

油脂類の酸化による発火危険性の評価手法の検討

内田 剛史（化学技術部 新エネルギーグループ）

竹内 茉莉子（化学技術部 環境評価グループ）

1. はじめに

油脂類は食品、化粧品などの原料に利用される植物油や、機械、設備では潤滑油、熱媒体などには鉱物油や化学合成油など幅広く利用されている。これら油脂類は有機物であるため、利用時には空気中の酸素によってしだいに酸化していく。酸化反応において油脂類は過酸化物を生成する危険性があり、環境条件によっては生成した過酸化物が蓄積していく。この過酸化物が熱などによって分解することで発火や爆発が生じる。例として自然塗料やアロマオイル、エステルオイルなどではふき取ったウエスやタオルが発火するなどの火災が生じている。

これらの危険性を把握するためには油脂類の酸化しやすさや、酸化の進行具合による発火危険性を評価することが必要である。一般的に不飽和脂肪酸は不飽和度を表すヨウ素価が発火危険性の指標となることが報告されているが、酸化の進行にともなって発火の危険度が増加する可能性があり、酸化反応による発火危険性の評価する手法の構築が必要である。

本研究では油脂類の酸化の進行に伴う危険性挙動の変化について発火温度測定などによる評価を行った。さらに、一般的な油脂類の評価指標と危険度の関連についても検討した。

2. 実験

2.1 試料

今回の測定では油脂類として不飽和油脂のエステルであるオレイン酸メチル、リノール酸メチルを使用した。一般的な植物油はオレイン酸、リノール酸、リノレン酸など種々の不飽和脂肪酸を含む混合物であり組成にばらつきがあるため、試薬を用いて測定を行った。

この油脂類の酸化した試料を作成するため、60℃の恒温槽内で数日間静置し、一定期間ごとに取り出し、これらを実験用試料とした。

2.2 油脂類の評価方法

油脂類の酸化による危険性の指標として、発火温度による評価を行った。発火温度は高圧示差熱天秤(HP-TG/DTA)により測定した。ガラスウールに含浸させた試料をアルミニウム製の試料容器に入れたのち、装置に設置し酸素 1 MPa に加圧した。これを昇温速度 20℃/min で加熱した時の発熱と重量変化より発火温度を測定した。

また、一般的な油脂の評価法であり、油脂中の不飽和度の指標であるヨウ素価、空気中の酸素が不飽和油脂に吸収されて生成する過酸化物量を示す過酸化物価を測定し、各

指標と発火温度の関係を検討した。

3. 考察

3.1 油脂類の発火温度測定

発火温度測定の一例としてオレイン酸メチルの発火温度測定の結果を図 1 に示す。HP-TG/DTA での昇温過程において試料が発火、燃焼する際には、熱重量曲線(TG: 緑)の急激な減少と同時に示差熱曲線(DTA: 青)、温度曲線(赤)が急激に立ち上がる現象が生じる。このように各曲線に急激な変化が生じた時を発火とし、この時の開始温度を発火温度と定義している。

HP-TG/DTA による測定では、一般的な有機物の発火温度は 250℃から 300℃となることが多いが、図 1 のようにリノール酸メチルなどの不飽和油脂は発火温度が 200℃以下となる²⁾。そのため、不飽和油脂を含む油脂類の発火事故が多く発生している。

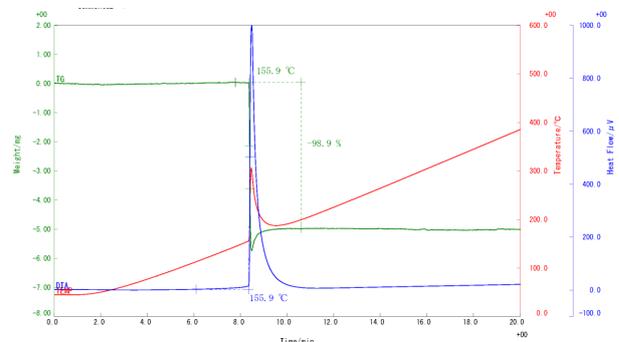


図 1 リノール酸メチルの発火温度測定結果 (60℃, 21 日目) 発火温度: 156℃

3.2 油脂類の劣化による発火危険性

リノール酸メチルを 60℃、空气中で保持した日数と、このときのヨウ素価および過酸化物の変化を図 2 に示す。ヨウ素価は 10 日付近まで低下を続けており、この期間でリノール酸メチルの不飽和結合の約 50%が酸素との反応により消失していることがわかる。一方で過酸化物価はヨウ素価の低下の要因である過酸化物の生成により上昇していくが、5 日目に最大値となった後は過酸化物の分解にともない減少している。この試料について HP-TG/DTA による発火温度との関係を図 3 に示す。発火温度は日数の経過に従い、145℃付近から 120℃付近まで大きく低下し、酸化により危険性が增大することが明らかとなった。一方

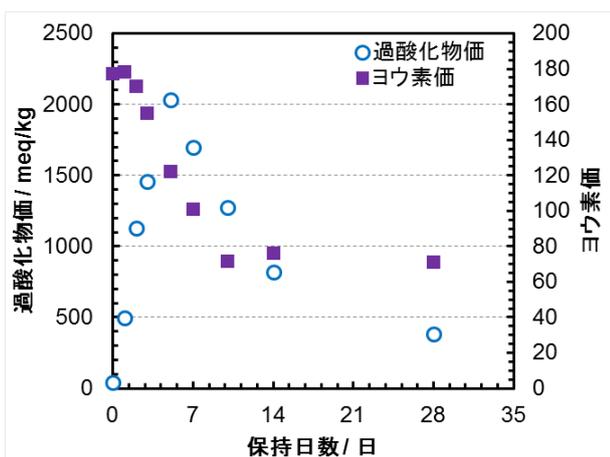


図2 リノール酸メチルの酸化劣化による過酸化物価，ヨウ素価の経時変化（60℃）

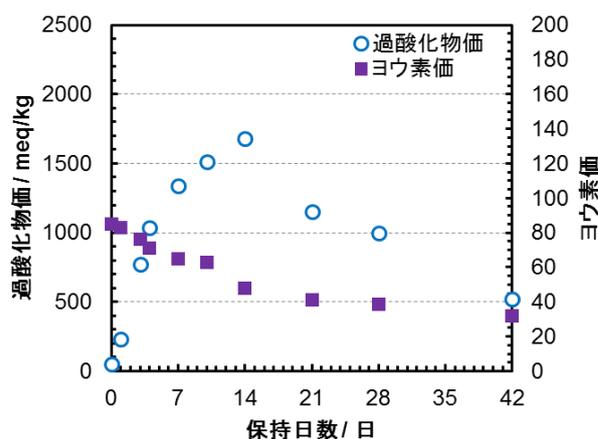


図4 オレイン酸メチルの酸化劣化による過酸化物価，ヨウ素価の経時変化（60℃）

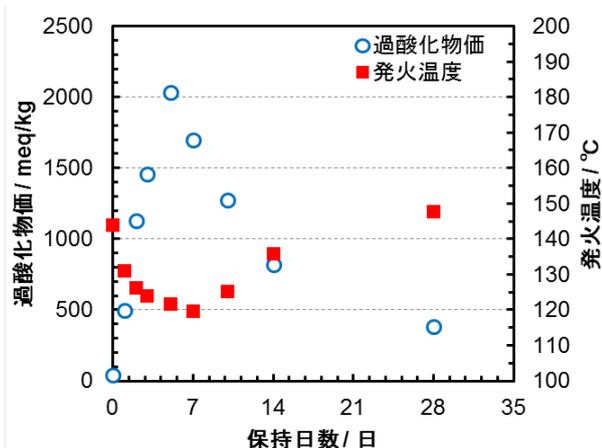


図3 リノール酸メチルの酸化劣化による過酸化物価と発火温度の経時変化（60℃）

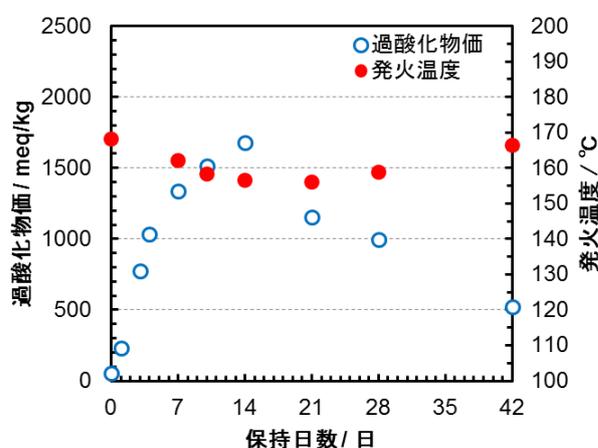


図5 オレイン酸メチルの酸化劣化による過酸化物価と発火温度の経時変化（60℃）

で7日目を超えると、発火温度は上昇に転じ、28日後には初めての発火温度よりも上昇し、危険性は低下していくことが確認された。ヨウ素価や過酸化物価の変化と比較すると、発火温度は過酸化物価の増減に合わせて変化しており、発火の危険性は過酸化物生成量に起因することが明らかとなった。

オレイン酸メチルについても図4に示すように同様の傾向が得られ、酸化の進行にともない過酸化物の増加とヨウ素価の低下が見られた。このときの過酸化物の増加速度はリノール酸メチルよりも遅いことから、不飽和度の低いものほど酸化速度が低下し、劣化しにくいことが明らかとなった。また、図5に示すように発火温度は過酸化物価の増加とともに低下し、過酸化物価の減少とともに上昇することから、油脂の種類によらず、酸化劣化時の発火温度の挙動は過酸化物濃度とともに変化することが確認された。

以上のことから、発火危険性は過酸化物濃度の寄与が大きく、過酸化物価からも発火危険性が予測できることが明らかとなった。

3. まとめ

油脂類は酸化の進行により発火温度が低下することが明らかとなった。発火温度の低下には過酸化物濃度が影響しており、過酸化物の増加によって発火温度は低下し、危険性が増加する。一方で、分解によって過酸化物濃度が低下すると発火温度は上昇し、発火危険性が低下することが明らかとなった。

この発火危険性については熱分析だけでなく、過酸化物価測定によって確認できることが示された。

【参考文献】

1. 木田清春, 五味正光, 海和晋史, 渡邊一章, *消防技術安全所報*, **47**, 103-110 (2010)
2. M. Wakakura, K. Komamiya, *Polymeric Materials Encyclopedia*, **5**, p.3187-3190 (1996)

【外部発表】口頭発表 1件