

科学的手法による貨物損傷の原因調査

Investigation on Cause of Cargo Damage by Chemical Method

人見 朋子*, 甲斐 純一*, 新堀 清正*
Tomoko Hitomi, Jun'ichi Kai, Kiyomasa Shimbori

1. はじめに

日本海事検定協会は、大正2年の創立以来、国際総合検定機関として、海事並びに国際流通貨物等の検査検定事業を通じて公益事業を行っている。組織は検査・検定・分析の3部門からなっている(表1)。

著者が所属する理化学分析センターは検査部門・検定部門と連携して、あるいは独自に貨物・燃料・船舶等で発生する様々なトラブルについて化学的手法による原因調査を行っている。火災に係る業務としては、船舶あるいはコンテナなどの港湾施設で発生した火災による損害の原因調査などがある。

本稿では流通貨物が被るトラブルのうち、火災事故に加えて高頻度で起きている事故について、貨物損傷に関する調査がどのような手法で行われているかを紹介する。火災に関わる事故においては、焼損ばかりではなく、火災熱による損傷、煙による汚損、燃焼残渣物による汚損、水濡れなどが考えられるが、貨物が被る損害は、着臭・汚損・発錆・腐食・熱損・染み・付着物などの形となって現れる。

- 異物・付着物(混入物・スス・タール・かび)
- 異臭・着臭(食品異臭・移り香・発酵・酸化)
- 焼損・熱損(火災・水濡れ・変形・熱履歴)
- 発錆(潮濡れ・酸性ガス・異種金属接触)

2. 異物・付着物

異物分析は最も高頻度に行っている分析で、あらゆる検体が対象となる。異物を含んだ試料として、食品・食品原料・包装容器・什器・機械・穀物・プラン

ト・配管・石炭・鉱石・燃料油・有機/無機化学品・コンテナ貨物・電気製品・建設重機・医療器具等など、広い業界・分野からサンプルが持ち込まれる。

2-1 分析のポイント

(1) サンプルング(採取時の問題)

異物の多くは目視でその存在が認められたものであるため、サンプル採取は視認できるものを確保すれば良いといった簡単なイメージを持たれ勝ちである。ところが実際に受領するサンプルは様々で、分析する側からすると、本来であれば簡単に分析できるケースでも、サンプル採取のしかたによって分析を難しくしてしまうことがある。

写真1はグルタミン酸ナトリウム(調味料)が微細な土砂に混じった状態を写したものである。土砂にまみれていなければ、それを識別して拾い上げることも分析することもさほど難しくはないが、大量の土砂にまみれた未知物質は、多くの手間を掛けて異物を選定し、ピックアップしてからの分析となる。写真ではグルタミン酸ナトリウムの結晶サイズが土砂粒子よりも大きいので識別できるが、両者が同じようなサイズだと、それを識別してピックアップすることは難しい。

このようにサンプルング次第で、分析に時間が掛かるばかりか、難易度も高くなってしまふ。異物の成分が分かればいくらかでも手法を選定できるが、異物分析は基本的にターゲットが不明であるため、それを分離回収することは決して容易でない。

ここで抽出操作を敢えて除外したのは、固形物の定性分析では機械的・物理的な分別回収を基本とす

表1 事業内容

部門	事業内容/日本海事検定協会
検査	安全輸送技術(危険物積付検査・コンテナ収納検査・放射線濃度測定)、海事鑑定(船舶・機械の鑑定・輸送技術コンサルティング)、損害検査(貨物・船舶損害検査・査定・インターナショナルアジャスティング)等
検定	検定・検量(船積検量・物流検定・質量検定・コンテナ詰検定・質量証明・計量管理等)
分析	理化学分析センター(石油・化学品・金属・鉱石等の試験分析・異物鑑定・トラブル原因調査等) 食品衛生分析センター(放射能検査・遺伝子組換え食品・容器等の検査・衛生管理・飼料・産地認証等)



写真1 土砂にまみれたグルタミン酸塩

¹ 一般社団法人 日本海事検定協会 理化学分析センター

べきであり、抽出は決して最優先されるべき手法ではない。抽出操作によってターゲット物質の変質や汚染の可能性が考えられるからである。特に水は不可逆的に物質を分解してしまうことがあり、そうした物質は数多く知られている。

良くある異物サンプルの例として微小な固形物がガムテープやセロテープに貼り付けられていると、強力な粘着剤から固形物を取り出す作業だけでも多大な時間を費やすことになる。粘着剤そのものが最大の汚染物質になってしまい、ターゲットが水溶性なのか油溶性なのか、温水でないと溶けないのか、酸・アルカリに溶けるのかななどを、僅かなサンプルで確認しなくてはならず、分析作業が一挙に難しく煩雑となる。粘着テープが良く使われるのは刑事ドラマなどの影響によるものではないだろうか。どうしても使わざるを得ないのであれば、せめて再剥離タイプの弱粘着テープを使われんことを願う。

黒塗り自動車のボンネット上の白色粉体をティッシュで拭き取られた場合などは、土埃と異物とが混ざってしまい、更に繊維に埋もれた異物を探し出す作業は容易でない。こうしたケースでは、ボンネットの表面を傷つけない絵具筆や綿棒を使って異物をかき集め、アルミホイルや薬包紙などに回収すべきである。

また、土壌や砂場の表面に降り積もった白色粉体を、土壌の表層と一緒にすくい上げてビニール袋に1kgも採取されてしまうと異物粉体を見つけ出すだけでも大変な作業になる。良かれと思ってサンプルを大量に採取されたと思うが、出来ればスプーン等を使って可能な限り土壌を含ませないよう白色物が視認できる程度に採取して貰えば、僅かなサンプル量でも定性分析は可能である。仮に異物が石膏(硫酸カルシウム)であれば、水にも有機溶媒にも溶け難いため、拾い上げるしかない。土にまみれた僅かな微粒子をピンセットで拾い上げるのは根気との勝負とも言える作業であり、実際に時間を掛けて行っている。どうしても目視で識別し切れないときは、土砂であれば、透明・白色・単黄色・褐色・黒色の粒子毎にピンセットで粗分別し、更に紫外線や3色ライトを当てながらターゲットをピックアップすることもある。時には偏光顕微鏡下での分別作業になることもある。有機溶媒に溶けないことが分かれば、ヘキサクロロエタン(密度:2.06 g/ml)のような高密度溶媒を使って浮上選別することも可能である。分析を早く確実に行うためには、採取した異物に他の物質が混ざらないように確保することが

極めて重要である。

(2) 全成分分析

a. 異物分析は全成分分析が基本

機器分析の進歩によってサンプルが微量であっても分析そのものは大よそ可能になっている。しかし、微量だからと言って異物を構成する全成分を特定する考え方で分析を進めないと本質を見誤った結果を導くことにもなり兼ねない。

仮に砂糖と食塩の容積比1:1の混合物が異物(未知物質)として提供された場合、ある人は赤外線吸収スペクトル分析によって糖類と推定し、ある人はX線分析によって塩素とナトリウムを検出して塩化ナトリウムと推定する。分析装置は機器の特性として特定の物質には感応していないことがあり、ある意味で欠損した化学情報がアウトプットされることになる。こうした判断ミスをおこなわないためには、少なくとも使用した分析機器の特徴と限界、且つ、物質毎の特性を理解しておかなくてはならない。

ガスクロマトグラフィー(以下、GC)での検出物質は揮発性物質に限られるため、仮に不揮発性物質が8割を占めたサンプルでは、得られたクロマトグラムには全体の2割の情報しか含まれていない。それに気付かず分析を終えてしまうと本質を見誤った結果を導くことになる。GCによる定性分析では常に検出総量のチェックは欠かせない。GCが揮発性物質しか検出できない分析機器であることを忘れてはならない。こうしたヒヤリハット事例はこの分析機関でも思い当たることがあるだろうが、定性分析では常に機器の特性と全成分分析をイメージしていないと起こり得ることである。

b. 質量%表記で満足していないか

異物分析によって何が知りたいのかを考えてみれば、質量%では実態を表せていないことがある。分析結果として、酸化鉛60質量%およびデンプン40質量%が仮に得られたとすると、主成分は当然酸化鉛と言うことになる(表2)。しかし、定性分析の目的は、異物の見た目のあり姿が何で構成されているかを明らかにすることである。このケースでは、表2に示すように検出物質は密度の違いによって質量%と容量%とが大きく逆転しており、容量%で示すと異物の8割がデンプンである。特に、かさ密度

表2 異物の構成

検出成分	質量%	密度 g/cm ³	容量%
酸化鉛	60	9.53	19.1
デンプン	40	1.50	80.9
合計	100	—	100

の低い綿ゴミ・発泡体・高吸水性ポリマーなどでは、容量として大きな割合を占める物質を強く意識しておく必要がある。質量%での表記は化学的に決して間違いではないが、分析結果と異物のイメージとの整合を図ることは分析をする側が配慮すべきことである。

(3) 試料前処理

サンプルが微量なケースではいくつもの分析装置を使ってサンプルから化学情報を得ることは難しい。こうしたケースでは、帰納法的手法と演繹法的手法とを使い分ける必要がある。

トラブルが起きた現場の状況によってターゲット物質がある程度予測できるのであれば、演繹法的に仮説を検証するための分析に限定すれば、手早く効率的に結果を導くことができる。ただし、サンプル情報に基づいてターゲットに目途をつけるには、出来るだけ多くの情報を収集し、加えてサンプルの構成成分を大よそ捉えておくため、光学顕微鏡観察、赤外線吸収スペクトル分析(以下、FT-IR)あるいは熱重量-示差熱分析(TG-DTA)などによるスクリーニング分析によって全体イメージを掴んでおく必要がある。根拠のない偏った主観だけで分析を進めると貴重なサンプルを失うだけである。

サンプルの前処理は、脱水・抽出・ろ過・透析・揮散・灰化・pH 調製・吸着分配クロマト・イオン交換・加水分解・誘導體化などを適用し、ターゲットの分離回収あるいは妨害物質を除去する工程であるが、仮説が立てられないと適切な前処理の選択は難しい。そのためには経験的な判断に加えて分析化学の知識をフルに活用することが不可欠である。

2-2 火災に伴う付着物

(1) ススの特定

分析する上で予想外に難しいのがススの特定であり、それを証明することは容易でない。ススの成



写真2 ゲル状異物中の植物の導管

因を考えると、燃焼物の蒸発燃焼あるいは分解ガスが不完全燃焼によって生成した固形炭素質がターゲットとなる。しかし、ススは単なる固形炭素の集合体でなく、有機物が不完全燃焼した際に生じた熱分解生成物が共存している。また、固形炭素質には石炭・木炭・コークス・黒鉛なども含まれる。固形炭素質の分析では、X線回折・光学顕微鏡・X線マイクロ分析・ガスクロマトグラフィー質量分析(以下、GCMS)などによって構成成分全体を把握し、その素性を明らかにしなくてはならない。

(2) タール状・ゲル状物質

物質が加熱されて生成したタール状物質が貨物に付着する汚損事故も起きている。燃焼によって生成したタール状・ゲル状物質はFT-IRやGCMSなどによって成分を特定することになるが、多くが混合物であるため、検出された成分全体を総合的に解析する必要がある。木タール系・ポリマー分解生成物・石油タール系・コールタール系など様々である。時にはゲル状物質としてトマトケチャップや濃縮ジュースなど、化学物質ではなく植物粉砕物などが付着していることもある(写真2)。動植物であることを示すには、細胞組織・糖類・アミノ酸・ビタミン・色素など多くの成分を検出することになる。また、消火剤などが偶発的に混入しているようなこともあり、それら混入夾雑物を識別して判断しなくてはならない。

3. 異臭・着臭

3-1 食品異臭クレーム

異臭クレームも頻繁に起きている事故である。原因物質の特定は典型的なノンターゲット分析であり、決して容易な分析とは言えない。特に食品では、口に入れることで感じる僅かな異臭であることが多く、必然、超微量成分の検出が余儀なくされる。香りには無数の種類があり、鼻孔から直接嗅いで感じる香り(前鼻腔性嗅覚)と口腔を通して感じる香り(後鼻腔性嗅覚)があり、後者は味と一体となって風味として感知される。

異臭分析では、多くの場合、溶媒抽出、固相抽出、ヘッドスペースなどによってターゲットを粗分画してから分析することが多いが、分析機器を使ったからと言って必ずしも期待通りに結果が得られるとは限らない。特に閾値の低い物質はごく微量な成分を検出することになる。人が感じる臭気の強さは嗅覚閾値として数多くのデータが公表されているが(表3)、その値は物質毎に大きく相違する。嗅覚閾値には、検知閾値(絶対閾値) < 認知閾値(臭いの

種類判別) < 弁別閾値 (臭い強度が分かる) の種類がある^{1)~3)}。

検出ターゲットによっては ppb~ppt オーダでの分析精度・感度が求められる。更に、異臭分析を難しくする要因として、超微量成分を扱うため妨害物質による分離ピークの識別が阻害されることがある。サンプル本来の香気成分による妨害や正常品にさえ特異な臭気成分が含まれているなど、異臭成分の判断を難しくすることも少なく無い。妨害物質として、採取サンプルの容器に使われたビニール袋臭、梱包材カートンに使われたインクからのシンナー臭、合板に使われた接着剤や木材の臭気成分などがよく検出される。

3-2 着臭源の特定

着臭クレームでは、石油臭・カビ臭・消毒臭・腐敗臭など、どのような臭いがするかと言った現場からの情報が異臭成分を特定する上では重要である。ラボ分析で使われる限られたサンプルに比べて大きなロットを扱う現場での情報は臭気成分も多量に揮散しているため、実態をより反映した有効な情報である。

異臭の原因調査はどこから何が着臭したかを明らかにすることであるが、実際には当初想定された物質とは全く異なる物質が検出され、あるいは数十種類もの成分が検出されることもあり、その解釈に悩まされることも少なくない。たとえば、多種類の芳香族炭化水素 (アロマ化合物) が検出され、更にエステル化合物やセロソルブ系溶剤が含まれていれば、塗料のシンナーと推定される。梱包材やパレットからの移り香であれば多種類のテルペン化合物が

検出されることもあるが、データベースを適用すれば木材種の特特定も可能である。多環芳香族やフェノール類が検出されればコールタール系の溶剤と判別される。火災煙に晒されたものからは不飽和化合物などの熱分解物質、更に燃焼ガス (酸性ガス) に起因する塩化水素・SOx・NOx などが随伴していることで識別する。このように着臭原因を明らかにするには検出成分全体を総合的に解析し、異臭の原因を特定することになる。化石燃料系か木質系化合物かを明確に示す必要があれば、炭素の安定同位体比質量分析 (GC-IRMS) を行うことも一手法である。

4. 熱損

火災による代表的な損傷のひとつが熱損である。焼損は焼けた痕跡から判断できるが、熱損は見た目だけで損害の有無を判断することは難しい。

熱損事故として、コンテナの流通過程での高温曝露、冷蔵・冷凍コンテナの電源供給不良、貨物の設置がエンジンルームに近かったことが原因でトラブルが起きている。あるいは、穀物などの粉体貨物では、水の浸入が微生物の発酵を促し、その発酵熱が蓄積し、焦げて炭化物が生成し、時には火災に至ることもある。

4-1 プラスチックの変形・破損

プラスチック製品の中には僅かな変形で製品・部品として使えなくなるものがある。変形にはいろいろな原因が考えられるが、そのうち高温に晒されたことによる変形も珍しくない。そこで熱による変形についての科学的根拠が求められる。

プラスチックの変形が熱によるものかを明らかにするには、熱分析によってプラスチックの熱履歴を測定し、変形を引き起こし得る温度に晒された可能性を見出す。プラスチックは製造過程で形成される結晶や分子配向などの特性が内部エネルギーの形で蓄えられている。すなわち、熱力学的なエネルギーの変化に基づいた分析手法が採られる。実際は示差走査熱量分析 DSC を用いて、どの温度領域に内部エネルギーの違いが現れるかなどを測定しながら見極めることになる。

一方、サンプル切出し時の荷重がプラスチックに新たな内部エネルギー変化をもたらし、分析結果に影響を及ぼすことがあるため、その作業には熟練を要す。

4-2 微生物による発熱

穀物や食品に含まれる水には、「結合水」と「自由水」と言う2種類の状態がある。結合水はタンパ

表3 嗅覚閾値

物質	閾値(v/v)	臭いの種類
トリクロロアニソール	0.3 ppq	カビ臭
イソアミルメルカプタン	1 ppt	硫黄臭
スカトール	6 "	糞便臭
ジェオスミン	7 "	本来のカビ臭
n-オクチルアルデヒド	10 "	果実臭
トリメチルアミン	32 "	魚臭
イソ吉草酸	78 "	足臭・納豆
硫化メチルブチル	180 "	ガスの着臭剤
ノネナール	300 "	加齢臭
硫化水素	410 "	腐敗臭
アセトアルデヒド	2 ppb	青臭い臭気
オゾン	3 "	生臭い刺激臭
フェノール	6 "	フェノール臭
スチレン	35 "	都市ガス
リモネン	38 "	モノテルペン
塩素	49 "	カルキ臭
トルエン	330 "	ガソリン臭
ベンゼン	2700 "	甘い芳香臭

ク質や炭水化物等の官能基と水素結合しているもので、微生物の生育や酵素反応にも利用されない。一方、自由水は食品成分と結合していない遊離の状態にあり、温度・湿度の変化によって容易に移動することができるもので、微生物の繁殖には不可欠である。

何らかの原因で貨物に水が混入して自由水が増すと、急激な微生物発酵が始まり、思わぬ事故にまで発展する。微生物の発酵、特に好気性菌の繁殖では発熱が伴い、特に数百トン数千トンと言った大きなロットの貨物では、発熱部位とその放熱表面積との関係によって発熱量に対して放熱量が少なくなるため、貨物内部の温度が上昇し、遂には周囲の酸素との化学反応が始まり、最終的に火災に至ることさえある。自由水の存在は「水分活性」の測定によって評価される。

水濡れによる微生物の繁殖は火災発生だけでなく、更に有害ガスや可燃性ガスの発生によるリスクを伴うことになる。木質ペレットを使った実験では、水素・メタン・一酸化炭素などの発生を確認しており、実際に貯蔵サイロなどでの爆発や中毒事故などを引き起こしている。このように大きなロットの貨物では、実験室ではイメージしにくい現象が起きている。

5. 発錆・腐食

金属の発錆・腐食のトラブルも少なく無い。通常の使用・保管・流通では錆びない製品が短期間で発錆・腐食したケースなどで原因調査が行われる。

金属腐食を分類すると、全面腐食、粒界腐食、孔食、隙間腐食、応力腐食割れ、電位差腐食、エロージョン・コロージョン、酸化などに分類されるが、それぞれの腐食形態は単独で起きる場合もあれば、相互に関連して起きる場合もある。代表的な鉄サビの色には黄色・茶色・茶褐色・黒色・虹色などがあり、酸化膜の厚さ、酸化形態あるいは結晶の大きさによって色や外観が相違する。したがって、発錆・腐食の原因を調査するには、化学的な調査に加えて腐食部の外観や周囲に設置された部材との係わりなどの情報が極めて重要となる。

火災に係る腐食では、直接高熱に曝された部位の腐食は外観的に判断できるが、火災に含まれるガスによって腐食が起きていることもある。多くの場合、燃焼ガスには多量の酸性成分が含まれている。火災の規模や燃焼の仕方によっては燃焼ガスの組成は異なるが、二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物、塩化水素、ホスゲン、シアン化水素などを含んだ混合ガスである。

火災による金属の発錆原因の調査では、腐食部から硫酸イオン・硝酸イオン・塩素イオンなどのアニオン成分に加え、ナトリウム・カルシウム・アンモニア等のカチオン成分についても測定し、それらのイオンバランスを調べることで酸性ガスに晒された可能性を推定する。海上貨物では海水濡れによる塩類が検出され、火災時の酸性ガスによって腐食したものとイオンバランスが異なるため、原因を推定するための化学情報として使われる。ただし、イオン測定による手法では、酸性ガスと酸性雨・酸性霧による腐食の識別は難しく、貨物流通過程や貯蔵されている状況・環境なども考慮して判断することになる。

更に火山ガスによる腐食が疑われることもある。火山ガスに含まれる二酸化硫黄、硫化水素、塩化水素なども当然発錆の原因になる。火山ガスの識別では成分元素の同位体比分析などが適用される。

6. おわりに

火災に関連した貨物の損傷例、並びに分析化学における落とし穴とも言うべき事項をいくつか紹介した。実際にサンプルを目の前にして、トラブルの原因を明らかにするための分析プランを立てることは決して容易ではない。経験による判断も必要であるが、それに頼っていたのでは先に進まない。基本は未知物質を特定するための定性分析であることは明らかであり、そのスキルを高めることに大いに興味を持って貰えれば幸いである。

参考文献

- 1) 環境省「簡易嗅覚測定法マニュアルの参考資料」https://www.env.go.jp/air/akushu/manual/manual_02a.pdf (2018年8月2日アクセス)
- 2) 公益社団法人 におい・かおり環境協会： Odor threshold Values of odorous chemicals by Triangle Odor Bag Method, http://orea.or.jp/PDF/Odor_Threshold_Table.pdf (2018年8月2日アクセス)
- 3) 国立医薬品食品衛生研究所「においの閾値」<http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/chemical/kanshi/table3.xls> (2018年8月2日アクセス)