

うであるが、現場配備には至っていないようである。

1-4. 携帯型ガスクロマトグラフ・質量分析計

分析機器室などで汎用されている固定式ガスクロマトグラフ・質量分析計を携帯型にした製品である。主に現場の気体をガスクロマトグラフに吸引し、質量分析計で検出する。分析結果は、クロマトグラムとマススペクトルで表示され、数万種のデータと比較することで、化学物質を検索することができる。

2) 特別高度救助隊に配備されている資機材での検証

概ね、仕様書記載の濃度 (ppb~ppm) を検出することが可能であった。

一台で固体、液体、気体の全てを検出できる機材はないが、複数の機材で得られた結果を総合することで、試験に供した化学物質の同定が可能であった。

特にラマン分光式検知器では、複数物質の同定も可能であり、化学災害に限定せず、日常の中毒事例へも活用の可能性が示された。

しかし、検知器に表示された物質名 (英名やカタカナ表記) とイメージが一致せず、混乱を来す場面もあった。

D. 考察

検知器材の多くは外国製であり、性能評価も海外で実施されているため、その信憑正否は疑問が残る。また、故障時の対応など、「危機管理」が課題である本成果の提言としては、国産品の開発が望まれるところである。

また、警察任せではなく、消防、保健所、衛生研究所独自での教育体制の構築ならびに人材育成が必要であり、さらにお互いが連携して情報共有する必要がある。さらに、国民への安全を担保する目的で、患者の治療に貢献できるような医療機関独自の検査ルートが確保できるよう研究を重ねる必要がある。原因物質特定に関する連携体制の構築に留まらず、日常からの継続した評価、検証が必要であると考ええる。

E. 結論

化学物質が関与した災害発生時に、科学的根拠に基づいた治療が施されるように、内閣官房、厚生労働省を始めとする各省庁、大学および企業などの危機管理者や各検査機関の分析担当者が連携し、起因物質を迅速に検索する体制の構築が望まれる。

また、現場における化学物質に関する教育と人材育成過程の必要性が挙げられる。さらに、迅速検査や機器による分析結果が十分に精度管理された状態で実施され、分析技術者が中毒全般について理解を深め、薬毒物検査の役割を的確に果たすことも不可欠である。

F. 健康危険情報

特になし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

化学剤検知器

化学剤を使用したテロ災害に限らず、有害な化学物質を検知することは、警察や消防などの初動対応者の災害防止に繋がるだけでなく、汚染区域の設定や被災者、汚染場所の除洗の確認にも不可欠である。

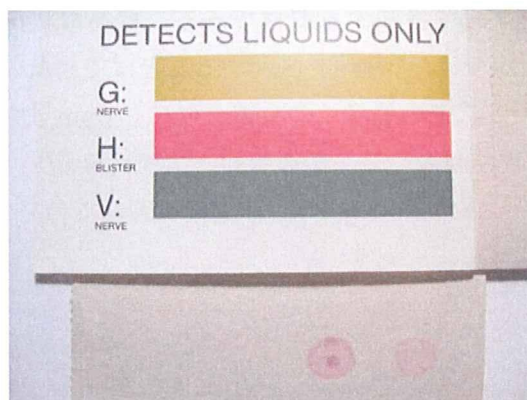
検知器材は、検知剤種、検知感度、検知精度などの観点から、種々の製品が販売されている。しかし、国産の器材は皆無であり、多くは外国製となっている。それ故にメンテナンスや消耗品の調達など、運用法に支障が生じる場合が多々あり、国産器材の開発が望まれるところである。

以下に、国内で調達可能な携帯型検知器材（国産、外国産に限らず）と特徴について記載する。

【化学剤検知紙】

セルロース繊維に2種類の色素とpH指示薬が塗布されている試験紙で、液滴（溶液）の定性試験に用いる。剤に接触すると同時に色が変わる。G剤（サリン、ソマン、タブン）では黄色（茶色味を帯びている）、H剤では赤色、V剤では暗緑色となる。

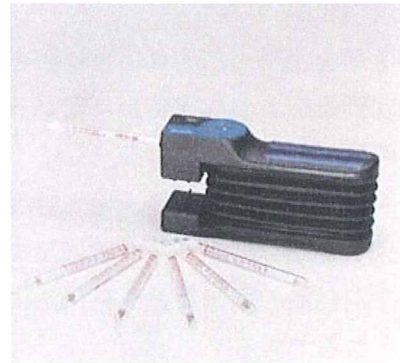
G剤などの化学剤のみに変色するのではなく、溶剤や他の化学製品とも反応するなど、偽陽性も指摘されている。



【検知管（ガス検知管）】

化学剤検知仕様としては、ドレーゲル（ドイツ）製が用いられている。特定の化学剤と反応して着色する試薬が塗布された充填剤をガラス管に詰めている。使用時にガラス管の両端を開封し、所定量の外気を通気することで発色の有無を確認する。神経ガスに対しては「リン酸エステル用」を、マスタードガスに対しては「チオエーテル用」を、ルイサイトに対しては「アルシンと有機ヒ素化合物用」など、専用の検知管を用いる。

検知紙と同様に、溶剤や他の化学製品とも反応するなど、偽陽性も考えられるため、判定には注意を要する。



(ドレーゲル社ホームページより)

化学剤検知仕様ではないが、ガステック、光明理化学工業などからもガス検知管は調達可能である。検知するガス種が決まっている場合には、専用の検知管を使用するが、ガス種が不明な場合、ガスを特定することは困難である。定性検知管を使用することで、芳香族炭化水素、アミン類などのようにガス種を分類するには有用な情報源となりうる。

【光イオン化検出器】

光イオン化検出器 (PID モニター) は、吸引した物質を紫外光によってイオン化し、その電流変化をモニタリングして検知する器材である。様々な状況下で揮発性有機化合物 (VOCs) を検知できるが、ガスの種類を区別することはできない (非選択的である)。ベンゼン、トルエン、キシレン、その他多くの有害なガスを ppm または ppb レベルで検知できる。そのため、化学物質の漏洩や発生源の特定、大気汚染防止の排出抑制管理や自主監視、地質/水質汚染調査 (スクリーニング)、作業環境管理での発生状況の監視などに活用されている。



(ガステック ホームページより)

【イオン移動度分光計】

イオン移動度分光計（IMS）は、吸引した物質を大気圧下でβ線源によってイオン化し、ドリフト電圧中での移動度をモニタリングして検知する器材である。

ポータブルガス検知アレイ（有害ガス検知器：GDA2、Airsense 社、日本総輸入・販売元：グローバル・ポイント社）は、化学剤（CWA）を含む主要な有害ガスのすべてを検出するよう設計されている。主要検出機構のイオン移動度分光計（IMS）により、アンモニア、無機酸性ガス、小さな塩素分子およびその他の陽性・陰性化合物を簡単に検出することができ、IMS は CWA 検出モードでも使用できる。

IMS はアレイの一部として機能し、光イオン化検出器（PID）、電気化学セルおよび酸化金属センサ 2 個が搭載されている。GDA は他の検出器と組み合わせて、ベンゼン、ホスゲン、塩化ビニル、クロロベンゼンなどの他の毒性化合物を評価することができる。GDA 2 ガスフローシステムおよび内部希釈システムは、過酷な環境下で作業する消防士やレスキュー隊員に理想的な装置である。

また、Smiths Detection 製（英国）の LCD（Lightweight chemical detector）を消防などの初動隊に配備し、検知に活用している自治体もある。



（グローバル・ポイント社 ホームページより）

有害化合物/(GDA モード)許容濃度*

物質	濃度限度* [ppm]	センサタイプ	物質	濃度限度 * [ppm]	センサタイプ
酢酸	20	MIS, SC	シアン化水素	5	IMS, EC
アセトン	500	IMS, PID, SC	フッ化水素	5	(IMS), EC
アクロレイン	0.2	SC	硫化水素	10	IMS, EC
アクリロニトリル	20	IMS, SC	メタノール	500	IMS, SC
アンモニア	50	IMS, SC, EC	二酸化窒素	1	IMS
ベンゼン	20	PID, SC			

二酸化炭素	10000	-	ホスゲン	0.1	EC
二硫化炭素	10	IMS	ホスフィン	0.5	EC
一酸化炭素	100	SC	スチレン	40	IMS, PID, SC
塩素	1	IMS, EC	二酸化硫黄	1	IMS, EC
クロロベンゼン	100	PID, SC	テトラクロルエチレン	100	IMS, SC
クロロシアン	0.3	IMS	トルエン	100	PID, SC
ヒドラジン	1	IMS	トルエン・ジイソシアネー	0.02	IMS
エタノール	3000	IMS, PID, SC	ト		
ホルムアルデヒド	1	SC	1,1,1-トリクロロエタン	300	IMS
n-ヘキサン	200	PID, SC	1,1,2-トリクロロエタン	25	IMS
塩化水素	5	IMS, EC	トリクロロエチレン	100	IMS, PID
			塩化ビニル	100	PID, SC, EC

*化合物の選択(ERPG 相当)、許容濃度は、消防士が呼吸保護具なしで 4 時間作業する場合を想定。

化学兵器(IMS モード)

神経	皮膚	血液
GA(タブン)	HD(S-Lost)	AC
GB(サリン)	HN(N-Lost)	
GD(ソマン)	L(レイサイト)	
GF		
VX		

【表面弾性波検知器】

表面弾性波 (SAW) 検知器は、吸引した物質を反応性の異なるポリマーを吸着させたセンサーに接触させ、表面弾性波の周波数を解析して物質の検知を行う器材である。

用いるポリマーによって選択性が変わるため、ポリマーの作成技術が重要となる。また、青酸などの揮発性の高い物質では、接触時間が極端に短くなるため感度低下を起こす。さらに、吸着性の高い物質を吸引した際には、次回の検出が可能となるまでの回復時間が長くなるなどの難点もある。

【赤外分光検知器】

赤外分光検知器 (Gas ID) は、大気中に存在する物質の赤外吸収スペクトルを測定して、既存のデータベースと対比することで物質を特定する器材である。窒素などの不活性ガス、塩素などの当核二原子分子などは、検知できない。また、大気中に存在する水分や二酸化炭素の影響を大きく受けるため、物質が高濃度に存在しないと特定は困難である。検知する物質にも左右されるが、概ね数十 ppm 以上の濃度がないと検知できない。

固体や液体などを検知する器材として HazMat ID もある。



【ラマン分光検知器】

ラマン散乱光の振動数と入射光の振動数の差（ラマンシフト）は物質の構造に特有の値をとることから、ラマン効果は赤外分光法と同様に分子の構造や状態を知るための非破壊分析法として利用されている。ラマン散乱と赤外線吸収の選択則は異なるため、赤外分光法とは相補的關係にある。

光源として単色光であるレーザー光を物質に照射して、発生したラマン散乱光を分光器、もしくは干渉計で検出することでラマンスペクトルを得ることができる。通常、ラマンスペクトルは縦軸にラマン散乱強度、横軸にラマンシフト（単位は波数、 cm^{-1} ）をとったグラフとなる。



(エス・ティ・ジャパンのホームページより)

【有害ガス検知器】

接触燃焼式センサーやガルバニセンサー、定電位電解式センサーなどを組み合わせた複合型検知器である。検知特異性に優れ、物質の濃度に比例した応答が得られるため、定量が可能である。

GX-111（有害ガス検知器、理研計器）では、可燃性ガスの検知には接触燃焼式センサーが、酸素の検知（濃度測定）には隔膜ガルバニ電池式センサーが、一酸化炭素や硫化水素の検知（濃度測定）には定電位電解式センサーが用いられる。



（理研計器のホームページより）

仕様

検知ガス	大気中の酸素 (O ₂)	可燃性ガス メタン又はイソブタン	硫化水素 (H ₂ S)	一酸化炭素 (CO)
検知範囲	0～25%vol	0～100%LEL	0～30ppm	0～100ppm
精度	±0.7VOL%以内	±5%LEL(フルスケールの)	±1.5ppm	±10ppm
電源	単1乾電池×4本			
寸法・重量	255×121×175mm・約3kg			

【ガスクロマトグラフ／質量分析計】

携帯型のガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）である。キャリアガスは専用のボンベに充填されており、3時間程度の連続分析は可能である。検出結果は、物質名やCAS番号で表示される。検知器本体からリアルタイムで情報を送信し、遠隔地で結果を解析することも可能である。

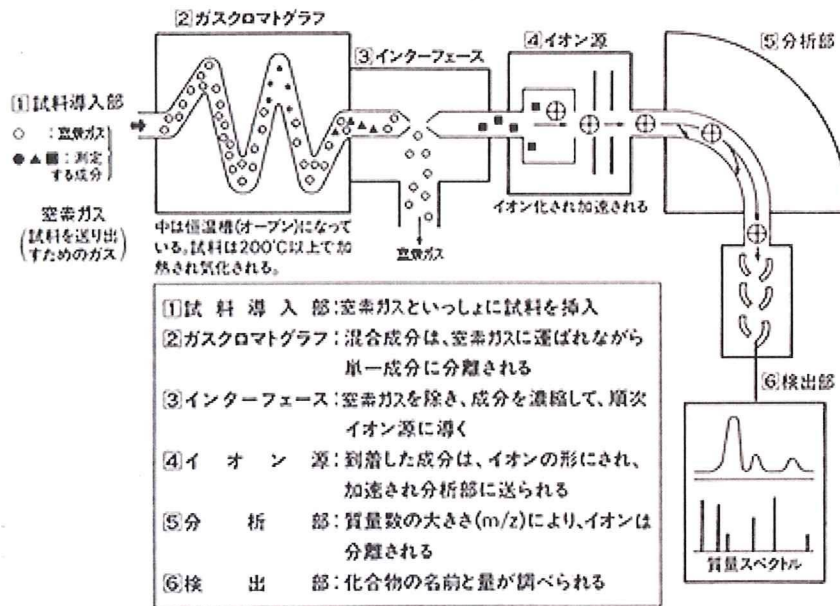
検出原理は、実験室などで使用する設置型のGC/MSと同様である。エアプローブから導入された外気（検知試料）が、GC中のカラムで分離され、順次、MS部に導入されて質量スペクトルが得られる。カラムには無極性のカラムが使用されており、45～200℃の範囲で

コントロールされている。また、検出できる質量範囲は 41～300 であり、スキャンと SIM の検知モードが使える。

サリンを始めとする化学剤やベンゼン、トルエンなどの TIC の検知には有効であるが、青酸や硫化水素の検知は困難である。



(インフィコン (株) のホームページより)



注) ハブサイトスマート以外の資料を引用しているため、若干異なる部分があります。

携帯型ではないが、下記の設置型検知器も輸入されるとともに、国産品も開発されている。

IMS (イオンモビリティスペクトロメーター) 検出器を取り入れることにより、高い感度と特定性をもちながら 6 秒～8 秒で爆発物、もしくは薬物の検知が行え、物質のより広い範囲の検知可能である。大きさは、41 x 34 x 33 cm、23kg である。



また、化学ガス検知装置として、日立製作所は、逆流型（CFI：Counter-Flow Injection）大気圧化学イオン源（APCI：Atmospheric Pressure Chemical Ionization）と、質量分析装置（MS：Mass Spectrometry）を一体化した APCI-MS を開発している。大きさは 880(H)×820(W)×710(D)、270kg である。

別添 4

厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)
分担研究報告書

健康危機発生時の迅速なる検査体制および原因究明に向けた連携体制構築に関する研究
—各機関における原因物質特定—

分担研究者 福家千昭 琉球大学大学院医学研究科

研究要旨：

大規模災害やそれにつながる可能性のあった事例を収集し、原因となった化合物を検知する方法を検討した。収集された化合物の中で多い化合物として、塩素、トルエン、塩化水素、クロルピクリン、ジクロロメタン、硫酸があげられる。集計された化合物 230 種類の内、現場で検知可能なものは 86 種類、分析機器を使用するものは 105 種類であった。検知困難なものとして 41 種あった。これらの検知法の確立が望まれる。

A. 研究目的

各機関における原因物質特定の実地訓練を目的に過去の事例を参考に大規模災害に関連する化学物質を選定する。

B. 研究方法

インターネットや記事などを検索し、1949 年から 2008 年の間に発生した、大規模災害やそれにつながる可能性があった事例について選別し、集計する。

災害の原因となった化合物の検知法を検討する。

C. 研究結果

大規模災害やそれにつながる可能性があった事例は、340 例であった (表 1)。

340 例中で、中毒の原因となる可能性のある物質は 232 種類もあり、非常に多岐にわたっていた (表 2)。最も多く原因となった

化合物は塩素で、次いでトルエン、塩化水素、クロルピクリン、ジクロロメタン、硫酸であった。

原因物質の検知法としては検知管が市販されており、それを利用すれば現場で検知可能であろう化合物が 86 種類、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフなどの分析機器を用いれば検知可能な物質が 105 種類、化合物の安定性に問題があり安定した分析が困難な化合物や適切な検知法がなく、検討が必要な化合物が 41 種類であった。

D. 考察

発生件数の多い化合物は、大半の化合物が検知管を用いることにより、現場で原因となる物質を検知することが可能であることが判明した。

甚大な人的被害を出した化合物としては 2、3、7、8-テトラクロロジベンゾ-*p*-ダイ

オキシシン、PCB、燐酸トリオルトクレジル (T OCP) 、サリン、イソシアン酸メチル、マラチオン、フェニトロチオンがあり、これらの化合物について分析法を確立し、分析できる体制を準備しておく必要があると考える。

E. 結論

表3に挙げた検知管と推奨する分析法を即実行できるようにマニュアル、分析カラム、標準品、試薬をひとまとめにし、原因物質検知キットとして配布することが確実な原因物質の検知を実現すると考える。

F. 健康危険情報

特になし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

表1 大規模災害やそれにつながる可能性があった事例

No	発生年月日	被災人数(名)	被災内容	原因物質	発生状況	発生場所
208	19491028	10	死者8 負傷者2	2,4-ジニトロベンゼン ルホン酸ナトリウム	m-ジニトロベンゼンを還元してm-フェニレンジアミンを製造する現場で、還元反応後の中和に使用する水酸化ナトリウムがこぼれ、以前から放置されていた2,4-ジニトロスルホン酸ナトリウムと接触して反応し、2,4-ジニトロフェノールナトリウム塩が生成した。還元反応器1台が故障したので、修理のためアセチレン吹管で切断作業を始めたところ、その熱で生成していた2,4-ジニトロフェノールナトリウム塩が爆発し、作業員10名が火傷で死傷した。	福岡県
324	19500000	10000	中毒 10000	磷酸トリオトルクレジル	1950年、モロッコで、食用油に混入していたTOCPが原因で10000人の神経麻痺患者が発生した。	モロッコ
209	19510302	5	死者2 負傷者3	ニトロベンゼン	ニトロベンゼン製造装置のニトロベンゼン蒸留塔の運転を停止した直後に蒸留塔が爆発し、作業員5名が死傷した。副生したジニトロベンゼンが蒸留残渣中に濃縮され、電源異常による真空度低下に伴う蒸留温度の上昇等によって爆発したものと推定される。	和歌山県
210	19520309	3	死者1 負傷者2	p-ニトロフェネトール	p-ニトロフェネトールを還元してp-フェネチジンを製造する装置で硫化ナトリウムの入った反応器にp-ニトロフェネトールを添加したところ、異常反応により急激に温度が上昇した。そこで、作業員が冷却水送水バルブを開けたが反応器は冷却されなかった。さらにガスが噴出した。被災者は他の作業員を退避させてから手動の圧力放出弁の作動を試みたが失敗して反応器が爆発した。一連の緊急操作を行った作業員は退避が遅れて死亡し、その他2名の作業員が負傷した。	和歌山県
328	19540000	7	死亡3 中毒4	パラチオン	1954年、茨城県でパラチオン撒布後早期に収穫したキュウリを漬物にして食べ、7人が中毒となり、激しい嘔吐と水溶性下痢を起し、内3人が死亡した。	茨城県
211	19540314	6	負傷者6	酢酸ビニル 過酸化ベンゾイル	粗製酢酸ビニルの再蒸留工程で、本来分割して添加すべき過酸化ベンゾイルを原料と同時に全量添加したため爆発した。プロセス設計の考え方が現在とは異なり、緊急時対応の冷却能力になっていなかった。	新潟県
336	19550823	2	死亡2	パラチオン	[6]1955(昭和30)年8月23日付朝刊 東京・昭島市の自宅で32歳の母親と2歳の娘がパラチオンを飲み心中[6]	東京都
337	19550904	2	死亡2	パラチオン	[7]1955(昭和30)年9月4日付夕刊 台東区の旅館で20代前半の男女がホルドールを注射して心中を図る[7]	東京都
212	19560127	5	死者1 負傷者4	ベンゼン マレイン酸ジエチル	マレイン酸ジエチル製造で、反応器にベンゼンとエタノールとマレイン酸を仕込み、硫酸触媒量を加えて40℃まで昇温した。加熱水蒸気の送入バルブを閉めた。60℃に達したので、攪拌を停止した。その後、温度上昇が続き、83℃になったときにベンゼンとエタノールの蒸気が噴出して、着火・爆発した。水蒸気バルブが閉まりきらずに、水蒸気が供給され、反応温度が上昇し、暴走反応になりさらに温度が上昇したと推測された。ボイラーの火あるいは非防爆の電気設備が火源となり、着火爆発した。	香川県

213	19571015	3	負傷者3	ナフタレン 無水フタル酸	無水フタル酸製造装置の化成器で平常運転中に突然爆発した。化成器の溶接部の亀裂により、熱媒体の硝酸塩がもれ、プロセスで生成する黒色ターレット物質と接触し爆発した。化成器は6年間使用しターレット物質が堆積しており、腐食も激しかった。副生成物の危険性を十分に評価していなかったためと考えられる。	東京都
338	19600724	1	死亡1	パラチオン	[8]1960(昭和35)年7月24日付朝刊用水池から小学生の兄がとらえてきたウナギを食べた妹が、ホリドールと見られる農薬の中毒で死亡した[8]。	不詳
214	19631024	12	負傷者12	m-ニトロベンゼン ホルン酸 ニトロベンゼン 硫酸	m-ニトロベンゼンホルン酸製造装置で、ニトロベンゼンのスルホン化反応槽で反応温度を30℃に保つための冷却用コイルに通水したところ、コイルの腐食部から水が漏洩した。水と反応槽内の発煙硫酸が接触して反応液の温度が上昇し、暴走反応が起こり、内圧上昇により反応槽が破裂した。設備の点検の不備および圧力放出等の反応槽破裂防止設備の不備によって起こった事故である。	東京都
215	19640611	5	死者1 負傷者4	プロピレンオキシド インプロピルアルコール	1964年6月11日 プロピレンオキシド(以下PO)装置で補修のため蒸留塔の液を粗PO中間タンクに移送したら爆発した。移送液中のアルカリがPOと発熱反応した。物質の危険性および性質に対する考慮の欠如が問題と考えられる。	神奈川県
216	19640722	0		2,2'-ジニトロジフェニル アミン	粗製2,2'-ジニトロジフェニルアミンをステンレス製蒸留槽で蒸留中に破裂が起こった。前工程のアルカリ洗浄後の水洗浄が不十分なため水酸化ナトリウムが残存していた。その水酸化ナトリウムにより、蒸留中に予期しない反応が起こり、槽内温度が異常上昇を始めた。加熱を中止したが、冷却器と蓋が破裂して、内容物が黄色の霧状となって飛散した。	千葉県
217	19650118	1	負傷者1	p-ニトロトルエン p-ニトロトルエン スルホン酸 硫酸	p-ニトロトルエンスルホン酸製造装置の反応槽で、105～110℃で反応を行っていた。反応終了後ジャケットに冷却水を流し、約40℃に冷却する操作に入った。ところが、冷却ジャケット排水口のパイプ付近で反応槽内壁に亀裂が生じていたため、冷却水が反応槽内部に侵入して発熱し、反応槽内部の温度が上昇した。そのとき異常音が生じたため冷却水の循環を停止した。さらに反応槽の温度が150℃にまで上昇した。そこで危険を感じて内容物を排出したが間に合わず、反応槽が破裂した。	東京都
218	19651203	1	負傷者1	フェノール ホルムアルデヒド ジヒドロキシジフェニル メタン	フェノールとホルムアルデヒドを反応させてジヒドロキシジフェニルメタンを製造する反応釜に、前日の夜に原料を仕込み、当日触媒を投入して所定の80℃に加温した。所定の温度に到達したので、加温を停止した。しかし、温度上昇が続く、冷却を試みたが、反応が暴走し、内圧が上昇した反応釜が破裂し、作業員1名が負傷した。原因は特定できないが、加温途中で攪拌を始めた、コンデンサーの冷却水配管の詰まりによる蒸気圧上昇、初期に温度を上げすぎた、などが考えられる。	愛知県
219	19661019	5	負傷者5	無水フタル酸 溶融硝酸塩	無水フタル酸を真空蒸留缶で精製中、No1蒸留缶が突然爆発し、同缶は粉砕されて100m四方に飛散し、精製プラントは大破炎上した。	福岡県
220	19670707	8	負傷者8	2,2'-アゾビスイソブチロ ニトリル	発泡剤の製造工場での爆発があった。アゾイソブチロニトリル(AIBN)(粉体、12%含水品)を乾燥中、真空乾燥缶が爆発した。	香川県

221	19670911	2	死者1 負傷者1	過酸化ラウロイル	LPOの製造装置の湯洗用加圧タンク内のLPOトルエン溶液が突然爆発した。不純物やタンク内面のホーローが剥離して露出した鉄面等との接触などが爆発の原因として推定されている。	埼玉県
222	19671002	6	負傷者6	無水酢酸 ジケテン デヒドロ酢酸	デヒドロ酢酸の中間規模製造試験において、異常反応が起こり、爆発・火災に至った。	熊本県
327	19680000	6400	死亡6400 匹(羊)	VX	1968年、ユタ州の実験場で試験散布をしていたF4ファントムジェット戦闘機の容器からVXが漏れ羊6400頭が死亡した。	アメリカ
207	19680200	14000	負傷者 14000	PCB	1968年2月下旬から3月にかけてカネミ倉庫のダーク油(食用油を製造する過程の脱臭工程で分離される脂肪酸を主とした副産物)を使った配合飼料によって西日本一帯の養鶏場で鶏が呼吸困難になるなどの奇病が発生し、40万羽にもぼる大量死が発生した。人への被害は同年6月ごろから8月にかけ起こりはじめ、西日本一帯で吹き出物、内臓疾患を訴える、いわゆる油症患者が続出した。同年10月、患者の一人が使用中のカネミ倉庫のライスオイルを保健所に提出、九州大学医学部および福岡県衛生部の調査、研究の結果、PCBの混入したライスオイルが原因と結論された。カネミ倉庫では同年1月末から2月にかけて脱臭工程のPCBが異常に減少した際、漫然とこれを補充して運転を継続し、結果として280kgものPCBをライスオイル中に混入させた。さらにこの事実が判明後、回収したドラム缶3本分のライスオイルを廃棄せず、正常油と混ぜて再脱臭し、販売した。届け出患者は14,000人に達した。なお患者の健康被害はPCBそのものよりもこれもこれから変質して生成したダイオキシン類による部分が大きいとの説も提唱されている。	福岡県
326	19690000	24	中毒24	サリン	1969年、沖縄の米軍基地で容器が破損してサリンが漏れ、米軍関係者24人が中毒した。この事で沖縄に化学兵器が配備されている事が判明し大きな問題となった。サリンはそもそも漏れ易いガスで米国防省の正式発表だけでも1960～1968年の間に955件の漏洩事故が起きている。	沖縄県
223	19690101	5	負傷者5	p-ニトロクロロベンゼン p-ニトロアニリン アンモニア	p-ニトロアニリンの製造装置で、原料供給を予備ポンプに切り替えた。その結果、反応釜の圧力、温度が急激に上昇して反応釜が爆発し、5名が負傷した。なお、原料はp-ニトロクロロベンゼンとアンモニアである。	不詳
224	19690119	0	負傷者0	アクリル酸	約1ヶ月前に納入されたアクリル酸入りドラム缶5本が低温のため凝固していた。使用するため溶融する必要が生じた。その内の1本は、100V、750Wのバンドヒータを使用し、中身を融かし、プラスチックのハンドポンプをその都度挿入して小出しにしていた。その作業を何回か繰り返した。その後、ヒータの電源を切り、蓋をして放置しておいたところ、3日目に爆発が起こった。ドラム缶の天板が吹き飛び、急激な内圧の低下により残存していたアクリル酸約100Lが蒸気爆発し、空気に放散され、ミストが着火、爆発した。	神奈川県

225	19690317	2	負傷者2	ジオキサン	神奈川県	横浜にある製菓会社の研究所において、疫防除剤試作のため、溶剤(ジオキサン)に無水硫酸ナトリウム(Na2SO4)3kgを加えドラム缶で溶解し、反応器に塩ビパイプを用い空気圧送していた。ジオキサンが圧縮空気中の酸素と反応し過酸化物を生じたものと思われ、ドラム缶内で爆発が起こった。加熱用の蒸気による局部加熱、もしくはドラム缶底面と挿入した塩ビパイプとの衝撃など(推定)がきっかけで爆発が起こったものと思われる。
226	19690815	0	負傷者0	インサフロールオゾニド インサフロール	神奈川県	オゾン酸化によるインサフロールのオゾニド化反応を、内部温度を3°Cに保ちつつ行った。オゾニド生成量が20~25%に達した時点で作業を中断した。20時間後に反応を再開したが、反応終了直前に爆発が起こった。
227	19700000	0	負傷者0	p-トルエンスルホニル ジメチルヒドラン	大阪府	出火前日p-トルエンスルホニルジメチルヒドランの乾燥を行い、随時紙袋に詰め、積み上げた。16時作業終了して放置したところ、未明に着火した。余熱があると発熱反応が急速に進行して火災に至ることがあるため、冷却した後保存するよう作業手順を定めた。
228	19700414	0	負傷者0	5-t-ブチル-m-キシレン 2,4,6-トリニトロ-5-ブチルメタキシレン	大阪府	2,4,6-トリニトロ-5-ブチルメタキシレンを合成する反応槽で爆発が起こった。反応は最初に、反応槽に混酸(98%硫酸720kg、98%硝酸750kg)を仕込む。次いで、攪拌機を回しながら5-t-ブチルメタキシレン360kgを14~15時間かけて滴下し、槽内温度を35~40°Cに維持する。温度制御はジャケットによる測定を行い、槽内温度を35~40°Cに維持する。温度制御はジャケットによる冷却操作および5-t-ブチルメタキシレンの滴下速度の調節により行われる。発災当日、混酸への原料滴下開始から5時間20分後に作業員は攪拌機が停止していることに気づき、原料の滴下を中止して攪拌を再開した。その後、攪拌の再開が反応を急激に進める可能性のあることに気づき、直ちに攪拌を停止した。しかし、すぐに煙の噴出が始まり、反応槽が爆発炎上して建物が大破した。
229	19700626	0	負傷者0	塩化ベンジル	福井県	染色助剤を製造するため、ドラム缶から約350Lの塩化ベンジルを滴下供給用タンクに移し、滴下前にその品質検査をしたところ不良であった。このため、ドラム缶に戻して回収する指示がなされたが、そのまま放置して約3時間後に、突然タンクが激しく爆発した。
230	19700814	19	死者4 負傷者15	硝酸グアニジン ジシアニジアミド 硝酸アンモニウム	神奈川県	硝酸アンモニウムとジシアニジアミドを反応して硝酸グアニジンを製造する工場場で、作業員3名が硝酸アンモニウム150kgとジシアニジアミド33kgを反応槽に仕込んで反応を開始したところ突然爆発した。
231	19700830	7	死者1 負傷者6	m-ベンゼンスルホン酸 p-トルエンスルホン酸 トルエン	大阪府	1970年8月30日 m-ベンゼンスルホン酸およびp-トルエンスルホン酸を製造する装置の反応槽で爆発事故が起こった。この反応槽は、ベンゼンおよびトルエンをスルホン化し、m-ベンゼンスルホン酸およびp-トルエンスルホン酸を製造するものである。反応槽にトルエンを滴下している時に電源異常で攪拌機が停止した。電気系統を修理し、30分後に攪拌を再開した。反応槽内にトルエンが未反応のまま層状に滞留している状態で攪拌を再開したため、未反応物質が急激に反応し、その反応熱で温度が上昇してトルエンが気化して蒸気となって噴出し、空気に混合して爆発性混合気を形成し、着火・爆発したものと推定される。この事故で1名死亡、6名が負傷した。

232	19710803	2	負傷者2	酢酸ビニル	酢酸ビニルを原料とする各種合成樹脂製造装置で、酢酸ビニルモノマーを計量槽タンク(1000L、アルミニウム製)に保管していた。2ヶ月経過後、タンクのゲージ部から酢酸ビニルが噴出し、発火、炎上した。さらに、タンクが破裂した。消火に当たるとして2名が被災した。	岐阜県
234	19720519	0	負傷者0	N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン	1972年5月19日 ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)製造装置の乾燥部門で乾燥後の製品をホッパーに貯めて計量しているときに、ホッパー上部で火炎が上がり、バグフィルターの部分が爆発した。不具合があり、前日から調整していたローターバルブの摩擦熱でDPTの微粉末が発火し、製品ホッパー内のDPTに着火したものと推定された。	兵庫県
235	19720920	301	死者1 負傷者 300	ジケテン o-トルイジン ジメチルアセトアニリド	有機化学品の合成工場で、反応開始時の手順間違えで爆発がおこった。ジメチルアセトアニリドを製造するため、ジケテンとo-トルイジンを縮合させる反応で、トルエンで希釈しておいたジケテンの滴下タンクに誤ってトルイジンを入れたため、急激な発熱が生じ、異常反応により爆発した。本来の手順は、トルイジンのトルエン液を反応器に用意し、それを冷却しながら攪拌しているところに、冷却したトルエン希釈のジケテンを滴下して反応させる。この反応が大きな発熱を伴うためにとられた方法である。 周辺住民約300人が自主的に避難付近の都営新河岸団地の住民などがジケテンの刺激臭で目やのどに痛みを訴える。	東京都
233	19730510	42	負傷者42	O,O'-ジメチルジチオリン酸ナトリウム リン酸ナトリウム 硫化水素 メタノール 二硫化炭素 メチルメルカプタン ジメチルチオエーテル ジメチルジスルフィド	農薬製造時に生成するo,o'-ジメチルジチオリン酸ナトリウムを含む排水に、硫酸と過酸化水素を加え、上記物質をジメチルジチオリン酸二量体として分離後一時貯留する。その一時貯槽で、ジメチルジチオリン酸二量体が、急激な加水分解を起こし、硫化水素、メタノール、二硫化炭素、メチルメルカプタン、ジメチルチオエーテル、ジメチルジスルフィドなど、毒性の高い分解ガスを発生した。タール貯槽シールドラムのマンホールフランジから分解ガスを噴出し、悪臭をまき散らした。	大分県
236	19730718	69	負傷者69	o-クロロニトロベンゼン o-ニトロアニソール	o-ニトロクロロベンゼンからo-ニトロアニソールを製造する装置で爆発があった。最初に反応槽にメタノールと水酸化ナトリウムを仕込んで攪拌を行った。攪拌機のモーターが不調であったため、攪拌を止めてモーターの取替え作業を行った。攪拌再開前にo-ニトロクロロベンゼンを仕込んだため、原料が2相に分離した。モーターの交換を終えて攪拌を再開したとき、分離していた2相が急激に混合された。そのため、急激な反応が起こり、温度、圧力が急上昇し、安全弁およびマンホールから内容物が噴出して発火・爆発した。 ニトロクロロベンゼン、メタノールなどがミスト状になって住宅地などに飛散し、住民や児童等が目やのどに痛みを訴えて病院で手当てを受ける。	和歌山県
237	19730814	1	負傷者1	2-クロロピリジン 2-クロロピリジン-N-オキシド	2-クロロピリジン-N-オキシドの大量試製で、合成反応後に減圧蒸留を行い、蒸留釜残を放置した。翌朝爆発が起こった。物質の特性の把握の不十分と、蒸留装置の冷却不備で爆発が起こった。	神奈川県

19731018	4	死者2 負傷者2	ビニリデンノルボルネン シクロペンタジエン 1,3-ブタジエン	ブタジエンとジシクロペンタジエンを原料としてエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)ゴムの第3成分のエチレンノルボルネンを製造する装置で、ブタジエンとシクロペンタジエンをディールス・アルダー反応(DA反応)させる反応槽を臨時に停止させる時に、反応槽の攪拌機を早く停止させたため暴走反応になり、反応槽フランチ部から内容液が噴出し発生した。作業員2人死亡、2人が重傷を負った。 EPDMゴム:エチレンとプロピレンを主原料とし、第3成分にジエン類を加えて合成する特殊ゴムの1種	神奈川県
19731204	6	死者3 負傷者3	4-クロロ-2-メチルアニリン	1973年12月4日 4-クロロ-2-メチルアニリン(CMA)の製造装置において、粗製CMAを精製槽で精製し、精製CMAを塔頂から得た。底部の残液を処理槽に移して残ったCMAの回収を行った。真空下で再蒸留を行っている時に、フランチ部から空気が混入しタールを生成した。異常反応により温度が上昇しているところに、精製槽に流出させた着色CMAを移送したため、CMAと高温タールが反応して塩素ガスが発生した。残液中のタール分が吹き上がり、処理槽につながらずすべての配管を詰まらせ、圧力と温度が上昇して蒸留槽が破裂し、3名死亡、3名負傷した。	茨城県
19740601	81	死者28 負傷者53	シクロヘキサン	シクロヘキサン(C6H12)を触媒存在下155°C、125lb/in2(8.80kgf/cm2、0.86MPa)で空気酸化により、通常KA(ケトンアルコール)として知られるシクロヘキサン(C6H12O)とシクロヘキサンオール(C6H11OH)の混合物を生成させる。反応は容量20トンの6連の反応器で行われていた。そのうちの1基No.5反応器にき裂が生じたので、修理のために撤去されたが、製造継続のためNo.4とNo.6の反応器が仮配管で繋がれた。夫々の反応器側には28inφ(711mmφ)のType 304Lステンレス鋼短管が繋がれ、その間を28inφ(711mmφ)のペローズを介して20inφ(508mmφ)の配管が取付けられた。反応器間には段差があったので、配管はS字型に屈曲していた。この状態で2ヶ月間は満足に稼働していたが、3ヶ月目にさしかかった事故当日に125lb/in2(8.80kgf/cm2、0.86MPa)の圧力は129lb/in2(9.03kgf/cm2、0.89MPa)と僅かに上昇した。この僅かな圧力上昇によって、ペローズを引裂くに十分な曲げモーメントが作用し、配管はV字状に屈曲変形するとともに、ペローズをせん断破壊させた(図2参照)。その結果、破断した28inφ(711mmφ)ペローズの口から大量のシクロヘキサンが流出して蒸気雲を形成し、発火・大爆発を起こした(図3参照)。これによって生じた大火災で、工場内に死者28人と負傷者53人を出し、酸化ユニットおよび近傍ユニットを破壊した。被害はその他のプラントまで広範に広がり、100m離れた事務所も破壊した。 シクロヘキサン酸化工場のNo.4反応器とNo.6反応器を繋ぐS字型の20inφ(508mmφ)継手配管は両側のペローズから破断して、真下のコンクリート土台の上に落下していた。20inφ(508mmφ)継手配管はS字型下部で完全にV字状に折れ曲り、大きく下方に突き出た後、激しく土台に衝突している。両側のペローズは、バイパス配管から引裂かれ、それぞれ数個の破片に分離して管の近傍に散乱していた。	英国

241	19740906	1	負傷者1	硫酸ヒドロキシルアミン メチルイソブチルケトン オキシム	1974年、兵庫県尼崎市の医薬品製造工場で、製造工程から出る廃液中の硫酸ヒドロキシルアミンの回収工程で、発熱反応による出火、爆発が発生した。そのため、反応槽上部が飛び、工場屋根などを壊した。廃液は、硫酸ヒドロキシルアミンと微量のカルボン酸の混合物にメチルイソブチルケトン(MIBK)を作用させて得られるMIBKオキシムであった。	兵庫県
331	19760000	2800	死亡5 中毒2800	マラチオン	1976年、パキスタンで、マラリア撲滅運動の1つとしてマラシンの散布をしていた7500人のうち2800人に有機リン殺虫剤中毒が発生し、少なくとも5人が死亡した。散布作業で皮膚から吸収されたものと思われる。	パキスタン
242	19760309	57	負傷者57	アクリル酸メチル	アクリル酸メチルの貯蔵タンクへランタンタンクから移送中に突然爆発した。大気への悪臭拡散防止の吸着塔の活性炭への吸着熱と酸化熱で発火し、タンクに拡大した。吸着塔の吸着方式について事前検討がなされていない。爆発性混合気形成防止のための不活性ガスによる置換が行われていなかった。	兵庫県
206	19760710	220000	負傷者 220000	ダイオキシシン 2,3,7,8-テトラクロロジベ ンゾ-p-ダイオキシシン	1976年7月イタリアミラノ郊外の化学工場で、猛毒物質であるダイオキシシンの放出事故が起こった。バッチ作業の終了時に、運転指示書を無視した条件で停止した。そのため、温度上昇と暴走反応によるダイオキシシンの大量生成、さらに破裂板が作動し、ダイオキシシンを含む内容物が大気に拡散した。1800ヘクタールの土壌が汚染され、22万人が被災し、後遺症に苦しんだ。暴走反応やダイオキシシンの発生について正しい知識が研究者や工場になく、高濃度ダイオキシシンの存在が分からなくても、再確認するまで行政当局に連絡しなかったため被害を拡大させた。後にセベソ指令やバーゼル条約といった安全対策の基本を打ち出すことになった。化学産業では人類最大の事故の一つである。	イタリア
243	19770419	0	負傷者0	DMTP(一般名:メチダイ オキシシン)	1977年に大阪市西淀川区の農薬工場において、爆発が起こった。農薬中間体製造中DMTP原体を融解槽に仕込み蒸気加熱・攪拌をした。温度計不良から過熱が起こり分解ガスが発生した。その後、原動機のスパークにより着火、爆発したものと想定される。	大阪府
244	19771200	92	死者21 負傷者71	尿素	尿素プラントにおいて、稼働開始から4.5年間使用した後一旦系外に出し屋外に10年間放置していた合成塔を再度系に組入れて使用したところ、内面の防食鉛ライニングに発生していた欠陥を通してプロセス流体が漏出し、内筒・耐圧多層円筒を腐食減肉させた。このため内圧に耐えられなくなって亀裂が発生し、成長して3ヶ月後に蒸気爆発によって破裂した。多層円筒には6ヶのウイープホールが設けられていたが、これらは屋外放置中に外面から浸入した雨水などによる腐食によってできた酸化鉄で塞がれており、破裂までプロセス流体の漏洩を発生出来なかった。	コロンビア
245	19780915	32	死者2 負傷者30	アクリル酸メチル イソプロピルアルコール	バッチ式反応缶で接着剤製造開始時、加熱用スチームの供給過剰と思われる原因で、暴走反応が起こった。反応釜から漏洩した可燃性蒸気が工場建物内に充満し、爆発、火災となった。	大阪府

246	19790825	0	負傷者0	p-ニトロフェノールナトリウム塩	1979年8月25日に広島県福山市の貯蔵庫にて、乾燥後のp-ニトロフェノールナトリウム塩をスクルーコンベアで貯蔵倉庫に搬入中、機械的な摩擦により(推定)コンベア付近で白煙が発生し、しばらくして製品貯蔵倉庫が爆発、全焼した。コンベア周辺での機械的摩擦により過熱されたことが原因と推定された。	広島県
247	19800213	3	負傷者3	5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール(5CT) 5-アミノ-1,2,3-チアジアゾール(5AT)	医薬品原料である5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール(5AAT)は、5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール(5CT)を液体アンモニアでアミノ化して5-アミノ-1,2,3-チアジアゾール(5AT)を得て、さらにアセチル化して得られる。最初の5ATの製造装置の試運転中に5CTを反応塔へ送りこむステンレス製高圧パイプが爆発した。新設プラントの最初の運転での事故である。	香川県
248	19800514	19	死者2 負傷者17	5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール	5CTの製造試作において、減圧蒸留後に移送容器への充填作業中に爆発、火災が発生した。有害性ガスが発生し、付近住民の避難も行われた。	埼玉県
249	19800902	0	負傷者0	ニトロベンゼン m-クロロニトロベンゼン	1980年9月2日福岡県大牟田市での土壌殺菌剤製造工場で、ニトロベンゼン、m-クロロニトロベンゼン等を4基の反応器に入れ、塩素を連続的に流して反応中に4基目の反応器で爆発が起こった。反応の立ち上げ時に、塩素流量計が故障し、修理時に4番目の反応器の温度調節計スイッチを誤って切ったため、冷却水の調節弁が閉止され、冷却ができなくなった。反応器内温度と圧力が上昇し暴走反応を起こし、爆発した。調節弁の緊急時開閉方向の設定間違いが原因である。	福岡県
250	19801001	3	負傷者3	シアン化ナトリウム ポリ塩化ビニル	溶接火花により、倉庫外周に置いた発泡スチロールが着火した。それが消防法危険物や劇毒物、プラスチックを貯蔵していた倉庫に着火し、倉庫が焼損しただけでなく、火災によって生成した有害ガスで市民8000人が避難した。	愛知県
251	19810224	0	負傷者0	アクリル酸	ドラム缶に入ったアクリル酸を凝固させないため、加熱を開始した。ドラム缶に防炎シートを被せスチーム吹き込んだ。しばらくして、ドラム缶が爆発した。加温されて、アクリル酸が重合を初め、暴走反応になった。通常は加熱板を用いる間接加熱方法をとっていたが、この時だけは変更され、アクリル酸モノマーの凝固防止のための作業マニュアルはあったが、アクリル酸モノマーの重合反応の危険性について従業員に教育されていなかった可能性がある。	千葉県