

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：57501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26350465

研究課題名(和文) FTIR法とヒト細胞評価法の連結によるハロゲン消火剤の酸性ガス発生機構と毒性評価

研究課題名(英文) Toxicity evaluation and mechanism of acid gas generation from halogen fire extinguisher by combination of FTIR analysis and human cell A549 viability

研究代表者

小西 忠司 (konishi, tadashi)

大分工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：00225468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ヒト肺細胞を用いた非動物実験によるリチウムイオン電池火災消火ガスの有害性評価を目的とし以下のことが得られた。(1)リチウムイオン電池火災にハロゲン系消火剤FK5-1-12を添加して発生する火災ガスを細胞に暴露させる実験装置が完成した。火災ガス中に存在する可溶性ガスを凝縮水として回収し、連続的な火災ガス暴露実験を確立した。(2)火災ガス中の凝縮水にガラスが浸食されフッ化水素による実験装置のガラス浸食量が62.7 $\mu$ m/hであった。(3)FK5-1-12の供給量が少ない場合は消火せずに、刺激性のガスが発生する。FK5-1-12と泡を混合させる消火方法は、単体より供給量が少なく消火が可能であった。

研究成果の概要(英文)：The following results were obtained for the purpose of the hazard assessment of the fire-extinguishing gas of the lithium ion battery fire by the non-animal experiment which used human pneumocyte. The experimental device which exposes fire gas, which was generated by the fire-extinguishant FK-5-1-12 is added to a lithium ion battery fire, to human cell was completed. The soluble gas which exists in fire gas was collected as condensed water, and the continuous fire gas exposure experiment was established. (2) Glass was corroded by the condensed water in fire gas, and the amount for the test slide glass corrosion was 62.7 micrometer/h. (2) Glass was corroded by the condensed water in fire gas, and the amount for the test slide glass corrosion was 62.7 micrometer/h. (2) Glass was corroded by the condensed water in fire gas, and the amount for the test slide glass corrosion was 62.7 micrometer/h.

研究分野：火災物理

キーワード：ハロゲン消火剤 酸性ガス リチウムイオン電池 ヒト細胞 毒性評価

1. 研究開始当初の背景

現在、我が国では消防環境ネットワークにより八ロンの管理・活用がされているが、今後、温暖化防止に伴う世界情勢の変化により、新規導入機器への八ロン代替消火剤使用が増加すると考えられる。現在、我が国で検討されている電気自動車の蓄電池における熱暴走火災時の消火、発電所・工場の電気火災時の消火を考えると、高温火災等におけるハロゲン系消火剤の分解生成物の毒性評価は、新消火剤が人体に与える影響を科学的に解明が必要と考えられる

2. 研究の目的

本研究は、高温火災環境下の消火時に、ハロゲン系消火剤から発生する酸性毒性ガスの生成機構および被災者や消防職員に与える生理的影響を、In-situ フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) およびヒト肺細胞毒性評価法を組み合わせたりアルタイムフローシステムにより明確にし、電気自動車の蓄電池における熱暴走火災時の消火、発電所・工場の電気火災消火時等のハロゲン系消火剤運用時の安全基準等の提言を目的とする。

3. 研究の方法

3.1 ヒト細胞毒性評価装置および実験方法

Fig.1 に実験装置概略図, Fig.2 に実験装置の全体図を示す。実験装置は大きく分けて燃焼・消火装置, 火災ガス暴露装置の2つから構成される。火災ガスの輸送にはバキュームポンプ(Fine, FP-15N)を用い、流量はヒトの呼吸量 3)を想定して流量計(三紳工業株式会社)で5L/minに設定した。なお、火災ガスは高温であるため冷却器により 37℃まで冷却した。冷却した火災ガスからは凝縮水が発生し、この中に可溶性ガスが含まれる。

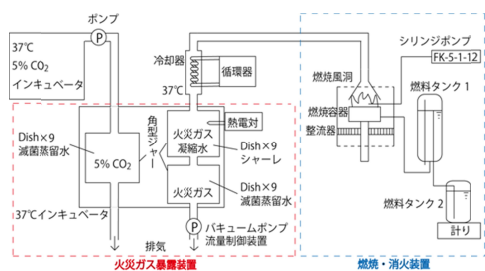


Fig.1 Experimental apparatus for toxicity evaluation



Fig.2 View of Experimental

3.1.1 燃焼・消火装置 リチウムイオン電池の電解液は質量割合 1:1:1 のジメチルカーボネート (C3H6O3), ジエチルカーボネート (C5H10O3), エチレンカーボネート (C3H4O3) を用いた。消火剤はハロゲン系消火剤である FK-5-1-12 (3M, Novec1230) を 0.5mL/min で供給した。

3.1.2 暴露装置 暴露装置は細胞にガスを暴露させる角型ジャー(三菱ガス化学, アネロパック)3個からなる。それぞれ、火災ガスと凝縮水暴露用の角型ジャー, 火災ガス暴露用の角型ジャー, 5%CO2 ガス暴露用の角型ジャーである。これら角型ジャーは全て 37℃インキュベーター内に設置される。それぞれの角型ジャーの中には細胞を培養した 35mmの Dish(Nunc, Nunclon)を設置する。

3.1.3 フッ化水素酸のガラス侵食実験 消火剤が燃焼することで人体に有害であるフッ化水素(HF)が発生することが考えられる。フッ化水素が水に溶けたものはフッ化水素酸(フッ酸)となりガラスを侵食する性質がある。そこで、予備実験を行い実験装置への悪影響を調べる必要がある。ガラスの侵食実験は、凝縮水を集め、そこへスライドガラスとカバーガラスを漬けることで行った。測定値は消火剤質量, 電解液質量, 凝縮水質量, カバーガラスおよびスライドガラスの質量と厚さである。

3.1.4 ヒト細胞培養 細胞は、癌化したヒト肺基底上皮細胞 A549 (別府大学 仙波和代博士より供与)を用いた。A549 は 1972年に 58 歳のコーカサス人種から摘出し、体外培養され肺腫瘍から確立された付着性細胞である。

3.1.5 火災ガス暴露実験 実験は各角型ジャーに Dish を 9 個ずつ設置しガスを暴露させることで行う。実験途中 0.5, 2, 4 時間ごとにそれぞれ角型ジャーから 3 つずつ Dish を取り出し観察・細胞数のカウントを行い比較する。

3.2 酸性ガス発生装置および実験方法

3.2.1 酸性ガス発生装置 Fig.3 に実験装置の概略を示す。実験装置は電解液燃焼容器と泡供給部で構成される。電解液燃焼容器は幅 40mm, 長さ 200mm, 高さ 25mm, 容積 200cm<sup>3</sup> の耐熱ガラス容器を用いた。泡供給部は泡ハンドソープの容器, ポンプ, 金属パイプで構成される。ポンプと金属パイプはチューブで繋いだ。金属パイプは、燃焼容器端に掛けた。泡消火剤供給方法は、泡ハンドソープ容器で泡消火剤を発砲させピーカーに充填し、ポンプを用いて泡を燃焼容器に供給する。本研究では、ハロゲン系消火剤に FK-5-1-12(FK), 電解液にジメチルカーボネート(DMC), ジエチルカーボネート(DEC), エチレンカーボネート(EC)を質量 1:1:1 で混合したものを使用した。FK を含む泡消火剤は、ピーカーに充填した泡に FK を加え、スプーンで混合し作成した。

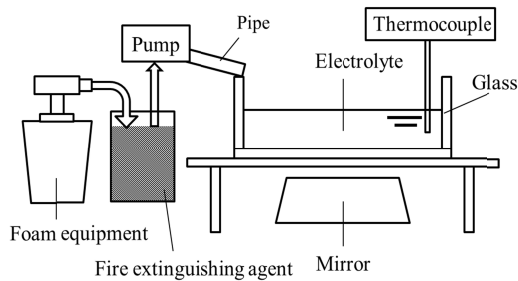


Fig.3 Experimental apparatus for acid gas generation

泡消火剤は、界面活性剤である中性洗剤 (DET)を純水で希釈し作成した。尚、泡消火剤の原料選定は、北九州市立大学の上江洲教授に委託している。

3.2.2 実験方法 本実験では、電解液 50ml を燃焼させ、FK, FK を混合した泡消火剤、混合していない泡消火剤で消火実験を行った。二台のビデオカメラを用いて正面からの消火の様子と、鏡を用いて燃焼容器の底面から電解液面の状態を撮影した。また、赤外線カメラで消火時の燃焼容器の表面温度変化を撮影した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 ヒト細胞毒性評価結果

4.1.1 フッ化水素酸のガラス侵食実験 発生した凝縮水 17g にカバーガラスとスライドガラスを漬けて観察したところ Fig.3 に示すようにガラスが侵食された。このことから、消火剤が高温で燃焼することによりフッ化水素が発生していることが分かった。Table1 にカバーガラスとスライドガラスの浸食実験の結果を示す。これより、質量ではともに 10.5g/h 程度の減少量、厚さではスライドガラスにおいては 12.8  $\mu\text{m}/\text{h}$  の減少量であった。ここで予備実験は本実験より規模が小さくなっているため本実験と予備実験の比率 4.9 をかけて補正すると 62.7  $\mu\text{m}/\text{h}$  の減少量が考えられる。これより 4 時間の実験を安全に 8 回行えることが分かった。ここで用いた比率 4.9 は電解液消費量、消火剤消費量、凝縮水発生量の差から導いた。なお、この予備実験の結果ではガラスが両面から侵食されているため、実質 2 倍の安全率がかかっていると言える。

4.1.2 ヒト細胞培養 今回、細胞を新しく起こし培養を試みたが増殖しなかった。Fig.4 に 37  $^{\circ}\text{C}$ 、5%ンキュベーター内で一週間静置させたフラスコ内の細胞を示す。この結果は培地や試薬を新しく作り直しても変わらなかった。細胞が育たない原因として培地の pH が極端に異なることや、培地内の酵素の失活や成分の変性などが考えられる。そこで培地の pH を測ったが、適正值 pH7.4 に

対して pH7.1 であり問題なかった。したがって、細胞が育たない原因は長期保存による試薬の劣化や生活が考えられる。

Table1 The result of a glass corrosion experiment

時間[h]	カバーガラス		スライドガラス	
	質量[g]	厚さ[mm]	質量[g]	厚さ[mm]
0	0.829	0.232	2.944	1.310
19.1	0.630	※0.082	2.744	1.065
	質量減少速度[g/h]	厚さ減少速度[ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	質量減少速度[g/h]	厚さ減少速度[ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]
	10.4	※5.99	10.5	12.8

※浸食が激しく溶けてなくなっていた部分もあるため参考記録とする



Fig. 4 Erosion of a cover glass (left) and a slide glass (right) (O mark)



Fig. 5 With no cell A549(1 week culture)

4.1.3 火災ガス暴露実験 暴露実験装置は完成し、火災ガスと凝縮水中に含まれる可溶性ガスを同時に評価できるようになった。しかし、細胞可溶性ガスを同時に評価できるようになった。しかし、細胞の培養に失敗したため肺細胞が火災ガスに暴露された場合の影響や死滅率を調べることができなかった。しかし、凝縮水にフッ化水素が含まれていたことから、火災ガスは人体に有害で、肺細胞に悪影響を与える可能性が高いことが分かった。

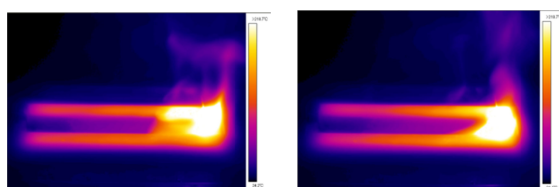
##### 4.2 酸性ガス発生機構の実験結果

実験 No.1 より、FK 単体の使用の場合、供給量 16ml/min では消火でき刺激性のガスが発生しなかった。実験 No.2 より、FK 供給量 6ml/min では消火できず刺激性のガスが発生した Fig.4 に実験 No.2 の消火の様子を示す。(a)は供給開始から 10 秒後、(b)は 20 秒後の様子である。Fig.2 より供給部から離れた個所が消火できないことが分かる。また、刺激性のガスが発生したため実験を中止した。実験 No.2 の実験後、電解液容器底部に FK が溜まっており、気化していないことが確認できた。ハロゲン系消火剤の消火原理は、ハロゲン化物のガスによる負触媒効果である。実験 No.1, 2 より、流量が少ない場合、供給部付近の炎が消えると FK を気化させる熱がなくなるため消火できず、供給量が多い場合、一度に多量の FK が燃焼部に供給、気化されることで消火できたと考えられる。

Fig.4 に実験 No.3 の消火の様子を示す Fig.3 より泡が電解液表面を覆った箇所の消火が確認でき、泡が電解液表面を徐々に展開し消火された。これは泡消火剤が電解液表面を覆うことで酸素を遮断し消火している。泡の供給状態は連続的であった。

Fig.6 に実験 No.6 の消火の様子を示す Fig.4

より泡が電解液表面を覆い消火されている。また泡が覆っていない個所の消火が確認できた。これは、FKを含んでいる泡が燃焼部付近まで展開し、FKが気化することで泡が覆っていない個所も消火できたと考えられる。また実験No. 5, 6, 7, 8のFK供給量は5.77ml/minであり、実験No.2より少ない供給量で消火が可能であった。Fig.5に実験No.5, 6の泡の供給状態を示す。実験No.5では泡が連続的に供給されているが、実験No.6では泡が断続的に



(a) t=10sec

(b) t=20sec

Fig.6 Experimental video by IR camera (Exp.No.2)



Fig.7(a) Extinguished cover the electrolyte surface (Exp.No.5)



Fig.7(b) Extinguished before the foam hits (Exp.No.6)



(a) Exp.No.5

(b) Exp.No.6

Fig.7(c) Supply condition of foam

## 6. 結論

ヒトの肺細胞を用いて、非動物実験によるリチウムイオン電池火災消火ガスの有害性評価を行うこと、酸性ガス発生機構解明を目的とし以下のことが得られた。

- (1) リチウムイオン電池火災にハロゲン系消火剤 FK-5-1-12 を添加した場合に発生する火災ガスを細胞に暴露させる実験装置が完成した。火災ガス中に存在する可溶性ガスを凝縮水として回収することに成功し、連続的な火災ガス暴露実

験を確立した。

- (2) 火災ガス中の凝縮水によりガラスが浸食されたことからフッ化水素の発生を確認した。フッ化水素による実験装置のガラス浸食量が  $62.7 \mu\text{m/h}$  であり、4時間の実験を安全に8回行えることが分かった。
- (3) FK-5-1-12 は供給量が少ないと消火できず、刺激性のガスが発生する。FK-5-1-12 と泡を混合させる消火方法は、FK-5-1-12 単体の使用より供給量が少なくても消火が可能であった。FK-5-1-12 と泡を混合させた消火剤は供給にばらつきが出やすく、安定的に供給する方法が必要である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. 小西忠司, 鳴海明 バイオ伝熱の進展 微生物挙動解析を導入したごみ固形燃料火災のメカニズム解明, 伝熱 56(234) 16 2017
2. Ninagawa T, Eguchi A, Kawamura Y, Konishi T, Narumi A, A study on ice crystal formation behavior at intracellular freezing of plant cells using a high-speed camera., *Cryobiology* 73(1) 20-29 2016
3. Ninagawa T, Kawamura Y, Konishi T, Narumi A, Effects of micro electric current load during cooling of plant tissues on intracellular ice crystal formation behavior and pH., *Cryobiology* 73(1) 30-39 2016
4. 蛭川貴子, 鳴海明, 河村幸男, 小西忠司, 高速度カメラを用いた植物の細胞内凍結における氷結晶形成挙動, 低温生物工学会誌 61(2) 117-120 2015
5. メタゲノム解析と培養方法を組み合わせたごみ固形燃料の安全性評価
6. 小西忠司, 鳴海明, 小原裕治, 河村佑太, 齋藤洋徳, 山田健太郎, 日本火災学会論文集 65, 1-9, 2015
7. Fire Protection Analysis and Potential Improvements for Wooden Cultural Heritage Sites in Japan, Kwang-Il Kim, Tadashi Konishi, Tomek Ziemba, Hirofumi Nonaka, Ki-Hun Nam, Takeyoshi Tanaka, *Journal of Disaster Research*, 10, 586-594, 2015

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 御神本亮太, 佐藤優誠, 小西忠司, 甲賀裕一, 外部加熱下における溶融セパレータを起因とする熱暴走によるリチウムイオン電池火災に関する研究, 日本機械学会年次大会 2016年9月

2. 坂井芳樹, 西村昌敏, 三浦智史, 小西忠司, 鳴海明, 好気性細菌と嫌気性細菌の相乗的発酵作用による RDF 火災発生機構の解明 日本機械学会年次大会 2016 年 9 月
3. 蛭川貴子, 河村幸男, 小西忠司, 鳴海明, 冷却の進行に対する植物の液胞 pH の推移への電流負荷の影響, 低温生物工学会セミナー 2016
4. 山下恭平, 蛭川貴子, 鳴海明, 小西忠司, 葉を用いた電流負荷による低温環境下における植物の損傷低減の可能性, 日本機械学会年次大会 2016
5. スケールモデル実験による ごみ固形燃料貯蔵容器の火災事故の検証, 小西忠司, 小野浩平, 坂井芳樹, 鳴海明, 平成 27 年度日本火災学会
6. 仕切りによる垂直平板上端部に平板を設置した場合の角部の熱伝達特性への影響, 櫻井堯規, 鳴海明, 小西忠司, 日本機械学会 2015 年度年次大会
7. 植生指数を用いた低温環境下における植物のダメージ評価の可能性, 山下恭平, 蛭川貴子, 鳴海明, 河村幸男, 小西忠司, 日本機械学会 2015 年度年次大会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小西忠司 (KONISHI, Tadashi)  
大分工業高等専門学校・機械工学科・教授  
研究者番号：00225468

### (2) 研究分担者

山田健太郎 (YAMADA, Kentaro)  
大分大学・医学部・准教授  
研究者番号：70458280

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )