

市販スプレー缶についての GHS 方式による着火危険性試験

板垣 晴彦^{*1}

スプレー缶は、フロン類の使用が禁止されて以降、爆発・火災を引き起こす着火危険性が問題となっており、実際に火災・爆発事故がたびたび報告されている。GHS 分類においてこのスプレー缶はエアゾールに該当し、着火危険性の試験方法が規定されている。そこで、市販されているスプレー缶についてこの GHS 方式による試験法により着火危険性試験を実施した。本報告では、その試験結果を示すとともに、どのような市販製品において着火危険性が高いかを考察した。

キーワード: スプレー缶, 着火危険性, GHS, LPG, DME

1 はじめに

2007 年、某社から強い着火性を有するスプレー缶が市販されたところ、一般家庭などで爆発や火傷事故が発生し、当該製品は販売中止・回収となった。この製品に限らず、熱的・化学的に安定なフロン類の使用が禁止されてから以降、フロン類以外の物質を噴射剤とする他のスプレー缶においても程度の差はあるものの、爆発・火災の危険性が以前から問題とされている。実際にこのスプレー缶の着火危険性により、使用時の火災・爆発がたびたび報告されており、また、ごみ収集車での収集作業時における車両火災の主な原因物質とされている。

産業現場や一般家庭での防止策は「風通しの良い場所での使用」と「使用時の火気厳禁」が最重要ではあるが、その危険性を具体的に明らかにすることも必要であると考える。

さて、化学製品の国際的な取引や輸送における安全な取り扱いのために近年、GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals¹⁾ (化学品の分類および表示に関する世界調和システム) が提唱され、各国で導入が進められている。この GHS の物理化学的危険性の分類では「Flammable Aerosols (可燃性/引火性エアゾール)」という項目でスプレー缶類の着火危険性についての試験法を規定している。そこで、市販されているスプレー缶について、この試験法を実施したので、その着火危険性を述べる。

2 スプレー缶について

1) スプレー缶の構造

一般的なスプレー缶の構造を図 1 に示す。缶内には液相部と気相部があり、液相に含まれている噴射剤(可燃性液体が多い)の一部が気化し、気相部を形成している。ノズルを押すとバルブが開き、気相部の圧力によって原液が噴射される。噴射された原液は、減圧による噴射剤の急激な膨張によって細かな霧や泡になる。

2) スプレー缶の噴射剤

噴射剤の物理化学的性質として、常温付近での適度な液化と蒸気圧のほか、無臭・無害であること、原液の溶

解性などが要求される。現在市販されている製品の噴射剤は、著者の調べによると、図 2 に示すように LPG (液化石油ガス) または DME (ジメチルエーテル)、あるいはその両者の混合物がほとんどである。

その他の噴射剤としては、二酸化炭素や窒素ガス、代替フロンが使われ、これらの噴射剤は主に使用場所(例、自動車内用)あるいは、使用目的(例、エアゾール式消

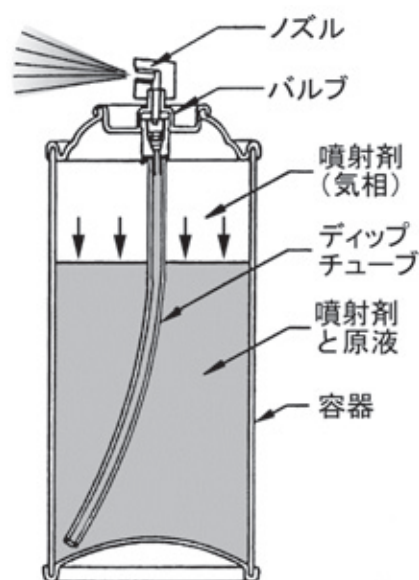
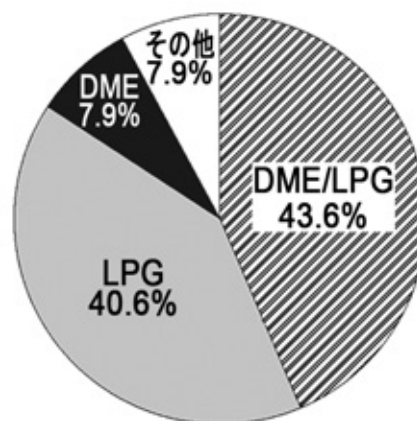


図 1 スプレー缶の構造



(労働安全衛生総合研究所調べ)

図 2 噴射剤の種類割合

*1 化学安全研究グループ

火器)のために、可燃性の噴射剤の使用が不適当な場合に採用されている。

図3はDMEとLPGを噴射剤とする某化粧品メーカーの製品112種類について噴射剤の含有率を示した図である。半数以上の製品において噴射剤の含有率は10%未満であるが、40%以上含んでいる製品が約1/3あり、中には90%を超える製品も存在している。

噴射剤の含有率に40~70%のピークが認められるが、これらの製品では、パウダー成分を噴射する製品が多くみられた。その理由は液体に比べるとパウダーの噴射には多くの噴射剤が必要であり、原液と噴射剤がバランス良く消費されるように調整されたためと推定される。また噴射剤の含有率が90%を超えている製品は、原液(有効成分)の噴射濃度が低濃度で十分であるため、相対的に噴射剤が多くなったと思われる。

3) 供試試料

今回の着火危険性試験に使用した試料は、量販店で販売されていた製品であり、類似品の重複を少なくして多くの種類の製品を選択するようにした。そして、それらの計71試料を表1のように用途別に5つに分類した。大きさは200~400ミリリットル程度のレギュラー缶を中心としたが、化粧品の小型の携行用製品についてもいくつか試験を行った。

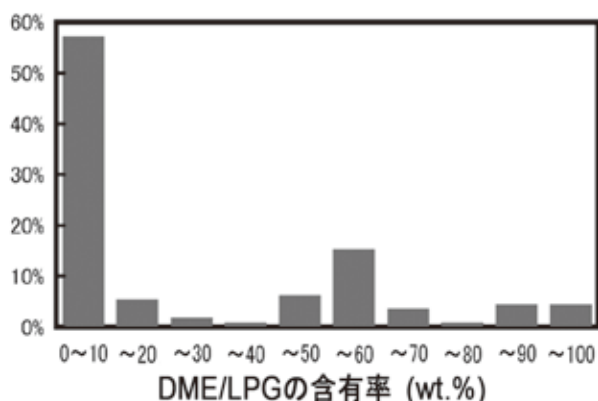


図3 化粧品スプレー缶の噴射剤の含有率

表1 供試試料の内訳と試料数

用途	エアゾール	泡
化粧品	ヘアスプレー (ハード, ソフト), 制汗, パウダー, フット, 18	ヘアスプレー, ヘアムース, シェービング, 4
農薬・殺虫剤	野菜, 花木, 蚊, 蜂, シロアリ, ゴキブリ, 11	害虫, 1
洗浄・潤滑剤	ピッチ, 油膜とり, エアコン洗浄, グリス, シリコン油, チェーン油, 14	換気扇, ガラス, タイヤワックス, 6
塗料	水性, 油性, さび止め, 耐熱, プライマー, 8	
虫除け他	虫除け, 消臭, ベット, 冷却, 8	床ワックス, 1

(数字は試料数)

3 試験方法とGHSでの分類

1) GHSでの可燃性/引火性エアゾールの分類

GHSでは、可燃性/引火性エアゾールについて、可燃性/引火性の成分の含有率が1%以下かつ燃焼熱量が20 kJ/g未満のものを「区分外」に、含有率が85%以上かつ燃焼熱量が30 kJ/g以上のものを「危険」に分類する。このいずれにも分類されないものは、以下の試験の結果により、その危険有害性を判定する。

2) 着火距離試験 (ignition distance test)

この試験では、図4に示すように、着火源に向けてスプレーを噴射し、着火が起きる最大距離を測定する。その距離を着火距離といい、大きな数値ほど遠くまで着火することになるから危険である。

GHSでの判定基準は、75 cm 以上の場合が「危険」、15~75 cm の場合が「警告」である。15 cm 未満であっても燃焼熱量が20 kJ/g 以上であって発生する熱量が多ければ「警告」とし、燃焼熱量が20 kJ/g 未満と少ない場合には、さらに次の密閉空間着火試験を実施して判定する。

なお、図では着火源に小火炎を使用しているが、噴射ガスの流れによって火炎がしばしば消炎するため、今回は高電圧による電気火花で代用した。

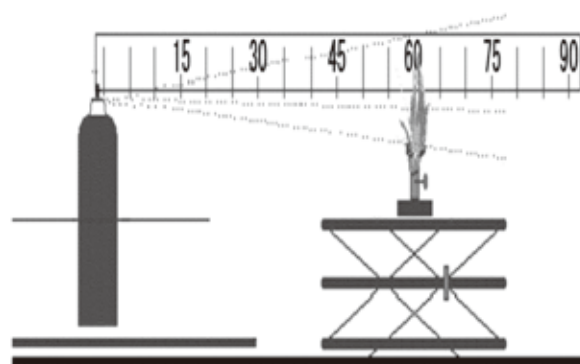


図4 着火距離試験法

3) 密閉空間着火試験 (closed space ignition test)

この試験では、図5に示すように円筒形の密閉容器(容積は約0.2 m³)内の中央に着火源として風防付きのろうそくを置いておき、この容器の左上部の穴から容器内にエアゾールを吹き込む。着火源付近のガス濃度が徐々に上昇し、下限濃度に達した時に着火する。試験データとしては、噴射開始から着火するまでの時間、及び、噴射量として噴射前後のスプレー缶の重量変化を計測する。計測した値は、容器の容積(約0.2 m³)で除して1 m³あたりに換算する。小さな数値ほど短い時間あるいは少量で着火するので危険である。

GHSの判定基準は、着火距離試験で「危険」と「警告」のいずれにも該当しない場合であっても、着火時間が300 sec/m³以下か、もしくは、噴射量が300 g/m³以下であった場合には、「警告」に分類する。

GHS分類を実施するのであれば、この試験は着火距離が15 cm 未満の場合のみ行えばよいが、今回は着火

危険性試験の参考として一部のフォーム製品（噴射された泡がノズルから離れて飛散し、噴射剤の放出量が多いとみられるもの）も含めて、着火距離が 15 cm 以上の場合にも実施した。

4) 泡試験 (foam test)

缶内に噴射剤を含有する製品の中には、ホイップクリームのような泡（フォーム）状の物質を放出し、遠方までガスを噴射せず、泡の中や近辺にのみ噴射剤を放出する製品がある。

そのような製品については、図 6 に示すように時計皿上に泡を約 5 g 放出しておき、素早くこれに火炎を近づけ、着火するかどうかを観察する。着火した場合には、生じた火炎の最大高さや火炎持続時間を計測する。

GHS の判定基準は、火炎の高さが 20 cm 以上かつ火炎持続時間が 2 sec 以上となった場合と、火炎の高さが 4 cm 以上かつ火炎持続時間が 7 sec 以上の場合には「危険」に分類する。火炎の高さが 4 ~ 20 cm 未満かつ火炎持続時間が 2 ~ 7 sec 未満の場合は「警告」に分類する。

4 試験結果及び考察

1) 着火距離試験の結果

図 7 は、着火距離の度数分布である。半数以上の製品は「警告」に分類される 15 ~ 70 cm であり、15 ~ 40 cm が最も多かった。また、約 35% が 75 cm 以上の「危険」に分類され、最大は 280 cm に達した。なお、1 試料だけではあったが、水系の洗浄液（不燃性）を成分とする製品は直近に火炎を近づけても着火しなかった。

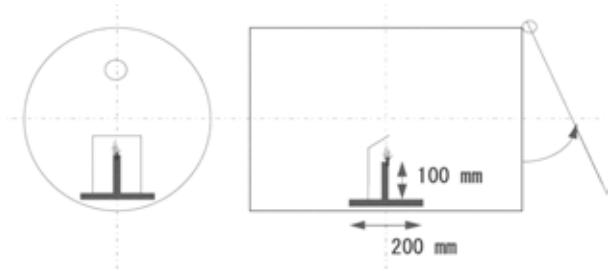


図 5 密閉空間着火試験法



図 6 泡試験法

図 8 はスプレー缶の着火距離の用途別の度数分布である。ほとんどの化粧品は着火距離が 15 ~ 40 cm であり、75 cm 以上の製品はなかった。この理由は化粧品は手の届く範囲で狭い範囲に噴射できればよく、多量のガスの噴射を必要としないためと思われる。また新品の状態においては、缶の大きさ（レギュラー缶と小型携帯缶）による差は確認できなかった。

一方、洗浄剤や潤滑剤のようなケミカル系の製品では、その多くで着火距離が 75 cm 以上であった。この理由は、洗浄剤では洗浄作用のために有機溶剤類を含有している製品が多いこと、潤滑剤では、薬液自体が潤滑用などとして可燃性油脂類を含有している製品が多いこと、が原因と思われる。

農薬・殺虫剤では 2 つのグループに分かれた。75 cm 以上のグループは、遠くの離れた虫を狙うために噴射力が強い製品や、中距離ではあるが広範囲に噴射する製品が属していた。15 ~ 40 cm のグループは、植物の葉や茎に部分的に吹きかけるタイプの農薬スプレーなどだった。つまり、対象物による噴射のタイプの差で危険性が大きく異なることとなった。

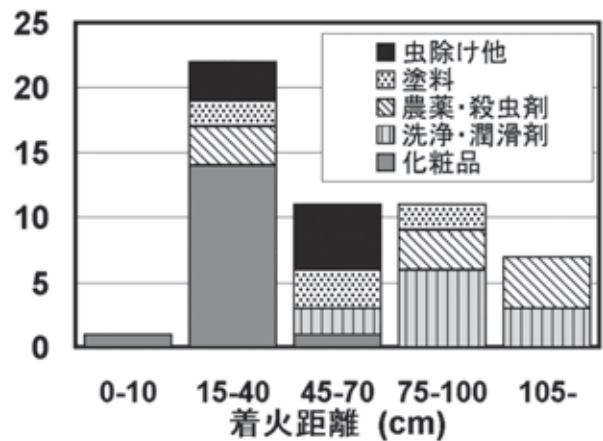


図 7 着火距離の度数分布

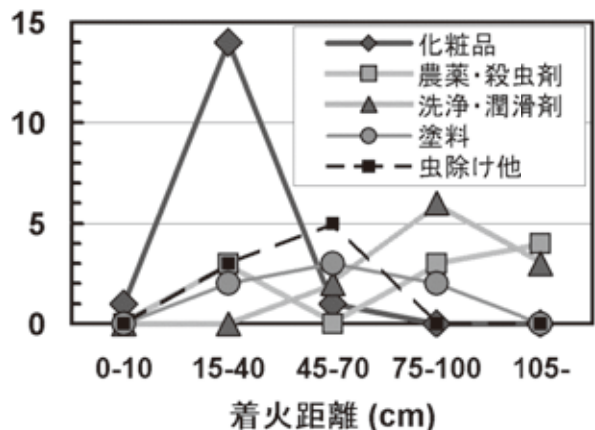


図 8 着火距離の用途別の度数分布

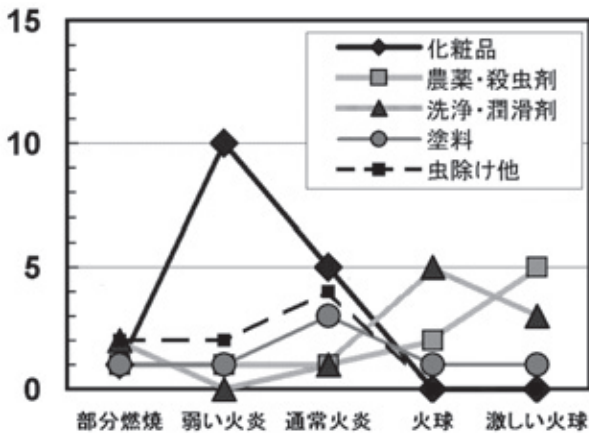


図9 用途別の火炎の激しさの度数分布

塗料については、油性塗料では、塗料に含まれている有機溶剤も可燃性であることから容易に着火し、噴射量の多い製品では、75 cm 以上でも着火する製品があった。水性塗料では、油性塗料のような火炎の激しさはみられなかったものの、いずれも着火した。スプレー缶としては比較的広い範囲に噴射させているため、噴射剤に着火しているとみられる。

ところで、GHSでは生じる火炎の激しさについての規定はないが、火炎の激しさが製品によって大きく異なり、激しいものでは1 m 近くの火球となることが確認されたため、目視により火炎の激しさのクラス分けを行ってみた(図9)。分布の形は、着火距離試験と類似のものがほとんどだが、農薬・殺虫剤では、部分燃焼・弱い火炎・通常火炎がそれぞれ1 試料ずつのみと少数であるのに対して、火球・激しい火球は合わせて7 試料もあり、1 m 近くの激しい火球はこのグループのうちの1 つで観察された。

2) 密閉空間着火試験の結果

密閉空間着火試験における噴射開始から着火までの時間を容器の容積で除した換算着火時間の度数分布を図10に示す。

化粧品ではほとんどが100 sec/m³ 以上であり、自分自身がむせてしまうほど連続的に使用しなければ、通常は着火しないと思われる。

次に塗料では50 ~ 100 sec/m³ 未満が大半であった。塗装作業は長時間にわたることが通常であるから、火の気のない広くて換気の良い場所で行わなくてはならない。

農薬・殺虫剤と洗浄・潤滑剤はほとんどが100 sec/m³ 未満であって、50 sec/m³ 未満の製品も多いことから、最も危険性が高い。使用する場合は、できるだけ短時間にとどめることが肝心であろう。

まとめると、着火時間の長さは、容器内に噴射される可燃性ガス量に大きく依存すると考えられるから、噴射量が多いほど、あるいは、噴射物中の可燃成分の割合が多いほど、短くなると考えられる。前者の例は、農薬・

殺虫剤のうち遠方を目標とする製品。後者の例は、洗浄・潤滑剤のうち原液自体も可燃性を有する製品である。

なお、着火距離試験で着火しなかったエアゾール製品1 点は、この試験でも着火せず、さらに直火であっても着火しなかったため、GHSの分類は、噴射剤に可燃性ガスを含有してはいるものの「可燃性エアゾール」には分類されない結果となった。この製品は水系の洗浄液(不燃性)をミスト状に噴射するタイプで、噴射力が弱いことがその原因であるとみられる。また、泡を噴射する製品のうちの1 点は、着火距離試験では着火しなかったが、密閉空間着火試験では300 sec/m³ 以下で着火したため、「警告」に分類された。

3) 泡試験の結果

図11は、泡試験の結果をまとめた図である。市販製品が比較的少ないために試料数が少ないが、半数強の製品が「危険」に分類され、中央左下の「警告」に分類されるものはなかった。左下の5 点のうち、左の3 点は不着火、右2 点は瞬間的(持続時間1 sec 未満)にだけ着火したものである。

着火した場合の火炎の高さは最大値を示しているが、その値は着火直後に得られた。したがって、泡の成分が燃えたのではなく、泡を放出するために噴射されてきた可燃性ガス雲が瞬間的に燃焼していると考えられる。

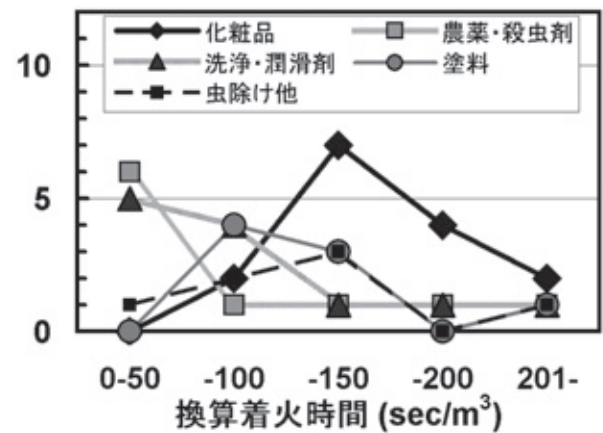


図10 用途別の換算着火時間の度数分布

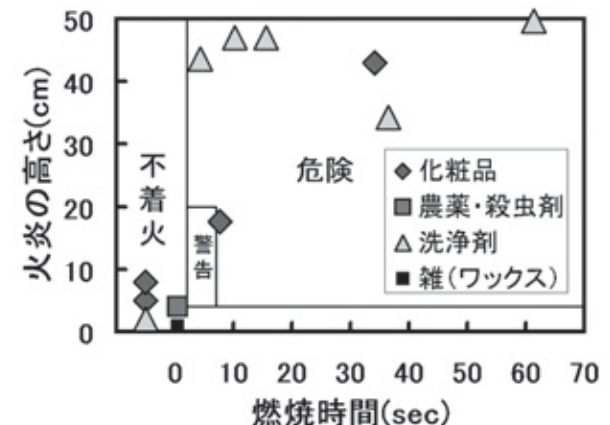


図11 泡試験の結果

その後続く燃焼では、すべての製品において火炎の高さは 10 cm 以下であった。

不着火となった製品は、泡状せっけんのように噴射剤が主に泡の生成に使われる製品や、泡がノズル周囲につきまとう程度と噴射力が弱く、空中への噴射剤の放散が少ない製品などだった。

4) スプレー缶の着火危険性のグループ分け

図 12 は着火距離と換算着火時間の関係を示した図である。図の右下が安全で左上になるほど危険な製品である。化粧品はほぼすべての製品で着火危険性があるものの着火距離が短いことから着火危険性は穏やかな部類に属するといつてよい。

塗料と洗浄・潤滑剤は製品により様々であるが化粧品よりも着火危険性が高い。また、この 2 つの比較では洗浄・潤滑剤の方がやや着火危険性が高い。

最も着火危険性が高かったのは農薬・殺虫剤であった。ただし、茎や葉などにスポット的に薬剤を散布するタイプは例外で、着火危険性は化粧品とほぼ同様である。

なお、右下にある 5 点は 300 sec/m³ まででは着火しなかった製品である。

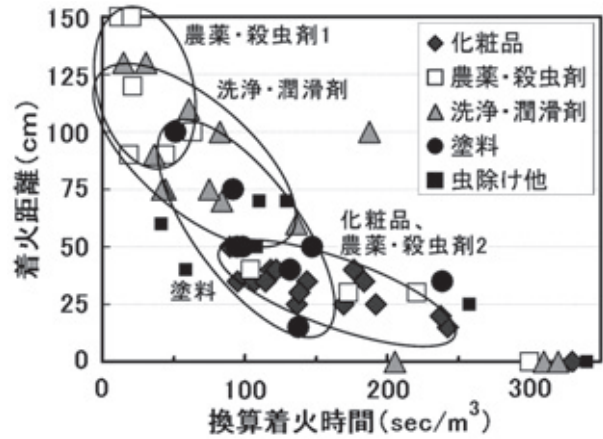


図 12 スプレー缶の着火危険性のグループ分け

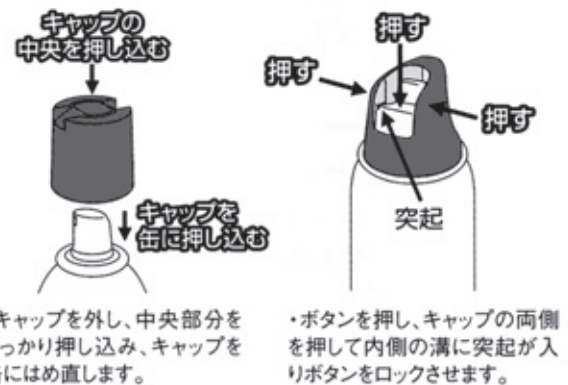


図 13 スプレー缶の中身排出機構の例⁴⁾

5) 廃棄時の中身排出機構、残ガス排出機構

廃棄されたスプレー缶は残存した噴射剤がごみ収集時やごみ破碎時の火災の主たる原因とされている。このため、廃棄するスプレー缶は使い切ってから廃棄するように自治体は住民に呼びかけてきたが、なかなか徹底されてこなかった。

これに対しスプレー缶を製造する業界では、一部の製品を除いて、最近の製品には図 13 に示すような残留噴射剤を排出するための「中身排出機構」または「残ガス排出機構」を取り付けている。廃棄時には有効に活用して頂きたい。

5 まとめ

市販スプレー缶の爆発・火災を引き起こす着火危険性は、可燃性の噴射剤が使用されるようになってから問題となっている。そこで GHS 分類のエアゾールの項目で規定されている試験法を市販スプレー缶について実施し、着火危険性のデータを得た。その結果、スプレー缶の着火危険性は用途によりおおよそグループ分けできた。

最も着火危険性が高かったのは農薬・殺虫剤スプレーであり、特に遠方や広範囲に噴射するために噴射力が強力である製品の着火危険性が高い。

これに次いで高いのは、ケミカル系の洗浄・潤滑剤スプレーであった。これらは可燃性の油や有機溶剤を含有することが多いためである。

塗料は含んでいる塗料や有機溶剤が可燃性であることや長時間使用する機会が多いことから洗浄・潤滑剤スプレーと同様に着火危険性は高い。

化粧品については、着火危険性は有するものの燃焼は比較的穏やかな製品が多数を占めた。とはいえ、化粧品は人体のごく近くで取り扱われるから、小火災であっても人的被害が生ずることが考えられ、やはり取扱時の注意はかせない。

参考文献

- 1) United Nations, Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals, Chapter 2.3, 2005.
- 2) Haruhiko Itagaki, The Characteristics of Explosions and Fires for Recycling Industry, Proceedings of Asia Pacific Symposium on Safety, Korea (2007), 265-268.
- 3) 板垣晴彦, 市販スプレー缶についての GHS 方式による着火危険性試験結果について, 平成 20 年度日本火災学会研究発表会概要集, 神戸 (2008), 134-135.
- 4) エアゾール製品処理対策協議会パンフレット (平成 22 年 10 月 14 日受理)