

毒劇物による事故の対処法 (第2報*)

奥本 千代美**, 塩田 寛子**, 瀬戸 隆子**,
上村 尚***, 安田 一郎**

The Counterplan for Trouble by Poisonous and Deleterious Substance (*)

Chiyomi OKUMOTO**, Hiroko SHIODA**, Takako SETO**,
Hisashi KAMIMURA*** and Ichiro YASUDA**

Keyword : 毒物及び劇物取締法 Poisonous and Deleterious substances Control Law, 毒物による事故 trouble by poisonous substance, 暴動規制薬 riot control agent, 自己防衛器 self-defense weapons, オルトクロロベンジリデンマロノニトリル o-chlorobenzylidenemalononitrile, 催涙薬 lachrymator, 脱法ドラッグ illegal drug, クロロエチル ethyl chloride, シアン化合物 cyanide

緒言

毒物劇物あるいはこれを含有する製剤が多方面で使用されており, これらによる事故または事件が発生し, 社会問題となることがある。事故が発生した場合, 健康被害及び環境被害を最小限に食い止めるには原因物質の確認が急がれる。毒物及び劇物の事故に対応するため, 毒物及び劇物について, 分析方法, 化学的性状, 中和分解法などのデータを収集し, これらの研究の成果は既に報告した¹⁾。今回第2報として, 毒物あるいは劇物試験の具体的事例を3例とりあげて報告する。

まず劇物を検出した自己防衛器について報告する。再発する凶悪な事件に対する防衛のため, 催涙スプレーがインターネット販売などで出まわっている。このような製品は自己防衛器といわれるが, これらを用いた悪質ないたづらによる健康被害も発生している。市販されている自己防衛器の中に「毒物及び劇物取締法(以下毒劇法と略す)」に抵触する製品がある, という情報を東京都健康局食品医薬品安全部が入手し, 薬事監視課において早急に調査し, 当研究室で試験した結果, 医薬用外劇物に該当する薬物が検出されたので事例1として報告する。

また食品医薬品安全部は薬事監視事業の一環として都内で販売されているいわゆる「合法ドラッグ」と呼ばれる製品の調査を継続して行っているが, 当科はそれらの成分分析を担当してきた。「合法ドラッグ」という呼称はシンナー遊び等を使用されるトルエン(医薬用外劇物該当)や, 麻薬あるいは覚せい剤などのように, 法にふれる薬物でないという名目で使用されている。しかし調査が進むにつれ, 医薬品成分や麻薬などが検出される例が多く, 現在では薬事監視の側では「脱法ドラッグ」という名称を用いている。

今回, 吸引系脱法ドラッグから, 「毒劇法」により医薬用外劇物の指定をうける薬物が検出されたので事例2として報告する。

最後にめっき工場からのシアン流出事故時の行政対応を事例3として報告する。

事例1: 自己防衛器(警棒型催涙ガス噴射器)

自己防衛器3検体について, 催涙成分の検査を行った結果, 1検体から「毒劇法」の医薬用外劇物該当薬物であるオルトクロロベンジリデンマロノニトリルを検出した。

3検体は韓国の同一社製, 同一名称の製品で, 都内の業者が輸入した警棒型の催涙ガス噴射器であった。名称および外観は同じであったが, 輸入時期がそれぞれ異なっていたので輸入時期の早い順にa, b, cと番号をつけた。同一名称の製品であるにもかかわらず, 表1に示すように内部に封入された薬剤の形状, 色, 量などはそれぞれ異なっていた。

表1 製品a~cの表示, 内封薬剤の性状及び成分

製品	a	b	c
表示	なし	英数字の製品名称及びCO ₂ 16g ハングル文字の製品名称と製造者	英数字の製品名称及びCO ₂ 16g
外観及び性状*	橙色粉末, 刺激臭	淡紅色粉末, 刺激臭	黄色液体, 刺激臭
薬剤量	16.2g	69.4g	48.7g (47.6mL)
内容成分及び含有量	カプサイシン(OC) 47mg/本 ジヒドロカプサイシン 27mg/本	o-クロロベンジリデンマロノニトリル(CS) 2.6g/本	アリルイソチオシアネート 40mg/本

*弾倉に収納された薬剤の外観及び性状

* 第1報 東京衛研年報, 52, 38-42, 2001

** 東京都健康安全研究センター医薬品部医薬品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

** Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

*** 東京都健康安全研究センター環境保健部

著者らは封入された薬剤のアセトニトリル抽出液について、HPLC-PDA 及び GC-MS により成分分析を行った。製品 a 及び b については封入された粉末薬剤の 0.3 g にアセトニトリルを加えて 50 mL とし、10 分間超音波処理をしたのち 2.5 mL をとり 0.5 % リン酸-50 % アセトニトリル溶液を用いて 25 mL にメスアップし試験溶液とした。製品 c については液体薬剤の 1 mL をとり、アセトニトリルを用いて 50 mL にメスアップして試験溶液とした。分析条件を表 2 に、検出成分の測定データを表 3 に示した。オルトクロロベンジリデンマロノニトリルは製品 b から検出され

た。カプサイシン及びジヒドロカプサイシンは製品 a から、アリルイソチオシアネートは製品 c から検出し、それぞれ表 3 に示すデータが標準品と一致することにより同定した。オルトクロロベンジリデンマロノニトリルの標準品は入手が困難であったため、検体から分離精製して得た結晶を同定して用いた。封入された粉末 10 g をエーテル抽出し、エーテル留去の後、残った淡黄色固体に、少量の酢酸エチルを加えて溶解した。これにヘキサンを加え、シリカゲルカラムに負荷した。内径 19 mm のカラム管に 230-400 mesh のシリカゲル 60 (Merk 製) 50 g をヘキサンで充填した。

表 2 自己防衛武器の HPLC 及び GC-MS 分析条件

HPLC-PDA 条件	
注 入 量	: 10 μ L
カ ラ ム	: cosmosil5C18AR , 4.6 mm I.D. \times 150 mm , 40
溶 離 液 A	: 水 : アセトニトリル : リン酸 = 600 : 400 : 0.5 (検体 a および c)
溶 離 液 B	: 水 : アセトニトリル : リン酸 = 500 : 500 : 0.5 (検体 b)
流 速	: 1 mL/min
測 定 波 長	: 200-400 nm
装 置	: 880 (日本分光製) , PDA 検出器 : 996 (waters 製)
GC-MS 条件	
注 入 量	: 2 μ L
注入口温度	: 250
注 入 方 法	: スプリット法 , スプリット比 1/10
カ ラ ム	: Chrompack GL-1010-78751 (0.25 mm I.D. \times 30 m \times 0.25 μ m)
カラム温度	: 60 で 2 分維持し , その後毎分 20 で 280 まで上昇し , 12 分維持した。
イオン化	: 電子衝撃法 , スキャンモード : 40-400 m/z
装 置	: TRACE/MS , TRACE/GC2000 , オートサンプラー-AS2000 (Thermo Quest 製)

表 3 自己防衛武器の分析における HPLC-PDA 及び GC-MS データ

検出成分	HPLC-PDA		GC-MS	
	保持時間 (分)	UV 極大吸収 (nm)	保持時間 (分)	MS フラグメンテーション (強度)
a カプサイシン	7.6 ^{*1}	278.3	13.5	m/z 137(100), 55(28), 138(15), 122(12), 152(10)
ジヒドロカプサイシン	10.7 ^{*1}	278.3	13.6	m/z 137(100), 55(38), 138(17), 122(15), 152(13)
b <i>o</i> -クロロベンジリデンマロノニトリル	7.5 ^{*2}	299.7	8.5	m/z 153(100), 188(47), 75(17), 190(17), 126(14)
c アリルイソチオシアネート	7.8 ^{*1}	239.2	3.1	m/z 99(100), 72(42), 71(12), 54(11), 98(9)

*1 : 溶離液 A *2 : 溶離液 B

10 %酢酸エチル-ヘキサン溶液溶出画分を濃縮し白色結晶を得た(200 mg)．得られた結晶の NMR データは，¹H-NMR，¹³C-NMR とも概報の文献値²⁾と一致した．以上成分分析の結果薬剤の性状ばかりでなく，催涙成分も異なっていることが判明した．

オルトクロロベンジリデンマロノニトリルは一般に「CS」と呼ばれる催涙薬で，主に暴動規制薬として使用される．中枢神経興奮作用があり，作業中に被災した作業員は気管支炎を発症し，症状が1年間続いた例が報告されている³⁾．人の致死量は 1,000 mg/m³ (1時間暴露)とされている．カプサイシン，ジヒドロカプサイシン(トウガラシの辛味成分)及びアリルイソチオシアネート(ワサビの辛味成分)は「毒劇法」により規制を受けない普通物である．カプサイシンは通常「OC」と呼ばれる催涙薬で，「CN」と称されるクロロアセトフェノンとともに，催涙スプレーとして使用されている．

検査した3製品は取手部とこん棒部の2つの部分からなり，こん棒部の黒色外筒の内部には薬剤が封入された赤色の内筒(外径2.8 cm，長さ35 cm)が納められていた．内筒の手元側に，小さなポンベがはめ込まれ(外径2 cm，長さ8 cm，底部の中心に凹み)，薬剤噴射用の液化炭酸ガスが封入されていた．取手のこん棒部寄りには安全装置の引き金が付いており，薬剤が噴射しないようにロックされていた．安全装置の引き金を起しロックを解除すると，ポンベの凹みが押し破られ炭酸ガスが噴射し，この噴射力で弾倉に納められた薬剤が弾倉及び外筒の先端の噴射ノズルから噴出する仕組みになっている．噴射時間は3-4秒，噴射距離は4-7 mと記載されている．製品bは大阪府の小学校に乱入した男が多数の児童を殺傷した事件を契機に，一部の教育

委員会が自己防衛用に，各学校に配布した製品と同種の製品であった．今回の検査の結果ただちに行政指導が行われ，業者が全国から自主回収した．すばやい行政対応が毒劇物による健康被害の発生を未然に防いだ一例である．

事例2：吸引性脱法ドラッグ

吸引性脱法ドラッグの試験はGC-MSで行った．測定条件を表4に，検出した各成分のデータを表5に示した．平成10年から14年の5年間に試験した40検体のうち2検体から医薬用外劇物に該当するクロルエチルを検出した．3検体から亜硝酸イソアミルを，また32検体から亜硝酸イソブチルを検出した．

吸引性脱法ドラッグは，亜硝酸エステル類を主成分とするものが多く^{4,7)}，なかでも亜硝酸イソブチルの検出例が多い．クロルエチルのような劇物が検出された例はほとんど見られない．

クロルエチルはエチルセルロース原料，冷凍剤，麻酔剤，アルキル化剤，殺虫剤などとして使用される．呼吸に伴って肺から吸収され，未変化のまま排出される．中枢神経抑制作用があり，許容濃度は100 ppm⁸⁾，急性中毒症状は13,000 ppm前後から発症し，めまい，痛覚低下を引き起こす．

亜硝酸イソアミルは，日本薬局法第1部に亜硝酸アミルの名称で記載されている狭心症治療薬，冠血管拡張薬で，薬事法により劇薬に指定されている薬物である．副作用として，脳貧血，めまい，虚脱などが見られる．アルコールとの併用で血管拡張作用が増強され血圧低下を招く．亜硝酸イソブチルは劇薬に指定されてはいないが，亜硝酸イソアミルより炭素数が1つ少ない構造をしており，薬理作用

表4 吸引性脱法ドラッグのGC-MS分析条件

注 入 量：1 μL
注入口温度：90
注 入 方 法：スプリット法，スプリット比 1/10
カ ラ ム：Halo-Matics624 (0.32 mm I.D.×60 m×3.0 mm)
カラム温度：50 で2分維持し，その後毎分2 で150 まで上昇し，150 から は毎分10 で200 まで上昇加熱した．
イ オ ン 化：電子衝撃法 スキャンモード：25-400 m/z
装置：TRACE/MS，TRACE/GC2000，オートサンプラーAS2000(Thermo Quest 製)

表5 吸引性脱法ドラッグの分析におけるGC-MSデータ

検出成分	GC-MS	
	保持時間(分)	MS フラグメンテーション(強度)
クロルエチル	4.6	m/z 28(100)，29(97)，64(62)，27(77)，66(22)
亜硝酸イソアミル	12.2	m/z 41(100)，57(97)，60(95)，43(90)，71(55)
亜硝酸イソブチル	10.8	m/z 41(100)，43(97)，27(87)，29(44)，30(38)

及び副作用などは亜硝酸イソアミルと同様と考えられる。当研究室で試験した吸引系脱法ドラッグは、液状でスプレー式容器または小びんに詰められ、用途はビデオヘッドクリーナー、室内芳香剤などと表示されていた。しかし、「ECSTASY##」「SEX##」のように、商品名からは表示された用途が想像されない製品が多かった。脱法ドラッグは、法に触れないいわゆる合法ドラッグといわれ使用が広がっているが、製品情報が不備または不正確な場合が多く、クロルエチルのような劇物含有製品の発見例からも、よりきめ細かい薬事指導が必要と思われる。

事例3：シアン流出事故

シアン排水および雨水樹たまり水の検査を、「毒物又は劇物を含有する物の定量方法を定める省令(昭和41年1月8日厚生省令第1号)」に従って行った。平成12年9月2日、相模原市淵野辺本町付近の境川で魚が50数匹浮く事件が発生した。ただちに、薬事監視員が現場の上流2kmにあるめっき工場(東京都町田市)を調査し、当科で排水の検査をした。排水口から採取した排水検体からはシアンは検出されなかった。しかし、雨水樹のたまり水から遊離シアン38.3 mg/L、全シアン70.4 mg/Lを検出した。原因を調査したところ、青化銅メッキ液が、工程の配管トラブルからドレン回収用タンクに入り、オーバーフロー管から漏洩し、雨水樹に流入したためと判明した。ただちに改修工事が行なわれ、工事終了後の9月7日に採水した排水および雨水樹のたまり水のいずれからもシアンは検出されなかった。原因が判明し、すみやかな行政対応を行った結果、環境被害を最小限に抑えることができた1例である。

また最近では平成14年11月に、墨田区のめっき工場で111.5 mg/L、22.7 mg/Lなど高濃度の違反廃水を排出した例があり、ただちに原因調査、行政指導などが行われ、現在では改善されている。さらに同年12月28日青梅市八幡堀において魚が浮く事件が発生したが、ただちに原因調査され、作業ミスによるめっき工場の排水が原因であることが判明し、1月1日採水分では改善された。

無機シアン化合物を使用するめっき工場及び金属熱処理業者のシアン廃水は1 mg/L以下となるように処理してから排出するように「毒劇法」で定められている。これらの事業所では、作業中の事故や環境への流出事故が相次いだことから当時の東京都衛生局(現健康局)は昭和45年より都内の電気めっき業者及び金属熱処理業者を対象とした「シアン廃水指導取締事業」を行ってきた。事業発足前の昭和43年度の違反率(当時の基準値は2 mg/L)は衛生局事業

概要によると72%と高い値を示している。事業開始の45年度は42.9%、5年後の50年度には8.7%と違反率は急速に低下した。昭和57年度には2%になりそれ以後1~2%の違反率となっている。しかも当初は100 mg/Lを超える高濃度の違反検体が多く、43年度は10.8%であったが、45年度には6.7%、49年度には1.1%と減少し、最近ではほとんど見られなくなった。これは当研究センターの迅速な検査と薬事監視指導の連携による大きな成果と言えよう。しかし、前述のようなシアン流出事故が生じることもあり、今後とも継続した薬事監視指導が必要と思われる。

ま と め

1. 自己防衛器(警棒型催涙ガス噴射器)からオルトクロロベンジリデンマロノニトリル(医薬用外劇物)を検出した。
2. 吸引力脱法ドラッグからクロルエチル(医薬用外劇物)を検出した。
3. 河川の魚浮遊原因としてめっき工場のシアン流出を確認した。
4. 上記の例ではすばやい行政対応の結果、健康被害を未然に防ぎ、環境被害の拡大を防いだ。

謝辞 本研究にご協力いただいた東京都薬事監視員の皆様、国立医薬品食品研究所の山本都氏、警察庁科学警察研究所の瀬戸康雄化学第四室長に深謝いたします。

文 献

- 1) 奥本千代美, 上村尚: 東京衛研年報, **52**, 38-42, 2001.
- 2) Mesilaakso, M.: *Magn. Roson. Chem.*, **34**(12), 989-994, 1996
- 3) 平田一人, 栗原直嗣, 引石文夫, 他: 呼吸, **9**(7), 878-884, 1990.
- 4) 宮沢法政, 小川政彦, 只木晋一, 他: 埼玉県衛生研究所報, **33**, 70-73, 1999.
- 5) 小島尚, 上村仁, 土井佳代, 他: 神奈川県衛生研究所研究報告, **27**, 48-50, 1997.
- 6) 矢部薫, 遠藤俊史, 飴野清, 他: 科学警察研究所報告-法科学編, **42**(3), 175-179, 1989.
- 7) 水野正彦, 市谷裕司, 小団扇浩, 他: 第32回日本薬剤師会学術大会講演要旨集, 1999
- 8) 国立医薬品食品衛生研究所化学物質情報部編: 国際化学物質安全性力 - ド(ICSC)