

2025年度N I T E 講座
「事業者等における製品安全対策の基礎知識」

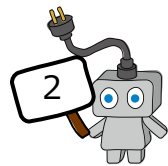
No.03-3

化学分野の事故原因調査手法について

独立行政法人製品評価技術基盤機構
製品安全センター 事故調査統括課
野口 貴史

目次

- (1) 化学分野における製品事故調査について
- (2) 化学分野における製品事故調査の事例
 - (事例 1) 燃料ホースの亀裂による燃料漏洩
 - (事例 2) 眼鏡による皮膚障害
- (3) 本日のまとめ



化学分野における製品事故調査について

STEP1 事業者・関係機関(警察・消防等)への聞き取り

- ・ 事故の発生状況
- ・ 被害拡大したか否か など

STEP2 技術資料確認

- ・ 仕様書、設計図
- ・ 技術基準 など

STEP3 事故品の確認

- ・ 外観や内部構造
- ・ 同等品・類似品との比較 など

仮説

(仮説)

製品の材料が事故に
関与している可能性

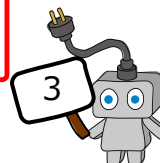
- ・ 仕様書と異なる材料の使用
- ・ 類似事故と同じ材料の使用
- ・ 禁止物質の使用

事故発生メカニズムを推定

分析結果を解析

機器を使用した
分析(化学分野)

事故の再発防止に役立てる



燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

事故概要

除雪機の燃料ホースが破損して、燃料が漏れた



亀裂

◆ 被害内容

- ・ 人的被害や火災等はなし
- ・ 燃料が周囲に漏れ出た
- ・ 新品で購入
- ・ 初回使用時に事故発生
- ・ 同様の事故が複数件発生

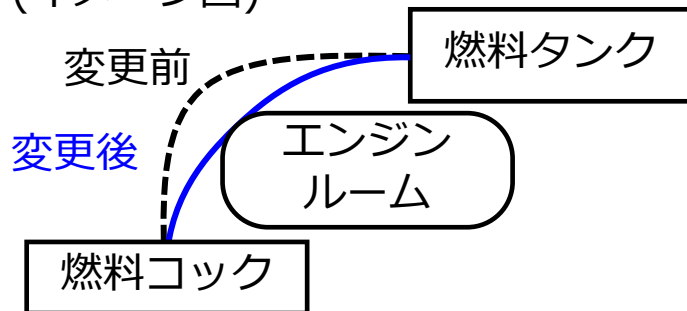
燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

事業者へ聞き取り調査

①性能改善を目的とした設計変更を実施

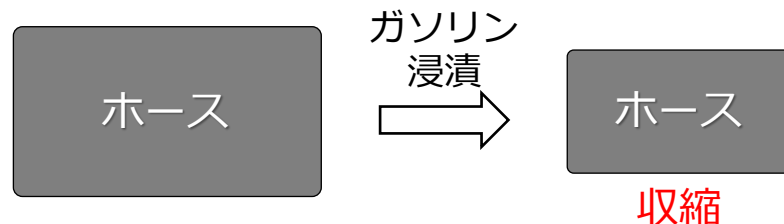
- ・事故はすべて、設計変更後の製品で発生
- ・タンクとコックを**最短距離で接続**
- ・エンジンルームに沿って配管

(イメージ図)



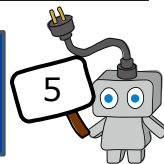
②ガソリン浸漬試験の結果

- ・ホースが硬化・**収縮する**挙動を確認
- ・可塑剤（軟化剤）が流出したことによるものと推定



	体積	長さ	硬さ
変化率 (%)	-6.5	-1.6	+7.3

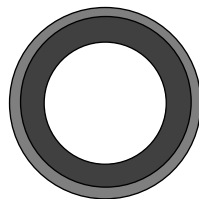
“遊び”のない配管となっていたうえ、ガソリンによる収縮のため、
ひずみが加わりやすい状況になっていた



燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

事業者へ聞き取り調査

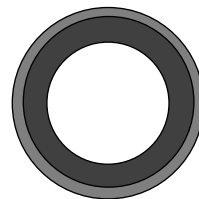
仕様書



2層構造

	外層	内層
仕様	CSM	PVC+NBR

事故品

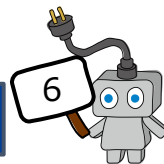


2層構造

	外層	内層
事故品	NBR ?	判断不可

CSM : クロロスルホン化ポリエチレン
PVC : 塩化ビニル
NBR : アクリルニトリルブタジエンゴム

ホース材料が仕様書と異なっている可能性が浮上した

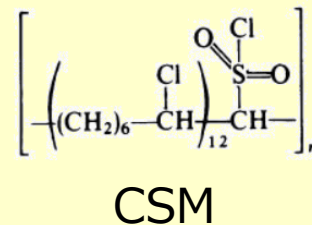
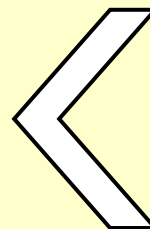


燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

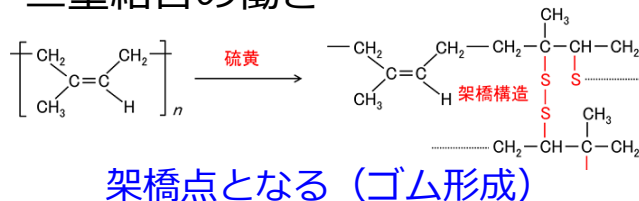
外層材料変更による影響（NBRとCSMの違い）



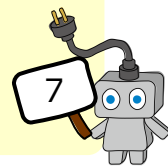
耐オゾン性



二重結合の働き

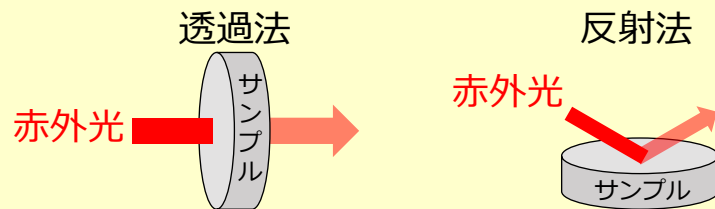


オゾンクラックが発生しやすい材料に変更された可能性がある
⇒ NBRの含有を中心に確認を行った

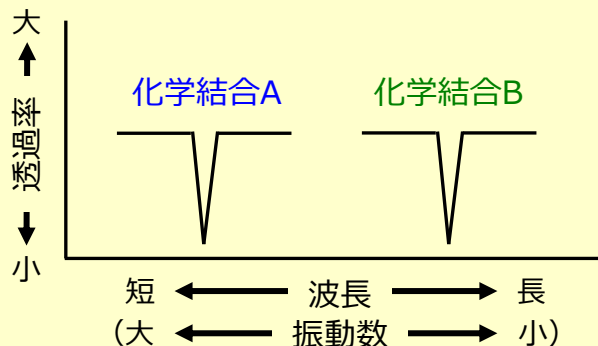


燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

赤外分光装置 (FT-IR)

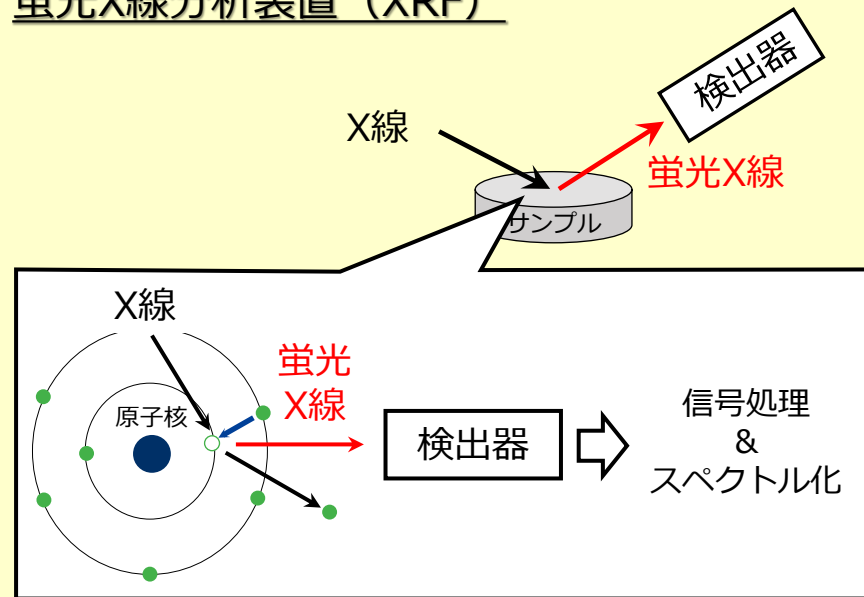


様々な波長の赤外光を照射して透過率を観測



化学結合の種類に応じて
吸収する波長が変化
(= 透過率が低下) → 化学構造
の特定 → 樹脂特定

蛍光X線分析装置 (XRF)



元素の種類に応じて蛍光X線が異なる

↓
元素特定

燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

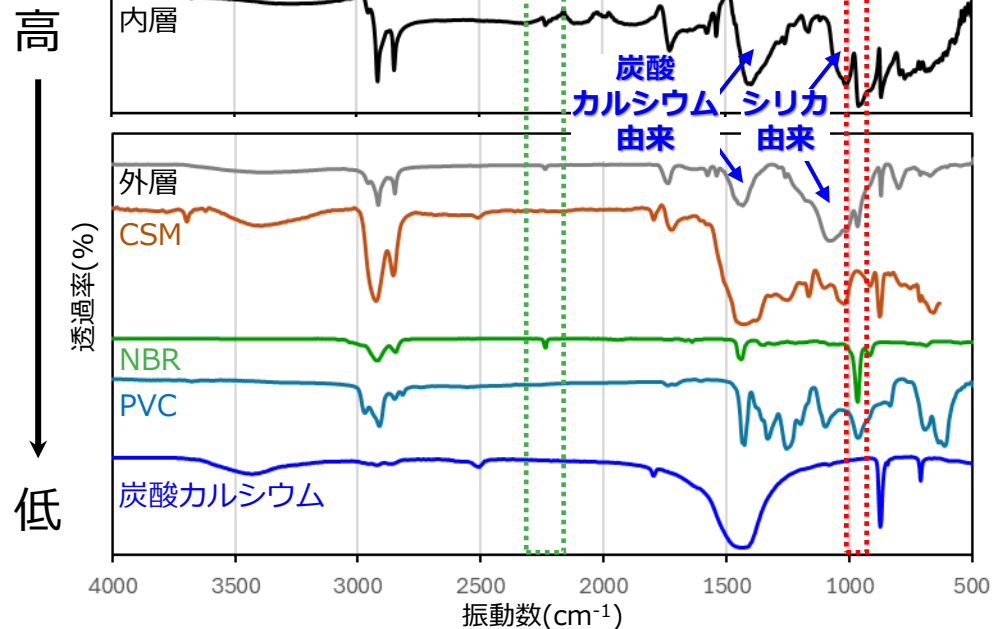
同等品

材料分析

FT-IR

ニトリル基
($-\text{C}\equiv\text{N}$)

ビニル基
($-\text{C}=\text{C}-$)

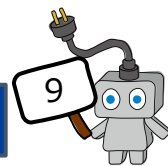


XRF

検出元素	含有率 (%)	
	外層	内層
塩素 (Cl)	8	11
カルシウム (Ca)	35	44
ケイ素 (Si)	28	19
亜鉛 (Zn)	14	20
硫黄 (S)	4	5
その他 (Al・Ti)	12	1

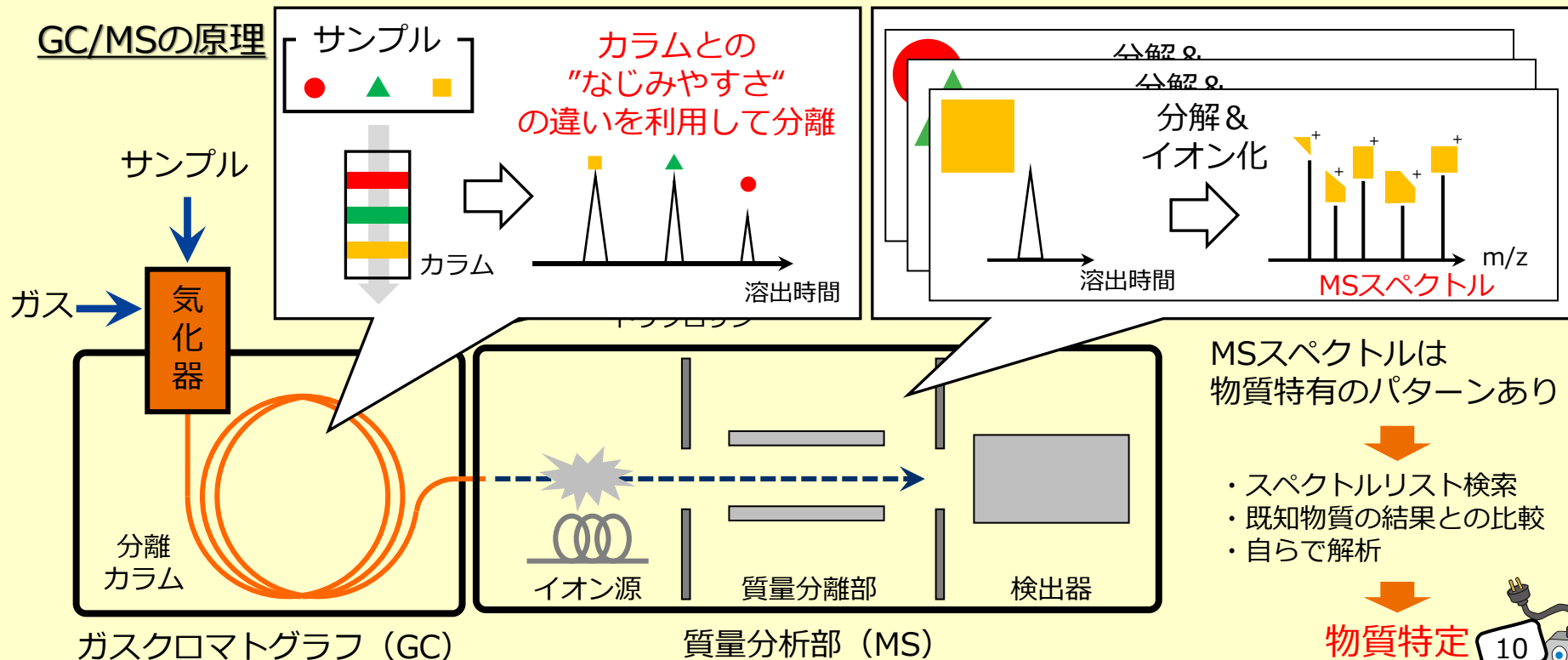
塩素含有樹脂が混在している可能性

外層および内層の両方にNBRが含まれていると推定される



燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

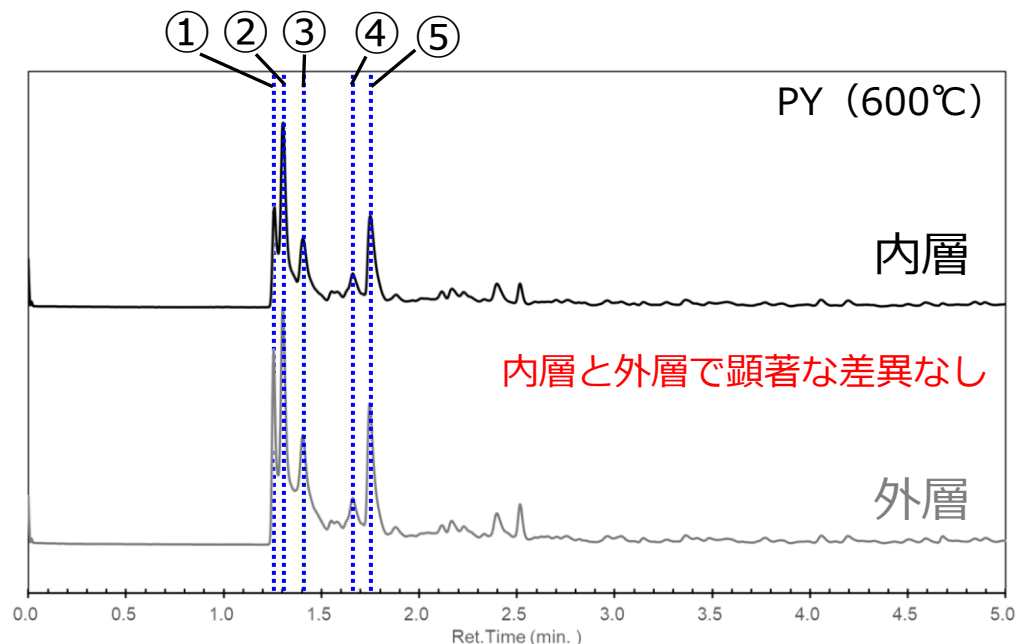
GC/MSの原理



燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

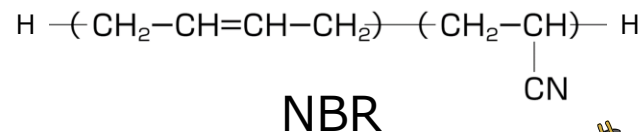
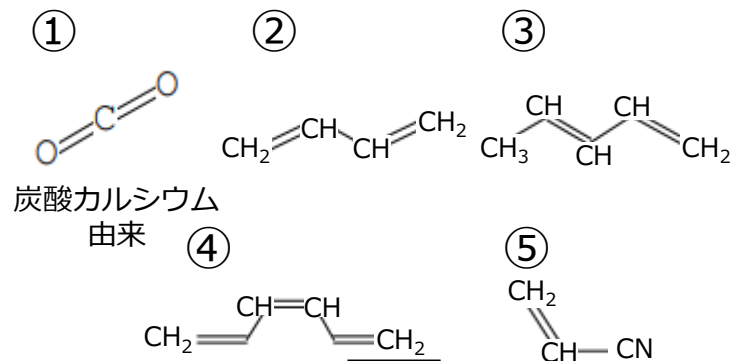
材料分析

Py (熱分解) -GC/MS

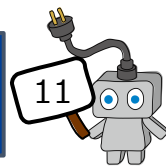


同等品

検出物



外層と内層の材料はNBRが大半を占めていると判明した
(=仕様(外層はCSM、内層:NBR+PVC)から材料変更がされている)

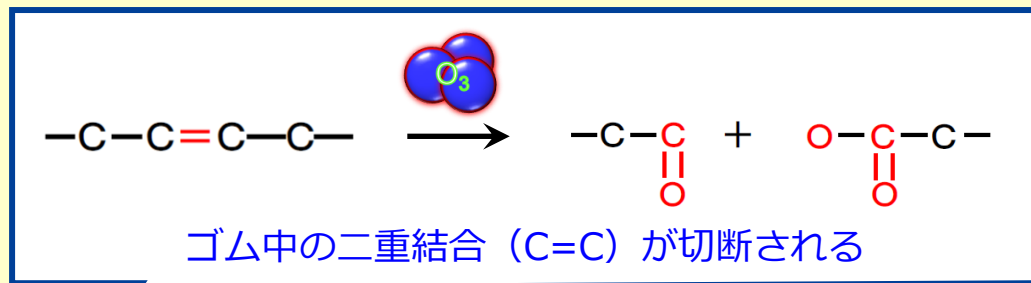


燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

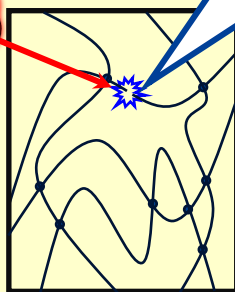
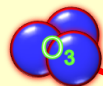
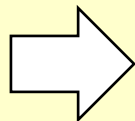
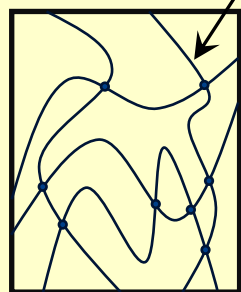
オゾンクラックのメカニズム

オゾン (O₃) とは

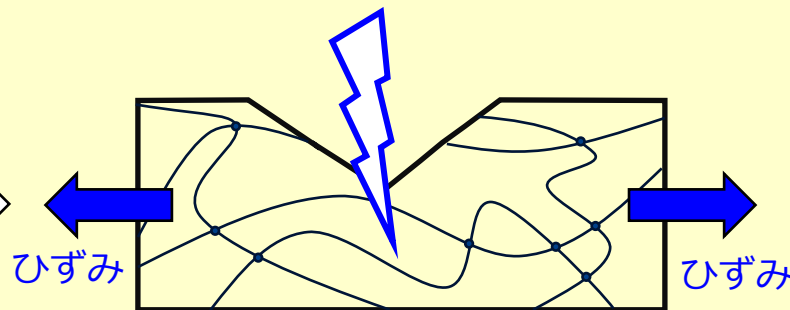
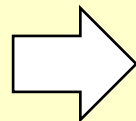
- ・ 酸素や二酸化窒素（排気ガス）への紫外線照射により発生
- ・ 大気中にも僅かに存在



ゴム 分子鎖



分子鎖切断



クラックが発生し、
繰り返されることで拡大する

“二重結合”を持つゴムは“ひずみ”が加わった状態で“オゾン”に晒されるとクラックが発生

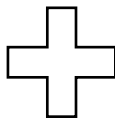
燃料ホースの亀裂による燃料漏洩

事故調査結果（まとめ）

二重結合の存在

①外層の材料変更

	外層	内層
仕様	C S M	NBR +PVC
事故品 同等品	 NBR (+塩素系 樹脂?)	NBR (+塩素系 樹脂?)

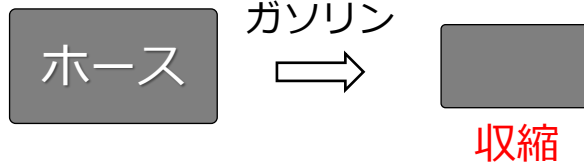


ひずみ

①設計変更

“遊び”のない配管になっていた

②ガソリンによる収縮



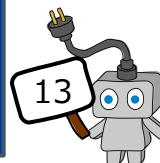
ひずみ



ひずみ

（事故原因）

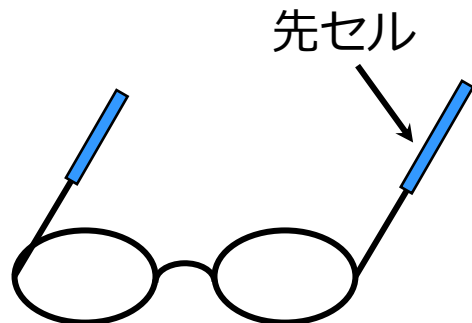
燃料ホースがオゾン劣化により亀裂を生じ、燃料が漏れたと推定される
ホース材料が変更されていた原因については不明であった
（いわゆるサイレントチェンジ）



眼鏡による皮膚障害

事故概要

眼鏡の先セル（耳にかける部分）と接触していた部位がかぶれた



◆ 使用状況・被害内容

- ・ 一日中着用
- ・ 着用開始から約1年半後、かぶれが発生
- ・ 先セル被覆部に破損等なし

◆ 事業者への聞き取り調査

- ・ 先セル被覆は熱可塑性エラストマー
(ポリオレフィンスチレン・ブタジエンブロック共重合物)
NITEでFT-IR測定を行った結果、
上記材料であると推定された

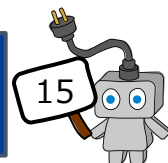
眼鏡による皮膚障害

パッチテスト結果

パッチテスト：アレルギー性接触皮膚炎の原因を検査する方法（医療行為）
※ 陽性++（強いアレルギー反応）、陽性+（アレルギー反応）

パッチテストの成分	パッチテストの結果
事故品 眼鏡（先セル被覆）	陽性 ++
パッチテストアレルギー検査薬	
ニッケル（Ni）化合物	陽性 +
金（Au）化合物	陽性 +
コバルト（Co）化合物	陽性 +
亜鉛（Zn）化合物	陽性 +

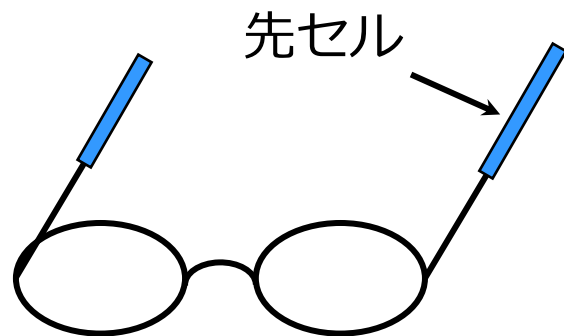
事故品の先セル部には金属が含まれており、
被害者はこれらの金属に接触したことで皮膚炎が発生した可能性が高い



眼鏡による皮膚障害

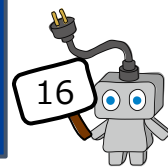
金属元素分析

XRF



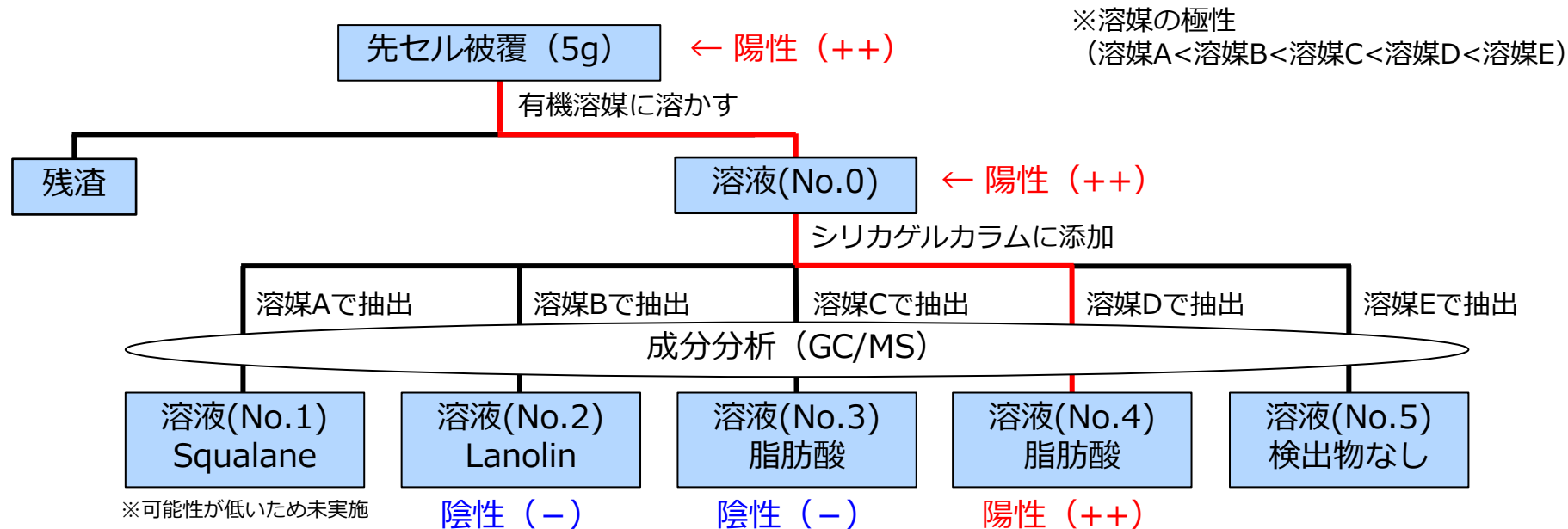
検出元素	先セル被覆		パッチテスト	
	事故品	同等品		
ニッケル (Ni)	検出	-	陽性	+
金 (Au)	-	-	陽性	+
コバルト (Co)	-	-	陽性	+
亜鉛 (Zn)	-	-	陽性	+

被害者は事故品の先セル被覆でNiにより、アレルギー性接触皮膚炎を発症したと推定
Niは事故品の先セルのみから検出され、同等品の先セルからは検出されなかった
事故品の先セル被覆部にNiが含まれていた原因について詳細な検討を行った

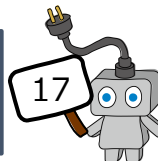


眼鏡による皮膚障害

事故品の先セルに含まれる成分分析



溶液No.4 に被害者がアレルギー性接触皮膚炎を発症した物質を含有
No.3も同様の物質を含むが、アレルギー反応は見られなかった

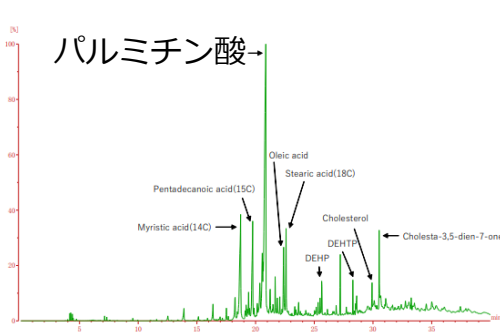


眼鏡による皮膚障害

事故品の先セルに含まれる成分分析（No.3溶液とNo.4溶液の比較）

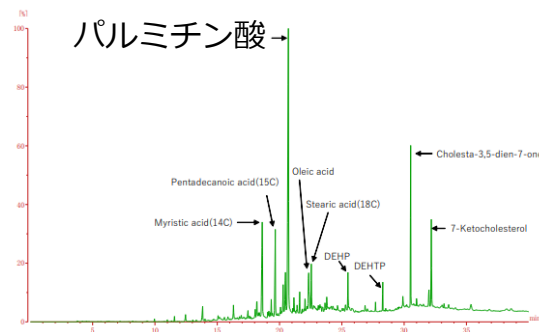
GC/MS測定結果

No.3 (陰性 (-))



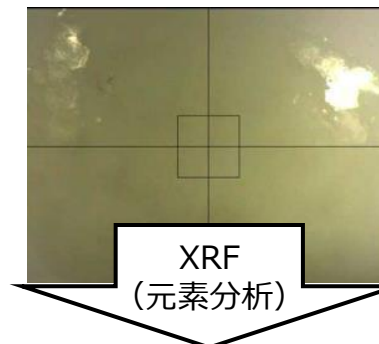
複数の脂肪酸を検出

No.4 (陽性 (++))



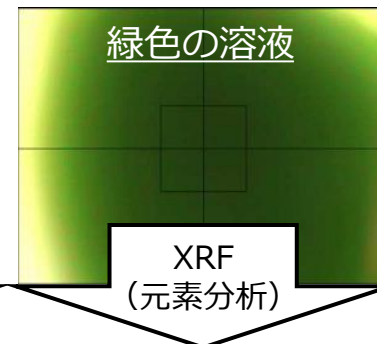
溶液外観

No.3 (陰性 (-))



Niなし

No.4 (陽性 (++))



Ni検出

先セル被膜の陽性分画 (=No.4溶液) に脂肪酸群とニッケルが検出されたことから、脂肪酸ニッケル化合物が原因で皮膚障害を発症した可能性が考えられる

眼鏡による皮膚障害

脂肪酸の金属化合物

- ・ 長鎖脂肪酸と金属イオンが結合した材料
 - └ 洗剤や化粧品、皮脂等に含有している物質
 - └ 樹脂との相溶性が高い
- ・ 油分に溶解しやすい物質



脂肪酸のニッケル化合物
(例. パルミチン酸ニッケル)

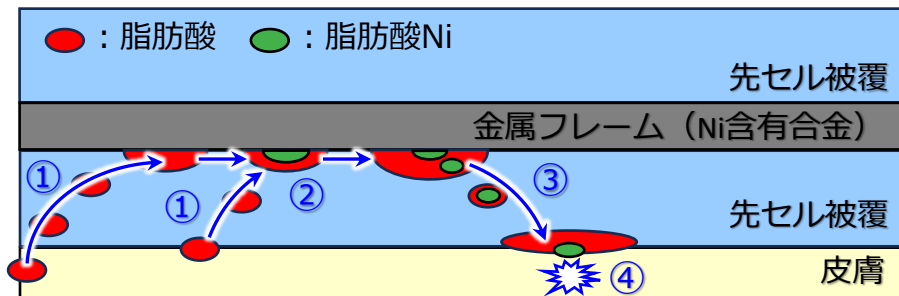
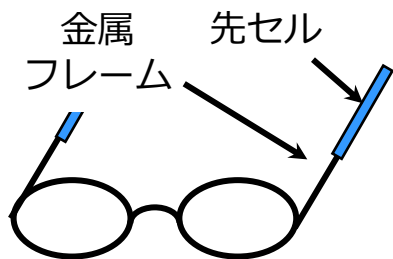
熱可塑性エラストマー (今回の先セルの材料)

- ・ 射出成形が容易なため、様々な製品に使用
- ・ 硬い成分と柔らかい成分を混合し、程よい柔軟性や透明度を調整可能
- ・ 柔らかい成分が多い場合、油分を吸収しやすい

先セル被覆が吸収した脂肪酸が内部の
金属フレームから金属を溶出させた可能性が考えられる

眼鏡による皮膚障害

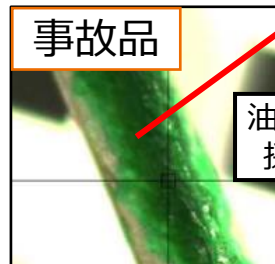
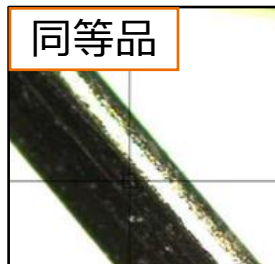
膚障害発生の推定メカニズム



- ① 日焼け止め・化粧品等から脂肪酸が供給・内部拡散
- ② 金属フレームに接触して脂肪酸Niの生成
- ③ 被覆内部で脂肪酸Niの拡散と被覆表面へ到達
- ④ 脂肪酸Niと皮膚接触（皮膚障害発生）

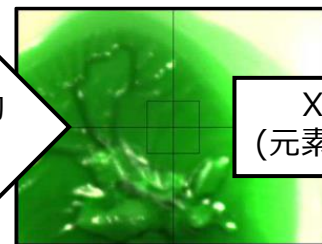
先セル被覆内部の金属フレーム確認

検出元素	金属フレーム	
	事故品	同等品
ニッケル (Ni)	検出	検出
亜鉛 (Zn)	検出	検出
銅 (Cu)	検出	検出



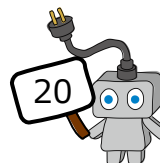
腐食および緑色の油状物の付着を確認

油状物
採取



XRF
(元素分析)

Ni検出



先セル被覆内部の金属フレームからNiが溶出したと推定

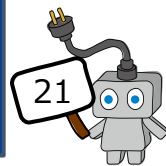
眼鏡による皮膚障害

事故調査結果（まとめ）

- ・着用開始から**1年半後**に先セルとの接触箇所に症状が発生した
- ・被害者は**事故品の先セル被覆と金属（Ni、Au、Co、Zn）にアレルギー反応**を示した
- ・事故品の先セル被覆には、脂肪酸の金属化合物に加えて**Niが存在**していた（同等品からは検出されず）
- ・**金属フレームはNi、Zn、Cuの合金**で構成されていた
- ・事故品の先セル被覆内部の**金属フレームは腐食**していた

（事故原因）

長年の使用により、被覆内部の金属フレームからNiが溶出し、被覆表面へ拡散したことで皮膚と接触、アレルギー性接触皮膚炎を発症したと推定され、被害者固有の感受性に起因する事故と考えられる。



まとめ

化学分野における分析機器

①赤外分光装置 (FT-IR)

材料の化学構造を特定

②蛍光X線分析装置 (XRF)

元素分析

③ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS)

微量添加物の分析・材料骨格の分析

本ご紹介

④熱重量分析装置 (TGA)

材料中に存在する物質の重量比を算出

⑤示差走査熱量計装置 (DSC)

材料の融点や発火温度を測定

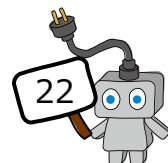
⑥エネルギー分散型X線分光装置 (EDX)

元素分析・元素マッピング

分析結果を解析

事故発生メカニズムを推定

事故の再発防止に活用



ご清聴ありがとう
ございました

