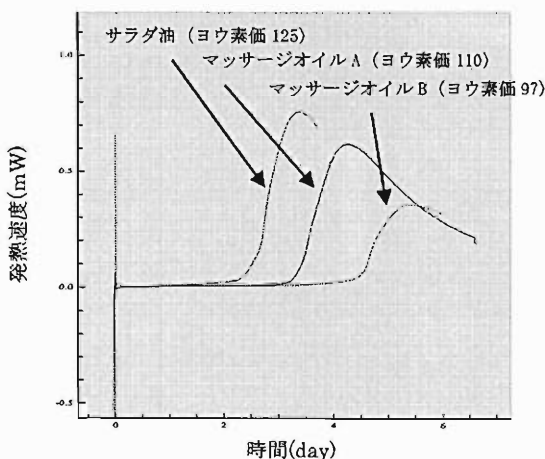


図 6 自然発火火災で使用されていた油脂の発熱速度測定結果

そ平均となった。最大発熱速度の到達時間については、大豆油と菜種油より 15 時間以上遅い結果となった。

火災現場 A から採取した実災害試料であるマッサージオイル A の主成分は、セサミオイル(胡麻油)であり、最大発熱速度は胡麻油に近い数値となったが、最大発熱速度の到達時間は胡麻油より 40 時間早い結果となった。

火災現場 B から採取した実災害試料であるマッサージオイル B、C 及び D は、数種類の成分(ホホバオイル、アーモンドオイル、小麦胚芽オイル等)からなり、それぞれ含有成分の比率が違うが、最大発熱速度に大きな違いはなくアーモンドオイルや小麦胚芽オイルより低い値となった。これは成分にホホバオイルが含まれていることが影響していると考えられる。

これら実際に火災となった試料の発熱速度の測定結果は、危険性の判断の基準となる。つまり、これらの試料(マッサージオイル A、B、C 及び D)の最大発熱速度より大きい発熱速度の試料については、同条件(乾燥機内で繊維状のものに含浸している条件)では、同様に自然発火により火災となる危険性が高いと評価できる。

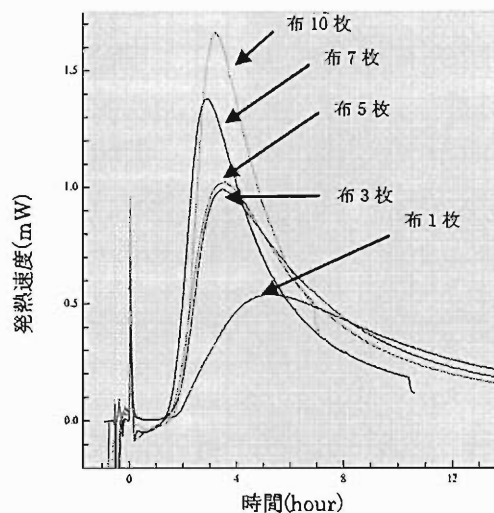


図 7 布に不飽和脂肪酸(リノール酸)を含浸させた場合の発熱速度測定結果

(3) 布に含浸させた油脂等の最大発熱速度の測定結果

繊維等に油脂が染み込み酸化発熱し、出火に至ることを想定し、本検証では布として綿(カナキン 3 号、JIS L 0803 準拠)を 0.1g 使用し、布に染み込ませる油脂等として、リノール酸 0.01g を使用することとし、温度は 80℃、湿度は 60%、空気流量は 10ml/h という条件で、発熱速度を測定した。

布に油脂等を含浸させるため、布のみ(1 枚)の発熱速度を測定した結果、布のみでは発熱しなかった。このことは、布に含浸させた油脂の測定値が油脂のみの酸化発熱を測定していることを示す。

検証は油脂等を含浸させる布の量（枚数）を変化させて、最大発熱速度と布の量の影響について着目し行った。

図7及び表5のとおり、リノール酸を布に含浸させた場合、布の枚数が1枚から10枚と枚数が多くなることで、最大発熱速度が大きい結果となった。これは布の枚数が多くなることで、雰囲気接触到するリノール酸の表面積が大きくなり、その分、酸化発熱し、最大発熱速度も大きくなったことが考えられる。

表5 布に油脂等を含浸させた試料の発熱速度

試料	布の枚数	最大発熱速度 (μW)	最大発熱速度到達時間
布 + リノール酸	0枚	547.4	4h07m
	1枚	541.5	6h00m
	3枚	994.8	3h59m
	5枚	1017.0	4h12m
	7枚	1382.0	3h26m
	10枚	1665.2	3h46m

発熱開始時間については、どの試料も概ね同じ時間から発熱を始めている。これは、試料がより酸化されやすい状況でも含浸している試料が同じであれば、発熱を開始する時間に変化がないことを示す。

(4) 試料量の違う油脂等の最大発熱速度

前(2)の油脂のみの測定ではリノール酸の量は0.1gとして測定したが前(3)の布に含浸させた油脂等の最大発熱速度測定ではリノール酸の量は、0.01gで測定した。これらの結果から試料量について着目し発熱速度の測定結果を比較した。(表6、図8)

この結果、最大発熱速度は試料量が多い方が大きく、発熱開始時間は試料量を変えてもほとんど変わらないことが確認できた。

表6 試料量の違う油脂等の最大発熱速度

試料	試料量 (g)	最大発熱速度 (μW)	最大発熱速度到達時間
リノール酸	0.01	547.4	4h07m
	0.1	1344.2	9h56m

これは、同条件下において、測定する油脂量が変わると、発熱速度の結果に大きく関わってくるが、発熱開始時間はほとんど変わらないことを示している。このことは実災害においても再現実験を行うにおいても参考となる結果である。

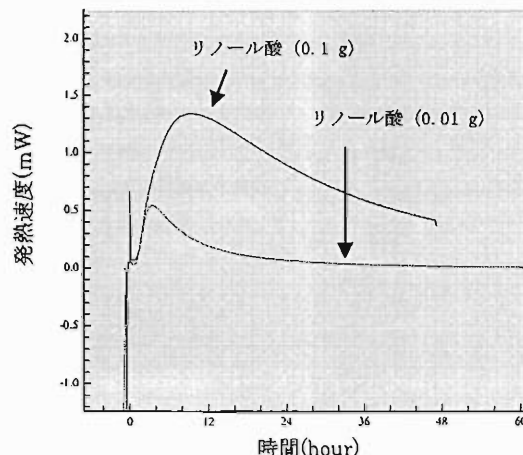


図8 試料量の違う油脂等の発熱速度測定結果

5 まとめ

- (1) 油脂等の最大発熱速度を測定した結果、ヨウ素価が大きくなるにつれ最大発熱速度が増加し、最大発熱速度の到達時間（ピーク時間）はヨウ素価が大きくなるにつれて早くなる傾向が確認された。
- (2) 自然発火火災は、タオル等に油脂が染み込んだ状態から出火した事例が多いことから、油脂等を布に染み込ませて、布の枚数を変化させ最大発熱速度を測定した結果、布の枚数を増やし雰囲気に接触する油脂の表面積を大きくするほど、最大発熱速度が増加する傾向が確認された。
- (3) 酸化促進剤（乾燥剤）が添加されている油脂の最大発熱速度はヨウ素価の値にかかわらず、酸化促進剤が添加されていない油脂と比べて増大することが確認された。

6 おわりに

市場に流通している油脂（製品）には、酸化促進剤（乾燥剤）が含まれているものや含まれていないものもあることから、自然発火の危険性の評価は、ヨウ素価のみではなく最大発熱速度を出火危険性の指標とする必要性が確認された。

さらに、今後も自然発火に係る火災現場で実際に使用された油脂の最大発熱速度を測定しデータを蓄積し、今回測定した油脂等の自然発火実験を行うことで、市場に流通している油脂に対する自然発火の危険性評価の資料及び出火原因判定の資料となりうるものと考えられる。

[参考文献]

- 1) 東京消防庁予防部調査課：火災の実態 平成18～21年版、(2006～2009)
- 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) レン・プライスら著、ケイ佐藤訳：アロマテ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 p169、(2001)

Clarification of Fire-Ignition Risk Associated with the Generation of Heat by the Oxidization of Unsaturated Fatty Acid (Part1)

Kiyoharu KIDA*, Masamitsu GOMI*, Shinji KAIWA*, Kazuaki WATANABE*

Abstract

Spontaneous ignition fires involving oils and fats occur when fatty acids are oxidized and generate heat. In order to identify the fire risks of different oils and fats, we measured the maximum heat generation rate and the iodine value (the scale to determine the degree of unsaturation) of a variety of fats and oils containing unsaturated fatty acids.

As a result, we found there is a correlation between the maximum heat-generation rate and the iodine value for each oil or fat we examined. We also made it clear that in assessing the risk of spontaneous ignition of specific oil or fat, we should use not only the iodine value but also the maximum heat-generation rate as indicators.