

化学兵器用剤の現場分析技術

瀬戸 康雄, 橋本 亮太, 大類 保彦

1 はじめに

化学兵器用剤（化学剤）の現場検知は、化学テロの事前管理（発生前の対応）と事後管理（発生直後の対応）において最重要である。筆者らは、これまでに実剤を用いて市販の化学剤検知資機材の性能を検証してきた。本稿では、四つの最新の検知技術である、(1)高電界非対称波形イオンモビリティスペクトロメトリー、(2)フッ素化変換後のガスクロマトグラフィー-質量分析、(3)受動型フーリエ変換赤外ハイパースペクトラルイメージング遠隔検知、(4)携帯型ラマン分光法、を紹介する。

2 化学剤の歴史

化学兵器用剤（化学剤）は、第一次世界大戦で使われ始め、その後備蓄、使用されてきた。化学兵器禁止条約が1992年に採択され¹⁾、国内的には1995年に化学兵器の禁止及び特定物質の規制等に関する法律が制定され、備蓄・遺棄された化学兵器の廃棄が進んでいる。その間に、1980年代のイラン-イラク戦争ではサリン（GB）、以下化学剤は図1中に記載したNATOコードネームで略するとマスタードガス（HD）が使用された。オウム真理教団は1990年代前半にGBを製造し、1994年に松本で、1995年に東京都地下鉄でGBを使用し、多数の死傷者を出した。最近では、シリア内戦でGB、塩素砲弾が使われ多数の市民が命を奪われ、イラク・レバントのイスラム国（IS）もHDの使用を企てている。個人テロとしては、2017年クアラルンプールでの金正男氏のVX暗殺、2018年イギリスでのノビチヨクによる暗殺未遂が記憶に新しい。

3 化学剤の毒性・物性

化学剤は、低分子合成化合物であり、毒性作用、物理化学的性質に応じて、ガス性の「血液剤」、揮発性の「神経ガス」、難揮発性の「嘔吐剤（くしゃみ剤）」、「催涙剤（暴徒鎮圧剤）」に分類される（図1）²⁾。CGやHDなど曝露後時間がたつて毒性を現す遅効性の化学剤もあるが、一般に作用発現は速い。神経ガスとびらん剤の一部は、化学兵器禁止条約で特定物質に指定されている。化学テロ・災害事案では蒸気吸入が主な摂取経路であり、主要な現場検知技術は蒸気状態の化学剤を標的としている。毒性に係るパラメー

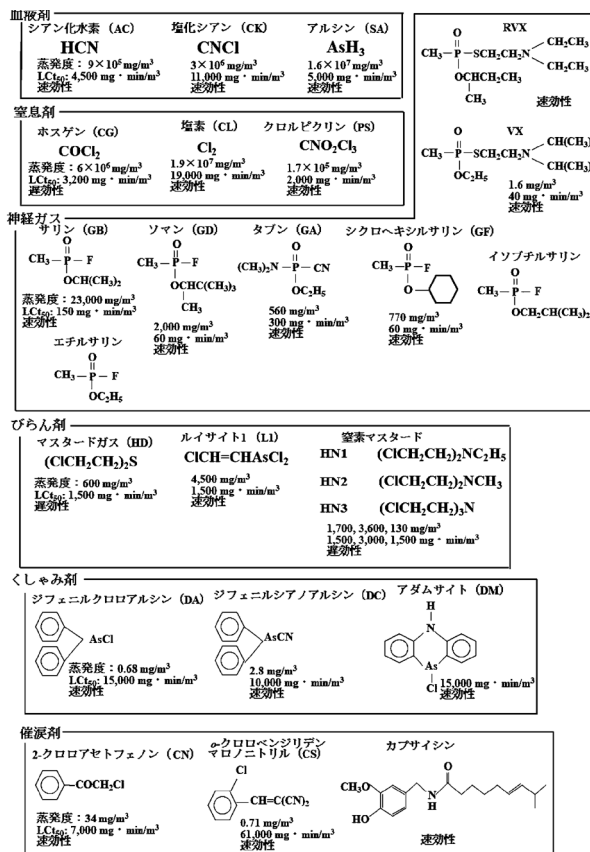
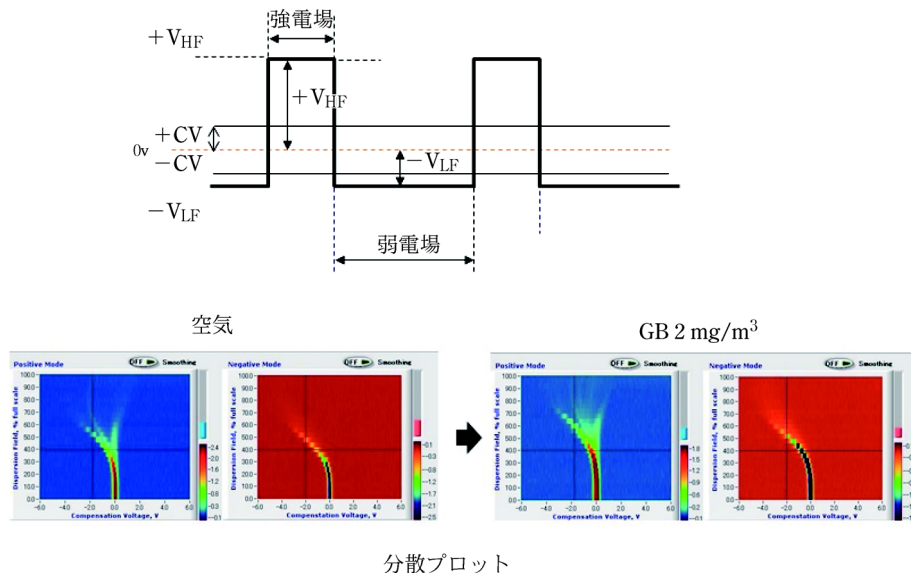


図1 化学剤の構造と揮発性・毒性

ターとしては、半数致死曝露量（ LC_{50} , $mg \cdot min/m^3$ ）が使われる。図1に、主要な化学剤の構造と LC_{50} 値、 $20^\circ C$ での蒸発度（ mg/m^3 ）、毒性発現の速さを示す。化学剤を1分間吸入してヒトが50%死に至る蒸気濃度（ LC_{50} ）を致死濃度とすれば、GBの場合は $150 mg/m^3$ である。

4 化学剤の現場検知

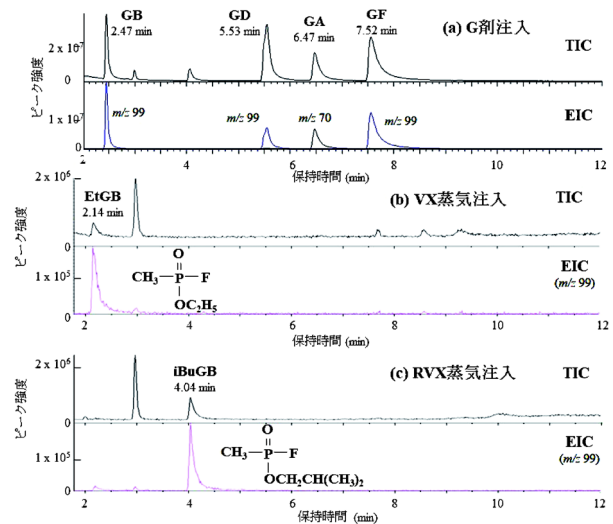
9.11同時多発テロ以降、大量破壊兵器である化学剤・生物剤・爆発物・放射性物質・核物質（CBERN）の脅威に対する国家的な危機管理体制が構築されている²⁾。「事前管理」では、公共の場、国境水際、空港、大規模イベント会場や重要施設において、化学剤がモニタリングされる。テロ発生後概ね1日以内の「事後管理」では、個人防護、被害最小化を目的として、現場に急行した初動措置隊（警察機動隊、消防救助隊など）に



上図は電場制御を表す。下図（左：正イオン；右：負イオン）に空気とGBを吸引した場合の分散プロットを示す。正イオン検知においてGB特有の線群が認められる。

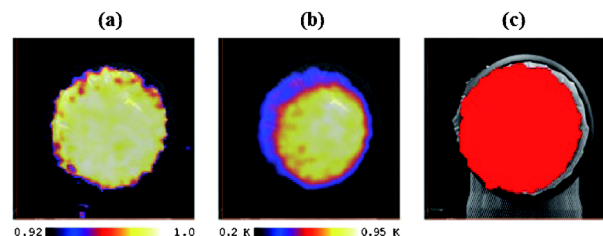
図2 FAIMS装置によるGBの検知

による現場検知がなされる。現場採取試料は、初動捜査での分析および救急救命のための中毒起因物質の同定を目的として、専門検査機関へ搬送される。「事件管理」では、被疑者の有罪を裏付ける証拠を公判廷に提出し、テロ・犯罪発生を抑止するために、実験室分析が実施される。現場検知は、現場と実験室の距離・搬送時間を考慮すれば、被害の最小化の観点から重要である。化学剤現場資機材に関しては、1990年台までは主に防衛ミッションで市場化され、検知紙、ガス検知管、イオンモビリティスペクトロメトリー(IMS)装置³⁾が使われていたが、21世紀となり技術開発がすすみ、各種センサーや質量分析計が現場で使われるようになった。現場検知資機材の性能に関しては、明確な検知能力の証拠は示されず、半経験的に使用してきた。現場検知への重要要求項目としては、警報できる化学剤種、警報感度、応答時間、起動時間、復帰時間、検知正確性である。最も重要なのは検知感度であるが、LC₅₀の1/100以下の蒸気濃度に対して1分以内に警報を発することが最低限必要であり、GBに対する要求感度は、1.5 mg/m³となる。偽陰性は、化学剤が存在しても装置が警報を出さないことであり、避けなければならない。一方、偽陽性は、異なる物質に対して装置が警報を出すものであり、装置を問わず頻繁に発生する。筆者らは、化学剤標品を用いて、市販の現場検知資機材の性能評価を行い、その結果を論文化してきた^{3)~6)}。併せて国内企業、大学などと共同で新規な現場検知技術の開発も手がけ、現場活動に還元してきた。以下に、これまでに著者らの総説で紹介していない市販されている最新の現場検知資機材についてその検知結果を紹介する。なお、化学剤の分析法に関しては、文献を参考されたい^{7),8)}。



(a) 試料：GB, GD, GA, GF；(b), (c) VX-G 変換チューブ接続；捕集：3 sec。

図3 携帯型GC-MS装置による神経ガスの検知



GB蒸気(0.53 g/m³)を奥行20 cmのポリエチレン製膜容器に導入し、1.5 mの距離からHI90により測定した。左から右へGB蒸気の移行結果を示す(白：陰性；赤：GB陽性)。

図4 受動型FT/IR HIS装置によるGBの遠隔検知

5 高電界非対称波形 IMS (field asymmetric ion mobility spectrometry, FAIMS)

ドリフトチューブ式 IMS 技術のほかに、1993 年に FAIMS 技術が発明された⁹⁾。図 2 に示すように、試料由来のイオンは、強電圧 (分散電圧, DV) と弱電圧を交互に印加した電場 (V_{NF} , V_{LF}) 中を移動して、一部のイオンのみ検出器に達し、他のイオンは極板に衝突して消滅する。電極間に形成される分散電界 (dispersion field) を DV 0~100 % 変化させ、極板間に直流補償電圧 (compensation voltage, CV) を印加し移動度を補正し、分散プロット (dispersion plot) が得られる。そのパターンまたは特定の DV での一次元プロット解析より化学剤を検知および同定する。筆者らは、大井電気㈱と共同で Owlstone 製 FAIMS 装置 FAIMS Core による化学剤の検知法開発を実施した。揮発性化学剤のみならず、ドリフトチューブ式 IMS 検知器が苦手とするガス性化学剤の濃度サブ mg/m³ での検知にも有効であった。図 2 は、ほぼ GB の要求感度を満たすことを示している。

6 ガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS)

実験室・検査室で多用される GC-MS 技術もフィールド仕様に小型化され、low-thermal-mass カラムを採用して携帯型装置として市販化に至った。なかでも大気を直接分析できる装置として Inficon 製 Hapsite ER がある。大気を Tri-Bed 捕集管に吸着させ、急速脱着後昇温プログラム (DB-1 カラム) で成分を分離し、疎水膜で隔離された質量分析部 (電子イオン化、四

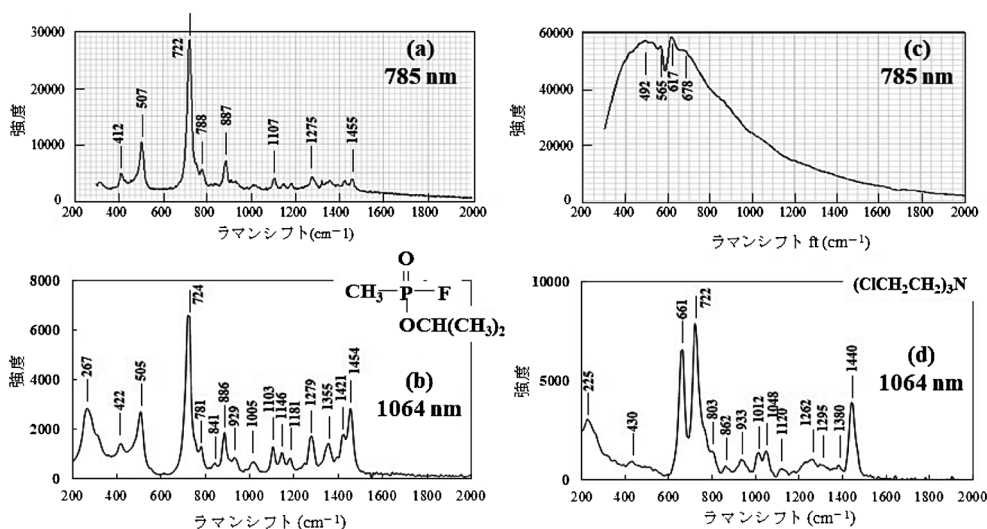
重極) に導入する。60 秒吸引捕集条件で検知下限は概ねサブ mg/m³ であった¹⁰⁾。電力面での制限、窒素キャリアー、疎水膜のため、比較的揮発性の高い化合物のみ測定可能で、難揮発性の VX は検知不可能である。試料を直接質量分析することにより AC を除くガス性化学剤の検知が可能であった。また、装置に VX-G 変換チューブ (フッ素化反応) を接続して VX, RVX をそれぞれエチルサリン、イソブチルサリンに変換することにより、VX, RVX の同定が可能であった¹¹⁾ (図 3)。

7 受動型 FT/IR ハイパースペクトラルイメージング (HSI) 遠隔検知

防衛用に受動型赤外分光装置が 1990 年代に市販された (ブルカー製の RAPID) が、バックグラウンドの妨害が大きく実用に耐えなかった。近年技術革新がすすみ、HSI 機能を有する高性能装置が出現した¹²⁾。筆者らは、ブルカー・オプティクス㈱と共同で Bruker 製 HI90 の化学剤検知性能を検証した。本装置の波長範囲と分解能は各々 7.5~14 μm , 0.7~4 cm^{-1} であり、低波数領域の特徴的なピークを指標として物質を同定する。GB, HD, VX の蒸気の迅速検知が可能であった。図 4 は、蒸気が発生源から 70 m 以上拡散した状況で、ほぼ GB の要求感度を満たすことを示している。

8 携帯型ラマン分光

21 世紀に入り携帯型ラマン分光装置が市販されるようになった。Thermo Scientific 製の First Defender が草分けであり、化学剤のみならず、爆発物、違法薬物、不審な白い粉 (生物剤) の非開封迅速簡便スクリーニング



透明ガラス容器内の GB (a, b) または HN3 (c, d) を Xantus-2 で検知し、ラマン散乱スペクトルを得た。レーザー出力 490 mW, 範囲 200 ~ 2000 cm^{-1} , 励起波長 785 nm (a, c) または 1064 nm (b, d) で 1 sec 測定した。

図 5 携帯型ラマン分光計による化学剤の検知

グが可能である。筆者らは、リガク㈱と共同でリガク㈱製 Xantus-2 および Pregeny ReSQ の化学剤検知性能を評価した。図5に示すように、励起光 785 nm レーザー¹³⁾と比較して 1064 nm レーザー¹⁴⁾の場合、標品でのスペクトルピーク分解能および強度は若干劣るが、蛍光物質を有する試料に対して有効であった。保存中に生成した不純物の影響で 785 nm 励起では HN3 からはピークは認められなかったが、1064 nm 励起では特徴的なスペクトルが得られた。ライブラリー検索結果も 1064 nm 励起のほうが良好であった。

9 まとめ

科学技術の進展とともに、FAIMS や HSI などの新技術が化学剤現場検知に導入され、GC-MS やラマン分光法はフィールド対応可能となった。また、実剤を用いた性能試験により現場検知有用性が検証され、これらの検知資機材は今やテロ現場の初動措置隊などに実装される状況に至った。今後は、新素材を活用したセンサーや高感度分光技術などの開発が進み、装置のダウンサイズ化と相まって、使える新装置が化学剤のフィールド計測分野で活躍することが期待される。

謝辞 本稿の内容は科学警察研究所(科警研)の研究を中心に紹介・記述した。研究には、本著者3名のほか、長島央行、近藤友秀、谷口宗志、大森 毅、柘 浩一郎、宮口 一、大塚麻衣、岡田侑己、山口晃巨(すべて科警研)の各氏も携わっているので、ここに記してお礼を申し上げます。

文 献

- 1) Organization for the Prohibition of Chemical Weapons: Detection of chemical weapons, <http://www.opcw.org/resp/html/detect.html>.
- 2) CBRNE テロ災害対処研究会：“必携 NBC テロ対処ハンドブック”，(2008)，(診断と治療社).

- 3) Y. Seto : *Forensic Sci. Rev.*, **26**, 23 (2014).
- 4) 瀬戸康雄：科学警察研究所報告, **64**(2), 35 (2015).
- 5) Y. Seto : “*Handbook of the Toxicology of Chemical Warfare Agents*”, Edited by R. C. Gupta, 2nd ed. p. 897 (2015), (Elsevier).
- 6) 瀬戸康雄：自治体危機管理研究, **19**, 1 (2017).
- 7) 瀬戸康雄：検査技術, **16**(4), 62 (2011).
- 8) 日本薬学会編：“薬毒物試験法と注解 2017”，p. 377 (2017)，(東京化学同人).
- 9) A. Buryakov, E. V. Krylov, E. G. Nazarov, U. Kh. Rasulev : *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **128**, 143 (1993).
- 10) H. Nagashima, T. Kondo, T. Nagoya, T. Ikeda, N. Kurimata, S. Unoke, Y. Seto : *J. Chromatogr. A*, **1406**, 279 (2015).
- 11) Y. Ohru, T. Nagoya, N. Kurimata, M. Sodeyama, Y. Seto : *J. Mass Spectrom.*, **52**, 472 (2017).
- 12) System Assessment and Validation for Emergency Responders : “Passive Infrared Systems for Remote Chemical Detection —Market Survey Report”, (2016) (U. S. Department of Homeland Security).
- 13) 佐藤貴史, 關岡亮二, 瀬戸康雄, 松宮宏幸, 中川秀樹：分析化学, **65**, 539 (2016).
- 14) T. Nogami, F. Muta : *Rigaku J.*, **32**, 22 (2016).



瀬戸康雄 (Yasuo SETO)

理化学研究所放射光科学研究センター利用技術開拓研究部門法科学研究グループ (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。東京大学大学院修了。農学博士。《現在の研究テーマ》放射光を利用した法科学分析法の開発。《主な著書》“薬毒物試験法と注解 2017” (分担執筆) (東京化学同人)。《趣味》ランニング。
E-mail : seto.y@spring8.or.jp

橋本亮太 (Ryota HASHIMOTO)
科学警察研究所 (〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1)。

大類保彦 (Yasuhiko OHRUI)
科学警察研究所 (〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1)。

訂 正

本誌 2018 年第 7 号の談話室「分析化学の進歩に支えられた研究生生活」(p. 298)において、本文の左段 10 行目に誤りがありましたので、下記のとおり訂正いたします。

(誤)
神原富雄先生

→

(正)
神原富民先生