

化学剤の分析法と現場検知法

瀬戸 康雄

Analytical and On-site Detection Methods for Chemical Warfare Agents

Yasuo SETO

National Research Institute of Police Science, 6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa City 277-0882, Japan

(Received August 1, 2006)

Chemical warfare agents (CWAs) are fast acting and sometimes lethal, even at low levels, and can be classified into nerve gases, blister agents, choking agents, blood agents, vomit agents, tear gases, and incapacitating agents. As countermeasures against CWA terrorism, detection and identification are important. In crisis management, monitoring of CWAs in public places and security checks at territorial borders, big event venues, and executive facilities are performed for protection against terrorism. In consequence management, on-site detection by first responders and laboratory analysis after on-site sampling and transfer are performed for minimization of terrorism damage, leading to personal protection, initial investigation, and emergency lifesaving. In incident management, laboratory analysis is performed to provide evidence at court trials for the prevention of future crimes. Laboratory analysis consists of pretreatment of on-site and casualty samples and instrumental analysis using GC-MS. However, CWAs are easily degraded, and thus are difficult to detect. Instead, it is useful to detect their metabolites and degradation products using *tert*-butyldimethylsilyl derivatization GC-MS or direct LC-MS. Commercially available chemical detection equipment such as gas detection tubes and ion mobility spectrometers are used for on-site detection. We have evaluated the detection performance of such equipment and found that no equipment fulfills the required perfect performance of CWA detection sensitivity, accuracy, response time, return time, and operation. To overcome the drawbacks, we have adopted the monitoring tape method and counterflow introduction atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry and recommend the combination of commercial detection equipment and these new technologies for simultaneous, rapid detection of all CWAs.

Key words—chemical warfare agents; analytical method; on-site detection; chemical warfare terrorism

1. はじめに

化学兵器用剤（化学剤）は、微量で致死性、行動不能性を示す即効性の薬剤である。1994年の松本及び1995年の東京地下鉄においてオウム真理教団によりサリンが無差別に撒かれ、19名の死亡と5000名以上の負傷者を出し、世界を震撼させた。^{1,2)} これら化学剤を用いたテロ（化学テロ）が発生した場合、危機管理的な対応のうちで、原因物質の「検知・特定」が最重要となる。すなわち、1) テロが発生する前（事前管理）のテロ発生防止を目的とした大規模イベント、重要施設、水際等での危険物の「モニタリング、セキュリティーチェック」、2) テ

ロ発生直後（事後管理）の個人防護、救急救命、初動捜査的観点からの被害最小化を目的とした初動措置隊（警察機動隊、消防救助機動部隊、海上保安庁特殊救難隊）による「現場検知」、並びに現場資料を搬送して専門分析機関で実施する「ラボ分析」、3) テロ発生以降（事件管理）の犯罪立証的観点からの再犯抑止を目的としたラボ分析（毒物鑑定）である（Fig. 1）。ラボ分析においては、現場試料や被害者生体試料のスクリーニング的予試験、前処理、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）を中心とした機器分析による原因物質の迅速な検知・特定がなされる。化学剤は易分解性であり、時間とともに証拠資料から剤そのものの検出が困難となり、代わってその代謝・分解物の検出が有効となる。また、化学剤の合成中間体、副産物等の関連化合物も化学剤存在の有効な指標となる。薬学会の環境・衛生系

科学警察研究所（〒277-0882 柏市柏の葉 6-3-1）

e-mail: seto@nrips.go.jp

本総説は、日本薬学会第126年会シンポジウム S38 で発表したものを中心に記述したものである。

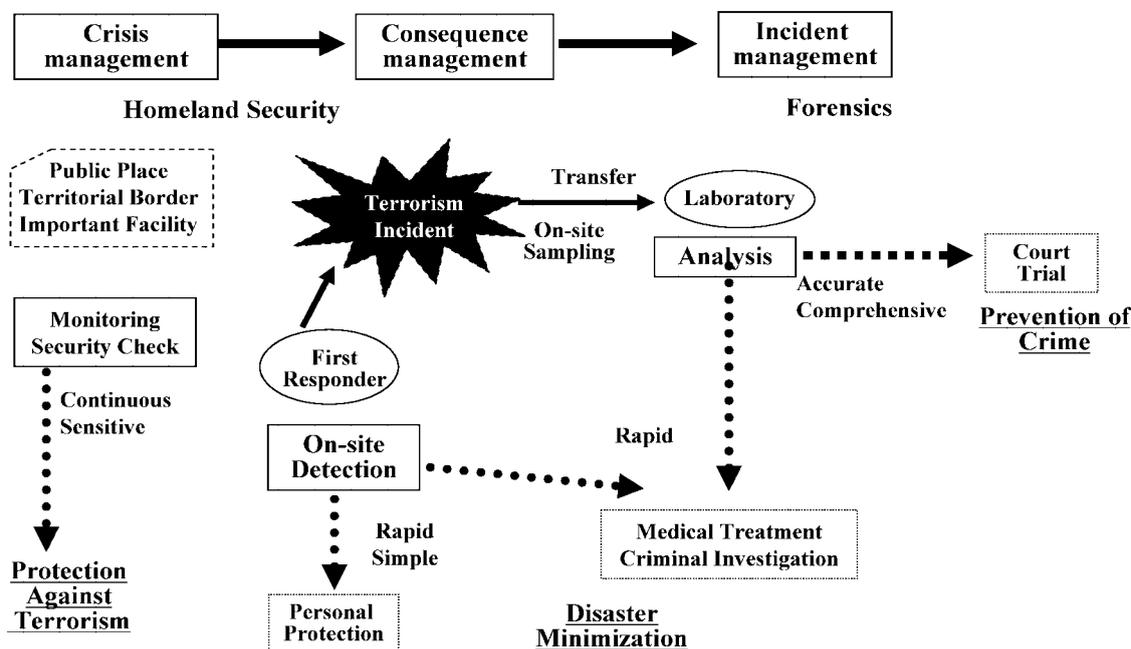


Fig. 1. Detection and Identification of Causative Toxic Substances in Chemical Warfare Terrorism Countermeasure

薬学分野で培われた毒物分析技術は、化学剤の高感度検知・同定法としてのみならず、生体内標的高分子（酵素等）とのアダクトの検出による化学剤曝露の証明法として活用される。一方、危険物モニタリング、現場検知においては、携帯型・設置型の検知資機材を用いた迅速な簡易検知がなされるが、薬学会の物理系薬学（分析化学）分野で培われたセンシング技術の貢献が期待される。筆者は、警察の鑑定機関である科学警察研究所（科警研）の専門家としてサリン事件の毒物鑑定に携わり、安心、安全な社会を目指す警察のミッションから、神経ガスを中心とした化学剤の分析法の新規開発に取り組んでいる。9.11 米国同時多発テロ事件以降は、化学剤の現場検知法の研究を手掛けている。本総説では、化学剤テロ事案において用いられるラボ分析法、現場検知法の実状を、筆者の研究成果と併せて紹介し、これから目指すべき技術開発の方向性に関して述べる。

2. 化学剤について

2-1. 化学剤の定義 化学剤³⁻⁵⁾は作用により、神経ガス（神経シナプスのコリンエステラーゼ活性を阻害し、アセチルコリンを蓄積させ、神経伝達を攪乱する：サリン等）、びらん剤（皮膚、目及び呼吸器に作用して、その接触面をびらんさせる：マスタードガス等）、窒息剤（鼻、喉、肺等の呼吸器系に傷害を与え、呼吸を困難にする：ホスゲン

等）、血液剤（細胞の正常な酸素消費を阻害する：青酸ガス等）、くしゃみ剤（呼吸器粘膜や眼を刺激し、くしゃみ、咳、吐き気、頭痛を催させる：ジフェニルクロロアルシン等）、催涙剤（眼、鼻及び咽喉の粘膜を刺激して、流涙、くしゃみ、咳を生じさせる：2-クロロアセトフェノン等）、無力化剤（身体的又は精神的にヒトを一時的に活動できなくする：3-キヌクリニジルベンジラート等）に分類される。テロで使用される可能性の高い、代表的な化学剤の構造式を Fig. 2 に示す。カプサイシン類を除いてすべて合成化学物質であり、化学兵器としての用途しかない神経ガス、びらん剤、くしゃみ剤から、民性用途の高い血液剤、窒息剤まで様々である。

化学剤の一部は、化学兵器禁止法⁶⁾（化学兵器の禁止及び特定物質の規制等に関する法律、1997年3月19日施行）の対象であり、兵器として使用される「毒性物質」とその原料となる物質のうち化学兵器製造用に供される恐れの高い物質が「特定物質」と、それ以外の毒性物質及びその原料となる物質のうち化学兵器製造用に供される恐れのあるものが「指定物質」と定義され、その製造、所持、使用は法的に制限される。毒性物質の構造を Fig. 3 に示す。Figure 3(1)から Fig. 3(4)は神経ガスであるが、物性（揮発性、安定性）、毒性（体内動態性、コリンエステラーゼ（ChE）活性阻害力⁷⁾）の観点

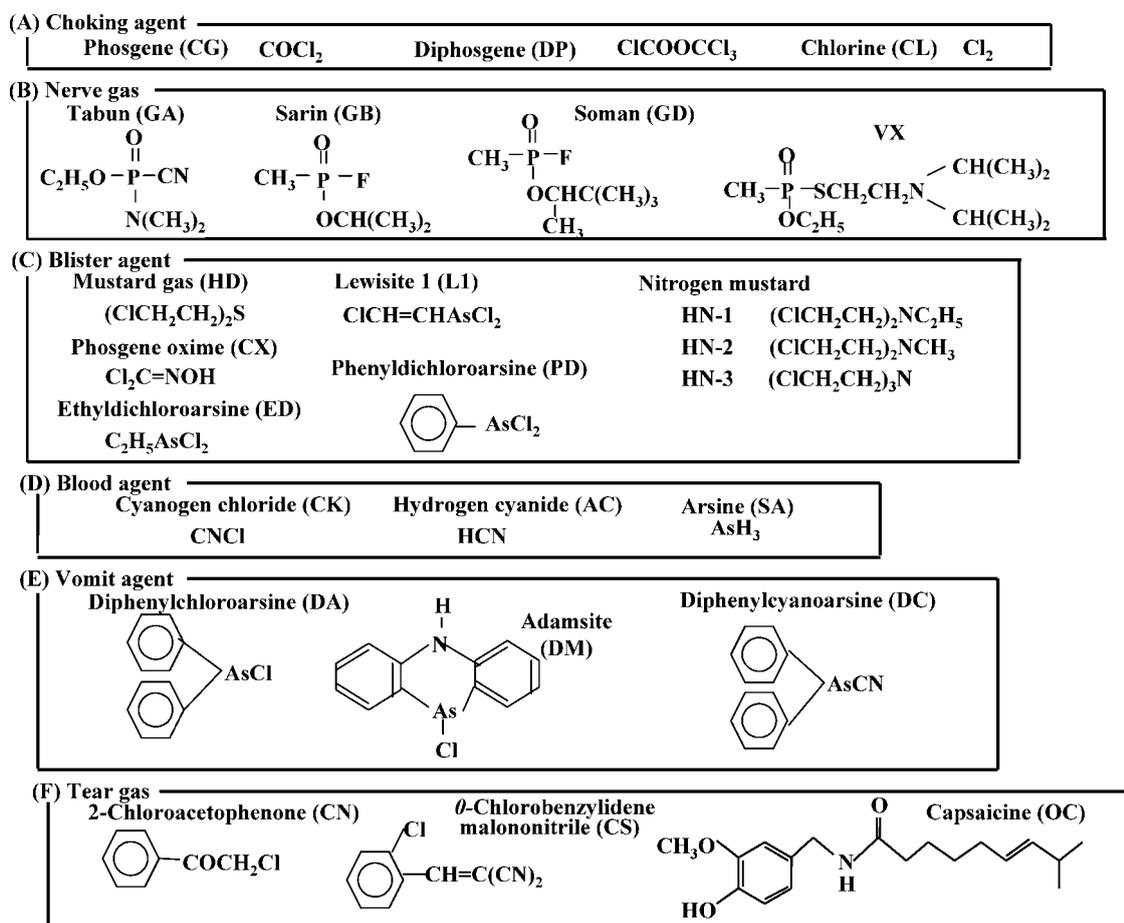
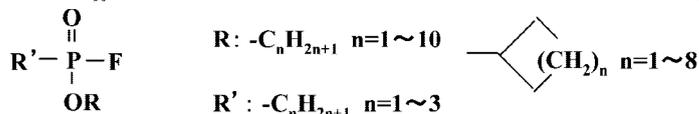
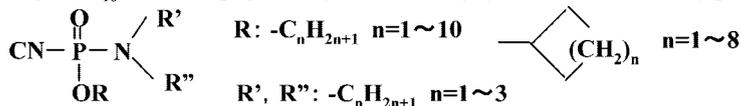
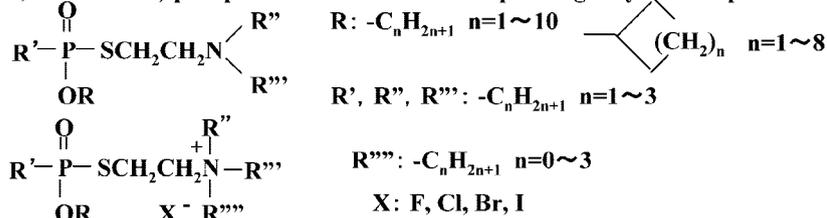
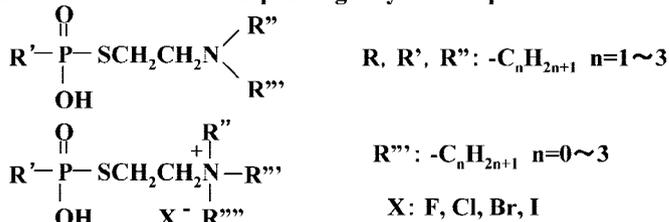


Fig. 2. Structures of Chemical Warfare Agents

から化学兵器として使用され得る化合物が登録されている。びらん剤は、ヘテロ元素を含む塩素化合物であり、ヒ素に塩素が直接2個結合するルイサイト1及びこの塩素が2-クロロビニル基と置換したルイサイト2と3、硫黄に2-クロロエチル基が2個結合した硫黄マスタード類（例外：2-chloroethylchloromethylsulfide）、窒素に2-クロロエチル基が2個以上結合した窒素マスタード類である。天然物のなかで、麻痺性貝毒のゲアニジウム系化合物サキシトキシン、植物毒の蛋白性リシンも特定物質に登録されているが、作用や物性、その分析法に関しては生物剤に近い物質であり、本総説では対象としない。なお、天然毒の新規な裁判化学的分析法として、筆者は質量分析を提案している。⁸⁾

2.2. 化学剤の性質 作用の様々な化学剤は、物性においても様々であり、ガス性の血液剤、窒息剤、揮発性の神経ガス、びらん剤、難揮発性のVX、くしゃみ剤、催涙剤、無力化剤に分かれる。

代表的な化学剤の物性・毒性をTable 1に示す。テロ現場で化学剤が発散される状況としては、1) 砲弾等が発射され現場に着弾・爆発し化学剤が散乱する、時限装置でセットされた爆弾が爆発し、化学剤が散乱する、2) 化学剤が噴霧器でエアロゾルとして拡散する、3) 化学剤が撒かれ、自然蒸発により拡散する、4) 飲食物等に添加された化学剤を被害者が摂取する、という4つが考えられるが、化学剤の蒸気又はエアロゾルを呼吸器から吸入したり、皮膚等から吸収したり、化学剤を摂取したりして体内に取り込まれ中毒を引き起こす。大規模災害になり得るものは吸入経路であり、Table 1の中で特に揮発度 (mg/m^3) と半数致死濃度 (LCt_{50} , $\text{mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3$) が重要である。サリンの値は $23000 \text{ mg}/\text{m}^3$ と $150 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3$ であり、致死濃度を上回る揮発度を有するサリンが撒かれると無防備のヒトにいかにか危険かは、東京地下鉄サリン事件で多くの方に死傷を招いたことから伺える。

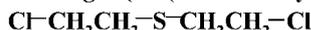
(1) O-Alkyl (<C₁₀, including cycloalkyl) alkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr)-phosphonofluoridates(2) O-Alkyl (<C₁₀, including cycloalkyl) N,N-dialkyl(Me, Et, n-Pr or i-Pr) phosphoramidocyanidates(3) O-Alkyl (H or <C₁₀, including cycloalkyl) S-2-dialkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr)-aminoethyl alkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr) phosphonothiolates and corresponding alkylated or protonated salts(4) S-2-Dialkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr)-aminoethyl hydrogen O-alkyl (H or <C₁₀, including cycloalkyl) phosphonothiolates and corresponding alkylated or protonated salts

(5) Sulfur mustards

2-Chloroethylchloromethylsulfide



Mustard gas (Bis(2-chloroethyl)sulfide)



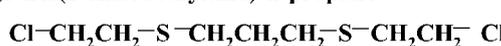
Bis(2-chloroethylthio)methane



Sesquimustard (1,2-Bis(2-chloroethylthio)ethane)



1,3-Bis(2-chloroethylthio)-n-propane



1,4-Bis(2-chloroethylthio)-n-butane



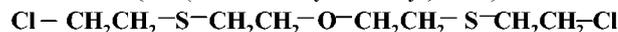
1,5-Bis(2-chloroethylthio)-n-pentane



Bis(2-chloroethylthiomethyl)ether

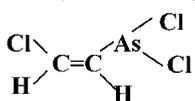


O-Mustard (Bis(2-chloroethylthioethyl)ether)

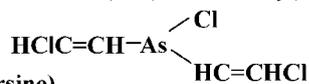


(6) Lewisites

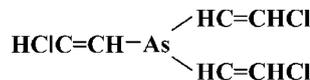
Lewisite 1 (2-Chlorovinyl)dichloroarsine



Lewisite 2 (Bis(2-chlorovinyl)chloroarsine)

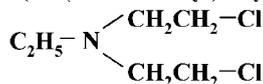


Lewisite 3 (Tris(2-chlorovinyl)arsine)

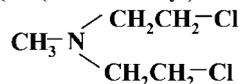


(7) Nitrogen mustards

HN1 (Bis(2-chloroethyl)ethylamine)



HN2 (Bis(2-chloroethyl)methylamine)



HN3 (Tris(2-chloroethyl)amine)

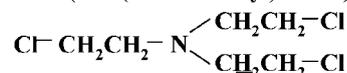
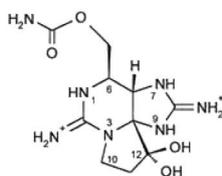


Fig. 3.

(8) Saxitoxin



(9) Ricin

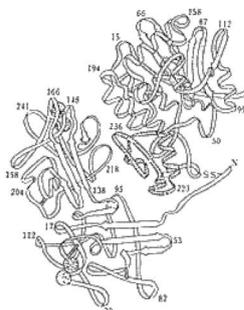


Fig. 3. Toxic Compounds Registered in the Law of the Prohibition of Chemical Weapons and the Regulation of Specific Substances

Table 1. Properties of Chemical Warfare Agents

Agent	Vomit		Blood		Blister			Nerve	
	CG	AC	CK	HD	L1	GA	GB	GD	VX
M.W.	99	27	61	159	207	162	140	182	267
Melting point (°C)	-118	-15	-7	15	-18	-49	-57	-42	-39
Boiling point (°C)	8	26	16	217	190	240	151	198	298
Vapor pressure (mmHg)	1565	816	1002	0.092	0.525	0.084	1.97	0.35	0.00014
Volatilization (mg/m ³)	6×10 ⁶	0.9×10 ⁶	3×10 ⁶	600	4500	560	23000	2000	1.6
Vapor density	1.42	0.69	1.22	1.27	1.89	1.07	1.09	1.01	1.03
LCt ₅₀ (man) (mg·min/m ³)	3200	4500	11000	1500	1500	300	150	60	40
ICt ₅₀ (man)	1600	2000	7000	1000	300	100	75	25	5
Skin penetration				3—5			10—15	10—15	5—7
Odor	New mown hay	Almond	Irritant		Irritant	Fruit		Fruit	
Water solubility (%)	0.9	∞	6.4	0.8	0.05	12	∞	1.5	1—4
Effect	Lung	Respiration inhibition fast		Eye, skin blister fast		Miosis, respiration repression, vomiting, sweat slow			

3. 化学テロの対処

化学テロの対処における検知、特定としては (Fig. 1), 事前管理では設置型連続検知装置を重要施設や空港に設置して、化学剤のセキュリティーチェックが行われる。大規模な中毒事案、被害者が出る不審事案が発生した場合、消防及び警察は現場に急行し、被害者に対する応急処置、医療機関への搬送が行われる。犯罪が関与すれば「事件」と認知され、捜査が始まる。化学剤が疑われれば「化学テロ」と認知され、一刻も早い中毒起因物質の検知・同定が重要になる。化学剤の検知、特定は、テロ現場で実施する「現場検知」と、現場採取試料や被害者生体試料を分析機関に搬送して専門検査を実施する「ラボ分析」の2つに大別される。事件発生おおよ

ね1日以降は、事件管理として、ラボ分析は犯罪の立証として耐え得る化学的証拠を提供する鑑定を実施する。1994年の松本サリン事件では、事件発生当初は原因不明のまま推移し、長野県衛生公害研究所においてサリンが検出されて始めて化学テロ事件と認知され、治療・捜査・鑑定が進展した。1995年の東京地下鉄サリン事件では、現場資料が近接する警視庁の科学捜査研究所(科捜研)に搬送され、事件発生2時間後にサリンが同定された。²⁾ 両事件ともに、現場検知は有効でなかった。しかし、ラボ検査から結果が得られるには、搬送も含め時間が掛かり、資料の搬送・保存中に化学剤が消失・変化する可能性があり、しかも化学剤を安全・確実に検査できる分析機関は限られる。現場検知は、一刻も早

い化学剤の検出という危機管理の要求を満たし、事後管理的に化学剤の検知体制の構築が進められている。⁹⁾

4. 化学剤のラボ分析

4-1. ラボ分析の概要 化学剤は、毒性作用や強さ、発現時間、物性に関して様々であるが、一般的に不安定であり、水中で分解し毒性作用を失う。体内に取り込まれると、代謝、分解を受け、未変化の化学剤そのものが検出される可能性は少ない。このような化学剤の分析に関しては、化学兵器禁止条約¹⁰⁾に関連した化学的な査察における検証分析、化学剤に係る犯罪捜査に関連する法科学的分析、化学テロに関連する危機管理的分析⁹⁾に大きく分かれる。化学査察に関しては、国際的な推奨方法が提示され、¹¹⁾ 日本では財化学物質評価研究機構が分析法開発、検査実務を行っている。^{12,13)} 主に、砲弾や環境中の化学剤や関連物質の特定に向けられており、GC-MS が標準的な分析法と位置付けされている。化学剤の全般的分析法の総説、¹⁴⁻¹⁶⁾ 分解物等の誘導体分析法の総説¹⁷⁾が参考となる。法科学的分析では、薬学会から出版された薬毒物試験法と注解2006に化学剤分析の全般的な解説がされている。¹⁸⁾ その他、神経ガスに関する分析法、¹⁹⁾ サリン事件に係る分析法^{20,21)}に関する総説がある。

事後管理のラボ分析には、迅速で正確な剤の特定が要求される。テロ対処では、都道府県警察本部の科捜研が対応するが、警察庁に属する国立研究機関の科警研は都道府県警察本部から囑託を受けて鑑定を実施する。通常の化学分析技能・経験に加えて、安全な取扱環境（スクラバー式ドラフト、専用実験施設、検知資機材、解毒剤、除染剤）を有し、化学剤特有の技能と経験を持った研究員が取り扱うことが望ましい。資料としては、現場資料の水溶液（排水、環境水、除染液）、土壌、現場大気、固形物（ゴム、高分子素材、塗料、衣類）、拭き取り物（油性付着物、塵埃、残渣）がある。生体資料は、化学剤に曝露した被害者の血液、尿、皮膚、毛髪及び臓器等である。化学剤は、現場で発散された時点ではヒトに中毒を引き起こすほどの量があるが、発散されたのち、初動措置隊が現場に急行し資料を採取し搬送する間に、また資料保管中、さらに分析操作中（特に前処理過程で）に分解する。血液剤や窒息剤は飛散して現場で資料を採取することは困難である。

VX や窒素マスタードを除き、神経ガス、びらん剤、くしゃみ剤は水に溶解すれば比較的速やかに分解し、⁴⁾ 生体内では急速に分解・代謝される。特に、神経ガスのアルカリ性条件下での分解は速い。したがって、化学剤そのものの検出に加えて、その代謝・分解物の検出・特定が实际的である。¹²⁾ 神経ガスは、アルキルメチルホスホン酸に加水分解され、最終的にメチルホスホン酸になる。²²⁾ タブンは別のルートで分解する (Fig. 4)。マスタードガス類や窒素マスタードは、水中で脱塩素反応によりスルホニウムカチオンやアミノウムカチオンを生成し、水と反応してアルコールに変換し、さらに加水分解を受け、水溶性のチオジグリコールやエタノールアミン類となる。ルイサイト1は、容易に加水分解して2-クロロビニル亜ヒ酸になり、さらに酸化、縮合を受ける (Fig. 5)。くしゃみ剤のジフェニルクロロアルシン、ジフェニルシアノアルシンは、加水分解してジフェニルアルシン酸に変換する。催涙剤の2-クロロアセトフェノンやo-クロロベンジリデンマロノニトリルは、加水分解を受け、最終的に安息香酸類に変換する。化学剤は、体内では代謝を受け、加水分解物、酸化物、抱合体、高分子とのアダクトに変換する。

化学剤の種類及び試料形態別の分析可能性を Table 2 に示す。血液剤、窒息剤は低沸点化合物であり、容易に飛散して現場で捕集することは難しいが、空気試料が得られれば、GC やガス検知管で定性、定量が可能である。青酸ガスは、現場でアルカリ水に吸収捕集すれば、ヘッドスペース (HS)-GC 法で分析可能である。大気中の神経ガス、マスタードガス、窒素マスタードは、現場で捕集しても吸着が強く、実験室で検出される可能性は低い。現場で Tenax 等に吸着濃縮して実験室で熱脱着装置にかけて GC 注入すれば感度よく検出できる。不安定なルイサイト1は、現場大気試料の直接捕集は不可能であり、ジメルカプト化合物を含む溶液に捕集吸収すれば、実験室の GC 分析で2-クロロビニル亜ヒ酸の誘導体化合物を検出できる。高沸点化合物のくしゃみ剤や催涙剤は、大気から捕集することは現実的でなく、現場の拭き取り資料から検出する。

現場で採取する液体、固体、拭き取り資料からは、様々な化学剤が検出され得る。血液剤、窒息剤は現場採取資料に存在する可能性は低い。青酸ガ

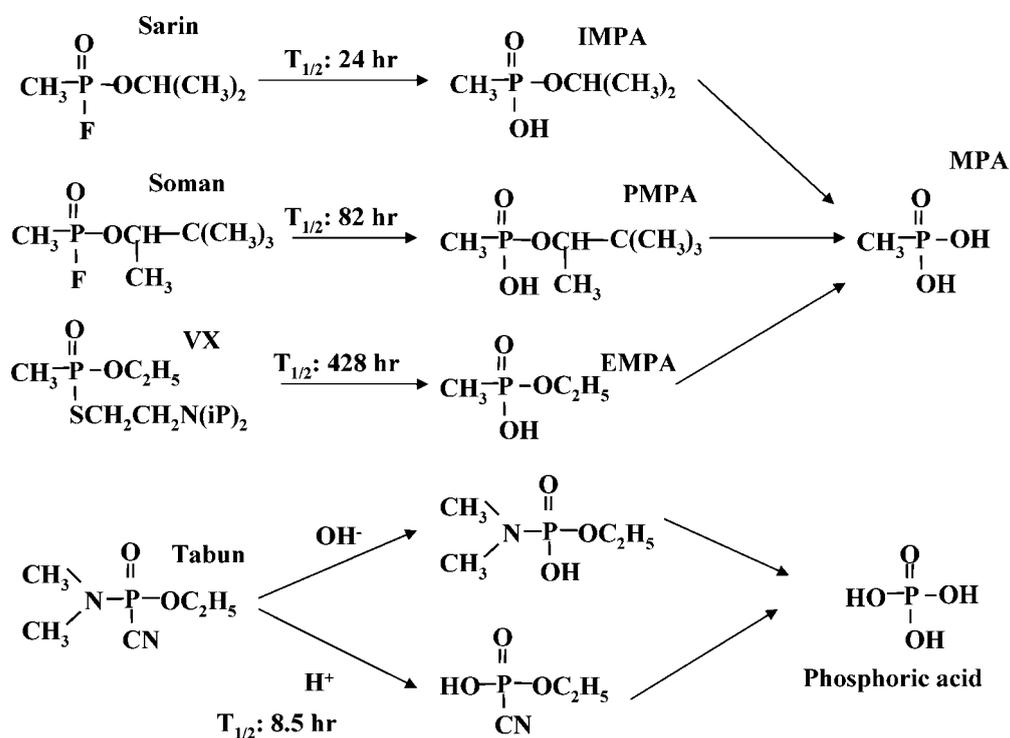


Fig. 4. Hydrolysis of Nerve Gases

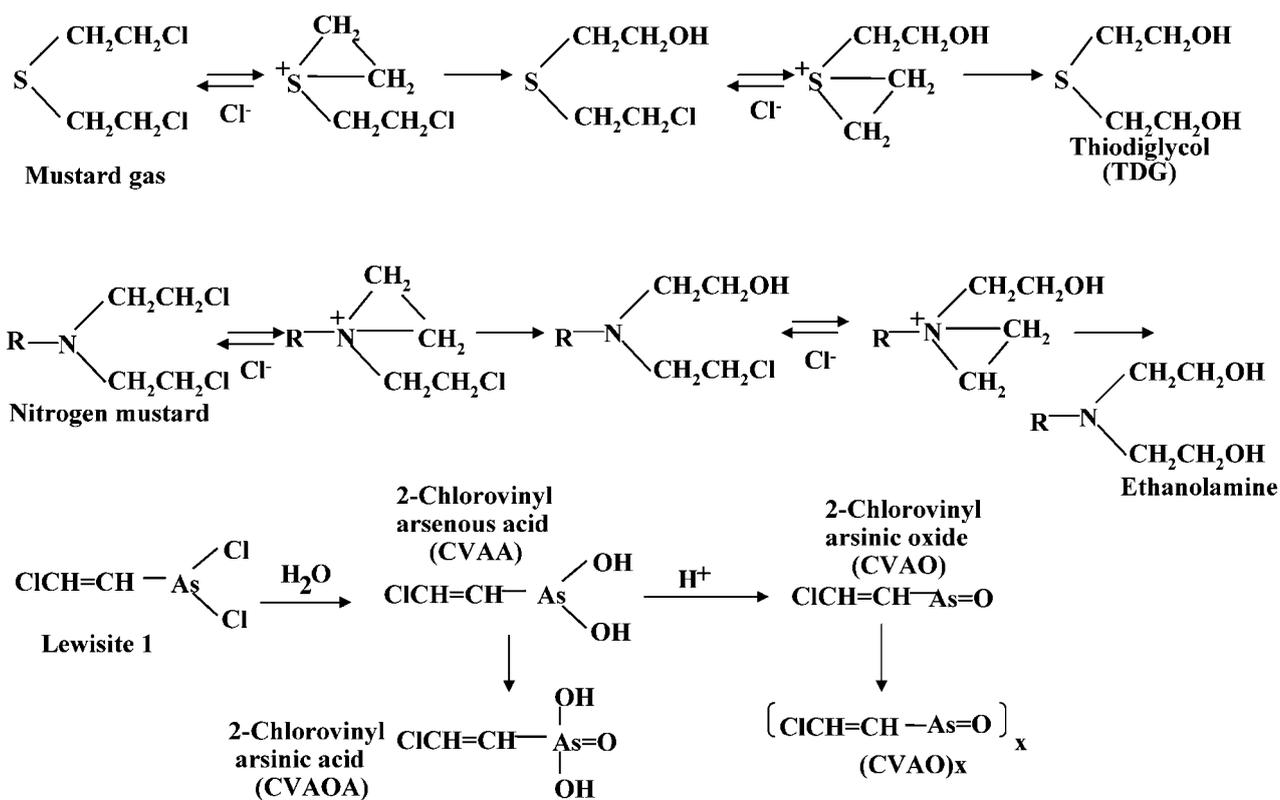


Fig. 5. Hydrolysis of Blister Agents

Table 2. Possibility and Analytical Methods Applied to Detection and Identification of Chemical Warfare Agents and Degradation Products in Various Samples

Agent	On-site air sample		On-site environmental sample		Biological sample	
	Air	Trap-concentration	Agent	Degradation	Agent	Degradation metabolite Adduct
Choking agent	GDT	×	×		×	LC-MS (albumin)
HCN	GC	Alkaline/HS-GC	HS-GC		HS-GC	
CICN/AsCl ₃	GC/GDT	×	×		×	
Nerve gas	△	Tenax/GC-MS	GC-MS	Der. GC-MS LC-MS	Der. GC-MS LC-MS	LC-MS, GC (ChE)
HD	△	Tenax/GC-MS	GC-MS	Der. GC-MS LC-MS	Der. GC-MS LC-MS	LC-MS (hemoglobin)
HN	△	Tenax/GC-MS	GC-MS	Der. GC-MS LC-MS	Der. GC-MS LC-MS	
L1	×	Dithiol/der. GC-MS	GC-MS	Der. GC-MS	Der. GC-MS	
Vomit agent	×	×	GC-MS	LC-MS LC-ICP/MS	LC-MS LC-ICP/MS	
Tear gas	×	×	GC-MS		△ (OC)	△ (OC)

GDT : gas detection tube, der. : derivatization.

スには水に溶けた状態で回収されれば、HS-GC法で検出できる。現場遺留物中に神経ガス、びらん剤、くしゃみ剤、催涙剤が分解せずに存在する場合には、資料の抽出物からGC-MS分析で検出できる。分解物に関しても、液体クロマトグラフィー(LC)-MS法を用いると、化学剤に特徴的なメチルホスホン酸類、チオジグリコール、エタノールアミン類は検出できる。誘導体化GC-MSやLC-誘導結合プラズマ質量分析(LC-ICP/MS)を用いても検出は可能である。²³⁾

化学剤に曝露した被害者の血液等からは、化学剤が直接検出される可能性は低い、青酸は容易にHS-GCで検出でき、安定なカプサイシンも検出され得る。代わって、神経ガス、びらん剤、くしゃみ剤はその代謝物の検出が曝露の証明になる。LC-MS、誘導体化GC-MS、LC-ICP/MSが活用できる。また、マスタードガスについては特徴的なβリアーゼ代謝物の検出が有効である。²⁴⁾最近、曝露の証明として、血中半減期の長い化学剤の生体内高分子アダクトの検出が注目されている。Noortらが精力的に研究を進めており、神経ガスとChE、びらん剤とヘモグロビン、アルブミンやDNA、ホスゲンとアルブミンとのアダクトをプロテアーゼや化学反応で中低分子化合物に導き、誘導体化GC-MS

やLC-MSで同定する方法を開発した。²⁵⁾筆者らも、神経ガスとChEやキモトリプシンとのアダクトについて、プロテアーゼで加水分解後LC-MS/MSを用いた消化ペプチドの配列を確認する手法を採用して、神経ガスが不可逆的に結合した活性中心セリン残基を含む消化ペプチドを検出することにより神経ガス曝露の証明が可能であることを報告している。^{26,27)}また、神経ガスのChEアダクトについては、フッ化ナトリウムを添加してアダクトから神経ガスを再生成させ、濃縮後GC-MS分析により曝露の証明が可能となっている。²⁸⁾

以下、筆者らの開発した化学剤分析法を紹介する。

4-2. 青酸の分析 青酸は、代表的な毒物でもあり、その分析法については諸分野で開発されている。HS-GC法は、迅速・簡便な揮発性毒物の検出・定量法であり、²⁹⁾キャピラリーポーラスポリマー系カラムを採用し、選択的検出器であるNPDを用いて高感度な青酸の検出法が確立されている。^{30,31)}本法は、könig吸光光度法で問題となるチオシアン酸の妨害を受けない。³²⁾Figure 6に手法の概略とクロマトグラムの一例を示す。検出感度は0.5 ng/mlであった。

4-3. 揮発性化学剤の分析 サリン事件の鑑定では、証拠資料からのサリン及びその加水分解物の

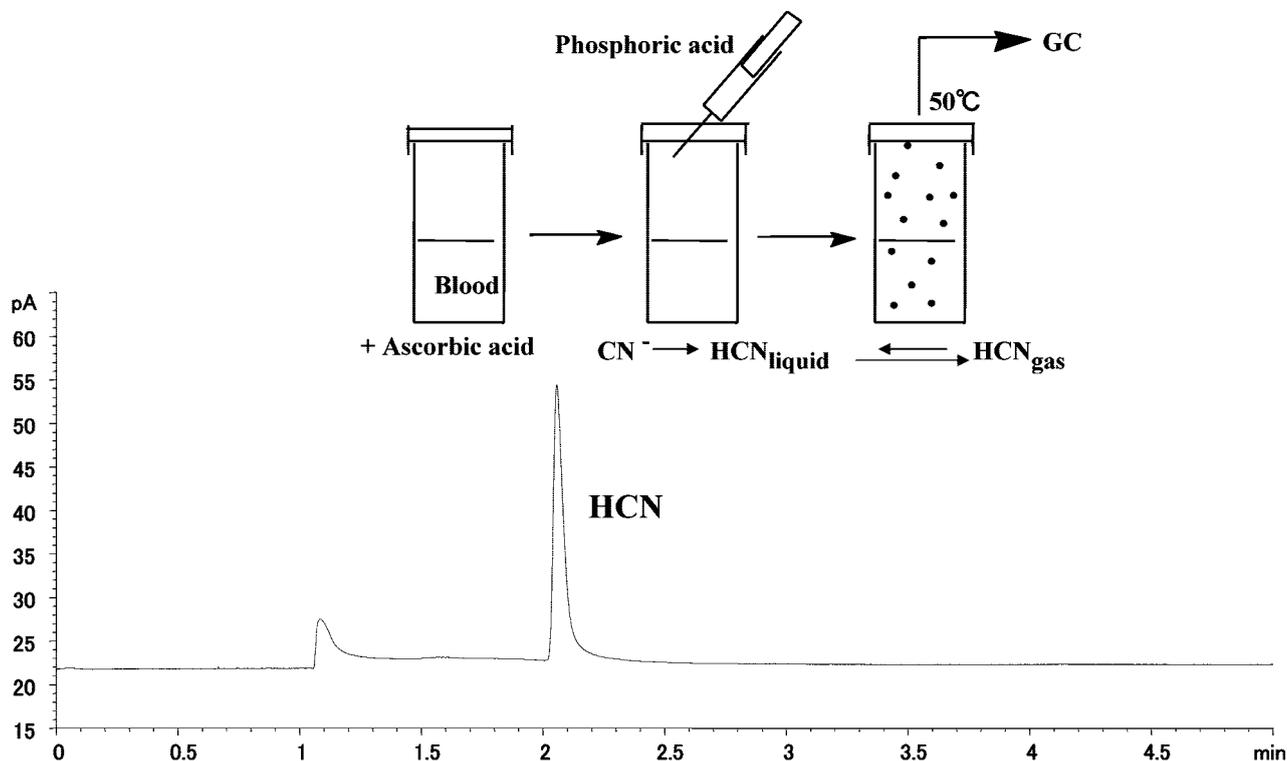


Fig. 6. Head-space Gas Chromatography of Blood Cyanide

In closed glass vial (8.74 ml), 0.5 ml of human blood containing 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of cyanide was mixed with 0.5 ml of 4% (w/v) phosphoric acid containing 30 μmol of ascorbic acid, and incubated at 50°C for 30 min. Five hundreds μl of head-space was injected to a gas chromatograph which was operated under the following conditions. Agilent 6980 GC; column: HP-PLOT Q (0.53 mm \times 30 m, thickness 40 μm), 120°C, carrier: He 5 ml/min, injection split (ratio, 5 : 1), 200°C; detection: NPD, 250°C.

含有の証明を主要に行った。サリンの水中半減期は約1日であり、体内では分解は速いので、神経ガスの存在の証拠となる加水分解物の検出が有効であった。Figure 7に、推奨ラボ検査体系を示す。現場で採取した資料である水、土砂はガラスバイアルに取りテフロンシール付きキャップで蓋をする。化学剤が曝露した現場(表面)を脱脂綿で乾式に拭き取り、バイアルに取る。これら現場資料は、搬送保存中に2次曝露災害が起こらないように活性炭を敷き詰めた密閉式ステンレス容器に入れ、科捜研へ搬送する。被害者の剖検時又は治療時の生体資料は、同様にバイアルに取り科捜研へ搬送する。神経ガス中毒が疑われれば、血液資料を遠心分離で血球と血漿に分け、各々基質としてアセチルチオコリンとブチリルチオコリンを用い、DTNB吸光光度法によりChE活性を測定し、³³⁾神経ガス曝露の証明とする。血液から血漿を分離し、プロカインアミドアフィニティークロマトグラフィー及びSDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法によりブチリルコリンエステラーゼを単離し、キモトリプシン消化-LC-MS法

により神経ガスアダクトの検出を試みる。²⁷⁾

水試料は、pH中性でジクロロメタン抽出する。拭き取り試料及び土砂試料は、ジクロロメタン抽出し、続けて水抽出しpHを中性とし、両者を合わせて振とう抽出する。血液は、過塩素酸による除蛋白後、pHを中性に戻し、ジクロロメタン抽出する。有機相は、40°Cでロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し、GC分析する。化学剤、合成中間体、副産物等の非極性化合物が検出される。水相からは、化学剤の加水分解物が検出される。有機溶媒抽出で抽出された揮発性化学剤は、微極性カラムを用いた40°Cからの昇温プログラムにより検出・同定できる。Figure 8に化学剤と関連化合物の全イオンクロマトグラムの一例を示す。³⁴⁾直鎖アルカンを指標としたretention indexと検出ピークの電子イオン化(EI)質量スペクトル、正又は負のメタン化学イオン化スペクトルを標品(又は文献値、MSスペクトルライブラリー)と比較して同定する。EI法の検出感度は、ルイサイト1を除いておおむね1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。化学剤は、特徴的なヘテロ原

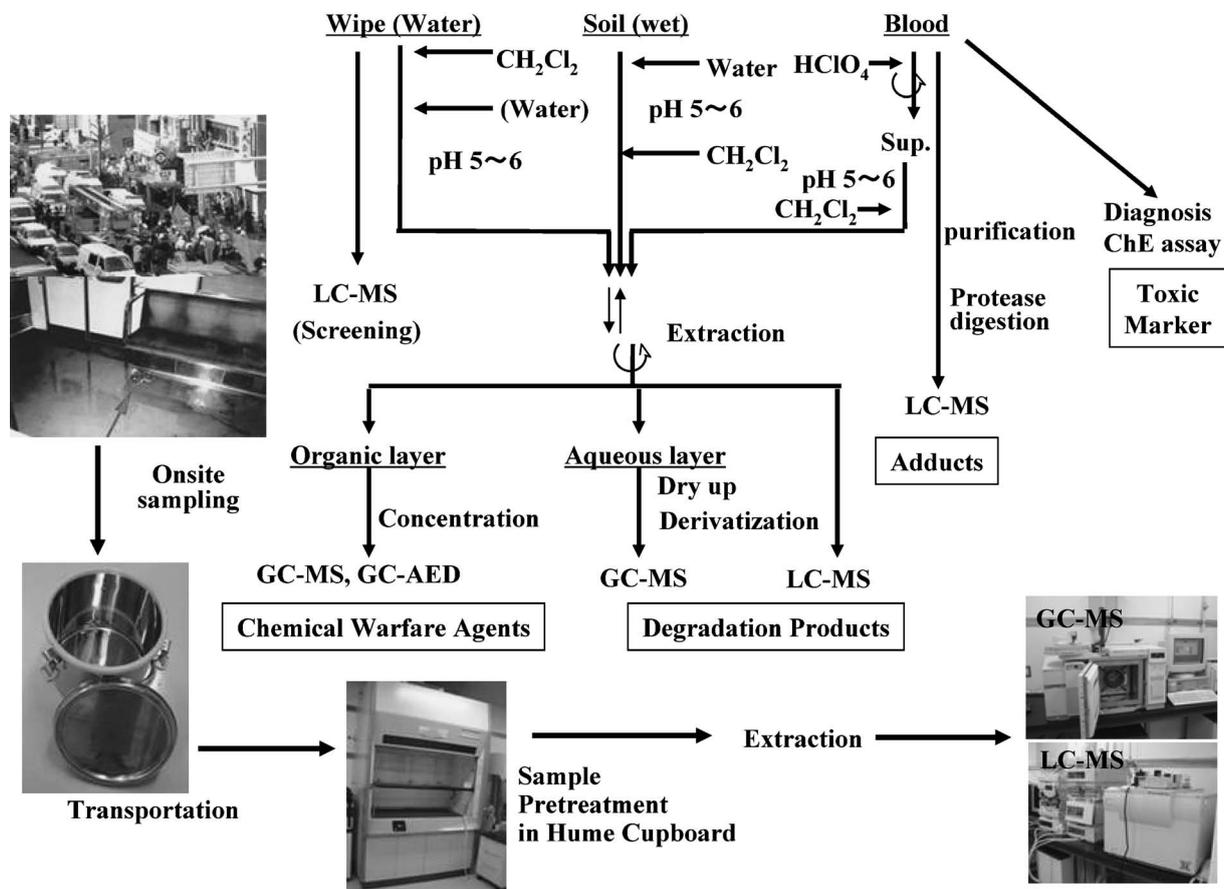


Fig. 7. Laboratory Analytical Procedure for Detection and Identification of Volatile Chemical Warfare Agents

子を含有するので、元素選択的な検出が有効である。¹²⁾ 分析例を Fig. 9 に示す。検出感度は、各元素選択的検出においておおむね $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

4-4. 揮発性化学剤加水分解物の分析 非極性の化学剤である神経ガス、びらん剤は、加水分解して極性のメチルホスホン酸類、チオジグリコール、エタノールアミン類になるが、GC-MS 分析は不可能であり、誘導体化反応で揮発性物質に導き、GC-MS 分析が可能となる。アルキル化、エステル化、シリル化反応が用いられるが、¹⁷⁾ 筆者らは定量的誘導体化、誘導体化物の安定性、質量スペクトルでの特徴的な解裂パターンを考慮して、*tert* ブチルジメチルシリル (TBDMS) 誘導体化反応³⁵⁾を採用している。Figure 10 に反応スキームを示す。水試料を乾固後、 $50 \mu\text{l}$ のアセトニトリルに溶解し、 $50 \mu\text{l}$ の *N*-methyl-*N*-*tert*-butyldimethylsilyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) を加え、 60°C で 1 時間加温し、その一部を GC-MS 分析する。VX の分解物メチルホスホン酸エチル (EMPA)、サリンの分解物メチルホ

スホン酸イソプロピル (IMPA)、ソマンの分解物メチルホスホン酸ピナコリル (PMPA) 等のメチルホスホン酸モノアルキルエステル (RMPA) は、モノ TBDMS 体に変換する。RMPA の分解物メチルホスホン酸 (MPA) は、ジ TBDMS 体に変換する。^{22,36)} チオジグリコールは、ジ TBDMS 体に変換する。³⁷⁾ チオジグリコールは、水試料の乾固過程で揮発・消失するので、試料溶液に $500 \mu\text{M}$ の KCl を添加して消失を防ぐ。窒素マスタード HN1 及び HN2 の分解物エチルジエタノールアミン及びメチルジエタノールアミンは、ジ TBDMS 体に変換する。HN3 の分解物トリエタノールアミンは、トリ TBDMS 体に変換する。³⁸⁾ エタノールアミン類も水試料の乾固過程で揮発・消失するので、試料に 0.2 mM の HCl を添加して消失を防ぐ。サリンとマスタードガスの分解物の TBDMS 誘導体化物の GC-MS 分析の一例を Fig. 11 に示す。水試料 0.5 ml からの検出感度は、RMPA で約 $20 \text{ ng}/\text{ml}$ 、チオジグリコールで $5 \text{ ng}/\text{ml}$ 、エタノールアミン類で $2.5\text{--}10 \text{ ng}/\text{ml}$

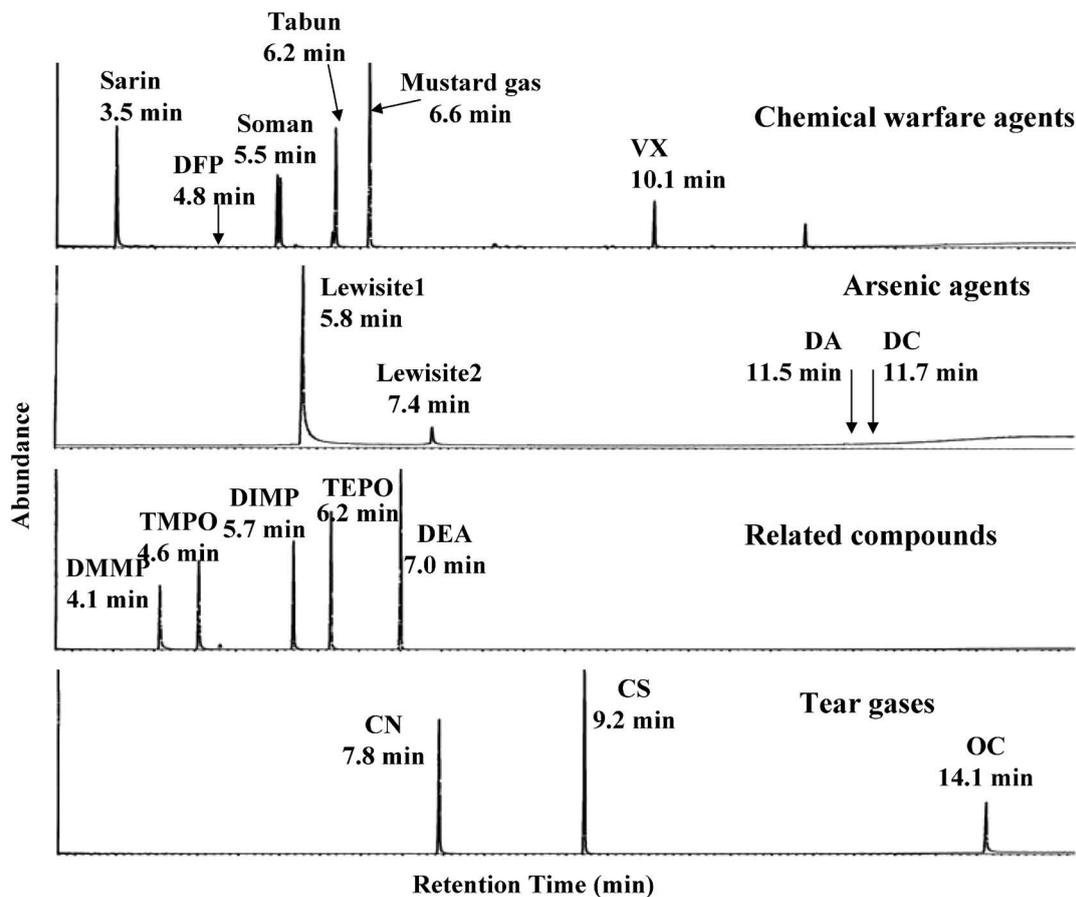


Fig. 8. Total Ion Chromatogram of Chemical Warfare Agents and Related Compounds

GC-MS conditions follows. Agilent 6980 GC-5973B MS; column: HP-5 ms (0.25 mm×30 m, thickness 0.25 μm), 40°C (1 min)→20°C/min→290°C (5 min), carrier: He 0.7 ml/min, injection split (50 : 1): 250°C, scan m/z 40–320, electron ionization (EI, 70 eV, 60 μA). Injection amounts were 250 ng except for lewisite 1 (1 μg).

であった。

神経ガスの分解物の検出に関しては、サリン事件の鑑定の経験から試料によっては検出されないことが多く、適切な前処理が必要であった。土砂中のアルカリ土類金属は、MPAと結合し、土砂水抽出液の乾固過程で不動化しTBDMS化が起こらない。強陰イオン交換処理でアルカリ土類金属を除去することにより検出率が向上した。²²⁾ 試料中の夾雑物中にはMTBSTFAと反応する極性化合物が含まれるとTBDMS反応が抑制される。強陰イオン交換処理でRMPA, MPAを精製することにより検出率が向上した。³⁶⁾ 夾雑物の影響に加えて、神経ガス分解物は土砂に強く吸着し、水抽出操作で回収されない。黒ボク土等の火山灰系土壌にその傾向が強い。³⁹⁾ 土砂のリン酸吸収係数と神経ガス分解物の水抽出率との相関をキャピラリー電気泳動定量法⁴⁰⁾を用いて確認した。土砂試料をアルカリ水溶液で抽出

し、強陰イオン交換(SAX)固相抽出処理により精製後、高回収率で神経ガス分解物のGC-MS検出が可能となった。⁴¹⁾ 一方、血漿中の神経ガス分解物のTBDMS誘導体化GC-MS分析においては、除蛋白処理に使用する過塩素酸がMPA検出を妨害し高感度分析が不可能になるが、筆者らは分別して前処理する方法を考案した。RMPAはアセトニトリルで除蛋白後SAX固相抽出で精製し、MPAはトリクロロ酢酸(TCA)で除蛋白後過剰のTCAをエーテル抽出除去しSAX固相抽出で精製し、GC-MS検出を行った。⁴²⁾

近年のLC-MS装置の普及に伴い、化学剤分解物も直接LC-MS検出可能となったが、複雑な試料マトリックスの影響で再現性のあるイオン化が得られないために、化学査察分野ではLC-MS法はスクリーニング法として位置付けされている。⁴³⁾ 神経ガス、加水分解物、疎水性関連化合物について、キャ

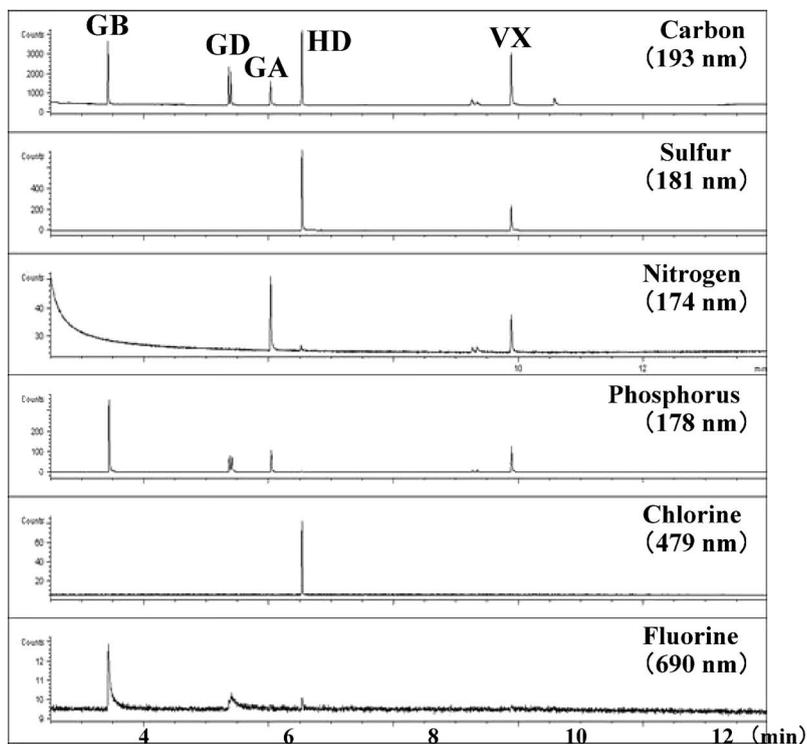


Fig. 9. Gas Chromatography-atomic Emission Detection of Chemical Warfare Agents

GC conditions follows. Agilent 6890B-JAS2370AA AED; column: HP-5ms (0.25 mm \times 30 m, thickness 0.25 μ m), 40 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 290 $^{\circ}$ C (5 min), carrier: He, 2 ml/min, injection split (50 : 1), 250 $^{\circ}$ C, detection: atomic emission detection, transfer line 290 $^{\circ}$ C, cavity 290 $^{\circ}$ C, detection elements: carbon (193 nm), sulfur (181 nm), nitrogen (174 nm), phosphorus (178 nm), chlorine (479 nm), fluorine (690 nm), Arsenic (189 nm).

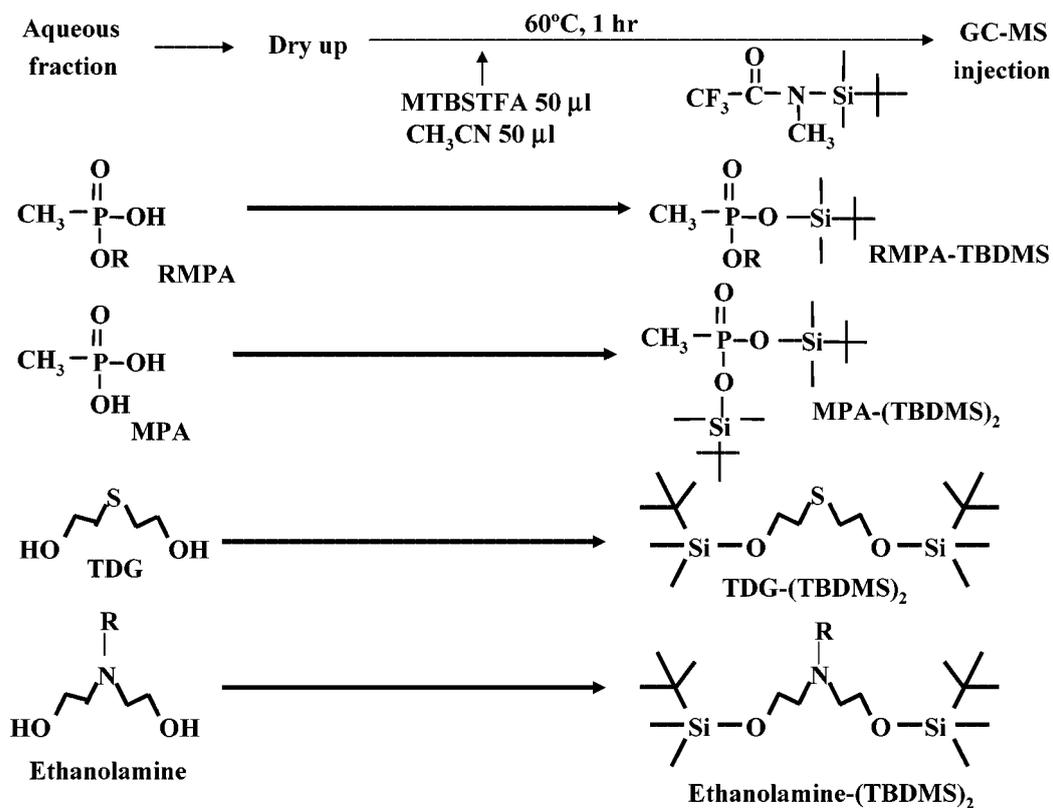


Fig. 10. *tert*-Butyldimethylsilylation Derivatization of Hydrolysis Products of Nerve Gases, Mustard Gas and Nitrogen Mustards

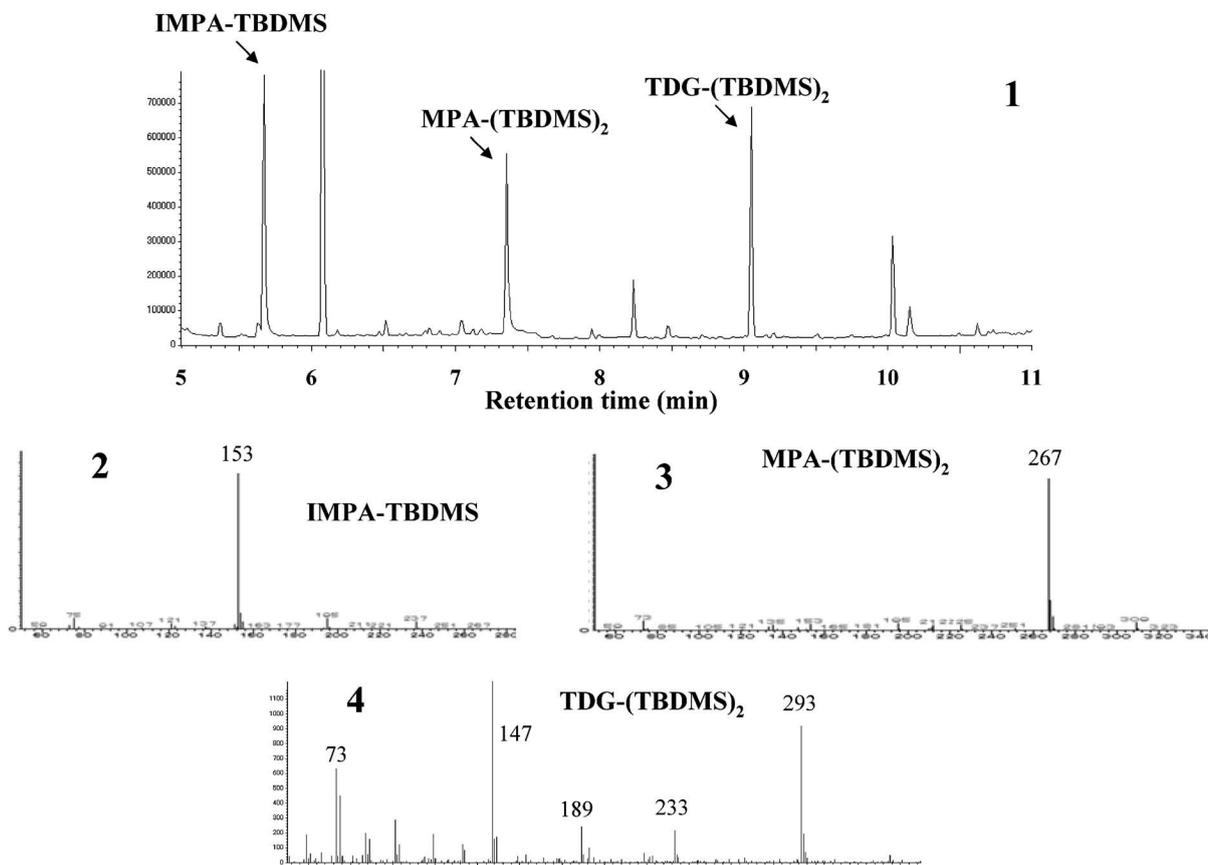


Fig. 11. Gas Chromatography-mass Spectrometry of Hydrolysis Products of Sarin and Mustard Gas

Fifty μl of acetonitrile solution containing 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of methylphosphonic acid, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of isopropylmethylphosphonic acid and 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of thiodiglycol was incubated with 50 μl of MTBSTFA at 60°C for 1 hr, and 2 μl was injected into the following GC-MS. Agilent 6980 GC-5973B MS; column: HP-5 ms (0.25 mm \times 30 m, 0.25 μm thickness), 90°C (1 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 290°C, carrier: He 0.64 ml/min, injection split (30 : 1): 200°C, m/z 40–550, electron ionization (70 eV, 60 μA).

ピラリーオクタデシルシリカカラムを用い、酢酸アンモニウム溶液のアセトニトリルグラジエント溶出で、エレクトロスプレーイオン化分析した一例を Fig. 12 に示す。神経ガスや疎水性関連化合物は、ポジティブモードで検出し、サリン (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を除いて検出限界は 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下であった。RMPA や MPA は、ネガティブモードで検出され、検出限界は RMPA で 0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$, MPA で 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。⁴⁴⁾

5. 化学剤の現場検知

5-1. 現場検知の概要 化学剤の毒性発現時間を指標にすると、即効性の血液剤、窒息剤、神経ガス、びらん剤のルイサイト 1、くしゃみ剤、催涙剤と、遅効性のホスゲン、びらん剤の硫黄マスタードと窒素マスタードに分かれる。化学剤が散布され高濃度に達した時点で、すぐに毒性が発現し、死傷する被害者が出る。しかし、遅効性化学剤では、その液体に触れたり、低濃度のガスに曝露した場合、す

ぐに毒性は表れず、数時間後に症状が出る。したがって、化学剤の種類、濃度、状態によって、散布現場の被害状況は変わる。

化学剤事案に対応する現場検知としては、あらかじめ設定された場所に固定して連続モニタリングする「設置型」が、テロの事前管理に用いられる。イオンモービリティスペクトロメーター (IMS) や表面弾性波検知器 (SAW) が用いられている。初動措置隊が所持する小型の「携帯型」検知資機材や、現場に持ち込み操作する比較的大型の「可搬型」(又は「車載型」) 装置は、テロの事後管理に用いられる。「携帯型」検知資機材としては、試験紙、ガス検知管、IMS、光イオン化検出器 (PID)、炎光光度検知器 (FPD)、SAW 等が用いられている。「可搬型」検知器としては、ガスクロマトグラフ (GC)、質量分析計 (MS)、GC-MS、フーリエ変換赤外分光分析計 (FT-IR) 等がある。防衛機関には、昔から実戦型の化学剤検知資機材が配備され活用されている

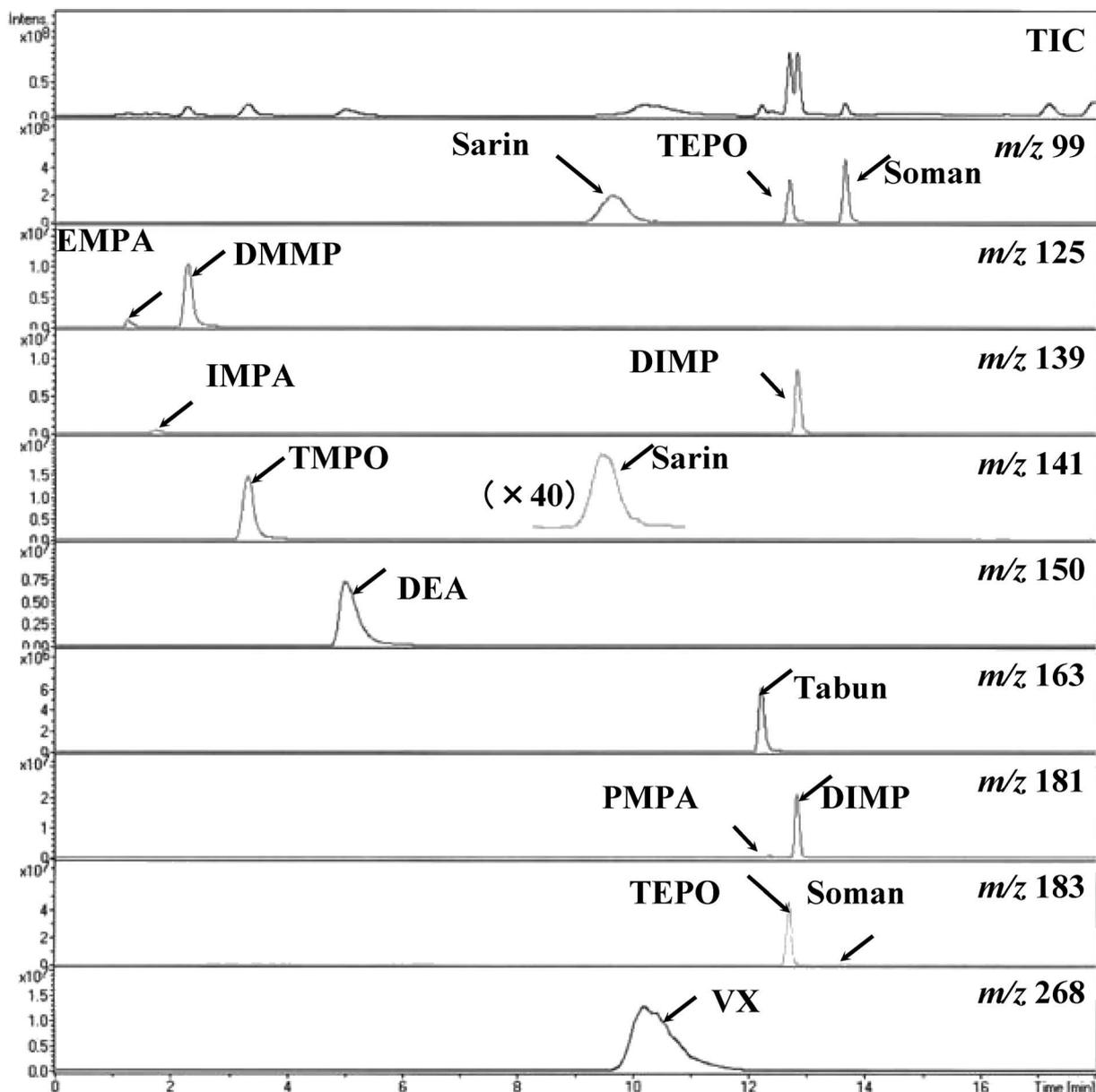


Fig. 12. Liquid Chromatography-mass Spectrometry of Nerve Gases and Related Compounds

Agilent 1100 capillary LC system with an autosampler and an 1100 MSD ion-trap mass spectrometer; column: Zorbax StableBond C18 (150×0.5 mm, 5 μm, 80 Å), elution by 4.75% (3 min hold) to 85.5% (5 min hold) CH₃CN in 5 mM NH₄COOH (pH 3.0) in water by 5 min, 20 μl/min, 40°C, ion-trap MS: *m/z* 90–400, positive, electrospray ionization (capillary +3.5 kV, nebulizer N₂ 20 psi, dry gas N₂ 8 l/min, 300°C). Injection amount: 20 μg/ml; 0.5 μl (each 10 ng).

が、サリン事件以来、わが国の警察・消防・海上保安庁の初動措置隊へもこのミリタリー仕様の資機材が配備されている。また、昨今のテロ発生状況を反映して、環境測定用の検知装置もテロ対処用に転用が試みられている。

化学テロの事後対応においては、犯行声明があった明確な事案では初動措置隊は現場検知体制をあらかじめ整えて出動するが、秘密裏な事案では被害が出ないと適確な対応が取れない。現場での化学剤の

検知行動を Table 3 にまとめた。何らかの被害が発生して関係機関に通報され、テロ現場に急行した初動措置隊は、複数の異常な死傷等の被害状況、不審物（雲、煙）の発見、縮瞳・びらん・吐き気等の被害者の異常な中毒症状により、化学テロ発生を疑う。次に、彼ら自身の五感（特有の臭い、中毒症状）、簡易な現場検知資機材を用いて、大まかな化学剤の種類を推定する。可能ならば、遠隔検知装置で化学剤危険警報を確認する。さらに、クロマトグ

Table 3. Detection and Identification of Chemical Warfare Agents in Chemical Terrorism Countermeasure

On-site inspection
Damage (plural novel deaths and injuries), suspicious matter (cloud, smoke)
Poisoning symptom (miosis, ruber, erosion, vomit, headache, cough)
Sense
Smell (almond, garlic, leek, new mown hay)
Peripheral nerve effect (miosis, cough, mucomembranous ache, cold)
Trigger
Laser fluorescence spectrometry
Remote infra-red spectroscopy
On-site detection-preliminary
Multi-gas monitoring, photoionization detection, detection paper
Ion mobility spectrometry, flame photometric detection, surface acoustic wavelength detection
On-site detection-identification
Mass spectrometry, GC-MS, gas detection tube
Laboratory identification
Preliminary screening, sample pretreatment, instrumental analysis

ラフィー、スペクトル測定機能を有する高性能現場検知装置により、剤を特定する。そして、現場資料を採取し、専門分析機関に搬送して分析を依頼する。現場検知の目的は、危機管理上化学剤の検知・特定のみならず、初動措置隊の個人防護に必須である。危険を察知して防護マスク、防護服を装着し、危険がなければ脱着する。汚染区域のゾーニングの設定、被害者・現場散布場所の除染作業時の汚染の確認にも不可欠である。

事後管理の現場検知は初動措置隊員が重装備をして危険な現場において行うものであり、現場検知資機材の主要な性能としては、検知剤種（化学剤はすべて検知したい）、検知感度（最低致死濃度の1/100で警報を出したい）、検知精度（偽陽性率を低くしたい）、応答時間（瞬時に警報を出したい）、リアルタイムで警報を出したい）、操作性（簡便、自動が望ましい）、復帰性（警報が出た後、速やかに検知スタンバイ状態に移行してほしい）が要求される。

5-2. 化学剤検知資機材の性能 科警研は、実剤を用いて、市販の化学剤検知資機材の性能を評価してきた。⁴⁵⁻⁴⁹⁾ その結果を併せ、検知資機材の性

能を記述する。検知紙は、液滴の定性試験に用いるマニュアル資機材であり、⁵⁰⁾ 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おり、G剤（サリン、ソマン、タブン等）が吸収されると、一方の色素を溶かしだし茶色（橙色）に発色した。H剤（マスタードガス、レイサイト1等）が吸収されると、もう一方の色素を溶かしだし赤色に発色した。V剤（VX）が吸収されると、pH変化により黒色（深緑色）に発色した。水以外の有機溶媒とも反応して偽陽性を示した。

ガス検知管は、気体又はエアロゾル状の化学剤の検知、定量に用いるマニュアル資機材であり、ミリタリー仕様のドイツ・ドレーゲル社製のものが用いられている。⁵¹⁾ 特定のガスと反応して発色する試薬がシリカゲル等の固定剤に塗布されてガラス管に封入されており、使用時にガラス管の両端を開封し、じゃ腹ポンプ等で所定量の現場大気を通気して発色の有無、空気通過側からの発色位置の長さで空気中の有害成分の定性、定量を行う。神経ガスに対して「リン酸エステル用」、マスタードガスに対して「チオエーテル用」、レイサイトに対して「アルシンと有機ヒ素化合物用」等の専用検知管を用いる。空気吸引後さらに管内で反応液と混合させる操作が必要なものもあり、検知確定までに数分程度を要し、感度はおおむね数100 µg/m³であった。

FPDは、大気中の化学剤を高感度・迅速に検知するハンディー型装置であり、フランス・Proengine社製のAP2Cが市販されている。⁵²⁾ 化学剤が水素ガスにより燃焼され、リン又は硫黄原子から発する炎光を測定して、化学剤の検知を行う。応答は、Pモード（リン化合物）又はSモード（硫黄化合物）であり、感度は神経ガスに対してはおおむね10 µg/m³、マスタードガスに対しては100 µg/m³である。偽陽性検知が多く、血液剤やレイサイト1には偽陰性であった。

PIDは、大気中の毒性工業用化学物質(TIC)を非選択的に自動検知するハンディー型装置であり、米国RAE Systems社製のppbRAEが市販化されている。⁵³⁾ 吸引された化学剤が紫外光によりイオン化され、その電流変化を測定しておおむね100 mg/m³オーダーの検知感度で即時応答した。

IMSは、最も汎用されているハンディー型化学剤検知器であり、⁵⁴⁾ 化学剤を吸引後大気圧下でβ線

源等によりイオン化し、化学剤由来の混合物イオンのドリフト電圧中でのイオン移動度 (ion mobility, 数 ms) を測定して検知・識別を行う。複数の移動度別検知セルの検知応答パターンから物質を識別する原理の装置 (aspiration type) も販売されている (フィンランド Environics OY 社)。イオン化され易い神経ガスに対する検出感度は高く、おおむね $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、びらん剤に対しては $1 \text{mg}/\text{m}^3$ 程度、血液剤に対しては感度が低かった。試料ガス吸引後数秒以内で応答するが、偽陽性を示す場合もある。

SAW は、ハンディー型自動検知器で、BAE System 社製の JCAD (ChemSentry™) が市販されている。化学剤を吸引後、種類の異なるポリマーをコートしたセンサー (10 個) に吸着させて、質量増加に応じて表面弾性波の周波数に変化し、解析処理することにより、物質の検知・識別を行う。⁵⁵⁾ 神経ガス警報、びらん剤警報、血液剤・窒息剤警報の表示と濃度表示が表れる。検出感度は低く ($50 \text{mg}/\text{m}^3$ 以上)、応答時間、復帰時間は長く、多くの有機溶媒に対して偽陽性を示した。

FT/IR は、大気の大赤外吸収スペクトルを非破壊的に測定して化学剤を検知・特定する可搬型・設置型装置である。⁵⁶⁾ 大気中に高濃度存在する水分、二酸化炭素の妨害で、化学剤をスペクトル的に特定することは難しく、特有の吸収領域に設定し (神経ガス: 1000cm^{-1} 付近、マスタードガス: 900cm^{-1} 付近、ルイサイト 1: 800cm^{-1} 付近)、検出感度はおおむね $10 \text{mg}/\text{m}^3$ であった。

GC は、ラボ用の装置をミニチュアライズし、対衝撃性を向上させ可搬型・設置型にしたものである。⁵⁷⁾ 米国 O. I. Corporation 社製の MINICAMS は、⁵⁸⁾ 大気を吸着捕集—熱脱着で GC に注入し検出する。保持時間と選択的検出器 (FPD, XSD) の応答性に基づいて化学剤の識別を行う。10 分程度で神経ガス、びらん剤のサブ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の検知を可能とする。

MS は、ラボ用の装置をミニチュアライズし、対衝撃性を向上させ、可搬型、携帯型にしたもので、⁵⁹⁾ 質量スペクトルから化学剤の特定化を行う。疎水膜を試料導入口に装着し、大気中の窒素、酸素ガスを除去しているため、対象化学剤は低一中沸点化合物に限定される。GC-MS 装置は、

GC 分離するので同定精度は向上する。米国 Inficon 社製の Hapsite は、Tenax 濃縮機能、質量スペクトルの自動検索機能を有する。⁶⁰⁾ 疎水膜を採用により、沸点がおおむね 250°C 以下の揮発性成分の検知に絞られるが、サリン、ソマン、タブン、マスタードガスの高感度 (サブ $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 特定が 10 分程度で可能であった。

5-3. 現場検知資機材の比較と活用法 Table 4 に、ガス性化学剤 (血液剤、窒息剤) 検出感度、神経ガス検出感度、びらん剤検出感度、検出精度 (偽陽性率)、応答時間、復帰時間、操作性を指標として、市販現場検知資機材の性能を比較した。おおむね良好であれば○、劣るならば×、使えるが改善の余地が大きい場合は△と表示した。すべての条件を満たす万能な化学剤検知資機材はなく、特に PID, SAW, FT/IR の検出感度は低い。ガス検知管は防護服を着用して使用するには操作性に大きな難点がある。神経ガス、びらん剤の携帯型検知には IMS が有効であり、設置型検知には濃縮型 GC 装置が使える。化学剤の検知対象を揮発度と分子量に関して分布図に表し、各検知装置の検出可能範囲と短所 (問題点) を Fig. 13 に示した。化学剤の中でも毒性の強い神経ガス、びらん剤を検知することが現場検知資機材の必要条件とされているが、現状では、毒性の低い、産業用途の高いガス性化学剤に対して有効な検知資機材がない。また、低沸点の催涙剤やくしゃみ剤の現場検知は事実上不可能である。

初動措置隊は、複数の現場検知資機材を組み合わせることで最適な現場検知を行う必要がある。まずは、マルチガスモニターを用いて、通常酸素濃度であること、可燃性ガスや有害ガス (一酸化炭素や硫化水素) がないことを確認する。原因物質の種類も不明な初期の段階では、IMS を用いて化学剤の検知を行うが、その検知結果と被害者の中毒症状から化学剤の種類が推定できる。次に、ガス検知管を用いて化学剤の種類を特定する。MS があれば、化学剤の特定が可能である。汚染の確認には、検知紙や IMS, PID, FPD を用いる。現場検知での検知情報は、現場資料を搬送して実施するラボ分析での物質確認に有利となる。

6. 現場検知法の新規開発

科警研は、市販の化学剤検知資機材の一部について科学的に性能を評価し、感度不足、誤判定、警報

Table 4. Comparison of Detection Performance among Various Chemical Warfare Agent Detection Equipment

Equipment	LOD* Gas	LOD Nerve gas	LOD Blister agent	False alarm	Response time	Return time	Operation
Detection paper	×	△ Liquid	△ Liquid	×	○ sec	—	○
Gas detection tube	○ 0.2 mg/m ³	○ 0.1 mg/m ³	○ 5 mg/m ³	△	△ 1—5 min	—	×
Ion mobility spectrometer	△	○ 0.2 mg/m ³	△ 5 mg/m ³	△	○ 3—20 sec	△ sec—min	○ Portable
Flame photometric detector	×	○ 0.1 mg/m ³	△ (non As) 1 mg/m ³	×	○ 2—5 sec	○ sec	○ Portable
Photoionization detector	△ 100 mg/m ³	×	△ 100 mg/m ³	×	○ 5—10 sec	△ sec	○ Portable
Surface acoustic wavelength detector	△ 50 mg/m ³	×	△ 100 mg/m ³	×	△ 15—30 sec	×	○ Portable
Fourier-transformed infra-red spectrometer	△	△ 10 mg/m ³	△ 10 mg/m ³	△	○ sec	—	△ Movable
GC with pre-concentration	×	△ (volatile)	△ (non As)	○	△ 10—15 min	—	△ Movable
GC-MS with pre-concentration	×	○ 0.1 mg/m ³	△ (non As) 0.1 mg/m ³	○	×	—	△ Movable

* Limit of detection, ** Not detected.

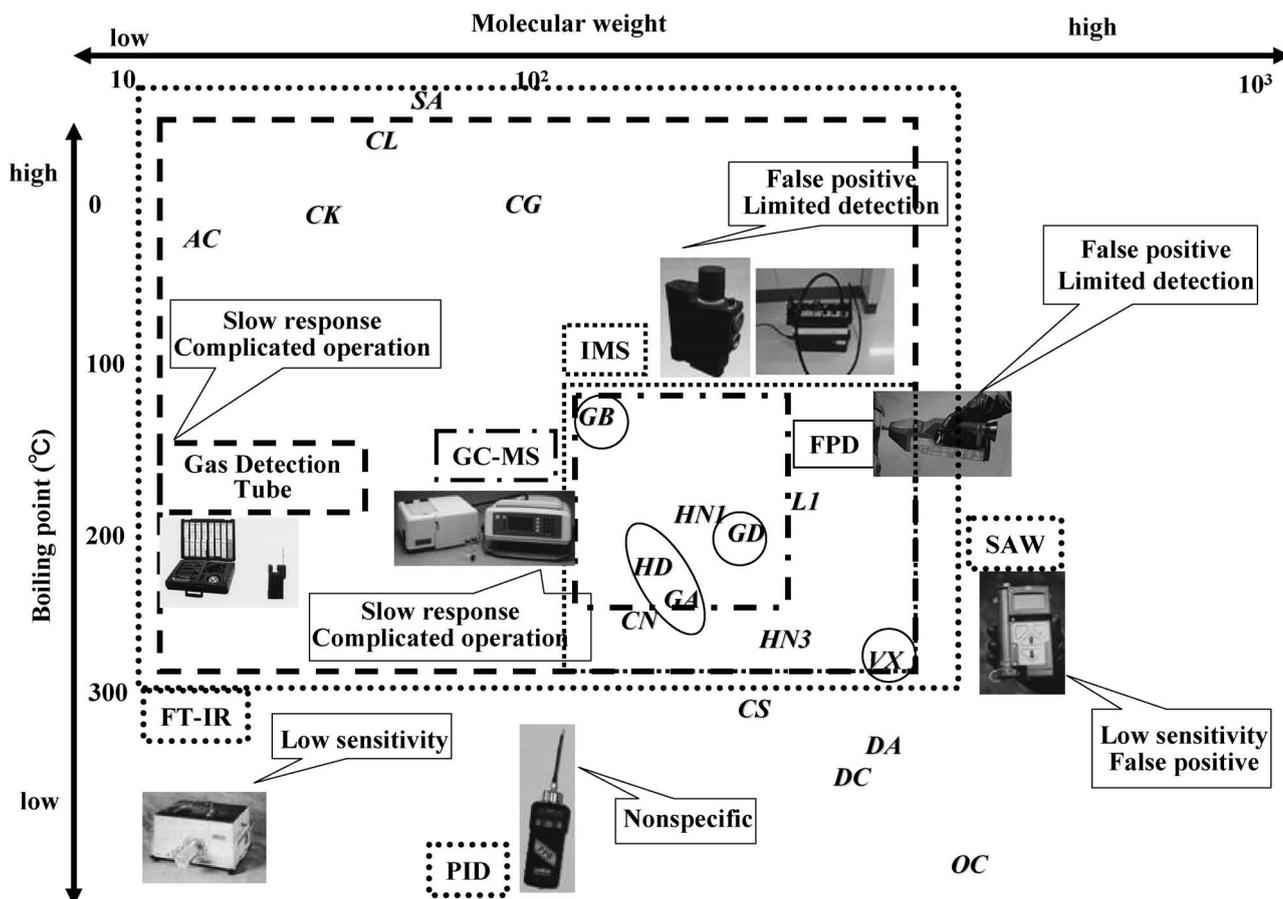


Fig. 13. Performance of On-site Chemical Warfare Agent Detection Equipment

が遅い、警報が消えない、操作が煩雑でありテロ現場で運用できない等、市販資機材の欠点を明らかにしてきた。このように、テロ対処における化学剤検知の現状はいまだ不十分であり、欧米諸国では次世代のセンサ技術開発を中心に、現場検知法の開発が行われている。キャピラリー電気泳動マイクロチップ技術を用いた神経ガス分解物等の検知法も報告されており、⁶¹⁾ Lab-on-a-chip 技術等の参画が期待される。

科警研は、わが国独自の計測技術を活用して、現場で漏れなく一斉に生物化学剤を検知するシステム構築に向けて技術開発、装置製作に取り組んでいる。ガス性化学剤の検知に関しては、理研計器の中野ら⁶²⁾のテープ光電光度法（試薬を浸み込ませた多孔性の試験紙に、試料ガスを拡散させて反応させ、試験紙上の発色痕強度を光電光度法により測定：Fig. 14）を用いて、塩素、ホスゲン、アルシン、青酸ガス、塩化シアン、ルイサイト 1 の一斉高感度な（30 秒測定でサブ mg/m^3 濃度）特異的検知法を開発している。揮発性及び難揮発性化学剤の高感度・連続検知に関しては、^{(株)日立製作所}⁶³⁾の逆流型大気圧化学イオン化 MS 技術（化学剤をコロナ放電によりソフトにイオン化し、生成されるラジカルを 2 次イオン化領域から排除し、1 次イオンの減

少を防止する逆流型イオン化室を設計：Fig. 15）を用いて、神経ガス、びらん剤、くしゃみ剤、催涙剤の高感度な（サブ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）連続検出法を開発している。現状の市販資機材及び開発・試作中の装置を用いた、化学剤の現場検知の推奨モデルを Fig. 16 に示す。現場で漏れなく一斉に化学剤を迅速検知することが可能である。

7. おわりに

化学剤が用いられるテロにおいては、現場資料を専門の機関に搬送して行うラボ分析と現場検知による、化学剤の検知・特定が危機管理上重要である。薬学会の環境・衛生系薬学分野の研究成果は、ラボ分析の確立に密接に関連し、物理系薬学(分析化学)分野の研究成果は、現場検知法の開発に資するものである。テロ対策の基本ハードである検知・特定法の開発を一例として、薬学会が安心・安全な社会の構築に貢献することが大いに期待される。

謝辞 本研究は、科学警察研究所の化学第四研究室においてなされたものであり、分析法の開発は金森美江子博士、柘 浩一郎修士、大沢勇久博士が中心となり、現場検知法の検証、開発は、上記 3 名に加えて、警視庁の糸井輝雄巡查部長、井浦一光警部補、松下浩二巡查部長、関口裕之警部補、佐野保

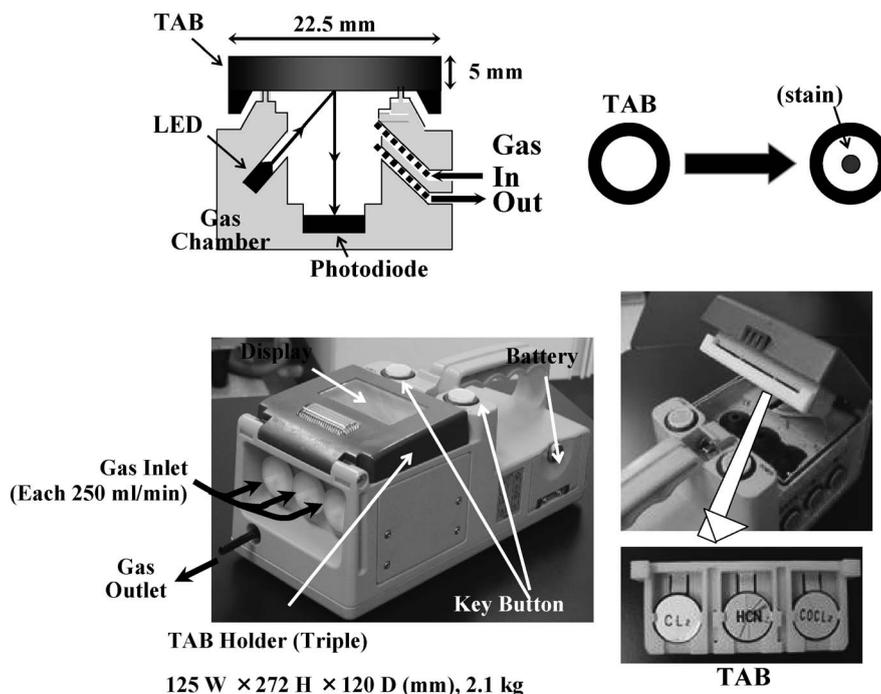


Fig. 14. Mechanism of Monitoring Tape Method and Portable Multi-array Diffusion-type Apparatus

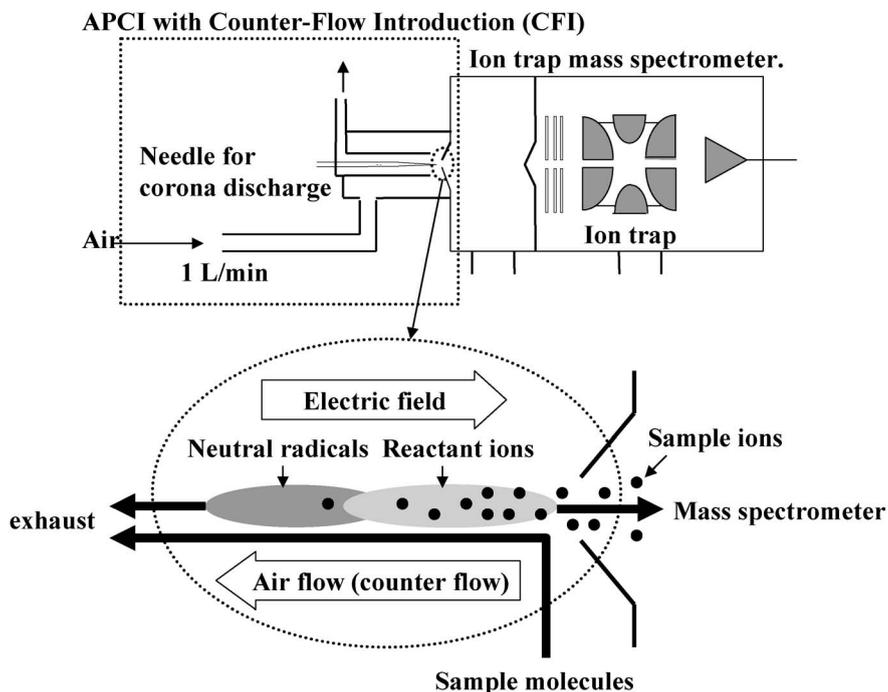


Fig. 15. Schematic of Counter-flow Introduction Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometer

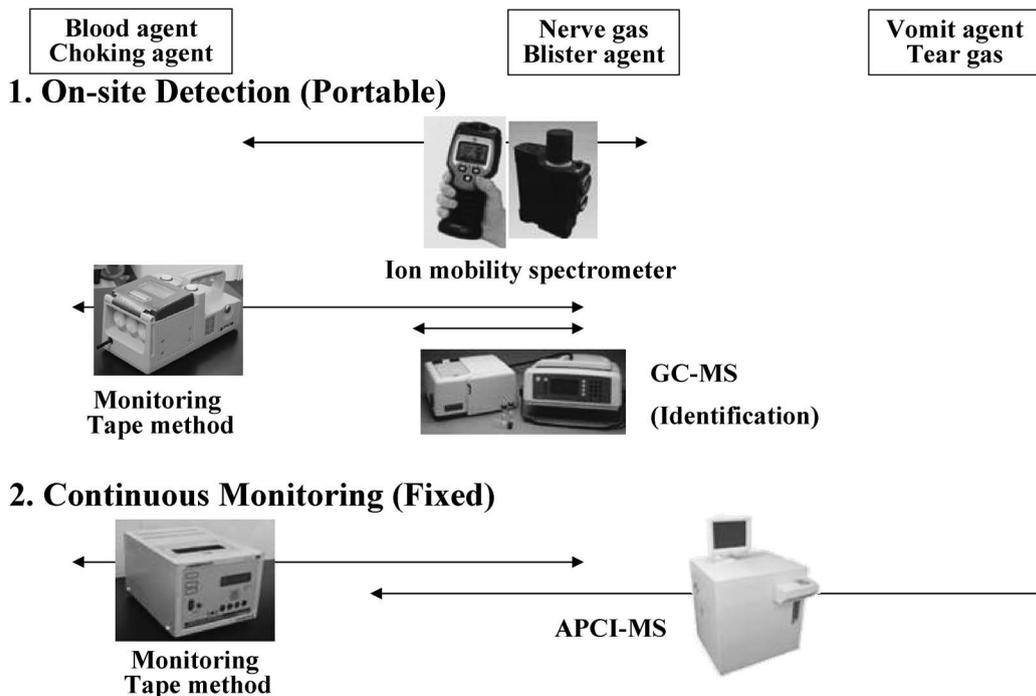


Fig. 16. Recommended Combination of Detection Equipment for Thorough Detection of Chemical Warfare Agents

弘 巡 査 部 長， 山 城 繁 春 巡 査 部 長， 丸 子 恒 巡 査 部 長， 関 口 浩 巡 査 部 長， 高 山 康 男 巡 査 部 長， 關 岡 亮 二 巡 査 部 長 に 担 当 して 頂 き， そ の 成 果 が 得 ら れ た も の で あ り ま す。 室 員 の 皆 様 の 努 力 に 感 謝 申 し 上 げ ま

す。
 研 究 遂 行 に 当 た り ま して， 科 学 警 察 研 究 所 の 永 野 耐 造 元 所 長， 高 取 健 彦 元 所 長， 角 田 紀 子 前 部 長， 岸 徹 部 長， 星 葉 科 大 学 の 中 澤 裕 之 教 授 に ご 指 導， ご 鞭

撻を賜りました。心より感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) National Police Agency, White Paper 1995, 1996.
- 2) Seto Y., Tsunoda N., Kataoka M., Tsuge K., Nagano T., "Natural and Selected Synthetic Toxins — Biological Implications," eds. by Tu A. T., Gaffield W., American Chemical Society, Washington, DC., 2000, pp. 318–332.
- 3) Stewart C. E., Sullivan Jr. J. B., "Hazardous Materials Toxicology — Clinical Principles of Environmental Health," eds. by Sullivan Jr. J. B., Krieger G. R., Williams & Wilkins, Baltimore, 1992, pp. 986–1014.
- 4) Somani S. M., "Chemical Warfare Agents," Academic Press, San Diego, 1992.
- 5) Marrs T. C., Maynard R. L., Sidell F. R., "Chemical Warfare Agents: Toxicology and Treatment," John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- 6) Ministry of Energy, Trade and Industry, (http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/cwc/200kokunai/202horitu_gaiyo.htm), Outline of The Law of the Prohibition of Chemical Weapons and the Regulation of Specific Substances, 9 April, 2003.
- 7) Taylor P., "Goodman & Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics," 9th ed., eds. by Hardman J. G., Limbird L. E., McGraw-Hill, New York, 1995, pp. 161–176.
- 8) Seto Y., Kanamori-Kataoka M., *J. Health Sci.*, **51**, 519–525 (2005).
- 9) Society for Countermeasure against Biological and Chemical Terrorism Disaster, "Biological and Chemical Terrorism Countermeasure Handbook," Shindan To Chiryō Sha, Tokyo, 2003.
- 10) Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, (<http://www.opcw.org>), Chemical Weapon Convention, 29 July, 2005.
- 11) Rautio M., "Recommended Operating Procedures for Sampling and Analysis in the Verification of Chemical Desarmament," The Ministry of Foreign Affairs of Finland, Helsinki, 1994.
- 12) Hanaoka N., "Drugs and Poisons in Human — A Handbook of Practical Analysis," eds. by Suzuki O., Watanabe K., Springer, Berlin, 2005, pp. 69–90.
- 13) Hanaoka S., Nomura K., Wada T., *J. Chromatogr. A*, **1101**, 268–277 (2006).
- 14) Wittkiewicz Z., Mazurek M., Szulc J., *J. Chromatogr.*, **503**, 293–357 (1990).
- 15) Kientz C. E., *J. Chromatogr. A*, **814**, 1–23 (1998).
- 16) Hooijschuur E. W. J., Kientz C. E., Brinkman U. A. T., *J. Chromatogr. A*, **982**, 177–200 (2002).
- 17) Black R. M., *J. Chromatogr. A*, **1000**, 253–281 (2003).
- 18) The Pharmaceutical Society of Japan, "Standard Methods of Analysis in Poisoning with Commentary 2006," Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 2006, pp. 283–294.
- 19) Tsunoda N., Seto Y., *Rept. Natl. Res. Inst. Police Sci.*, **50**, 59–80 (1997).
- 20) Ando H., Miyata Y., "Drugs and Poisons in Human — A Handbook of Practical Analysis," eds. by Suzuki O., Watanabe K., Springer, Berlin, 2005, pp. 609–618.
- 21) Katagi M., Tsuchihashi H., "Drugs and Poisons in Human — A Handbook of Practical Analysis," eds. by Suzuki O., Watanabe K., Springer, Berlin, 2005, pp. 619–627.
- 22) Kataoka M., Tsunoda N., Ohta H., Tsuge K., Takesako H., Seto Y., *J. Chromatogr. A*, **824**, 211–221 (1998).
- 23) Kaise T., Kinoshita K., *Bunseki*, 284–289 (2005).
- 24) Read R. W., Black R. M., *J. Anal. Toxicol.*, **28**, 346–351 (2004).
- 25) Noort D., Benschop H. P., Black R. M., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **184**, 116–126 (2002).
- 26) Tsuge K., Seto Y., *J. Chromatogr. B*, **776**, 79–88 (2002).
- 27) Tsuge K., Seto Y., *J. Chromatogr. B*, **838**, 21–30 (2006).
- 28) Polhuijs M., Langenberg J. P., Benschop H. P., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **146**, 156–161 (1997).
- 29) Seto Y., *J. Chromatogr. A*, **674**, 25–62 (1994).
- 30) Seto Y., Tsunoda N., Ohta H., Shinohara T., *Anal. Chim. Acta*, **276**, 247–259 (1993).
- 31) Seto Y., *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **42**, 319–325 (1996).

- 32) Seto Y., *Anal. Chem.*, **74**, 134A–141A (2002).
- 33) Seto Y., Shinohara T., *Arch. Toxicol.*, **62**, 37–40 (1988).
- 34) Seto Y., Iura K., Kanamori-Kataoka M., *Jpn. J. Forensic Sci. Technol.*, **10**, 49–61 (2005).
- 35) Purdon J. G., Pagotto J. G., Miller R. K., *J. Chromatogr.*, **475**, 261–272 (1989).
- 36) Kataoka M., Tsuge K., Seto Y., *J. Chromatogr. A*, **891**, 295–304 (2000).
- 37) Ohsawa I., Kanamori-Kataoka M., Tsuge K., Seto Y., *J. Chromatogr. A*, **1061**, 235–241 (2004).
- 38) Ohsawa I., Seto Y., *J. Chromatogr. A*, **1122**, 242–248 (2006).
- 39) Kataoka M., Tsuge K., Takesako H., Hamazaki T., Seto Y., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1823–1829 (2001).
- 40) Kataoka M., Tsuge K., Seto Y., *Jpn. J. Sci. Technol. Ident.*, **4**, 67–75 (2000).
- 41) Naomi M., Kataoka M., Seto Y., *Anal. Chem.*, **74**, 4709–4715 (2002).
- 42) Kataoka M., Seto Y., *J. Chromatogr. B*, **795**, 123–132 (2003).
- 43) Read R. W., Black R. M., *J. Chromatogr. A*, **862**, 169–177 (1999).
- 44) Kanamori-Kataoka M., Seto Y., *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, **23**, 21–28 (2005).
- 45) Seto Y., Iura K., Itoi T., Tsuge K., Kataoka M., *Jpn. J. Sci. Technol. Ident.*, **9**, 39–47 (2004).
- 46) Matsushita K., Sekiguchi H., Seto Y., *Bunseki Kagaku*, **54**, 83–88 (2005).
- 47) Seto Y., Kanamori-Kataoka M., Tsuge K., Ohsawa I., Matsushita K., Sekiguchi H., Itoi T., Iura K., Sano Y., Yamashiro S., *Sens. Actuat. B*, **108**, 193–197 (2005).
- 48) Maruko H., Sekiguchi H., Seto Y., Sato A., *Bunseki Kagaku*, **55**, 191–197 (2006).
- 49) Sekiguchi H., Matsushita K., Yamashiro S., Sano Y., Seto Y., Okuda T., Sato Y., *Forensic Toxicol.*, **24**, 17–22 (2006).
- 50) Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, (<http://www.opcw.org/resp/html/detect.html>), Detection of Chemical Weapons, 2006.
- 51) Dräegersafety, (http://www.draeger.com/ST/internet/Products/Detection/Tubes/draeger_tubes.jsp), Dräger Tubes, 2006.
- 52) Proengin, (<http://www.proengin.com/index-pro.htm>), AP2C, 2006.
- 53) RAE Systems, (<http://www.raesystems.com/products/pid>), PID, 2006.
- 54) Iceman G. A., Stone J. A., *Anal. Chem.*, **76**, 390A–397A (2004).
- 55) Harris C. M., *Anal. Chem.*, **75**, 355A–358A (2003).
- 56) Mukhopadhyay R., *Anal. Chem.*, **76**, 369A–372A (2004).
- 57) Henry C., *Anal. Chem.*, **69**, 195A–200A (1997).
- 58) O.I.Analytical, (<http://www.oico.com/default.aspx?id=productline?PLID=21>), GC Continuous Monitoring Systems, 2006.
- 59) Wise M. B., Guerin M. R., *Anal. Chem.*, **69**, 26A–32A (1997).
- 60) Inficon, (<http://www.inficonchemicalidentificationsystems.com/en/hapsitechemicalidentification.html>), HAPSITE Smart Chemical Identification System, 2006.
- 61) Wang J., *Anal. Chim. Acta*, **507**, 3–10 (2004).
- 62) Nakano N., Nagashima K., *Bunseki*, 7–14 (2001).
- 63) Takada Y., *Bunseki*, 328–332 (2006).