

アナリティカルレポート

ドレーゲルセーフティ製ガス検知管の化学剤検知性能

高山 康男^{1,2}, 關岡 亮二^{1,2}, 関口 浩², 丸子 恒²,
大森 毅¹, 瀬戸 康雄^{®1}

1 緒言

微量で殺傷性、無能力性を示す化学剤（化学兵器用剤, chemical warfare agent）¹⁾²⁾は、神経ガス、びらん剤、窒息剤、血液剤、くしゃみ剤、催涙剤等に分類できる³⁾。1992年に化学兵器の開発、生産、貯蔵及び使用の禁止並びに廃棄に関する条約が国連総会において採択され⁴⁾、1995年に化学兵器の禁止及び特定物質の規制等に関する法律が成立し、1997年に化学兵器禁止条約が発効し⁵⁾、一部の化学剤の製造、使用は法的に禁じられている。一方、1994年の松本、1995年の東京地下鉄サリン事件⁶⁾⁷⁾、2001年の米国郵便物炭疽菌事件が発生し、化学剤等の大量殺傷型兵器を用いたテロの脅威は顕在化している。テロ事件の危機管理対応として³⁾、被害者救命、初動捜査の必要上、更に初動措置隊の個人防護の観点から、現場検知が重要であるが、市販され使用されている軍用仕様の検知資機材が⁸⁾、実際に性能を発揮するか否か保証はない。著者らはこれまでに、市販の生物・化学兵器用剤検知装置等の性能を検証してきた^{9)~18)}。要求される現場化学剤検知器の性能として、携帯性、簡便性、検知迅速性、化学剤に対する検出感度、選択性、耐久性等が要求されるが⁸⁾、感度が足りない、誤判定がある、警報応答が遅い、警報後の復帰が遅い等の性能上の問題点が指摘される¹⁹⁾²⁰⁾。本論文では、市販のマニユアル式化学剤検知資器材のひとつであり、戦闘員のみならずテロ対策の初動措置隊に広く使われ、イオンモビリティスペクトロメーター（IMS）式検知器等と比較して特異性が高いと思われるドイツ Dräger safety 製のガス検知管²¹⁾について、化学剤に対する検知性能を検証したので報告する。

2 材料及び方法

2.1 検知資器材

Dräger safety 製のガス検知管²¹⁾は、外径約 7 mm、全長 124 mm の細長いガラス管に試薬等を含有するシリカゲルを充填し、ガラス管の両端を熔封させたものである。本論

文では、「リン酸エステル」用、「チオエーテル」用、「アルシンと有機ヒ素化合物」用、「シアン化水素」用、「シアン化塩素」用を用いた。試料ガスの気体採取には、専用のアキュロポンプを用い、1 回ストロークで 100 mL のガスが吸引される。1 回当たりの吸引時間（蛇腹を締め放置して伸びるまで）は、10 秒程度を必要とする。

2.2 試薬

前報のとおり¹³⁾¹⁶⁾、オランダ TNO Prins Maurits Laboratory より輸入した、サリン（*O*-isopropyl methylphosphonofluoridate, GB）、ソマン（*O*-pinacolyl methylphosphonofluoridate, GD）、タブン（*O*-ethyl *N,N*-dimethyl phosphoramidocyanidate, GA）、VX（*O*-ethyl-S-diisopropylaminoethyl=methylphosphonothiolate）、マスタードガス [bis(2-chloroethyl)sulfide, HD] 及びルイサイト 1（2-chlorovinylchloroarsine, L1）を用いた。ジクロロフォス（DDVP）、メソミルは、和光純薬製を用いた。メチルホスホン酸ジメチル（DMMP）は、関東化学製を用いた。2-クロロエチルエチルサルファイド（2-CEES）、1,4-チオキサンは、アルドリッチ製を用いた。ジフェニルシアノアルシン（DC）は、保土ヶ谷化学工業製の特注品を用いた。その他の試薬は、市販の特級品を用いた。

2.3 ガスの調製

前報のとおり¹³⁾¹⁶⁾、化学剤（GB, GD, GA, VX, HD, L1, DC）並びに擬剤（DMMP, DDVP, 2-CEES, 硫酸ジエチル, 1,4-チオキサン）の *n*-ヘキサン溶液 5 µL、既知濃度のメソミルのメタノール溶液 5 µL、有機溶媒の液体所定量を 500 mL ガス採取管に注入し、加熱気化させ、ガスを調製した。また、液化炭酸ガスボンベから気化炭酸ガスを 500 mL ガス採取管に導入して、飽和炭酸ガス試料とした。

前報のとおり¹³⁾¹⁶⁾、既知濃度の青酸カリウム水溶液を 10 L 容パイレックスガラス容器に入れ、シアンに対してモル濃度として 1.2 倍以上の 10% 硫酸水溶液を加えて、シアン化水素（AC）ガスを調製した。同様に、既知濃度の青酸カリウム水溶液を 10 L 容器に入れ、シアンに対し

¹ 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

² 警視庁: 100-8929 東京都千代田区霞が関 2-1-1

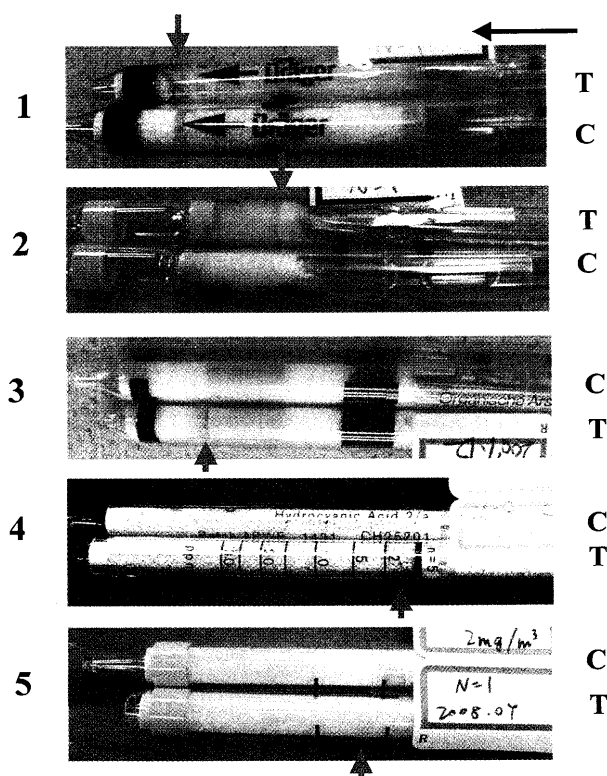


Fig. 1 Views of the gas detection tubes before (C) and after (T) the detection of the vapors

1: "Phosphoric Acid Esters" tube, sarin (0.1 mg/m^3); 2: "Thioether" tube, mustard gas (6 mg/m^3); 3: "Organic arsenic compounds and arsine" tube, lewisite 1 (38 mg/m^3); 4: "Hydrocyanic Acid" tube, hydrogen cyanide (3 mg/m^3); 5: "Cyanogen chloride" tube, cyanogen chloride (2 mg/m^3). The black arrow indicates the direction of the gas drawing. The green arrows indicate the portion of the coloration in the indicating layers.

てモル濃度として1.2倍以上の0.2 M クロラミン T 水溶液を加えて、塩化シアン (CK) ガスを調製した。

2・4 検知実験

実験は、温度 24°C 、湿度 38% に設定された有害性ガス対応の実験室内で行った。化学剤の検知は、Dräger safety 製ガス検知管の使用説明書に従い、使用期限内のものを用い、ガス検知管の両端を専用の開封筒で開封し、試料ガスを所定量吸引し、その色調変化を調べた。AC 及び CK については、化学剤気化ガス入りの 10 L 容器の上部の一方の気体採取口のガラス管にシリコンチューブでガス検知管のガス採取口側に接続し、アキュロポンプの吸入口をガス検知管のガス吸引口側に接続し、10 L 容器の上部の他方の気体採取口を開き、アキュロポンプの蛇腹をストロークさせ、化学剤ガスをガス検知管に通気した。AC 及び CK 以外の化学剤については、化学剤気化ガス入りの 500 mL ガス採取管の一方の気体採取口バルブのガラス管にシリコ

ンチューブでガス検知管のガス採取口側に接続し、アキュロポンプの吸入口をガス検知管のガス吸引口側に接続し、500 mL ガス採取管の他方の気体採取口バルブを開き、アキュロポンプの蛇腹をストロークさせ、化学剤ガスをガス検知管に通気した。この場合、化学剤容器の気体採取口のガラス管先端とガス検知管のガス吸引口側の接続に関しては、両者を密着接触させるようにした。

「リン酸エステル」用ガス検知管では、試料ガスをアキュロポンプで 10 回吸引し、気体ガス容器とアキュロポンプを外し、ガス検知管 (Fig. 1) の 2 個の点印部を押さえて約 45° 折り曲げ、内部の試薬アンプル (reagent ampule) を割り、軽く振り液体を酵素層 (enzyme layer) に完全に浸透させ、1 分間放置した。アキュロポンプをガス検知管のガス吸引口に再度付け、この反応液体が基質層 (substrate layer) に完全に浸透させ、かつ指示層 (indicating layer) を湿らせないように吸引し、1 分間放置した。最後に、アキュロポンプで反応液体が指示層 (indicating layer) を湿らせるまで吸引し、指示層が赤変し 1 分間持続すれば陽性とした。

「チオエーテル」用ガス検知管では、試料ガスをアキュロポンプで 8 回吸引し、気体ガス容器とアキュロポンプを外し、ガス検知管の 2 か所の点印部を押さえて約 45° 折り曲げ、内部の試薬アンプルを割り、軽く振り液体を指示層に完全に浸透させ、だいたい色の環が生じれば陽性とした。

「アルシンと有機ヒ素化合物」用ガス検知管では、ガス検知管の 2 か所の点印部を押さえて約 45° 折り曲げ、内部の試薬アンプルを割り、液体を管の内部に満たし、試料ガスをアキュロポンプで 8 回吸引し、指示層に灰色の環が生じれば陽性とした。

「シアン化水素」用ガス検知管では、試料ガスをアキュロポンプで 5 回吸引し、指示層が赤変すれば陽性とし、併せて変色長を観察した。

「シアン化塩素」用ガス検知管では、ガス検知管の 2 か所の点印部を押さえて約 45° 折り曲げ、内部の試薬アンプルを割り、軽く振り液体を指示層に完全に浸透させ、試料ガスをアキュロポンプで吸引し、指示層の色調が比色層と同様にピンク色に変化すれば陽性とし、併せて色調変化が表れるまでの吸引回数 (20 回まで) を数えた。

2・5 ブチリルコリンエステラーゼ活性測定

「リン酸エステル」用ガス検知管の未使用分に関して、ガラス管を切断し、酵素層を取り出し、3 mL の 0.1 M リン酸ナトリウム溶液 ($\text{pH } 7$) を用いて酵素を抽出した。3 mL の 0.1 M リン酸ナトリウム溶液 ($\text{pH } 8.0$)、0.1 mL の 10 mM 5,5'-ジチオビスニトロ安息香酸 (DTNB) 溶液に、抽出液 0.1 mL を加え、156 mM ヨウ化ブチリルチオ

コリン溶液 40 μL を加え, 25°C で 20 分間反応させ, 12 mM エゼリン溶液 0.1 mL を加え反応を停止し, 412 nm の吸光度 (ϵ : 13600²²⁾) を測定して, プチリルコリンエステラーゼ (BuChE) 活性を求めた²³⁾.

2・6 キャピラリー電気泳動

「リン酸エステル」用ガス検知管の未使用分に関して, ガラス管を切断し, 基質層を取り出し, そのうちの約半量に 1 mL のキャピラリー電気泳動用バッファー (ウォーターズ製 IonSelect™ Low Mobility Cation Electrolyte) を加えてかくはん, 超音波処理 (5 分) 後, その遠心上澄みを取り, 0.45 μm セルロースフィルターで汙過した. この抽出液の原液又は 100 倍希釈液に関して, 対照としてヨウ化プチリルコリン (100 倍希釈液用) 及びヨウ化コリン溶液 (原液用) を用いて, 以下の条件でキャピラリー電気泳動分析を行った.

装置: Agilent 製 Agilent^{3D} キャピラリー電気泳動システム, カラム: フューズドシリカキャピラリー (60 cm $\times$ 75 μm , 有効長 52 cm), バッファー: IonSelect™ Low Mobility Cation Electrolyte, 注入: 圧力注入, 温度: 25°C , 検出波長: 350 nm, リファレンス波長: 214 nm (間接吸光法), 印加電圧: 20 kV.

2・7 特定物質使用に関する注意

前報のとおり¹³⁾¹⁶⁾, 特定物質の取り扱いを行った.

3 結果及び考察

3・1 化学剤検知用ガス検知管

ガス検知管は, 労働衛生や環境衛生の観点から職場の有害ガスの定量に, また地球環境の有害ガスのモニタリングに用いられている. 約 300 種類の物質に対するガス検知管が我が国のメーカーから市販されているが²⁴⁾²⁵⁾, ほとんどが一般的な有害性ガスに対するものであり, 化学剤に対して検知が可能なものは限られる. すなわち, 血液剤の AC, 窒息剤の塩素, ホスゲンに対するガス検知管は, 調達, 使用可能である. しかし, 血液剤の CK, 神経ガス全般やびらん剤全般に対しては, 一般メーカーは特に有効なガス検知管を提供していない. ドイツ Dräger safety 社は化学戦で使われる可能性の高い化学剤に対するガス検知管を提供している. 「リン酸エステル」用ガス検知管は神経ガスの検知に, 「チオエーテル」用ガス検知管は硫黄マスタード系びらん剤の検知に, 「アルシンと有機ヒ素化合物」用ガス検知管はびらん剤のレイサイト, ヒ素化合物系くしゃみ剤のヒ素剤の検知に, 「シアン化水素」用ガス検知管はシアン化水素の検知に, 「シアン化塩素」用ガス検知管は塩化シアンの検知に, 「塩素」用ガス検知管は塩素ガスの検知に, 「ホスゲン」用ガス検知管はホスゲンの検知に,

「有機塩基性窒素化合物」用ガス検知管は窒素マスタード系びらん剤の検知に用いられる. 本論文では, 前 5 種類のガス検知管に関して, 実剤を用いた検知実験を実施した.

Dräger safety 製ガス検知管検知操作では, 1 回のストロークで 100 mL 吸引するアキュロポンプを用いている. AC の検知実験では 10.0 L の容器から 500 mL (5 回ストローク, 容器の 1/20 量) を吸引しており, 吸引ガス濃度は調製ガス初期濃度とほとんど変わらない. CK の検知実験では 10.0 L の容器から最大 2.0 L (20 回ストローク, 容器の 1/5 量) を吸引しており, 吸引ガス濃度は調製ガス初期濃度より若干低くなるとされる. 他の化学剤の検知実験では 500 mL ガス採取管から 800~1000 mL (8~10 回ストローク, 容器の 1.6~2 倍量) を吸引しており, 吸引ガス濃度は吸引操作中に調製ガス初期濃度から低下し, ガス検知管に導入された化学剤は計算上少ない. また, 化学剤は検知器の材質の表面 (流路等) に吸着しやすく¹⁰⁾¹³⁾, 500 mL ガス採取管の容器のガラス部分や気体採取口バルブのテフロン表面に化学剤が吸着して, 調製した気化ガスがすべてガス検知管に導入されない可能性もある. 特に低濃度の気化化学剤においては吸着の傾向が顕著と思われる. したがって, 本実験では定量的に気化ガスをガス検知管へ通気できないという限界はあるが, 検知結果はおおむね再現性の高いものであった (Table 2~6).

3・2 「リン酸エステル」用ガス検知管の検知結果

「リン酸エステル」用ガス検知管の検知機構は, 次のとおりである. まず, ガス試料中の神経ガスを吸引して酵素層に吸着させ, 開封したアンプル内の試薬 (弱アルカリ性緩衝液) を満たし 1 分間酵素 (血しょう BuChE) 活性の阻害反応が引き起こされる. 神経ガス等の活性阻害の強い (低い酵素-阻害剤結合解離定数, 高いリン酸化速度定数) 阻害剤は, 化学量論的に酵素層のすべての BuChE を不可逆的に阻害する²⁶⁾が, 活性阻害の低い阻害剤や低濃度の神経ガスの場合には, 酵素層の BuChE はすべては阻害されず活性は残存する. 試薬で溶け出した BuChE は次に基質層 {プチリルコリン (BuCh) 含有} に送られ, 酵素反応が 1 分間引き起こされる. BuChE がすべて阻害されていれば, 基質 BuCh は分解されない. BuChE 活性が残存すれば, BuCh が分解され, 酪酸とコリン (ChE) が生成され, 液性は酸性となる. 反応液がフェノールレッド (変色範囲 pH: 6.4~8.2) を含む指示層に送られ, 神経ガスを吸引して BuChE 活性が阻害され BuCh が分解されず液性が弱アルカリ性ならば, 指示層は赤変する. 神経ガスを吸引せず BuChE 活性が阻害されず BuCh が分解され液性が酸性化すれば, 指示層は黄色のままである.

DTNB 吸光光度法による検査の結果, 有効期限のガス

Table 1 Butyrylcholinesterase activity in enzyme layer and butyrylcholine and choline contents in substrate layer of gas detection tube for "Phosphoric Acid Esters"

Efficiency date	Butyrylcholinesterase activity/U	Butyrylcholine/ μg	Choline/ μg
19 months	0.194 ± 0.002	3242	32.8
2 months	0.141 ± 0.046	4428	45.7
31 months expired	0.069 ± 0.031	2942	61.6

検知管の酵素層抽出液には BuChE の活性が認められ、試薬アンプル、基質層抽出液、指示層抽出液には活性は認められなかった。Table 1 にその結果を示す。使用有効期限との関連で、ガス検知管の保存期間が長くなるにつれて、BuChE 活性が低下する傾向が認められた。文献の turnover number 値 ($1790/\text{sec}$)²⁷⁾ から計算して、有効期限内のガス検知管内には $1.3 \sim 1.8 \text{ pmol}$ の BuChE (活性サブユニット換算) の含有に相当した。キャピラリー電気泳動分析の結果、対照の BuCh 及び Ch は泳動時間 7.3 分及び 5.9 分にピークが検出された。酵素層抽出液、指示層抽出液には BuCh 及び Ch は検出されず、基質層抽出液からは BuCh 及び Ch が検出された。Table 1 にその結果を示す。使用有効期限との関連で、ガス検知管の保存期間が長くなるにつれて、BuCh の分解物である Ch の含量が増加する傾向が認められた。

Fig. 1 に GB の $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 気化ガス試料の検知結果を示す。未使用分と比較して、指示層に赤色の呈色バンドが認められた。Table 2 に神経ガス並びに擬剤の気化ガス試料の検知結果を示す。GB は、 $0.002 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上の濃度において陽性を示した。 $0.0004 \sim 0.001 \text{ mg}/\text{m}^3$ の濃度の試料においては、反応液体を指示層に湿らせた瞬間は赤変したが 1 分以内に無色に戻り、陰性と判定した。陽性の場合の赤色の呈色強度は、GB の濃度に依存せずほぼ同様であった。 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 濃度の GB 試料を、使用期限後 2 年経過したガス検知管に試したところ、陰性となった。試料ガス吸引から結果判定までに 5~6 分を要した。GD の気化ガス試料に関しても、 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上の濃度において陽性となった。炭酸ガスを充満させたガスは陰性となった。炭酸で飽和させた GD の $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 濃度の気化ガス試料に関しては、陰性となった。GA, VX の気化ガス試料に関して、各々 $0.1, 2.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上の濃度において陽性となった。殺虫剤として用いられる DDVP, メソミルの気化ガス試料に関しても、各々 $1.0, 50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上の濃度において陽性となった。高濃度の DMMP, 高濃度、塩酸、アセトアルデヒドは陰性であった。

DDVP の検知結果については、使用説明書に記載された検知限界 (DDVP: 0.05 ppm , $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$) とおおむね一致した。GB の検知限界は低く $0.002 \text{ mg}/\text{m}^3$ (0.32 ppb) であったが、GD の検知限界は $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ (2.5 ppb) であり、コリンエステラーゼ (ChE) 活性阻害力で GB と同

程度であるが、GB より高沸点、脂溶性であり、微量濃度で容器等に吸着して見掛け上検出限界が上がったと思われる。GA の検知限界は $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ であり、GD と同様の物性に加え、ChE 活性阻害力が低いと思われる。VX の検知限界は $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ であったが、高極性でより気化しにくい物性のためと思われる。メソミルも陽性を示したが検出感度は高くはなく、カルバメート系殺虫剤の BuChE に対する阻害力の低さを反映しているものと思われる²²⁾。陽性を示す濃度の GD 試料を炭酸ガスで充満させて、pH を低下させた場合には、偽陰性となった。使用期限を大幅に経過したガス検知管を用いた場合には、陽性となる GB 濃度 ($0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$) の試料に対して偽陰性となり、試薬の劣化、特に基質の分解が原因であると思われる。酵素である BuChE が変性・失活すれば理論的には偽陽性を示すので、基質 BuCh が劣化・分解して酪酸が生成することが偽陰性の原因と推定される。Table 1 に示すように、分解物 Ch が保存期間とともに増加しており、生成する酪酸の量に応じて pH 指示層での変色を招くものと思われる。

3・3 「チオエーテル」用ガス検知管の検知結果

「チオエーテル」用ガス検知管の検知機構は、ガス試料中のチオエーテル化合物を吸引して指示層に吸着させ、開封したアンプル内の試薬 (塩化銀、クロロアミン) を満たし、黄色の反応生成物を生じる。

Fig. 1 に HD の $6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 気化ガス試料の検知結果を示す。未使用分と比較して、指示層にだいたい色の環が認められた。Table 3 に HD 並びに擬剤の気化ガス試料の検知結果を示す。HD は、 $1.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ (0.14 ppm) 以上の濃度において陽性を示し、使用説明書に記載された検知限界 (チオエーテル: $1 \text{ mg}/\text{m}^3$) とおおむね一致した。陽性の場合の呈色強度は、濃度に依存して顕著となった。 24 及び $48 \text{ mg}/\text{m}^3$ 濃度の HD 試料を、使用期限後 1 年経たガス検知管に試したところ、陰性となった。HD 分子内の 1 個の塩素原子が水素原子に置換したハーフマスタートードである 2-CEES, 1,4-チオキサンは陽性を示し、高濃度のメタノール、ジエチルエーテルは陰性であった。試料ガス吸引から結果判定までに 2 分程度を要した。

Table 2 Detection of nerve agents by gas detection tube for "Phosphoric Acid Esters"

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial
GB	0.0004	0/1 ^{d)}
	0.001	1/4 ^{d)}
	0.002	1/1
	0.01	1/1
	0.02	2/3
	0.04	2/2
	0.1	1/1
	0.3	1/1
	0.5	2/2
	0.5 ^{a)}	0/1
	1.0	2/2
	2.0	4/4
	10	2/2
	100	2/2
	500	2/2
GD	0 ^{b)}	0/1
	0.008	0/2 ^{d)}
	0.01	1/3 ^{d)}
	0.015	0/1
	0.02	2/2
	0.04	1/1
	0.1	1/1
	0.1 ^{b)}	1/3
	2.0	2/2
	10	1/1
	500	1/1
GA	0.02	0/2 ^{d)}
	0.05	1/3 ^{d)}
	0.1	1/2
	0.2	0/1
	0.5	1/1
	2.0	1/1
	10	1/1
VX	0.6	0/2 ^{d)}
	1.0	0/2 ^{d)}
	2.0	3/3
DDVP	10	3/3
	0.1	0/1
	0.4	0/1
methomyl ^{e)}	1	1/1
	2	1/1
	10	0/1
DMMP	20	0/1 ^{d)}
	50	1/1
	2	0/1
	2290	0/2
HCl	20000	0/2 ^{d)}
CH ₃ CHO ^{c)}	78100	0/1 ^{d)}
CH ₃ OH	100000	0/1

a) Expired date exceeded one year. b) The vapor was saturated with carbon dioxide. c) Vapor of acetaldehyde liquid was examined for the detection experiment. d) Final pink coloration disappeared within 1 min for the negative result. e) The reagent was dissolved with methanol and then vaporized.

Table 3 Detection of mustard gas and its simulants by gas detection tube for "Thioether"

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial
HD	0.6	0/2
	0.96	1/3
	1.2	6/8
	2.4	4/4
	6.0	7/7
	12	5/5
	24	4/4
	24 ^{a)}	0/1
	43	3/3
	48	4/4
2-chloroethylethylsulfide	48 ^{a)}	0/1
	2.4	1/1
1,4-thioxiane	43	3/3
	2.4	1/1
methomyl	44	1/1
	50	0/1
diethylether	20000	0/1
CH ₃ OH	100000	0/1

a) Expired date exceeded one year

Table 4 Detection of lewisite 1 by gas detection tube for "Organic arsenic compounds and arsine"

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial
L1	0.76	0/2
	1.9	2/4
	3.8	4/5
	5.7	1/1
	7.6	8/8
	19	8/8
	38	1/1
	95	3/3
DC	100	0/1
CH ₃ OH	100000	0/1

て指示層中の金/水銀錯体と反応して灰色の金コロイドを生成する。アルシン陰性の場合には、開封したアンプル内の試薬（亜鉛/塩酸）を管中央に満たし、ガス試料中の有機ヒ素化合物を吸引して、有機ヒ素化合物が試薬で還元されアルシンを生成し、指示層の金/水銀錯体と反応して灰色の金コロイドを生成する。

本ガス検知管は、試薬アンプル内の試薬不存在下では、無機ヒ素のアルシンを検知することが可能であるが、対象の L1 や DC は有機ヒ素化合物であり、本実験においては使用説明書で指示する無機ヒ素検知用の手順を省いた。なお、無機ヒ素検知手順では、高濃度の L1 及び DC は陰性であった。Fig. 1 に L1 の 38 mg/m³ 気化ガス試料の検知結果を示す。未使用分と比較して、指示層に灰色の環が認められた。Table 4 に検知結果を示す。L1 の 3.8 mg/m³ 以上の濃度において陽性を示し、使用説明書に記載された

3.4 「アルシンと有機ヒ素化合物」用ガス検知管の検知結果

「アルシンと有機ヒ素化合物」用ガス検知管の検知機構は、ガス試料中のアルシンガス (AsH₃) 化合物を吸引し

検知限界（有機ヒ素化合物：3 mg/m³）とおおむね一致した。陽性の場合の呈色強度は、濃度に依存して顕著となった。高濃度のメタノールは陰性であった。試料ガス吸引から結果判定までに2分程度を要した。くしゃみ剤のDCは100 mg/m³で陰性であったが、高極性で気化しにくいために、調製した気化ガスの濃度が検知限界に達しなかったためと思われる。

3・5 「シアン化水素」用ガス検知管の検知結果

「シアン化水素」用ガス検知管の検知機構は、ガス試料中のACを吸引して指示層中の塩化第二水銀と反応して塩化水素を発生し、指示層中のメチルレッドを赤変させる。Fig. 1にACの3 mg/m³（常温常圧で2.5 ppmに相当）気化ガス試料の検知結果を示す。未使用分と比較して、指示層のガス採取口側から赤色層が認められ、発色長から認められる濃度は1.5～2.0 ppmであった。Table 5にACの

Table 5 Detection of hydrogen cyanide by gas detection tube for "Hydrocyanic Acid"

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial	Indication level/ ppm
AC	0.2	0/1	
	0.3	2/2	T ^{a)}
	0.4	1/1	T
	0.5	2/2	T
	1.0	3/3	1
	2.0	5/5	1.5
	3.0	2/2	3
	10	3/3	4～7.5
	19.2	1/1	10～15
	20	1/1	FL ^{b)}
	50	1/1	FL
	100	1/1	FL
	240	1/1	FL
	1000	2/2	FL
CK	8000	1/1	FL
	100	0/1	
CH ₃ OH	100000	0/1	

a) Coloration was observed at tiny portion of indicating layer.

b) Coloration extended over full length of indicating layer.

検知結果を示す。0.3 mg/m³以上の濃度において陽性を示した。濃度に依存して、発色長は長くなり、2.0 mg/m³以上の濃度で指示層はすべて赤色となった。濃度表示は、作製したAC濃度とおおむね同値か似た値であった。ACの検知限界はほぼ0.3 mg/m³（0.25 ppm）であり、使用説明書に記載された測定範囲（2～30 ppm）の最小目盛（2 ppm）の読み取り範囲を考慮すればおおむね矛盾はなかった。100 mg/m³のCK、高濃度のメタノールは陰性であった。試料ガス吸引から結果判定までに、高濃度のAC試料では即検知可能であり、検出限界濃度程度の試料では1分程度を要した。

3・6 「シアン化塩素」用ガス検知管の検知結果

「シアン化塩素」用ガス検知管の検知機構は、開封したアンプル内の試薬（ピリジン、バルビツール酸）を指示層に満たし、ガス試料中のCKを吸引して、反応しグルクロンジアルデヒドを生成し、次にバルビツール酸と反応してピンクの化合物を生成する。

Fig. 1にCKの2 mg/m³（常温常圧で0.73 ppmに相当）気化ガス試料の検知結果を示す。未使用分や比色層と比較して、指示層がピンク色に呈色した。Table 6にCKの検知結果を示す。0.75 mg/m³（0.28 ppm）以上の濃度において陽性を示し、この検知限界は使用説明書に記載された測定範囲（0.25～5 ppm）の最小目盛の値とおおむね一致した。濃度に依存して、呈色を示すまでの吸引回数は減少した。100 mg/m³のAC、高濃度のメタノールは陰性であった。試料ガス吸引から結果判定までに、高濃度のCK試料では即検知可能であり、検出限界濃度程度の試料では3分程度を要した。

3・7 ガス検知管の現場活用

今回使用した化学剤の吸入の1分間半数致死濃度（LC_{t50}）は、GB、GDで70～100、GAで200～400、VXで30、HDで1500、L1で1200～1500、DCで10000、ACで2000～4500、CKで11000 mg min/m³である¹⁾。実験結

Table 6 Detection of cyanogen chloride by gas detection tube for "Cyanogen Chloride"

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial	Number of strokes for coloration appearance
CK	0.25	0/2	20
	0.5	0/2	20
	0.75	4/4	16～18
	1.0	2/2	12～14
	2.0	2/2	6～8
	5.0	1/1	2～3
	10	3/3	1
	100	1/1	1
	100	0/1	
AC	100	0/1	
CH ₃ OH	100000	0/1	

果からガス検知管の検知限界は上記致死濃度より十分低く, ガス検知管による現場検知は化学剤が使われるテロ現場での要求検知感度の観点では有効と思われる。しかし, 密閉服等の重装備をして現場で操作するには操作が煩雑であり, かつ時間がかかる難点がある。特に「リン酸エステル」用ガス検知管の場合, 大気ガスを吸引した後も非常に複雑な操作を必要とするものである。操作を誤ると, 検知結果は陰性となることを経験している。「リン酸エステル」用ガス検知管では, 神経ガスの種別は判定できないが, ChE 活性を阻害する物質が散布され, 生命に危険な濃度に達していることが確認できる。「チオエーテル」用ガス検知管では, マスタードガスの蒸気圧は低く, かつ分解性が高く, HD 散布現場で実剤が検知できない場合にも, 合成副産物で残留性の高い 1,4-チオキサン等のチオエーテル化合物を検知することにより間接的に HD 使用を裏付けることができる。「アルシンと有機ヒ素化合物」用ガス検知管では, アダムサイト, ジフェニルクロロアルシン, DC 等の有機ヒ素系くしゃみ剤の蒸気圧は非常に低く粉体やエアロゾルとして大気中に分散しない限りガス検知管で検知されることはなく, 蒸気圧の高い L1 (沸点 190℃) が検知可能である。化学剤の散布現場では, IMS 式検知器等により化学剤の警報が表れた場合に, 確認試験にこれらガス検知管を用いることが適切と思われる。

「シアン化水素」用ガス検知管では, 操作は比較的に簡単 (大気ガスを吸引するだけ) であり, 10 mg/m³ 以上の濃度では 1 回の吸引で瞬時に AC の検知が可能である。「シアン化塩素」用ガス検知管でも, 操作は比較的に簡単 (最初に試薬アンプルを割り指示層を満たし大気ガスを吸引するだけ) であり, 10 mg/m³ 以上の濃度では 1 回の吸引で CK の検知が可能である。IMS 式検知器等の現場簡易検知器は AC や CK を瞬時に検知することは不可能であり¹⁰⁾¹³⁾¹⁶⁾, これら検知資機材の能力の現状¹⁵⁾をかんがみれば, ホットゾーン等の危険地域での初動の現場検知³⁾に「シアン化水素」用及び「塩化シアン」用ガス検知管をマニュアル操作で用いることが有効と思われる。今回検討していないが, ガス性化学剤のホスゲン, 塩素に対する現場検知も専用のガス検知管を用いることが推奨される。1 回の現場活動において検知時にガス検知管を装着して吸引しガス検知管の色調変化が表れれば陽性とするが, 陰性であれば測定済の同ガス検知管を用いて再度現場空気を検知することも可能である。この場合, AC 検知用には他のメーカーもガス検知管を提供しており, それを活用しても十分現場で対応できる。

文 献

- 1) C. E. Stewart, J. B. Sullivan, Jr.: "Hazardous Materials Toxicology - Clinical Principles of Environmental Health",

- Edited by J. B. Sullivan, Jr., G. R. Krieger, p. 986 (1992), (Williams & Wilkins, Baltimore).
- 2) S. M. Somani (Ed.): "Chemical warfare agents", (1992), (Academic Press, San Diego).
- 3) 生物化学テロ災害対処研究会: "必携 生物化学テロ対処ハンドブック", (2003), (診断と治療社).
- 4) Organization for the Prohibition of Chemical Weapons: "Chemical weapon convention", < <http://www.opcw.org/> >, 29 July, 2005.
- 5) 経済産業省: "化学兵器禁止法の概要", < http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/05cwc/index.htm >, 5 December, 2006.
- 6) 警察庁: 警察白書, 平成 7 年, 8 年.
- 7) Y. Seto, N. Tsunoda, M. Kataoka, K. Tsuge, T. Nagano: "Natural and selected Synthetic Toxins - Biological Implications", Edited by A. T. Tu, W. Gaffield, p. 318 (2000), (American Chemical Society, Washington, DC.).
- 8) J. P. Fittch, E. Raber, D. R. Imbro: *Science*, **302**, 1350 (2003).
- 9) 糸井輝雄, 片岡美江子, 瀬戸康雄, 川原一芳, 飯島潤一: 鑑識科学, **9**, 9 (2004).
- 10) 瀬戸康雄, 井浦一光, 糸井輝雄, 柘浩一郎, 片岡美江子: 鑑識科学, **9**, 39 (2004).
- 11) K. Iura, K. Tsuge, Y. Seto, A. Sato: *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, **22**, 13 (2004).
- 12) Y. Fujinami, M. Kataoka, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Tsuge, Y. Seto: *J. Health Sci.*, **50**, 126 (2004).
- 13) 松下浩二, 関口裕之, 瀬戸康雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 83 (2005).
- 14) K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, Y. Seto, A. Sato: *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, **23**, 18 (2005).
- 15) Y. Seto, M. Kanamori-Kataoka, K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Iura, Y. Sano, S. Yamashiro: *Sens. Actuators B*, **108**, 193 (2005).
- 16) 丸子 恒, 関口 浩, 瀬戸康雄, 佐藤晃祥: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 191 (2006).
- 17) H. Sekiguchi, K. Matsushita, S. Yamashiro, Y. Sano, Y. Seto, T. Okuda, A. Sato: *Forensic Toxicol.*, **24**, 17 (2006).
- 18) 關岡亮二, 高山康男, 瀬戸康雄, 浦崎友貴緒, 新澤仁: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 117 (2007).
- 19) 瀬戸康雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 891 (2006).
- 20) 瀬戸康雄: 薬学雑誌, **126**, 1279 (2006).
- 21) Dräger safety: "Dräger Tubes", < http://www.draeger.com/ST/internet/Products/Detection/Tubes/draeger_tubes.jsp >, 21 August, 2006.
- 22) 篠原利明, 瀬戸康雄: 科警研報告法科学編, **38**, 178 (1985).
- 23) G. L. Ellman, K. D. Courtney, V. Andres, Jr., R. M. Featherstone: *Biochem. Pharmacol.*, **7**, 88 (1972).
- 24) 光明理化学工業株式会社: 有害ガス測定ハンドブック, 2nd ed. (2003).
- 25) 株式会社ガステック: ハンドブック「気体環境測定」, 4th ed. (2002).
- 26) P. Talyer: "Goodman & Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics", 9th ed., Edited by J. G. Hardman, L. E. Limbird, p. 161 (1995), (McGraw-Hill).
- 27) A. R. Main, S. C. McKnelly, S. K. Burgess-Miller: *Biochem. J.*, **167**, 367 (1977).

Detection Performance of Dräger Safety Gas Detection Tube for Chemical Warfare Agents

Yasuo TAKAYAMA^{1,2}, Ryoji SEKIOKA^{1,2}, Hiroshi SEKIGUCHI², Hisashi MARUKO²,
Takeshi OHMORI¹ and Yasuo SETO¹

¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

² Tokyo Metropolitan Police Department, 2-1-1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8929

(Received 11 December 2006, Accepted 13 February 2007)

The detection performance of Dräger safety gas detection tubes for chemical-warfare agents was investigated using authentic compounds. “Phosphoric ester” tubes gave limit of detection (LOD) values of 0.002 (sarin), 0.02 (soman), 0.5 (tabun) and 2.0 (VX) mg/m³ with about 5 min of operation. “Thioether” tubes gave an LOD value of 1.2 mg/m³ (mustard gas) after about 2 min of operation. “Organic arsenic compounds and arsine” tubes gave an LOD of 3.8 mg/m³ (lewisite 1) after about 2 min of operation. “Hydrogen cyanide” tubes gave an LOD of 0.3 mg/m³ (HCN) with less than 1 min of operation. “Cyanogen chloride” tubes gave an LOD of 0.75 mg/m³ (ClCN) with about 3 min of operation. False positive detection was also observed for various simulants.

Keywords : chemical-warfare agents; on-site detector; detection performance; gas detection tube.