

荒廃した生活環境の回復研究連絡委員会
遺棄化学兵器に対する高度処理技術の開発専門委員会報告

老朽・遺棄化学兵器のリスク評価と
安全な高度廃棄処理技術の開発

平成17年3月23日

日本学術会議

荒廃した生活環境の回復研究連絡委員会
遺棄化学兵器に対する高度処理技術の開発専門委員会

この報告書は、第19期日本学術会議「荒廃した生活環境の回復」研究連絡委員会「遺棄化学兵器に対する高度処理技術の開発」専門委員会の審議結果を「荒廃した生活環境の回復」研究連絡委員会において取りまとめ発表するものである。

「荒廃した生活環境の回復」研究連絡委員会

委員長	木村逸郎	(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所長、京都大学名誉教授、 第5部会員
幹事	飯田孝夫	名古屋大学教授
幹事	古崎新太郎	崇城大学工学部教授、東京大学名誉教授
幹事	水野光一	(独)産業技術総合研究所 首席評価役
委員	庄司喜彦	(株)遺棄化学兵器処理機構技術管理部 担当部長
委員	高田 純	広島大学原爆放射線医科学研究所助教授
委員	田中 知	東京大学大学院工学系研究科教授
委員	福井正美	京都大学原子炉実験所助教授
委員	藤原修三	(独)産業技術総合研究所 爆発安全研究センター長
委員	森田昌敏	(独)国立環境研究所 統括研究官

「遺棄化学兵器に対する高度処理技術の開発」専門委員会

委員長	古崎新太郎	崇城大学工学部教授、東京大学名誉教授
幹事	庄司喜彦	(株)遺棄化学兵器処理機構 技術管理部担当部長
幹事	水野光一	(独)産業技術総合研究所 首席評価役
幹事	割石博之	九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門教授
委員	藤原修三	(独)産業技術総合研究所 爆発安全研究センター長
委員	森田昌敏	(独)国立環境研究所 統括研究官

老朽化学兵器の安全な廃棄技術の研究促進小委員会

委員長	水野光一	(独)産業技術総合研究所 首席評価役
委員	浅利 靖	弘前大学医学部 救急・災害医学講座教授
委員	石井一弘	筑波大学人間総合科学研究科講師
委員	木村逸郎	(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所長、京都大学名誉教授

委員	庄司喜彦	(株) 遺棄化学兵器処理機構 技術管理部担当部長
委員	田邊省吾	元 古河機械金属株式会社素材総合研究所長
委員	藤原修三	(独) 産業技術総合研究所 爆発安全研究センター長
委員	古川尚道	(財) 国際科学振興財団専務理事、 筑波大学名誉教授
委員	古崎新太郎	崇城大学工学部教授、東京大学名誉教授
委員	古澤典彦	(財) 日本国際問題研究所 軍縮・不拡散促進センター軍縮研究員
委員	三宅 智	環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 環境リスク評価室長
委員	森 和男	(独) 産業技術総合研究所 ものづくり先端技術研究センター長
委員	森田昌敏	(独) 国立環境研究所 統括研究官
委員	森本英香	内閣官房 官房副長官補付参事官
委員	山内 博	聖マリアンナ医科大学予防医学教室助教授
委員	六川修一	東京大学大学院工学系研究科教授
委員	割石博之	九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門教授

中国遺棄化学兵器の安全な廃棄技術の研究促進小委員会

委員長	庄司喜彦	(株) 遺棄化学兵器処理機構 技術管理部担当部長
委員	新井健生	大阪大学大学院基礎工学研究科教授
委員	安藤 亘	筑波大学名誉教授
委員	神谷洋一	環境省水環境部 農薬環境管理室室長補佐
委員	木村逸郎	(株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所長、京都大学名誉教授
委員	斉藤 群	内閣府 遺棄化学兵器処理担当室参事官
委員	多賀正義	中国遺棄化学兵器処理事業 プロジェクトマネージメントコンサルタント PCI・日揮共同企業 プロジェクトマネージャー
委員	田邊省吾	元 古河機械金属株式会社素材総合研究所長
委員	仲 勇治	東京工業大学 資源化学研究所教授
委員	野原和夫	中国遺棄化学兵器処理事業 プロジェクトマネージメントコンサルタント PCI・日揮共同企業 分析グループチーフ
委員	藤原修三	(独) 産業技術総合研究所 爆発安全研究センター長
委員	古川尚道	(財) 国際科学振興財団専務理事、

		筑波大学名誉教授
委員	古崎新太郎	崇城大学工学部教授、東京大学名誉教授
委員	古澤典彦	(財)日本国際問題研究所
		軍縮・不拡散促進センター軍縮研究員
委員	水野光一	(独)産業技術総合研究所 首席評価役
委員	森 和男	(独)産業技術総合研究所
		ものづくり先端技術研究センター長
委員	横田 真	経済産業省産業技術環境局基準認証ユニット
		標準課長
委員	六川修一	東京大学大学院工学系研究科教授
委員	割石博之	九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門教授

会議開催記録

会議名： 「荒廃した生活環境の回復」研究連絡委員会
「遺棄化学兵器に対する高度処理技術の開発」専門委員会
老朽化学兵器の安全な廃棄技術の研究促進小委員会
中国遺棄化学兵器の安全な廃棄技術の研究促進小委員会

開催場所： 日本学術会議 会議室

開催日： 第1回小委員会合同会議 2003年12月19日(金)
第2回小委員会合同会議 2004年2月6日(金)
第3回小委員会合同会議 2004年6月4日(金)
第4回小委員会合同会議 2004年10月1日(金)
第5回小委員会合同会議 2005年2月4日(金)

『 要 旨 』

1. 報告書の名称

老朽・遺棄化学兵器のリスク評価と安全な高度廃棄処理技術の開発

2. 報告書の内容

1) 作成の背景

- 1997年4月29日に発効した「化学兵器の開発、生産、貯蔵及び使用に禁止に関する条約（通称、化学兵器禁止条約）」に基づいて、第二次世界大戦終了時に中国に遺棄された化学兵器に対してわが国は廃棄する義務がある。
- また、神奈川県寒川町などの国内における老朽化学兵器による住民の被害が顕在化し、早急に安全な廃棄が要望されている。
- 遺棄化学兵器は、長期間の埋設による腐食・破損、爆発感度の高いピクリン酸の使用、ヒ素を含んだ化学剤、などの課題があり、ヒトの健康に対するリスク評価や高度な廃棄技術が不可欠とされる。

2) 現状及び問題点

- 化学兵器禁止条約により中国に遺棄した化学兵器の廃棄は2007年までの期限とされるため、技術開発の緊急性が高い。また、国内の老朽化学兵器による住民の被害が顕在化している。
- 化学兵器について発掘・回収の実施や解体・無害化について、潜在的なポテンシャルをもつ研究者や技術者からの学術的貢献が不足している。
- ヒ素や化学剤によるヒトへの健康影響並びに暴露を受けた被害者の緊急医療に関する医学的なリスク評価やリスク管理について、学術的知見を整理することが重要である。
- 廃棄技術の設計や実施に当たって、爆発や化学剤暴露などのリスク評価やリスク管理、並びに建設・運転のコスト評価に関する知見が不足している。
- 中国における廃棄施設の立地問題について相手国並びに現地との交渉を行う際に人文・社会科学的な配慮が不足している。

3) 改善点、提言等の内容

過去2回の報告書で中国の遺棄化学兵器について提言したが、今回の報告では国内の老朽化学兵器と中国の遺棄化学兵器について以下のことを提言する。

- 化学兵器の廃棄と被害の防止、環境回復に向けての医学的知識の共有及び医学と理工学の交流を図ること
- 廃棄の実際におけるリスク評価、リスク管理、およびリスクコミュニケーションに係る人文・社会科学を含めあらゆる分野の科学技術を発展させ、それらの成果の共有を図ること
- 廃棄についての先端技術を活用し、国内及び世界規模における汚染された環境の改善に向けた科学技術の貢献に務めること

目 次

第1章	はじめに.....	1
第2章	老朽化学兵器および遺棄化学兵器の現状	3
2. 1	国内における老朽化学兵器（旧軍毒ガス弾）による環境汚染とその対応について	3
2. 2	中国遺棄化学兵器.....	7
第3章	生体に対するリスクとリスク管理.....	10
3. 1	ヒ素の毒性	10
3. 2	健康被害の実例	15
3. 3	緊急医療	24
第4章	廃棄処理リスクとリスク管理.....	33
4. 1	低濃度化学剤の検知・測定	33
4. 2	爆発安全試験の結果.....	35
4. 3	砲弾取り扱いの機械化	41
4. 4	無害化処理	46
4. 5	ヒ素処理	52
第5章	老朽化学兵器と遺棄化学兵器の廃棄処理へ向けた提言	56
5. 1	老朽化学兵器と遺棄化学兵器の類似性	56
5. 2	提 言.....	57
補 遺		59
補遺—A	化学兵器に関する国際動向	59
補遺—B	自然界におけるマスタードおよびルイサイトの崩壊過程	63
補遺—C	用語解説	66

第1章 はじめに

1997年(平成9年)4月に発効した化学兵器禁止条約では締結国は化学兵器の保有を禁じ、保有している化学兵器を廃棄することを義務付けている。また、過去において他国に遺棄した化学兵器もそれを遺棄した締結国に廃棄を義務付けている。これにより旧日本軍が中国に遺棄した化学兵器は日本が廃棄を行うことになり、現在その作業が進められつつあるが、廃棄事業の安全が注目されている。事実、遺棄化学兵器からの有害物質が腐食や建設工事などにより環境中に漏洩し、それによるヒトへの被害も起こっている。一方、旧日本軍が製造し国内に貯蔵された化学兵器が地中や海中に投棄され腐食などのためにそこから洩れ出る有害成分による被害も報告されている。

日本学術会議においては、第18期において遺棄化学兵器の廃棄処理の問題を取り上げ、「遺棄化学兵器の安全な廃棄技術に向けて」(平成13年7月23日)、および「遺棄化学兵器の廃棄技術に対する科学的リスク評価とリスク管理を目指して」(平成14年11月26日)という題目で対外報告書を発表してきた。平成13年の第一次報告書においては、遺棄化学兵器の概要を述べ、世界における廃棄技術の現状を紹介した。さらに化学兵器の廃棄に向けた研究の社会的重要性とアカデミアの役割についても述べ、多くの学会の関心を求めた。平成14年の第二次報告書では、安全な廃棄処理のためのリスク評価とリスク管理について、特に砲弾の切断法、ピクリン酸爆薬に対する留意点、ヒ素の取り扱いなどについて記載した。これらの報告書ならびに4回のシンポジウムなどの活動により、化学兵器の廃棄に関する研究活動に対する環境が改善されたことは、本委員会の活動の成果といえることができる。(表1.1および1.2に報告書の目次を参考までに示した。)

第19期の活動としては、中国における処理事業のその後の進展を受けて実際に問題となるリスク管理についての技術的進展をいくつか重要な項目について審議し、検討を重ねた。さらに、ヒ素の毒性や、ヒ素を始めとする化学剤による健康への影響の調査、廃棄処理において、また環境汚染による被害に対する救急医療などについても検討した。これらの成果を示したのが本報告書である。これらの記述により、遺棄化学兵器の廃棄ならびに国内の老朽化学兵器の処理に関する研究が進展し、それらの事業が安全かつ迅速に進むことに対して寄与を行うことが専門委員会委員の希望である。本報告書に書かれた提言が有益な結果を生むことを期待している。

表1. 1 第一次報告書の目次

第1章	はじめに
第2章	化学兵器とその歴史的経緯
第3章	化学兵器禁止条約の成立と条約下での活動
第4章	化学兵器廃棄活動の社会的位置づけ
第5章	化学兵器廃棄に対する各国の取り組み状況
第6章	アカデミズムの寄与と活動
第7章	中国の遺棄化学兵器の実態とこれまでの取り組み
第8章	遺棄化学兵器の安全な廃棄技術の確立に向けて
第9章	遺棄化学兵器の安全な廃棄へ向けた提言

「遺棄化学兵器の安全な廃棄技術に向けて」（平成13年7月23日）

表1. 2 第二次報告書の目次

第1章	第1次報告書について
第2章	遺棄化学兵器発掘回収事業の進捗状況
第3章	化学弾発掘回収および実処理のプラント設計の現状
第4章	爆発リスクの管理
第5章	化学剤のリスク評価と管理
第6章	プラント設計と建設に向けた管理
第7章	科学技術が関与する国際的組織とその活動
第8章	提言

「遺棄化学兵器の廃棄技術に対する科学的リスク評価とリスク管理を目指して」
（平成14年11月26日）

第2章 老朽化学兵器および遺棄化学兵器の現状

2. 1 国内における老朽化学兵器（旧軍毒ガス弾）による環境汚染とその対応について

2. 1. 1 旧軍毒ガス弾等についての問題

旧日本軍は、びらん剤のマスタード（化学名ビス-（クロロエチル）サルファイド、＜別名イペリット＞、化学式： $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ ）とルイサイト（クロロビニルジクロロアルシン： $\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_3$ ）、くしゃみ剤のジフェニルシアノアルシン（略称 DC： $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsCN}$ ）とジフェニルクロロアルシン（略称 DA： $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsCl}$ ）、窒息剤のホスゲン、血液剤のシアン化水素などの毒ガス弾を製造、配備しており、終戦時には、進駐軍を中心に処分が行われた。しかし、旧軍が終戦時に独自に処分したものがあり、現在それらの一部が発見され、問題となっている。

特に 2002 年（平成 14 年）に寒川事案、2003 年には平塚事案・神栖事案が発生し、これらの事案を契機に、政府は国内における旧軍毒ガスへの対応を現在行っている。

2. 1. 2 寒川の事案

2002 年 9 月、神奈川県寒川町で行われていた道路工事において、作業員が地中より、マスタードガスなどの入ったビール瓶を発見し、11 人の作業員が被災する事故が発生した。

汚染された土壌と毒ガスの入ったビール瓶等については、国土交通省によって 2004 年度中に現場で安全に配慮しながら処分を終了した。

2. 1. 3 平塚の事案

2003 年 4 月、神奈川県平塚市の平塚第 2 合同庁舎工事現場において、作業員がシアン化水素などの入った不審な瓶が発見し、作業員 3 名が頭痛などの異常を訴え病院に搬送される事故が発生した。

汚染された土壌と瓶については、国土交通省によって 2003 年度中に処分が完了した。（385 本発見、うち 101 本にシアン化水素が封入）

2. 1. 4 神栖の事案

（1）概要

2003 年 3 月、茨城県神栖町において、井戸水を飲用する住民に神経症状が発生した。井戸水を分析したところ、ジフェニルアルシン酸（DPAA）が 4.5ppm 検出され、慢性有機ヒ素中毒であることが判明した。DPAA 検出の原因として、旧軍毒ガス（くしゃみ剤）由来の可能性が示唆されたこともあり、環境省は、健康影響の可能性のある住民（2004 年 12 月現在 135 人）に対し医療給付や健診を行うとともに、汚染源調査が実施されている。

なお、次ページの（5）に記述したように、発見されたコンクリート様の塊についての調

査がまたれるが、この原因が老朽化学兵器であるかどうかは確定していない。

（２）ジフェニルアルシン酸(DPAA; Diphenylarsinic acid)とは

DPAA とは、分子量 262 の有機ヒ素の一種であり、通常自然界には存在しないとされており、旧日本軍が開発したくしゃみ剤（あか剤）が分解されてできる、もしくは原料として用いられたことがある、とされている。この物質が体内に入った場合の動態（吸収、分解、排出等の仕組み）や健康影響については、よく分かっていない。

（３）神栖町におけるジフェニルアルシン酸の健康影響について

飲用井戸のうち最も高い濃度の水を摂取していた者に症状がみられ、めまい、ふらつきなど小脳失調症状が前面に出ている。また、汚染井戸水の摂取を停止すると、症状消失ないしは軽快することが多いようである。しかし、幼児は発達遅滞が残る場合があるようである。

（４）緊急措置事業の概要

自然界に存在しない有機ヒ素化合物（DPAA）によると考えられる健康被害が発生したことを受け、緊急措置事業を、2003 年 6 月より実施している。神栖町において DPAA による暴露が確認された者を対象に、医療費交付（自己負担分）、療養手当、健康診査・管理が実施されている。

（５）汚染源調査

当初、A 井戸（p.17 の図 3、2 参照）の近傍の比較的浅い位置に汚染源があるとの予測を基に、ボーリングによる物理探査等を実施したところ、予測よりも広く深い位置に汚染源が存在する事が示唆されたため、調査範囲を拡大した。その結果、汚染井戸の近傍に 3 カ所に高濃度の汚染が発見され、うち一カ所で掘削調査が実施されている。深さ 2 m から巨大なコンクリート様の塊（10 m × 8 m × 1 m）を発見し、解析が行われている。

2. 1. 5 習志野の事案

千葉県習志野には、戦時中、陸軍習志野学校（化学戦に関する学校）が存在し、化学兵器が配備されていた。このため、戦後、毒ガス弾が発見されたこともあり、この地域にまだ毒ガス弾等が残存する可能性がある。

2. 1. 6 全国調査

旧軍毒ガス弾等による被害を未然に防止する目的で、昭和 48 年に行われた全国調査のフォローアップ調査が行われた。その結果、旧軍毒ガス弾等の生産・保有状況については全国で 34 箇所、廃棄・遺棄状況については 44 箇所の地域が報告され、発見・被災・掃海等の処理状況については 823 件の報告があった。得られた多数の情報を地域別に 138（うち、陸域 114、水域 29、陸域と水にまたがるもの 5）の事案を整理・分類した結果を表 2. 1、図 2. 1 および図 2. 2 に示す。

表2. 1 全国調査結果の事案の分類

A分類	毒ガス弾等の存在に関する情報の確実性が高く、かつ、地域も特定されている事案（4事案）
B分類	毒ガス弾等の存在に関する情報の確実性は高いものの、地域が特定されていない事案（16事案）
C分類	地域は特定されているものの、毒ガス弾等の存在に関する情報の確実性は不十分である事案（21事案）
D分類	前記以外の事案（73事案）
水域	海洋24事案、河川2事案、湖沼3事案

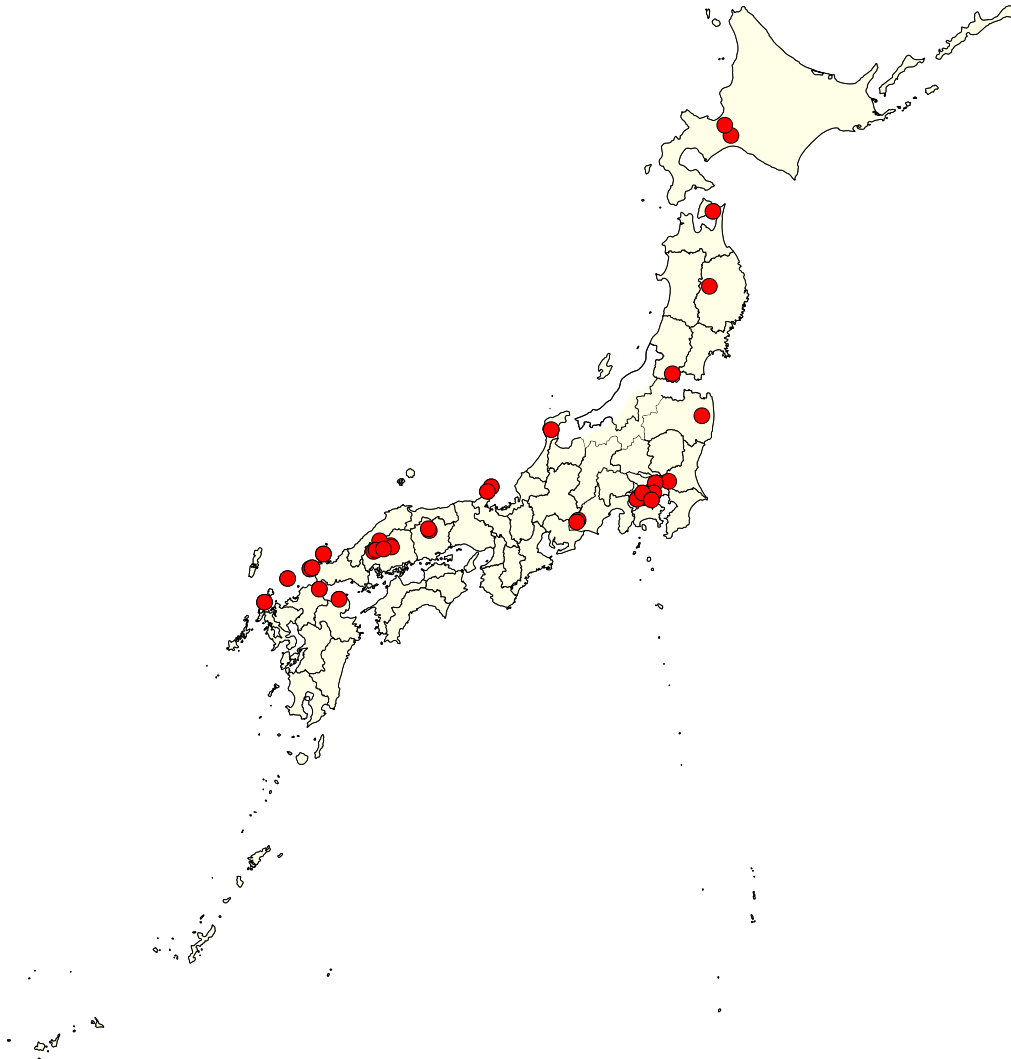


図2. 1 旧軍毒ガス弾等の生産・保有状況

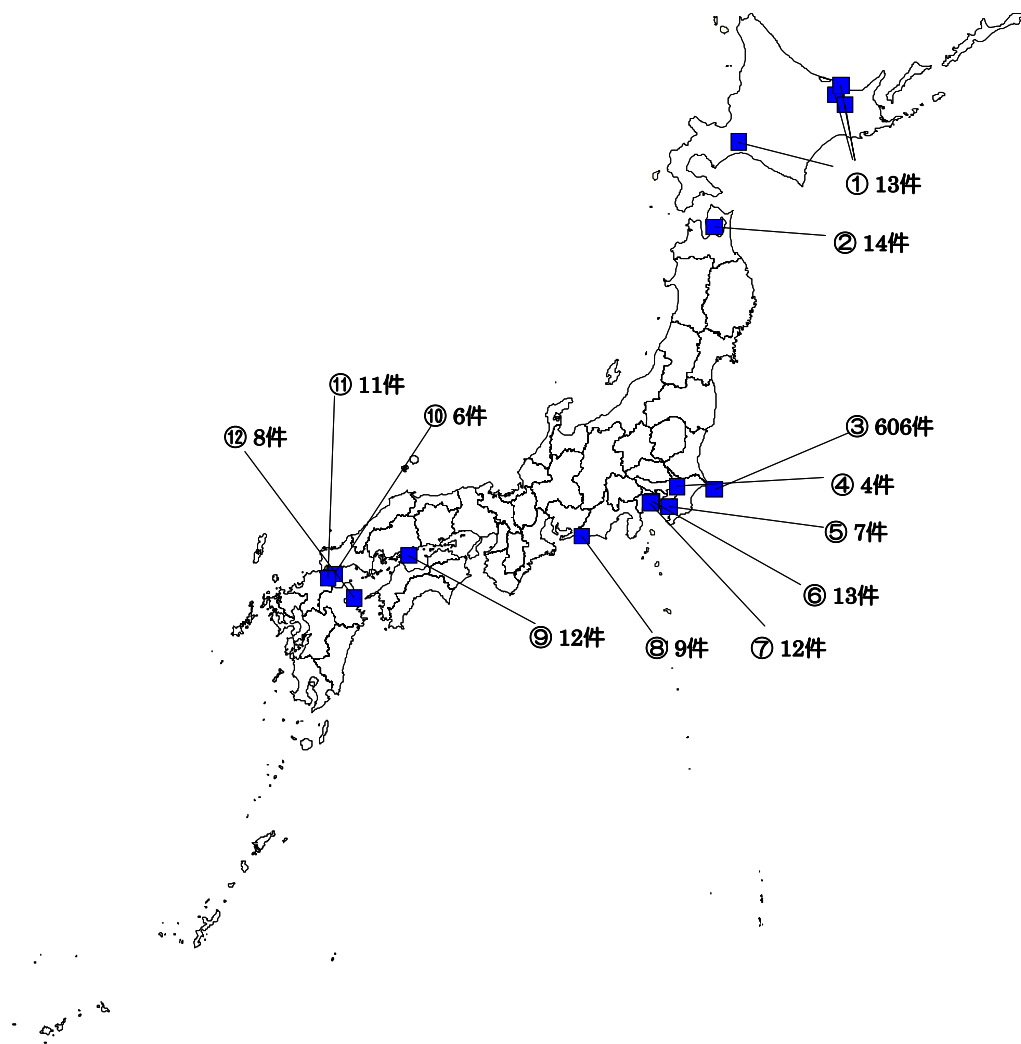


図2. 2 戦後における旧軍毒ガス弾等の発見・被災・掃海等の処理状況

2. 1. 7 環境調査

被害未然防止の観点より、神栖町を除いた A 事案において、現在、裸地を中心に、環境調査が実施されている。内容としては、地歴調査、物理探査（レーダー、磁気探査）、地下水、大気、表層土壌の分析及び不審物確認調査がある。現在のところ、平塚の地下水から有機ヒ素化合物が検出された以外に、毒ガス成分が発見された地点はない。

2. 1. 8 現状と今後

現在、重要事案として、寒川、平塚、習志野、神栖について、環境調査に取り組んでいるところである。今後、環境省は、関係省庁と連携を保ちつつ、情報収集に努め、旧軍毒ガス弾等による被害の未然防止を図っていく計画である。

2. 2 中国遺棄化学兵器

2. 2. 1 はじめに

先の大戦時に中国に遺棄された化学兵器については、化学砲弾など約数十万発にのぼると推定されている。日本政府は 1990 年代に入ってから、遺棄化学兵器の現地調査を進めてきた。1997 年に化学兵器禁止条約が発効したことを受けて、1999 年 7 月には日本、中国の両国政府が条約に基づく中国の遺棄化学兵器廃棄の基本的枠組みにつき認識の一致を見て、日中両国間で覚書に署名した。

本覚書の署名に先立ち、日本では 1999 年 4 月に、当時の総理府（現 内閣府）に「遺棄化学兵器処理担当室」が発足し、廃棄処理の実施に向けた業務を行っている。

第 18 期の第一次および第二次報告書（平成 13 年 7 月 23 日および平成 14 年 11 月 26 日、本報告書の第 1 章参照）では、その安全な処理について計画段階から記述したが、2 年以上が経過しており本報告書ではその後の処理事業の進捗状況を記載する。

2. 2. 2 遺棄化学兵器の特徴

（1）化学剤の種類

旧日本軍が製造した化学剤は数種類あるが、その大部分は、きい剤（マスタードとルイサイトの混合物）、あか剤（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）である。

（2）埋設地点

中国にある日本の遺棄化学兵器の総数は数十万発にのぼり、埋設地点は中国全土に散らばっているが、中心は東北地方となっている。特に、全体の大部分（95%程度）は吉林省敦化市ハルバ嶺地区（図 2. 3）に埋設されている。

埋設砲弾類は、50 年以上にわたり地中に埋設されていたため、腐食や損壊がみられる。



図2. 3 ハルバ嶺埋設坑周辺図

2. 2. 3 ハルバ嶺地区における発掘・回収、処理

ハルバ嶺地区には全体の95%程度の化学兵器が埋設されていると見込まれることから、この地区における発掘・回収、処理の実施が極めて重要である。

(1) 発掘・回収事業の概要

- ・ ハルバ嶺の埋設地点に年間を通して発掘回収できる施設を建設し、遠隔操作により発掘可能な機械装置を導入して発掘回収を行う。
- ・ 発掘施設の近くに鑑定・梱包施設を設置し、砲弾の鑑定、密封・梱包を行う。
- ・ 別途、一時保管庫を建設し、密封・梱包した化学兵器を処理までの期間、安全に保管する。
- ・ 施設全体の制御を行うとともに、分析施設等を有する中央管理施設を設置する。

現 状

- ・ ハルバ嶺地区はこれまで道路がなく、アクセスが極めて不便であった。このため、道路の建設をまず行い、麓を走る五七林道から発掘地域を通過して1周して戻ることのできる道路が完成している。現在、五七林道の拡張等の事業を行っている。
- ・ 発掘・回収施設の基本設計は既に終了しており、中国国内での許認可に向けた作業を行っている。また、今後、建設に向けた造成作業にとりかかるとともに、施設、設備の入札業務等も進められる予定である。

(2) 処理事業

- ・ 処理施設の建設場所については、日中共同での調査を実施するなどの検討が行われた結果、

ハルバ嶺の埋設地点から西方に約 5 km の地点に建設することで合意された。

- ・ 化学剤の処理方法としては、大きく燃焼法と中和法が考えられるが、処理プラントは燃焼法を基本とすることで合意された。
- ・ 破損の度合いが小さい定型弾のうち、きい弾については、「爆破処理＋燃焼」で処理し、あか弾については、「水ジェット切断による爆薬除去＋機械切断＋燃焼」で処理することで合意された。
- ・ その他のもの（変形・破損した化学砲弾、有毒発煙筒、化学剤の入ったドラム缶等）についても、基本的に燃焼法により処理することで合意された。

現 状

- ・ 基本的な処理技術に関して日中間の合意が得られたことを受け、現在、基本設計に関する協議を日中間で実施された。

2. 2. 4 ハルバ嶺地区以外における発掘・回収、処理

ハルバ嶺以外の中国全土においても遺棄化学兵器が発見されている。このため、ハルバ嶺の発掘回収の準備作業と並行して、他の小規模埋設地での発掘事業も実施されている。

（１）発掘・回収事業の概要

2004 年度については、黒龍江省チチハル市、牡丹江市、河南省信陽市での発掘作業を実施している。発掘された化学兵器類については、一番近くにある保管庫に当面の間、保管されることとなる。

（２）処理事業の概要

各地の保管庫に保管されている化学兵器類の処理方法については、現在、日中間での協議が行われている。ハルバ嶺に建設予定の処理プラントまでそのまま輸送する方法や、移動式の処理施設により、現地である程度、処理を行う方法が考えられる。

2. 2. 5 おわりに

2003 年 8 月、黒龍江省のチチハル市の工事現場において、日本遺棄化学兵器であるマスタード入りのドラム缶が発見され、その漏洩により 40 名を超える被害が生じ、うち 1 名の方が亡くなるという不幸な事故が発生した。

また、2004 年 7 月にも、吉林省敦化市の郊外において、2 人の子供がきい弾から漏洩したきい剤に触れ、火傷を負う事故が生じた。

負の遺産ともいえる遺棄化学兵器は、できるだけ早く発掘回収、処理することが重要であり、日中協力の下、できるだけ早く事業を進めることが望まれる。特にハルバ嶺に建設予定の各種プラントについては、これまで基本的な技術の議論が中心であったが、具体的な建設に向けたステージに移りつつあり、今後とも日中協力の下、スムーズに事業の進むことを期待したい。

第3章 生体に対するリスクとリスク管理

3. 1 ヒ素の毒性

3. 1. 1 はじめに

従来、ヒ素化合物による健康障害は職業性暴露、食品汚染、医薬品などが原因で発生した。代表的なヒ素化合物に三酸化二ヒ素（亜ヒ酸： As_2O_3 ）がある。三酸化二ヒ素は銅精錬や非鉄精錬の副産物として生産され、農薬（ヒ酸鉛、ヒ酸カルシウム）や除草剤・枯葉剤（カコシル酸；ジメチルアルシン酸）、木材防腐剤（CCA；Copper・Chromium・Arsenic）などの原料に多用された。近年の産業界でのヒ素化合物の需要は過去に劣らず旺盛で、半導体産業（III族-V族化合物半導体；GaAs、InAs）や液晶ガラス産業（気泡除去剤； As_2O_3 ）で使用されている。

一方、環境性の慢性ヒ素中毒がインド、バングラデシュ、中国、タイ、メキシコ、チリ、アルゼンチン、さらに、最近になってネパール、ベトナム、カンボジアでも発生が確認され、アジアと中南米諸国を中心に大きな社会問題となっている¹⁾。慢性ヒ素中毒の発生はここ20～30年前からの地下水（井戸水）への自然由来の無機ヒ素汚染が原因している。チリとタイは鉱山操業によるヒ素汚染が深く関与している。これらの諸国における慢性ヒ素中毒患者と潜在的な患者を含めた総数は5000万人を超えており、このうちインド・バングラデシュ（4700万人）と中国（300万人）における被害が最も深刻である。すなわち、環境性ヒ素暴露からの慢性ヒ素中毒は、かつて人類が経験していない規模で発生しているが、当事国や国際機関に有効な対策はみられず、被害は年々増加傾向にある。

第一次世界大戦以後、ヒ素化合物は複数の化学兵器に使用され、このうち強い皮膚障害と死傷を与えるびらん剤のルイサイト（クロロビニルジクロロアルシン： $\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_3$ ）、戦闘能力に混乱を与える「くしゃみ剤」（ジフェニルクロロアルシン、DA： $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ 、ジフェニルシアノアルシン、DC： $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$ ）が知られる。現在でも、中国とわが国にはこれらの化学兵器用ヒ素による散発的な中毒や慢性中毒の発生が存在する。

この節では、代表的なヒ素化学兵器であるルイサイト、DA、DCなどが分解処理されて生成する無機ヒ素の生体影響について、これまでに集積されている無機ヒ素化合物の毒性、症候学、暴露指標などについて知見の概要を記す。

3. 1. 2 無機ヒ素化合物の毒性と代謝、分布、排泄

無機ヒ素やメチル化ヒ素化合物は消化管や呼吸器系から吸収され、消化管からのヒ素化合物の吸収率は約90%と高く、一方、呼吸器系からの吸収はヒ素化合物の溶解性と粒子のサイズに影響される。皮膚からのヒ素吸収は稀であるが、アルシンや三塩化ヒ素は皮膚吸収される。

一般に、ヒ素化合物の毒作用は蓄積毒ではなく細胞毒である。ヒ素はSH基を含む酵素に対してキレート化合物を形成し、酵素活性阻害を発生させる。この作用はメチル化ヒ素化合

物に比較して無機ヒ素が強く、特に無機の 3 価ヒ素（三酸化二ヒ素：LD₅₀, 30 mg/kg、マウス、経口）が最も強いとされてきた。しかし、1999 年以降、無機の 3 価ヒ素の代謝物である 3 価のモノメチル化ヒ素（monomethylarsinous acid: MMA³⁺）とジメチル化ヒ素（dimethylarsinous acid: DMA³⁺）がより毒性が強いと米国 EPA（環境保護庁）²⁾とアリゾナ大学の研究者^{3,4)}から報告され、3 価のメチル化ヒ素化合物の毒性学的な意味合いに関して新たな議論が開始された。アルセノベタインは SH 基との結合が弱く毒作用が低いヒ素化合物として知られる（LD₅₀：10000 mg/kg、マウス、経口）。

ヒトと実験動物の研究から、ヒ素化合物は肝臓で 3 価の形態で S-アデノシルメチオニン（SAM）がメチル基供与体として作用し、メチル化される。メチル化の作用機序も徐々に研究が進み、ヒ素-メチルトランスフェラーゼによる酵素的変換が明らかとなり⁵⁾、これらの知見を基に一般毒性や発がん性の機序が検討され始めた。

ヒトの健康障害に影響する無機ヒ素とメチル化ヒ素化合物を整理すると、無機ヒ素には無機の 3 価ヒ素（arsenite, As³⁺）と 5 価ヒ素（arsenate, As⁵⁺）、代表的な As⁵⁺に三酸化二ヒ素（亜ヒ酸）、As⁵⁺にヒ酸が知られる。メチル化ヒ素化合物にはモノ-、ジ-、トリ-メチル化ヒ素化合物が存在し、このうち、モノメチル化ヒ素（MMA）とジメチル化ヒ素（DMA）には 3 価（MMA³⁺、DMA³⁺）と 5 価（MMA⁵⁺、DMA⁵⁺）の化学形態がある。トリメチル化ヒ素化合物で化学構造が解明されているものに、トリメチルアルシンオキサイドとアルセノベタインがあり、ことにアルセノベタインは極めて安定なヒ素である。ヒトでの無機ヒ素の最終代謝物はジメチル化ヒ素と確定されている。

他方、ジメチル化ヒ素に糖が結合したアルセノシュガー化合物（(CH₃)₂As+糖；急性毒性は弱い LD₅₀: 2.6-10 g/kg）には様々な化学構造があり⁶⁾、海藻類（昆布、ワカメ、他）に多量含有されており、日常的に摂取の機会が高いヒ素である。アルセノシュガー化合物の体内動態に関して、動物実験ではジメチル化ヒ素に代謝され尿中排泄することが確認されている⁷⁾。同じ海藻類でもヒジキに含有するヒ素の主体は無機ヒ素である。

一般にヒ素化合物は排泄が速やかな物質であるが、臓器と組織におけるヒ素濃度を比較すると肺、肝、腎、脾、皮膚、頭髮などに分布しやすい傾向がある⁸⁾。このうちアルセノベタインにはヒトの頭髮や動物の体毛への蓄積性が認められないという特徴がある。ヒ素化合物の脳への分布は成人では僅かであるが、脳-血液関門が未成熟な胎児や低年齢者では脳組織へのヒ素の分布は高くなる傾向がある。ヒ素化合物は胎盤を容易に通過する物質であり、胎児に移行する。胎児は羊水にヒ素化合物を排泄することから、過剰な体内蓄積性は認められないが、生体影響を否定するものではない。

ヒ素化合物は腎臓を介して尿へ大部分が排泄され、一部は糞便、頭髮、皮膚、汗からも排泄される。尿中へのヒ素排泄パターンは三相性を示し、第 1 相の半減期はヒトと実験動物ではやや異なるが、ハムスターで求めた値では無機ヒ素が 28 時間、メチル化ヒ素化合物は約 5-6 時間、アルセノシュガー化合物は羊で 17 時間である。このようにヒ素化合物は排泄しやすい物質と認識される。

3. 1. 3 慢性ヒ素中毒の発症と症状、生体試料中ヒ素濃度

慢性ヒ素中毒の発症は暴露量に依存する。米国環境保護庁（USEPA）は慢性ヒ素中毒の最小影響量（Lowest Observed Adverse Effect level: LOAEL）を $700 \mu\text{g/day}$ （70 kg の体重として）、そして、無作用量（No Observed Adverse Effect Level: NOAEL）を $0.8 \mu\text{g/kg/day}$ （70 kg の体重として； $56 \mu\text{g/day}$ ）としている。山内ら^{1,9,19)}の中国での慢性ヒ素中毒の疫学調査では、1 日の無機ヒ素暴露量が約 $500 \mu\text{g}$ の場合、5-6 年の継続的な暴露により発症し、主な症状は腹部・軀幹部の色素沈着と色素脱色、ついで、手掌や足底部の角化症、しかし、一日の暴露量が約 $3000 \mu\text{g}$ と高い場合には、段階的な症状の出現ではなく半年程度で色素沈着や色素脱色と同時期に角化症の発症が確認されている。この角化症の痛みで患者は生活や労働に支障をきたし、他人からは「さぼり病」と認識され精神的な打撃も受ける。慢性ヒ素中毒患者の中には、暴露後約 30 年を経過してボーエン病・皮膚癌の発症が認められる事例もある。皮膚障害のように一律の発症ではないが末梢神経炎や循環器障害なども観察される。

従来、慢性ヒ素中毒の治療に BAL（British-Anti-Lewisite：ジメルカプロール）の有効性は認められず、さらに、効果的な治療薬も知られていない。山内らは中国の慢性ヒ素中毒患者に対して、一切の治療薬を使用しないで、ヒ素の暴露量の抑制のみで、掌と足の裏の角化症を主体とした皮膚障害の改善が可能かどうかを検討した。その結果、患者へのヒ素暴露量を $100 \mu\text{g/day}$ 以下とした場合、半年目から顕著な角化症の改善が認められ、1 年目ではさらに回復し、掌と足の裏の角化症による痛みの消失も確認され、慢性ヒ素中毒の改善に効果のある成果を得ている。

慢性ヒ素中毒患者の尿中ヒ素濃度は、井戸水中ヒ素濃度と摂取後の時間に依存して変化する。山内⁹⁾が経験した中国の慢性ヒ素中毒患者の尿中ヒ素濃度は $100\text{-}3000 \mu\text{g-As/g-creatinine}$ の範囲が通常であった。中国内陸部の患者の食習慣では、海洋性魚介類の摂取が殆どないことから、尿中アルセノベタインの検出は観察されていない。日本人の尿中ヒ素濃度は欧米人に比較して食生活の違いから数倍高い傾向がある。その原因は海産物摂取であるが、日本の食文化に不可欠なものである。海産物を多食する健常者や漁業従事者の尿中ヒ素濃度を調査すると、中毒性ヒ素である 3 種類の総和が $1000 \mu\text{g-As/g-creatinine}$ を超える現象は極めて高頻度に存在する。山内ら¹⁹⁾が求めた健常者 248 名の平均尿中ヒ素濃度は $149 \pm 129 \mu\text{g-As/g-creatinine}$ （無機ヒ素 2.4%、メチル化ヒ素 1.3%、ジメチル化ヒ素 26.8%、アルセノベタイン 69.1%）を示し、尿中ヒ素濃度は年齢の増加に伴い上昇する傾向にあった。この現象はヒ素の体内蓄積性ではなく、海産物の摂取増加など食習慣に依存することが明らかになった。都市に居住する健常者 100 名から求めた平均の頭髮中総ヒ素濃度は $0.08 \pm 0.04 \mu\text{g-As/g}$ であった。

慢性ヒ素中毒患者の頭髮中ヒ素濃度は井戸水からの無機ヒ素摂取により上昇傾向を示すが、 $3 \mu\text{g-As/g}$ 未満のヒ素濃度が比較的多く観察される。

3. 1. 4 ヒ素暴露と発がん性

ヒ素の発がん性は動物実験による証明はなく、発生機序も不明である。ヒトでの疫学調査のみから因果関係が認められている。国際がん研究機構（IARC: International Agency for

Research on Cancer) が評価している発がん性は二つのケースで、まず、無機ヒ素に汚染された井戸水の長期飲用者やヒ素含有の医薬品使用者での皮膚癌、ついで、高濃度の職業性無機ヒ素暴露者からの呼吸器系癌が肯定されている。発がん性の潜伏期間は 30 年以上とされ、現実には、チリでの無機ヒ素暴露の開始は 1960 年代であることから、皮膚癌や肺癌の過剰発生が観察されている¹¹⁾。アジアや中南米諸国におけるヒ素暴露の期間は 30 年未満が殆どであり、今後、5 年から 10 年を経過する時期に急激な発がん性の拡大が危惧されている。

従来、ヒ素の発がん性の議論にイニシエーターとプロモーター作用の問題があるが結論は得られていない。これに対して、最近の研究から、ヒ素の発がん性に影響する酸化的 DNA 損傷はヒ素代謝物によるフリーラジカル反応、そして、生体内メチル化、還元型グルタチオン (GSH) の過剰使用などが指摘されている¹²⁾。生体内メチル化と酸化的 DNA 損傷の関係では、生体内で行われている恒常的な DNA メチル化と無機ヒ素のメチル化はメチル基供与体 (S-アデノシルメチオニン: SAM) が共通していることから、ヒ素化合物の過剰摂取は DNA メチル化の反応を混乱させ、結果的に酸化的 DNA 損傷に発展するとの推測がある¹³⁾。無機ヒ素の代謝物であるジメチル化ヒ素 (ジメチルアルシン酸) の過剰投与により皮膚癌¹⁴⁾や膀胱癌¹⁵⁾の発生が確認され、動物実験での発がん性の証明に肯定的な進展が得られている。これらは、生体内でのジメチル化ヒ素の更なる代謝過程でのフリーラジカル反応に起因すると推測されている。他方、ヒ素化合物による発がん性は DNA 損傷の修復に影響され、代表的な癌抑制遺伝子の p53 遺伝子の機能と役割が注目されている^{16,17)}。

山内ら¹⁹⁾はヒ素暴露による発がん性のリスク評価に関する研究の一つとして、ヒ素暴露と酸化的 DNA 損傷の関係について急性と慢性ヒ素中毒患者で検討を試みた。酸化的 DNA 損傷は尿中 8-ヒドロキシデオキシグアノシン (8-OHdG) 濃度から評価した。中国の慢性ヒ素中毒患者で重度な角化症と色素沈着や色素脱色などの症状を持つが、発がん性は観察されない対象者における DNA 損傷を尿中 8-OHdG 濃度で評価した。患者群の尿中 8-OHdG 濃度は中国および日本の健常者の値に比較して統計学的に有意な高値が認められた。これに対して、同患者群の DNA 損傷の回復を検討した結果、ヒ素暴露量を 100 $\mu\text{g/day}$ 以下とした場合、約 1 年後に正常値範囲に回復が確認された。急性ヒ素中毒患者の尿中 8-OHdG 濃度の経時的な動態を見ると、三酸化ヒ素の摂取後、1 週間以内の患者群の尿中に顕著な 8-OHdG の検出は認められないが、10 日目から値に上昇傾向が生じ、30 日目に最高値を示した。患者群の尿中 8-OHdG 濃度は体内からのヒ素の消失に伴い徐々に減少し、約半年後には健常者の値の範囲に回復した。

3. 1. 5 ヒ素暴露の許容濃度と生物学的暴露指標、ヒ素分析

急性・慢性ヒ素中毒や職業性ヒ素暴露の生物学的暴露指標として有効なものは、尿中ヒ素の化学形態別の測定である。職業性ヒ素暴露に対するわが国の許容濃度は 0.003 mg/m^3 であり、発がん性物質であり第一群に区分されている。米国の労働基準監督官会議 (ACGIH) の TLV-TWA (時間加重平均値) は 0.01 mg/m^3 で、発がん性物質に分類されている。ACGIH の提案する職業性ヒ素暴露に対する生物学的暴露指標 (BEIs) は、尿中ヒ素 (無機ヒ素とメチル化ヒ素とジメチル化ヒ素の総和) $35 \text{ } \mu\text{g-As/g-creatinine}$ である。これにより、中毒性ヒ素

(無機ヒ素、無機ヒ素、メチル化ヒ素 $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ 、ジメチル化ヒ素 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) と魚介類由来で無毒のヒ素(トリメチル化ヒ素: アルセノベタイン $(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{COOH}$) が区別される。但し、海藻類に含有している無機ヒ素(ヒジキ)やアルセノシュガー(尿中代謝物はジメチル化ヒ素)は、職業性に暴露される無機ヒ素や無機ヒ素の代謝物と同一であり、測定値を混乱させる。このことから検査に際して海藻類の摂取は最低24時間前から禁止が必要である。頭髮中ヒ素の測定は経口ヒ素摂取が原因で発生した急性や慢性ヒ素中毒の指標として有効である。しかし、職業性ヒ素暴露では頭髮に外部汚染されたヒ素は体内性ヒ素と区別できないことから、測定値の信頼性は低いものとなる。頭髮を洗浄しないでヒ素を測定した場合、その値は作業環境のヒ素汚染指標に有効である。職業性ヒ素暴露作業への暴露形態は限局的でかつ複雑な要因を含むことから、許容濃度のみによる作業管理は十分でなく、尿中ヒ素の化学形態分析による生物学的暴露指標を最も信頼すべきである。

ヒ素の化学形態別測定には、自動化された超低温捕集/還元気化/原子吸光分析法、高速液体クロマトグラフィー/誘導結合プラズマ質量分析法(HPLC-ICP-MS)が確立されている。

3. 1. 6 ヒ素化学兵器処理による慢性ヒ素中毒問題への懸念

ヒ素化学兵器を分解処理した場合、それらは無機ヒ素(酸化ヒ素)となる。現在、中国には図3. 1に示したような地域で自然由来の無機ヒ素(主体は無機 5 価ヒ素)による井戸水ヒ素汚染から大規模な高濃度ヒ素暴露者と慢性ヒ素中毒患者が発生し、中国衛生部の調査では約 300 万に達したと推測している¹⁸⁾。慢性ヒ素中毒患者は地質学的な要因で内蒙古自治区と山西省に集中している。一方、最近になり東北地方の吉林省や遼寧省でも高濃度ヒ素暴露者や慢性ヒ素中毒患者の存在が確認され、その原因と発生機序が中国 CDC 地方病センターにより調査され始めた。中国東北地方にはヒ素化学兵器処理施設や未回収のヒ素化学兵器が存在することから、化学兵器由来のヒ素と自然由来の無機ヒ素とを混同しない注意が必要である。

化学兵器の廃棄処理を担当する作業者については、尿中の化学形態別ヒ素が最も有効な生物学的暴露指標と思われる。また、ヒ素暴露の防止には、既存の無機ヒ素に準じた粉じん暴露対策を行うべきである。

文献

- 1) Loffredo, C. A., Aposhian, H. V. *et al.*, *Environ. Res.*, **92**, 85-91, 2003.
- 2) Styblo M., Del Razo, L. M. *et al.*, *Arch. Toxicol.*, **74**, 289-299, 2000.
- 3) Petrick, J. S., Ayala-Fierro, F. *et al.*, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **163**, 203-207, 2000.
- 4) Aposhian, H. V., Gurzau, E. S. *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.*, **13**, 693-697, 2000.
- 5) Zakharyan, R. A., Ayala-Fierro, F. *et al.*, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **158**, 9-15, 1999.
- 6) Edmonds, J. S., Shibata, Y. *et al.* *Sci. Total Environ.*, **122**: 321-335, 1992.
- 7) Hansen, H. R., Raab, A., *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 845-851, 2003.
- 8) Yamauchi, H., Fowler, B. A.: *Arsenic in the Environment*, John Wiley & Sons Inc.,

pp35-53, 1994.

- 9) Pi J, Yamauchi, H. *et al.*, *Environ. Health Perspect.*, **110**, 331-336, 2002.
- 10) Yamauchi, H., Takahashi, K. *et al.*, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **50**, 606-612, 1989.
- 11) Hopenhayn-Rich, C., Browning, H. *et al.*, *Environ. Health Perspect.*, **108**, 667-673, 2000.
- 12) Sakurai, T., Qu, W. *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.*, **15**, 629-37, 2002.
- 13) Mass, M. J., Wang, L., *Mutat. Res.*, **386**, 263-77, 1997.
- 14) Yamanaka, K., Mizol, M. *et al.*, *Biol. Pharm. Bull.*, **24**, 510-514, 2001.
- 15) Wei, M., Wanibuchi, H. *et al.*, *Carcinogenesis*, **23**, 1387-1397, 2002.
- 16) Mass, M. J., Tennant, A. *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.*, **14**, 355-361, 2001.
- 17) Filippova, M., Duerksen-Hughes, P. J. *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.*, **16**, 423-431, 2003.
- 18) Sun, G. F., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **198**, 268-271, 2004.
- 19) Yamauchi, H., Aminaka, Y. *et al.*, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **198**, 291-296, 2004.

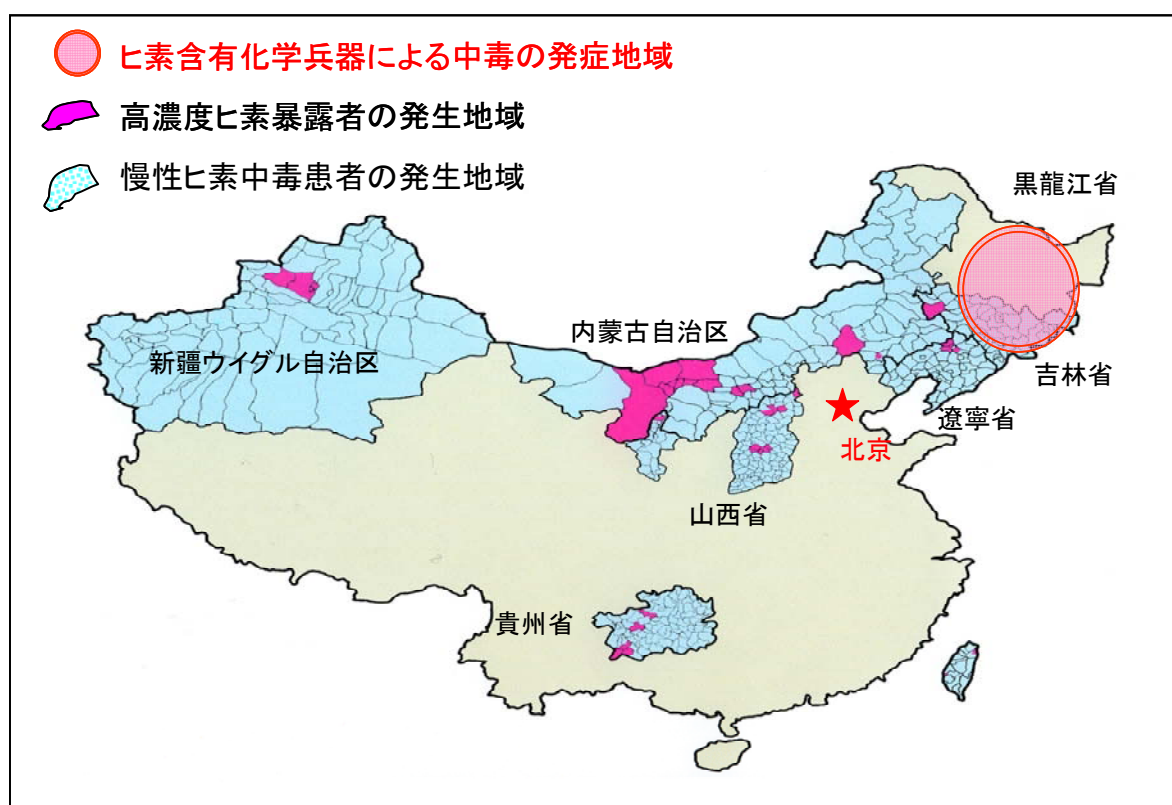


図3. 1 中国の井戸水ヒ素汚染による高濃度ヒ素暴露者および慢性ヒ素中毒患者の発生地域、並びにヒ素含有化学兵器による中毒の発症地域

3. 2 健康被害の実例

3. 2. 1 はじめに

戦後およそ 60 年経つが、近年、戦争直後に処理された旧軍化学兵器による健康被害が全国

各地または周辺諸国で多発している。2002 年 9 月に旧相模海軍工廠跡地（寒川）で工事作業中に起きたマスタードガス中毒、2003 年 4 月、旧相模海軍工廠実験部跡地（平塚）における化学兵器由来のシアン化水素などによる呼吸障害、さらに 2003 年 8 月、中国黒竜江省チチハル市で起きたマスタードガス中毒による健康被害は旧軍化学兵器問題の深刻さに加え、新たな国際問題を引き起こしている。2003 年 3 月には、化学兵器には無縁と考えられていた茨城県神栖町で多数の住民が飲用井戸水を介して、化学兵器由来と疑われるジフェニルアルシン酸（DPAA: Diphenylarsinic acid）中毒が発生し、社会問題となった。本事案では、被害患者の発見、原因物質同定、行政対応、対策委員会の立ち上げなどは、極めて迅速であった。しかし、DPAA 中毒は前例がなく、DPAA の生体影響、中毒症状、治療法などの情報が皆無であったことから、対応に苦慮した点も多い。本事案を参考にしながら、様々な問題点を明らかにして、より完成度の高いリスク管理システム構築が望まれる。

なお、神栖町における被害の原因については、発生源が近年埋設されたという可能性も指摘されており、老朽化学兵器によるかどうかは確定していない。

3. 2. 2 神栖町の有機ヒ素化合物による地下水汚染による健康被害

（1）発見の経緯と臨床症候

2002 年 8 月上旬、茨城県中央部にある病院で第 1 例目の患者を診察した。患者は女学生で、2001 年頃より、小脳症状と思われる“ふらつき”と部活動の柔道が下手になったことが初発症状であった。2002 年春頃から、夜驚のように睡眠中、突然に手足をバタつかせて暴れるなどの症状が出現した。また、手の震えと体のピクつきも自覚した。この女学生の母親も同様の症状がみられ、より重症であった。母娘の入院精査を行ったところ、この母娘は、ほぼ同一症状で小脳失調、四肢の振戦（手足の振るえ）、上肢にミオクローヌス（四肢や体のピクつき）、睡眠障害、記憶力障害などの症状がみられた。また、神経学的所見にて眼振、オプソクローヌス（全方向性の不規則な素早い眼球の不随運動）を認め、娘は同様に四肢の小脳失調、上肢振戦、ミオクローヌス、夜驚などの睡眠障害が認められた。この中毒の特徴であるが、入院により、すなわち、暴露から遠ざかると 1～2 週間で症状が著明に軽快・消失するが、退院して再暴露されると 1～2 ヶ月で症状が出現することであった。

2003 年 2 月上旬、同じ集合住宅に居住している 3 例目の患者 42 歳女性が歩行時のふらつき・めまい、手の震えを主訴に外来を受診した。母娘の症状と同一で小脳症状、振戦、ミオクローヌスがみられた。この集合住宅が一本の井戸を共用していることがわかり、井戸水汚染が疑われたため、管轄保健所に井戸水の水質検査を依頼した。その後、小児の被害者 2 名を診る機会があり、7 歳の女兒は成人と同様の小脳症状、振戦、ミオクローヌス、夜驚がみられ、1 歳 8 ヶ月の男児は、精神運動発達遅滞、慢性気管支炎で他院外来で治療を受けていた。2 児とも井戸水の飲用を中止してから、症状は徐々に軽快した。水質検査の結果、集合住宅井戸（A 井戸）から総ヒ素で基準の 450 倍（4.5 mg/L）のヒ素が検出された。その後の周辺井戸の行政水質検査結果、集合住宅井戸（A 井戸）から西 1 km 付近の地域に比較的高濃度汚染地域（B 地区：約 0.45 mg/L）が発見された（図 3. 2）。

筑波大学皮膚科および神経内科の 3 名が 2003 年 4 月 19 日（A 地区）と 5 月 3 日（B 地区）

において住民健診を施行した。その結果、成人では、小脳症状、振戦、ミオクローヌスと不眠などの睡眠異常、記憶力障害、視覚異常がみられ、小児では睡眠異常として夜驚と、精神・運動発達遅滞が明らかになった。本中毒の症状が明確になった（表3. 1）。



図3. 2 神栖町の DPAA 汚染地区の周辺図

表3. 1 A 地区（H住宅）の住民検診結果

H住宅（A地区）の住民健康結果	
中枢神経症状	22名
四肢の協調運動障害	20名
姿勢時振戦またはミオクローヌス	16名
睡眠障害（夜驚、不眠）	8名
視覚障害	5名
記憶力障害	5名
精神運動発達遅滞（小児）	4名
末梢神経障害（他の原因による）	4名

H住宅に居住していた11世帯32名中、井戸水を飲用していない2名は無症状で、残り30名中27名（うち小児7名）について健康診断を実施した。

（2）経 過

茨城県の対応は早く、JCO 事故の教訓から直ちに健康危機管理対策委員会を設置し、2003 年 4 月 1 日に「茨城県神栖町における飲用井戸水を利用していた有症者の健康影響に関する専門委員会」を発足させ、対象住民健康診断の実施や飲用井戸水汚染の実態調査を開始した（表 3. 2）。行政水質検査により、4 月上旬、新たに B 地区が見つかり、汚染地域は大きく 2 地点になった（図 3. 3）。その 2 回の住民健診の結果、小児に精神運動発達遅滞が認められることがわかり、5 月 29 日に「小児科専門医ワーキンググループ」が作られ、小児暴露者に対して、現状の把握と治療について専門家による討議が行われた。

この間、茨城県知事は国に要望書を提出し、汚染源の特定や健康被害者の健診や健康管理の問題が国レベルに移った。2003 年 6 月 6 日に「茨城県神栖町における有機ヒ素化合物汚染等への緊急対応策」が環境省より示された。この後、居住要件、暴露要件を満たしている者に対して、医療手帳を交付し、成人は一般診察、神経内科診察、耳鼻科診察、頭部 MRI、脳血流シンチグラフ、脳波、血中・尿中 DPAA 測定を行い、加えて小児は、小児神経発達検査、甲状腺機能検査を施行することになった。さらに A 地区の住民は健康管理調査対象者として、一部の検査の施行頻度を多くして、嚴重に健康状態のチェックを数年間行う予定である。2004 年 9 月 22 日現在、医療手帳交付者は 128 名である（表 3. 3）。

表 3. 2 経 過

2002年	8月	1例目の患者を診察する。
2003年	2月	3例目の患者を診察する。井戸水汚染を疑う。
	3月17日	患者が医師の依頼状を持って潮来保健所を訪れる。
	3月20日	ヒ素検出（総ヒ素量4.5 mg/L）（A地区）
	4月1日	「茨城県神栖町における飲用井戸を利用していた症状者の健康影響に関する専門委員会」発足。
	4月3日	A地区から西1 kmの地点で比較的高濃度汚染地域が判明（B地区）。
	4月14日	ジフェニルアルシン酸検出。
	4月16日	茨城県知事が国に要望書。
	4月19日	神栖町A地区検診実施。
	5月3日	神栖町B地区検診実施。
	5月29日	茨城県「小児科専門医ワーキンググループ」発足。
	6月6日	「茨城県神栖町における有機ヒ素化合物汚染等への緊急対応策」が環境省より示された。
		環境省「ジフェニルアルシン酸に係る健康影響等についての臨床検討会」発足。
	8月25日	環境省「ジフェニルアルシン酸の健康影響に関する調査研究班」発足。
2004年	9月	食用米からジフェニルアルシン酸が検出される。
	12月	手帳交付者が135名となる。

表3. 3 茨城県神栖町における有機ヒ素化合物および健康被害に係る緊急措置事業

(目的) 神栖町における有機ヒ素化合物（ジフェニルアルシン酸（DPAA）等）の曝露が確認できる者に対し、健康診断を行うとともに、医療費等を給付することにより、治療を促すことを通じて、当該者に係る症状および病態の解明を図り、もってその健康不安の解消等に資する。	
(対象) 1. 健康管理対象者(A地区:集合住宅居住歴あり)・・・高濃度曝露者 2. 医療手帳対象者(B地区周辺)・・・比較的高濃度曝露者 汚染井戸の引用に供していた住宅に居住し、または居住していた。(居住要件) ジフェニルアルシン酸の曝露が確認された者(生体試料:爪、紙、尿からDPAAが検出された者。(曝露要件))	
(内容) 健康審査	
健康管理調査対象者	神経内科診察、耳鼻咽喉科診察、ジフェニルアルシン酸検査、脳血流シンチグラフ(2回／年)、頭部MRI(1回／年)、脳波(2回／年)、小児科神経発達検査(小児のみ)
医療手帳対象者	問診、神経内科診察、ジフェニルアルシン酸検査、脳血流シンチグラフ(2回／年)、頭部MRI(初回のみ)
医療給付	ジフェニルアルシン酸等の中毒に関わる自己負担分医療費を給付する。療養手当(医療受診者に毎月)
健康管理調査費	協力金(初年度)、調査費(毎月)

(3) 検査所見

高濃度曝露者(A地区)と比較的高濃度曝露者(B地区)とでは、飲水中のDPAA濃度が約10倍異なる点を留意しなければならない。症状・症候の解析では、急性期の小脳症状、振戦、ミオクローヌス、記憶力障害、視覚異常、睡眠障害の各症状・症候の出現頻度をA地区(34名)、B地区(67名)で比較したところ、A地区で各症状出現が有意に高かった。 $(\chi^2$ 検定: $p < 0.01$) 小児において、特にA地区では7名中4名に精神運動発達遅滞が認められた(図3. 3)。

尿所見では異常が認められなかった。血液生化学検査では、1名で症状がみられている時期に軽度の肝機能障害がみられた。また、小児の一部に脳波異常がみられた。一部の曝露者において、頭部MRI上、軽度の脳萎縮が認められた。

脳血流シンチグラフの解析では(1)側頭・後頭部、(2)小脳、(3)側頭葉内側部(海馬付近)の血流低下傾向がみられた。この脳血流低下部位は、急性期・亜急性期の症状責任部位に一致していた。全く症状がない曝露者(B地区)でも高率に同部位の脳血流低下が認められた。また、複数の曝露者の尿中DPAA及び爪、毛髪中DPAAを測定し、種々の解析を試みた。曝露中止後約300日で尿中DPAAは検出されなくなった(図3. 4(a))。また、爪からは曝露中止後3年以上経てもDPAAが検出された(図3. 4(b))。

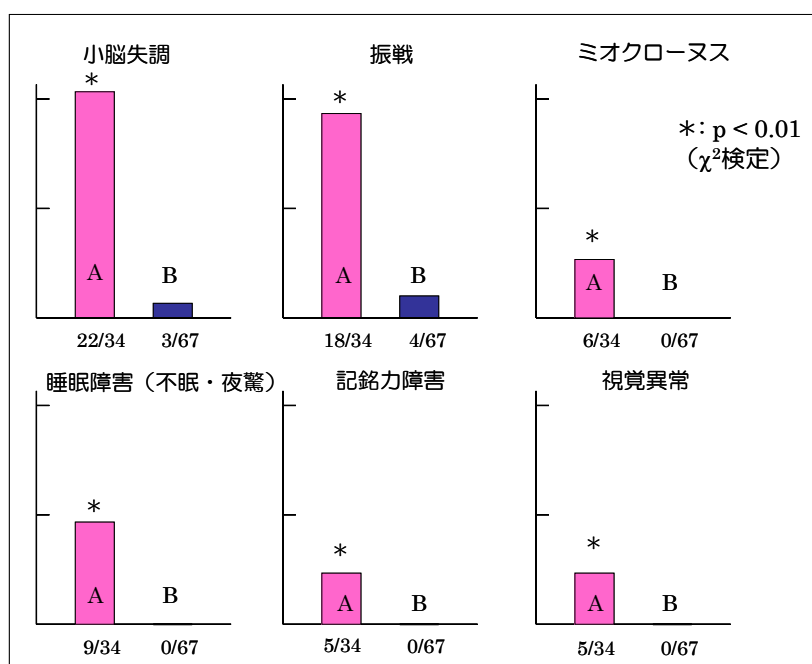


図3. 3 A 地区、B 地区間での各症状の出現頻度比較

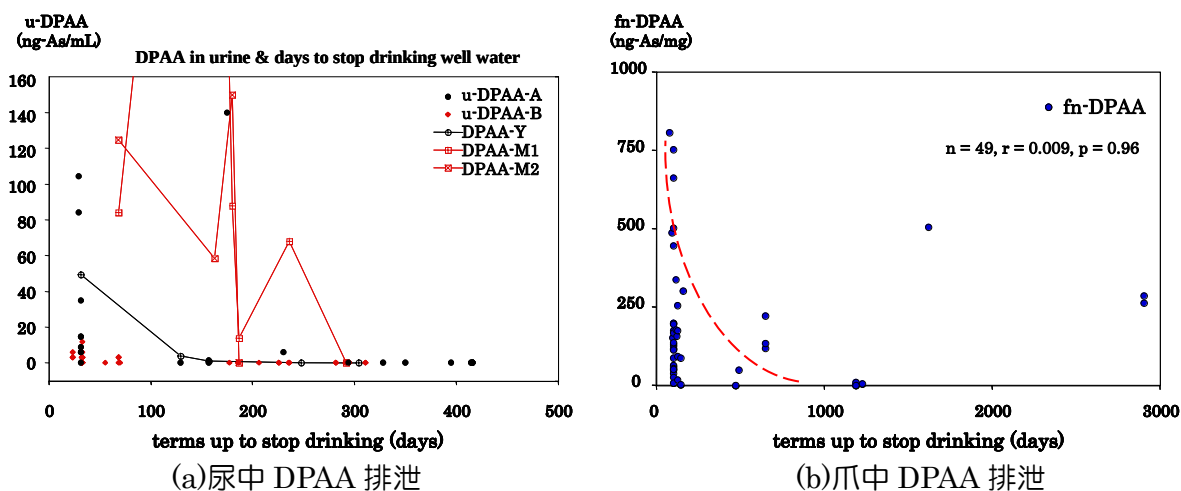


図3. 4 井戸水飲用中止期間と DPAA 排泄

(注：飲用中止後も一部の住民は汚染地下水を生活用水として使用していた)

3. 2. 3 ジフェニルアルシン酸の生成とその中毒について

(1) 有機ヒ素化合物の土壌・水中での安定性

くしゃみ剤のジフェニルシアノアルシン (DC) やジフェニルクロロアルシン (DA) は水中では比較的容易に加水分解し、ジフェニルアルシンヒドロキシドを経由して、ビス (ジフェニルアルシン) オキシド (BDPAO) が生成する。さらに分解が進み、ジフェニルアルシン酸 (DPAA) が生成するが、BDPAO から DPAA への分解は遅い (図3. 5)。DC は DA に比べ分解速度が若干遅く、この反応により、BDPAO とシアン化水素ができる。

あか弾、あか筒のように、結晶状の塊やセルロイドなどの担体と混ぜられた状態では水への溶解性が低いことから、徐々に地下水等に溶出し、加水分解すると考えられる。DPAA は地下水中で拡散、分解しながら土壌中や地下水中を移動したことが推察されている。

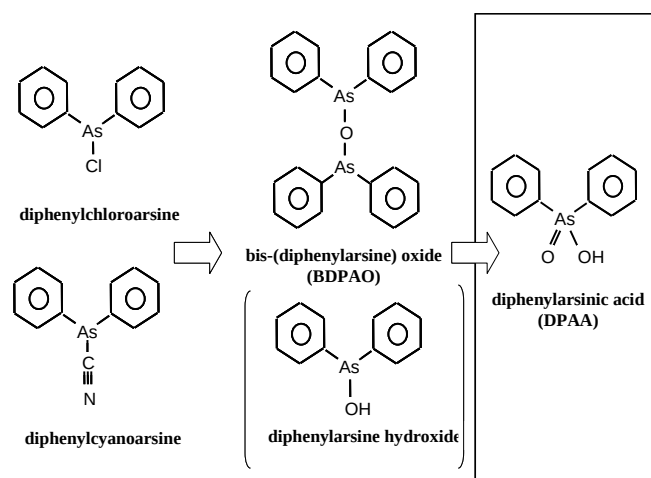


図3. 5 Diphenylchloroarsine(DA),Diphenylcyanoarsine(DC)の分解過程。
(今回、枠内の DPAA が GC/MS にて検出されている。また、Monophenylarsonic acid(MPAA)も検出されている。)

(2) ジフェニルアルシン酸による土壌汚染の実例および可能性

1995-1996 年に大久野島で土壌・地下水の DPAA による汚染が明らかになっている。また、2004 年 3 月、旧海軍相模工廠跡地にて DPAA による土壌汚染と井戸水汚染が明らかになった。さらに 7 月の時点では何らかの有機ヒ素化合物による井戸水汚染が同地域で 7 カ所発見されたが、ヒトへの健康被害にまでは至ってない。さらにドイツ・ポーランド国境付近には、第 2 次大戦直後にドイツ軍が遺棄した化学兵器によるものと考えられる有機ヒ素化合物（トリフェニルアルシン酸）の高濃度汚染地域がみられるという¹⁾。さらに、周辺諸国、特に中国では多量の遺棄化学兵器が存在し、保存状態も悪いため、主な内容物である DC や DA による周辺土壌汚染や地下水脈汚染も憂慮される。

(3) ジフェニルアルシン酸の毒性

集合住宅やその周辺に生じた症候群は、症状が比較的均質であること、汚染源と考えられる井戸水の飲用と関連して症状が変化していること、汚染物質である DPAA が患者の生体試料から検出されたことなどから、飲用井戸水に混入した DPAA 等が原因である可能性が高いと結論した。症候学的に注目すべき点は、急性期、亜急性期に認められた小脳症状、複視などの脳幹症状、記憶力障害、睡眠障害や視覚異常などの側頭・後頭葉症状である。これらの症状は慢性有機水銀中毒、臭化メチル中毒、有機塩素中毒の中樞神経症状に酷似していることである。

DPAA の経口摂取によるヒトの中毒報告は皆無である。動物投与に対する毒性実験報告では、マウス経口投与 LD₅₀ は 17 mg/kg である²⁾。類似物質のモノフェニルアルソン酸(MPAA)

のマウス経口投与 LD₅₀ は 0.27 mg/kg で、ウサギ経静脈投与 LD₅₀ は 16 mg/kg である。中毒症状の詳細な記述は、類似物質の MPAA による家畜での急性中毒報告があるのみで、1940 年代中頃以来、MPAA がブタや家禽における疾病の蔓延防止と飼料効率を高め、体重増加の向上のために飼料添加物として使用されていた。ブタへの MPAA 過剰投与の報告もあり、“急性小脳失調症状（協調運動不能、体幹・四肢運動の制御不能、運動失調）が大量摂取後、3～5 日後に出現し、中止後、数日以内に速やかに症状が軽快する”とのことで、本症例で認められた症状の特徴に極めて類似していた。さらに四肢麻痺、皮膚の紅斑、毛並みの乱れ、食欲不振、抑うつ状態が認められ、昏睡や死にいたることもある³⁾。フェニルアルソン化合物（アルサニル酸）の組織蓄積と排泄率を調べた研究では、表 3、4 のように中枢神経組織には比較的少量のフェニルアルソン化合物しか蓄積しないが、中枢神経組織からの排泄速度は遅いとの報告がある。

臨床および毒性に関する今後の課題として、(a)後遺障害を含めた症状・症候の経過観察と長期影響、(b)経皮吸収の有無、(c)DPAA の体内動態や中枢神経系や各臓器への蓄積率と排泄速度、(d)DPAA の神経組織に対する毒性、(5)胎児毒性の有無、(6)治療法の確立、などを研究により明らかにしなければならない。

表 3. 4 ブタの各臓器におけるアルサニル酸残存率

（投与推奨濃度の 10 倍；1 g/kg 飼料：1000 ppm を 19 日連続投与し、中止後 11 日の臓器中の残存率）

		臓器中の残存率
腎臓	(8.33 ppm→1.90 ppm)	22%
肝臓	(9.67→1.75)	18%
筋肉	(0.92→0.31)	34%
血液	(1.94→0.45)	23%
末梢神経	(1.57→0.61)	39%
脊髄	(0.74→0.25)	34%
脳幹	(1.04→0.62)	60%
小脳	(1.23→0.85)	69%
大脳	(0.82→0.51)	62%

Ledet AE et al., Clin. Toxicol. 1973.

（４）ジフェニルアルシン酸の生体への吸収・排泄

DPAA の最初の中毒例は経口からであった。その後、非経口吸収も疑われたために、環境省にて皮膚吸収実験が行われた。これによると皮膚からの吸収は極少量であり、経口に比較して無視できると結論づけられた（表 3. 5）。しかし、爪・髪などの生体試料にて井戸水使用完全中止群と、部分使用群にて有意差が出ていることから（図 3. 6(a)および(b)）、皮膚吸収に限らず、粘膜からの吸収やさらには洗面中の誤飲などの可能性により、生体内に取り込まれていることも考えられる。以上の理由で汚染水を生活用水として使用することは、経口使用の如何に関わらず控えるべきであろう。現在、主要な排泄経路は尿と考えられているが、糞便からの排泄される可能性もあり、DPAA 体内動態に関して今後の研究が待たれる。

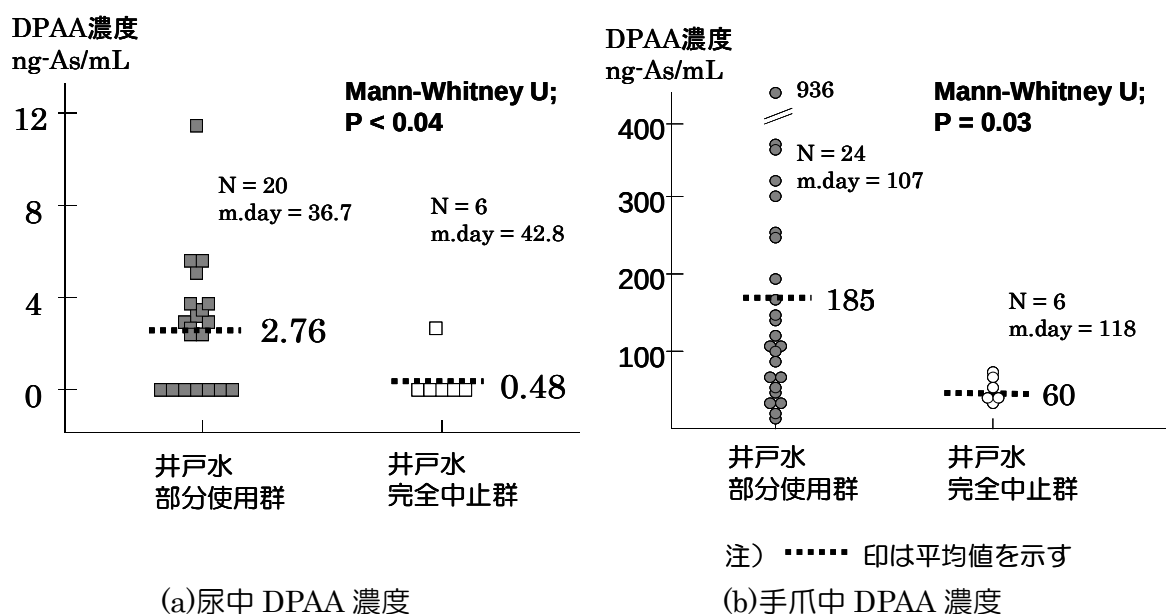


図3. 6 井戸水部分使用群と完全中止群間の DPAA 濃度（ヒ素換算）

表3. 5 DPAA 皮膚透過係数

DPAAラット皮膚透過係数：	$6.26 \times 10^{-8} \text{ cm/s (32}^{\circ}\text{C)}$ 、 $13.5 \times 10^{-8} \text{ cm/s (40}^{\circ}\text{C)}$
DPAAヒト皮膚透過係数：	$1.10 \times 10^{-8} \text{ cm/s (32}^{\circ}\text{C)}$ 、 $4.14 \times 10^{-8} \text{ cm/s (40}^{\circ}\text{C)}$

(5) ジフェニルアルシン酸中毒の治療法

DPAA 体内摂取中止により、急性期の症状は1～2週間で速やかに改善するため、最大の治療法は暴露を中止させることである。しかし、いったん体内に摂取した DPAA は、尿中から約 300 日経ても検出されることや爪から数年経ても検出されることから、比較的長期間 DPAA が体内に蓄積していると考えられる。このため、慢性期症状や DPAA による生体への長期影響は未だ明らかになっていないものの、DPAA の排泄を促進させる薬剤は長期的には有用と考えられる。治療法としては、(a)ヒ素を体外に排出される薬剤、(b)障害された神経細胞を少しでも元気づかせるものとして、ビタミン B 複合剤やビタミン E 剤も有用である可能性がある。また、(c)めまいや不眠、頭痛などの症状を緩和する薬剤としての対症療法剤も考慮される。体内の DPAA 排泄を促進させる薬物は明らかになってないが、水俣病のメチル水銀の排泄治療で、発症早期においてのみ有効性が認められたという報告があるチオプロニン（チオラ）は、副作用も比較的軽度であり、有効な薬剤の可能性がある。

文献

- 1) Pitten, F. A., Muller, G., Konig, P. *et al.*, "Risk assessment of a former military base contaminated with organoarsenic-based warfare agents: uptake of arsenic by

terrestrial plants,” *Sci. Total Environ.*, 1999, **226**, 237-45.

- 2) Plague, M. J., Prehled Prumyslove Toxikologie, Organické Latky, *Czechoslovakia, Avicenum*, 1986, 1276.
- 3) Ledet, A. E., Duncan, J. R., Buck, W. B. and Ramsey, R. K., “Clinical toxicological, and pathological aspects of arsenic acid poisoning in swine,” *Clin. Toxicol.*, 1973, **6**, 439-457.

3. 3 緊急医療

3. 3. 1 近年のマスタードガス事例

2002 年からの 3 年間に、旧日本軍の製造した毒ガス・マスタードガスにより傷病者が発生する事例を 2 件経験した。両事例とも液体が体に付着したが放置し、半日近く経過して発赤、水泡形成に気付いたという典型的な経過であった。種類が不明の液体が付着したらすぐに洗い流すという基本原則の重要性を再認識させられる貴重な事例であったので報告する。

(1) 神奈川県寒川町の旧相模海軍工廠跡地での事例

高速道路の橋脚建設のため地中を掘削し、その土を残土置き場に一時保管する作業中に地中からマスタードガス（常温で液体）入りのビール瓶が出現し傷病者が発生した。この時、現場では 11 本のビール瓶が確認されたが、後日の調査では破壊されたビール瓶を含めて合計 806 本の毒ガス入りビール瓶が発見された。

(i) 概要

2002 年 9 月、神奈川県寒川町の旧相模海軍工廠跡地でさがみ縦貫道の橋脚建設のため掘削作業が行われていた（写真 3. 1）。掘削した土は約 1 km 離れた残土置き場に搬入された。9 月 25～27 日にかけて地中より十数本のビール瓶が出現し 5 名の作業員は異臭を感じていた。27 日にはビール瓶が約 20 本出現し、これらが割れると白煙と異様な臭いがあった。作業中、眼瞼結膜の充血、流涙、咽頭痛、鼻汁、咳、痰がみられた。特にこの白煙を浴びると眼が痛く、しみる感じを自覚していた。現場の鉄板は硫黄色に変色し、土も焚き火の後のように変色していた。9 月 30 日、雨天で地面には泥状の水たまりができている中、ビール瓶を割りながら掘削作業を行った。水たまりの中に土を投げ入れるたび周囲には泥水が飛散していた。同日夜シャワーを浴びたとき、手足などに無痛性の発赤があることに気付いた。10 月 1 日、作業員 5 名の手首、上肢、肩、背部、頸部、膝、臀部、顔面などに発赤、水疱、びらん、軽度の疼痛などが出現したが放置していた。皮膚の疼痛、水泡、咽頭痛が増強する作業員もあり、5 名中 4 名が 10 日に北里大学病院の内科、眼科、耳鼻科、皮膚科を受診した。何らかの化学物質による障害が疑われたが原因物質が不明のため対症療法が行われた。

10 月下旬、現場が旧相模海軍工廠であることが判明し、ビール瓶 11 本（最終的には 806 本）（写真 3. 2）の液体が分析されマスタードおよびクロロアセトフェノンであることが判明した。



写真3. 1 マスター入り瓶が掘削された
橋脚工事現場



写真3. 2 発見されたビール瓶

(ii) 経過

明らかな障害は眼、鼻、咽頭、皮膚にみられ、皮膚に関しては付着したマスタードによるものと推定されるが、眼・鼻・咽頭に関してはマスタードとクロロアセトフェノンの影響が推定された。

「眼症状」： 受傷後約1週間、疼痛、眼脂などがみられたが、その後、軽快した。

「呼吸器系」： 鼻汁、鼻閉感などの鼻症状は24時間以内に消失したが、5例全例で咽頭痛・咽頭発赤が7日～1.5ヶ月間持続し、抗生物質、抗炎症剤が投与されたが効果は少なかった。5例とも1.5～6ヶ月後に咽頭痛・咽頭発赤が再発した。特に2例ではその後約2年間、再発・軽快を繰り返している。これらの咽頭痛、発赤にはCRP（C-Reactive Proteinの略で、激しい炎症が発生した時に血中濃度が上昇するタンパクで炎症マーカーになる）や白血球の上昇はみられなかった。咳、咽頭痛は全例でみられ、クロロアセトフェノン＋マスタードの作用と推測したが、その後の再発・軽快の繰り返しにはマスタードが影響していると推察される。

「皮膚」： 初期には作業員5名の手首、上肢、肩、背部、頸部、膝、臀部、顔面などマスタードが付着したと推定される部位に無痛性の発赤、水疱形成がみられた。水疱が破れびらん形成の時期には疼痛が出現した。マスタードガス傷病者によくみられる陰部、腋窩の病変はみられなかった。皮膚に関しては北里大学病院皮膚科高須講師が治療を担当した。瘢痕形成までに1～2.5ヶ月かかり、その後も6例中4例でチクチク感など皮膚の異常知覚が残存した（写真3. 3および3. 4）。治療は、初期には(1)ステロイド外用、(2)経口抗生物質、(3)消炎剤としてアズレンを使用した。鎮痛にはアズレンが効果的であった。また、さらにひどい疼痛には急性期の4-5日のみ抗炎症作用を目的にステロイド内服を行った。急性期をすぎた難治性潰瘍に関しては、ゲンタシン軟膏、プロスタグランディン軟膏などを使用した。創面はドライよりもウエットの方が痛みは軽減した。皮膚病変部が難治性であるため受傷後3.5ヶ月目（A氏）と9ヶ月目（B氏）に病変部と正常部の皮膚を切除培養し、この細胞の染色

体分析（G-バンド法）を行い、さらに染色体を染め分け（SKY 法）染色体異常を検討した。A 氏の 50 個の細胞で検討したところ、25 個の細胞で染色体異常（転座）が認められた。特に 17 番染色体の切断点、p13.3 は肺癌などの癌抑制遺伝子といわれている p53 遺伝子座位であり、その付近の染色体異常は 50 細胞中 15 細胞にみられた（表 3. 6）。B 氏では 53 細胞を分析したところ 6 細胞で 2 種類の染色体異常（転座）が確認された（表 3. 7）。正常部位には異常細胞は認められなかった。



写真 3. 3 受傷 38 日目の皮膚病変



写真 3. 4 受傷 107 日目の皮膚病変

表3. 6 A氏の染色体検査結果

核型	細胞数
46, XY, t(11q-;17p+)(q23;p13.3*)	12
“ t(17p+;20q-)(p13.3*;q13.1)	3
“ t(14q-;17q+;18q-), t(15q-;20q+)	3
“ t(1q-;5q+), t(3p+;11q-), t(7q+;8p-), t(13q-;16p+;15q-)	2
“ t(4q-;12q+), t(11p±;17q±)	2
“ t(1q-;5p+), t(6q-;15q+), t(17q-;20q+)	1
“ t(4p±;22p+;8p-)	1
“ t(13q-;20q+)	1
“ Normal	25
計	50

表3. 7 B氏の染色体検査結果

核型	細胞数
瘢痕部位	
46, XY, t(3p-;8q+;10q±)	5
“ t(16p-;22q+)	1
“ Normal	47
計	53

(iii) 現場のその後の対応

マスタード入りビール瓶が発見された現場および残土置き場は国土交通省関東地方整備局横浜国道事務所により厳重に管理され、ビール瓶の出現した工事現場付近の掘削調査と出土した 806 本のマスタード、ルイサイト、クロロアセトフェノン等の危険物および汚染土壌を無害化するために現場に無害化処理施設が建設され、その処理が 2004 年春より開始された。2004 年 12 月 6 日には危険物 806 本、汚染土壌 7790 m³などの無害化処理作業が全て終了し、化学兵器禁止機関（OPCW）への報告も行われた。

(2) 中国黒龍江省チチハル市での旧日本軍遺棄化学兵器による事例

2003 年 8 月、中国黒龍江省チチハル市の工事現場にて、建設作業員がドラム缶 5 個を掘り出し、このドラム缶から漏れ出した液体により計 43 名の傷病者が発生した。ドラム缶は、旧日本軍の資料との照合により、「きい剤補給容器（I 型）」と「きい剤補給容器（II 型）」と確認された（写真 3. 5）。また、簡易分析法により内容物及び汚染された土壌からマスタードが検出された。また、ドラム缶内に残留していた液体の分析（携帯探知機（RAID-1）：p34 表 4. 1 参照）によりマスタードとルイサイドが確認された。8 月 15 日、日本政府は被害者の治療に関する助言などを行うための医療専門家チーム（北里大学病院救命救急センター 2 名および杏林大学病院高度救命救急センター 1 名）を中国に派遣した。

(i) 概要

2003 年 8 月 4 日早朝、中国黒龍江省チチハル市のアパート建設工事現場にて地表から 1～1.5 m 程度のところからドラム缶 5 個が掘り出された。このうち 2 缶はすでに破損していた。残りの 3 缶のうち 1 缶を現場にて壊したところ缶の中から油状の物質が飛散した。その後作

業員たちに頭痛・嘔吐などの症状が出現した。5 缶のうち 4 缶が業者に売り渡され廃棄物リサイクル所、化学工場を転々とし、また汚染土壌が建設残土として各所に運ばれ汚染地点が市内 11 ヶ所に拡大した。同日夜、傷病者が病院を受診。その後、中国当局により汚染地点の封鎖、除染などの対策がとられ、さらに専門医による治療が行われた。



写真3. 5 発掘され破壊されたドラム缶

©日本テレビ

（ ii ） 傷病者の状態

4 日 21 時 50 分頃、3 名の傷病者が病院を受診。眼球充血、眼瞼浮腫、流涙、皮膚の発赤、腫脹、水疱形成が認められ、化学物質による障害が疑われ入院となった。5 日朝 6 時頃、更に 2 名の患者が同様の症状により入院した。当初の入院傷病者は 41 名で、男性 37 名、女性 4 名、年齢は 8 歳～53 歳であった。41 名のうち、皮膚の障害（発赤、水疱形成、びらん）40 名、陰嚢の損傷（陰茎・陰嚢部の皮膚・粘膜の浮腫、水疱、びらん）26 名（重症 9 名）、眼部損傷（眼瞼浮腫、結膜充血・浮腫、角膜損傷）35 名（重症 8 名）、会陰及び臀部損傷 15 名、呼吸器損傷（喉頭のかわき、咽頭痛、咳、喀痰の増大、頻呼吸、呼吸困難など）6 名であった（写真3. 6～3. 9）。

発症 12 日目には重症 6 名、中等症（軽快傾向にある傷病者）25 名、軽症 10 名であった。ドラム缶中の液体を顔面、前胸部、腕に浴びた 30 歳代の男性が同日 20 時頃、水疱が出現したため病院を受診した。受診時は全身の 30%に化学熱傷がみられ（主に II度）、呼吸困難、眼損傷、会陰部損傷、血小板減少、白血球増加が認められた。第 3 病日頃より呼吸状態が悪化し ARDS となった。その後、骨髄抑制により血小板減少、白血球減少が出現し 8 月 21 日に死亡した。最終的に傷病者は 43 名で、8 月 22 日までに 10 名が退院した。



写真3. 6 傷病者の皮膚病変 1



写真3. 7 傷病者の皮膚病変 2



写真3. 8 傷病者の皮膚病変 3

©日本テレビ



写真3. 9 傷病者の皮膚病変 4

3. 3. 2 化学剤による傷病者に対する救急医療

旧日本軍は、びらん剤のマスタード、ルイサイト、催涙剤のクロロアセトフェノン、くしゃみ剤のジフェニルシアノアルシン、ジフェニルクロロアルシン、窒息剤のホスゲン、血液剤のシアン化水素などを製造していた。どの化学剤でも、現場においては、直ちに傷病者を新鮮な空気のある場所へ運び出し、化学剤の付着した衣服を取り去り、体に付着した化学剤を早期に洗浄・除染することが大原則である。マスタードによる前記 2 事例ともマスタード付着時に疼痛を感じないため放置し重症化している。種類のわからない液体が体に付着した場合には早期に洗い流すことが重要である。以下、各種化学剤の救急医療について記載する。

(1) マスタード

マスタードはマスタードガスと言うが常温では液状で急性期には皮膚(水疱、びらん形成)、眼、呼吸器に障害を与える。特に暴露直後は皮膚の痛みを感じない。暴露直後から組織障害は発生しているが症状が出現するのは数時間後である。発ガン性、催奇形性、慢性気管支炎などの後遺症の発生の報告がある。マスタードは radiomimetic とも言われその作用は放射線に類似し染色体異常などが発生する報告もある。特異的な解毒剤などの治療薬はないため治療の主体は対症療法となる。重症例では呼吸器系の障害、骨髓抑制が生命に影響を与える。

悪心、嘔吐、下痢などの消化管障害は急性期にみられることも多いが、高濃度の暴露後数日してから発生する嘔吐・下痢は予後不良の兆候である。マスタードによる死亡は肺水腫、骨髓抑制が影響して発生した二次感染による肺炎などによる呼吸不全が原因となるため呼吸管理が治療上重要である。

「眼に対する作用」： 眼痛、眼脂、結膜炎、角膜びらん、潰瘍、異物感、眼瞼痙攣、眼瞼浮腫などの症状が生じ最悪の状態では失明する。結膜炎に対しては抗生物質軟膏とステロイド軟膏を使用する。眼痛には鎮痛剤が羞明と眼瞼麻痺に対しては、1%硫酸アトロピンの点滴が効果的である。

「皮膚病変」： 液体が皮膚に付着した直後には自覚症状がなく、次第に紅斑、水疱、びらん形成にいたる。色素沈着、落屑などもみられる。典型的な水疱は大きなドーム状で壁は薄い。破れた水疱は滅菌した生理食塩水か水で洗浄する。水疱内にはマスタードは含まれていない。創面の治療は熱傷の治療に準じて行う。寒川町で発生した事例では長く持続した疼痛に対してはアズレンが効果的であり、創面はドライよりもウエットの方が鎮痛には効果的であった。

「呼吸器に対する作用」： マスタードが高濃度であったり低濃度でも反復して吸入すると、口腔内灼熱感、咽喉頭痛、咳、喉頭炎、慢性気管支炎が発生する。重症例では、ARDS (Acute Respiratory Distress Syndrome の略で、急性呼吸窮迫症候群)、肺水腫、肺炎を合併し致命的となる。感染兆候がある場合には広域スペクトルの抗生物質を投与する。気道確保、呼吸管理を含めた集中治療が必要である。吸入例では将来的に慢性気管支炎、肺ガンの発生の報告があるため長期にわたるフォローアップが必要である。

（２）ルイサイト

ルイサイトは刺激臭が強く、マスタードと違い暴露直後から眼、皮膚、気道に灼熱感、疼痛などの刺激症状が出現する。このため暴露するとその直後に脱出し、付着したものはすぐに洗い流すため重症例はマスタードに比べて少ない。また、ルイサイトの水疱はマスタードにくらべて周囲に発赤が少ないという特徴をもつが両者の鑑別に役立つかは疑問である。マスタードに比較して骨髓抑制はみられない。大量に暴露すると血管透過性亢進、血液濃縮などにより血圧が低下しルイサイトショックを生じる。細胞毒性は含有する 3 価のヒ素が細胞内の酵素作用を障害して発生する。治療はマスタードと同様、対症療法が基本となるが、特異的解毒剤として重金属中毒でキレート剤として本邦でも利用されている BAL を筋注で使用する。

（３）クロロアセトフェノン（CN）

催涙剤のクロロアセトフェノンは粘膜、皮膚の灼熱感・疼痛、流涙、眼痛、鼻腔内の灼熱感を引き起こす。高濃度だと一時的な失明状態になることもある。症状が著明な場合、早期に水・生理食塩水で洗浄すると効果的である。治療は通常、必要なくその場を離れると自然治癒する。重症例では対症療法を行う。

（４）ジフェニルシアノアルシン（DC）とジフェニルクロロアルシン（DA）

有機ヒ素剤である DC と DA はくしゃみ剤、嘔吐剤に分類され、低濃度でも上気道刺激にくしゃみや咳が、さらに悪心・嘔吐、流涙などがみられる。高濃度では呼吸器系を障害し呼吸不全により致死的となることもある。特異的な治療はなく新鮮な空気の下に搬送し対症療法を行う。

（５）ホスゲン

ホスゲンは染料、殺虫剤を製造するときに使用され、塩素化合物が燃焼したときに產生される。比較的日常的に存在する毒性のあるガスである。刺激臭が強く、水には難溶性のため、低濃度の場合、皮膚、気道に障害は発生しない。暴露されると流涙を伴う眼の焼けるような灼熱感や刺すような眼痛を自覚し、吸入した場合、咳や胸部絞扼感が急性期に出現する。さらに肺に貯留したホスゲンは加水分解され塩酸を産生し、これにより肺胞の炎症・壊死をきたし非心原性肺水腫を数時間後には生じる。このため濃度が高いほど早期に呼吸困難、低酸素血症が生じるが濃度が低いと遅発性に呼吸障害が発生する。また、濃度が高いと喉頭刺激から突然の喉頭けいれんを発生することもある。治療は対症療法が主体であり、汚染があれば洗浄・除染をおこない呼吸状態に注意する。

（６）シアン化水素

シアン化合物はチトクローム酸化酵素などの酵素作用を非特異的に阻害する。シアン化水素を高濃度吸入すると数分以内に意識障害、呼吸停止、心停止となる。中枢神経系では、頭痛、めまい、興奮、痙攣、昏睡などがみられる。原因不明で意識障害とアシドーシスがある時にはシアン化水素への暴露も疑う。

治療は気道確保、100%酸素投与、静脈路確保、輸液など基本的な救急医療と重炭酸ナトリウムによるアシドーシス補正、解毒剤の投与を早急に行う。

解毒療法は、(a)シアンは Fe^{3+} と強い親和力を持つ。(b)チトクローム酸化酵素中の Fe^{3+} との結合は可逆的で、他の Fe^{3+} が存在するとシアンは遊離し酵素の機能は回復する。(c)シアンはチオ硫酸基と反応しチオシアンイオン (SCN^-) を生成し尿中に排泄される、というシアンの特性を利用する。そこでまず体内に Fe^{3+} を産生するため赤血球のヘモグロビン Fe^{2+} を酸化しメトヘモグロビン Fe^{3+} にするため亜硝酸を投与する（亜硝酸アミルの吸入、亜硝酸ナトリウムの静脈内投与）（市販薬にはないため薬剤部などで調剤する必要がある）。このメトヘモグロビンはシアンと結合しシアンメトヘモグロビンとなる。次にチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) を投与する。シアンメトヘモグロビンはチオ硫酸基が充分量存在するとシアンを解離し、遊離したシアンはミトコンドリアの酵素作用によりチオシアンイオン (SCN^-) となり尿中排泄される。米国内では亜硝酸アミル、亜硝酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、その他の必要な備品をセットしたシアン中毒治療キットが発売されている。また、欧州ではコバルトがシアンと安定なキレート化合物を作成することを利用しコバルトを含有するヒドロキソコバラミン（ビタミン B_{12} ）を使用している。しかし、本邦で発売されている 0.1% 1 mL 溶液を使用すると極めて大量に必要となるため、現実的ではない。

文献

- 1) Sidell, F. R., Patrick, W. C., Dashiell T. R., Jane's Chem-Bio Handbook. Jane's Information Group., Virginia, 2000.
- 2) 生物化学テロ対処ハンドブック、生物化学テロ災害対処研究会、診断と治療社（2003）.
- 3) Olson, K. R.: Poisoning & Drug overdose, 3rd edition, Connecticut, Appleton & Lange (1999).
- 4) 内藤裕史、中毒百科.事例・病態・治療一改訂第2 版、南江堂（2001）.
- 5) 浅利靖：“青酸カリウム”、救急医学、2001, **25**（2）, 190-191.

第4章 廃棄処理リスクとリスク管理

4. 1 低濃度化学剤の検知・測定

中国国内にある遺棄化学兵器は、その大多数が存在する吉林省ハルバ嶺地区に発掘回収施設及び実処理施設を建設し、発掘・回収・鑑定・一時保管・実処理・廃棄物処理の一連作業を実施することとなる。

これらの作業を実施するにあたり、各々の作業場所では化学剤漏洩の有無を把握すること、或は、化学剤の濃度を測定することが安全上必要不可欠となる。前者は作業者の安全確保であり、後者は作業環境の確保と環境保全が目的となる。

化学剤漏洩の有無は高濃度の素早い検知が要求されるが、他方、作業環境の確保と環境の保全が目的となる低濃度化学剤の測定は、即座に結果を得ることを必須とはしない。しかしながら、中国側の本事業のための環境関連基準（法律）に則る目的ばかりでなく、できるだけ早く結果を得て次の作業への対策を取る等の事前の対策にも必要となるため、迅速性のある化学剤の測定方法、検知器・測定器が必要となる。

4. 1. 1 化学剤に係る中国環境基準

中国政府は、中国国内で遺棄化学兵器の無害化処理を実施するにあたり、この事業に関連した一般大気、作業環境、排ガス、地表水、地下水、排水、土壌及び固体廃棄物について、化学剤の各種環境基準（中国国家の法律）を策定することとなっている。基準は、内外の化学剤に関する安全性（毒性）既存データ及び新たに実施した各種安全性試験結果を基に策定されることになるが、現在それら基準値の検討がなされているところである。

4. 1. 2 化学剤検知器の現状

化学剤検知器には作業員が作業現場に直接持ち込んで、化学剤漏洩の有無、漏洩箇所の特
定、付着汚染の確認及び作業環境の監視等に使用する携帯式検知器と特定の作業場所或は装置に固定させて化学剤の濃度を監視する定置式検知器（測定器）がある。一般的に携帯式検知器は高濃度検知であり応答性は速く、定置式検知器は中低濃度検知で、特に実績のある低濃度検知器では応答に若干時間がかかる。

表4. 1に代表的な検知器とその性能を示す。

表4. 1 各種検知器の性能

	製造国	名称	検知原理 ^{注1)}	検知化学剤と感度 ^{注2)} (mg/m ³)	応答時間
検知管	ドイツ	検知管	発色	HD 1、L 3、DA 3	2分
携帯式	アメリカ	JCAD	表面弾性波	HD 0.02、L 0.02	2分以内
		HAPSITE	GC/MS	HD 50～100 ppb	15分
	イギリス	NORCAM	コロナ放電	HD 2、L 2	1～20秒
		CAM-2	IMS	HD 0.02、L 0.02	1分
	ドイツ	RAID-1	IMS	HD 0.02、L 0.02	3秒
	フィンランド	M90	IMS	HD 1、L 1	5～15秒
定置式	アメリカ	MINICAMS	GC/XSD	HD 0.0003*、L 0.0006*	15分
	ドイツ	RAID-S	IMS	HD 0.02、L 0.02	3秒
	日本	DS-100C	APCI/MS	HD 0.0002*、L 0.0004*	数秒

注1) GC/MS：ガスクロマトグラフ／質量分析、IMS：イオンモビリティシステム、GC/XSD：ガスクロマトグラフ／ハロゲン特異検出、APCI/MS：大気圧化学イオン化／質量分析

注2) HD：マスタード、L：ルイサイト、DA：ジフェニルクロロアルシン。*印は実験室レベルにおける検出下限値であり、実際の運用における保証値ではない。

4. 1. 3 低濃度化学剤検知器（測定機器）の必要性

遺棄化学兵器の発掘回収、鑑定、密封梱包までの作業は、老朽化した砲弾等の実剤を扱うため、漏洩・汚染等を考慮し防護衣、防護マスクを着用する。このような作業現場では高濃度化学剤検知器を携帯して化学剤の漏洩検知に対応し、作業員の安全を確保する。

一方、その他多くの防護措置を講じない一般作業現場では、環境基準の一環として作業環境基準が適用され、この基準値を遵守した作業環境を作りださなければならない。また、種々の作業を行う施設エリア（敷地内）も作業環境基準が適用されることとなっている。

これら作業環境基準が適用される箇所では、作業者の長期的な安全性を確保するために原則常時の監視が必要となり、従って、自動的に連続で低濃度の化学剤を検出できる検知器或は測定機器が必要となる。

4. 1. 4 低濃度化学剤検知器の現状

低濃度の化学剤検知器は特に常時の監視、つまり連続測定が必要な作業環境基準の確保や確認のために必要となる。海外では、米国がマスタード及びルイサイトの運搬や処理に作業環境基準を定め連続測定を実施しているが、その他の国には基準はない。米国のマスタード及びルイサイトの作業環境基準は共に 0.003 mg/m³（8 時間平均値）で、これらの検知（測定）には MINICAMS タイプが用いられている。

この実績のある MINICAMS は基本的にガスクロマトグラフであり、空気試料の採取、濃縮（ルイサイトの誘導体化を含む）、クロマト分離及び検出（XSD 検出器）系で構成される

装置である。試料の採取開始から結果を得るまでに 15 分を要するが、米国では NRT (Near Real Time) 器と称し、連続測定器と解している。

わが国では、化学兵器禁止条約の批准以前に化学剤に関する検知・測定の必要性がまったくなく、従って研究もなされてこなかった。近年、化学兵器禁止条約の批准以降は、国内老朽化学兵器の問題、中国遺棄化学兵器の問題、さらに、化学剤テロの問題等がとりざたされ、検知器を開発する企業も現われている。実績のあるものとしては、大気圧化学イオン法 (APCI) と質量分析装置 (MS) を組み合わせた測定装置が開発されている。これは、対象化学剤を大気圧下の連続サンプリング流中から直接分析するもので、国内でマスタードの検知に使用された。また、ルイサイトの検知も低濃度の検知が可能ことが確認されている。

以上のように、低濃度の連続検知器 (検出下限値が $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下) は、現在、MINICAMS 及び APCI/MS の 2 種が利用可能な状況である。

4. 1. 5 低濃度化学剤検知器の課題

上述のように、低濃度の化学剤をほぼ連続的に検知・測定する機種は、世界的に見ても 2 種類のみ挙げられるのが現状である。さらに、実績からみるとマスタード及びルイサイトには適用できるものの、日本の遺棄化学兵器に特有なジフェニルシアノアルシン、ジフェニルクロロアルシンの検知を可能としているものはない。ジフェニルシアノアルシン、ジフェニルクロロアルシンは、常温で固体、酸素存在下で熱不安定などの物理化学性状があり、即座の検知には難しい条件を持っている。

低濃度化学剤検知器は、高濃度化学剤検知器と同様に検知速度が早ければ早いほどよい。米国では NRT と称し、15 分ほどの検知時間を準リアルタイムとしているが、安全確保や次の作業への対処を考えると、できれば数秒で結果が得られる低濃度検知器或は測定器の開発が待たれるところである。

さらに、処理事業においては定置式低濃度化学剤検知器の台数が相当数に上ることから、ランニングコストの低減を図るシステム開発も必要となる。

4. 2 爆発安全試験の結果

4. 2. 1 はじめに

旧日本軍の中国遺棄化学兵器に使用されている火薬類には、TNT や RDX のように現在でも使用され、その爆性が詳細に調べられているものや、ピクリン酸のように使用実績が稀で爆性が不明なものが混在している。中国に遺棄された化学砲弾については、ピクリン酸が炸薬 (主爆薬) あるいは伝爆薬 (補助爆薬) として、殆どの種類の砲弾等に使用されているのが際立った特長と言えよう。また、旧軍のあか弾には、TNT とナフタレンの混合物 (分子間付加化合物) のような、火薬としては珍しい組成物が主爆薬として使用されているのも諸外国で例を見ないことである。前回の報告書 (平成 14 年版) において、ピクリン酸は危険な金属塩を容易に生成するので、金属塩についても諸性質を詳しく調べるのが旧軍の遺棄化学兵

器の安全な解体・処理に不可欠であることを述べたが、近年、主として（独）産業技術総合研究所（以下、産総研と略）で行われたこれまでの広範な研究の結果がまとめられ、諸性質が明かにされるようになった。本節では、産総研で研究された膨大なデータから、ピクリン酸とその各種金属塩の外部刺激への応答性（感度）、TNT－ナフタレン混合物の起爆・伝爆性、化学砲弾（模擬）の殉爆性能等についての要点を紹介する。詳細は、産総研から内閣府遺棄化学兵器処理担当室（および（財）日本国際問題研究所）へ提出された報告書に記されている。

4. 2. 2 ピクリン酸、ピクリン酸金属塩等の外部刺激に対する応答性（感度）

（１）機械的刺激に対する感度：打撃感度

ピクリン酸、および各種金属塩の打撃感度試験（落槌感度試験）結果を表4. 2に示す。これは、5 kg の鉄製落槌を一定の高さから自由落下させて試料を打撃する JIS 法により得られたものであり、代表的な高性能爆薬である RDX(シクロトリメチレントリニトラミン)、HMX(シクロテトラメチレンテトラニトラミン)、PETN(ペンタエリスリトールテトラナイトレート)の結果も掲げている。図4. 2に、落槌の高さと各種試料の爆発率の関係（落槌感度曲線）を示す。JIS 法では、50%爆発高の値で、打撃に対する感度の評価を行うが、金族塩のうちカリ塩、鉛塩は RDX よりも鋭感である。注意すべきは、図4. 1に示すように、ピクリン酸は感度曲線が低落高まで続いており、小さな打撃エネルギーでも爆発の可能性を持つことである。ピクリン酸鉄、銅が低感度を示すのは多くの結晶水を持つことならびに吸湿性が高いことに起因すると思われる。

表4. 2 ピクリン酸と各種金属塩の落槌感度試験結果（JIS 法）

実験方法	試料	50%爆点の 落高(cm)	標準偏差	統計解析法	判定方法	試験回数	試料量
現JIS	RDXクラスC	20.7	0.13	up and down 法	爆発音・爆痕	175	100 mm ³
	RDXクラスA	19.5	0.07	up and down 法	爆発音・爆痕	75	
	RDX微粉	20.9	0.08	up and down 法	爆発音・爆痕	50	
	HMX	23.1	0.1	up and down 法	爆発音・爆痕	50	
	PETN	20	0.19	up and down 法	爆発音・爆痕	25	
	ピクリン酸(和光購入試料)	71	0.82	probit法	部分反応	60	
	ピクリン酸(YSK購入試料)	59.7	0.35	probit法	爆痕	50	
	酢酸法合成ピクリン酸鉛	15.8	0.2	up and down 法	爆発音・爆痕	25	
	ピクリン酸銅	71.2	1.4	probit法	部分反応	30	
	ピクリン酸カリウム(関東)	13.7	0.07	up and down 法	爆発音・爆痕	25	
	ピクリン酸ナトリウム(関東)	19.6	0.16	up and down 法	爆発音・爆痕	25	
	鉄粉合成ピクリン酸鉄(粗粒)	114	0.16	up and down 法	部分反応	26	

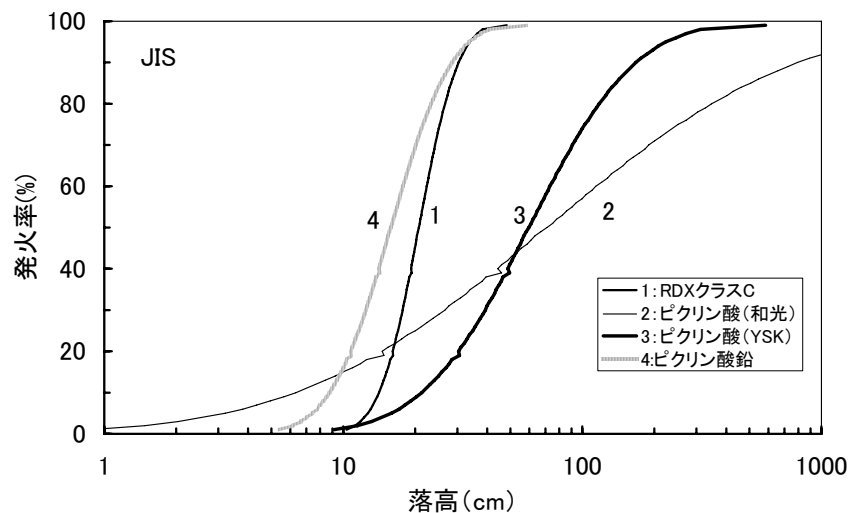


図4. 2 ピクリン酸と各種金属塩の落槌感度曲線（JIS 法）

（２）機械的刺激に対する感度：摩擦感度

摩擦感度の測定は BAM 摩擦感度試験機を用いて行われた。これは国連危険物輸送勧告に記載されている方法であり、JIS にも採用されている。この試験では、試料を表面が見かけ上滑らかな素焼板に広げて置き、一定の荷重をかけた素焼ボールにより定速度で試料を摩擦し、爆・不爆を判定する。結果は表4. 3(a)、(b)に示す。(b)表は、吸湿性の高い試料（鉄、銅、亜鉛塩）について室内の湿度の影響を調べた結果である。純ピクリン酸の摩擦感度は、試験機での最大荷重：360 N（ニュートン）で（2回爆発）／（50回ショット）程度であり、一方、RDX、HMX、PETN は各々50%爆発荷重が 113, 90, 0.43 Nである。したがって、ピクリン酸そのものは、高性能爆薬と比較し、摩擦にはかなり鈍感であるが、金属塩は同等、あるいは鉛塩のように PETN 級の鋭感な塩もあると言えよう。また、落槌感度と同様に、湿度(水分)の影響が大きい塩もある。

表4. 3(a) ピクリン酸金属塩の摩擦感度（湿度制御なし）

	50%爆点(N)または360N における試験結果 ^{注)}	標準偏差
ピクリン酸鉛	41 N 45 N	0.24 0.41
ピクリン酸カリウム	117 N	0.14
ピクリン酸ナトリウム	230 N	0.3
ピクリン酸鉄	1/10, 0/20	
ピクリン酸銅	0/10, 0/20	
ピクリン酸亜鉛	0/10, 1/20, 0/20, 2/20	
ピクリン酸アンモニウム	0/20, 0/20	

注) 表中のピクリン酸鉛からナトリウムまでの値は50%爆点（単位はN（ニュートン））を表す。また、ピクリン酸鉄以下の分数で表した数値は360 Nにおいて試験回数に対する爆発回数を示す。例えば、1/10は10回の試験で1回爆発したことを意味する。

表4. 3(b) ピクリン酸金属塩の摩擦感度（湿度制御を行った場合）

	大気への暴露時間管理なしの時のデータ		大気への暴露時間管理下のデータ	
	50%爆点(N)	標準偏差	50%爆点(N)	標準偏差
ピクリン酸鉄	183 N	0.151	168 N	0.134
ピクリン酸銅	> 360 N (240Nで2/20)		109 N	0.150
ピクリン酸亜鉛	> 360 N (360Nで1/20, 240Nで1/20)		197 N	0.149

注) 50%爆点の数値は表4. 3(a)の注)を参照。

4. 2. 3 放電等に対する感度(静電気感度)

火薬類は可燃性気体／空気の混合物と同様に、一定強度以上の電気スパーク(放電)により着火（発火）・燃焼する。殆どの火薬類は絶縁体なので、粉体を不適切に扱う場合は容易に帯電して、静電気放電により着火する事故が起こりやすい。放電による火薬類の着火感度は着火(発火)が起こる最小放電エネルギーで評価されているが、電極の形状や移動方法、試料の固定方法等により最小放電エネルギーは異なり、いくつかの方法が提案されている。

ピクリン酸金属塩に対して最も鋭感な結果を与えるプローブプレート法での測定例を表4. 4に示す。製法の異なる2種類の金属塩が試験されており、表中のFeSO₄、Fe Powderはピクリン酸鉄塩が、前者は硫酸第一鉄、後者は鉄粉から合成されたことを示している。また、4/10は10回のショットで4回発火したことを示す。

金属塩の他の方法による最小発火エネルギーは、固定電極法の場合5-10 J（ジュール）以上、接近電極法では鉛塩が200-300 mJ、鉄塩が400 mJ程度、その他の塩は400 mJ以上である。また、試料をセロテープで密閉し針状電極を突き刺す方法では、純ピクリン酸ならびに各種ピクリン酸塩（鉄、銅、亜鉛、鉛、Na、K、NH₄）の最小発火エネルギーは125-400 mJの間である。以上のように放電感度（最小発火エネルギー）は試験方法により大きく異なるが、条件によっては100 μJ程度の微小なエネルギーで着火する危険性を持つので静電気等への十分な注意が必要である。

表4. 4 ピクリン酸金属塩の放電感度（プローブプレート法）

ピクリン酸塩 静電容量	ピクリン 酸鉄 (FeSO ₄)	ピクリン 酸鉄 (Fe Powder)	ピクリン 酸鉛 (Pb Powder)	ピクリン 酸鉛 (酢酸鉛)	ピクリン 酸銅 (Cu Powder)	ピクリン 酸銅 (CuCO ₃)	ピクリン 酸亜鉛 (ZnCO ₃)	ピクリン 酸亜鉛 (Zn Powder)
10 nF ^{注)}							0/20	0/20
980 pF ^{注)}	4/10	3/10	2/10	0/10, 2/10	3/10	1/10		
最小発火電圧	1.5 kV	0.8 kV	1.5 kV	2.0 kV	2.2 kV	2.7 kV	>10 kV	>10 kV
最小発火エネルギー	169 μJ	48 μJ	169 μJ	300 μJ	363 μJ	567 μJ	>0.5 J	>0.5 J

注) 表中の数値は試験回数に対する爆発回数を示す。例えば、4/10は10回の試験で4回爆発したことを意味する。

4. 2. 4 衝撃波起爆感度試験

爆薬に一定強度以上の衝撃波が入射した場合、爆轟反応が誘起される。通常、爆轟誘起に

必要な最小衝撃波圧力を臨界衝撃波圧力と言い、その値により起爆感度を評価する。衝撃波起爆感度は火薬類の殉爆性能を見積もるもので、大量爆発の防止という保安上の観点から極めて重要である。固体(粉状を含む)爆薬の一端から一定強度の衝撃波が入射すると、衝撃波背後で発熱分解反応が始まるが、この分解反応で発生した熱が衝撃波に供給されて衝撃波自身が加速されて爆薬の爆発伝播速度(爆速)に等しくなると定常爆轟となる。端面(入射面)から定常爆轟が生起されるまでの爆薬長(R:距離)は入射衝撃波の強度(P:衝撃波圧力)に依存する。図4. 3にピクリン酸について実測された衝撃波圧力(P)と起爆生起(転移)距離(R)の結果を示す。ピクリン酸については密度(見掛け密度: ρ)が1.36 g/cc および 1.43 g/cc の試料の結果を示す。あか弾、さい弾に使用されているピクリン酸の殉爆性を評価するため、砲弾への装填密度と同じ密度の試料を用いた。比較のため、PETN、TNT の文献値¹⁾も図示している。一般に、爆薬の衝撃波感度は装填密度が低い程高くなる、すなわち容易に爆轟する傾向を示す。図から、ピクリン酸(旧軍砲弾と同一密度)は、TNT(溶填)よりもはるかに鋭感で、高密度(1.75 g/cc)のPETNと同等であり、砲弾間の殉爆を考慮しておく必要があると言えよう。あか弾の主爆薬であるTNT/ナフタレン混合物(組成:85/15 および 80/20)についても同様な実験を行った結果、TNT(溶填)と同等の衝撃波特性が得られており、あか弾の主爆薬の殉爆性はTNTもしくはそれ以下と推定される。

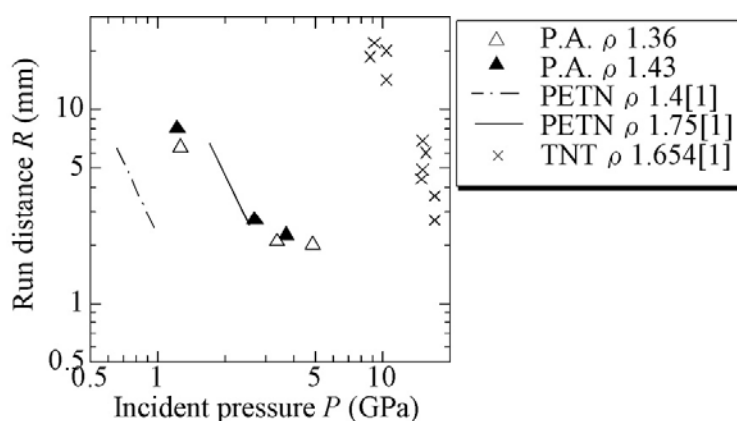


図4. 3 ピクリン酸の起爆生起距離(R)と入射衝撃圧力(P)の関係

注) P.A.:ピクリン酸、PETN:ペンタエリスリトールテトラナイトレート、
TNT:トリニトロトルエン

4. 2. 5 限界径(限界薬厚)

爆薬内を爆轟反応が伝播するには、最小限の薬厚または薬径を必要とする。これを限界径(限界薬厚)と言い、それ以下の場合には、爆轟中断となり、また、外的刺激で着火したローカルな場所での燃焼反応が爆轟へと転移することはないので安全である。限界径は爆薬種に固有のものであるが、装填密度や爆薬を包む容器材質に影響され、高性能爆薬では密度が高いほど、また、容器の質量(単位長あたり)や機械的強度が大きいほど限界径は小さくなる。表4. 5はピクリン酸と各種金属塩の爆速ならびに限界薬厚の実測値を示す。真鍮製の板を2枚重ねて楔型の容器(長さ15 cm)をつくり、これに爆薬を装填し端面より起爆する。

爆速は抵抗線プローブで連続測定し、爆轟中断箇所を真鍮版上の爆痕から判定することにより限界薬厚を求めることができる。表の結果は特に低装填密度の場合であり、実際のピクリン酸塩は高密度で存在するので表の値より限界薬厚は小さいものと思われる。

表4. 5 ピクリン酸と金属塩の爆速、限界薬厚

	薬量 (g)	密度 (g/cm ³)	爆発速度 (m/s)	限界薬径 (mm)
ピクリン酸	17.6	0.71	4,000	4.5
ピクリン酸鉄	11.8	0.46	1,700	3.6
ピクリン酸銅	8	0.3	2,200	5
ピクリン酸亜鉛	15.2	0.55	2,100	3.2

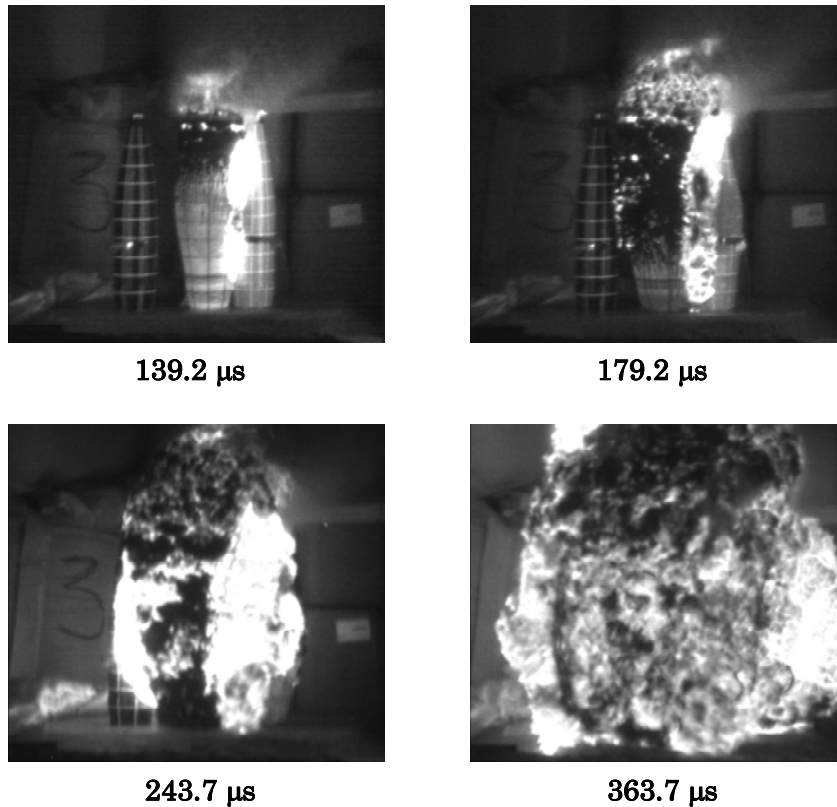
4. 2. 6 化学砲弾の殉爆：大量爆発の可能性について

径が 75 mm から 155 mm までの各種模擬砲弾および模擬のあか弾、きい弾等の殉爆性について、実験室規模から防衛庁の演習場を借用して野外での大規模爆発実験が行われた。

写真4. 1は、模擬砲弾（155 mm 弾：TNT）3 個を一行に並べておき、中心の模擬砲弾（ドナー）を起爆した場合、隣接模擬砲弾が殉爆した状況を示す高速度カメラ写真の例である。模擬砲弾中の炸薬は TNT（溶填）を使用し、必要に応じ伝爆薬部を設けてピクリン酸を装填する。模擬化学弾では、実際の旧軍化学剤と類似の衝撃波特性を有す模擬剤を使用し、炸薬と伝爆薬は同種類の爆薬を使用している。膨大な量の殉爆実験結果は以下のように要約される。

- (a) 模擬砲弾では、75 mm 弾が相互に殉爆を起こす限界である。より大口径では相互殉爆し、また多数砲弾を地中埋設した場合は大量爆発（全量爆発）を起こす可能性が大きい。
- (b) 模擬きい弾は相互殉爆を起こしがたい。したがってきい弾が多数埋設された場合の大量爆発の可能性は極めて小さい。
- (c) 模擬あか弾は模擬砲弾がドナーの場合殉爆するが、あか弾がドナーの場合は完全爆轟を起こしがたい。すなわち模擬あか弾相互の殉爆については、最近接の模擬弾を不完全殉爆させるが、次の位置にある模擬あか弾を起爆させる能力に欠ける。このことは模擬あか弾を多数地中埋設した場合に大量爆発が起こらなかったという実験結果にも示されている。

以上、これまでの実験結果からは、化学弾の大量爆発の可能性は極めて小さいものと想定される。



超高速カメラ（Imacon200）による弾殻膨張過程（No.1-2-1）

写真4. 1 模擬砲弾（155 mm）の殉爆写真

文献

- 1) Gibbs R., Popolato A., “LASL Explosive Property Data”, p. 138, 339, University of California Press (1980).

4. 3 砲弾取り扱いの機械化

4. 3. 1 発掘・回収装置導入の基本コンセプト

遺棄化学兵器回収の特殊性は、対象物の数量が膨大であること、爆発及び化学剤の漏洩汚染による潜在的なリスクを含むこと、対象物の状態が不確定な長期埋設物であること、発掘・回収作業を所定期間内に完了することがあげられる。したがって、発掘・回収を行うためには次の点を考慮する必要がある。

- (a) 作業への負荷低減のため発掘作業の機械化を計ること。
- (b) 作業者の安全性向上のため遠隔操作化、自動化を計ること。
- (c) 機械化で対応できないもの、機械化が適当でないものは人手によること。
- (d) 発掘装置は基本的には信頼性の高い確立された技術に基づき実証試験を行い、十分

に性能を確認すること。ただし、必要な技術開発も適宜進める必要があること。

本節では、中国ハルバ嶺回収事業を例に取り、発掘回収作業のロボット化、自動化についてその方法論と問題点について述べる。

4. 3. 2 発掘・回収システムの概要

考えるシステムの大まかな概要について述べる。

ハルバ嶺山中の発掘地区の天候は年間を通じて温度差や湿気の変化が大きい。機器の管理運用条件を一定に保つためには埋設坑上に発掘棟を建設し、その内部の雰囲気を一定条件に保った状態で発掘装置と土砂除去装置を設置することが望まれる。また、このような構造物で覆うことにより、万一爆発事故が起こった場合も、化学剤の環境への拡散を最小限に止められる。また、発掘砲弾の除染、鑑定、仕分け、梱包を行う各施設は、埋設坑からは離れた地区で行うことにより、全体システムの設計、運営が行いやすくなる。発掘地域と回収地域間の搬送も無人化が必要であり、AGV（搬送ロボット）により回収地域へ搬送する手法が適用できる。

発掘地域内の装置の運転は発掘棟から相当の距離をおいた制御室から行ない。埋設坑の土砂除去や埋設砲弾の発掘はロボットアームの適用により半自動運転や遠隔操作により行なうことが望まれる。

回収地区に搬送された埋設砲弾は、洗浄・除染、化学剤漏洩有無のチェック、砲弾に付番の後、再びAGVで砲弾仮置棟に搬送する。砲弾仮置棟を設ける意義は、発掘地域と回収地域の処理速度の差を吸収するものであり、自動倉庫などで一時仮置きされる方法が考えられる。

自動倉庫から払い出された砲弾はAGVに搭載され、鑑定棟に搬送されて、外観鑑定、計量、X線鑑定、中性子鑑定などにより、砲弾の重量、外観、内部構造、組成原子を自動計測する。砲弾は鑑定装置で得られた鑑定データをもとに仕分け装置により自動的に分類でき、化学砲弾と同定された砲弾は種類毎にAGVに搭載されて密封梱包棟に搬送され、さらに一時保管の後、実処理施設での処理スケジュールに合わせ搬出される。なお、自動鑑定装置で同定できない不明砲弾は、適宜仕分けされ人手による鑑定を行う必要がある。また、回収地域の各棟内装置の運転は、人手鑑定を除き、制御室からの自動運転で行なわれ、無人による回収作業が行われる。図4. 4には発掘回収システムの全体構成例を示す。

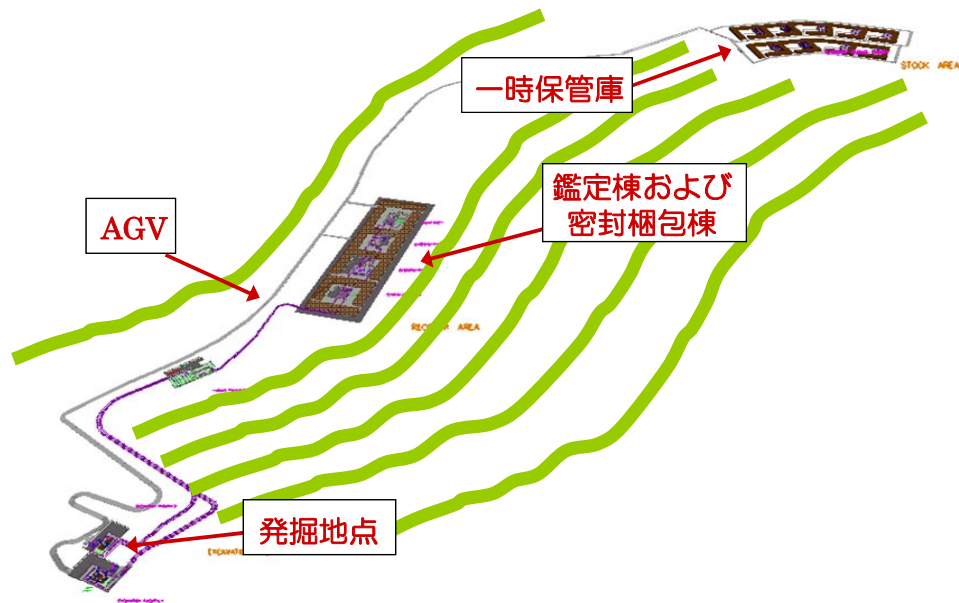


図4. 4 発掘回収システムの全体構成例

4. 3. 3 発掘棟の構成

発掘棟では地中に埋設された砲弾を発掘するため、土砂の除去、砲弾の位置確認、ロボットアーム（以下アームと略）による砲弾の把持、砲弾容器への移動搭載、容器のAGVへの搭載までの一連の作業が行われる。砲弾は地表面下2-3mの位置から約4-6mの深さで埋設されており、埋設坑上に発掘棟を建設後、上層の2-3mの土砂は人手で安全に排除することが可能である。上層の土砂が少なくなった時点で、安全性の観点から土砂除去作業は土砂除去装置に切り替え、制御室からの遠隔操作により土砂除去運転を行う必要がある。

砲弾周辺の土砂を排除した後、埋設砲弾の安全確認をモニタ画面上の目視で行い、信管付き砲弾等の危険砲弾が無いことを確認した後、制御室からの遠隔半自動運転により砲弾発掘操作を行う。以降、土砂除去と砲弾発掘を交互に繰り返すことにより発掘作業が進める。

発掘装置は砲弾埋設坑上に設置する必要がある。発掘装置は土砂除去や砲弾の発掘を行うアーム、発掘された砲弾の搬送を行う砲弾搬送装置等で構成し、アームの先端には土砂除去ノズルや砲弾を把持する把持装置（グリッパ、ハンド）が搭載される。装置の作業領域を確保するためには、埋設坑の縦横に走行ができる構造にすることや、掘り進み具合に応じて上下に移動する機能を設けること、アームを複数設置することなどが考えられる。砲弾搬送は砲弾を砲弾容器に安全確実に格納した状態でいき、空の砲弾容器の供給と砲弾を格納した砲弾容器の搬出は埋設坑の周辺を走行するAGVで行う必要がある、AGVの適切な運行管理やスケジューリングは課題である。図4. 5に発掘棟の構成例を示す。

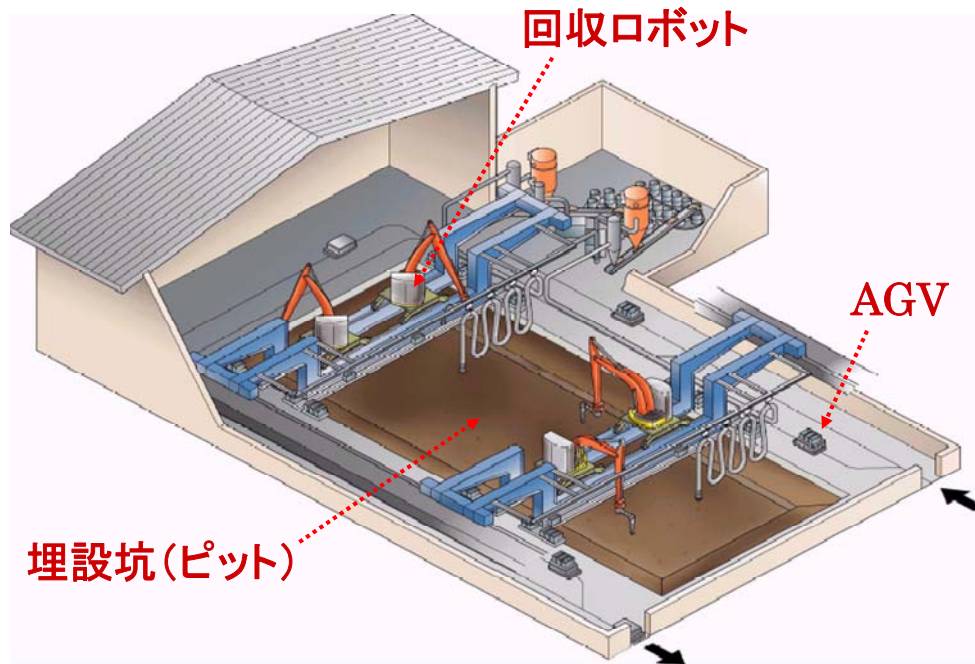


図4. 5 発掘棟の構成例

4. 3. 4 土砂除去作業と装置の構成

埋設砲弾周辺の土砂を除去する土砂除去装置に要求される条件は次のようなことが考えられる。

- (a) 砲弾に衝撃等の影響を与えないこと。
- (b) 遠隔操作による土砂除去が可能であること。
- (c) 土砂除去後に砲弾検出、確認が可能であること。
- (d) 砲弾周辺土砂である風化花崗岩に適合することこと。

これまでに行われている予備試験の結果などから、対象土砂が流動性の良い風化花崗岩（N値 10-30）であっても、吸引で土砂除去を行うためにはノズルと土砂の間隔をほとんど接するまで近づけないと吸引しないことが判明し、その状況は吸引量の増加やノズル形状の最適化では改善されないことが確認されている。吸引のみによる土砂除去では、上記の条件に適合しないことから、圧縮空気の噴き付けなどを行うと、土砂の解し（土砂掘削）と空気の吸い込みによる土砂吸引を同時に行うことがわかっている。

したがって、土砂除去装置は、概ね、吸引ノズル、空気噴き付けノズル、アーム、真空ブロア、土砂分離機、集塵機などで構成される。吸引ノズルや噴き付けノズルは作業の効率化を図るために複数設けるなど工夫を要する。図4. 6に土砂除去装置の構成例を示す。

土砂除去後には、発掘作業の効率化を図るため、視覚センサなどにより露出された砲弾の位置同定を行っておく必要があり、このようなセンシングは新たな課題である。

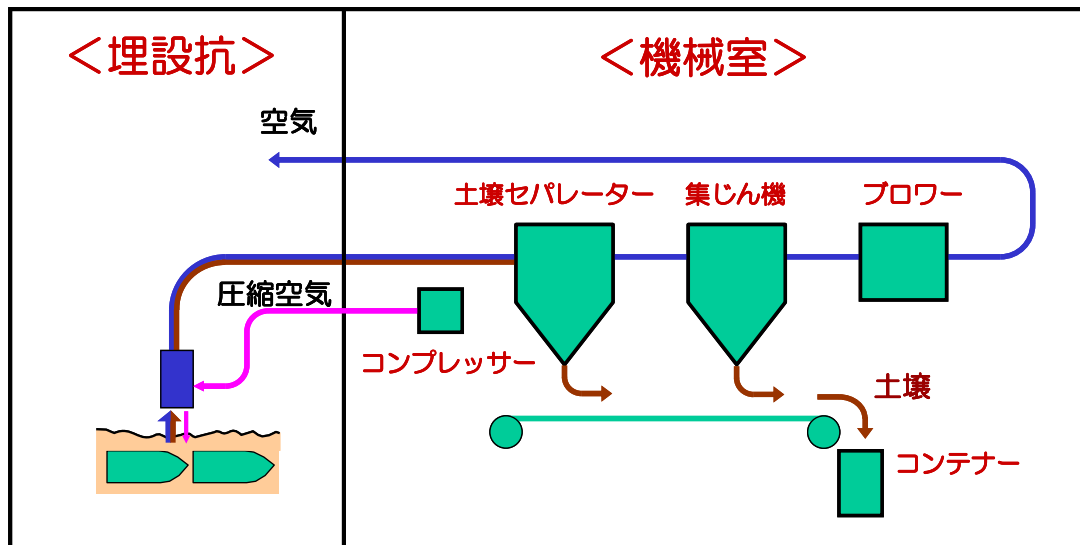


図4. 6 土砂除去装置の構成例

4. 3. 5 発掘作業と装置の構成

長年地中に埋設された化学砲弾の発掘を行う発掘装置に要求される条件には次のようなことが考えられる。

- (a) 砲弾に衝撃や摩擦を与えないこと。
- (b) 把持した砲弾を落下させないこと。
- (c) 半自動運転による砲弾発掘が可能であること。
- (d) 安全かつ効率的な発掘作業が可能であること。
- (e) 砲弾の下半分が土砂に埋設された状態で発掘操作が可能であること。
- (f) 多種類の砲弾が任意の方向に埋設されている状態に対応できること。

発掘装置による砲弾の把持操作は遠隔から行なわれ、しかも把持装置の位置決め及び砲弾把持動作は微妙な制御ができるのもでなければならない。上記の要求条件を満足し、安全性、信頼性及び効率性が確保でき、ヒューマンエラーを防止するためには、発掘装置の運転は単なる遠隔操作ではなく、自律動作部分と遠隔操作部分が最適に融合した形式のものである必要がある。特に、砲弾把持を行う把持部（グリップ、ハンド）は、砲弾に衝撃を与えず、安全、確実に把持できる構造が必要となる。砲弾の表面が劣化や土砂の付着などの影響を受けていること、最適な把持部から多少ずれた位置でも把持が可能なこと、なども重要な要件である。

これまでに検討されているハンドの方式としては、(a)マグネット吸着式なじみハンド（写真4. 2）、(b)単純挟みハンド（写真4. 3）、などが提案されている。マグネット吸着式なじみハンドは発掘装置としての要求条件により合致した把持装置であるが、マグネットによる磁束変化が電気式信管に与える影響が、また挟み式ハンドでは把持時に周辺砲弾に与える影響や落下に対する危険性が指摘されている。十分な把持力を持つ吸引式ハンド適用の可

能性もある。

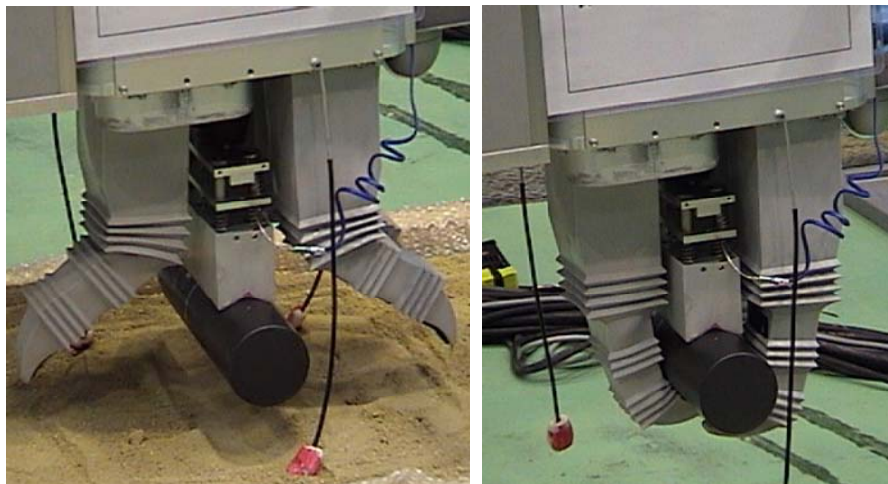


写真4. 2 提案されたマグネット吸着式なじみハンド



写真4. 3 提案されたはさみ式ハンド

4. 4 無害化処理

4. 4. 1 全般

化学剤の無害化には種々の技術が適用されているが、諸外国を含め現在最も実績がある技術としては焼却法があげられる。焼却法以外の技術で適応の可能性のある技術で小規模実績のあるものとしては、湿式化学反応による方法(中和処理法)や爆破炉を用いた処理方法も候補として挙げられよう。

4. 4. 2 焼却処理

(1) 概要

現在ヨーロッパ、アメリカで実際に採用され稼働している方法の大多数は焼却法である。焼却処理法は確実な酸化反応であり、豊富な経験が蓄積された化学剤無害化の手段と言える。

アメリカ陸軍が定めた化学剤の焼却処理についての基準には、

- (a) 処理すべき化学剤の無害化には、1,200℃で 2 秒間以上の滞留時間が必要である。
- (b) 弾殻など汚染された固形物の除染には、538℃で 15 分以上の加熱が必要である。

との 2 条件があるが、これら条件を満たす処理がこの焼却処理の基本である。

従って、焼却処理は先ず燃焼炉で化学剤等の蒸発・ガス化・燃焼等を行い、発生したガスを燃焼炉の後に設置されている 2 次燃焼炉（アフターバーナー）で規定の 1,200℃で 2 秒間以上の滞留時間を確保して化学剤を無害化する形となっている。また弾殻などは除染のために、別途 538℃で 15 分以上の加熱処理をする方法を採用している。

焼却処理法で留意すべき点は、処理後物質の全てが原則として燃焼排ガスに同伴されるということである。もちろん、排ガスは通常のスクラバー及び湿式電気集じん機による処理で排出基準値以下に対応可能であるが、プラント不調時におけるオペレーション・ミスによる有害成分排出のリスクに対しては格段の配慮が必要となる。

(2) 排ガス規制値

現行の法規に基づく排ガス規制値を下記の表 4. 6 に示す。

表 4. 6 排ガス規制値

	日本の規制値(大気汚染防止法より抜粋)
ばいじん	0.15 g/Nm ³
SO _x	30.0 kg/h (K値=3.0)
HCl	700 mg/Nm ³
NO _x	37 kg/h (250 ppm)
ダイオキシン類	0.1 ng-TEQ/Nm ³ 注1), 注2)
ヒ素	規定なし

注1) 廃棄物焼却施設の場合、処理能力が4 t/h以上の焼却炉では0.1 ng-TEQ/Nm³、2～4 t/hの場合は1 ng-TEQ/Nm³、2 t/h未満では5 ng-TEQ/Nm³（いずれも新設炉に適用される規制値で、既設炉の規制値は別）である。

注2) ダイオキシン類は塩素数により200種類を越す異性体がある。大きく異なる毒性を統一するため、最も毒性の高いダイオキシンである2,3,7,8-四塩素化ジベンゾパラジオキシン（2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin）に換算して全てのダイオキシン類の濃度を表現する方法である。単位に使われるTEQ（Toxicity Equivalent Quantity）は毒性等価量と呼ぶ。なお、ng（ナノグラム）は10億分の1g（10⁻⁹g）である。

（３）燃焼排ガスの処理

表４．６から燃焼排ガス処理装置で対応すべき主な物質は、ばいじんの他に、SO_x、HCl、NO_x、ヒ素化合物、ダイオキシン類、一酸化炭素などが考えられる。

ダイオキシン類以外の物質に対してはすでに多くの運転実績がある、

- (a) 清水による冷却塔
- (b) 二段のスクラバー
- (c) 湿式電気集じん器
- (d) 脱硝装置（アンモニア注入、運転温度 250℃程度）

等を設置することにより十分対応可能であり、排ガスの規制値を満足することが出来る。

ダイオキシン類については、「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」（厚生省生活衛生局水道環境部長通知、平成 9 年 1 月）に以下の条件が規定されている。

- (a) 温度：800℃以上（850℃以上の維持が望ましい）
- (b) ガス滞留時間：2 秒以上
- (c) 出口一酸化炭素濃度：50 ppm 以下（O₂ 12% %換算値の 4 時間平均値）

安定燃焼を満足する条件で燃焼炉が運転されれば、その発生が抑制されるとされている。基本的には発生をさせないとの考えに基づき対応すべきと考える。

（４）燃焼処理操作のリスク

燃焼処理に限らず、化学剤の無害化処理操作には固有のリスクが存在する。そのリスクは、地震、火災、爆発、停電、など異常事態発生時に特に顕著である。

すなわち、何らかの理由により設備を緊急停止せざるを得ない場合のリスクが通常設備と比較して著しく大きい。通常の化学設備、石油化学設備であれば、緊急事態発生時は安全確保のため設備全体を緊急停止するのが一般にとられる手段である。しかし、化学剤処理設備ではこのような緊急停止操作により、不完全処理の有毒化学剤が設備内に取り残されることとなる。燃焼炉の場合は、その温度が低下し、十分に無毒化処理がなされないままのガスが排出される危険性が生じる。

（５）リスク低減のための対応策

対応策は以下のようなものである。

未処理化学剤が残存している燃焼炉からの排ガス処理系には緊急バックアップ電源設備を設け、一定時間の運転を保証する。特に、アフターバーナーの運転は可能な限り 1,200℃以上を維持できるよう考慮する。さらに、万が一の状況を想定し活性炭吸着層を排ガス系に設置しておく。化学剤処理系等設備の負圧管理を安定的に維持できるように、バックアップ電源設備を設置しておく。

すなわち、緊急停止時においても、化学剤処理設備全てを緊急停止するのではなく、安全上必要な設備部分の運転が継続可能なように予め対策を取っておくことが必要である。

4. 4. 3 爆破炉処理

密閉可能な比較的肉厚の金属容器内に化学弾を挿入し処理する方法に爆破炉処理法がある。爆破炉処理法は中に挿入された化学弾の破壊方法により制御爆破炉方式と加熱爆破炉方式とに大別できる。

本方式は爆破炉に化学弾を挿入処置することにより、化学弾を破壊し、内部にある炸薬および化学剤を暴露する技術である。炸薬は爆破あるいは燃焼処理され、化学剤も一定程度無毒化（99～99.9%）されるため、比較的簡単な設備で化学弾の処理が可能な技術であるといえる。もちろん 99～99.9%程度の無毒化処理では、化学剤の最終的処理法としては不十分であるため、何らかの後流処理設備が必要となる。それでも他技術と比較すれば本技術は簡潔なシステムとなり得る。

（１）制御爆破炉方式

化学弾外表面に火薬を付加して巻き付け、電気雷管を付けて爆破炉内に挿入する。その際、雷管には導線を付けておき爆破炉外側にまで引き出しておく。爆破炉出入り口を密閉後、導線に通電することにより巻きつけた火薬を爆発させる。

化学弾の弾殻は外側に巻きつけられた火薬の爆発衝撃により破壊され、更に化学弾内部の炸薬も破壊される。化学弾内部の化学剤は爆破の衝撃、熱により一定程度分解する。爆破により発生した排ガスは再度焼却されるか、活性炭などにより吸着処理されるか等の処理により無害化され、大気へ放出可能なレベルにまで、不純物が除去される。

写真4. 4(a)、(b)に制御爆破炉設備の一例を示す。前方に見える比較的小型の立方体が爆破炉である。下図の写真は爆破炉の出入り口部分のドアが開いているため、状況がよく判る。後方に設置されている外側に補強リブを持つやや大ぶりの立方体は生成排ガスのためのエキスパンションダンパーであり、最後部にある黄色いボックスは発電機である。



双日エアロスペース（株）提供

写真4. 4(a) 制御爆破炉



双日エアロスペース（株）提供

写真4. 4(b) 制御爆破炉

写真より判るように、比較的小型・簡潔な設備となっており、トレーラーに積載し砲弾発見場所に移動して現地にて処理作業を行うべく計画された設備である。ベルギーにおいて、通常弾処理、不発化学弾処理に実績を持つ。

本技術の処理能力は必ずしも大きくはないが、簡便であることより、小規模少数の地方分散型化学兵器の処理に向いていると考えられる。

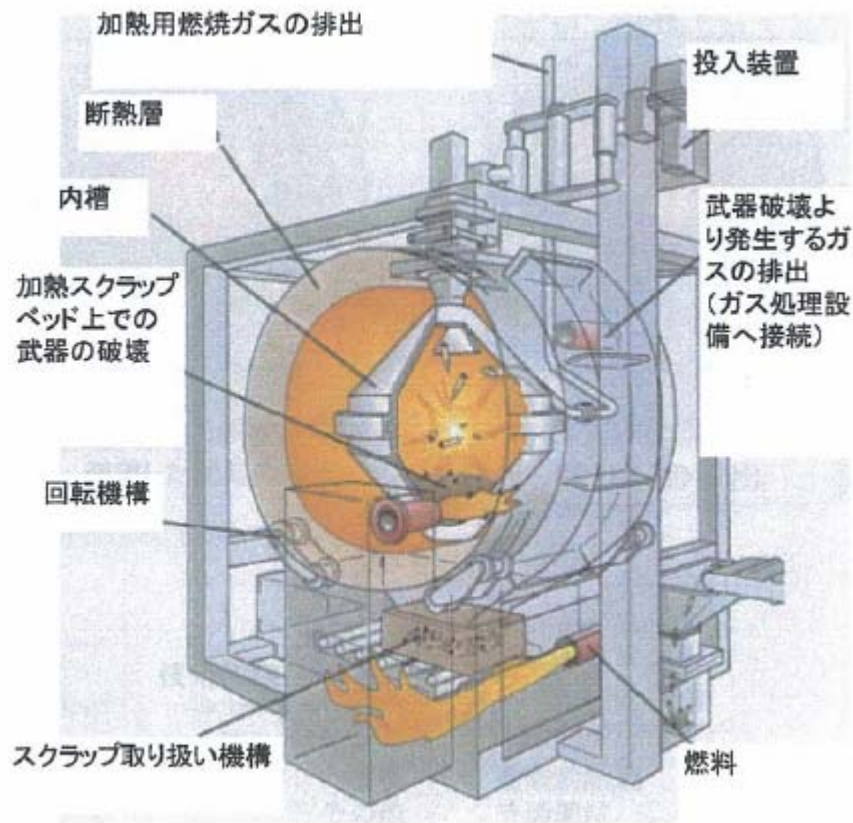
欠点としては、追加して巻きつける火薬のセット、破壊された弾殻の排出処理などの一連の操作を人手に頼ることより、安全上の懸念が残ることと、化学弾本体に付加するにほぼ同量の火薬を必要とすることより、その調達・保管に注意が求められることである。更に爆破処理すべき火薬量が増大することより、必然的に爆破炉の耐圧要求が高くなり、重量も増大する。これは移動式処理を前提とすると不利な要件になる。

しかし、本法は通常爆弾の処理も含め比較的に豊富な運転実績を持つ技術であり、追加巻きつけられる火薬についても、「成型火薬」や「エマルジョン火薬」などを開発するなど、安全性、操作性に種々の改良が加えられてきている。

（2）加熱爆破炉

図4. 7に示されるように、密閉された金属容器内部に化学弾を挿入し、一定温度にまで加熱することにより化学弾内部の炸薬を焼却し、同時に化学剤も一定程度無毒化する技術である。化学弾内部の炸薬は爆発するというよりは、弾殻が加熱されることにより内部圧力が上昇し、化学弾内部より漏れ出し、漏洩したガスが着火燃焼することにより、無毒化処理されることになる。従って、名称は「加熱爆破」となっているが、現象的には「加熱燃焼」あ

るいは「加熱急速燃焼」と考えたほうが正しい。



JFE エンジニアリング（株）提供

図4. 7 加熱爆破炉

化学弾は炉上部より機械投入されることより、制御爆破炉のように人力の介入を必要としない。また、炉を炸薬、化学剤の発火温度以上に保持することにより確実にその処理を行うことが可能である。制御爆破のような雷管を使用しないため万が一の不発リスクを心配する必要はない。さらに、現象的には爆発処理でなく焼却処理であることより、爆破炉の耐圧要求を比較的低く抑えることが可能となり、設計重量の点で有利になる。

加熱爆破炉の欠点としては、加熱に要する燃焼ガスが排ガスに付加されることより、排ガス処理系に負担が増える恐れがあることと、処理後の弾殻の排出も機械によることより、その安定的な排出方法に工夫が必要となることなどである。

設計上は種々対応策が考えられているが、実際の設備運転実績は制御爆破炉と比較して十分とはいえないことより、これら設計対策の信頼性に疑問なしとはいえない。

（3）爆破炉処理操作の考えられるリスク

上述したように爆破炉を用いた化学兵器の処理方法は、挿入された化学弾の暴露、破壊、無毒化などの一連の処理が全て密閉された金属容器の中で行われることにより、これら操作それ自体は他の技術と比較して安全面からの問題が少ないという、好ましい特徴を持つ。も

ちろん、何らかの理由で金属容器自体が破壊されるようなことがあれば、大きな被害が生ずるであろうが、そのようなリスクに対しては金属容器の点検・保守を確実に行うことにより十分解決できる問題である。

安全面から考えて最も懸念すべき点は、制御爆破法において化学弾外表面への付加爆薬のセット、破壊後の弾殻を金属容器から排出操作する際の人手の介在であろう。作業中の何らかの誤操作による予期せぬ暴発事故、予期せぬ汚染事故などの可能性が全く否定は出来ず、その際の人身への影響の大きさを十分考えておくべきである。

もちろん、これら操作に対しても、近時大幅に改善が図られ、安全性の向上がみられていること、現在までの数多くの処理操作実績で、これら懸念された事故は皆無であること等、必要以上に保守的になることは要しないが、これらリスク要因に対しては十分な対応を図ることは大切である。

4. 5 ヒ素処理

4. 5. 1 ヒ素処理に係わる事例

化学剤にはヒ素化合物を含有している場合と含有しない場合とがある。旧日本軍が製造した化学兵器にはヒ素化合物が含有されているものが多い。諸外国におけるこれらヒ素化合物を含む化学兵器の処理事例は必ずしも多くはなく、ドイツにおけるクラークⅠ（DA、ジフェニルクロロアルシン）・クラークⅡ（DC、ジフェニルシアノアルシン）、ポーランドにおけるアダムサイト（phenarsazine chloride; $C_{12}H_{19}AsClN$ ）の処理などの例がみられる程度であるが、何れも 10 トン以下の少量処理であり本格的なヒ素処理の実績とは言えない。ロシアは約 4 万トンの化学剤を国内 8 箇所に保管しており、これらにはヒ素化合物を含有するルイサイトが含まれているが、未だ本格的処理には取り掛かっていない。すなわち、諸外国においては、既に多くの化学剤処理の実績を持つにもかかわらず、ヒ素化合物を含む化学剤の処理に関しては、限られた実績を有するに過ぎないのが現状である。

一方、日本国内においては、1951 年以来広島市内に放置されていた、化学剤製造中間原料である DPAA の処理が既設の硫化鉄鉱石精錬設備を用いて、1996 年～1998 年に成功裏に実施されている。処理対象物は、単に DPAA に止まらず、汚染された土壌、コンクリート槽解体物、汚水などに及び、合計 12,537 トンに及んでいる。処理される DPAA（ヒ素含有量：12%）の総量は約 168 トンと想定される。

4. 5. 2 ジフェニルアルシン酸処理の概要

上記広島市内に放置された DPAA の処理に当たっては、既存の硫酸製造設備のラインが利用され、処理量は過去の実績を超えない負荷量とし、最大 100 kg-As/日と定められた。図 4. 8 に DPAA の処理フローを示す。

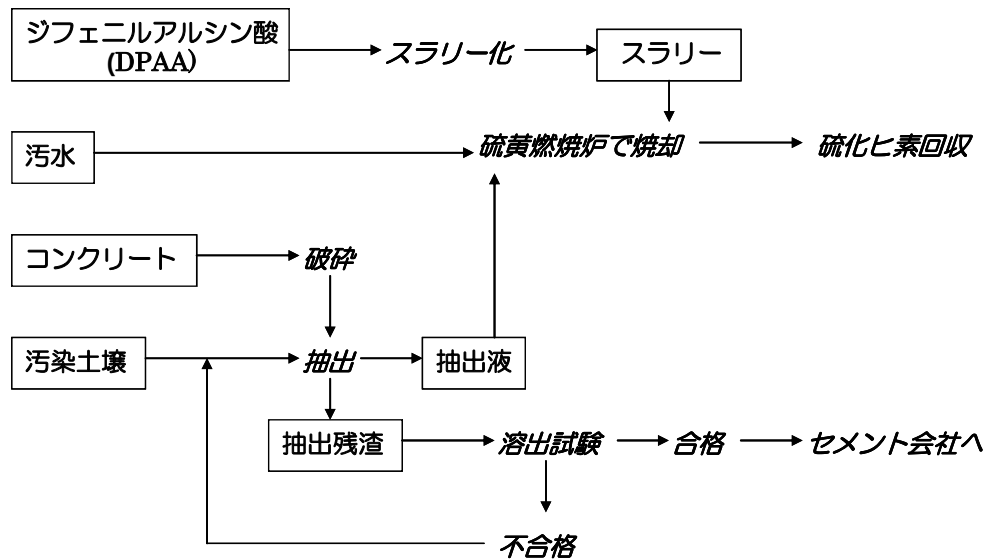


図 4. 8 ヒ素含有物処理概略図

本プロセスの概要は、

- (a) 既設の硫黄燃焼炉で焼却
- (b) 燃焼ガス中の無水亜ヒ酸を、スクラバー、電気集じん器を通して回収
- (c) ヒ素化合物の硫化
- (d) 硫化ヒ素の回収

の各ステップになる。

スクラバー及び湿式電気集じん器で捕集されたヒ素化合物を含む液は、水硫化ソーダ ($\text{NaHS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 溶液の添加により生成した硫化ヒ素のケーキ (水分 50%) として回収され、最終的には遮断型埋め立て処分がなされた。また、硫酸分を含む硫化ヒ素回収後の残液は炭酸カルシウムが添加され、硫酸分は硫酸カルシウム (石こう) として回収された。

4. 5. 3 汚染土壌の処理

汚染土壌は次のステップに基づき処理される。

- (a) ボールミルに汚染土壌と温水を連続投入することにより、土壌の洗浄を行ない付着しているヒ素を抽出する。
- (b) ボールミルを出た混合スラリーはスパイラル式分級機及びフィルターにより、抽出液と洗浄残渣とに固液分離される。
- (c) 抽出液は DPAA とともに、硫黄燃焼炉にて焼却される。
- (d) 洗浄残渣はヒ素の溶出試験を行ない、その値が規定値を満たすことを確認する。
- (e) 合格した残渣はセメント原料として使用される。

4. 5. 4 処理に当って適用されたヒ素の排出規制値

現在、日本国内においては、大気放出排ガスに関わるヒ素の排出量を定める国としての規定はない。ただし、京都府、福島県などにおいては次のような、地方の独自規定が定められている。DPAA の処理を行なうに当って、準拠された排出規制値は以下のようであった。

京都府のヒ素排出規制値：2 mg-As/Nm³

福島県のヒ素排出規制値：1 mg-As/Nm³

また、排水中のヒ素含有量については、水質汚濁防止法に基づき、

排水中のヒ素排出規制値：0.1 mg-As/L

と定められている。さらに、土壌等に対し認められるヒ素の溶出値は、特段の規制はないが、金属を含む産業廃棄物の判定基準を定めた総理府令を準用し、洗浄後の土砂からのヒ素の溶出値は 0.3 mg-As/L 以下と規定された。

4. 5. 5 処理に当っての安全対策

以上の処理を行なうに当っては、以下のような安全対策がとられた。

- (a) ジフェニルアルシン酸を常に湿潤状態に置き大気への飛散を防止する。
- (b) 作業場を他と隔離した独立建屋とする。
- (c) 建屋にフィルター付きの換気装置を設置し、屋外への粉塵飛散を防止する。
- (d) 作業員は空気送気式専用保護服を着用。
- (e) 外部からモニターTV／無線にて作業を監視。

(1) ヒ素処理に係わるリスク

ヒ素処理に当たって、考慮すべき事項は次のようである。

- (a) ヒ素そのものに毒性がある。
- (b) どのような化学的処理を行ったとしても、ヒ素そのものを消滅させることは出来ない。ヒ素はヒ素として残ることとなる。

すなわち、ヒ素あるいはヒ素化合物の最終的安定化、隔離処理が必然的に求められ、それを確実に実施しない限り、ヒ素処理固有のリスクは防止できない。また、そのためには、化学剤無毒化処理の過程で副生されるヒ素(ヒ素化合物)の確実な分離捕集が前提となる。

(2) リスク低減のための対応策

考慮すべきリスク低減策は以下の点を考慮すべきである。

- (a) 燃焼排ガスからのヒ素、ヒ素化合物の分離捕集は実績のある信頼性の高い技術を用いる。
- (b) 洗浄排水水中に含有されるヒ素、ヒ素化合物の水中からの分離についても同様である。
- (c) ヒ素分離設備は建屋などで完全分離し、負圧環境を維持することにより万が一の事故時でも大気中への拡散を防止できるように考慮する。
- (d) 捕集ヒ素、ヒ素化合物は安定化处理、密封化を行ったうえで法令に定められた最終処分場において処分する。

第5章 老朽化学兵器と遺棄化学兵器の廃棄処理へ向けた提言

5. 1 老朽化学兵器と遺棄化学兵器の類似性

国内の老朽化学兵器と中国の遺棄化学兵器はともにわが国が第二次世界大戦時に製造したものであり、学術的にも共通した課題をもつ。化学兵器にはマスタードなどの毒性化学剤があるとともに、爆発性の高い火薬が含まれるという二重の危険が存在する。特に、化学剤にはルイサイトや DA、DC というヒ素を含んだ化合物が多量に使われた一方で、爆発感度の高いとされるピクリン酸が火薬として使われ、ともにわが国に特有であることから、ヒトの健康や廃棄処理のリスクは世界的にも未知といえる。

5. 1. 1 化学兵器のリスク

埋設地点における化学剤の漏洩による周辺住民への健康リスクや環境リスクが懸念され、科学的な評価が必要とされる。実際に中国や国内では誤って化学剤がヒトに暴露され被害を受けた事例が第3章に述べられた。また、化学兵器の廃棄を行う際には、埋設地点からの発掘回収から廃棄処理や処分に至るプロセスにおいて作業員に対する多くのリスクもあり、第4章では代表的な廃棄処理プロセスにおけるリスクを述べた。

リスク評価には、第一に化学剤の分析・計測技術が重要であり、これまでのわが国の分析技術とともに、主要諸国にある分析・計測の経験を国際的な協調のもとで相互に活用することが考えられる。さらに、化学兵器禁止機関(OPCW)には OCAD(OPCW Central Analytical Database)という化学剤データベースが公開されており、これを活用する方法もある。また、第二にヒトへの健康影響を計るリスク評価が望まれる。診断には基本となる内科等の診断や化学剤の血中・尿中測定の外に、近年の医学の発達により染色体検査や脳血流シンチグラフ、頭部 MRI などが診断ツールに使われてきた。第三に廃棄処理プロセスにおけるリスク評価が求められ、化学剤と火薬に対してより安全で客観的な科学的評価を得ることが期待される。

5. 1. 2 高度技術によるリスク管理

第3章3. 3に述べられたように、化学剤による被害者の急性症候については今のところ主にステロイド、消炎剤、鎮痛剤などの対症療法がとられている。また、急性期を過ぎた時点では生体の代謝作用を巧みに使う薬剤などの方法が述べられた。しかし、ヒ素による慢性患者に対する健康の回復には今後の治療法の進歩が必要とされ、医学や薬学の発展に対する期待が大きい。

化学兵器の発掘回収から廃棄処理に至るプロセスでは、化学剤と火薬を含む二重のリスクをもつとともに、60 年以上の年数を経て砲弾の腐食が相当進んでいる点も作業員のリスクとなる。先端技術であるロボット技術や遠隔操作が活用されるべき所以といえる。また、処理に際してヒ素の取り扱いがひとつのリスク管理である。第4章4. 5で述べたように、ヒ素を含む化学剤の処理にはポーランドにおけるアダムサイトの小規模な処理など諸外国でも限

られた実績しかないため、日本や中国における安全な廃棄処理に対して世界的な関心の目が向けられている。

5. 1. 3 将来へ向けて

このような領域の展開により、将来危惧されるテロや事故に備えて、化学兵器の処理についての学術的なポテンシャルを高め、この分野の有能な人材を育成することは日本が国際的に貢献するためにも必要であろう。

5. 2 提 言

これまで第 18 期における二つの報告書（第一次、第二次報告書）において、遺棄化学兵器の廃棄技術開発の重要性と廃棄に向けた日本の義務・国際的な貢献の必要性を指摘し、そのために研究者・技術者間の意見交換や情報交換の場を各方面の学会で開設すること、中核的は研究開発機関の整備を行うこと、遺棄化学兵器の廃棄に関するリスク評価とリスクの管理が廃棄処理を進める場合に重要であること、先端技術を活用すべきこと、ならびに将来に向けて研究成果を蓄積し研究者のネットワークを維持することを提言として発表した。

以上の提言は一部実現することができ、学術会議の報告書が少なからず寄与している。既に化学工学会、計測自動制御学会、日本ロボット学会では関連するセッションや講演会を開催しており、研究者・技術者の関心も深まっている。過去の報告書が貢献した具体例として、廃棄処理を担当する側からはこれまでの報告書が実際の設計・実施に役立ったと聞く。また、火薬の安全性に関する研究では「遺棄化学兵器」という表現による予算申請や成果公表が可能となり、遺棄化学兵器の発掘回収では遠隔操作技術について学会内での議論を通じた技術的提案が実施仕様書に反映された。さらに、廃棄処理に関する研究を担当する研究者数の増加につながるとともに、関係者の意識を向上させることができた。

しかし、第一次および第二次報告書の後 2 年以上を経過し、わが国国内の老朽化学兵器による課題が浮上している一方で、中国の遺棄化学兵器の処理が実行段階に進んでいる時期でもあるため、本報告書ではこれらの科学技術の開発に係る専門家集団に向けて以下の 3 項目について提言する。

1. 化学兵器の廃棄と被害の防止、環境回復に向けての医学的知識を廃棄処理事業に取り入れ、さらに医学と理工学の技術交流を図ること

遺棄化学兵器や老朽化学兵器の発掘・回収や処理技術に加えて、医学的・疫学的な観点からのヒトのリスク評価並びに万一被害を受けた場合の緊急医療というリスク管理を調査した。このような医学的なリスクは多くの因子を総合する必要がある、必ずしも明確な方針や結論は難しい。しかし、現在の DNA 解析、イムノアッセイ分析、創薬などにみられるように、

ライフサイエンス分野は急速に進歩していることを考慮すれば、当該分野における多くの研究者や医師の連携により知識と経験を共通化することによって、化学兵器による被害の因果関係をより明らかにする道が拓ける。また、化学兵器による被害を未然に防止し、不幸にして中毒などを受けた被害者の迅速な救護にもつながる。

さらに、このような医学的知識が発掘・回収から処理技術に関わる設計や実作業と技術交流することにより、わが国や中国における国家的な廃棄事業をより円滑で安全に進行させることが期待できる。

2. 廃棄の実際におけるリスク評価、リスク管理、およびリスクコミュニケーションに係る人文・社会科学を含めあらゆる分野の科学技術を発展させ、それらの成果の活用を図ること

中国における何十万発もの遺棄化学兵器を発掘から無害化まで行う行為は“未曾有”の事業とも呼ばれる。また、最近表面化した国内の老朽化学兵器によるヒトへの健康影響やそれに伴う緊急医療、さらに砲弾などの処理も、過去の事例は少なく、あらゆる側面で経験や蓄積が皆無と言っても過言ではない。火薬の爆発を避けると同時に化学剤による作業中や周辺環境の被害を最小化するためには「リスクの科学」への期待が大きい。しかし、現状のリスク評価やリスク管理は個々の分野に守備範囲が限られており、知見の蓄積も少ないため、今後の科学的な発展が望まれる。また、「リスクの科学」では人文・社会科学を含めたリスクコミュニケーションの果たす役割も大きく、分野を超えて学術的知見を共有することが重要であろう。

もちろん、国内や中国における特定の状況に対応できる組織は維持すべきであるが、学術的な知見や知識についてはできるだけ共有し、廃棄処理事業に活用することも必要である。

3. 廃棄についての先端技術を活用し、国内及び世界規模における汚染された環境の改善に向けた学術の貢献に務めること

ヒ素による慢性中毒をふくめた潜在的な中毒患者は中国やバングラデシュ、チリをはじめとして 5000 万人を超えるとされており、自然環境および人為による荒廃した環境に由来するリスクの典型例である。また、危惧される環境悪化はヒ素に限らず様々な有害物質についても認められており、ヒトの健康維持に向けて環境リスクの評価から管理まで総合した学術による貢献が望まれる。

補 遺

補遺一A 化学兵器に関する国際動向

A. 1 概 要

化学兵器禁止機関¹（OPCW；the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons）に設置された科学諮問委員会（SAB；Scientific Advisory Board）の第6回定期会合が2004年2月16-18日に開催され、同会合の議論は以下にまとめる。

項目-1 レビューコンファレンス（Review Conference）の結果に対する議論

1997年5月6日にOPCWが設立されて以来の機関評価である第1回レビューコンファレンス（OPCWの活動を締約国が評価する委員会）が開催され、その結果が報告された。

項目-2 医学用生体試料（Biomedical Samples）

化学兵器の使用を断定できるために、医学用生体試料の分析方法について暫定ワーキンググループ（Temporary Working Group（議長 Dr. Thomas Inch））を設定し、今後の分析方法について論点を整理している（後述）。

項目-3 サンプルングと分析

特にOPCWにおける査察²に関わる試料のサンプルングと分析について、方法論の簡略化、現有分析ツールの組み合わせ、最新の機器分析（GC-MS）への転換などについて論点を整理するため、暫定ワーキンググループ（Temporary Working Group（議長 Prof. Miguel Sierra））を設置した（後述）。

項目-4 検証システムの適正化

OPCWの査察についてさらに省力化する方法が討議された。化学剤の分解無害化施設について夜間作業の中止、夜間におけるCCTVやビデオを用いた機器監視、機器調達の事務局への権限委譲などが提案された。

項目-5 科学技術の進歩に歩調を合わせたOPCW

OPCW査察官の訓練として、(a)専門訓練と医学的訓練、(b)非常時訓練、(c)特定機器や特定任務への訓練、(d)守秘訓練、(e)補修訓練、(f)OPCW内訓練、(g)締約国から提供される訓

¹ 化学兵器禁止機関（OPCW）は1997年4月29日発効の化学兵器禁止条約を受けて、オランダのハーグに設立された国際機関である。2004年11月19日現在で167カ国が加盟し、わが国はもとより米国、ロシア、中国も加盟している。OPCWのミッションは上記条約の実行であり、化学兵器の廃棄について信頼できる透明性のある確認、化学兵器からの防御や防御支援、平和利用のための国際協力などである。事務局長の諮問を受けて科学的観点から化学兵器問題を審議する科学諮問委員会（SAB；Science Advisory Board）が設置されている。

² OPCWの業務には条約上定められた加盟国からの化学剤や化学兵器などの申請を査察することがあり、OPCWには訓練を受けた査察官が配置されている。

練、がある。系統的訓練により査察官が科学技術の進歩に遅れないためには、表剤³の新規合成方法、最新の量産機器、条約に関連する新規の生産プロセスに関する知識を吸収すべきであろう。

項目-6 意識の拡大、伝達、および教育

SAB は“倫理プロジェクト”の活動状況を理解し、産業会組織の活動方針や国際化学会連合（ICCA; International Council of Chemical Associations）の宣言にも傾聴する。化学兵器問題は学校、大学、その他の教育機関への科学教育に含めるべきである。また、国際純正応用化学連合（IUPAC）との連携が重要であるとともに、国際エネルギー機関（IEA）や世界保健機関（WHO）など他の組織とも協調すべきである。

項目-7 国際協力

OPCW の国際プロジェクトとして支援した有害物質と廃棄物の酸化的触媒分解に関する新規プロセスがパイロットプラント段階に到達した。このプロセスを進展、向上させるために必要な SAB の支援方策を次回会合にて議論する。

項目-8 援助と防御

化学テロ対抗の支援と防御に関する OPCW 事務局のプロジェクトについて、SAB は相談と協力の枠組みを助言した。現在、訓練マニュアルを作成依頼中であり、基本的防御手段と化学兵器が放出された場合の措置を啓蒙する印刷物を一般市民に知らせることが重要であることを指摘した。最低限の広報に係る情報を決めるべきではあるが、現状では防御策とその効果について最適な方針が見いだされている訳ではない。

A. 2 医学用生体試料と分析

前節で記述した概要の多くは OPCW 組織内部の課題であるが、わが国が関与する老朽化学兵器や遺棄化学兵器に対しても化学剤の分析の参考となる箇所も認められ、項目-2 医学用生体試料および項目-3 サンプルングと分析について議論された内容を述べる。

項目-2 医学用生体試料（Biomedical Samples）

- 2-1) 医学用生体試料に関して OPCW に助言する暫定ワーキンググループを設置することについて、SAB は賛同する。
- 2-2) 1999 年 12 月に専門家グループが締約国における試料分析の能力を調査し、6 カ国が

³ 「表剤(Schedules of Chemicals)」とは、化学兵器禁止条約付属書にリストアップされている毒性化学物質(Toxic Chemicals) および前駆物質(Precursors)を指し、使用制限や査察などの規制対象となる。このうち「表 1 剤」はサリン、ソマン、タブン、VX、硫黄マスタード、窒素マスタード、ルイサイト、サキシトキシン、リシンの 11 種類、「表 2 剤」は BZ、アミトン、PFIB の 3 種類、「表 3 剤」はホスゲン、塩化シアン、シアン化水素、クロロピクリンの 4 種類であり、外に前駆物質としてクロロサリン、チオジグリコール、塩化チオニル、トリエタノールアミンなど合計 28 種類がある。なお、表 1 剤の規制は最も厳しく、科学研究や防護研究用途以外には生産や保有が認められない。他方、表 2 剤や表 3 剤では化学工業における原料として必要な物質もある。表剤の概要は、日本学術会議第 18 期報告書「遺棄化学兵器の安全な廃棄技術に向けて」（平成 13 年 7 月 23 日）p.9-12、OPCW のホームページ（http://www.opcw.org/html/db/cwc/eng/cwc_frameset.html）を参照されたい。

能力ありと判断されたが、医学用生体試料分析の要求水準に完全に満足する国はなかった。

2-3) SABとしては下記3項目の意見に賛同する。

- 医学用生体試料の分析、収集および運搬の方法と手続きを確立することは、化学兵器禁止条約の履行に関連する重要なOPCWの活動である。
- 近年この分野の科学は進歩しているが、OPCWの査察を支えるような明確な結果を与える強固で保証された分析の方法論が確立されていない。
- 医学用生体試料の分析を活用することは化学兵器の使用を判断するために役立つが、分析やサンプリングの方法論を化学兵器禁止条約の規定に合致させることがさらに必要である。

2-4) 暫定ワーキンググループ（議長 Dr. Thomas Inch）は、以下の項目をSABに報告することが要請されている。

- 化学剤にとって鍵となるバイオマーカー（化学剤暴露で起こる細胞など生体の変化指標）を特定すること。
- 化学剤、そのバイオマーカー、代謝物または代謝付加物を含む血液、尿または他の生体試料を分析する最適な方法、並びに化学剤暴露の証拠となる他の方法を推奨すること。
- 既存の方法論における問題点を指摘し、医学用生体試料の標準試験方法を確立する計画を提言すること。標準試験方法には、(a)要求される分析感度と検出限界、(b)必要な分析標準と参照化合物、(c)検証のための標準操作手順、(d)化学兵器が使われたことを主張する分析結果の解釈基準、が含まれる。
- 医学用生体試料の分析に必要な組織運営上の課題を指摘すること。組織運営には、(a)分析ラボ間のネットワークを拡張する手順、(b)分析ラボ間の比較実施や熟練方法の推奨、(c)この分野に活発で、その能力を拡張する計画がある分析ラボのリストアップ、が含まれる。

2-5) 暫定ワーキンググループは、(a)試料マーカーの安定性に関する分析の迅速性、並びに分析ラボに運搬する際の試料の経時変化および分析ラボまでの遅れに関するガイダンスを設定し、医学用生体試料の分析シナリオを作成する。また、(b)サンプリング、取り扱いの標準化、並びに運搬を含めた標準操作手順、(c)医学用生体試料の採取と分析に関するOPCWの能力拡張に向けて予算や人材の妥当性評価、(d)医学用生体試料を取り扱うためにOPCWにおける分析ラボの準備、を行う。

項目-3 サンプリングと分析

3-1) SABはOPCWラボと装置保管場所に出向き、OPCWにおける現在の能力について意見交換し、サンプリングと“その場（on-site）”分析に関して以下の点を理解している。

- 分析用の試料調整はさらに時間短縮と質的向上が可能である。また、査察チームにとって重荷となる試料調整のキットのサイズや重量（注：2トンに達すると言われる）

も低減できる。この技術的な解決策は 24 時間以内の査察という産業査察⁴において必要性が高い。

- “OPCW 中央分析データベース” (OCAD; OPCW Central Analytical Database) には、代表的な表剤が納められている。同定に当たって化合物 DB をさらに追加すべきではあるが、OCAD にある表剤のカバー率は分析結果を検証するには充分である。しかし、OCAD には表剤リストに入らない化学剤についてデータはなく、暴動鎮圧剤 (riot-control) および表剤に関連した物質 (崩壊生成物、不純物、添加物など) の追加は考慮すべきである。
 - OPCW では卓上型のガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) に入れ替える段階である。新しい GC-MS の可搬性が優れていることは分かっており、現在は分析性能を調べる段階である。周辺温度が 30℃以上における性能低下の存否に関心があり、もし低下するならば、装置の冷却という実際的な手法を追求することになる。
 - GC-MS、OCAD および AMDIS ソフトウェアの組み合わせにより、OPCW の査察官は、表 1 剤⁵を始め表剤の“その場”検出に向けた効果的で非干渉性の分析パッケージを持つことになる。“その場”検出とともに、オフサイト分析 (off-site: サンプルリングした試料を分析ラボに運んで分析する方法)、産業査察、あるいは微量レベルの場合やマトリックスが分析を困難とする場合にも、上記の組み合わせた分析のパッケージ化により、課題を解決できる。
 - “その場”分析やパッケージ分析ではトキシン類 (リシンやサキシトキシンなど) の分析はできない。OPCW がトキシン類の“その場”分析を要望するならば、イムノアッセイなど別の分析技術に焦点を当てるべきである。
 - 正確なサンプリング、すなわち、正しい試料の選択と正しいサンプル数の採取は重要な事柄で、現場においてのサンプリングミスがあればせっかく高度な分析を行ってもサンプリング後には修復できない。
- 3-2) SAB は OPCW 事務局長に対して、サンプリングと分析に関する暫定的ワーキンググループを設置し、OPCW 締約国に対して改良の可能性を助言することを推奨する。ワーキンググループの議長は Prof. Miguel Sierra とする。

参考資料

- 1) “Report of the Sixth Session of the Scientific Advisory Board,” SAB-6/1, OPCW, 18 February 2004.

⁴ “産業査察”とは、表剤ではないが 200 トン以上の生産量がある炭素を含む全ての化合物 (酸化物、硫化物、金属炭酸塩を除く) に対して行う査察を指す。“チャレンジ査察”ともいう。

⁵ p.60 脚注 3 参照。

補遺一B 自然界におけるマスタードおよびルイサイトの崩壊過程

環境中における化学剤や爆薬などの挙動は、放置後数十年を経た老朽化学兵器や遺棄化学兵器の周辺における汚染状況を理解する上で重要な知見である。また、この課題は廃棄処理を行うに当たっても安全な環境を回復するために必要な情報である。

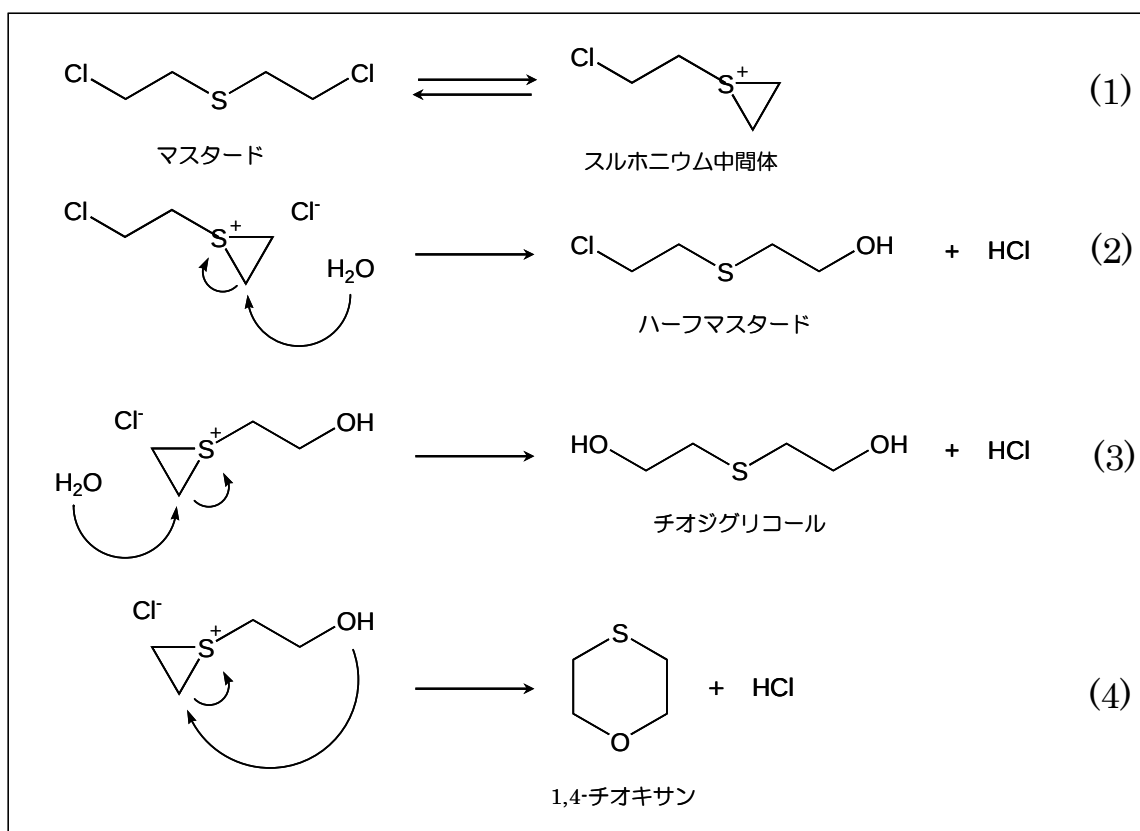
すでに第3章3. 2. 3にジフェニルシアノアルシンとジフェニルクロロアルシンの土壌や水中での挙動を述べたが、ここではマスタードとルイサイトについて土壌中での崩壊過程を記す。

B. 1 マスタード

マスタード（ビス（2-クロロエチル）スルフィド、別名イペリット）が易加水分解性の化合物であることは広く知られている。図B. 1には加水分解機構についてまとめる。塩素原子の結合した炭素が、硫黄原子のローンペア（不対電子）を親電子的に攻撃し、スルホニウムイオン中間体を生成する¹⁾。これを水が攻撃することで、ハーフマスタード（2-クロロエチル・2'-ヒドロキシエチル スルフィド）と塩酸が生じる。同様の反応により、ハーフマスタードよりスルホニウムイオン中間体が生じる。これを水が攻撃することでチオジグリコールが、また、分子内水酸基が攻撃することで1, 4-チオキサンが生じる。チオジグリコールと1, 4-チオキサンの生成比は4:1であることが知られている²⁾。常温での擬一次加水分解速度定数は0.1 から0.2 min⁻¹と見積もられている^{3, 4)}。

しかし、自然界におけるマスタードの状況が調査されるにつれ、土中においても水中においても決して易加水分解性とは言えない挙動を示すことが判明してきた。まず、水に溶けているマスタードは上述のごとく加水分解されるが、マスタードそのものは水難溶性物質である。おそらく、バルクで存在するマスタードの一部表面は水に溶け、チオジグリコールに変換される。このチオジグリコールがスルホニウム中間体と反応すると、安定なスルホニウム塩を形成し、水とマスタードの接触を阻害する⁵⁾。また、スルホニウムイオン中間体が生成しても、接触できる水分子がないと他のマスタード分子を攻撃し、1, 2-ビス[(2-クロロエチル)チオ] エタンと1, 2-ジクロロエタンを生成することが知られている。前者はマスタード以上に水に難溶である¹⁾。このように、水中においても反応中間体が水と反応しにくい状況が自発的に形成され、環境中に長く止まることになる。環境中で生成するマスタード由来物質は上述以外にも多数存在し、その処理を難しいものとするかも知れない。なお、マスタードは、ほとんど光分解せず、50°C 以下では安定である。

環境中に存在するマスタードの分解には、加水分解ではなく、酸化反応が適している可能性がある。また近年、キノコの有するグルタチオン抱合体還元酵素（Glutathione Conjugate Reductase）がチオジグリコールのスルフィド結合を開裂することが報告⁶⁾されており、新規のマスタード分解法の開発につながる可能性がある。



図B. 1 マスタードの加水分解機構

B. 2 ルイサイト

ルイサイト（2-クロロビニルジクロロアルシン）は、マスタードよりさらに易加水分解性である。2-クロロビニルジクロロアルシン酸を経てルイサイトオキッドに変換される。2つの生成物は平衡状態にあり、混合物として存在することも示されている⁷⁾。アルカリ性条件下、2-クロロビニルジクロロアルシン酸が亜ヒ酸とアセチレンに分解されることも報告されており、環境中では、前者はヒ酸に変換されと考えられている⁷⁾。ルイサイトは酸化され難い化合物であるが、2-クロロビニルジクロロアルシン酸は2-クロロビニルジクロロアルソン酸に酸化される。また、マスタードと同様に、ルイサイトもほとんど光分解せず、50°C以下では安定である。

ルイサイトの無毒化は大変難しい。British anti-Lewisite (BAL) による無毒化は報告されているものの、環境中のルイサイトの処理には向かない。過酸化水素による酸化反応が報告されている⁸⁾。環境中に置かれルイサイトは、多岐にわたるヒ素化合物に変化した混合物として存在することが予想されるため、現状で採るべき方法は少しでも毒性の低い5価ヒ素化合物に酸化し、回収することであろう。

文献

- 1) Bartlett, P. D. and Swain, C. G., "Kinetics of Hydrolysis and Displacement Reactions of b,b'-Dichlorodiethyl Sulfide (Mustard Gas) and of

- b-Chloro-b-hydroxydiethyl Sulfide (Mustard Chlorohydrin)," *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1406-1415.
- 2) D'Agostino, P. A. and Provost, L. R., "The Identification of Compounds in Mustard Hydrolysate (U)," Table III, DRES Suffield Report 412, Ralston, Alberta, Canada, (1985), available through DTIC AD-A156381.
 - 3) Hopkins, E. F., "On Dichloroethylsulphide (mustard gas). III. Solubility and Hydrolysis of Dichloroethylsulphide with a New Method for Estimating Small Amounts," *J. Pharmacol.*, 1919, **12**, 393-403.
 - 4) Peters, R. A. and Walker, E., "Rate of Liberation of Acid by b,b'-Dichlorodiethyl Sulfide and Its Analogues and Its Relation to the "Acid" Theory of Skin Vesication," *Biochem. J.*, 1923, **17**, 260-276.
 - 5) Yang, Y. C., Szfraniec, L. L., Beaudry, W. T. and Ward, R. J., "Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of 2-Chloroethyl Sulfides," *J. Org. Chem.*, 1988, **53** (14), 3293-3297.
 - 6) Shimizu, M., Matsuzaki, F., Yuda, N. and Wariishi, H., "A Proteomic Differential Display Analysis of *Phanerochaete chrysosporium* against Sulfur Depletion," *Appl. Environ. Microbiol.*, 2005, in press.
 - 7) Waters, W. A. and Williams, J. H., "Hydrolyses and Derivatives of Some Vesicant Arsenicals," *J. Chem. Soc.* 1950, 18-22.
 - 8) Goldman, M. and Dacre, J. C., "Lewisite: Its Chemistry, Toxicology, and Biological Effects," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1989, **110**, 75-115.

補遺一C 用語解説

【化学剤関連】

物質名	略称	化学式	解説
マスタード	HD	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$	びらん剤、別名イペリット
ルイサイト	L	$\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_3$ [L-1] , $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{AsCl}_2$ [L-2] , $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{AsCl}$ [L-3]	びらん剤 (L-1、L-2、L-3の3種類がある)
ジフェニルクロロアルシン	DA	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$	くしゃみ剤（おう吐剤）、 別名クラークⅠ
ジフェニルシアノアルシン	DC	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$	くしゃみ剤（おう吐剤）、 別名クラークⅡ
シアン化水素		HCN	血液剤（血液中の酸素摂取を阻害）
ホスゲン		COCl_2	窒息剤
クロロアセトフェノン		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$	催涙剤

【その他の化学物質】

物質名	略称	化学式	解説
ジフェニルアルシン酸	DPAA	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}(\text{OH})$	DA,DCの原料であり、崩壊する際 の中間体ともなる。
ビス（ジフェニルアルシン） オキシド	BDPAO	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsOAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	DA,DCが崩壊する際の中間体と なる。
ダイオキシン類			ポリ塩素化ダイオキシン (PCDD)、ポリ塩素化ジベンゾフ ラン（PCDF）、コプラナーポリ 塩素化ビフェニル（c-PCB）の 総称で、毒性の高い有機塩素化合 物

【火薬類関連】

物質名	略称	化学式	解説
ピクリン酸		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	高性能爆薬
シクロトリメチレントリ ニトラミン	RDX	$(\text{CH}_2)_3(\text{N}/\text{NO}_2)_3$	高性能爆薬
トリニトロトルエン	TNT	$\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$	高性能爆薬
ペンタエリスリトールテ トラナイトレート	PETN	$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$	高性能爆薬
シクロテトラメチレンテ トラニトラミン	HMX	$(\text{CH}_2)_4(\text{N}/\text{NO}_2)_4$	高性能爆薬

【医学・生体関連】

英文名または日本名	略称	解説
British Anti-Lewisite	BAL	化学名2,3-dimercaptopropanolの薬品でルイサイトの中毒に対して解毒作用を持つ。
C-Reactive Protein	CRP	激しい炎症が発生した時に血中濃度が上昇するタンパクで、炎症マーカーとして働く。
Acute Respiratory Distress Syndrome	ARDS	急性呼吸窮迫症候群
ミオクローヌス		四肢や体のピクツキ
オブソクローヌス		全方向性の不規則な素早い眼球の不随意運動

【計測・測定装置関連】

英文名	略称	解説
Magnetic Resonance Imaging	MRI	磁気共鳴画像：核磁気共鳴現象に基づく生体の測定・医学診断装置
Inductively-coupled Plasma Mass Spectroscope	ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析装置：試料中の元素を測定する装置で、誘導結合プラズマ（ICP）中に試料を導入して物質をイオン化したあと、質量分析装置（MS）にてイオン化した元素を計測する。
Gas Chromatograph	GC	ガスクロマトグラフ：気体試料を充填剤の入ったカラムにて成分分離し、特定成分だけを定量分析する装置
Liquid Chromatograph	LC	液体クロマトグラフ：液体試料を充填剤の入ったカラムにて成分分離し、特定成分だけを定量分析する装置

【化学兵器禁止の制度関連】

英文名	略称	解説
Chemical Weapons Convention	CWC	化学兵器禁止条約：1997年4月29日に発効した化学兵器（毒ガス）の禁止を管理する国際条約で2004年11月19日時点で167カ国が加盟している。
Organization for the Prohibition of Chemical Weapons	OPCW	化学兵器禁止機関：上記条約を実行する国際機関で、化学兵器の廃棄、防御、平和利用に関わる任務をもつ。
Science Advisory Board	SAB	OPCWに所属する科学諮問委員会：OPCW事務局の諮問を受けて科学的観点から化学兵器問題を審議する。