

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 26 日現在

機関番号：23604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04642

研究課題名(和文)火災臭と生活臭の定性・定量測定に基づくニオイマップの作成

研究課題名(英文)Creation of an odor map based on qualitative and quantitative measurements of fire odor and daily life odor

研究代表者

上矢 恭子(Kamiya, Kyoko)

公立諏訪東京理科大学・工学部・講師

研究者番号：10803356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：火災発生時には、煙や熱の他にニオイも発生しており、在館者がきな臭いあるいは通常と異なるニオイにより火災に気付くことも多い。住宅用のニオイ火災感知を検討するには、誤報や誤検知の観点から、生活の中で発生するニオイ分析により違いがあるか否かを明らかにする必要がある。可燃物の酸化熱分解時に発生するニオイと、様々な用品に添加されている香料のニオイをそれぞれ計測し、ニオイの差があるか否かを検討した。その結果、可燃物の酸化熱分解時にはアルデヒド系の物質の検出及びニオイの類似度の上昇が見られたが、香料はアルデヒド系の類似度は低かった。このことから、香料では火災の誤検知とならない可能性が高い事が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火災発生時には、煙や熱の他にニオイも発生しており、在館者がきな臭いあるいは通常と異なるニオイにより火災に気付くことも多い。火災発生は新築建物より長年生活した建物で発生することが多い。生活内では様々なニオイが発生しており、ニオイによる火災感知には、生活臭を考慮する必要がある。木材やプラスチックの熱分解時に発生するニオイ分析を行う。また、香料等の生活空間のニオイを定性・定量時に測定し、木材やプラスチック材料等の酸化熱分解時に発生するニオイをそれぞれ明らかにし比較し、生活臭が誤報となる可能性があるか否かを検討し、既存の火災感知器よりも早くに感知する可能性があるニオイ火災感知器の開発の一助となる。

研究成果の概要(英文)：It is well known that a scorched odor emitted from various materials in a house when their oxidative pyrolysis and/or combustion reactions proceed. In order to examine the detection of odor fires for residential use, it is necessary to clarify whether or not there is a difference in the odor analysis that occurs in daily life from the viewpoint of false alarms and false alarms. The odor generated during the thermal decomposition of combustibles and the odor of fragrances added to various personal belongings were measured, and whether or not there was a difference in odor was examined. As a result, during the thermal decomposition of combustibles, detection of aldehyde-based substances and an increase in the similarity of odors were observed, but the similarity of fragrances was low. From this, it was suggested that there is a high possibility that fragrances will not cause false detection of fire.

研究分野：火災科学

キーワード：ニオイ 火災感知 酸化熱分解 定量測定 定性測定 アルデヒド系 香料 誤検知・誤報

1. 研究開始当初の背景

火災発生時には、煙や熱の他にニオイも発生しており、在館者が煙や炎を発見し火災に気付くだけでなく、きな臭いあるいは通常と異なるニオイにより火災に気付くことも多い。また、火災における出火域や出火原因の特定は、同様な火災の再発防止につながる点においても重要である。火災現場の調査時に調査員や捜査員は、焦げ臭の中から油臭を感じ、可燃性液体を検知することがある。ニオイは五感の一つであるが、ニオイを定性・定量的に伝える語彙が極めて少なく、しかも定量的な表現は困難である。ニオイを指標とした火災状況（火災初期、発展、終了および燃焼残渣物の分析）把握に関する研究は世界的に行われていない。

これまで様々な燃焼実験時や、田畑で焚火が行われている時には、何かが燃えているニオイを感じた。そこで、ニオイを定性・定量的に示すことにより、新しい火災感知の可能性を考え、研究を行ってきた。これまでの模擬燃焼実験では、実験の再現性の観点より、新築建物および新品の家具を用いて実験を行ってきた。しかし、火災発生は新築建物よりむしろ長年生活した建物で発生することが多い。生活内では様々なニオイが発生しており、ニオイによる火災感知には、生活臭を考慮する必要性が高い。

2. 研究の目的

本研究は、ニオイ測定装置を用いて、木材及びプラスチック材料の酸化熱分解時に発生するニオイ分析を行おう。また、香料等の生活空間のニオイを定性・定量時に測定し、木材やプラスチック材料等の酸化熱分解時に発生するニオイをそれぞれ明らかにし比較し、生活臭が誤報となる可能性があるか否かを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 木材、プラスチック材料の酸化熱分解時に発生するニオイ分析

一定昇温速度で試料を加熱する装置として、TG-DTA(TG8120 株式会社リガク)を用い、その排気口とFT-IR(FT-IR 4200 日本分光株式会社)を加熱配管(140℃)で繋ぎ、TG-DTA/FT-IRの同時測定を行った。さらにFT-IRの排気口には、におい袋を取付け、5分毎に交換しガスを採取し、におい識別装置(FF-2A 島津製作所)で測定した。試料には、スギ、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリスチレン(PS)を用いた。TG-DTAの測定条件は、試料重量約5mg、雰囲気ガスのO₂濃度0~21%、流量300ml/min、昇温速度2~20℃/min、到達温度550℃とした。FT-IRは、分解能8cm⁻¹、測定範囲1000-4000cm⁻¹、光路長2.7m、ガスセル温度140℃、インターバルで測定間隔30秒毎に測定した。ニオイの解析では、スギの酸化熱分解時のニオイ及び悪臭9種類を基準ガスに定めた。

(2) 香料のニオイ分析

香料には短時間でニオイを揮発させるため、アルコールが多く含有されている。酸化物半導体センサは、アルコールへの反応性が高いため、低濃度でも検出に影響を与える。そこで、そこで含有成分の気化温度を明らかにするため、食品香料(54種類、T&M社)をTG-DTA(TG8120、株式会社リガク)により、一定昇温(到達温度250℃、昇温速度2℃/min、雰囲気ガスN₂、流量200ml/min、試料重量5μL)で加熱し、温度と重量変化の関係を明らかにした。全成分の気化温度域が、①40℃または、②250℃に大別することができた。次にニオイ測定をするため、TG-DTAの温度条件は、①のとき到達温度40℃、昇温速度0.5℃/min、②のとき条件を変更せず再度計測を行った。TG-DTAの排気口から排出されるガスを10分間毎に採取し、におい識別装置で測定をした。

4. 研究成果

(1) 木材、プラスチック材料の酸化熱分解時に発生するニオイ分析

スギによる酸素濃度と昇温温度の条件を変更した場合の質量変化、発生している化学種、ニオイ類似度を測定した。ニオイは、変化が見られたスギとアルデヒドを基準ガスに用いた解析結果のみを示す。図1は、スギの昇温速度10℃/min、酸素濃度10%時のTG-DTA、FT-IRのスペクトル、FT-IRで検出された化学種の吸光度の温度変化、ニオイ測定結果を示す。全てのTG-DTAの実験結果から50℃付近までに10%未満の重量減少が起きている。これは木材に残留していた水分が蒸発したために起こったと考えられる。また、GT曲線で200℃、350℃、450℃付近で重量変化の様子が異なっていることが分かる。これは木材の主成分であるヘミセルロース、セルロース、リグニンがそれぞれ異なる熱分解過程で起こったからだと考えられる。木材の熱分解過程において、3主成分が最も盛んに熱分解を行う温度範囲はヘミセルロースでは180~300℃、セルロースでは240~400℃、リグニンでは280~550℃である¹⁾。そのため熱分解の主ピークはそれぞれ第1ピークでヘミセルロース、第2ピークでセルロース、第3ピークでリグニンが熱分解していたと考えられる。DTA曲線では酸素濃度5~21%の時は2回、酸素濃度0%の状態では1回発熱ピークが見られた。また、最高到達温度時の木材は酸素濃度0%の実験のみ炭化して

いた、これより酸素濃度 0%の実験では炭化現象が起きたと考えられる。また、酸素濃度 0%の時では燃焼が進むにつれ酸素が不足したため燻焼燃焼に変化したため燃焼ピークが高温域で見られなくなったと考えられる。

FT-IR の解析でデータから酸素濃度、昇温温度に関係なくアルデヒド、アルケン、エステル、第 2 級アルコール、第 3 級アルコールはセルロースの熱分解の時に発生していた。これは木酢液や木タールなどの主成分に関係していると考えられる。これらの主成分は酸性、中性、塩基性に分別することができ、酸性成分は有機酸、フェノール性化合物、中性成分はアルコール、エステル、アルデヒド、ケトンなどの化合物、塩基性成分はアミン、ピリジンなどの化合物である。有機酸および中性成分は主にヘミセルロース、セルロースからフェノール性化合物は主にリグニンから得られる。そのためセルロースの熱分解時にアルデヒド、アルケン、エステル、第 2 級アルコール、第 3 級アルコールの構造を持つ化学種が発生したと考えられる。CO はアルデヒドよりも高温域で検出された。これはアルデヒドが第 1 級アルコールの酸化により生成されるため安定するアルデヒドが先に発生し、酸素が欠乏したところで CO が発生したと考えられる。同様に、CO₂ は燃焼反応しているため発生し CO は燃焼により酸素が欠乏し酸化できなくなったため熱分解の高い温度域で見られたと考えられる。

ニオイ測定結果から重量変化が最初に起こり始めるヘミセルロースの熱分解温度域でにおいが発生し始め、300~400℃の温度域でアルデヒド系、スギともにピークが発生していた。

図 3 は、LDPE の O₂ 濃度 20%、昇温速度 10℃/min の TG-DTA と FT-IR の結果を示す。TG-DTA の結果から、110~120℃付近で吸熱反応が見られた。これは、LDPE の融点が 95~130℃の範囲である²⁾ことから融解による吸熱反応と考えられる。400℃付近から重量減少が始まり、約 450℃から急激な重量変化が発生し、全体の約 60%の重量減少が見られた。この反応は、LDPE の発火点の温度範囲内で発生した。350℃~480℃の温度範囲の DTA 曲線は、吸熱反応をしており、LDPE の熱分解が進行していると考えられる。FT-IR 結果より約 400℃付近でアルデヒド及び CO が急激に上昇し、約 480℃付近で最高値となった。スギの測定結果と比較すると、ベンゼン環は検出されなかった。しかし、それ以外の化学種は同じように検出出来た。このことから、木材でもプラスチック材料でもアルデヒド基準とすることで、ニオイによる火災感知ができる可能性が高いことが分かった。

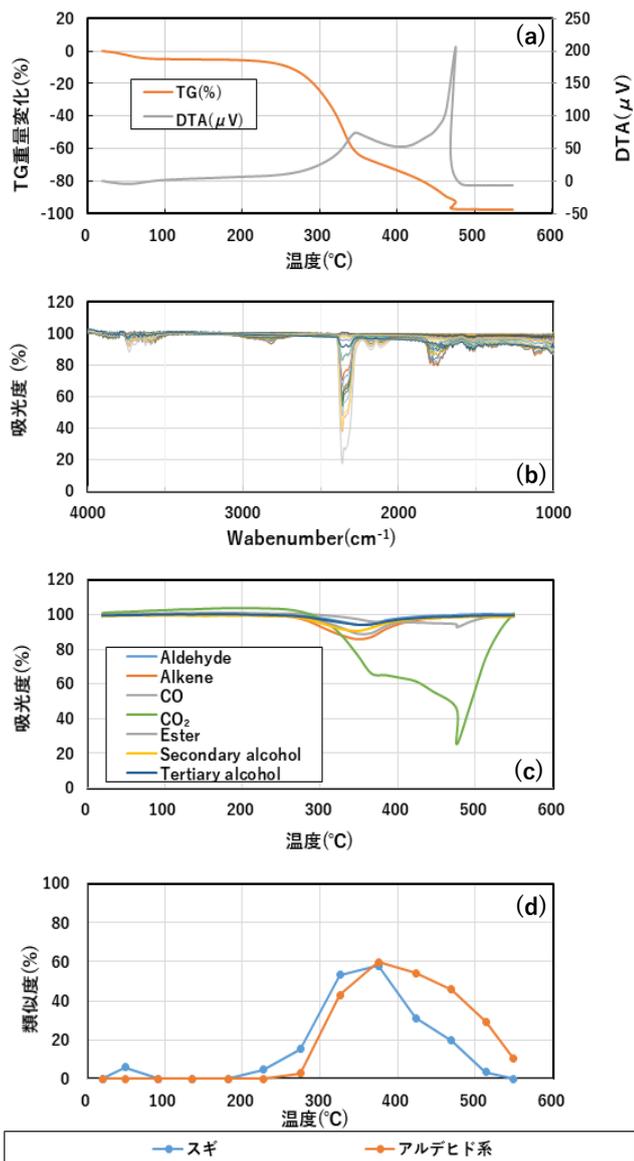


図 1 スギの測定結果 (O₂: 10%, 10℃/min)

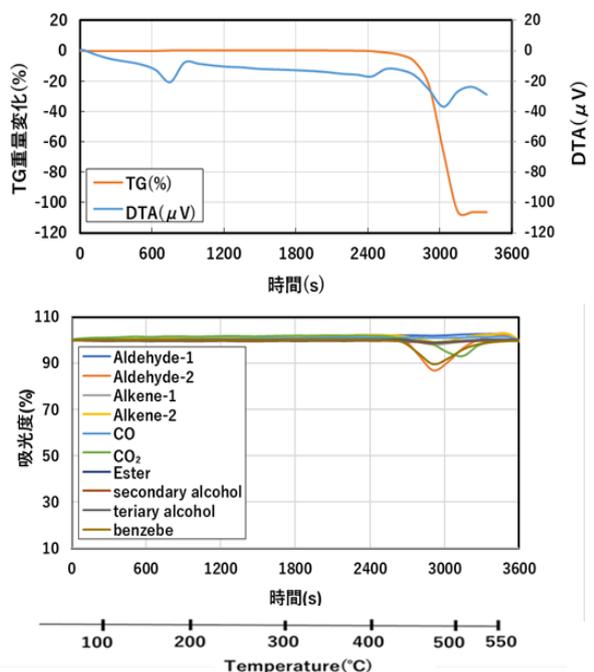


図 2 LDPE の測定結果 (O₂: 20%, 10℃/min)

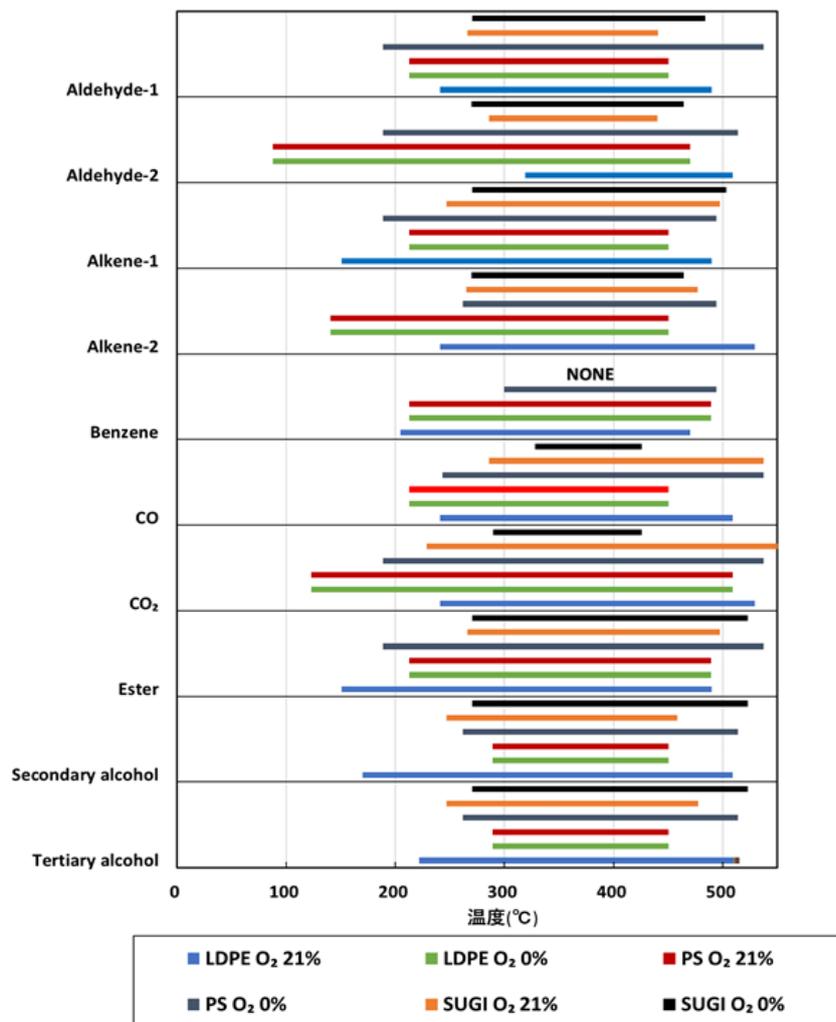


図 3 FT-IR の解析結果

図 4 は、FT-IR 結果において化学種が検出された温度域を示す。スギの全ての測定結果において、酸素濃度の時に CO_2 が発生してから CO が発生していることが分かる。これは酸素が燃焼に使われ欠乏し酸化出来なくなり、 CO が発生したと考えられる。また、アルデヒドの発生温度は酸素濃度に依存しないことが分かる。FT-IR の発生時間と比べると酸素濃度に関わらずアルデヒド、 CO の構造を持つ化学種よりもアルデヒド系において類似度の方が早く発生していた。またアルデヒド基は既存の研究からアセトアルデヒド、アクロレイン、ビルビンアルデヒドが発生していることが分かっている。このことから木材の燃焼時、ヘミセルロースの熱分解温度域である $180\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ の時アルデヒド系において最も早く発生していることが分かった。スギの熱分解時には、ベンゼン環は検出されなかったが、 CO とアルデヒド基全ての試料で検出された。プラスチック材料では、雰囲気ガスの違いにより CO の検出温度に変化は見られなかったが、アルデヒド基は、雰囲気ガスにより 100°C 程度差が生じた。すべての試料の熱分解が活発になる温度域で CO よりも $50\text{ }^\circ\text{C}$ 程度低い温度域で発生した。

(2) 香料のニオイ分析

各香料のニオイガスが成分または濃度によってどの程度変化するのか確かめるために悪臭防止法で定められた 9 種類の基準ガスとの類似度を示すレーダーチャートを作成した。図 4 はニオイ測定結果をニオイの系統に分けて示し、(a) 柑橘系 (カボス、スダチ、グレープフルーツ、柚子、ライム、レモン)、(b) に果物類 (巨峰、マスカット)、図 4(c) に炭酸飲料 (サイダー、コーラ)、図 4(d) に乳製品 (ヨーグルト、バター)、図 4(e) にその他の果実系 (アップル、チェリー、アプリコット、ブルーベリー、ストロベリー、ライチ)、の香料の 9 種類の基準ガスに対する類似度のレーダーチャートを示す。図 4(a) より全体の類似度が 60 % 程度であった。またその中でも、硫黄系や炭化水素系の類似度が高いとわかる。各香料に注目するとカボスは硫黄系や炭化水素系に加えて芳香族系や有機酸系の類似度が高い。スダチやグレープフルーツ、柚子は硫黄系、炭化水素系、エステル系の類似度が高く酷似した。ライムはエステル系やアルデヒド系の類似度が発現している。図 4(b) より硫黄系、炭化水素系、エステル系、アルデヒド系の類似度が高く、巨峰とマスカットでは酷似していた。図 4(c) より硫黄系の類似度が高い。各香料に注目するとサ

サイダーは硫黄系の次に炭化水素系，エステル系が高い．コーラは炭化水素系，有機酸系が20%程度の類似性を示した．図4(d)より硫黄系，炭化水素系，エステル系の類似度が発現しており，ヨーグルトとバターでは類似性が似ているといえる．ただし，ヨーグルトのほうがエステル系とアルデヒド系の類似度が高い．図4(e)より果実系の香料の6種類の類似度は硫黄系，炭化水素系，エステル系，アルデヒド系に収束した．各香料に注目すると，アプリコット，ブルーベリー，ライチは酷似しており硫黄系50%，炭化水素系40%，エステル系30%

となっている．アップルとチェリーは類似性が高く似ているがアップルのほうがどの基準ガスに対しても類似度は高く示している．ライチは比較的類似度が低く，一番類似性が高い硫黄系ガスで40%程度となった．このように，18種類の香料のニオイ測定を行った結果，硫黄系，炭化水素系，エステル系の類似度が上昇したが，アルデヒド系の類似度は余り大きくならなかった．

(3) 木材，プラスチック材料の酸化熱分解時に発生するニオイと香料のニオイ

上記(1)の結果より，木材，プラスチック材料の酸化熱分解時には，アルデヒド系の物質が発生することが分かった．また，ニオイ識別装置でニオイ分析を行うと，60%以上のアルデヒド系の類似度が見られた．一方，上記(2)の香料のニオイ測定の結果より，炭化水素，エステル，硫黄系の類似度が高く，アルデヒド系の類似度が40%以下となった．このことから，室内でニオイとして検出される可能性がある香料では，参加熱分解時に検出されたアルデヒド系の類似度よりも低く，アルデヒド基を持つ物質を火災感知の指標にしても誤報となる可能性が低いことが分かった．

参考文献

- 1) 右田伸彦，米沢保正，近藤民雄，木材化学（下），共立出版株式会社，pp63-66，1968.
- 2) V. Babrauskas, Ignition Handbook, Fire Science Publishers, p.1068, 2003.

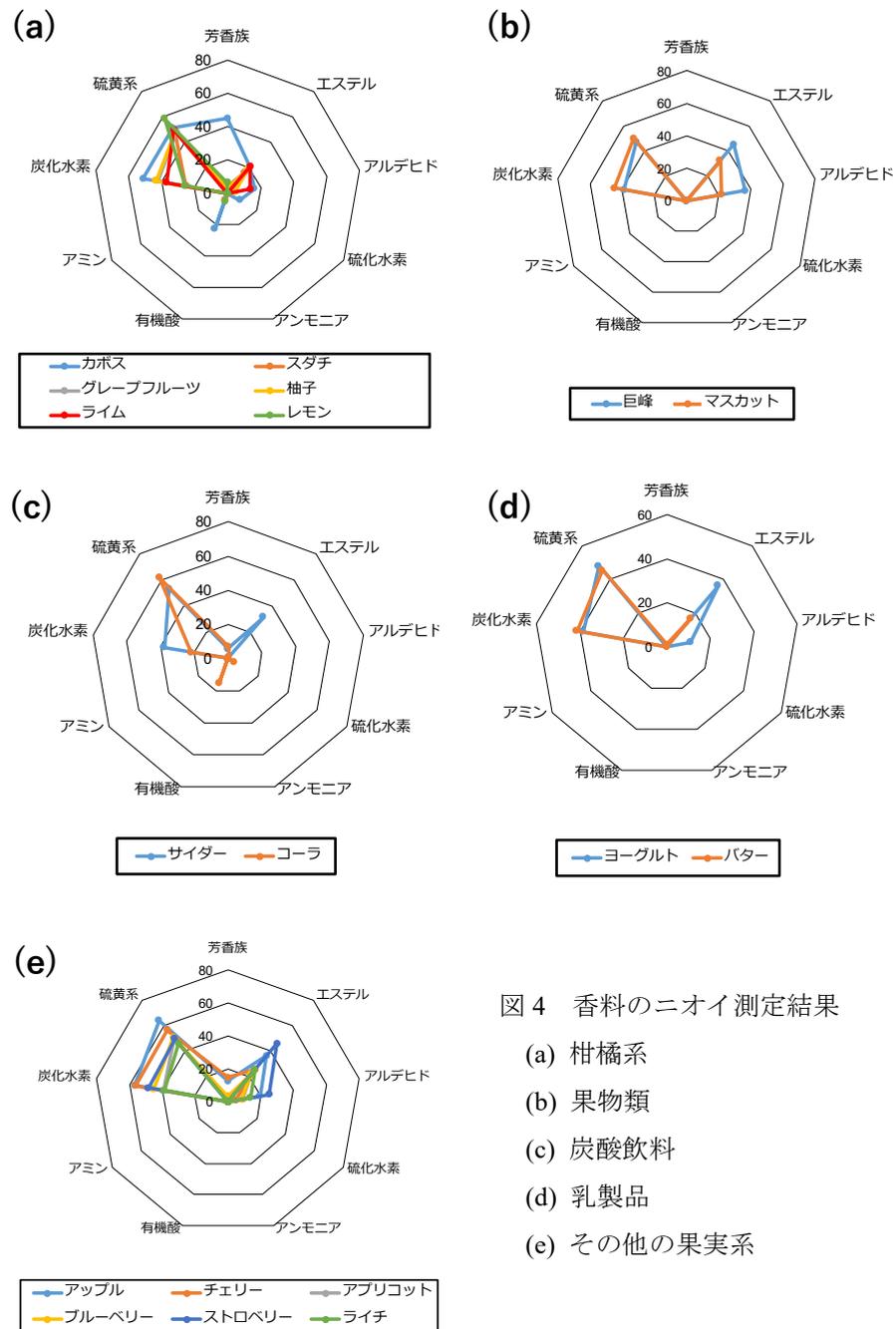


図4 香料のニオイ測定結果

- (a) 柑橘系
- (b) 果物類
- (c) 炭酸飲料
- (d) 乳製品
- (e) その他の果実系

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kamiya Kyoko, Sugawa Osami, Watanabe Norimichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Using Odors to Detect Fire in a Study with Rooms Reduced to 75% Size	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of Fire and Explosion Hazards	6. 最初と最後の頁 1201-1220
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kyoko Kamiya, Osami Sugawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Odor and FT-IR Analysis of Chemical Species from Wood Materials in Pre-combustion condition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Wood & Fire Safety	6. 最初と最後の頁 35-40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Osami Sugawa, Kyoko Kamiya,	4. 巻 9
2. 論文標題 Experimental Study on Odor from Combustible Wood Materials in their Pre-Fire Situation in House	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Wood & Fire Safety	6. 最初と最後の頁 66-71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上矢恭子, 須川修身, 越後谷怜, 渡邊憲道, 案部雄一郎, 木田勇次, 秋田仁也
2. 発表標題 一部二階建て75%縮尺模型を用いたニオイによる火災感知の有効性に関する研究
3. 学会等名 日本火災学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上矢恭子, 須川修身, 越後谷怜, 渡邊憲道, 案部雄一郎, 木田勇次, 秋田仁也
2. 発表標題 縮尺模型を用いたニオイによる火災感知の実験的検討
3. 学会等名 安全工学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 上矢恭子	4. 発行年 2020年
2. 出版社 株式会社技術情報協会	5. 総ページ数 543
3. 書名 「においのセンシング, 分析とその可視化, 数値化」 第2章第7節各材料の燃焼時に発生するガスのニオイと成分分析	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岡 泰資 (Oka Yasushi) (10240764)	横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授 (12701)	
研究分担者	須川 修身 (Sugawa Osami) (60162856)	公立諏訪東京理科大学・工学部・教授 (23604)	2018年度で退職に伴い、研究協力者に変更

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------