



プラスチック系廃棄物の「におい」による自然発火の感知

上 矢 恭 子 (日本法医学株式会社)
 佐 藤 丈 知 (諏訪東京理科大学)
 竹 内 大 樹 (諏訪東京理科大学)
 須 川 修 身 (諏訪東京理科大学)

1 はじめに

環境保全の一つとして、サーマルリサイクルが行われている。そのための1方式として、大量に廃棄されるプラスチック系廃棄物を短冊状に切断したRDF (Refuse Derived Fuel, ASTMの規格によればRDF2) が製造されている。RDF製造工場では、各地から回収されたプラスチック系廃棄物が、製造ラインに入るまで多量に堆積・保管されている。このような堆積物は、容量や雰囲気温度が自然発火の臨界を越すような条件になれば、自然に発火してしまう可能性を持っている。タイヤチップ堆積物による自然発火の事故事例が報告されている。自然発火は、堆積物内部より緩やかな自己酸化により発熱し発火に至るため、外形的には微少な燻焼燃焼が発生していることに気づきにくい。そのため火災の発見が遅れ、環境汚染や火害が拡大する懸念がある。

本研究は、プラスチック系廃棄物の早期段階での自然発火事故感知を目的とした手法開発の1つとして考案したものである。プラスチック系廃棄物に限らず、有機物が酸加熱分解する際には、いわゆる焦げ臭が発生することはよく知られている。そこで、プラスチック系廃棄堆積物が自己酸化により発熱した際、堆積物からの「におい」が生じる事から、これをにおい識別装置で測定した。生活環境下温度でプラスチック

系廃棄物が内部蓄熱するためには、大きな(少なくとも10m程度)規模の堆積物が必要となる。実験では、堆積物規模を小さくし廃棄物周囲温度を生活環境下温度よりも高くし、模擬的に自然発火を生じさせた。その時の廃棄物周囲の雰囲気ガスを採取し、そのガスをにおい識別装置を用いて測定し、自然発火に向けてプラスチックの内部反応が進行していく際のにおいの質及び量の変化を把握し、内部蓄熱の進行状況との関連について検討した。

2 におい識別装置 (島津製作所製 FF-2A)

2.1 装置概要

人が臭いを感じるメカニズムは、鼻腔上部の嗅上皮における脂質膜自身で臭い物質を検知しているのか、それとも脂質膜内にレセプター蛋白が存在するのか、という2つの議論がなされていた。1991年にLinda B. BuckとRichard Axelの両博士が、分子生物学的な方法でレセプター蛋白の存在を明らかにした^{1)~3)}。これ

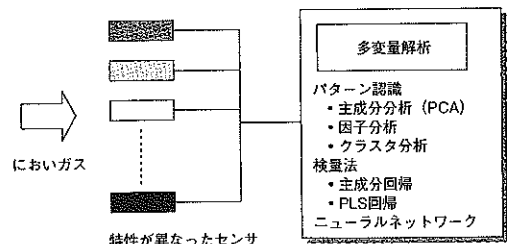


図1 におい識別装置の原理

によって議論に決着がつき、両博士は、2004年ノーベル生物・医学賞を受賞した。

においを感じるレセプター蛋白は350種程度存在することが分かっている。一方、におい分子の種類は数10万種と言われ、レセプター蛋白の種類が遙かに少ないことより、同一の臭いが複数のレセプター蛋白に作用しても、それぞれのレセプターからの信号強度は異なり、人の鼻ではそれらの信号をパターンとして認識していると考えられている。

におい識別装置の原理を図1に示す。この原理は、イギリスのPersaud⁴⁾らが1982年に考案したもので、人の鼻が臭い物質検知するシステムを真似た装置である。におい識別装置は、鼻のレセプター蛋白の代わりに酸化物半導体センサを用い、センサから出る信号パターンの多変量解析を行うことにより識別している。

酸化物半導体センサは、空気中に含まれる水分に反応するため、再現性よくデータ収集が行えなかった。しかし、本装置は、捕集管によりサンプルガスを捕集し、水分だけを除去するシステムを持つため、「におい」データは再現性良く得られる。

におい識別装置は、におい成分を10種類のセンサの出力バランスから識別する装置であり、GC-MSのように化学物質種として検出する装置ではない。9種類の基準ガスにより指標を定めにおい成分がこの指標に対してどのような「におい」バランスとなっているのかを判断する。各指標は、基準ガス濃度を変化させて測定した際のセンサ応答値から検量線を作成する。これら各基準ガスをもとにサンプルガスのおい質及び強さの解析を行う。指標とした「におい」は、エステル系、芳香族系、炭化水素系、硫化水素系、アミン系、アルデヒド系、硫化水素、アンモニア、有機酸系の9系統とした。各におい系統の基準ガスには、酢酸ブチル、トルエン、ヘプタン、メチルメルカプタン、トリメ

チルアミン、硫化水素、アンモニア、プロピオン酸とした。におい識別装置は、未知ガスのセンサ応答値の多変量解析を行うことにより、類似度、臭気寄与、臭気指数相当値の3種類の解析結果が得られる⁵⁾。

2.2 類似度

類似度は、においの質を9種類の基準の「におい」ガスとどの程度センサ応答値パターンが似ているのかを示すものである。算出方法は、10本のセンサで作る10次元の空間上に、各基準ガスのベクトルと試験体のベクトルのなす角度 θ とし、 $\theta = 0^\circ$ （基準ガスと一致）の場合、類似度100%、 $\theta > \alpha$ （本研究では α は約 5° ）の場合、類似度0%となる（図2）。

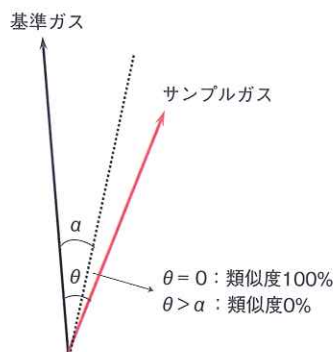


図2 類似度の算出方法

2.3 臭気寄与

臭気寄与は、サンプルガスを9種類の基準ガス方向に分解し、嗅覚の感覚で表現する。具体的には図3に示すように、サンプルガスのベクトルを各基準ガスベクトルに投影させる際に、基準ガスとのなす角度が 0° （類似度100%）であれば、100%投影させ、 θ がある角度を持てば、それに応じた類似度の分だけ基準ガスに投影させる。投影した結果からサンプルガスのおい質の基準ガス方向における寄与濃度が求まり、その濃度を閾値濃度で割ることにより臭気寄与濃度が求まる。これを臭気指数に直したものを臭気寄与とする。

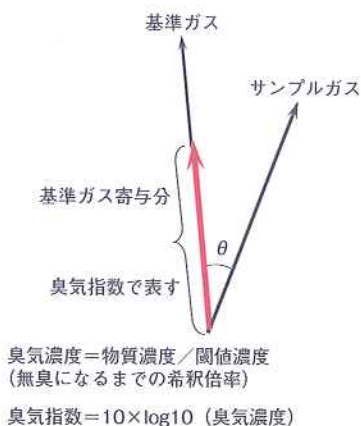


図3 臭気寄与の算出方法

2.4 臭気指数相当値

臭気指数相当値は、臭気指数に相当する値のことであり、9種類の臭気寄与を臭気濃度に直し、9種類分を加えて、再度臭気指数に直すことにより算出する。

通常、臭気の測定方法は、官能試験法により求められている。官能試験法⁶⁾は、人の嗅覚を利用する測定方法で、臭気は無臭の空気を感じなくなるまで希釈した場合の希釈倍率をもって臭気濃度とする方法がある。臭気濃度の測定方法は、3点比較式臭袋法、セントメータ法、ASTM注射器法、オルファクトメータ法⁷⁾などがある。日本の悪臭防止法では、3点比較式臭袋法で臭気濃度を測定し、臭気濃度の対数を10倍した値を臭気指数としている⁸⁾。

3 実験方法

一般的に通常の生活環境下でプラスチック系廃棄物だけでなく有機物が、自己酸化による発熱から自然発火に至るとすれば、10数～数10m程度の堆積物規模が必要となる。さらに、堆積規模及び周囲温度にもよるが、発火まで数ヶ月～数年の時間がかかる。堆積物サイズを小さくし堆積物の周囲温度を高くし、内部蓄熱により発火するか否かの確認は、一般的に加熱実験で行われている。

加熱実験は、堆積物を加熱炉内に入れ、周囲温度を室温よりも高くして堆積物内部温度を測定し、堆積物中心部分より急激な温度上昇が見られた際に、内部蓄熱による発火が起きたとみなす。本研究では、加熱実験時に発生する周囲のにおいガスを採取し、におい識別装置（島津製作所製 FF-2A）で測定を行った。

堆積物となる試験体は、生活から排出されるプラスチック系廃棄物を用いた（図4）。プラスチック系廃棄物は、2～4cmの短冊状で、ステンレス製25cm角の籠に密度約160kg/m³となるように入れた。酸化発熱の状況を判断するため、試料中央に縦2.5cm間隔で熱電対を設置し（図5）、さらに加熱炉内部にも熱電対を取り付け、温度を1分ごとに測定した。プラスチック系廃棄物の物性値及び廃棄物形状より、加熱炉内温度は、酸化発熱による自然発火が起こる130℃、自然発火が発生しない80～100℃にそれぞれ設定した。測定の再現性を確認するために130℃の測定を3回、80℃、90℃、100℃の測定をそれぞれ1回ずつ測定した。

加熱炉内中央にガス採取のためのシリコーンチューブを設置し、注射器を用いて採取した。加熱炉内のガスを採取するため、チューブから採取された最初の1ℓのガスは測定には使用せず、廃棄した。採取したガスは、3ℓのポリエステル製においバック⁸⁾（3点比較式臭袋法で用いられているもの）を使用し、人が感じる臭気強度に応じて、採取ガス量は、200ml～1ℓとし、残りの2～2.8ℓは窒素ガス（G1）により希釈した（図6）。ガス採取時間間隔は、自然発火する場合（加熱炉温度130℃）は15分～60分とし、自然発火しない場合（加熱炉温度80～100℃）は15～120分とした。ガス採取時間及びガス希釈倍率を表1に示す。

廃棄物が単に堆積し保存されている状態（加熱前）のにおい強度を基準として、加熱中の際のにおい強度の比較を行った。比較方法は、臭気指



図4 試験体 (プラスチック系廃棄物)

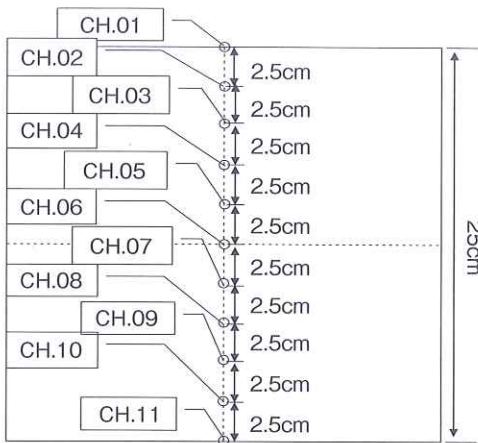


図5 籠内部の熱電対配置図

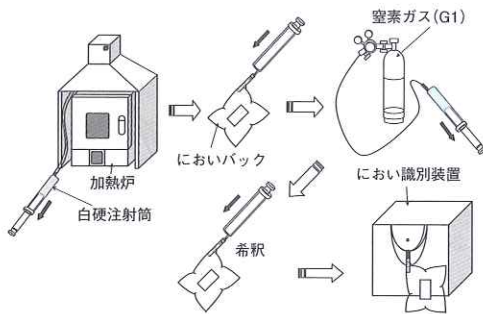


図6 ガス採取及び測定方法

数相当値から臭気濃度を算出し、臭気濃度で比較を行った。類似度、臭気寄与からにおいの質がどのように変化していくのか、堆積保存されている状態 (加熱前) と比較した。特に発火する場合には、においの質が、堆積物内部温度と共にどのように変化していくかを調べた。

4 結果

4.1 炉内温度80~100℃の場合

図7(a)は、炉内温度100℃ (自然発火なし) プラスチック系廃棄物の内部温度及び加熱炉内温度、(b)、(c)は、におい識別装置の類似度、臭気寄与結果をそれぞれ示す。プラスチック系廃棄物内部温度より、測定開始から約18.3時間後に廃棄物内部温度は、周囲温度の100℃となったが、その後6時間経過しても内部温度の上昇は見られず、24時間の測定中には発火に至らなかった。におい識別装置の類似度結果より、アンモニアに高い類似性を示すにおいガスが発生していたことが分かった。アンモニアの類似度は、全ての測定において60%を超える程高かった。加熱温度が100℃であったため、廃棄物の間に含まれる水が、時間と共に徐々に蒸発する際に廃棄物に含まれるアンモニア系のおい成分も一緒に蒸発したためと考えられる。臭気寄与及び臭気指数相当値は、時間経過と共に、多少の変動は見られるが、大きな変化は見られなかった。

設定温度80℃及び90℃の場合、100℃と同様の結果が得られた。設定温度100℃のアンモニアの類似度に変動が見られるのと同程度、それぞれの類似度に変動が見られた。本研究の試験体は、実生活から排出されたプラスチック系廃棄物を使用しているため、多少の季節変動が見られたが、再現性良く測定できた。これは、自然発火が起こらない場合の廃棄物周囲のにおいガスは、周囲温度が多少変化しても発生するガス系列及び量に変化が見られないあるいは、小さいことを示している。

4.2 炉内温度130℃の場合

図8(a)は、炉内温度130℃の場合のプラスチック系廃棄物の内部温度及び雰囲気温度、図8(b)、(c)は、におい識別装置の類似度、臭気寄与結果をそれぞれ示す。図8(a)より、加熱開始から約8.8時間で廃棄物内部温度が130℃に達した。その後約2時間後の加熱開始から約10.8時

表1 サンプル間隔と希釈倍率

温度 (°C)	サンプリング間隔 (時間)																				
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12.5	13	13.5	13.67
130	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12.5	13	13.5	13.67
100	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	18	21	24

□ : 3倍希釈

■ : 6倍希釈

■ : 10倍希釈

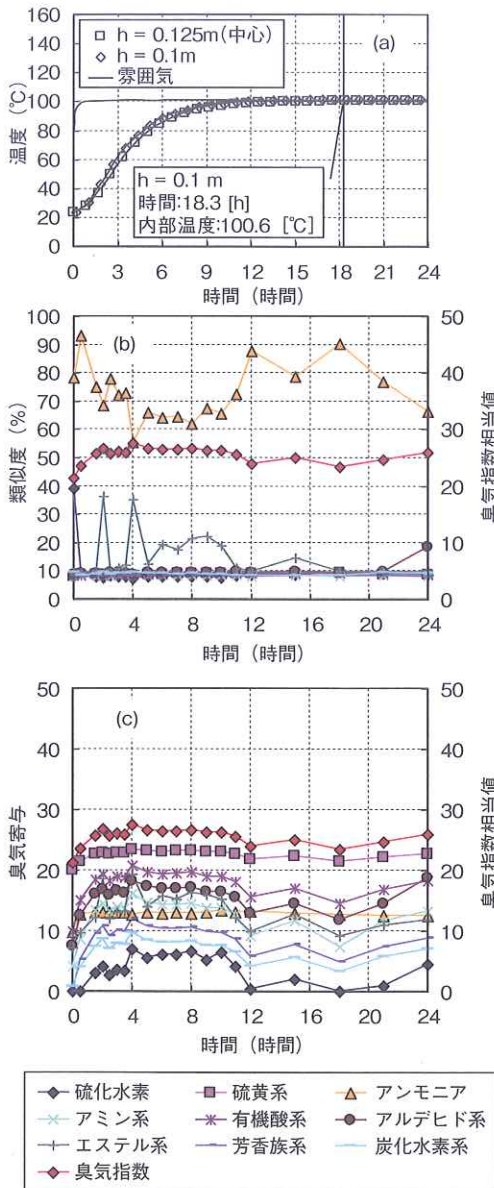


図7 (a) 廃棄物内部及び雰囲気温度
(b) 類似度及び臭気指数相当値
(c) 臭気寄与及び臭気指数相当値

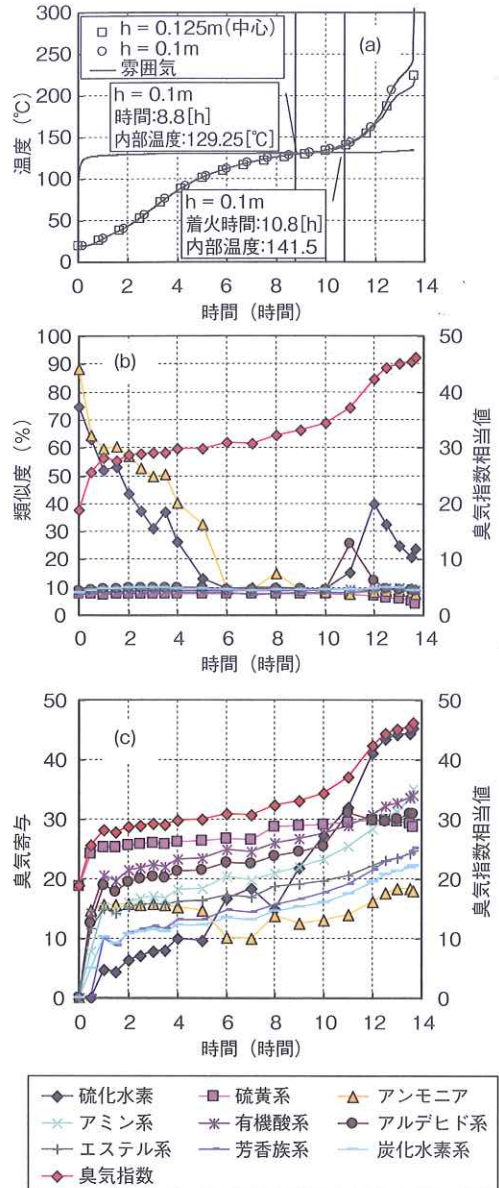


図8 (a) 廃棄物内部及び雰囲気温度
(b) 類似度及び臭気指数相当値
(c) 臭気寄与及び臭気指数相当値

間に内部温度が急激に上昇したため、発火したとみなした。発火後も計測を続けると内部温度はさらに上昇し、内部温度が約250℃の時、多量の煙が発生した。

加熱炉内のガスは、測定開始から約4時間までは硫化水素とアンモニアに50%以上の類似性を示していたが、廃棄物温度が100℃を超えた5～6時間後には、類似度が10%程度まで減少した。廃棄物に含まれる水分が減少すると共に硫化水素とアンモニアガスの類似度が減少することが分かった。しかし、発火直前から再び硫化水素の類似度が上がった。臭気寄与は、臭気指数相当値が上昇すると共に各系列の臭気寄与の上昇が見られたが、内部蓄熱が開始すると共に、硫化水素の臭気寄与が明瞭に上昇した。

臭気指数相当値は、加熱開始直後から1時間程度は上昇した。これは加熱温度が130℃であるため、廃棄物からにおい物質の放出があったと考えられる。さらに臭気指数相当値は、内部蓄熱を開始した約8.8時間後から急激に上昇した。プラスチック系廃棄物の保存時を基準に、内部蓄熱開始時（9時間）、発煙開始時（13.7時間）を比較するとそれぞれ82、660倍の臭気濃度となった。プラスチック系廃棄物が加熱により分解する際に濃厚な分解ガスを発生する事がわかった。

5 まとめ

プラスチック系廃棄物のおい測定について、時間経過と共に、臭気指数相当値が大きくなるほど発火の危険性があり、臭気指数相当値に変化が見られない時には、自然発火の危険性が少ないことが分かった。時間経過に対しほぼ一定でアンモニア系に類似性のあるおいが検出される場合、発火の危険性は小さく、硫化水素系のおいが検出される時は、プラスチック系廃棄物内部で発火している可能性が高い。プラスチック系廃棄物は、加熱により分解する際

に濃厚な分解ガスを発生する事がわかった。

プラスチック系廃棄物が保存してある周囲のガスをにおい識別装置でモニタリングすることにより、外見的には発見しにくい内部蓄熱による自然発火を発火前に発見することが可能である。さらに、プラスチック系廃棄物から発生する濃厚な分解ガスを人が直接嗅ぐことがないため、より安全に火災感知できると思われる。

6 謝辞

本研究の一部を平成19年度文部科学省科学研究費基盤研究B（課題番号19310109）の助成により行いました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- (1) Linda Buck and Richard Axel, A NOVEL MULTIGENE FAMILY MAY ENCODE ODORANT RECEPTORS: A MOLECULAR BASIS FOR ODOR RECEPTION, *Cell*, Vol.65, No.1, pp.175-187, April 5, 1991.
- (2) Linda B. Buck and Richard Axel, Smell and Taste: The Chemical Senses, ed. E. R. Kandel, J. H. Schwartz, T. M. Jessell, Principles of Neural science, Fourth Edition, p. 625 (2000).
- (3) Richard Axel, Molecular biology of a smell, *Nikkei Science*, 12, pp.84-91 (1995).
- (4) Krishna Persaud, George Dodd, Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using model nose, *Nature*, 299, 23, pp.352-355 (1982).
- (5) J. Kita, Y. Aoyama, M. Kinoshita, H. Nakano, H. Akamaru, Technical Digest of the 17th Sensor Symposium, pp.301-305 (2000).
- (6) 安全工学協会編、新安全工学便覧、コロナ社、p. 420、(1973)。
- (7) 環境庁大気生活環境室、においの用語と解説、社団法人臭気対策研究会 (1998)
- (8) 悪臭防止法