

薬毒物の分析と実際

神原敬三

徳島県警察本部刑事部科学捜査研究所

(平成11年5月10日受付)

不特定多数の人々を対象にした薬毒物混入事件が多発し、被害者の救護、二次被害の拡大防止の観点から、使用された薬毒物の早期特定が重要である。しかし、初期には食中毒と判断されることが多いため、毒物混入事件として警察の介入は遅くなる。従って、事件性の判断は治療に当たる医師の所見が重要となる。薬毒物の種類は非常に多く、その特定は非常に困難な作業であるが、昨年来の毒物混入事件を教訓として関係機関の連携を強化し、事件発生に備えることとなった。科学捜査研究所では分析機器を充実させ、有事に対応することとなった。本稿では科学捜査研究所で実際に行っている予備試験、確認試験について紹介する。

はじめに

平成10年は、和歌山県におけるヒ素混入カレー事件に端を発し、新潟、三重、愛知、京都のアジ化ナトリウム混入事件、長野の青酸入りウーロン茶事件など毒物混入事件が多発した年であった。徳島県においても、同種事件の発生に備え、県、医師会、警察の連絡協議会を開催し、対処法について検討が加えられた。薬毒物の分析に関しては、県の研究機関なども対応するが、事件性がある場合には県警科学捜査研究所で行うこととなる。科学捜査研究所は警察本部刑事部に属し、法医科、化学科、物理科、人文科の4科に分掌しているが、法医科ではABO式血液型、DNA型鑑定など、化学科では薬毒物鑑定、工業製品などの微細物検査、物理科では火災・銃器鑑定、交通事故解析など、人文科では筆跡鑑定とポリグラフ検査を実施している。化学科ではこのたび大幅な分析機器の充実を図り、毒物混入事件等に的確に対応できる体制づくりを進めている。

科学捜査研究所で実施可能または可能となる薬毒物検査について紹介する。

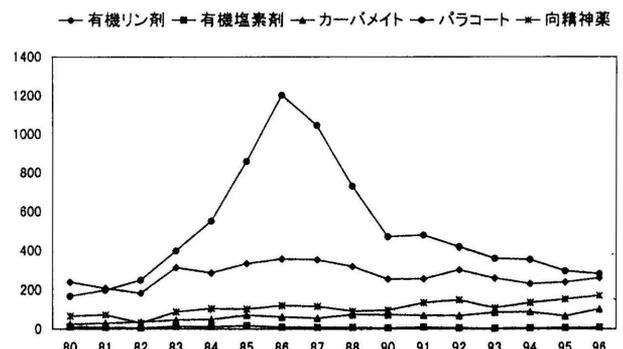
薬毒物使用事件の特徴

科学捜査研究所における毒物検査の推移をみてみると、昭和50年には19件であったものが、昭和60年には837件、昭和62年には1020件となり、平成10年には339件となっている。昭和60年は全国的にパラコート剤を自動販売機のジュース等に混入し無差別殺人の多発した年で、昭和62年は徳島県内において毒チョコ事件が発生した年、平成10年は和歌山・長野などのヒ素・青酸混入事件があり、ごく一部の業種でしか使用されない「アジ化ナトリウム」の混入事件も、新潟の事件を契機に三重、愛知、京都と4件連続の発生をみている。このような毒物混入事件が発生すると、全国的に模倣事件が激増し、毒物鑑定件数も大幅に増加する。

これらのことから薬毒物混入事件の特徴として、模倣事件の多発および使用薬物の模倣性・流行性があるようである。

また、薬物による中毒事故等の発生状況¹⁾によると、平成8年中の報告例3195件中2111件が一酸化炭素中毒事例であり、その他の薬毒物では除草剤であるパラコート剤による中毒死例が群を抜いている(図1)。

図1 全国の薬毒物による中毒死例



予備試験

薬毒物混入事件においては、目標薬物の判明している場合と、判明していない場合に分けられる。目標がない、しかも被害状況的にも薬毒物検査の参考となる事項の少ない場合、科学捜査研究所において実際に行っている予備試験は表1のとおりである。

ペットボトルやジュース缶などであれば、開封の有無・不自然な穴跡の有無などを実体顕微鏡などで精査するが、このような外観検査はいつの場合も重要である。農薬などは強い特異臭があるので、この外観検査で予測が付けられることもある。pH検査では、酸、アルカリ類のチェック、例えば水溶液で強いアルカリを示す青酸化合物、アジ化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムなども予測可能である。その他、流行性の薬毒物または中毒事例の多い薬毒物として、青酸化合物、ヒ素などの無機毒物、パラコート剤について予備試験を実施する。

一次的には以上の予備試験を実施し、さらに詳しい検査を望まれれば、現場の状況、臨床医・検案医の所見など薬毒物検査の参考となる事項を調査し、分析目標を絞って着手することとしている。

また、麻薬・向精神薬など規制薬物による中毒の疑いがあれば、トライエージという乱用薬物スクリーニングキットで、尿を試料として予備試験を実施する(図2)。科学捜査研究所では、平成6年よりトライエージを実施しているが、感度、特異性ともに高く犯罪捜査上有効で、大麻であれば受動喫煙程度の濃度であれば検出されないなど、信頼性の高いものである。

青酸化合物

青酸化合物は最もポピュラーな毒物として古来より中

表1 予備試験

外観検査	色, 臭気, 混入物, 形状
pH 測定	酸, アルカリ, 次亜塩素酸塩 青酸化合物, アジ化ナトリウム
青酸試験紙	青酸化合物
ラインシュ法	ヒ素, 水銀, アンチモン
蛍光 X 線装置	無機化合物
ジチオナイト反応	パラコート

毒例が絶えず、種々の分析手法が研究されている。その予備試験はシェーンバイン・パーゲンステッヘル法が有名で、検出限界は4 µg・HCN/Lである。平瀬等²⁾は高速液体クロマトグラフィーによる青酸の検出について報告しており、ODS カラムまたは AAX カラムを用い、UV (254 nm) 検出器による検出範囲は0~10 µg/ml, 1~10 µg/mlである。屋敷等³⁾は蛍光法による青酸の検出について報告し、ピリジン-ピラズロン法より感度はやや低いですが、操作が簡単で資料調整から5分で測定できるとしている。

科学捜査研究所では、JIS K 0102工場排水試験方法に公定法として採用され、特異性・感度が高く、試薬の調整が簡便な4-ピリジカルボン酸・ピラズロンによる比色法で定量しており、その前処理にはコンウェイ拡散法⁴⁾を実施している(図3)。本法の定量範囲は、CN⁻イオンとして0.1~10 µgである。検査時間は約3時間で、その大半は前処理の拡散操作に費やされるが、チオシアンなどの影響を避けるうえで欠かせない。

その他、NPD 検出器(窒素・リン)を装備したガスクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動、イオンクロマトグラフィーなどによる定性・定量法も併用する。

ヒ素化合物

ヒ素化合物は2大毒物の一つといわれるが、その分析手法の報告例は少ない。予備試験は、塩酸酸性溶液中で銅片表面にヒ化銅(Cu₃As₂)を析出させるラインシュ法があり、科学捜査研究所においても実施している(図4)。JIS K 0102工場排水試験方法では、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法と原子吸光度法

図2 乱用薬物スクリーニング(トライエージ)の測定手順

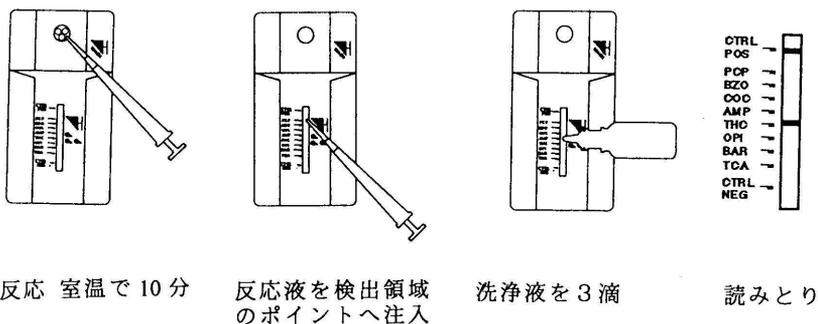


図3 シアンイオンの測定法 (コンウェイ拡散法)

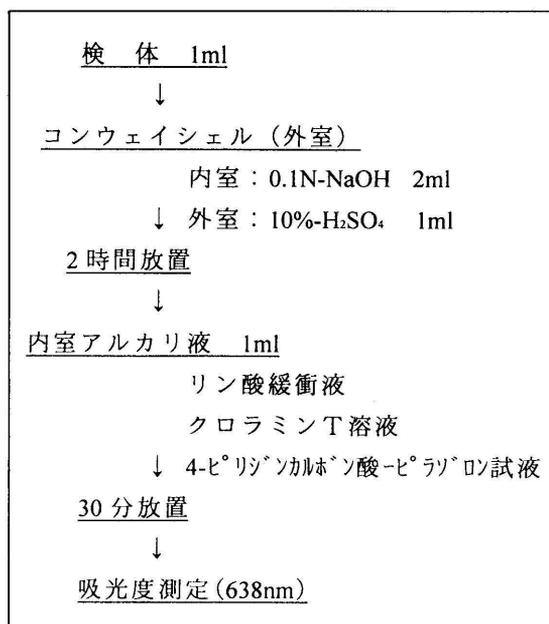
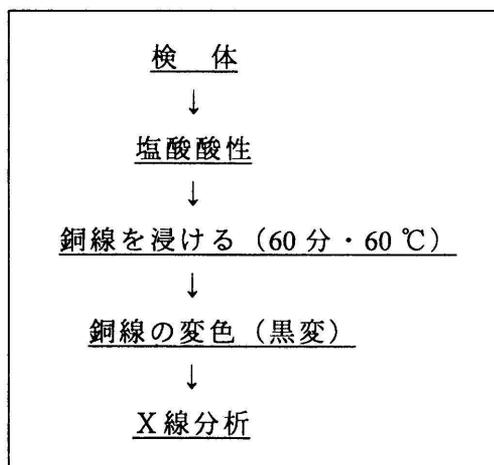


図4 ヒ素予備試験 (ラインシュ法)



があるが、やや操作が煩雑である。高久等⁵⁾は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) によるヒ素の定量分析例を報告しているが、検出限界は標準液で10 ng/L以下であり、事前の前処理もほとんどいらなことから、微量ヒ素の分析方法として非常に適した方法と思われる。

科学捜査研究所では、上記ラインシュ法とキャピラリー電気泳動による予備試験を実施する。キャピラリー電気泳動法はイオンクロマトグラフィーなどと異なり、充填カラムを用いないことから高分子対象物にも応用で

き、不揮発性の四級アンモニウム塩の分析にも適しているなど、今後の薬毒物分析の重要な位置を占められる。和歌山、新潟、長野で使われた亜ヒ酸、アジ化ナトリウム、青酸などと有機酸の同時分析も可能であることが、メーカーのデータとして示されている (図5)。また、キャピラリー電気泳動の検出器として質量分析計も開発されており、Zhao 等⁶⁾は海蛇毒中のテトラミン (テトラメチルアンモニウム) のCE/MS/MS分析を報告しており、検出限界7 ng/mlの値を得ている。

その他、ヒ素化合物の分析には、イオンクロマトグラフィー、蛍光X線分析、X線回折装置などを使用して確認検査を行う。

パラコート剤

パラコート剤による中毒事故例は減少傾向にあるものの、依然として薬毒物中毒の中心的薬物として注目される。

予備試験は、ハイドロサルファイトソーダを用いるジチオナイト反応を採用しており、現場にも試薬を携行し判定している。角田⁷⁾は、血液、牛乳などから、セップパックC18 (ODS系) による分離抽出後、希塩酸で溶出し、ジチオナイト反応後、600 nmの吸光度を測定して、2 μgで確認、10 μgで定量できるとしている。鶴飼等⁸⁾は水素化ホウ素ナトリウムによるパラコートの還元生成体をガスクロマトグラフィーでの分析法を報告しており、Pryde 等⁹⁾は高速液体クロマトグラフィーによるパラコートの定量範囲を2~10 μg/mlとしている。

筆者は、イオンペアー試薬¹⁰⁾を用い、高速液体クロマトグラフィーによる簡便な定性、定量法¹¹⁾を検討し、生体資料、牛乳などに応用したところ、確認限界は5 ngであった。操作は検体にアセトニトリルを2倍量加え、遠沈してその上清を高速液体クロマトグラフに導入するだけの簡便なものであるが、アセトニトリルを加えたとき沈殿の生成が多い血液、牛乳は回収率が77.5%, 79.7%とおちるものの、尿、コーラ、コーヒー、みそ汁などは98%以上の回収率を示した (図6, 7)。確認検査は、高速液体クロマトグラフィーでパラコート分画を分取し、濃縮後質量分析 (直接導入法) またはピクリン酸塩として赤外吸収スペクトルを測定した。科学捜査研究所では、高速液体クロマトグラフ・質量分析計の導入が予定されていることから、今後は定量と確認が同時に分析可能となる。

図5 キャピラリー電気泳動によるイオン分析例
(無機イオンと有機酸と有毒イオン)

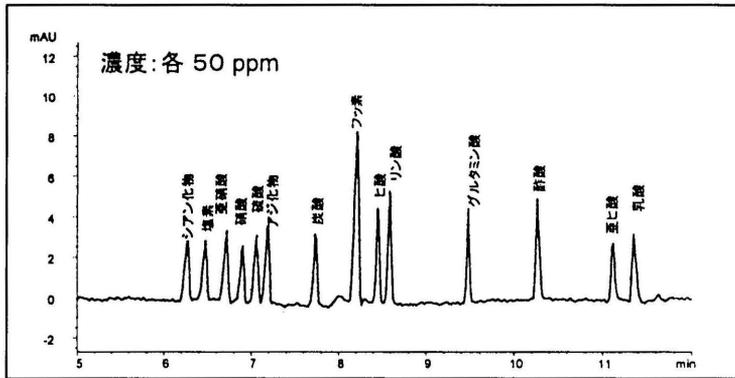
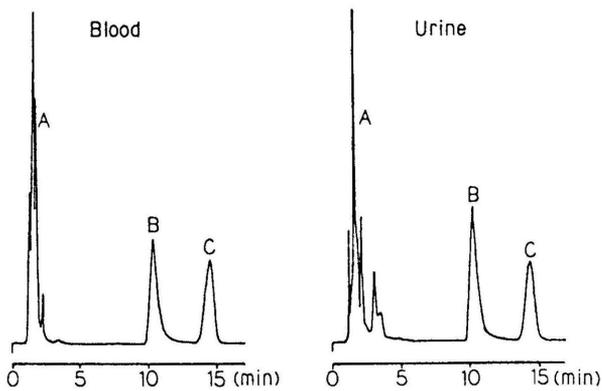


図6 高速液体クロマトグラフィーの分析条件

装置	ウォーターズ
カラム	ラジアルパック C ₁₈ , 8 mm I.D.×10cm
移動相	アセトニトリル：精製水=25：75 2.5mM-オクタンスルホン酸, pH3.5 (酢酸)
検出器	UV 254 nm
流量	2 ml/min
資料	10 μl

図7 パラコートの分析例



A：血液及び尿の常成分
B：パラコート 25μg/ml
C：I.S. アミノ安息香酸エチル 50μg/ml

その他の薬毒物

最も中毒事例の多い一酸化炭素中毒では、血中一酸化

炭素ヘモグロビンを勝又等¹²⁾の福井変法(吸光度法)で測定し、現場では検知管法で行う。

その他中毒例の多いものとして、有機リン系農薬、カーバメイト系農薬、向精神薬などがあるが、未知の有機化合物の抽出はスタス・オット法に頼らざるを得ない(図8)。しかし、スタス・オット法は多大な労力と時間を要するため、早期薬毒物の特定を要する毒物混入事件等では採用しがたい。薬毒物の抽出・精製は、薬毒物特定において最も重要な作業であり、機器分析に1時間を要するとすれば、抽出精製には10

日を要するといわれ、目標の不明な分析では決して大きな表現ではない。目標が明確であれば、抽出操作、確認検査とも非常に簡便に実施することができる。目標を設定するうえで、現場の状況、被害状況が参考となるが、最も信頼のおける情報は治療にあたった医師の所見である。

おわりに

我々、鑑定に携わる者にとって、鑑定の背景には重大な人権問題が潜んでいることを銘記しており、例えば、尿中覚せい剤検査では呈色試験、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ・質量分析のすべての検査において陽性反応を認めた場合のみ、覚せい剤を確認したとしている。また、鑑定にあたっては、資料の適正な取り扱いを期し、鑑定時には資料の取り違えをしない工夫をするなど、慎重な取り組みを心がけている。したがって、鑑定はスピードよりも正確性に重点を置いて取り組んでいる。

毒物混入事件などが発生した場合は、被害者の救護、現場保存の徹底、資料の滅失防止、二次被害の拡大防止など、やらなければならないことはたくさんあるが、薬毒物の特定も被害者救護の観点から急がれる。そのためには、関係機関の情報の共有が重要であり、特に初期には最悪の状況を想定して、資料の確保、検査の早期着手に取り組むべきである。科学捜査研究所でも、薬毒物検査の結果を、検査の進展状況を説明したうえで、逐一関係機関に連絡することとしている。新潟のアジ化ナトリウム混入事件では、被害者の入院先に専任の警部又は警部補を配置し、情報交換に当たらせてことが、被害者の

図8 不揮発性薬毒物の分離法

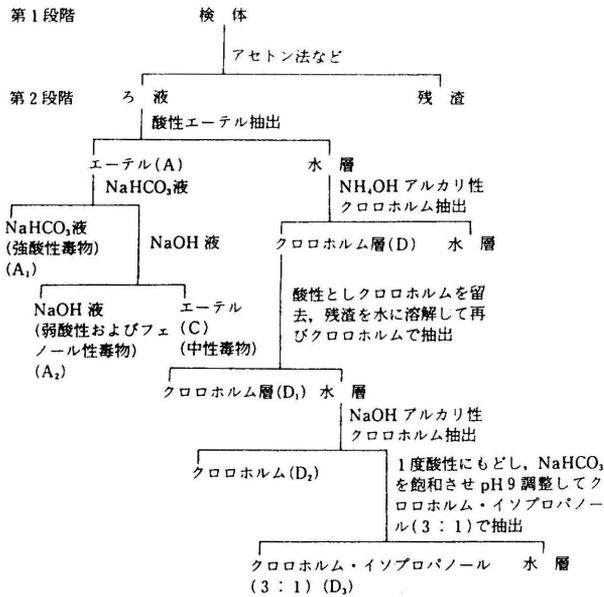


表2 資料の採取・取り扱い

現場で採取できる資料	おう吐物, 食べ残し, 調理器具 配膳器具, ゴミ等
病院で採取できる資料	血液, 尿, 口腔内異物, 胃洗浄液 おう吐物または汚れた衣類等
採取料	全量 (密栓, 冷凍・冷蔵)
留意点	不用意に臭いがかがらない 素手でさわらない 採取容器は物件ごとにかえる

治療, 薬物の特定に効果的であったと聞いている。

薬毒物混入事件等での採取資料について表2に示すが, 資料はできるだけ多く採取してもらいたいのが検査者の願いである。しかし, 治療中の被害者から採取するものとして, 血液であれば10 ml, 尿であれば50 mlを適正採取量と考えている。

和歌山毒入りカレー事件では, 文芸春秋に掲載された中学3年生・三好万季さんの記事のごとく, 警察, 行政,

治療サイドに対する辛らつな批判をたくさん受けたが, 批判を教訓として受け止め, この種事件への的確な対応には, 組織の壁を越えた情報の共有化, 連絡の徹底が最も重要と感じている。

謝 辞

御校閲をいただいた徳島大学医学部法医学教室の久保教授と御協力をいただいた徳島県警察本部の上司・同僚に深謝いたします。

文 献

1. 科学警察研究所：薬物による中毒事故等の発生状況, 第24-39集：1980～1996
2. 平瀬文子, 勝又聖夫, 中村公一, 永田正博：日本法医学雑誌, 30(3)：203, 1976
3. 屋敷幹雄, 小林宏志：日本法医学雑誌, 28(3)：251-252, 1974
4. 日本薬学会：薬毒物化学試験法と注解, 4版, 南山堂, 東京, 1992, pp. 77-83
5. 高久雄一, 増田公彦, 小林豊和, 島村匡：分析化学, 43(11)：897-903, 1994
6. Zhao, J.Y., Thibault, P., Tazawa, T., and Quilliam, M. A.: J. Chromatogr., 781：555, 1997
7. 角田紀子：衛生化学, 29(4)：206-211, 1983
8. 鶴飼茂夫, 広瀬一雄, 河瀬章司：衛生化学, 19(4)：281-286, 1973
9. Pryde, A., Darby, F.G. : J. Chromatogr., 115：107-116, 1975
10. Eksborg, S., Lagerstrom, P., Modin, R., and Schill, G.: J. Chromatog., 83：99-110, 1973
11. 神原敬三：法中毒学ニュース, 3(2)：31-32, 1985
12. Katsumata, Y., Aoki, M., Sato, K., Oya, M., et al.: Forensic. Sci. Int., 18：175, 1981

*The analysis of poisonous material and the actual state**Keizou Kanbara**Forensic Science Laboratory, Tokushima Prefectural Police Headquarters, Tokushima***SUMMARY**

The crime of poisoning against the unspecified multitude have occurred frequently. In those cases, the rapid determination of poisonous material is very important for not only the cure of the sufferer, but also the prevention of the secondary damage. Because those sufferer are sometimes diagnosed as the food-poisoning in early stage, however, the report as the crime of poisoning to the police is also sometimes too late. On the other, there are so many kinds of the poisonous material, therefore the determination of the material is often very difficult. For the criminal judgment and estimation of the material, the clinical informations from doctors is more important. Recently, the cooperation among the related organization, such as administrative offices, police and clinical hospitals have been strengthened. Forensic Science Laboratory of Tokushima Prefectural Police Headquarters is now preparing a lot of analysing equipments for emergency. In this review, I introduce the details of analysis processes for poisoning.

Key words : forensic toxicology, poison, analysis, police science