

旧日本軍化学剤関連化合物の分析とその課題

Chromatographic analysis of chemical warfare agents and related compounds produced by the Japanese Imperial Forces

財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所 環境技術部 花岡 成行
SHIGEYUKI HANAOKA

Section Chief Tokyo Laboratory, Environmental Technology Department
Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

1. はじめに

戦後60年経った現在でも、旧日本軍の「負の遺産」が各地で問題となっている。中国に遺棄された68万発といわれる化学兵器の発掘回収や処理事業が進行する一方で、国内でも投棄され老朽化した化学剤による被災、環境汚染及び健康被害が発生している。

平成14年9月に旧日本海軍の化学兵器製造拠点であった相模海軍工廠跡に当る神奈川県寒川町で、マスタードガスなどが入ったビール瓶が発見されて以降、相模川を挟んで隣接する相模海軍工廠化学実験部跡に当る平塚市の中心でも、旧日本軍の青酸弾と見られる球状ガラス瓶などが多数発見された。また、茨城県神栖町では旧日本軍の製造した「くしゃみ剤」の関連化合物であるジフェニルアルシン酸により井戸水が汚染され、住民にも深刻な健康被害を及ぼし、現在でも汚染源特定のための調査が継続されている。

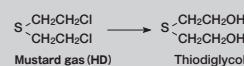
これらの背景を受け、環境省は昭和48年に行われた「旧軍毒ガス弾等の全国調査」のフォローアップ調査を実施し、その結果が平成15年11月28日に発表された⁵⁾。それによれば、陸域の事案として114事案、水域の事案として29事案(海洋24、河川2、湖沼3)があり、陸域事案については優先度の高いものから4つに類型化(A:4事案、B:16事案、C:21事案、D:73事案)されている。特に、Aに分類された茨城県神栖町、神奈川県寒川町、平塚市に千葉県習志野市(旧陸軍習志野学校跡地)を加えた4事案については、環境調査の実施及び土地改変時の安全確保のための措置等の対策がとられている。また、今後B、C事案37件についても、情報収集、環境

調査等必要に応じ、国又は地方自治体による対応が取られている。

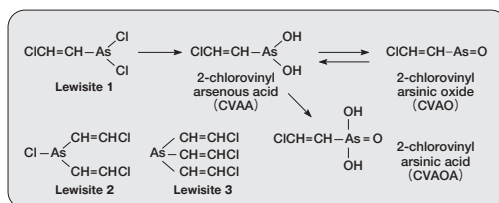
2. 旧日本軍の化学剤と化学兵器

化学兵器といえば、平成7年の地下鉄サリン事件で使用された神経剤のサリンに代表される。神経剤は第二次世界大戦中にドイツで合成されたが、各国で開発されたのは戦後であり、旧日本軍が製造した化学剤としては6物質ある。特に兵器性や実処理上の問題から、図1に示す「きい剤」(3号特薬)と呼ばれる「びらん剤」のマスタード

びらん剤(硫黄マスタード:きい剤)



びらん剤(ルイサイト:きい剤)



くしゃみ剤(あか剤)

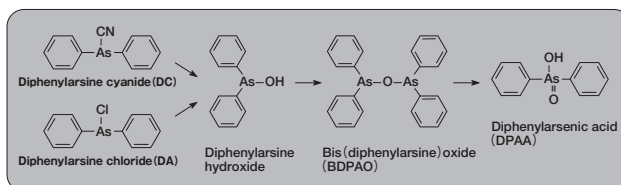


図1 旧日本軍が製造した主要化学剤とその分解反応

ガスとルイサイト、「あか剤」(2号特薬)と呼ばれる「くしゃみ剤」のジフェニルシアノアルシンとジフェニルクロロアルシン、そして「みどり剤」(1号特薬)と呼ばれる「催涙剤」の2-クロロアセトフェノンが挙げられる。色分けされた名称は旧陸軍(括弧内は旧海軍)での名称である。「きい剤」は砲弾または爆弾(きい弾)に充填、「あか剤」は砲弾(あか弾)に充填または有毒発煙筒(あか筒)として、「みどり剤」は催涙筒(みどり筒)として兵器化された。近年でも広島県大久野島で大あか筒9本が、北海道屈斜路湖できい弾26発が発見、回収されており、いずれも平成12年に無毒化处理が行われている。

旧日本軍では、このほかにホスゲン(あお剤)、シアン化水素(ちゃ剤)、三塩化ヒ素(しろ剤)を化学剤として製造しており、平成15年4月に平塚市の旧相模海軍工廠化学実験部跡地で多数の球状ガラス瓶が発見されたが、その中には割れると高濃度の青酸ガスが発生する青酸弾(陸軍通称ちゃ瓶)が、兵器として生きた状態のものも含まれていた。表1に主要な旧日本軍化学剤の特性をまとめた。

3. 旧日本軍化学剤の分析

(1) 分析対象物質

主要な化学剤は比較的短時間に分解するため、使用された痕跡が残りにくい。サリンの場合でも、環境試料や生体試料ではその分解物であるメチルホスホン酸や中間分解物であるイソプロピルメチルホスホナートの分析が求められた⁶⁾。

1998年に発効した化学兵器禁止条約(CWC)における査察においても、化学兵器の存在が疑わしい場合には、化学剤そのものだけではなく、分解物や原料物質、製造時の副生成物を含めた関連化合物全般についての分析が要求され、化学剤そのものが検出されなくても検出された関連化合物から化学剤の痕跡を突き止めるためにCWC検証分析が行われる。旧日本軍の化学剤についても、一旦環境に漏洩されると水系では比較的容易に分解するため、実際の環境試料は試料形態に応じて化学剤に関連する分解物や反応生成物、残留性の高い副生成物などを同時に分析する必要がある。

旧日本軍の化学剤の漏洩や汚染が懸念されるエリアでは、汚染の実態調査における分析対象の化学剤として、マスタードガス、ルイサイト、ジフェニルシアノアルシン、ジフェニルクロロアルシン及び2-クロロアセトフェノンの5物質が挙げられる。しかし、実際に化学剤による汚染実態を解明するためには、これら5物質だけでなく、関連化合物を含むより広範な物質を分析対象とする必要がある。例えば、化学剤そのもののスポット的な土壌汚染があった場合、その部分を運良くサンプリングしない限り化学剤そのものを検出することは難しい。時間的なズレがある場合には、分解や反応が起こり、検証分析同様に化学剤と共に関連化合物の包括的な分析が求められる。旧日本軍の化学剤の汚染実態を調査するための22の関連物質を表2に示す。これらの物質の中から調査の目的、サンプル形態に応じて対象物質を抽出し、調査における分析対象とすることになる。

表1 旧日本軍化学剤の特性

分類	びらん剤		くしゃみ剤(嘔吐剤)		催涙剤
	マスタードガス イペリット・HD きい剤(3号特薬)	ルイサイト L1	ジフェニルクロロアルシン DA・Clark I あか剤(2号特薬)	ジフェニルシアノアルシン DC・Clark II	2-クロロアセトフェノン CN みどり剤(1号特薬)
旧陸軍名称(旧海軍)					
構造	$(C_2H_4Cl)_2S$	$CLCH=CHAsCl_2$	$(C_6H_5)_2AsCl$	$(C_6H_5)_2AsCN$	$(C_6H_5)C(=O)CH_2Cl$
分子量	159.05	207.35	264.5	255	154.6
沸点	217°C	252-255	333°C(分解)	350°C(分解)	248°C
融点	14°C	-20	41-44.5°C	31.5-35°C	54°C
蒸気圧(mmHg)	0.072(20°C)	0.39(20°C)	0.0036(45°C)	0.0002(20°C)	0.0041(20°C)
揮発性(mg/m³)	610(20°C)	4,480(20°C)	0.68(20°C)	2.8(20°C)	34.3(20°C)
水への溶解性	水溶解度は低い が溶解すれば数 分で加水分解する	水溶解度は低い が速やかに加水 分解する	塊では遅いが溶解すると 速い	ジフェニルクロロアルシン に比べ遅い	水中では比較的安定
毒性(LCt50)(mg・min/m³)	1,500(吸入)	1,400(吸入)	15,000(推定)	10,000(推定)	7,000-14,000
化学兵器禁止法分類	特定物質	特定物質	対象外	対象外	対象外

表2 化学剤関連化合物(22 物質)と分析法

化学剤	分析対象物質	分析方法				標準物質 の供給 ¹⁾
		①溶媒抽出 GC/MS	②シリル化 GC/MS	③チオール化 GC/MS	④ LC/MS/MS	
マスタードガス	マスタードガス(HD)	◎				×
	セスキマスタード(Q)	◎				×
	O-マスタード(T)	◎				×
	マスタードジスルフィド	◎				×
	1,4-ジチアン	◎				○
ルイサイト	チオジグリコール		○		○	○
	ルイサイト1	△		○		×
	ルイサイト2	△		○		×
	ルイサイト3	◎				×
	クロロビニル亜アルソン酸(CVAA)			○	△	-
	ルイサイトオキシド(CVAO)			○	△	×
	クロロビニルアルソン酸(CVAOA)			○	△	×
	ビス(クロロビニル)アルシン酸(BCVAA)			○	△	-
	ジフェニルクロロアルシン(DA)	○		○		△
	ジフェニルシアノアルシン(DC)	○		○		△
ジフェニルクロロアルシン ジフェニルシアノアルシン	ビス(ジフェニルアルシン)オキシド(BDPAO)	△			△	△
	ジフェニルアルシン酸(DPAA)			○	○	○
	トリフェニルアルシン(TPA)	◎				○
	フェニルアルソン酸(PAA)			○	△	○
	フェニルアルシンオキシド(PAO)			○	△	○
	クロロアセトフェノン(CN)	◎				○
	アセトフェノン	◎				○

1) ×:標準物質入手困難、△:標準物質国内合成可能、○:市販標準物質購入可能

(2) 分析方法

旧日本軍化学剤及びその関連化合物を分析するには、2つの誘導体化法を含めた4つの方法が挙げられる。図2に化学剤の特定のための分析ダイアグラムを示すが、以下にその概要について述べる。目的に応じて4つの方法のうち単独又は複数を適用するが、試料形態や化学剤の特性を考慮した上で適用する必要がある。

1) 溶媒抽出-GC分析

化学剤の分析では、物理化学的性状が異なる多様な化合物を対象とするため、未知試料に含まれる化学剤を分析する場合には、有機溶媒により化学剤そのものを含む非極性有機化合物全般を抽出する。

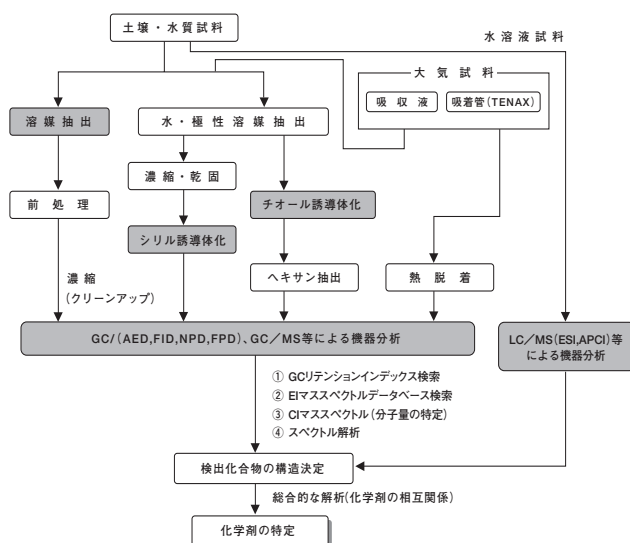


図2 環境試料中の化学剤関連化合物の分析ダイアグラム

有機溶媒としてはジクロロメタンが一般的であるが、対象とする物質によってはヘキサン、トルエンなどが用いられる。また土壌からの抽出にはこれらの非極性溶媒のほか水溶液や極性溶媒も用いられる。有機ヒ素系化学剤はアルコールと反応してアルキルエステル体を生成するため、これらの溶媒の使用は避ける。

特定の化学剤やジフェニルアルシン酸などの分解物を微量レベルで分析する場合には、固相抽出法により濃縮倍率を上げることができ、固相での分解、吸着等による影響を懸念すると、未知試料のスクリーニング分析には適用できない。

水質試料中で化学剤が残存している可能性は低いですが、土壌試料では汚染後時間が経過しても化学剤そのものが残存している可能性があるため、化学剤や比較的分解が遅い関連化合物を抽出し、定性、定量することができる。

2) シリル誘導体化-GC分析

マスタードガスが加水分解すると、工業用途にも用いられるチオジグリコールが生成する。このような加水分解物は、高濃度では直接GC分析できる場合もあるが、一般にはBSTFA (N,O-bis-(trimethyl-silyl) trifluoroacetamide) やMTBSTFA (methyl-N-tert (butyltrimethylsilyl) trifluoroacetamide) を用いてシリル化を行い、GC分析が行われる。シリル化は、サリンなど神経剤の加水分解物を含む化学剤全般の分解生成物の分析に適用される。

3) チオール誘導体化-GC分析

ルイサイトやジフェニルシアノアルシンなどの有機ヒ素化学剤は加水分解や酸化分解を受けやすいため、そのものを定量的に分析することが難しい。加えて低濃度ではGC分析での感度が極端に悪いことから、高感度でGC分析するためにはチオール試薬による誘導体化法が用いられる^{9),10),11)}。これは、有機ヒ素化学剤を安定なヒ素と硫黄結合を有する誘導体化物にすることで、GC分析を可能にする方法である。有機ヒ素化学剤であるジフェニルクロロアルシン、ジフェニルシアノアルシン及びルイサイトのチオール誘導体化試薬による誘導体化反応を図3に示す。3,4-ジメルカプトトルエン (DMT) は、化学兵器禁止機関 (OPCW) の標準操作手順において用いられているチオール化試薬である。

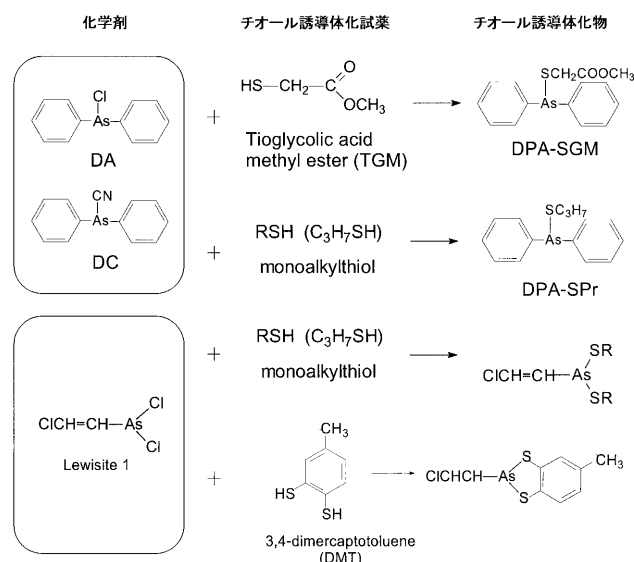


図3 チオール試薬による有機ヒ素化学剤の誘導体化反応

誘導体化操作は煩雑であり、特にチオール試薬の匂いを考えると敬遠したくなるが、有機ヒ素化学剤を対象とする調査では有効な方法である。

一方、誘導体化法を適用した場合、検出されたものが化学剤そのものであるのか、分解物として存在しているのか、或いはジフェニルクロロアルシンであるのか、ジフェニルシアノアルシンであるのか判断できず、個別化合物ごとの定量ができない。しかし、言い換えれば誘導体化物が検出されなければ、化学剤も分解物も存在しない。つまり有機ヒ素系化学剤の汚染がないと判断できる。

GCの検出器としては、定性分析においてGC/MSは不可欠であるが、化学剤全般のスクリーニング分析には、

高感度な選択的検出器としてヒ素にも選択性の高いGC/AEDが、マスタードガスのような硫黄化合物ではFPDが有効である。標準的な分析カラムとしては5%フェニルメチルポリシロキサン系のDB-5や7%フェニル 7%シアノプロピルメチルポリシロキサン系のDB-1701が用いられる。

また、有機ヒ素系化合物及びチオール誘導体化物は、GC分析において注入口、カラムに残留しやすく、その後の分析に影響を与えるため、十分なブランク管理が必要である。

4) LC分析

ヒ素の形態分析は、自然界に存在するヒ素(Ⅲ)、ヒ素(Ⅴ)及びメチル化ヒ素化合物に限られていたが、茨城県神栖町の事例以降、この1年間でジフェニルアルシン酸、フェニルアルソン酸などのあか剤分解物のLC/MS/MS、LC-ICP/MSによる高感度分析法が複数の機関で検討、確立されている^{16),17)}。LC-ICP/MSは有機ヒ素化合物に対する選択性が高く、高感度にこれらの化合物を分析することができる。しかし、検出された化合物の定性は保持時間に依存するため、他の有機ヒ素化合物による妨害がある場合にはその確認ができない。このような場合には、LC/MS/MSが定性分析に優れているが、これらの化合物のイオン化効率が悪く、同時分析が困難であった。最近では、辻野らによりジフェニルアルシン酸及びフェニルアルソン酸の高感度同時分析手法が開発されている¹⁸⁾。

LC分析は煩雑な前処理操作なしに、例えば地下水中のジフェニルアルシン酸の高感度分析が行えるため、分解物の分析には非常に有効な手法である。

また、同じ有機ヒ素系のルイサイトについても、その分解物であるクロロビニル亜アルソン酸やクロロビニルアルソン酸のLC-ICP/MSによる分析例が報告されている¹⁹⁾。

5) 分析法の適用範囲

LCによるジフェニルアルシン酸などの高感度分析法の開発はめまぐるしく、神栖町のようなケースでは有効であるものの、化学剤による汚染実態を明らかにするための調査では、分解物だけではなく、化学剤そのものの分析が要求される。ジフェニルアルシン酸のみの分析では、くしゃみ剤による汚染なのか、原料物質としての汚染なのかを判断することができない。また、安全措置の観点からも、化

学剤そのものが残留しているかどうかが問題となる。

実際には、汚染のないことを検証するための環境分析、何らかの汚染が疑われる地域での原因物質の特定、汚染源の解明、汚染が明らかになった場合の汚染レベルの定性・定量分析、そして無毒化処理されたものの確認分析など、分析の目的及び範囲に応じた分析対象物質と分析法を選択することになる。また、得られたデータについては、試料形態、適用した手法(溶媒や前処理操作等)及び化学剤の特性を踏まえて解析する必要がある。一部の化学剤では、分析法により検出された物質が必ずしも試料中に存在するとは限らないことがしばしば起こる。

6) 分析室における安全確保

一般の試験・研究機関では、化学剤そのものを取り扱うことはないものの、低濃度に化学剤が混入した土壤試料、分解物を含む水質試料や生体試料が突然持ち込まれる可能性は考えられる。化学剤の混入が疑われる試料の取扱いについては、以下の点に留意しなければならない。

- ・ 試料の開封以降の操作は、すべてヒュームフード又はグローブボックス内で行い、吸入暴露の危険を避ける。また排気に関しては、活性炭チャンバーやアルカリスクラバーによる浄化を行い、外気への直接排気を避ける
- ・ 必ずグローブ(ブチル、ビトン又はニトリルゴム製)等の保護具を着用し、皮膚を露出しない。ラテックスゴム製の薄い手袋を使用する場合は二重にし、暴露の可能性がある場合には直ぐに1枚目のグローブを取り除く。
- ・ 除染液(さらし粉、次亜塩素酸ナトリウムの5%水溶液、水酸化ナトリウムの5~10%水溶液など)と除染液を入れた汚染物投入容器(PP、PE製など)を準備する
- ・ 使用器具や装備は可能な限り使い捨てにし、使用後除染液に投入して数日間以上浸漬させる。
- ・ できるだけスモールスケールで分析を行う。

4. 化学剤分析における課題

化学剤の実態調査や環境調査が現在も各地で実施されているが、磁気やレーダーによる物理探査や現場検知に加え、化学剤分析が実施されている。物理探査は投棄された化学剤の所在確認やスクリーニングには有効であるが、化学剤であることを特定することはできない。ま

た、現場検知技術も進歩はしているものの、感度や選択性の問題から誤報を出しやすい傾向がある。大気試料のように捕集が難しく、リアルタイムでの測定が要求される場合には、可搬式のGC/MSやMINICAMSといった海外製の化学剤検知器も有効であるが、化学剤の実態調査においては、化学剤を特定し汚染レベルを把握するために、試験室における化学剤分析が必要である。

大気、土壤ガス、排ガスなどの気体試料を捕集して分析する方法としては、吸収管に捕集後濃縮、誘導体化を行いGC又はLC分析を行う方法と、吸着管に捕集後、加熱脱着-GC分析を行う方法があるが、前者は試料捕集量や定量下限に、後者は加熱脱着における定量性に問題があり、実際の調査に適応するためには実剤を用いた十分な分析法の検討が必要である。

しかし、実際には主要な化学剤、特にびらん剤の標準物質は表2のとおり、国内法(化学兵器法)の規制があり、入手することが困難である。

ジフェニルアルシン化合物については、条約上の規制物質(国内法の特定物質)には該当せず、国内で合成することも可能であり、最近ジフェニルアルシン酸の標準物質も供給されるようになった。しかし、マスタード、ルイサイトの分析を行おうとした場合、特定の機関を除き標準物質のない分析を余儀なくされる。

最近のNISTマススペクトルライブラリーには、主要な化学剤はもちろん、その関連化合物も登録されており、適切なサンプリング、前処理及び分析が行えれば、ある程度の定性分析を行うことができる。一方、定量分析では標準物質が不可欠であるが、入手可能な類似物質を代替物質として用い、化学剤との相対感度を求めることで半定量を行う方法も実施されている¹²⁾。

より精度の高い定量分析を行うためにはもちろんであるが、分析手法そのものの信頼性を確保するためには、標準物質を用いて抽出効率、直線性、再現性、回収率、機器の感度変動などを保証する必要がある。とりわけ土壤などの環境試料や処理後の廃液の無毒化を確認する分析では、「存在しないことの証明」をいかに行うかが問題であり、安全のレベルを測る基準値がないことから、より高感度の分析が求められている。定量下限値の低下と共に、分析のフォルスポジティブやフォルスネガティブを起こさないためには、分析機関におけるデータの信頼性をどのように確保するかが課題となる。

5. 化学剤問題の今後の課題

環境省が公表したフォローアップ調査の結果によれば、旧日本軍化学剤による何らかの影響が潜在する地域はある程度限定されているものの、全国に亘っており、その程度も様々である。戦後60年余りが経ち、土地改変による建築などで、土壌表面の被覆、埋め土、土壌の移動があり、投棄された状態が維持されているケースは少なく、投棄地点も明確でないケースが多く見られる。既に化学剤が漏洩し、自然に分解されている可能性もあれば、未だに化学剤成分が生きたままで地中に潜んでいる可能性もある。

神栖町のケースは、特異的な事例であることに変わりはなく、何らかの理由で自然界に漏洩した化学剤が、地中から地下水を汚染し、化学剤そのものではなくその分解物であっても、飲用すれば深刻な健康被害が起ることを警告するものであった。有機ヒ素化学剤は、国内外を問わず毒性データや環境挙動に関する情報が不足しており、特に長期暴露による健康影響についてはまったくの未知数である。また、平成15年8月に中国のチチハル市で起きた事故は、最悪のシナリオであるものの、国内においても土地改変時に何らかの形で化学剤が発見される可能性も否定できない。

終戦後国内に保管されていた化学剤や化学兵器のほとんどは、米軍等の指揮のもと日本沿岸域に海洋投棄された。水深の深い海域に投棄された化学剤は、外装の破損と共に内容物が漏洩し、海水中で確実に分解して拡散希釈されるため、人の健康に影響を与える可能性は極めて低いと考えられる。しかし、過去にも銚子沖や周防灘、浜名湖などで漁船による引き上げや潜水による接触により被災した事例がある。また、劣化したマスタードガスは、ヒールと呼ばれる粘性ポリマー体を形成するが、この場合、マスタードガス成分が海水に容易に溶解せず、長い年月をかけて徐々に溶解し、分解することになる。オーストラリア東海岸沖やバルト海でも、同様の事故が報告されており、海洋調査の実施、網による漁業の操業や海底作業の自粛区域の設定などの対策が行われている。このような突発的な事故に対しても、適切な対応が取れる体制が必要である。加えて、被害の発生を事前に食い止めるための体制と関連機関の周知が必要である。

筆者が所属する財団法人化学物質評価研究機構では、化学兵器禁止条約における検証分析、中国遺棄化学兵器処理問題、国内の老朽化した化学兵器問題等に対し、化学剤分析に対応可能な限られた分析機関として、国、自治体、民間企業の要望に応じてきた。今後もこれらの問題に対し、関連省庁、関連機関との協力の下、安全な社会環境確保のために貢献してゆきたいと考える。

参考文献

- 1) 日本学術会議遺棄化学兵器廃棄研究会第4回講演会要旨集
- 2) 花岡成行 エコケミストリー研究会「化学物質と環境」**No.52** pp10-12 (平成14年3月)
- 3) 相模海軍工廠 相模海軍工廠刊行会
- 4) Kurata, H., Stockholm International Peace Research Institute, London: Taylor and Francis, **1980**: 77-93.
- 5) 昭和48年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査報告書 平成15年11月28日 環境省
- 6) 角田紀子、瀬戸康雄、「ぶんせき」 4,201-206 (2004)
- 7) 生物化学テロ災害対処研究会編 必携-生物化学テロハンドブック 診断と治療社pp12-24
- 8) 薬毒物分析実践ハンドブック じほう社 (鈴木修、屋敷幹雄編) pp60-77
- 9) K. Schoene, J. Steinhanses, H. J. Bruckert, A. König, Journal of Chromatography, 1992; **605** 257-262
- 10) Rainer Haas, Torsten C.Schmidt, Klaus Steinbach, Eberhard von Low, Fresenius J Anal Chem,1998; **361** 313-318
- 11) Rainer Haas and Alfred Krippendorf, ESPR-Environ.Sci. & Pollut. Res.1997;**4**(3) 123-124
- 12) 花岡成行、「中毒研究」**vol.17**,No.2, 117-124, 2004
- 13) The International CW Demil Conference (CWD) 2001,Gifu, Conference abstracts and CD
- 14) 花岡成行、長澤英子、野村晃次、山澤賢、第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集pp41-42(2003)
- 15) 石崎睦雄、柳岡知子ほか、第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集 pp43-44(2003)
- 16) 柴田康行、都竹克昭、森田昌敏 第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集 pp47-48 (2003)
- 17) 木下健司、石崎睦雄、野口政明、松田智恵、垣見英登、伊藤裕康、貝瀬利一、第13回環境化学討論会講演要旨集 pp144-145 (2004)
- 18) 辻野一茂、倉谷和代、八木孝夫、柴田康行、森田昌敏 第13回環境化学討論会講演要旨集 p150-151(2004)
- 19) Bass, Dean A.; Yaeger, Judith S.; Kiely, James T.; Crain, Jeffrey S.; Shem, Linda M.; O'Neill, Hugh J.; Gowdy, Mark J.; Besmer, Mark; Mohrman, Greg B., Proc. ERDEC Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res. (1996), Meeting Date 1995, 233-239.