

火災原因調査における新たなサンプリング手法の検討

(一財)九州環境管理協会 調査分析部分析課 福田 真博・細川 歩・山下 ひろえ
猪口 直子・上田 守男

1. はじめに

消防白書によると、平成 24 年の火災原因は放火が最も多く、全火災の 12.2% (5370 件) であり、放火の疑いも含めると 19.4% (8950 件) になる。放火による出火件数は減少傾向にあるものの、16 年連続して火災原因の第 1 位である¹⁾。放火の際にはガソリンや灯油等を助燃剤として使用する場合も見られ、これらの助燃剤の有無を確認することは失火か放火を判定する上で有力な情報の一つになる。

助燃剤の存在を確認する方法として、焼残物中に含まれる助燃剤を直接ジエチルエーテルや n-ペンタンなどの有機溶媒で抽出し (以下、直接抽出法)、ガスクロマトグラフ (以下、GC) やガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC/MS) での測定が一般的に行われている^{2)~4)}。しかし、直接抽出法では焼残物に含まれる様々な成分が有機溶媒により抽出されるため、測定時や解析時に妨害となることがある。そのため、妨害成分の影響の少ないサンプリングおよび分析手法の確立は、助燃剤成分の定性分析を行う上で重要な課題である。

そこで、本研究では、助燃剤に含まれる揮発性成分のみをサンプリングすることができる捕集剤を用いて、そのサンプリング・分析手法 (以下、捕集抽出法) を検討した。

まず、灯油と軽油を用いて、捕集抽出法により助燃剤の識別が可能であるか確認するとともに、助燃剤の捕集能力の確認を行った。次に、助燃剤は加熱により組成が変化することが知られているため⁴⁾、組成変化した助燃剤に対しても捕集抽出が可能であるか検討した。さらに、実試料として火災現場で採取した焼残物を用いて直接抽出法と捕集抽出法の比較を行った。

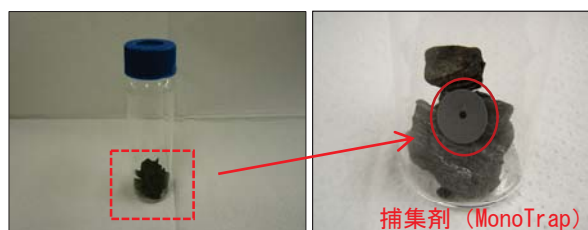


図 1 捕集抽出法で利用する捕集剤

2. 実験

2. 1 試薬等

捕集剤には、シリカモノリス構造をもつ MonoTrap DCC18 (ジーエルサイエンス社製) を用いた (図 1)。助燃剤試料として、灯油と軽油を用いた。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。

2. 2 捕集抽出法による助燃剤の識別の検討実験

捕集剤と木材試料 (灯油または軽油を 1ml 塗布した木材) を密閉容器に入れ、常温で 24 時間静置した。24 時間後、捕集剤を取り出して試験管に入れ、ジエチルエーテルを 5ml 加えた後、超音波抽出器で 15 分間抽出した。抽出を 2 回繰り返した後、抽出液を硫酸ナトリウムで脱水し、窒素気流下で 1ml に濃縮後、GC/MS で測定した (図 2)。また、ジエチルエーテルで 5000 倍希釈した灯油と軽油の直接測定を行い、組成を比較した。

2. 3 捕集剤の捕集能力の検討実験

捕集抽出法により助燃剤の捕集能力を確認するために、木材試料 (灯油または軽油を 0.1、1、10、100 μ l 塗布した木材) と捕集剤を密閉容器に入れ、常温で 24 時間静置

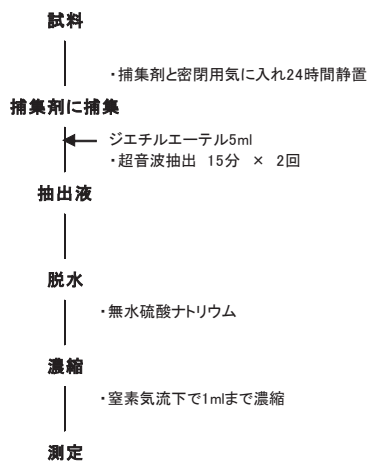


図2 捕集抽出法

した。その後、2.2と同様の方法で測定試料を調製し、GC/MSで測定した。

2.4 組成変化した助燃剤を用いた直接抽出法と捕集抽出法の比較実験

ビーカーに軽油 1ml をいれ、230℃のホットプレート上で加熱した。加熱時間は、10分、60分、120分とした。加熱した軽油の入ったビーカーと捕集剤を密閉容器に入れ 24 時間静置したものを捕集抽出法の試料とした。捕集抽出法では 2.2と同様の方法で測定試料を調製し、GC/MSで測定した。

また、ビーカー中に残った残渣を直接抽出法の試料とした。直接抽出法では、回収した残渣試料とジエチルエ

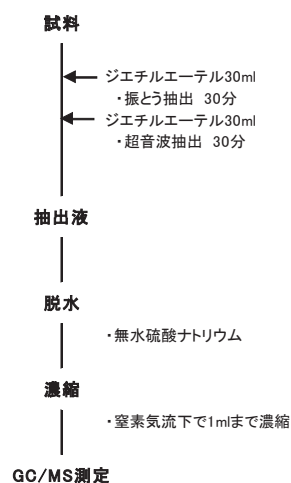


図3 直接抽出法

ーテル 30ml を蓋付きガラス製フラスコに入れ振とう器で 30 分間抽出した。抽出液を回収後、再度、ジエチルエーテル 30ml を入れ超音波抽出器で 30 分抽出した。抽出液を混合後、硫酸ナトリウムで脱水し、窒素気流下で 1ml に濃縮後、GC/MS で測定した (図3)。

2.5 実試料 (焼残物) を用いた直接抽出法と捕集抽出法の比較実験

火災現場から採取したじゅうたんと発泡ウレタンをそれぞれ 1~3g 程度分取して捕集抽出法と直接抽出法の試料とした。捕集抽出法では 2.2と同様の方法で、直接抽出法では 2.4と同様の方法で測定試料を調製し、GC/MS で測定した。

2.6 GC/MS 測定条件

GC/MS の構成と分析条件は次のとおりである。

【測定機器】

ガスクロマトグラフ：6890 (Agilent 社製)

質量分析計：5973N (Agilent 社製)

【測定条件】

使用カラム：DB-5MS (J&W 社製)

(内径 0.25mm 長さ 30m 膜厚 0.25mm)

昇温条件 開始温度：40℃ (3 分間)

昇温速度：20℃/分

終了温度：300℃ (20 分間)

注入口温度：280℃

インターフェイス温度：280℃

イオン源温度：230℃

キャリアーガス：ヘリウム

注入量：1 μl

イオン化方法：EI (+) 法

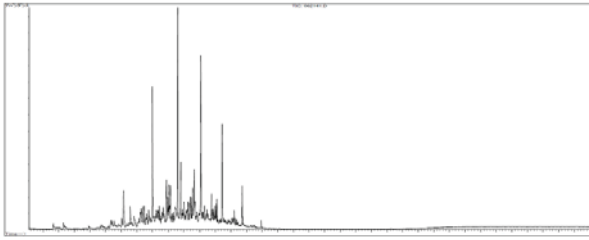
スキャンモード：m/z50~450

3. 結果と考察

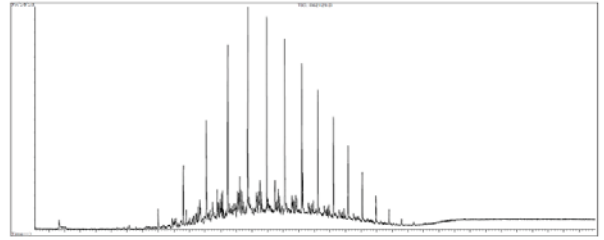
3.1 捕集抽出法による助燃剤の識別結果

まず、捕集抽出法を用いて灯油と軽油の識別が可能であるか確認した。トータルイオンクロマトグラム(以下、TIC)で検出された化合物の傾向を把握し、マスクロマト

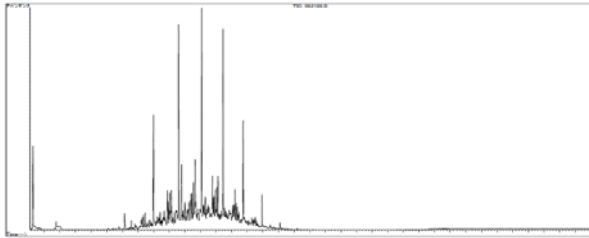
(a) 灯油そのものの TIC



(b) 軽油そのものの TIC



(c) 灯油を捕集抽出法によりサンプリング・分析したときの TIC



(d) 軽油を捕集抽出法によりサンプリング・分析したときの TIC

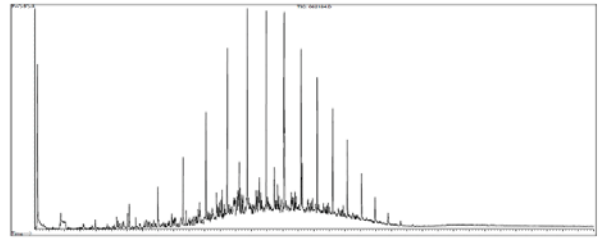
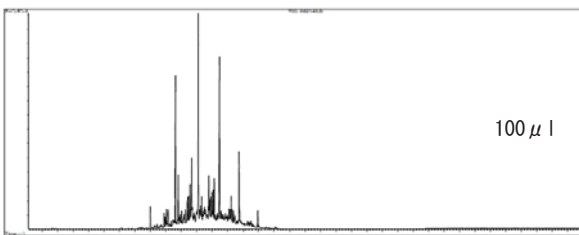


図4 助燃剤のトータルイオンクロマトグラム

(a) 灯油



(b) 軽油

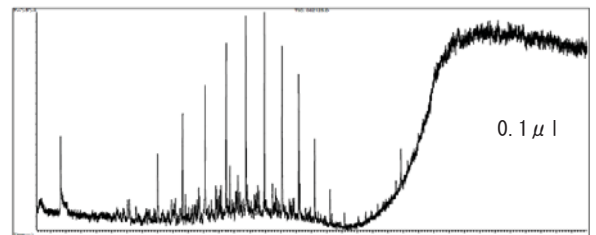
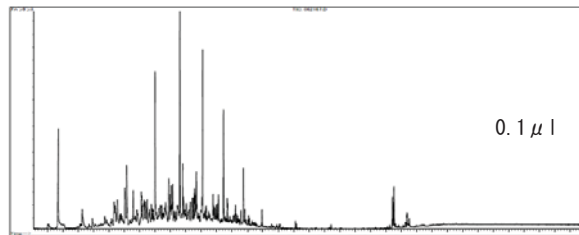
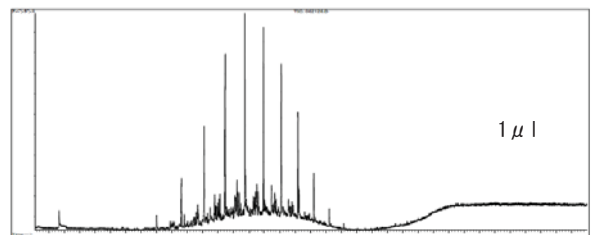
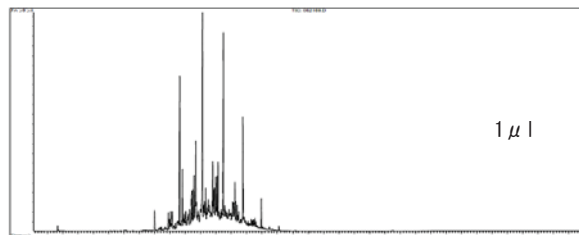
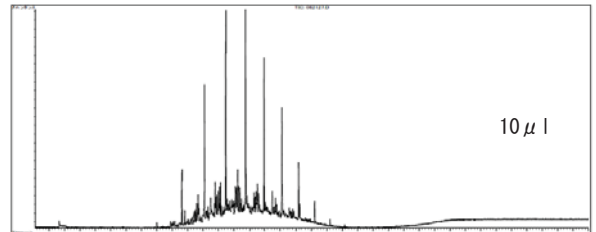
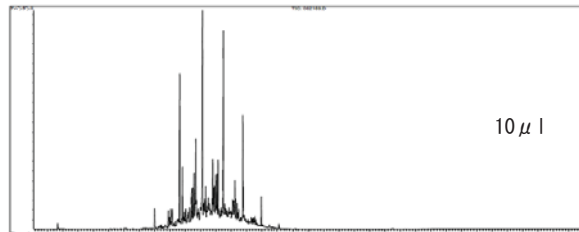
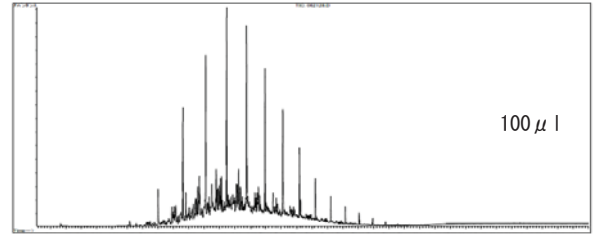


図5 塗布量を変えた木材から助燃剤を捕集抽出したトータルイオンクロマトグラム

グラム（以下、MC）でより詳細に解析を行った。

灯油や軽油などの助燃剤は、様々な炭化水素を含んでいることから直鎖型脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素に助燃剤特有の特徴が反映されている。直鎖型脂肪族炭化水素は CH_2 の脱離に由来するフラグメントイオン $m/z71$ と $m/z85$ をモニターした。また、芳香族炭化水素はベンゼン環にアルキル基 ($-\text{CH}_2$) を持ったフラグメントイオン $m/z92$ と $m/z106$ をモニターイオンとした^{5)~6)}。

捕集抽出法による灯油と軽油の分析結果を図4に示す。灯油については、灯油そのものを直接測定した場合と同様に、直鎖型脂肪族炭化水素の炭素数 $\text{C}9\sim\text{C}16$ のピークが等間隔に検出され、そのピークの間に分岐型脂肪族炭化水素を確認することができた。

軽油についても軽油そのものを直接測定した場合と同様に、直鎖型脂肪族炭化水素の炭素数 $\text{C}9\sim\text{C}26$ のピークが等間隔に検出され、そのピークの間に分岐型脂肪族炭化水素を確認することができた。捕集抽出法でも直接抽出法と同様に、灯油と軽油の識別が可能であることが分かった。

3. 2 捕集抽出法の捕集能力の実験結果

捕集剤による捕集能力を確認するために、木材に塗布する助燃剤量を変化させ、捕集抽出法により測定した。結果を図5に示す。灯油の場合、塗布量が $100\mu\text{l}$ 、 $10\mu\text{l}$ 、 $1\mu\text{l}$ 及び $0.1\mu\text{l}$ すべてにおいて灯油にみられる直鎖型脂肪族炭化水素の炭素数 $\text{C}9\sim\text{C}16$ のピークパターンを示し、灯油の存在を確認することが可能であった。一方、軽油の場合も塗布量が $100\mu\text{l}$ 、 $10\mu\text{l}$ 、 $1\mu\text{l}$ 及び $0.1\mu\text{l}$ すべてにおいて軽油にみられる直鎖型脂肪族炭化水素の炭素数 $\text{C}9\sim\text{C}26$ のピークパターンを示し、軽油の存在を確認することが可能であった。

3. 3 組成変化した助燃剤を用いた直接抽出法と捕集抽出法の比較結果

加熱して組成の変化した軽油を用いて直接抽出法と捕集抽出法を比較した。結果を図6に示す。直接抽出法の場合、加熱時間に伴い、低沸点成分が消失し、高沸点成分が検出された。

一方、捕集抽出法の場合も、加熱時間とともに、低沸

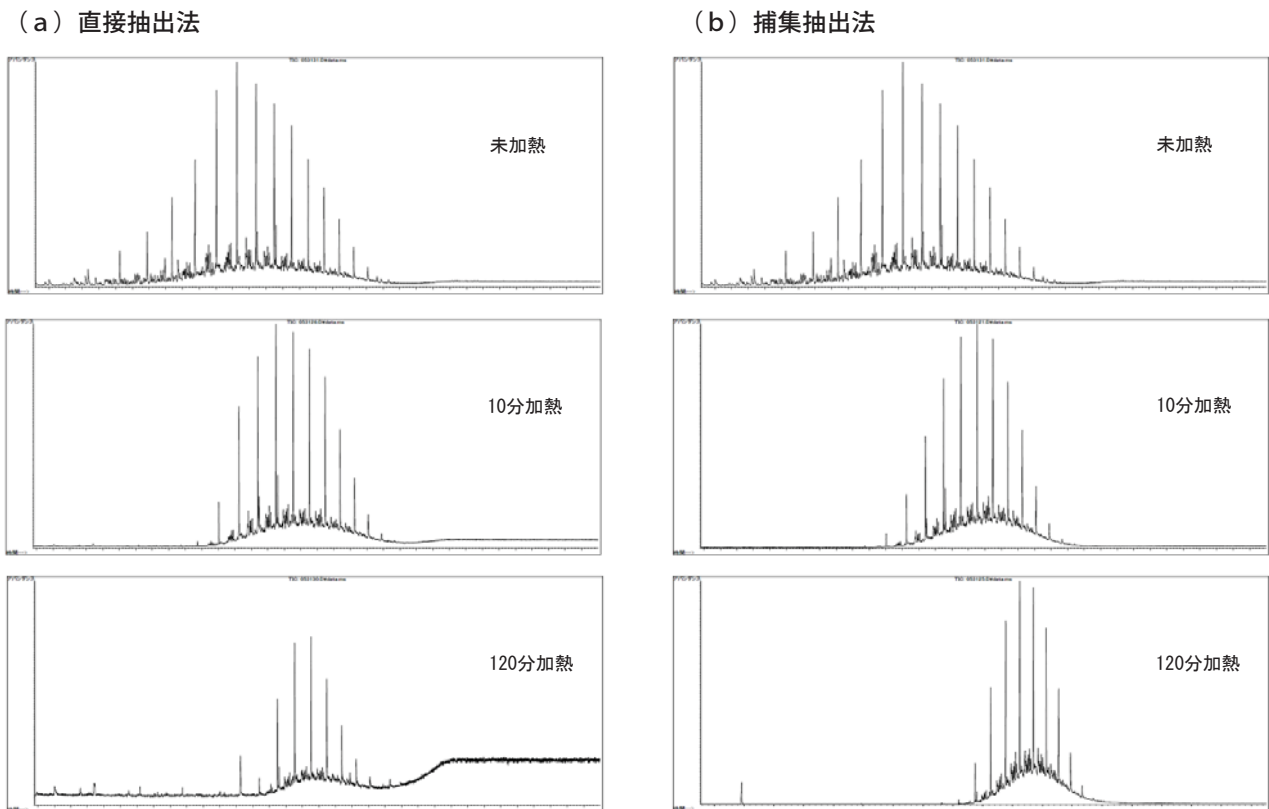


図6 加熱時間の異なる軽油のトータルオンクロマトグラム（直接抽出法と捕集抽出法の比較）

点成分が消失し、高沸点成分が検出される傾向がみられた。捕集抽出法でも直接抽出法と同様に、加熱により組成の変化した助燃剤の捕集が可能であることが分かった。

3. 4 実試料の実験結果

(1) じゅうたん

じゅうたんの焼残物の測定結果を図7に示す。じゅうたん焼残物に含まれる助燃剤成分を直接抽出法で分析した結果、MC (m/z71, 85) において、保持時間の10~20分に灯油の直鎖型脂肪族炭化水素成分、保持時間20~29分に助燃剤に類似した直鎖型脂肪族炭化水素成分のピークが確認された。一方、捕集剤を用いた捕集抽出法では、MC (m/z75, 85) においては保持時間10~20分に灯油の直鎖型脂肪族炭化水素成分のピークは確認できるものの、

保持時間20~29分に確認された直鎖型脂肪族炭化水素成分のピークは確認できなかった。

製品として販売されているじゅうたんをジエチルエーテルで抽出した結果、直鎖型脂肪族炭化水素成分のピークが検出された。じゅうたんの焼残物に見られた保持時間20~29分に検出された直鎖型脂肪族炭化水素のピークは、ジエチルエーテルにより抽出されたじゅうたん由来の成分の可能性が高いことが分かった。

(2) 発泡ウレタン

発泡ウレタンの焼残物の測定結果を図8に示す。焼残物を直接抽出法で分析した結果、保持時間18~26分に軽油の成分と一致する直鎖型脂肪族炭化水素成分のピークが確認され、保持時間26~34分にベースラインの上昇がみられた。捕集剤を用いた捕集抽出法で分析した結

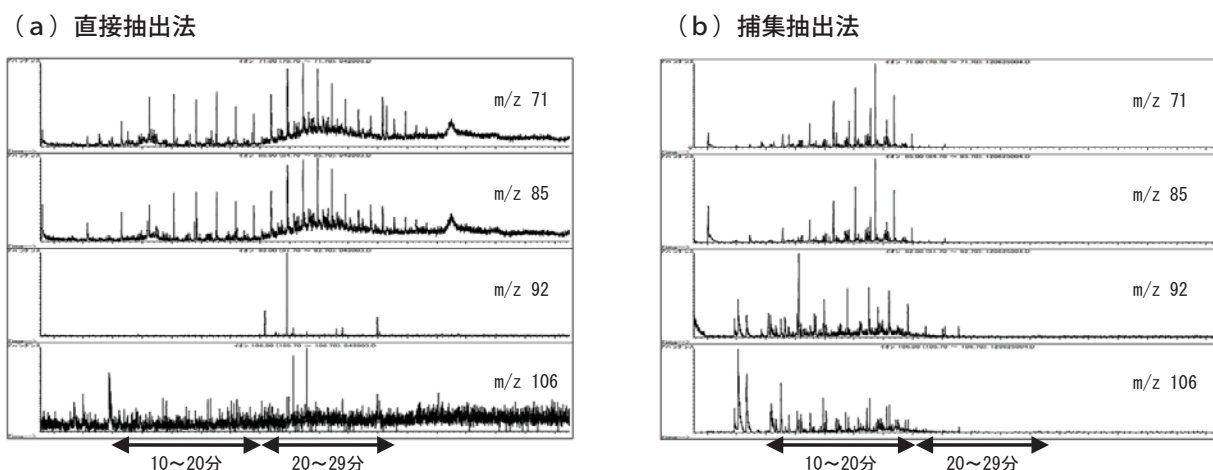


図7 じゅうたん焼残物のマスククロマトグラム

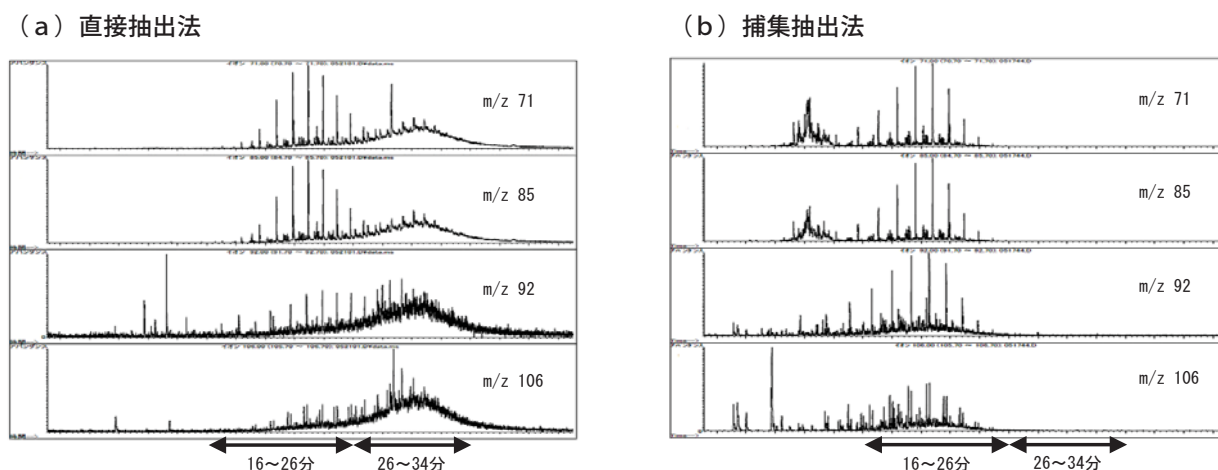


図8 発泡ウレタン焼残物のマスククロマトグラム

果、直接抽出法と同様に保持時間 16～24 分に軽油の成分がみられるものの、保持時間 26 分以降に見られたベースラインの上昇は確認できなかった。ベースラインの上昇はジエチルエーテルによって抽出された発泡ウレタンの成分の影響である可能性が高いことが分かった。

捕集抽出法は、これらの実試料について助燃剤の捕集が可能であるだけでなく、解析時に妨害成分となる助燃剤類似成分や夾雑物の影響を軽減できることが分かった。

4. おわりに

捕集抽出法は、灯油及び軽油の識別が可能であり、それぞれに特徴的なピークパターンを確認することが可能であった。また、測定時に妨害成分となりうる夾雑物の軽減も可能であった。捕集抽出法は、助燃剤の有無を判定する有効な手法として期待される。

今後は、この捕集抽出法がどのような助燃剤に有効であるかを検討する必要がある。また、直接抽出法と比較すると感度的に劣ることから、より効率よく捕集抽出ができる条件等を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 総務省消防庁：平成 25 年度版消防白書。
- 2) 財団法人消防科学センター（東京）：火災原因調査要領（放火・裸火・自動車等火災編）（1997）
- 3) 能美隆、小林良夫：イオンと火災，*J.Mass.Spectrom.Soc.Jpn.*, Vol.47, No.6, 329-339 (1999)
- 4) 中原亜紀子，川越かおる，中牟田啓子：溶媒抽出及び加熱脱着クロマトグラフィー/質量分析法による火災原因鉱物油鑑定方法の検討，*BUNSEKI KAGAKU*, Vol.54, No.9, 837-847(2005)
- 5) 福嶋かおる、中牟田啓子、廣中博見、松原秀隆：焼残物に含まれる鉱物油の GC/MS 分析に関わる検討，*福岡市保健環境研究所報*，27 号，49-55（2001）
- 6) 中牟田啓子，福嶋かおる，松原秀隆，神野健二：鉱物油による環境汚染時の原因究明調査方法の検討-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）

オオルリ

日本に数種類いる青い鳥のひとつ。繁殖期には山の溪流沿いでしかみられないが、渡りの季節には身近な公園でもみられる。

