

# 火災原因推定のための焼残物分析法の検討

上田 守男\*・田籠 久也\*・辻 勝也\*\*・岡村 正紀\*\*

## 1. はじめに

過去10年間の火災発生件数は、63,151件を記録した平成14年度以降おおむね減少傾向となっているが、平成22年度においても46,620件と高い水準にあり、1日当たり128件、10分に1件の割合で火災が発生している(図1)。出火原因の第1位は14年連続で“放火”であり、放火は5,612件と全火災件数の12%を占めている。これに“放火の疑い”を含めるとその件数は9,551件と全体の20%にもものぼり、損害額は年間78億円以上と試算<sup>1)</sup>されている。

放火には、ライター等を用いカーテンなどの可燃物に直接着火させる場合や、灯油や軽油などの助燃剤を散布して着火させる場合<sup>2)</sup>などがある。後者の場合、もし助燃剤が現場で採取された焼残物から検出されれば、出火の原因を探る手掛かりとなる。

助燃剤を検出し判別する方法として、検知管法、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法(以下GC/MS法)等が報告されている<sup>3)</sup>。例えばGC/MS法では、採取した試料(焼残物)中の助燃剤を有機溶媒中に抽出し、トータルイオンクロマトグラム(以下TIC)かマスクロマトグラム(以下MC)により残存するその種類や油量の推定を行なう。さらに、必要に応じて燃焼実験を実施して、出火原因を探るための基礎データの収集を行なう(図2)。しかし、現場で採取された焼残物中の助燃剤の判別は、次のような理由により困難な場合がある。  
① 燃焼過程で助燃剤の存在量が極端に減少、② 加熱等の影響による助燃剤の成分組成の経時変化

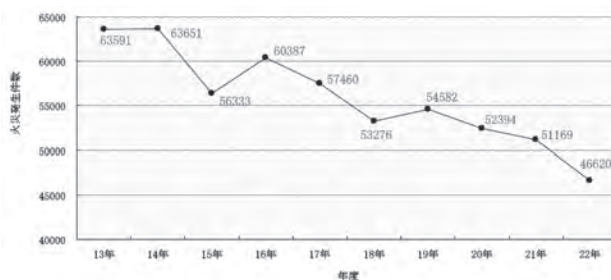


図1 火災発生件数の推移



罹災発生現場(事例)



試料採取状況



採取された焼残物試料



図2 罹災現場調査と燃焼実験(事例紹介)

\* 一般財団法人 九州環境管理協会 調査分析部

\*\* 株式会社 九州環境総合研究所

4) ~5), ③ 建築資材中の妨害成分の助燃剤分析への影響

本稿では、焼残物中の助燃剤の判別の精度を上げることを目的として、次の実験を行なった。まず、各種助燃剤成分の特徴を把握するため、灯油等の助燃剤を直接 GC/MS で測定し、含有成分とその組成の測定を行った（助燃剤組成確認実験）。次に、灯油及び軽油の時間経過に伴う組成変化を把握することを目的として、助燃剤の燃焼・加熱実験を行なった（経時変化確認実験）。また、建築資材中に含まれる妨害成分について、確認実験を実施した（妨害成分確認実験）。最後に、それらの結果をもとに、実際に罹災現場にて採取し分析した焼残物中の助燃剤の鑑定結果について一例を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬等

無水硫酸ナトリウムは一級試薬（和光純薬製）を、ジエチルエーテルは特級試薬（関東化学製）を用いた。また、助燃剤試料として、ガソリン、灯油、軽油、エンジンオイル及びろう（パラフィン）を選定し、全て福岡市内で購入した。

### 2.2 助燃剤組成確認実験

助燃剤試料 0.1g を分取してジエチルエーテルで 100ml に定容したものを助燃剤測定試料として GC/MS 測定に供した。

### 2.3 経時変化確認実験

灯油と軽油 1ml をそれぞれカオリン 10g とともに磁性るつぼに入れ、着火後、自然鎮火させた試料の一部を分取した（図 3）。残りの試料は、磁性るつぼごと 230℃ のホットプレート上で加熱し、10 分、15 分、30 分及び 60 分ごとに試料（カオリン）の一部を分取した。なお、それぞれ分取した試料 1g は、ジエチルエーテル 30ml とともに 60ml の蓋付ガラス製フラスコに入れ、振とう機で 1 時間抽出した。その後、抽出溶媒を分別し、再びジエチルエーテル 30ml を加え超音波抽出機で 30 分間抽出した。これらの抽出

液を混合後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、窒素パーズにより最終液量 1ml に濃縮したものを助燃剤測定試料として、GC/MS 測定に供した。



図3 燃焼実験の状況

### 2.4 妨害成分確認実験

建築資材として、次の 3 種類を選定した。

#### ① 化粧合板

合板の表面に塗装や突板（天然の銘木を薄くスライスした板）の貼り付けをおこなった合板で、建築物では内装や家具などの外装に用いられる材料。

#### ② 構造用合板（コンパネ）

構造耐力上主要な部分に用いる目的で作られた合板で接着剤層を有し、建築物の壁下、床下及び屋根下地材として用いられる材料。

#### ③ パーチクルボード

廃棄パレットや梱包廃材などの木質廃棄物をカンナくず状に削り接着剤で固めたもので、家具机、整理棚などの屋内備品に用いられる材料。

各建築資材は、ノミ等で 1cm 角程度に削り、その約 50g を磁性皿に入れバーナーで炭化するまで燃焼した。その後、燃焼後の試料 1g を分取し、2.3 と同様の方法で測定試料を調製し、GC/MS 測定に供した。

### 2.5 実試料測定と助燃剤の判別

3 地点の異なる罹災現場で採取した焼残物試料から、ノミで各 1~3g 程度を分取し、2.3 と同様の方法で助燃剤測定試料を調製し、GC/MS 測定に供した。

### 2.6 GC/MS 測定条件

助燃剤等の測定は、GC/MS のスキャン法で行った。測定条件を表 1 に示す。

表1 GC/MS 測定条件

装置	アジレント社製ガスクロマトグラフ6890 質量分析計 5973N
カラム	J&W社製 DB-5MS (内径0.25mm 長さ30m 膜厚0.25 μm)
昇温条件	40°C (3min) → 20°C/min → 300°C (20min)
注入口温度	280°C
イオン源温度	230°C
キャリアーガス	ヘリウム
注入量	1 μl
注入方法	スプリットレス
イオン化法	EI(電子衝撃)法

### 3. 結果と考察

#### 3.1 助燃剤試料の組成

クロマトグラムの解析は、TIC で有機物の検出傾

向を把握し、その後、MC で詳細なフラグメントイオンに基づく解析を行なった。

ガソリンや灯油などの助燃剤は、それぞれ特有の炭化水素化合物を含有しており、直鎖系炭化水素や芳香族炭化水素にその特徴が強く反映されている。直鎖系炭化水素は、CH<sub>2</sub>の離脱に由来するフラグメントイオン m/z 71 及び 85 の MC 上に、一方、芳香族炭化水素は、ベンゼン環にアルキル基 (-CH<sub>3</sub> 等) を持ったフラグメント m/z 92 及び 106 の MC 上にそれぞれ強いピークが検出される<sup>6)</sup>。そこで、これら4つのフラグメントイオンを指標として解析を行なった。各助燃剤の TIC を図4に、MC 上での検出特徴を表2に示した。

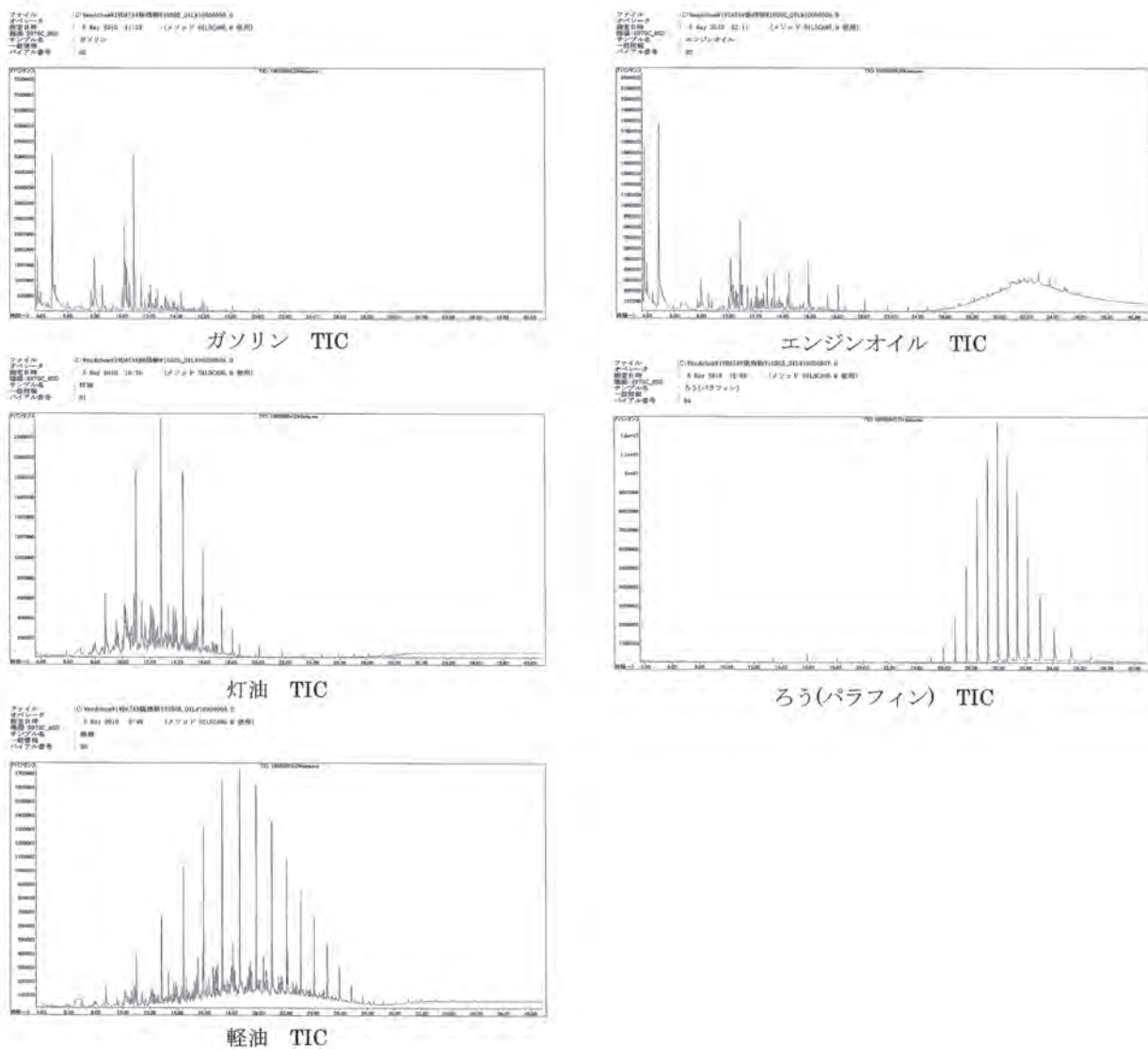


図4 助燃剤試料のTIC



表 2 助燃剤試料の検出特徴

助燃剤試料	MC の検出特徴
ガソリン	芳香族炭化水素のトルエン、キシレン及びエチルベンゼン等が確認される
灯油	直鎖系脂肪族炭化水素 (C9~C16) が検出され、その間に分岐型脂肪族炭化水素が確認される
軽油	直鎖系脂肪族炭化水素 (C9~C26) が検出され、その間に分岐型脂肪族炭化水素が確認される
エンジンオイル	直鎖系脂肪族炭化水素 (C9~C16) が検出され、その間に分岐型脂肪族炭化水素が確認され、また、芳香族炭化水素のトルエン、キシレン及びエチルベンゼン等が確認される
ろう(パラフィン)	直鎖系脂肪族炭化水素 (C20~C35) が検出される

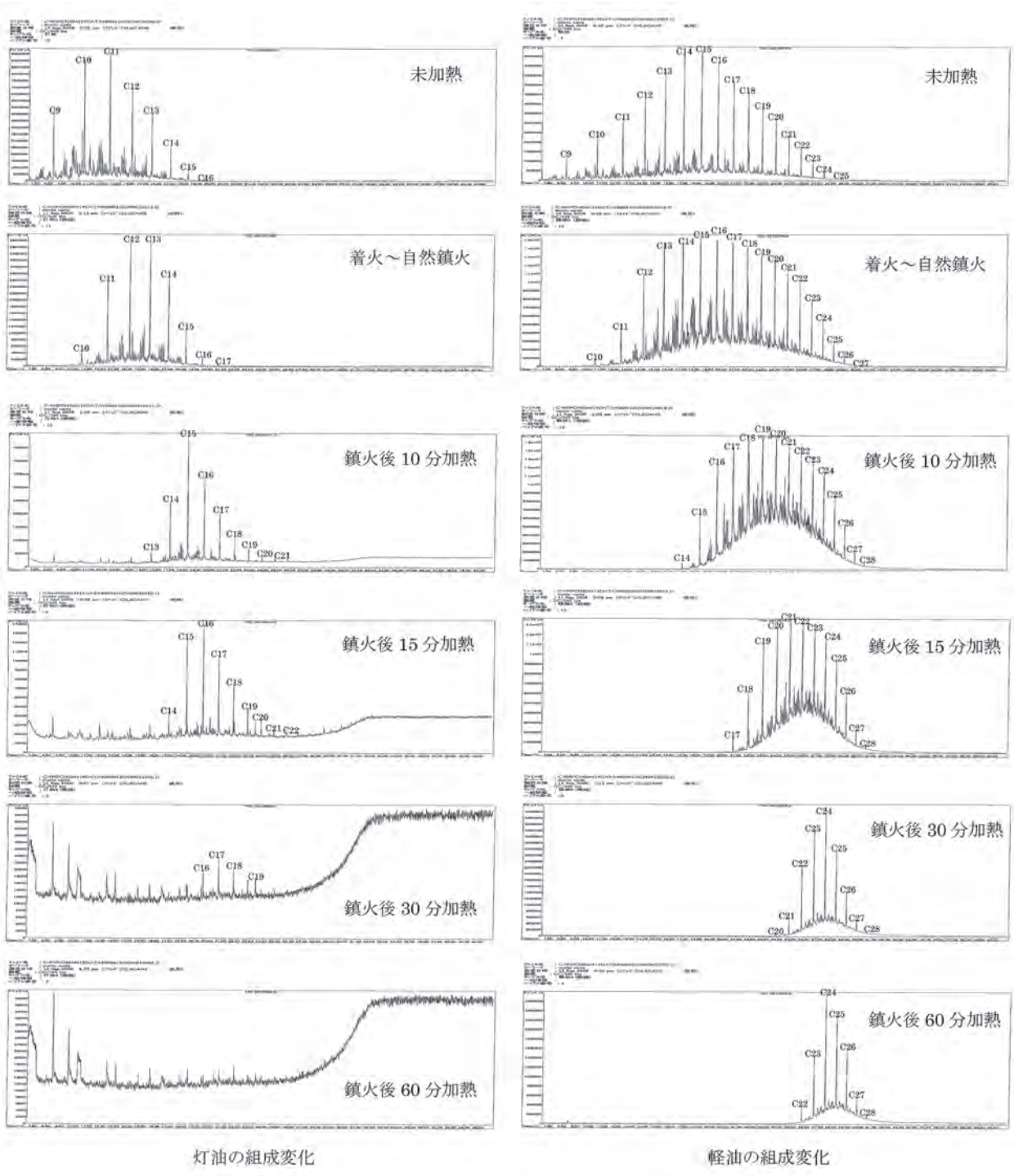


図 5 灯油及び軽油の燃焼・加熱による組成の経時変化

### 3.2 組成の経時変化

灯油については、未加熱のものは直鎖系脂肪族炭化水素の炭素数 C9~C16 の化合物を含有（C11 を中心に山形の検出組成）し、等間隔の直鎖系脂肪族炭化水素のピーク間に分岐型脂肪族炭化水素群が検出された。着火・加熱により、検出される成分の出現時間は遅くなり、また、加熱時間が長くなるにつれて低沸点成分が消失し、高沸点成分が優先的に検出された。30 分加熱したものでは検出されるピーク強度も小さくなり、直鎖系脂肪族炭化水素の C16~C19 の化合物は確認されるものの分岐型脂肪族炭化水素は確認されず、60 分間加熱したものでは、いずれの成分も検出されなかった（図 5 左側）。

一方、軽油については、未加熱のものでは灯油と比べ検出範囲も広く、直鎖系脂肪族炭化水素の炭素数 C9~C25（C15 を中心に山形の検出組成）のピークが確認されるとともに、その間に分岐型脂肪族炭化水素が検出された。着火及び加熱に伴い、低沸点成分が消失し、高沸点成分が優先的に検出される傾向は灯油と同様であったものの、60 分間加熱したものでも直鎖系脂肪族炭化水素の C22~C28 及び分岐型脂肪族炭化水素が明確に検出された。軽油は燃焼及び加熱してもその成分が消失し難いことが確認さ

れた（図 5 右側）。

### 3.3 妨害成分

建築資材の測定結果を図 6 に示す。化粧合板及び構造用合板からは、直鎖系炭化水素（ $m/z$  71, 85）と芳香族炭化水素（ $m/z$  92, 106）が検出されたものの、助燃剤の検出特徴と類似するものはなく、解析の妨害となる成分は含まれていなかった（図 6 左・中）。一方、パーティクルボードは、直鎖系炭化水素のクロマトグラム上に、炭素数 C22~C35 の直鎖系脂肪族炭化水素のピークが等間隔で検出され、ろう（パラフィン）の検出組成と一致していた（図 6 右）。これらの成分は、撥水加工に使用されたワックスに由来していると推測される。

以上により、建築資材の種類によっては、助燃剤と類似する成分を含有していることが分かった。今後はより多くの建築資材等について検証するとともに、試料採取に際しては材質を考慮しなければならないことが分かった。

### 3.4 実試料中の助燃剤の判別結果

図 7 に、実際に罹災現場から採取した焼残物試料の測定結果を示した。

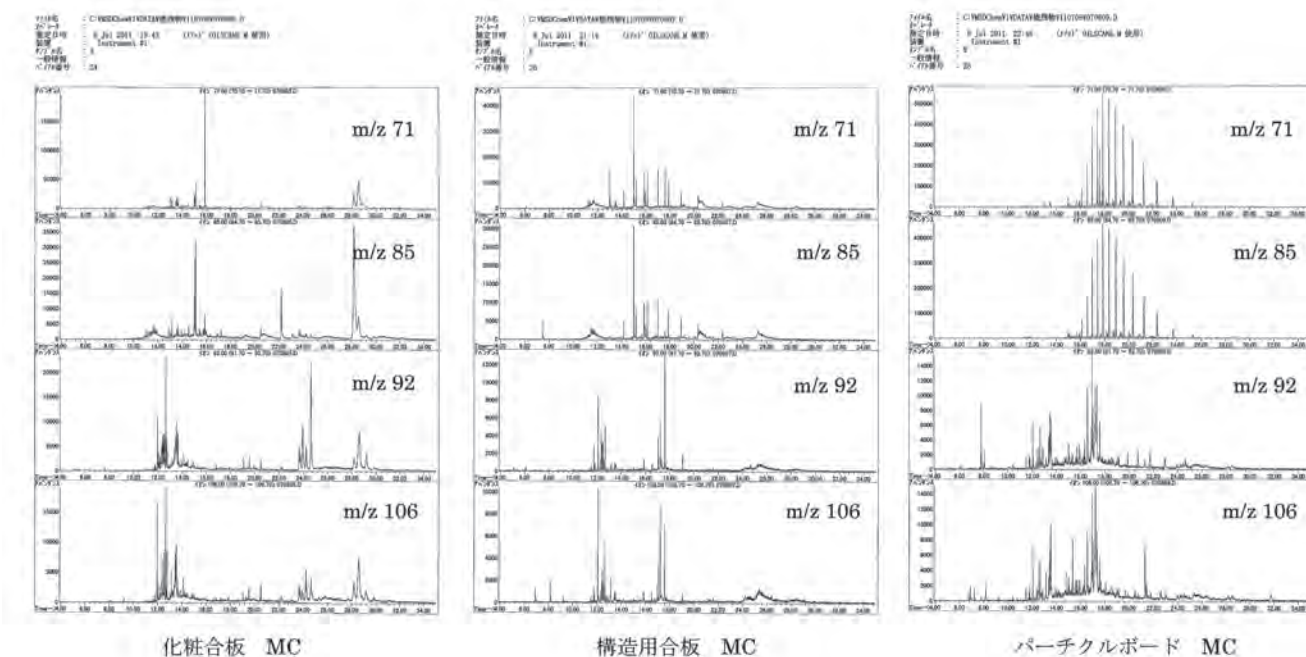


図 6 建築資材の MC

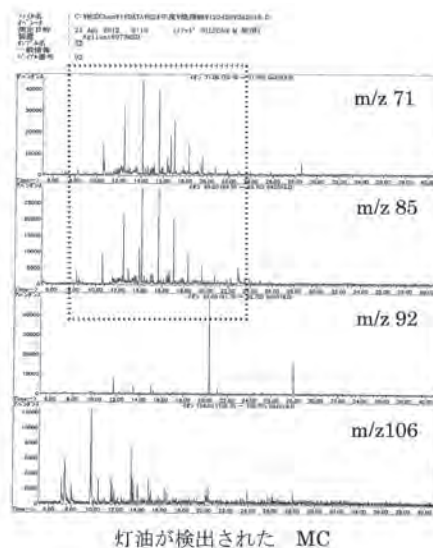
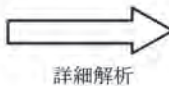
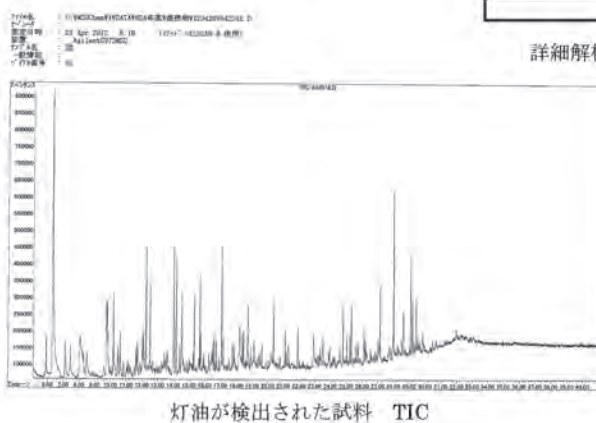
### (1) 解析事例1

TIC では、多くの有機化合物が確認されるものの、含有物の判定は困難であった。詳細解析を MC でおこなうと、 $m/z$  71 及び 85 上で等間隔に直鎖系脂肪族炭化水素 C11~C17 (C13 を中心に山形の検出組成) のピークが検出された。さらにその間に分岐型直鎖系炭化水素の化合物群も確認されたことから、そのパターンは灯油の MC に類似していた。しかし、未加熱の灯油は、C11 を中心に直鎖系脂肪族炭化水素の C9~C16 を優先的に含有 (図 5) していることから、燃焼もしくはその後の加熱により低沸点成分が消失した灯油である可能性が高いと判断された (図 7 上)

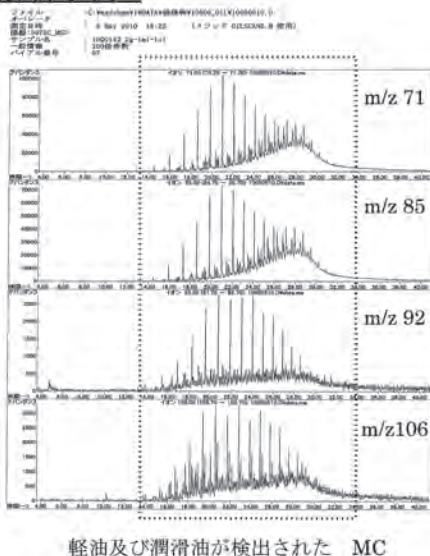
### (2) 解析事例2

$m/z$  71 及び 85 の MC から、直鎖系脂肪族炭化水素 C11~C25 (C17 を中心に山形の検出組成) のピークが等間隔に検出された。また、そのピーク間に分岐型直鎖系脂肪族炭化水も確認され、それは軽油の MC に類似していることから、本試料には軽油が含まれている可能性が高いと判断された。また、測定時間 20 分~32 分頃にかけてベースラインが盛り上がるなど一部軽油とは異なる組成も確認された。そこで、罹災現場の状況 (使用資材や設置機材など) から、混入の可能性のある製品を分析した結果、潤滑油が同様な MC を示すことが分かった。以上より、

#### 解析事例 1



#### 解析事例 2



#### 解析事例 3

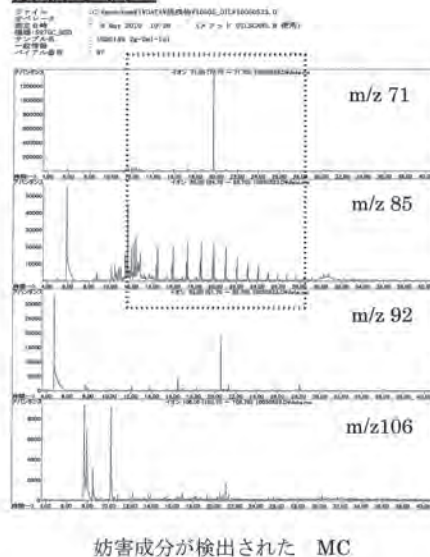


図 7 罹災現場から採取、分析した焼残物試料の測定クロマトグラム



本試料には、軽油と潤滑油が混在していることが明らかとなった（図7左下）。

### (3) 解析事例3

m/z 85 の MC に、等間隔に直鎖系脂肪族炭化水素 C13~C25 のピークが検出された。これは、軽油と類似していたが、鉱物油に特有の分岐型直鎖系炭化水素が確認されなかった。分析試料を目視で確認したところ、プラスチック製品の燃え殻が付着していたことから、可能性のある製品を分析した。その結果、可塑剤として使用されるポリプロピレンで同様の測定結果が得られた。これから、本試料に含まれる成分は、軽油ではないことが分かった（図7右下）。

## 4. おわりに

罹災現場から採取した焼残物の分析は、助燃剤の残存量が極少量であり、燃焼及び加熱による組成の変化や、妨害成分の存在により困難を伴う。そこで、様々な実験を実施しデータの集積を行なった結果、いくつかの焼残物について助燃剤の判別を行なうことが可能となった。今後は、助燃剤となりうる市販品の組成確認を進めるとともに、燃焼実験とデータの集積を行い、より精度の高い手法の確立を目指して行きたい。

## 5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご指導を賜りました国立大学法人九州大学炭素資源国際教育研究センター持田勲特命教授及び株式会社極東損保調査事務所代表取締役寺町達雄様に深謝いたします。

## 引用文献

- 1) 総務省消防庁：平成23年度版 消防白書（2012）
- 2) 財団法人消防科学総合センター（東京）：火災原因調査要領（放火・裸火・自動車等火災編）（1997）
- 3) 財団法人消防科学総合センター（東京）：火災原因調査要領（現場調査の進め方編）（1997）
- 4) 宇佐美晃：消防研究室年報，28，6（1999）
- 5) 橋上努：消防科学研究室年報，2，41（1995）
- 6) 中牟田啓子，福嶋かおる，松原英隆，神野健二：鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討 -GC/MS を用いた鉱物油のペンタン抽出成分及び水溶性揮発成分の分析-，環境化学，11，815-826（2001）



**オキヒラシイノミガイ**

【環境省絶滅危惧Ⅰ類】

暗くて湿度が保たれた枯葉や転石下に潜む。

貝殻はドングリ型。