

## イタリア・セベソの化学工場での爆発 【1976年7月10日、イタリア・セベソ】

小林光夫（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）  
田村昌三（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）

1976年7月10日（土）12時37分頃イタリア北部の都市ミラノ郊外にあるセベソ近くの化学工場においてテトラクロロベンゼンのアルカリ加水分解で2,4,5-トリクロロフェノールのナトリウム塩を製造するプロセスで暴走反応が起こり、破裂板を破壊し内容物が大気中に放出され、きのこ雲のようになった。きのこ雲は折からの北風により南方に拡散し、約1800ヘクタールという広大な範囲を汚染した。このきのこ雲には猛毒の2,3,7,8-

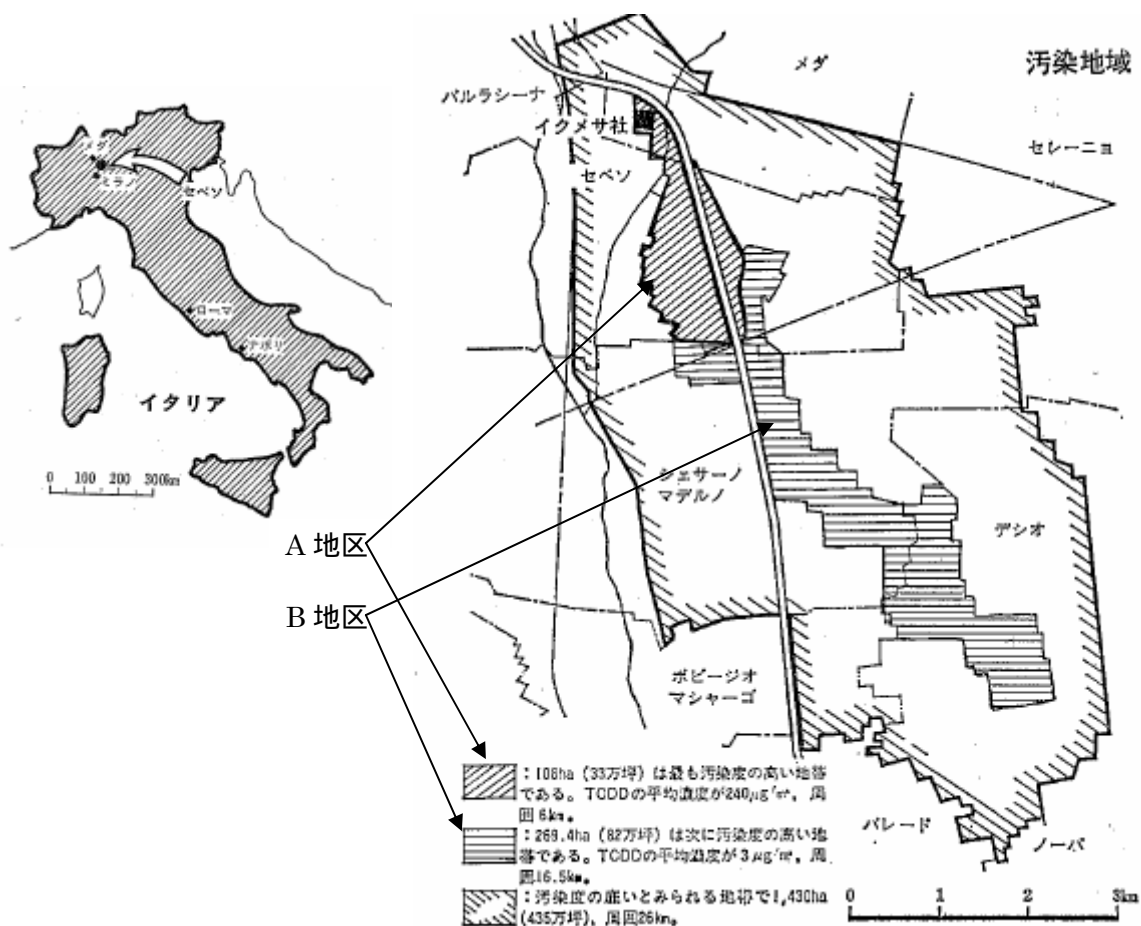


図1 汚染範囲

テトラクロロジベンゾパラダイオキシン (TCDD) が30~40kg含まれていたと言われている。TCDDの毒性は青酸ソーダの10万倍と言われている。放出されたTCDDは何日も対策

を取ることもなく白い結晶となって地上に落下し放置された。この結果 1,800 ヘクタールの土地が汚染され、癌、慢性皮膚炎、神経障害、奇形児発生等の被害者が 22 万人以上と推定され、家畜 8 万頭以上が屠殺処理された。翌年 4~6 月のセベソ地区における妊婦の流産率は 34%に及んでいる。汚染された土壌は、新たに掘られた 15 万 $m^3$ もの大きな穴とその半分の穴の下部に入れられ、ポリエチレンシートで囲い、上部を汚染されていない土で覆い、さらに 1 m近いコンクリートで被覆し封じ込めた。

事故の原因は一寸した運転指示違反に起因する。当時判明していなかったが、当初想定していなかった温度より低い温度での発熱反応が原因であったが、同じ製品の TCP (2,4,5-トリクロロフェノール) 製造装置での TCDD を含む爆発事故は 14 件以上に上っており、何れの事故も大きな人的被害を起こしていた。また、同反応では、通常から僅かながら TCDD が生成していたことは既に知られていた。

事故の被害を拡大し、大惨事に至った要因は 3 つあると考えられる。1 つ目は標準操作通りに作業しなかったことであり、2 つ目は反応器が暴走反応を全く意識しないで製作されており、異常温度上昇に対し対策が取られていないことである。また、機器を圧力上昇から守る安全装置の設計に環境を保護する意識が皆無だったことである。3 つ目は住民に対する避難勧告・避難命令がなかなか出されなかったことであろう。漏洩物質の同定は、親会社のジボーダン社で行われた。同社は発災 5 日後にダイオキシンの存在を認めたが、直ぐには公表せず、再確認して発災から 10 日後に行政当局に初めて連絡した。そのために被害が拡大した。

この事故を受けて EC は 1982 年 EC 理事会指令 (セベソ指令と言う) を制定し、工場活動における大事故防止と人間及び環境への影響の抑制を図ろうとした。

(破裂板; 容器に直接または配管を通して取り付けられる板で、設計圧力以上に圧力上昇すると板が破れて、容器内流体を外部に放出し、容器の圧力を減少させる安全装置。)

## 1. 事象

漏洩事故は 1976 年 7 月 10 日の正午前に発生した。反応等が制御できなくなり圧が上昇した場合、反応器の破裂板を作動させることによる漏洩はある意味で設計通りの予測された事象である。しかし、そこで漏出した物質に猛毒のダイオキシン TCDD が大量に含まれ、風に乗って広く拡散したため大規模な健康被害、環境汚染を引き起こした。TCDD が含まれていることすら工場関係者は知らず、対策が後手に回り、健康被害を増大した。

事故はイタリア北部ミラノ郊外のセベソ地区で操業する小さな化学工場イクメサ社で生じた。同社はスイス ジボーダン社の子会社で、ジボーダン社は有名な大手薬品企業 Hoffman-La Roche の子会社である。

イクメサの工場では 2,4,5-トリクロロフェノール (TCP) を生産しており、これはさらに加工されて、薬用石鹼、化粧品、シャンプーなどに使われる。製造方法はジボーダン社が開発したプロセスで主な反応式は図 2 に示した。当時この反応は 200 以下なら問題を生じ

ないが、230 以上になると図3で記した反応により猛毒のダイオキシン TCDD が発生するとされていた。実際は反応工程中で最大 10ppm 程度生じるが、工場関係者が意識していたかは分からない。

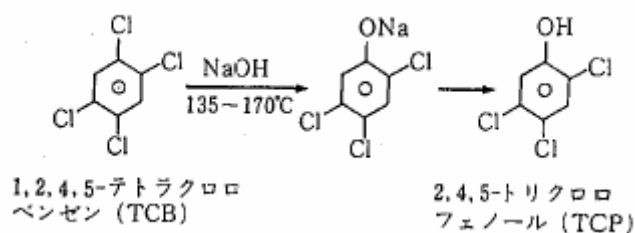


図2 TCP 製造の反応式

反応と反応後の溶媒の除去はコイルと攪拌機の付いた反応器で連続して行われる。通常は作業指示に従い、テトラクロロベンゼンを 135~160 に加温し、苛性ソーダ溶液を加えて加水分解する反応が終わり、生成した水を、キシレンを加えて 160 での共沸蒸留により分離する。さらに残存するキシ

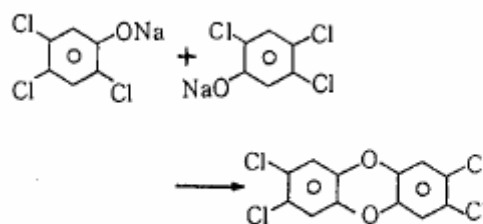


図3 TCDD 生成の反応式

レンを蒸留分離し、最後に溶剤のエチレングリコールを減圧蒸留で 50%回収する。さらに水を加えて 50~60 まで冷却して終了する。その後の処置は明確ではないが、そのまま放置するときはジャケット通水と攪拌で冷却をされると思われる記述が、ある報告書には書いてある。

事故が起こったバッチでは、蒸留工程の最後のエチレングリコール分離は規定の 50%の回収は行われず、僅か 15%程度の回収で終了させた上、水の注入も行わなかった。そのため、停止時の温度は通常の 50~60 より遙かに高い 158 であったが、それでも危険とされている 230 よりはかなり低かった。バッチ作業が一応終了したので、作業員は攪拌と冷却を停止し、温度記録計の電源を切り、現場を離れた。以後装置は無監視の状態であった。

12 時 37 分に反応器の破裂板は破壊し、内容物は霧状のきのこ雲となって飛散し、風に乗って南へと広がり約 1800 ヘクタールの区域を汚染した。

## 2. 経過

### 2.1. 漏洩事故発生に至るまでの運転経過

9日(金)16時に、後に発災になったバッチ反応を開始した。翌10日(土)の早朝4時45分にそのバッチの反応と蒸留が終了し、スチームを遮断して加熱が停止された。引き続き、反応器の攪拌を停止し、圧力を常圧に戻して、作業員は帰宅した。以後、装置は無人の状態であった。

12時37分に突如、反応器の破裂板が作動し、反応器内容物が飛散し始めた。

### 2.2. 漏洩以後の経過

10日 漏洩後、工場の技術マネージャーが「TCPを漏洩させた、刺激性は強いが実害は

ない。正確な分析が出るまで家庭菜園の作物を食べないように」に警告をした。

12 日(月)になってから、健康被害が出始め、14 日(水)には患者が殺到し始めたが、原因不明のため治療法は分からなかった。

15 日(木) 親会社ジボーダン社の研究所が高濃度の TCDD の存在を確認したが、行政当局を含む外部には公表しなかった。同研究所では TCDD の存在を再確認した後で、20 日(火)になってから TCDD の存在を行政当局に連絡した。

24 日(土)になって行政当局は汚染の激しい A 地域に強制退去の指示を発令した。(図 1) さらに 29 日(木)に行政当局は A 地域の指定を拡大した。

### 3 . 原因

作業の指示違反が引き金となり破裂板が破壊し、内容液が放散した後も、何が放散したかが分からずに、事態は放置された。さらにジボーダン社の研究所で TCDD の存在が認められた後も、混乱を恐れてか完全な確認ができるまで同研究所は行政当局に連絡しなかったため、初期対策が遅れて被害を拡大させた。

#### 3 . 1 . 破裂板が破壊し、内容物が飛散した原因

a) トリガーは暴走反応が起こったことである。当初 230 以下なら暴走反応は起こらず安全だと思われており、作業は 158 で停止している。ところが、180 を超えると発熱反応を起こすことが、後日の研究で分かった。180 までどうして上昇したかが疑問に残る。これは次のように考えられる。158 で停止させたとき、攪拌を停止した。反応器加熱コイルでは 12 気圧、190 の過熱蒸気を用いて加熱しており、停止時に過熱蒸気の供給バルブも閉められた。このコイル内に残った過熱スチームにより表面近くが部分的に温度上昇を起こし、180 以上にまで加熱された。攪拌が止まっていたのも部分的な温度上昇には寄与している。180 以上に加熱された部分から反応が始まり、拡大していった。ただし、コイルの容積は非常に小さいので、180 まで加熱するだけのスチームが残存していたか、はなはだ疑問である。多分、バルブが完全閉止にならず過熱蒸気が漏れていたのではないかと筆者は考える。攪拌が停止していたことで、壁面近くが早く加熱されるし、通常の 50~60 より遙かに早く 180 以上に到達しただろうし、温度計が切られていたのでは誰も加熱に気が付かなかったであろう。一寸した運転指示からの逸脱を軽い気持ちでやったのであろうが、それとスチームのバルブが完全閉止できなかったのが大惨事のきっかけと推定する。

b) 安全装置に不適切があった。反応器回りの圧力上昇対策として破裂板が設けられた。その破裂板の設定圧力も他の作業環境上の要素だけで設定されており、その設定圧もこの事故に至った暴走反応に対しては高すぎる。そのためプロセス温度が高くなり、ダイオキシンの生成量が増えた。また、その破裂板からの放出先が大気であったことが問題である。通常、破裂板や安全弁などの圧力放出口は安全な場所に導くことが原則である。望ましくは燃焼処理を行うか、無害化処理をして放出すべきである。

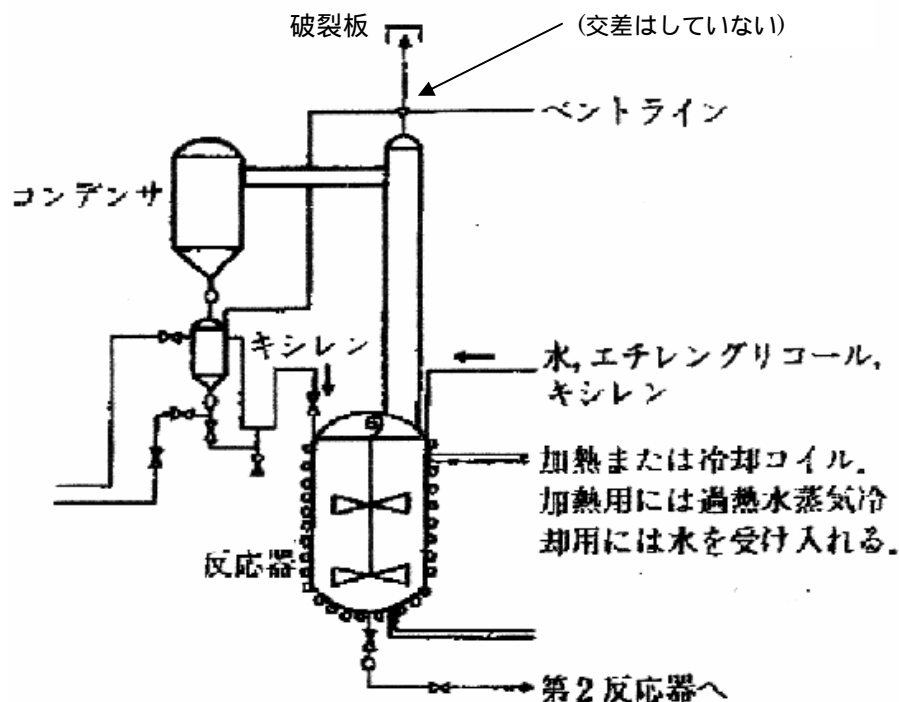


図 4 反応器まわり概略

- c) それまでに起こった事故例を参考にしていない。この事故以前に TCP 製造プラントに関しては少なくとも 14 件の事故があった。猛毒の TCDD で従業員の被害が多数出ており、真剣に検討・教育をしていれば、指示違反も起こらなかったのではないかと思われる。230 以下でも発熱反応が起こることを見落としていたことも、原因の一つであろう。後日の研究で判明したこととは言え、やはり問題である。

### 3.2. 被害が拡大した原因

発災したイクメサ社では漏洩物質の同定ができず、親会社のさらに親会社の有名なホフマン・ラ・ロシュ社の研究所で同定していた。最初に送られた工場内のサンプルで大量のダイオキシンの存在が認められたが、汚染の範囲と量を確認するとして、行政当局には連絡しなかった。次々と送られてくるサンプル中のダイオキシンは 10 日経っても減らず、別の実験でもダイオキシンが確認されたため、ようやく当局に連絡し、避難が始まった。無用な心配を避けるためとの配慮からかも知れないが、このことが被害を拡大させた。

当初、発災社には TCDD が存在すると言う意識が全くなく、TCP の漏洩事故との意識だけであった。また、週末であったため、万全な体制でもなかった。

### 4. 原因解明のプロセス

230 以上になると発熱反応を起こすこと、また、200 を超えると TCP ナトリウム塩 2 分子から塩化ナトリウム 2 分子がとれて、TCDD を生成することは分かっていた。TCP ナトリウム塩は TCP 製造中の中間体で蒸留停止時の液中にあることも分かっていた。したがって何故 230 以上に温度上昇したかが原因解明の鍵であった。

事故後イタリアの 2 人の化学者が TCP のナトリウム塩を調整し、熱重量分析 TG 及び示差走査熱量分析 DSC で分析し、弱い発熱反応が 180 ~ 200 で起こっている可能性があることを見いだした。また、等温熱分析により 180 でも発熱が起こることを見いだした。さらに、ARC (Accelerating Rate Calorimeter) による解析から、爆発に至るまでの時間を求めたが 180 で 8 時間余、190 で 8 時間足らず、200 時間で約 5 時間であった。要するに従来 230 以上が危険と言われていたが、180 でも危険なことが分かった。

注；熱重量分析、示差走査熱量分析、等温熱分析は何れも化学物質が温度によってどのような発熱を起こすかを測定する方法であり、ARC は化学物質が温度により暴走反応になるかを測定する方法である。総称して熱分析といわれ、化学物質の反応危険の温度依存性を測定する方法と装置である。

180 に到達した原因は、加熱コイルに残存した過熱水蒸気によるものとされているが、筆者は原因欄で示したように加熱コイルへの加熱用水蒸気の漏れと推定する。

## 5 . 対処

事故そのものが “ 破裂板が作動して漏れた ” だけなので、ほとんど対処はしていない。破裂板が作動したときに、冷却水を注入して暴走反応を抑えようとしたが、できなかった。漏洩後、技術マネージャーが “ TCP が漏れた、家庭菜園のものは食べるな ” 程度の警告をただけである。

## 6 . 対策

殆どの報告書は事故の被害の大きさから、化学産業への指令としてのセベソ指令とその後のバーゼル条約について書いている。事故再発防止対策を次のように考える。

- a) プロセスの理解を深める。特に反応に関し調査・研究を充実させ、異常反応についての知見を充実させること。このため、自社 ( グループ ) の情報だけではなく、同業あるいは同種の反応を行っている各社の事故情報を参考にすることや外部の専門家の力を借りることも考える。
- b) 取り扱っている主たる物質が毒性でないとしても、窒素、硫黄、リンなどの元素を含む化合物は副産物あるいは異常反応時に生成する物質が強力な毒物である可能性がある。a) の繰り返しになるが、異常反応を含めて生成可能物質全体に注意を払う必要がある。
- c) 安全弁など圧力開放設備の放出ガスの行き先と処理装置の性能を十分に考える必要がある。安全弁、破裂板等の安全設備は装置内の容器・配管の圧力が設計値以上に上昇

した時に容器・配管が破壊されないように内容物を放出する設備である。しかし、その放出したガスが周辺の間人や環境に悪影響を与えては意味がない。放出した後に周辺環境や人間への悪影響を与えない処理方法と処理能力が必要である。可燃性物質の放出なら燃焼筒（フレアスタック）に導くとか、有害性物質の放出であるならば、その有害性を取り除く除害装置が必ず必要で、処理速度は放出速度の最大に合わせ、処理能力は放出量の最大値を考慮して決定する。

- d) 作業指示書から勝手に逸脱した作業をしない。何らかの変更を加えた時に事故が起こることは多い。作業指示が全ての危険の可能性を考慮して作成されたのでなくとも、最初はより安全な条件で作業指示がなされていることが多い。作業を安易な方向に変更する場合は、危険に近づくと考えて、十分に慎重な調査と検討が必要であろう。
- e) 近隣の行政当局や住民に、危険性やその対策を周知し協力体制を作る。

## 7. 教訓（知識化）

- a) 本来、その装置や反応器で起こる反応を全て分かってから、プラントが設計され、作業指示書が作成されるべきであるが、実際は必ずしもそうっておらず、未知の部分が残っている。設計中も運転開始後も、情報収集や調査・研究を怠らずにいき、運転や設備に反映させる必要がある。また、指示された技術内容を安易に変更してはならない。
- b) 技術の提供企業は提供先に対し安全設計の義務があるのではないかと。特に提供先が子会社、関連会社で資金力や技術力が劣るところに対して、十分な情報提供と指導を行い事故を起こさないようにすることも責任の一つである。
- c) 行政の問題として、地域内にあるいは近隣に毒性物質を取り扱う施設がある場合は、大災害が起こった場合を想定した被害地域の認定や住民の避難、治療等について事前に考えておく必要がある。企業は積極的に情報を公開し行政に協力すべきだろう。

## 8. 失敗の影響

漏洩事故による直接の死者は出なかったものの、広範囲に長期にわたり多くの人に影響を与えた。癌、慢性皮膚炎、神経障害、奇形児発生等の被害者が 22 万人以上と推定されている。翌年 4～6 月の妊婦の流産率は 34%にも及んでいる。その後の 10 年間で追いかけた各種の調査でも、死亡率、疾病率は他地域より高い。

土壌汚染は 1,800 ヘクタールにも及び、汚れた土壌は撤去され新たな表土が客土された。撤去した汚染土は新たに掘られた 15 万 m<sup>3</sup>もの大きな穴とその半分の穴の下部に入れられ、ポリエチレンシートで囲い、上部を汚染されていない土で覆い、さらに 1 m 近いコンクリートで被覆し封じ込めた。家畜 8 万頭以上が屠殺処理された。

この巨大な被害に鑑み EC は通称セベソ指令と呼ばれる EC 理事会指令を 1982 年 6 月に出し、1987 年、1988 年に補足された。これは工業活動による大事故の防止と環境への影響

を抑制する目的で出された。また、国連ではこの事故を契機に有害廃棄物の国家間の移動を禁止することや南極への廃棄物の投棄を禁じたバーゼル条約を提唱し、それは 1989 年その会議に参加した 116 ヶ国の全会一致で採択された。

#### 参考文献

- ・福山郁生、セベソ事故その後、予防時報、No.176、PAGE19-25(1994)
- ・福山郁生、イタリア・セベソのダイオキシン爆発、漏洩事故、世界の重大産業災害、PAGE40-43、84-85(1993)
- ・福山郁夫、セベソの事故、SE シリーズ 事故に学ぶ、PAGE10-13(1987)
- ・上原陽一、小川輝繁、防火・防爆対策技術ハンドブック、PAGE8-11(1998)
- ・上原陽一、セベソ事故の原因、安全工学、No.141、PAGE340-345(1987)
- ・環境公害衛生、世界の化学工業、PAGE55-58(1976)