

## 和歌山カレーヒ素事件における頭髮ヒ素鑑定の問題点

河合 潤

## Review on Hair Analysis in the Wakayama Arsenic Case

Jun KAWAI

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University  
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 6 December 2014, Revised 29 December 2014, Accepted 31 December 2014)

I review the hair analysis of Wakayama arsenic poisoning case, and discuss problems in this forensic analysis. (i) It has been said that two pieces of hair were analyzed, but I conclude that only one piece was analyzed. (ii) High concentration arsenic was said to be attached on the hair, but I conclude that the arsenic concentration was same level as those of ordinary Japanese. (iii) It was said that the discrimination of exogenous and endogenous arsenic in hair was possible by the line analysis of hair, but I conclude that the testimony has already been known by the witness to be fault before the death sentence.

**[Key words]** Wakayama curry poisoning case, Hair, Arsenic

和歌山カレーヒ素事件の頭髮鑑定を解説し、問題点を論じた。高エネルギー研放射光蛍光 X 線分析では、林頭髮は 2 本分析されたと言われているが、実際には 1 本だけしか分析されていなかったのではないかと言う点、頭髮には高濃度のヒ素が付着していたとされたが健常者と変わらないヒ素量であったこと、外部付着と経口摂取が区別できるという証言は、地裁判決前に間違いであることが証言者にはわかっていたこと、の 3 点を結論した。

**[キーワード]** 和歌山カレーヒ素事件, 毛髪, 頭髮, ヒ素

## 1. 裁判の要点及びそれと矛盾する事実の存在

和歌山カレーヒ素事件のあらまは、2014 年だけでも Kimura<sup>1)</sup>、石塚<sup>2)</sup> の解説が出版されたので事件経過の詳細は省略する。和歌山ヒ素事件の和歌山地裁判決<sup>3)</sup> p.895 では、

以上の検討から、被告人は、ガレージで 1 人で鍋の見張り当番をしていた午後零時 20 ころから午後 1 時ころまでの間に、  
Ⓐ 緑色ドラム缶、Ⓑ M ミルク缶、Ⓒ 重記載缶、  
Ⓓ M タッパー、Ⓔ T ミルク缶の 5 点の亜硫酸粉末若しくは  
Ⓕ 本件プラスチック製小物入れに入っていた亜硫酸のいずれかの亜硫酸を、本件青色紙コップに入れて

ガレージに持ち込んだ上、東カレー鍋に混入したという事実が、合理的な疑いを入れる余地がないほど高度の蓋然性を持って認められるのである。

という「事実」を認定し、死刑判決が下された。亜ヒ酸濃度やデンプンが混入していたかどうかという混入物質を鑑定すべきであるにもかかわらず、重元素分析だけにたよった和歌山地裁における上述の事実認定は、因果関係が破たんしている<sup>47)</sup>。④、⑤、⑥のどの亜ヒ酸を「本件青色紙コップ」に入れても、表1に示すとおり、主成分ヒ素濃度の高純度化、デンプンと亜ヒ酸混合粉末からのデンプン全消失、バリウムの新たな出現などという、紙コップへ亜ヒ酸を入れただけではありえない元素組成に変化することになるからである。表1の④と⑤とは中国から輸入した純粋な亜ヒ酸、⑥には

デンプンとセメントが混合され、④には砂は混ぜられていたがデンプンやセメントは混ぜられていなかった。⑥の亜ヒ酸濃度は不明であるが有意に低濃度である<sup>2)</sup>。「本件青色紙コップ」には99%弱の亜ヒ酸と1%の砂かセメントが混入していたがデンプンは全く入っていなかった。和歌山事件のバリウムは砂かセメントに起因したが、紙コップから検出されたバリウムは、砂かセメントのどちらであるか現在まで分析されていない。SEM-EDX（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析）で分析すれば、Siが検出される（砂）か、Caが検出される（セメント）かで判定は容易である。事件当時は半導体工業のピークで、このような分析に利用可能なSEM-EDXやSIMS（2次イオン質量分析）装置など数千万円から数億円の機器分析装置が高度に発達するとともに研究用として広く普及していた。しかし供用が始まったばかりの第3世代

表1 証拠④～⑥の亜ヒ酸の主要成分（ppmの不純物は除外する）および④～⑥を「本件青色紙コップ」在中の亜ヒ酸の組成にするために必要な操作。

証拠記号	証拠亜ヒ酸の意味	主成分（重量%で表示）	「本件青色紙コップ」の亜ヒ酸組成にするために必要な操作
④	緑色ドラム缶	中国から輸入した100%亜ヒ酸	Baを含む砂かセメントを1%混ぜる。砂かセメントのどちらかは不明。
⑤	Mミルク缶	中国から輸入した100%亜ヒ酸	同上。
⑥	重記載缶	91%亜ヒ酸と9%の（デンプン+セメント）の混合物	デンプンとセメントを合わせて9%混ぜた亜ヒ酸から、デンプン粉を完全に除去し、バリウムを含むセメントを1%残してほとんど除去する。
⑦	Mタッパー	87%亜ヒ酸と13%砂の混合物	バリウムを含む砂が13%混ぜた亜ヒ酸から、砂を1%残してほとんど除去する。
⑧	Tミルク缶	64%亜ヒ酸と36%の（デンプン+セメント）の混合物	デンプンとセメントを合わせて36%混ぜた亜ヒ酸から、デンプン粉を完全に除去し、バリウムを含むセメントを1%残してほとんど除去する。
⑨	本件プラスチック製小物入れ	詳細は不明であるが、亜ヒ酸は低濃度	低濃度亜ヒ酸を高純度化する。

シンクロトン放射光施設 SPring-8 での蛍光 X 線分析へ証拠亜ヒ酸を回すため、SEM-EDX も SIMS 分析も行われなかった。国際会議でこの鑑定について報告すると、すぐに「なぜ SIMS を使わなかったんだ？」という質問が出る。紙コップ在中の亜ヒ酸は④、⑤、⑥、⑦、⑧以外

の亜ヒ酸である。鑑定に SPring-8 を用いることを提案したのは、後述する中井鑑定人である。

最高裁の上告棄却理由<sup>8)</sup>は3つあり、次のとおりである。

①上記カレーに混入されたものと組成上の特徴を同じくする亜硫酸が、被告人の自宅等から発見されていること、②被告人の頭髪からも高濃度の砒素が検出されており、その付着状況から被告人が亜硫酸等を取り扱っていたと推認できること、③上記夏祭り当日、被告人のみが上記カレーの入った鍋に亜硫酸をひそかに混入する機会を有しており、その際、被告人が調理済みのカレーの入った鍋のふたを開けるなどの不審な挙動をしていたことも目撃されていることなどを総合することによって、合理的な疑いを差し挟む余地のない程度に証明されると認められる。

このうち「組成上の特徴を同じくする」という①は表1のごとく間違いである。②「被告人の頭髪からも高濃度の砒素が検出されて」いることに関して、頭髪から検出されたヒ素濃度を算出したところ通常の日本人と変わらない低濃度であることが判明した<sup>7,9)</sup>。本稿では主に以下に列挙する点について述べることにする。

- ・ SPring-8 で頭髪からヒ素が検出できなかったのでその測定データが破棄されていたこと。

検出できなかった頭髪のヒ素測定データをいつも破棄していたら、頭髪から常にヒ素が検出されたかのような誤った結論を導く。データの棄却は慎重にしすぎてもしすぎることはない。

- ・ 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所フォトンファクトリー (PF) では約 400 時間のビームタイムを使って第 2 のヒ素付着头髪を探した。2本という説もあるが、事件全体を通じてヒ素付着头髪は 1 本しか見つかっていないこと。
- ・ 公判では、異なる 2 本の頭髪を測定したという証言があったこと。
- ・ 頭髪の軸方向の線分析では、外部付着ヒ素と経口摂取ヒ素との区別ができないことが、鑑定と並行して行われた厚生科学研究で判明していたにもかかわらず、公判では区別できると証言されたこと。
- ・ 被害者 4 人分の頭髪しか測定していない線分析と、被害者全員 (63 人) の尿中ヒ素分析とを取り違えた証言がなされ、それが頭髪ヒ素は経口摂取ではなく外部付着であったという死刑判決にとって決定的な証言となったこと。
- ・ ヒ素を経口摂取した場合の頭髪の線分析は二山構造となり、尿とは異なる挙動であることが、公判の証言時には、厚生科学研究で既に分かっていたが、隠されたこと。
- ・ 最初の KEK-PF のビームタイム (1998 年 12 月) の 1 本目の頭髪にヒ素付着が見つかった経緯が極めて不自然であること。

## 2. 頭髪鑑定書

和歌山ヒ素事件裁判に提出された頭髪分析の鑑定は 5 件ある<sup>10-14)</sup>。科学警察研究所の鈴木・

丸茂による鑑定書<sup>10)</sup>、聖マリアンナ医科大学山内博助教授（当時）による供述調書<sup>11)</sup>と鑑定書<sup>12)</sup>、東京理科大学中井泉教授の鑑定書<sup>13, 14)</sup>である。これら5件の鑑定書を要約するとともに、山内が代表、中井が研究分担者となった厚生科学研究<sup>15, 16)</sup>との矛盾点についても述べる。

## 2.1 鈴木康弘鑑定書

科警研 鈴木康弘鑑定書<sup>10)</sup>は、保険金詐欺のため亜ヒ酸を経口摂取させられたI氏の頭髮を3 mm 刻みでICP-MS（誘導結合プラズマ・質量）分析したものである。1998年10月20日に鈴木鑑定の中間報告が作成され（図1a）、これを山内に見せて、その意味するところを解説させたものが山内供述調書<sup>11)</sup>である。図1aに示すようにIの頭髮ヒ素濃度は3 mm 刻みで最高11 ppmであった。山内<sup>17)</sup>は頭髮の長さ方向のヒ素濃度は、経口摂取した特徴を有し、経口摂取した日にちを推定可能であると証言したが（2000年8月9日）、厚生科学研究によれば、二山構造となるため経口摂取の日にちの推定は不可能である。1999-2001年度の厚生科学研究費補助金によって、「従来の砒素の分析法（河合註：鑑定書<sup>12-14)</sup>にある毛髪軸方向の線分析のこと。本稿図1, 3の分析）においては、一本の毛髪を用いて毛髪中砒素を外部付着砒素と内部砒素とを区別することは不可能なことであった。この

研究（河合註：毛髪断面の元素分布を面分析すること。本稿図2の分析）において、それらの問題に対して可能性が示された」と2002年に報告している<sup>15)</sup>。1998年の山内供述調書と2000年8月の証人尋問<sup>17)</sup>に先立って提出した鑑定書<sup>12)</sup>は、「従来の砒素の分析法」であったため、ヒ素が外部付着か経口摂取かの判断は不可能であったことになる。1998年の山内供述調書<sup>11)</sup>作成時には、外部付着と経口摂取が区別可能であると信じていた可能性は否定できないが、1999年に行われた実験によってそれは不可能であることは明確に認識されたはずである。外部付着と経口摂取の区別が不可能であることの認識時期を、一歩ゆずって厚生科学研究報告書の2002年4月、即ち地裁判決（2002年12月）の7か月前だったとしても、2000年8月（表2）の証言が間違っていたことを地裁判決前に認識していたことは明白である。証言が間違っていたことを訂正する機会はいくらでもあった。しかし、現在に至るまで、山内による証言の訂正はない。なお「線分析」とは毛髪の軸方向のヒ素濃度分布の分析のことであり（図1, 図3）、「面分析」とは、毛髪断面のヒ素元素分布の分析のことである（図2）。

Iの頭髮の先端部においてヒ素濃度は11 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )と高い（図1a）。「毛根部に向かって釣り鐘型（片側）の曲線を描きつつ減少している

表2 実験、鑑定書、厚生科学研究報告書の時系列

時 期	事 項
1998年12月	山内供述調書
1999年2月～6月	KEK-PF 98U004 ビームタイム
2000年4月	厚生科研費補助金（生活安全総合研究事業）分担研究報告書 <sup>16)</sup>
2000年8月	山内証言 <sup>17)</sup>
2000年10月	中井証言 <sup>24)</sup>
2002年4月	厚生労働省科学研究費補助金2001年度総括研究報告書 <sup>15)</sup>
2002年12月	地裁判決 <sup>3)</sup>

ものと認められる」<sup>10)</sup>。山内供述調書<sup>11)</sup>の解釈では、頭髮のヒ素濃度の分析値から、「食事以外のヒ素曝露が認められない人の毛髪中のヒ素濃度の平均値は0.08 マイクログラム/グラム」(= 80 ppb)とされているので(p.19)、「毛髪1グラムあたり11マイクログラムのヒ素が検出されている」(= 11 ppm)ことから(p.20)、「明らかに何らかのヒ素の曝露があったことが間違いない数値」であり、また「2~3カ月間排泄され続けた後、排泄されなくなるので、排泄が終わった時期を特定すれば、ヒ素を摂取した時期のだいたいの特定が可能となる」(p.21)ことから、「毛先に最高濃度が含まれるということは、その先にピークがあった可能性は残」(p.22)るが、「54ミリメートル付近から1 ppmを超えている」ので、「78ないし81ミリメートルのところまで既に2か月経過していることに加え、毛先付近の数値の上昇率が非常に大きいことから、11 ppmあたりのところがピークかあるいはピークから少し下がった程

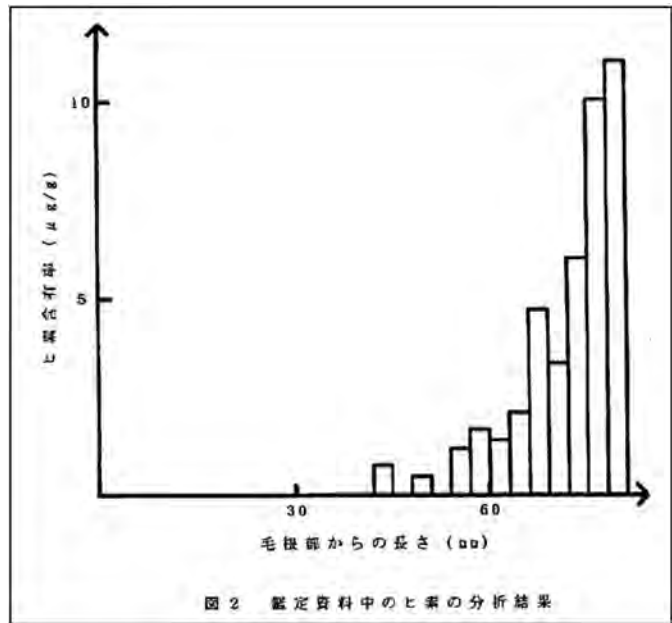
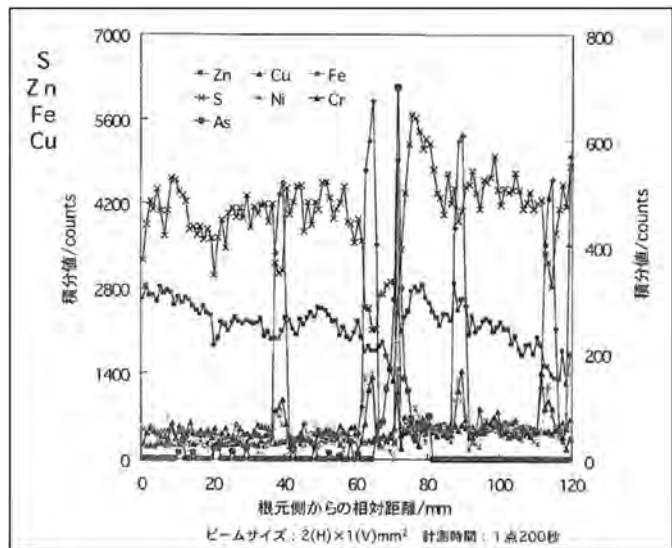


図2 鑑定資料中のヒ素の分析結果



(c)

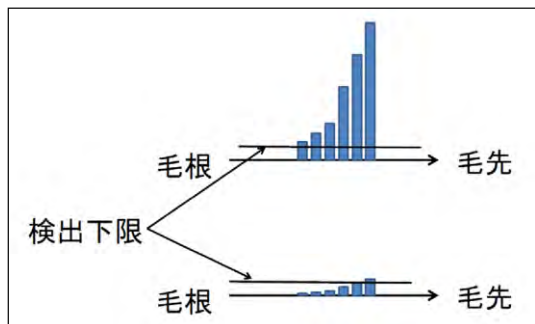


図1 (a) Iの頭髮中ヒ素濃度を3 mm 刻みでICP-MS分析した結果<sup>10)</sup>、(b)和歌山ヒ素事件被害者の頭髮の線分析結果<sup>16)</sup>、(c)極端に低い濃度の「体内性の砒素」<sup>3)</sup>を検出下限の悪い分析法で分析すれば、「付着部位に特異的に砒素が計測される」<sup>3)</sup>かのような形状となることを模式的に説明するグラフ。

度の数値であると考えられ」(p.22)る。「毛根から78ミリメートルの部位は約6か月前の同年4月上旬ころに毛髪になった部位であるため、それよりも前にヒ素を摂取したといえ、更にそこから数週間あるいは長くても1か月前までにヒ素を摂取したと思われることから、同年3月上旬以降にヒ素を摂取したということができ」(p.23)ると結論した。

図1aのI頭髪ヒ素濃度は、例えば毛根から78-81mmでは、上述のように11ppmである。頭髪の線密度が15cm当たり1mgであること<sup>18)</sup>を用いてヒ素重量に換算すれば、頭髪3mmの重量は、 $18[\text{mg}] \times \frac{3}{150} = 0.02[\text{mg}]$ なので、この頭髪に含まれる11ppmのヒ素重量は、 $0.02[\text{mg}] \times (11 \times 10^{-6}) = 2.0 \times 10^{-10}[\text{g}]$ となる。したがってI頭髪1本に含まれるヒ素全重量は、図1aの棒グラフの濃度の和を計算して $8.7 \times 10^{-10} \text{g}$ と算出でき、I頭髪の総本数を10万本と仮定すれば、経口摂取し頭髪に残存したヒ素総量は、 $8.7 \times 10^{-10} \text{g} \times 100,000 \doteq 10^{-4} \text{g}$ となる。

## 2.2 山内鑑定書

山内鑑定書<sup>12)</sup>は1998年12月16日に中井がKEK-PFのビームライン4A(BL-4A)で林真須美の頭髪を4mm刻みで蛍光X線測定した結果、および山内が頭髪を「超低温捕集-還元気化-原子吸光」法で定量した分析結果からなる。

林真須美の左前頭部、右前頭部、右後頭部、左後頭部4か所から各「2, 30本」(第37回公判速記録<sup>17)</sup>p.62)を平成10年12月9日に採取した頭髪のうちの「半分以下ぐらいの量を」(p.72)同年12月11日に聖マリアンナ医科大学で山内が水酸化ナトリウム水溶液に溶解して「超低温捕集-還元気化-原子吸光」法で定量した<sup>12)</sup>。15cmの頭髪は約1mgである<sup>18)</sup>。林の頭髪長さは後述の図3a,cの横軸の範囲が10cmであったこと、および、「頭髪は約50mgを耐熱性のプラスチック試験管に取り、これに2N-水酸化ナトリウム溶液2mLを加え、100℃で3時間加熱分解し、測定試料とした」という山内鑑定書<sup>12)</sup>の記述から、山内が分析に使用した頭髪本数が、「2, 30本」であったなら林の頭髪は30cmほどであったことになるし、もし15cmの長さであったなら50本であったと算出

表3 山内鑑定書<sup>12)</sup>の林真須美の頭髪中ヒ素分析結果。

測定部位	頭髪中砒素濃度 $\mu\text{g As/g}$			
	iAs	As(III)	DMA	総砒素
左側-前頭部	0.090	-	0.026	0.116
右側-前頭部	0.122	0.090	0.037	0.159
右側-後頭部	0.029	-	0.031	0.060
左側-後頭部	0.036	-	0.029	0.065
正常値(100名)	0.060	-	0.020	0.080

iAs, 無機砒素(無機の3価砒素+無機の5価砒素); As(III), 無機の3価砒素;  
DMA, ジメチル化砒素; 総砒素, iAs+DMA  
-, 不検出 当研究室における頭髪中砒素濃度の正常値は100名から求めた。

できる。山内鑑定結果を表3に示した。「この機械（河合註：超低温捕集－還元気化－原子吸光法のこと）の検出感度は、0.5 から 1 ppb」(p.33)と証言しているが、「その標準溶液なんです、濃度はどの程度の濃度なんでしょうか」という証人尋問の文脈から、検出感度は溶液重量基準であって、頭髮重量基準ではない。頭髮重量基準に直したヒ素の検出感度は不明であり、表3の分析値の信頼性（すなわち有効数字の桁数）は不明である。

表3を詳しく見ると、林真須美の頭髮中のヒ素濃度は、最高 159 ppb である。このうち海産物等の日常的な摂取によるバックグラウンドが 69 ppb（3価でない無機ヒ素 32 ppb とジメチル化ヒ素 37 ppb の和）、外部付着とされる3価ヒ素は 90 ppb であった。

繰り返しになるが、林頭髮のヒ素濃度は 60－159 ppb であり、I の 1/100 の濃度である。一般人の頭髮ヒ素濃度の正常値は 80 ppb なので、159 ppb は高濃度である印象を受けるが、正常値の範囲内である。1980年の山内の論文<sup>19)</sup>では、コントロール（正常値）の頭髮濃度範囲は 110－230 ppb と報告されているからである。加えて、1988年のYamatoの論文<sup>20)</sup>では、聖マリアンナ医科大学教員 100名の頭髮ヒ素を分析した結果が報告されており、140－340 ppb のヒ素が検出された教員が7名あったことと比べても林のヒ素濃度 159 ppb は正常な範囲である。林の右側前頭部頭髮に3価ヒ素 As (III) が出ていることが外部付着の根拠とされた。しかし同じ山内の論文<sup>19)</sup>では、外部付着の可能性がないコントロールの頭髮からも 30－70 ppb の3価ヒ素が検出されている。1980年から1998年までの間に山内の分析技術が向上したのかもしれないが、鑑定書や公判では不都合な文献<sup>19), 20)</sup>

には一切触れられていない。いずれも山内の所属大学の論文、しかも文献<sup>19)</sup>は山内自身の論文である。山内の「還元気化」法では、実験が下手な場合、5価のヒ素が3価に還元されて3価ヒ素が検出される。

夏祭りの時に亜ヒ酸が付着したとすれば、それから4か月以上経過後に、3価ヒ素が表3に示すように 90 ppb 残留しているのは不自然である。3価ヒ素は酸化されて5価となりやすいからである<sup>21)</sup>。山内は上述の論文<sup>19)</sup>でヒ素工場労働者の頭髮中の3価、5価ヒ素分析値を報告している。この論文の頭髮ヒ素濃度は、工場労働者6名について3価ヒ素濃度は 900 ppb－53.2 ppm、5価ヒ素は 200 ppb－124 ppm という極めて高濃度のものである。一方、健常者15名の頭髮をコントロールとして分析した平均は、3価ヒ素が 50 ppb（範囲は 30－70 ppb）、5価ヒ素が 120 ppb（範囲は 80－200 ppb）であった。

外部付着した3価ヒ素は、As<sup>3+</sup> attached to the hair through exogenous contamination remains so attached to be slowly oxidized into As<sup>5+</sup> と述べて<sup>19)</sup>、ゆっくり5価ヒ素へ酸化されてゆくとした。これは、工場の空気中の3価ヒ素粒子が5価ヒ素粒子の20倍多く含まれる環境中の労働者の頭髮には、3価ヒ素が 11 ppm、5価ヒ素が 39 ppm 存在したことの説明である。

この論文で不可解なのは、コントロールの健常者頭髮にも3価ヒ素が 30－70 ppb（15名）含まれていたことである。コントロールの15人平均5価ヒ素濃度は 120 ppb と報告しているので、表3の林と比べても高濃度である。海産物の経口摂取によっては3価ヒ素が頭髮に出現しないという証言は、論文<sup>19)</sup>と食い違う。還元気化法の微妙な実験条件の違いによって3価に還元されたヒ素が検出されたと考えるのが妥当

である。

頭髪へのヒ素外部付着の山内の研究経験は、頭髪に数十 ppm ヒ素が検出されたという極めて高濃度ヒ素被曝に対するものであって、林のように、健常者に近い濃度の外部付着ヒ素に対する研究経験は無く、山内証言は林頭髪ヒ素濃度の 100 倍から 1000 倍高濃度な外部付着ヒ素に対する山内自身の研究と混同した証言である。その信憑性は低く、山内証言を採用する場合には、濃度が桁数で異なる点に十分注意すべきである。半導体工業労働者のような数百 ppm という高濃度ヒ素汚染頭髪なら誤差範囲内で問題とされない還元しすぎによる 3 価ヒ素の出現は、林頭髪のような低濃度では無視できなくなる。

ヒジキには数十 ppm という濃度のヒ素が含まれており（乾燥ヒジキ重量基準）、ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置<sup>22)</sup>でもヒジキの商品包装の外側から数十秒測定するだけでヒ素濃度が分析できる。ヒジキ料理の煮汁にも数 ppm（煮汁重量基準）のヒ素が浸出している<sup>23)</sup>。

山内鑑定のヒ素濃度の精度について考察する。林真須美「の DMA は前頭部も後頭部も、右側も左側もほとんど近似した値が示されております。そして、一番下のこの正常値 100 名の値の 0.020 という値にも近似しております。すなわち、通常頭髪というのは、どこの部位を測っても大体近似した値が出るということが、この DMA の値からも言えるんじゃないかと思う」（第 37 回公判速記録<sup>17)</sup> p.76）と表 3<sup>12)</sup>を指して証言している。0.020（100 名正常値）、0.026、0.029、0.031、0.037 ppm という広がった範囲の濃度が、「大体近似した値」と山内が証言した事からもわかるように、頭髪という個人差のある試料を、精度があまり良くない「超低温捕集－還元気化－原子吸光」法で分析した

精度は表 3 の有効数字として示された 1 ppb の桁（ppm で表した小数点以下 3 桁目）ではなく、10 ppb の桁がすでに怪しいことを意味している。この精度の見積もりは、先行研究<sup>19, 20)</sup>と比較しても矛盾はない。表 3 の濃度は各 1 回だけしか分析していないので、水酸化ナトリウム水溶液への溶解操作と「超低温捕集－還元気化－原子吸光」法を合わせた分析操作全体のバラツキの大きさは判断できない。この粗い分析精度は、人間ドックの、例えば腫瘍マーカーの数値のセンスである。人間ドックなら、異常値が出た後は精密検査や経過観察するが、山内鑑定では精密検査なしで癌を宣告するようなものである。山内鑑定の林頭髪分析では繰り返し再現性はチェックされていない。強いて言えば、左前頭部、右前頭部、右後頭部、左後頭部 4 か所の DMA 値を再現性のチェックと考えることができるが、そうすると、分析値としての精度はせいぜい 10 ppb の桁である。たった 1 回の、それも右側前頭部 1 点だけの 3 価の異常値で外部付着を結論したことになり、死刑の根拠としては薄弱すぎる。しかも上述したようにコントロールからも 3 価ヒ素は検出される。林頭髪の長さ方向のヒ素分布がテールの無いピーク形状であること、3 価ヒ素の存在、という 2 つの理由によって、ヒ素外部付着が証明されたとしている。

地裁判決<sup>3)</sup> pp.395-396 で裁判官は、

毛髪から検出された砒素が、体内に摂取された砒素が毛髪内に残留しているもの（以下、「体内性の砒素」という）なのか、あるいは毛髪の外部に付着しているものなのかについては、一般人の毛髪からは無機砒素やジメチル化砒素（DMA）は検出されるが、無機の 3 価砒素は検出されないとい



う砒素の形態からの判別が可能であり、また、体内性の砒素は、どの部位の毛髪を分析しても、全体的に計測されるのに対し、外部付着の砒素は、付着部位に特異的に砒素が計測される。さらに、1本の毛髪で見ただけの場合には、体内性の砒素の場合はなだらかなピークとなるが、外部付着の場合は付着部位だけのシャープなピークとなる。

と、外部付着と体内性のヒ素の区別が可能であることを述べている（アンダーラインは河合、以下同様）。このような比較が合理的な意味を持つのは、ヒ素の濃度が高く絶対量が同程度の場合である。Iの頭髪のヒ素濃度は林頭髪の100倍、後述する中井頭髪に付着させたヒ素濃度は10,000倍なので、このようにヒ素濃度が異なる頭髪の線分析の比較は意味がない。濃度が検出下限ぎりぎりなら、テールの部分は検出されず、「体内性の砒素」であっても、「シャープなピーク」となるからである（図1c）。

山内証言では、ヒ素の外部付着を示す最も重要な証言として次の証言がある。

髪の中の部分に外部汚染した場合は、外部汚染した場所のみ砒素が検出されます。それに対しまして体内性の砒素中毒の患者さんですね、急性の砒素中毒の患者さんですけれども、その場合は、和歌山の63人の人たちの検査を私は全部しておりますけれども、そうしますと、必ず一過性の一つのピークの山が出ることは決してございません。必ずなだらかなピークが出てまいります。急性の砒素中毒の方ですと、体内に入って数日後からヒ素が毛髪に移行いたします。そうしますと、毛髪のヒ素濃度は

上昇します。上昇した後、体からヒ素が抜けますと、今度は減衰をしていきます。そうしますと、ピークは当然なだらかなピークをしていきます。それに対してこのようなシャープなピークが一本だけ出た場合には、これは外部付着と考えるべきだと思います。（37回公判速記録<sup>17)</sup> p.83)

しかしながら、和歌山ヒ素事件被害者の生存者63人全員の頭髪の毛根から先端にかけてのヒ素分布の蛍光X線による線分析の事実はない。63人のカレーヒ素事件被害者の尿を山内が分析した事実を、頭髪分析と取り違えて証言したものである。尿と頭髪の分析を取り違えるという有り得ない証言によって、林頭髪の外部付着を決定づける証言となった（上記地裁判決「体内性の砒素の場合はなだらかなピークとなるが、外部付着の場合は付着部位だけのシャープなピークとなる」）。

林頭髪中のヒ素はSPring-8では検出できなかった。換言すれば、SPring-8で検出できないほどヒ素は低濃度であったことを意味している。「いや、それは実際に測定してみまして、砒素すら検出できなかったので、残っていません」（第43回中井証言公判速記録<sup>24)</sup> p.29）と、ヒ素が検出できなかった測定データを廃棄したことを証言している。検出された分析結果だけを鑑定書に報告し、検出できなかった分析結果を廃棄するような報告書（鑑定書）を作成すれば、頭髪には常にヒ素が検出されるという誤った鑑定書になり、到底信頼することはできない。

### 2.3 厚生科研究費補助金報告書

鑑定書<sup>11-14)</sup>は1999年3月-2000年3月にわたって提出され、頭髪に関する山内証言は

2000年8月、中井証言は2000年10月であったが、これらの鑑定とほぼ同時期に和歌山ヒ素事件被害者の頭髮が、山内を研究代表者<sup>15)</sup>、中井を研究分担者<sup>16)</sup>とし、「急性砒素中毒の生体影響と発癌性リスク評価に関する研究」と題する厚生科学研究として行われた（書類上は和歌山ヒ素事件の翌年の1999年度から2001年度まで実施された）。この厚生科学研究に相当するシンクロトロン実験課題は、中井を代表とする課題番号98U004の「急性ヒ素中毒患者の生体試料の非破壊蛍光X線分析」であり、使用ビームラインはKEK-PF BL-4Aであった。Uは緊急課題を意味する。98U004は後述するように1999年2月-6月の3回のビームタイムで合計120時間実験が行われたが、その後98U004の実験は行われていない。山内は2001年度の研究成果を次のように報告した<sup>15)</sup>。

放射光蛍光X線分析法を用いた砒素曝露の検査法に関して急性砒素中毒患者と職業性砒素曝露者の毛髪を用いて検討を試みた。毛髪中砒素の化学状態分析を行った結果、砒素は硫化物に近い形で蓄積していることが判明した。この結果は健常者の毛髪に蓄積する砒素とは化学形が異なっていた。半導体産業従事者の毛髪中砒素は外部汚染によるものと内部曝露によるものを起源とする砒素の存在が示唆された。従来の砒素の分析法においては、一本の毛髪を用いて毛髪中砒素を外部付着砒素と内部砒素とを区別することは不可能なことであった。この研究において、それらの問題に対して可能性が示された。放射光蛍光X線分析は極めて微量な試料により、形態学的知見や元素分布、さらに組織中での化学形との対応

が明確になり、微量元素の組織中における役割の解明への貢献が期待できる手法であることが明らかになった。

一方、中井は2000年4月の分担報告書<sup>16)</sup>で和歌山ヒ素事件の被害者4名の頭髮砒素分析に関して以下のように報告した。

急性患者の毛髪の一次元分析の結果を図5（河合註：本稿の図1b）に示す。急性中毒に特有な砒素の濃集部分に着目すると、砒素のピークは、時間の経過順で先に小さいピーク（河合註：75~80 mmの小さなヒ素ピーク）が、その後大きなピーク（河合註：65~75 mmの強いヒ素ピーク）が見られる。ピークが分かれる理由の一つとして砒素の形態について考察する。体内に摂取された無機砒素はメチル化砒素（MA）、ジメチル化砒素（DMA）、トリメチル化砒素（TMA）の形態へ順次代謝されることが知られており、主としてDMAへ変化するといわれている。代謝された砒素も含め摂取した砒素全体としては大半は尿中から排泄され、無機砒素の多くはこの経路から排出される。その他の砒素の一部は毛髪へ蓄積されるが蓄積性は化学形態の差により異なる傾向があり、主に無機砒素とDMAが蓄積することが認められている。したがって時間の経過順及び量から考えて毛髪中の砒素ピークが分かれるのは化学形態の差によるものである可能性が示唆される。

ヒ素を大量に経口摂取した場合には、頭髮を線分析すると二山構造が観測されると報告されており、鈴木鑑定書のヒ素濃度が毛根側に向かっ

(a)

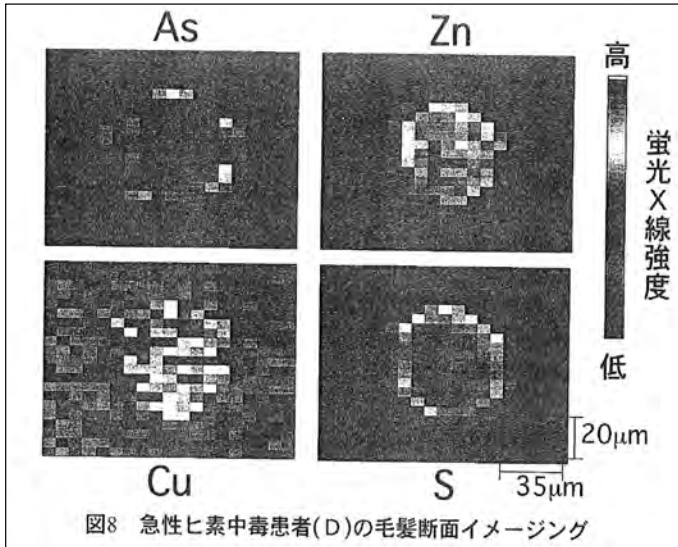
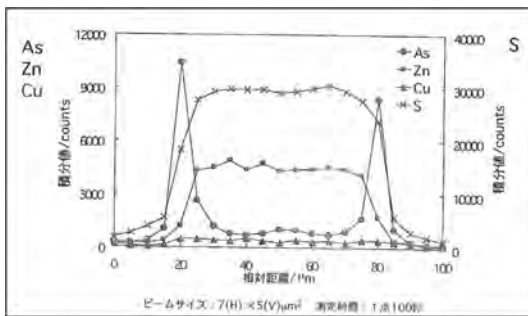


図8 急性ヒ素中毒患者(D)の毛髪断面イメージング

図2 和歌山ヒ素事件被害者の KEK-PF BL-4A における頭髪の面分析結果 (a) とそれから計算した断面分析結果 (b). 厚生科学研究費補助金分担研究報告書<sup>16)</sup>の図8と図9.

(b)



て単調減少する結果 (図 1a) とは明らかに異なる。図 1a の 1 頭髪に出現すべき弱い方のピークは散髪によって失われたか、3 mm 刻みの分析では検出できなかったか、個人差と考えるのが妥当であろう。あるいは多数の頭髪を 3 mm に切って分析したため、1 本の頭髪なら二山になるところが、少しずつ切断位置の誤差が積算されて平均化された可能性もある。経口摂取した場合に二山構造が現れると言うのはいつわかったことなのか不明であるが、厚生科学研究を 98U004 のビームタイムだけで実験したなら、1999 年 6 月までに二山構造がわかっていたはず

である。中井報告書<sup>16)</sup>は 1999 年度の実験報告であり (2000 年 4 月公表)、和歌山地裁の山内・中井の証人尋問は 2000 年 8 月・10 月であったので、証言時には経口摂取ならずすでに二山構造となることがわかっており、外部付着と経口摂取とを区別するためには図 2 に示すような毛髪断面の面分析を行わなければ判断できないことも認識していたはずである。それにもかかわらず和歌山地裁では、図 2 の毛髪断面の面分析をすることなく、区別可能であると証言された。このことは今回新たにわかった極めて重大な新事実である。なお和歌山地裁判決<sup>3)</sup>は 2002 年 12 月 11 日である。

#### 2.4 中井鑑定書

KEK-PF が定期発行していた Photon Factory News にはビームタイム配分結果一覧表が掲載されている。表 4 には和歌山ヒ素事件の頭髪鑑定期間のビームタイムを含む巻号を示した。例えば 1999 年 8 月発行の Photon Factory News

Vol.17, No.2 には表 5 のような記載がある. ここで 98U004 や 97G172 などの課題番号の詳細は Web<sup>25)</sup> に掲載されており, 中井ビームタイムを抜粋すると表 6 のとおりである. 表 5 の記録は, 実験の日程変更などを反映したビームタ

イム利用結果であって, 予定ではない. なお表 5 の BL-11B の行には私のビームタイム 98G120 が記録されている.

中井の BL-4A におけるビームタイムは, 1998 年 12 月から 1999 年 10 月までの期間に表 4 に

表 4 1998 年 12 月-2000 年 12 月の BL-4A 中井ビームタイム掲載号.

Photon Factory News	ビームタイム掲載期間	ビームタイム
Vol.16, No.4, 1999 年 2 月発行	1998 年 10 月~12 月	(A)
Vol.17, No.1, 1999 年 6 月発行	1999 年 1 月~2 月	(B)
Vol.17, No.2, 1999 年 8 月発行	1999 年 4 月~7 月	(C), (D)
Vol.17, No.4, 2000 年 2 月発行	1999 年 10 月~12 月	(E)
Vol.18, No.1, 2000 年 5 月発行	2000 年 1 月~2 月	
Vol.18, No.2, 2000 年 8 月発行	2000 年 4 月~7 月	
Vol.18, No.4, 2001 年 2 月発行	2000 年 10 月~12 月	

表 5 1999 年 5 月 13 日午前 9 時-5 月 17 日午前 9 時までの BL-4A 中井ビームタイム

Date	5/10	5/11	5/12	5/13	5/14	5/15	5/16	5/17	5/18	5/19	5/20							
Time	9	21	9	21	9	21	9	21	9	21	9	21						
Operation	T/M						WED						THU					
1A	USER RUN [30eV]																	
1B	97G200 小林 隆工大)																	
1C																		
2A	97G150 伊藤																	
2C	装置調整																	
3A	97G194 石田(東理大)																	
3B	調整																	
3C	98G011 加藤																	
4A	98G273 渡辺(C2)																	
4B	98U004 中井																	
4C	97G172 中井																	
4E	調整																	
4F	99G042 大橋(B1)																	
4G	98G067 高橋(関西大)																	
5A	共同研究																	
5B	99G117 月原, 99G120 湯井, 98G153 千田, 98G136 野中, 99P005 小田原, 99P002 荒木																	
5C																		
5D																		
5E																		
5F																		
5G																		
5H																		
5I																		
5J																		
5K																		
5L																		
5M																		
5N																		
5O																		
5P																		
5Q																		
5R																		
5S																		
5T																		
5U																		
5V																		
5W																		
5X																		
5Y																		
5Z																		
6A	共同研 97G002 岩澤, 99G064 森賀, 99G069 清水川, 結晶交換, 97G035 舟橋																	
6B																		
6C																		
6D																		
6E																		
6F																		
6G																		
6H																		
6I																		
6J																		
6K																		
6L																		
6M																		
6N																		
6O																		
6P																		
6Q																		
6R																		
6S																		
6T																		
6U																		
6V																		
6W																		
6X																		
6Y																		
6Z																		
7A	共同研究 小林																	
7B																		
7C																		
7D																		
7E																		
7F																		
7G																		
7H																		
7I																		
7J																		
7K																		
7L																		
7M																		
7N																		
7O																		
7P																		
7Q																		
7R																		
7S																		
7T																		
7U																		
7V																		
7W																		
7X																		
7Y																		
7Z																		
8A	99G030 朝島																	
8B																		
8C																		
8D																		
8E																		
8F																		
8G																		
8H																		
8I																		
8J																		
8K																		
8L																		
8M																		
8N																		
8O																		
8P																		
8Q																		
8R																		
8S																		
8T																		
8U																		
8V																		
8W																		
8X																		
8Y																		
8Z																		
9A	98G294 西水, 97G003 阪池, 98G293 遠藤																	
9B																		
9C																		
9D																		
9E																		
9F																		
9G																		
9H																		
9I																		
9J																		
9K																		
9L																		
9M																		
9N																		
9O																		
9P																		
9Q																		
9R																		
9S																		
9T																		
9U																		
9V																		
9W																		
9X																		
9Y																		
9Z																		
10A	97G227 吉田, 97G231 加藤, WG作業, WG作業, 夏期実習																	
10B																		
10C																		
10D																		
10E																		
10F																		
10G																		
10H																		
10I																		
10J																		
10K																		
10L																		
10M																		
10N																		
10O																		
10P																		
10Q																		
10R																		
10S																		
10T																		
10U																		
10V																		
10W																		
10X																		
10Y																		
10Z																		
11A	97G358 関口																	
11B																		
11C																		
11D																		
11E																		
11F																		
11G																		
11H																		
11I																		
11J																		
11K																		
11L																		
11M																		
11N																		
11O																		
11P																		
11Q																		
11R																		
11S																		
11T																		
11U																		
11V																		
11W																		
11X																		
11Y																		
11Z																		
12A	98G120 河合																	

表 6 和歌山ヒ素事件の鑑定及び被害者頭髪分析に使われたと思われる中井泉を実験代表者とする実験課題番号と実験課題名. (Web<sup>25)</sup> から抜粋).

課題番号	実験課題名
97G172	縞状鉄鉱層と宇宙塵の放射光 X 線分析による地球史解読
98U004	急性ヒ素中毒患者の生体試料の非破壊蛍光 X 線分析
98G187	カサガイやヒザラガイの歯舌の 2 次元イメージングと非破壊状態分析
98G391	ヒ素暴露患者の生検試料の蛍光 X 線イメージング
00G336	職業性, 急性および慢性ヒ素中毒患者のヒ素の生体内動態挙動についての研究

(A), (B), (C), (D), (E) で示す 5 回あった。その詳細と矛盾点は以下のとおりである。

(A) 山内鑑定書<sup>12)</sup>によると, 1998 年 12 月 16 日に林頭髪 1 本を KEK-PF BL-4A で測定した。山内が水酸化ナトリウムに加熱溶解して消費した頭髪の残り (採取量の半分) から頭部の「各場所について 3 本ずつを個々にサララップに包んで, そこに毛根側, 毛先側ということマジックで髪の毛を汚染しないように記載をして, 全体を一つの袋の中に入れ」(第 37 回公判速記録<sup>17)</sup> p.80) て SPring-8 または KEK-PF での測定用として中井に渡した。中井に渡された合計 12 本の林頭髪のうち, 3 価ヒ素が検出された右前頭部頭髪 1 本を 1998 年 12 月の KEK-PF のビームタイムで測定した。中井鑑定書<sup>13)</sup>には「注 4) 図 2 は, 1998 年 12 月 14 日~16 日, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設, 蛍光 X 線ビームライン (BL-4A) において, 蛍光 X 線分析を行ったときに得られたスペクトル図である」と 12 月に得られたスペクトル (文献 7 に図 4 左として掲載) が 5 月のビームタイム (C) の鑑定書に掲載されている。12 月に測定した林頭髪の線分析結果は, 山内鑑定書<sup>12)</sup>に掲載されており, 本稿図 3a に示す。図 3a の横軸は 0-10 cm の

範囲である。林真須美の頭髪がちょうど 10 cm であったとは考えにくいので, 4 mm 幅の X 線ビームで毛根側の 0 mm から測定を始め, 96 mm まで測定すると, 0-100 mm を線分析したことになる。ちょうどピークが測定範囲の中央になるので, ここで測定を打ち切ったのであろう。山内から中井へ渡された右前頭部の他の 2 本は分析されていない。図 3a の頭髪の 1 点にヒ素が外部付着していたとするならば, 他の頭髪には 2 点以上に付着したり, 全く付着していなかった頭髪もあるはずである。付着位置も外部付着なら, 52 mm に限ることなく様々な位置に付着したはずである。通常, 未知試料と同程度の濃度のヒ素が確実に付着していることがわかっている頭髪などを使って, 蛍光 X 線検出のための計測機器のパラメータ (アンプゲイン, ディスクリミネータの ULD・LLD, シェーピングタイム, 入射スリット幅, 1 ステップの計数時間, 試料と検出器の距離, 検出器前のフィルター材質と厚さ, 入射 X 線エネルギー, 大気圧か真空かなど) を細かく設定する。ビームラインの測定パラメータの設定が甘い場合には, わずかに検出下限が悪くなるだけでも, せっかくヒ素が付着した頭髪を測定していても何も検出できないということは, 往々にしてあり得ることである。そういう事態を避けるために

も、林頭髪とほぼ同じ濃度でヒ素が確実に付着した頭髪を使ってキャリブレーションすることは必須である。未知試料（この場合、林頭髪）は1回ではなく複数回測定して再現性をチェックする。しかし山内鑑定書の記述は極めて簡単で、「測定条件」は「被験者の頭髪1本をプラスチック製ホルダーに直立させ、それをコンピューターによって制御可能なパルスモーター制御XYステージにのせ、高さ4 mm、幅3 mmのX線を1本の頭髪に照射し、砒素の蛍光X線を200秒測定し、その後照射箇所を4 mmずつずらしていくという方法で

分析した。分析はすべて非接触で遠隔操作で行った（放射光実験は全て、鋼鉄製のハッチという部屋の中で行った）」とあるのがすべてで、何も設定せずいきなり林真須美の頭髪を、0 mmから測定し始めて10 cmまで1ステップ200秒で計数したら、ちょうど頭髪の中央（5 cm）にヒ素のピークが1点だけ（図3a）出てきたという不自然な記述である。後に弁護団が生データの開示を求めて入手したエクセルデータをプロットしたものが図3cである。●はヒ素K $\alpha$ の蛍光X線信号である。■は入射X線の強度が測定時間の経過につれ

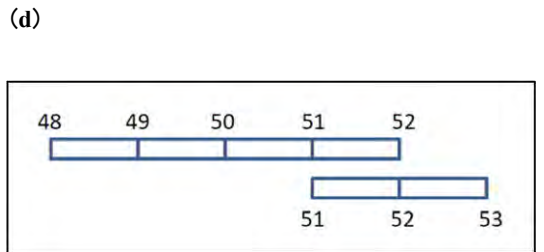
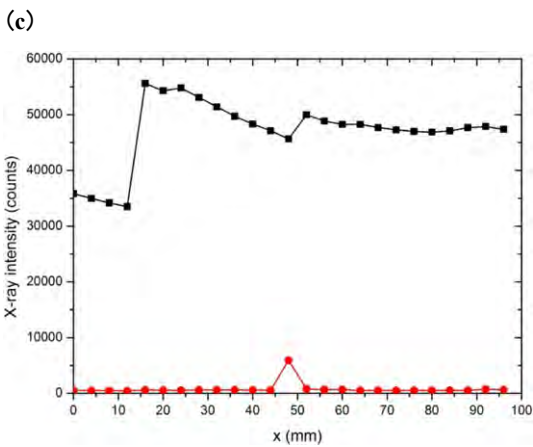
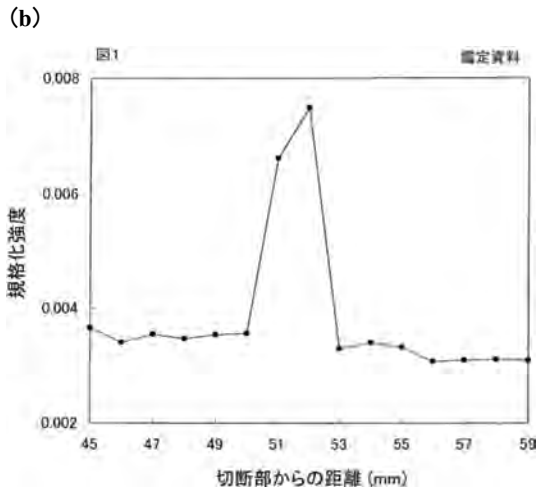
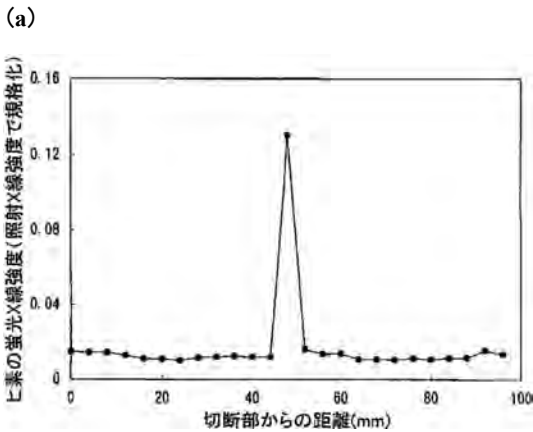


図3 (a) 山内鑑定書<sup>12)</sup>の頭髪のヒ素濃度(4 mm 刻み), (b) 左と同一の頭髪を中井鑑定書<sup>13)</sup>で1 mm 刻みで再測定した結果, (c) 山内鑑定書<sup>12)</sup>の生データのプロット(図3aは●を■で割ったもの), (d) 山内鑑定書<sup>12)</sup>と中井鑑定書<sup>13)</sup>のヒ素付着範囲の比較。

て変動する様子である。図 3c の入射 X 線の強度は 12–16 mm で 33495 カウントが、16–20 mm で 55612 カウントに増大するなど大きく変動する入射光を用いて測定した微弱な蛍光 X 線信号を、変動する入射 X 線強度で割り算したものである。したがって図 3a の細かな変動は信用できない。●の中央の 1 点だけが 5947 カウントで他は 501~804 カウントだったので、最大カウントの 5947 でさえも、入射光 (■) の変動幅よりはるかに小さく、この 1 点だけのデータには信頼性がない。しかもこの時、割り算の分母の入射光強度も同時に極小となっているので、信頼性はさらに低下する。隣接ビームラインで発生した突発的な電気ノイズの可能性も考えられる。これが、中井鑑定書<sup>13)</sup>でビームタイム (C) の時にもう一度同一の頭髪を測定した理由であろう (図 3b)。図 3b は 1 mm 刻みで測定されており、高いカウント値が 2 点だけ得られ、図 3a と合わせて 3 点のヒ素信号が得られたため、ヒ素検出の信頼性は増した。ヒ素は最長 2 mm の長さ、最短で 52 mm の位置 1 点に付着していたと思われる (図 3d 参照)。図 3ab のどちらにしても、同一の頭髪なら、ヒ素の絶対量は不変なので、表 3 の濃度からヒ素の絶対量が計算可能である。ところで、図 3a の頭髪は、測定を始めてから何本目の頭髪だったのであろうか？山内証言<sup>17)</sup>によると中井には 12 本の林頭髪を渡したことになっている。もし 1 本目なら、なぜこの頭髪にヒ素が検出できることが測定前からわかったのであろうか？

(B) 1999 年 2 月 5 日午前 9 時から 2 月 11 日の午前 9 時まで (2 月 8 日月曜午前 9 時から火曜朝 9 時まで) はユーザーのビームタイムは休

止で、加速器のマシスタディ M に割り当てられている)、97G172 と 98U004 を行っている (5 日間、120 時間)。この 2 月のビームタイムの実験は鑑定書に記載されていない。

(C) 5 月 13 日朝 9 時から 5 月 17 日朝 9 時まで 4 日連続で 98U004 と 97G172 を行っている。この実験期間のうち、中井鑑定書<sup>13)</sup>によると 5 月 17 日に 1 mm 幅のビームを用いて 12.2 keV と 12.9 keV の入射 X 線エネルギーで、1 点 50 秒、1 mm ステップで、林 1 本、中井 1 本の合計 2 本の頭髪の線分析が行われた。「注 3) この毛髪 1 本は、本鑑定で使用した鑑定資料のうちの 1 本である」<sup>13)</sup> と、前年 12 月に測定した頭髪と同一の頭髪だったのか、異なるのか、極めて不明瞭な記述である。同一頭髪かそうでないかを故意に不明瞭に記述したものであると思われる。第 43 回公判速記録<sup>24)</sup>では、

弁護人「いずれも被告人の毛髪が対象資料であることは間違いないですよ。」  
(p.40)

中井「はい。」(p.41)

弁護人「で、その資料は被告人の毛髪だけれども、同じものじゃないですよ。」

中井「はい、全く同じサンプルではありません。」

弁護人「要するに、被告人の毛髪二本がここに出ているわけですね。」

中井「そうですね。」

とビームタイム (A) で測定した頭髪とは別の頭髪であると証言している。それにしても「全く同じサンプルではありません」とは部分否定なのか全否定なのかはっきりしない奇妙な日本語である。一方、異なる位置では



ないか、と弁護団から意見書が出されたことに対して、和歌山地検福田あずみ検事は「甲63号鑑定と甲1232号鑑定の結果は一致しており、弁護人の指摘は正しくない」（文献26 p.2）と回答した。これは、山内鑑定書<sup>12)</sup>と中井鑑定書<sup>13)</sup>の頭髪のヒ素付着位置が同一であるという見解であり、頭髪が同一の1本であったと解釈できる。もしくは2本の頭髪であったなら経口摂取を支持する解釈となる。これも新しい事実である。

図3bを見ると、45 mmの位置から測定を始めて、59 mmまで測定している。ビームタイム(A)と(C)の頭髪が別のものだったなら、なぜ45 mmから測定を始めればヒ素ピークの観測に都合がよいことがわかっていたのであろうか？1点50秒なら図3bの測定は、ステージ移動にかかる時間も含めて15分以内で終わったはずであるが、それほど短時間で測定できるなら、同一頭髪の複数回測定や、異なる頭髪の測定データが無いのはなぜであろうか？このデータはエクセルで与えられており、他の区間(例えば0~45 mmなど)のデータはない。表5の5月13日朝9時から5月16日24時までは何を実験したのであろうか。5月17日午前0時からビームタイム終了の午前9時までの最後の9時間で2本の頭髪を測定した以外の時間は何をしていたのであろうか。中井頭髪にヒ素を強制付着させたものは25 mmの長さを測定している<sup>7)</sup>。この中井頭髪の最高強度の位置で、蛍光X線スペクトルも測定し鑑定書に掲載されている。しかし同じ鑑定書に前年12月のビームタイムで測定した林頭髪の蛍光X線スペクトルを掲載せねばならなかったことの意味は何であろうか？5月のビームタイムでは林頭髪の蛍光X線ス

ペクトルが測定できなかったことを疑わせるものである。弱すぎて蛍光X線スペクトルは測定できなかったのではないか？これは即ちヒ素が低濃度すぎたことを意味するのではないか？

- (D) 6月22日朝9時から6月26日午前9時まで4日連続で、98U004と98G187と98G391を行っている。この時の実験はどの鑑定書にも記載されていない。
- (E) 10月10日午前9時から10月15日午前9時まで(月曜9時-火曜9時までの24時間を除いて)4日間、98G391、98G187を行っている。この時の実験は中井頭髪ヒ素強制付着5か月後1本だけの測定が、「鑑定書(鑑定内容の追加)」<sup>14)</sup>として報告されている。「鑑定書(鑑定内容の追加)」<sup>14)</sup>には、10月13日に1 mm幅のビームを用いて12.25 keVの入射X線エネルギーで、1点50秒、1 mmステップで、中井頭髪1本を測定したことが記載されている。

ビームタイム(A)-(E)と図3からわかることとして、97G172「縞状鉄鉍層と宇宙塵の放射光X線分析による地球史解説」や98U004「急性ヒ素中毒患者の生体試料の非破壊蛍光X線分析」として林や中井頭髪の分析を行ったこと(C)、98G187「カサガイやヒザラガイの歯舌の2次元イメージングと非破壊状態分析」という実験として中井自身の頭髪分析を行ったこと(E)、というように、実験課題名と実験の内容は必ずしも一致しておらず、「急性ヒ素中毒患者」の頭髪を測定する実験課題を流用して、鑑定書に記載の林頭髪やヒ素外部付着中井頭髪を分析していたことがわかる。

なお中井が代表となっている2000G336「職



業性、急性および慢性ヒ素中毒患者のヒ素の体内動態挙動についての研究」(表6)のビームタイムが2000年11月21日9時～22日21時と2000年12月8日9時～11日9時に行われているが、表2からわかるように地裁証言後の実験であるためここでの議論からは除外した。

ビームタイム(A)～(E)では、実際にはどのような実験を行いどのような結果が得られたかを確認する目的で、ビームタイム申請書・利用報告書やビームライン実験ノートの開示を高エネルギー研に対して請求した。高エネルギー研からはビームタイム申請書・利用報告書は廃棄して存在しない、ビームライン実験ノートは存在するが該当するビームタイムの記述はないという回答であった。ビームタイム申請書も利用報告書も存在せず、ビームタイム(A)～(E)でどんな実験が実行されたか一切の記録が残っていないならば、それはそれで放射線防護上でも、巨費を投じた実験の記録を廃棄したという意味でも大問題である。KEK-PFの実験費用は各ビームライン当たり4万円/時間の程度である。400時間のビームタイムは1600万円に相当する。

## 2.5 鑑定実験がどのようなものであったかの推測

高エネルギー研の情報開示がないので、ビームタイム(A)～(E)がどのように使われたのかわからない。そこで、分析化学研究者の常識として頭髪鑑定実験がどのようなものであったのかを推測することにする。なお図1aと図3abは文献<sup>7)</sup>にも掲載したが、蛍光X線スペクトルなどの図の重複掲載は避けたので、文献<sup>7)</sup>(Webで公開)も合わせて参照してほしい。以下の(i)～(vi)は河合の推測であることをあら

かじめ断っておく。

(i) 12月のビームタイムでは、紙コップなどを測定後、ほぼ同じ条件で続けて頭髪を測定したところ、最初の1本でヒ素が図3aの位置に検出できたのであろう。ただし紙コップなどは「ヒ素の蛍光X線で検出器が飽和して測定不能になるほど多量のヒ素がほぼ紙コップ全面に付着していることが判明した」(文献27のAppendix D)と別の中井鑑定書<sup>30)</sup>にあるので、非常に強い蛍光X線で検出器が飽和するのを防ぐために、フィルターを用いた可能性もある。紙コップと頭髪とでは同じ条件での測定は不可能である。もしもSEMで像観察していれば、亜ヒ酸粒子が付着した頭髪は容易に見つけることができたはずである。しかも外部付着か経口摂取かをSEM像観察で判定可能である。あらかじめヒ素が確実に付着した頭髪も用意せず、SEM像もなしで、いきなり図3aが得られたとすれば、よほど運が良かったというほかない。

(ii) 事件のあった年の12月のビームタイム(A)で林頭髪1本を線分析し1点のヒ素ピークを発見しただけではデータの信頼性に乏しい。再実験、すなわち他の林頭髪でも同じ傾向があるかどうかを測定したり、同一の頭髪で同じ位置にヒ素が検出できるかという実験を行うのは研究者の常識である。翌1999年2月のビームタイム(B)では林の他の頭髪について、5日間、120時間のビームタイムの相当な時間をこれらの実験にあてたはずである。厚生科学研究費補助金はまだ交付が決まっていなくても、すでに入手したカレー事件被害者(4名うち1点は新生児)と半導体産業従事者(2名)の頭髪、中国内モンゴル

地方の慢性ヒ素中毒患者の皮膚2点、和歌山カレー事件被害者の出産後のへその緒、健常者の毛髪断面なども分析したはずである。ビームタイムは120時間でも不足したはずである。

- (iii) 5月のビームタイム(C)では、同じ実験を繰り返してもビームタイム(B)の繰り返して林の頭髪からは何ら新しいデータが得られない可能性があるため、4月20日に5月の実験準備のために、中井自身の頭髪に指で亜ヒ酸を付着させ、洗髪など通常の生活をした後、5月13日に毛根から5mm付近を切断して林頭髪の対照試料とした。なお、頭髪における外部汚染のヒ素がどのような合成洗剤や蒸留水、あるいはアルコールでも完全に除去することができないことは、1988年のYamato<sup>20)</sup>の論文に記載されており、洗髪などの通常の生活を1か月程度行ってもヒ素が残留することは織り込み済みであったはずである。この中井頭髪をビームタイム(C)で測定すると同時に、前年12月のビームタイム(A)でヒ素検出に成功した同一の林頭髪を、4mm刻みから1mm刻みへと細かくし、スキャン範囲を45-60mmに狭めて5月のビームタイム(C)の96時間で再測定した。そうしたところ中井頭髪・林12月頭髪の2本ともにヒ素が検出されたので、中井鑑定書<sup>13)</sup>として提出した。63人の被害者のうち、「和歌山の砒素混入カレー事件にて発生した急性砒素中毒患者4点(うち1点は新生児)、半導体産業従事者の毛髪2点」<sup>16)</sup>も厚生科学研究として測定したが、この分析はビームタイム(B)~(E)(1999年)のどこで行ったかは不明である。また2000年にもビームタイムはあったので、そこで測定した可能性もある。厚生科学研究費補助金報告書<sup>16)</sup>には「急

性ヒ素中毒患者(A)」と「急性ヒ素中毒患者(D)」の2人分のデータだけが掲載されている。他の2名の被害者頭髪からはヒ素は検出されなかったのであろうか?

- (iv) 5月と同じ実験条件のもとに6月のビームタイム(D)で再び96時間を使って、他の林頭髪にもヒ素を検出しようと測定したが、ヒ素は検出されず、鑑定書は書かなかった。
- (v) 前年12月(A)と5月(C)の実験結果だけではデータ不足なので、10月(E)に96時間のビームタイムを使って、中井頭髪に5か月後もなおヒ素が付着し続けていることを示した。この時のヒ素蛍光X線強度は弱く、測定にはビームタイム(C)よりも長時間を要したはずである。98U004として実験しないで、98G187を使ったということは、98U004のビームタイムを使い切ったためと考えられる。ヒ素が付着した林の第2の頭髪が発見できなかったので98G187をやむなく流用して中井頭髪5か月後のデータを鑑定書とした。
- (vi) 緊急実験課題98U004は2月9日9時から48時間、5月13日9時から36時間、6月22日9時から36時間の合計120時間のビームタイムが使われたので、6月まででビームタイムは使い切っている可能性が大きい。1998年12月から1999年10月までの実験で鑑定書に記載されているデータは、(a)ヒ素付着直後の中井頭髪の蛍光X線スペクトル、(b)その線分析結果、(c)5か月後の中井頭髪の線分析結果という中井頭髪3つのデータが掲載されている。一方、林頭髪についても(d)4mm刻み、(e)その蛍光X線スペクトル、(f)1mm刻み、という3つのデータが掲載されているだけである。中井頭髪は異なる2本の測定データであるのに対して、林の(d)、(e)、

(f) はすべて同じ1本の頭髪の測定結果の可能性が高い。

### 3. ヒ素濃度の定量計算をすると比較に意味がないこと

中井鑑定書<sup>13)</sup>ではヒ素濃度を算出していないため正確な濃度は不明であるが、頭髪中の平均的な硫黄濃度を5%として<sup>28)</sup>、KEK-PFビームライン(BL)4Aで長年使われてきたファンダメンタル・パラメータ<sup>29)</sup>から、13 keV入射X線に対するヒ素と硫黄の質量吸収係数・蛍光収率等をもとに計算すれば、真空中で測定した場合の、硫黄とヒ素の蛍光X線強度比は1.5:63になる(重量濃度同一なら)、中井鑑定書<sup>13)</sup>の蛍光X線スペクトル(文献7に図4右として掲載)のヒ素K $\alpha$ ピーク(線分析の最強の位置でスペクトルを測定)と硫黄K $\alpha$ 線(2.3 keV)の強度比を基に、中井頭髪に強制付着させたヒ素濃度は、0.1%のオーダーと計算できた<sup>7,9)</sup>。試料と検出器の距離は鑑定書には書かれていないので、空気に吸収されやすい硫黄の蛍光X線がどの程度減衰するかは不明であり、この濃度推定値の不確かさは大きい。厚生科学研究費補助金報告書には図4が実験配置として掲載されているので、5月のビームタイム(C)

の中井頭髪は真空中での測定であったと考えられるが、一方で1998年12月のビームタイム(A)の実験は真空チャンバーの蓋が開いており(図5<sup>30)</sup>)、林頭髪の蛍光X線スペクトル(文献7に図4左として掲載)は硫黄K $\alpha$ 線が弱すぎるので、大気中での測定であったと考えられる。すなわち、林と中井頭髪は異なる条件の測定であって単純に比較することはできない。判決は桁数が何桁も違うヒ素濃度やヒ素絶対量を不用意に比較して結論を導いているが、何桁も桁数の違う濃度の比較に意味はない。

以上をまとめると、頭髪中のヒ素濃度は、

$$\begin{aligned} & \text{林真須美} (\sim 100 \text{ ppb}) < \text{I氏} (\sim 10 \text{ ppm}) \\ & < \text{中井泉} (\sim 0.1\%) \quad (1) \end{aligned}$$

という関係があり(「 $\sim$ 」はオーダーの意)、重量濃度は2桁(100倍)ずつ濃くなる。重量濃度でヒ素1 ppmとは頭髪の重量を基準としてその1,000,000分の1のヒ素を含む。1 ppbは同様に1,000,000,000分の1のヒ素を含む。

最高裁の上告棄却理由「②被告人の頭髪からも高濃度の砒素が検出されており、その付着状況から被告人が亜砒酸等を取り扱っていたと推認できること」は、山内鑑定書<sup>12)</sup>、第37回公

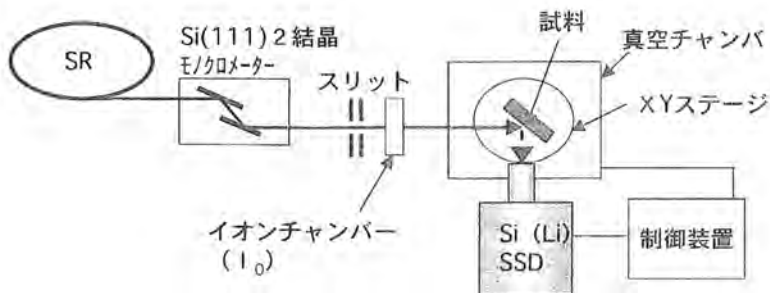


図4 厚生科学研究費補助金報告書の実験配置<sup>16)</sup>。

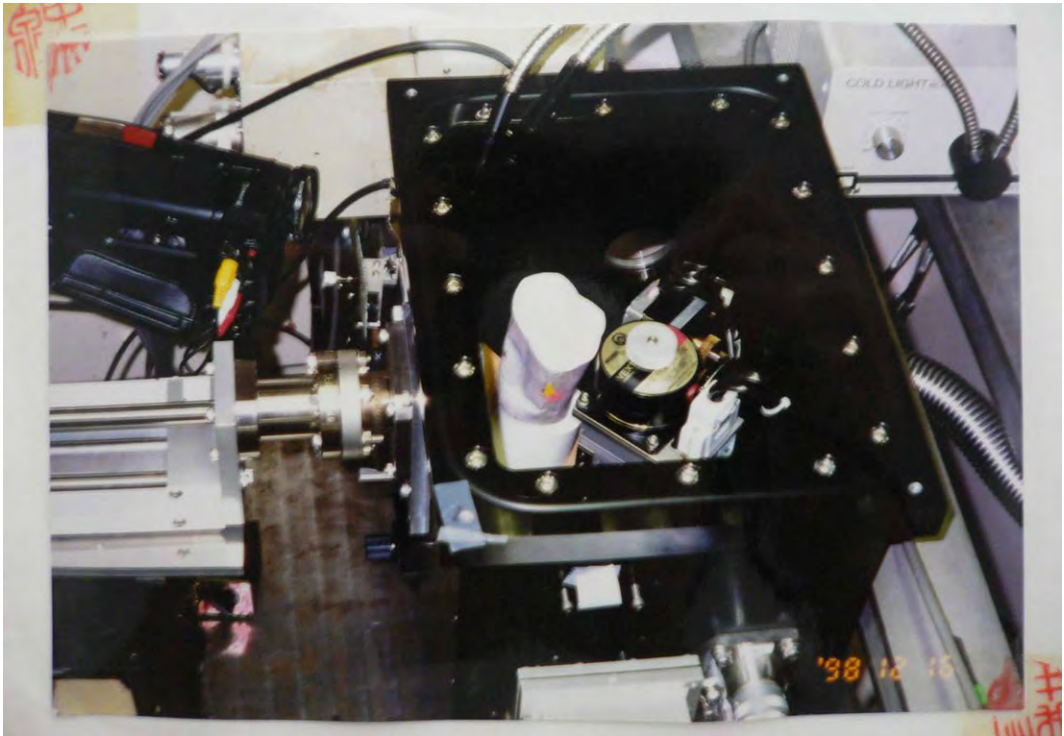


図5 1998年12月16日撮影のKEK BL-4Aで紙コップ鑑定写真実験配置<sup>30)</sup>.

判速記録<sup>17)</sup>、中井鑑定書<sup>13)</sup>、中井鑑定追加<sup>14)</sup>を根拠とするものであった。

中井頭髪のヒ素濃度は、Iより2桁高濃度であった。中井鑑定書<sup>13)</sup>では、林頭髪の一万倍のヒ素濃度の中井頭髪と比較をおこなうことによって、林頭髪には指で刷り込むほどの高濃度ヒ素が付着していた印象を与えた。一万分の一の濃度のヒ素は、たとえ一か所にヒ素が付着していても、もとの中井頭髪のヒ素濃度分布グラフの一万分の一の縦軸高さについて言及していることになり、その比較に意味がないのは明らかである。

#### 4. 結論

本稿の結論は以下のように列挙できる。

① 山内証言は、自身の行った63名のカレーヒ

素事件被害者の尿分析と、4名だけしか行っていない頭髪分析（しかも公表されているのは2名だけ）とを混同した証言であり、その混同した証言を基に、林真須美の頭髪への高濃度亜ヒ酸の外部付着が裁判で認定された。公判速記録の山内証言は、これ以外にも専門家にしか真偽が判定できない、問題のある証言が多く（例えば頭髪重量基準濃度と水溶液重量基準濃度の取り違いなど）、その検証を行う必要がある。

② 林真須美、I氏、中井のヒ素頭髪濃度は、概略、100 ppb、10 ppm、0.1%という100倍ずつ異なる濃度であった。したがってこれらの比較に意味はない。

③ 林真須美の頭髪付着とされた3価ヒ素量 $10^{-10}$  g (Appendix 参照) は、同じ2 mmの長

さの頭髪に含まれる海産物由来の経口摂取ヒ素量  $10^{-12}$  g より 2 桁多い。  $10^{-10}$  g の林の頭髪付着 3 価ヒ素量を粒子径に換算すると、  $3 \mu\text{m}$  (すべての頭髪に平均 1 粒ずつ付着していた場合) -  $11 \mu\text{m}$  (50 本中の 1 本の頭髪に 1 粒付着していた場合) である。これは PM 2.5 から PM10 の粒子サイズであり、PM 2.5 はタバコの煙程度の大きさである。経口摂取した 1 頭髪ヒ素量の  $10^{-9}$  g より林頭髪ヒ素量は 1 桁少ない。ただし  $10^{-10}$  g などのヒ素量は山内の得た 3 価ヒ素濃度が頭髪の 1 点に濃集したと仮定した場合であって、仮定が多すぎるため、また山内の分析操作中に還元されすぎた可能性もあるため、信頼性は低い。濃度の点では、林頭髪の総ヒ素濃度は 159 ppb であり、聖マリアンナ医科大学教員 100 名中 7 名の頭髪ヒ素濃度が 140-340 ppb<sup>20)</sup> だったことと比較して、高濃度とは言えない。再分析が必要である。

- ④ 林真須美の頭髪には 3 価ヒ素が検出されたが、山内の論文<sup>19)</sup>によると健常人(コントロール)でも林と同じオーダーの 3 価ヒ素が検出された結果が報告されている。この論文は 3 価ヒ素と付着ヒ素との相関を否定するものであるにもかかわらず、裁判では一切触れられなかった。3 価ヒ素と付着ヒ素との相関に関する追加鑑定が必要である。
- ⑤ 夏祭りの日から 4 か月後まで 3 価ヒ素が頭髪に付着して酸化されなかったとは考えにくい。頭髪付着亜ヒ酸の酸化反応速度に関する追加鑑定が必要である。
- ⑥ 中井鑑定では、ブランク(またはコントロール)の測定を行わずに、ヒ素蛍光 X 線スペクトルを報告しているが、分析化学ではブランク(またはコントロール)との差のみが意味

を持ち、鑑定書に提示された X 線スペクトル測定結果だけからはヒ素の局所的な付着を結論することはできない。ブランク・スペクトルを開示すべきである。

- ⑦ 「いや、それは実際に測定してみまして、砒素すら検出できなかったので、残っていません」第 43 回公判速記録<sup>22)</sup> p.29) という廃棄された SPring-8 の測定データは、ヒ素絶対量が少なかったことを示す重要な証拠である。付着ヒ素濃度が低すぎるか、ヒ素絶対量が少なすぎて検出できなかったことを意味する。実験データを廃棄することは研究者として有り得ないことである。何らかの不都合なデータだったため廃棄したと証言した可能性が高く、隠ぺいしたデータを開示すべきである。厚生科研費補助金報告書には和歌山ヒ素事件被害者の頭髪は 4 名測定したうちの 2 名分のデータしか掲載されていない。他の 2 名からヒ素は検出されなかったのではないかとシンクロトロン放射光による林頭髪鑑定は、同一の 1 本の頭髪を 3 回測定しただけである。2 回は KEK-PF, 1 回は SPring-8 である。このうち、1 回の分析結果を「砒素すら検出できなかったので、残っていません」として開示しない事実の意味するところを重くとらえるべきである。
- ⑧ 中井頭髪の KEK-PF によるヒ素分布グラフの横軸の線の太さに入るほど、林頭髪のヒ素濃度は低かった。最高裁の上告棄却理由の②「高濃度」と言う記述は、間違いである。中井頭髪の横軸の太さに入るほど微弱な林のヒ素ピークを、何をもって高濃度と断じたのか? 中井頭髪へ指ですり込んで強制付着させた亜ヒ酸と混同していることは明らかである。
- ⑨ 地裁判決では「体内性の砒素は、どの部位の

毛髪を分析しても、全体的に計測されるのに対し、外部付着の砒素は、付着部位に特異的に砒素が計測される」と言うが、厚生科研費補助金報告書によると、地裁判決時にはすでに経口摂取ヒ素と外部付着ヒ素の区別が鑑定書の実験だけではできないことが山内・中井にはわかっていた。経口摂取と外部付着が区別できるという証言は現在に至るまで訂正されていない。

- ⑩ 最高裁の上告棄却理由「②被告人の頭髮からも高濃度の砒素が検出されており、その付着状況から被告人が亜砒酸等を取り扱っていたと推認できること」において、ヒ素は高濃度とは言えないことを示した。また、1本の頭髮しか分析されておらず、複数の頭髮に対する再現性はチェックされていない。複数の頭髮の系統的な分析で同じ位置にヒ素が検出されたなら、Iに比べ十分低い濃度のヒ素（海産物や亜ヒ酸）を経口摂取した可能性が高く、むしろ無実の積極的な証拠となる。上告棄却理由「①上記カレーに混入されたものと組成上の特徴を同じくする亜砒酸が、被告人の自宅等から発見されていること」が否定された現在、1本の頭髮のヒ素濃度が健常者と同じであったという事実を、中井頭髮のごとく1万倍高濃度の亜ヒ酸が付着したものと取り違えた上告棄却理由②は、果たして意味を持つのか？

## 謝 辞

弁護士 小田幸児さん、ルイ・パストゥール医学研究センター 津久井淑子さん、龍谷大学 木村祐子さんには、厚生科研費補助金報告書入手、医学論文の翻訳、非公開厚生科研費補助金報告書入手などで助けていただきました。KEK-PF

のAさんにはBL-4Aの定量分析のファンダメンタルパラメータを教えていただきました。藤並喜徳郎さんにはウエラ化粧品の頭髮に関するデータを教えていただきました。中部大学 井上嘉則さんには、LC-ICP/MS等によるヒ素形態別分離について教えていただきました。弁護士 植田豊さんと大堀晃生さんには高エネルギー研に対して情報公開請求をしていただきました。ここに列挙して感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Y. Kimura: Forensic analysis in the Wakayama Arsenic Case, *Forensic Sci. Rev.*, **26** (2), 145-152 (2014).  
[www.forensicsciencereview.com](http://www.forensicsciencereview.com)
- 2) 石塚伸一：和歌山カレー毒物混入事件再審請求と科学鑑定－科学証拠への信用性の揺らぎ，法律時報，**86** (10), 96-103 (2014).
- 3) 小川育央，遠藤邦彦，藤本ちあき：和歌山地裁判決，平成14年12月11日（2002）：判例タイムズ No.1122 (2003.8.30) 臨時増刊，特報和歌山カレー毒物混入事件判決，pp.464 (1)-122 (343) (2003).
- 4) 河合 潤：和歌山カレーヒ素事件における卓上型蛍光 X 線分析の役割，X 線分析の進歩，**45**, 71-85 (2014).
- 5) Anthony T. Tu, 河合 潤：和歌山カレーヒ素事件鑑定における赤外吸収分光の役割，X 線分析の進歩，**45**, 87-98 (2014).
- 6) 河合 潤：直感的化学分析のすすめ 6，木を見て森を見ない分析，現代化学，No.519 (6月号)，64-66 (2014).
- 7) 河合 潤：和歌山カレーヒ素事件鑑定の問題点，海洋化学研究，**27** (2), 111-123 (2014).  
[http://www.oceanchemistry.org/publications/TRIOC/PDF/trioc\\_2014\\_27\\_113.pdf](http://www.oceanchemistry.org/publications/TRIOC/PDF/trioc_2014_27_113.pdf)
- 8) 那須弘平，藤田宙靖，堀籠幸男，田原睦夫，近藤崇晴：最高裁判決（2009）.  
<http://www.courts.go.jp/hanrei/pdf/20090422180047.pdf>
- 9) 河合 潤：鑑定書補充書－頭髮鑑定，弁第 35 号証。

- 2014年9月15日(2014).
- 10) 鈴木康弘, 丸茂義輝: 鑑定書, 検甲第627号証, 平成11年2月9日(1999).
- 11) 山内博供述調書, 検甲第652号証, 平成10年12月22日(1998).
- 12) 山内博: 鑑定報告書, 検甲第63号証, 平成11年3月29日(1999).
- 13) 中井泉: 鑑定書, 検甲第1232号証, 平成11年7月23日(1999).
- 14) 中井泉: 鑑定書(鑑定内容の追加), 検甲第1294号証, 平成12年3月28日(2000).
- 15) 山内博: 急性砒素中毒の生体影響と発癌性リスク評価に関する研究, 厚生労働省科学研究費補助金2001年度総括研究報告書(2002).  
<http://research-er.jp/projects/view/127346>  
 平成11年度(1999年度)研究報告書(2000年4月)の全文  
<http://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD02.do?resrchNum=199900701A>  
 と平成12年度(2000年度)研究報告書(2001年4月)の全文  
<http://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD02.do?resrchNum=200000759A>  
 は公開されているが, 平成13年(2001年度)総括研究(79.200100953A)報告書は概要版  
<http://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=200100953A>  
 のみしか公開されていない。  
 本文で引用した「従来の砒素の分析法においては, 一本の毛髪を用いて毛髪中砒素を外部付着砒素と内部砒素とを区別することは不可能なことであった。この研究において, それらの問題に対して可能性が示された。」という記述は  
<http://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=200100953A>  
 にある。
- 16) 中井泉: 「放射光蛍光X線分析による砒素の生体挙動に関する研究」, 厚生科研費補助金(生活安全総合研究事業)分担研究報告書「急性砒素中毒の生体影響と発癌性リスク評価に関する研究, 平成11年度」, pp.24-41(2000).  
<http://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD02.do?resrchNum=199900701A>
- 17) 山内博証言: 第37回公判速記録, 平成12年8月9日(2000).
- 18) ウエラ化粧品(ドイツ, 現P&G社)資料.  
[http://oita-kaku.lolipop.jp/w\\_b\\_theory.htm](http://oita-kaku.lolipop.jp/w_b_theory.htm)  
 この文献はWeb掲載のものであるが, 洙田明男: 健康者の毛髪の比重について, 日本皮膚科学会雑誌, **73**(2), 114-127(1963)の毛髪の比重とも一致し, また1mg/15cmという線密度は, 毛髪比重値を使えば毛髪直径が80 $\mu$ mであると算出できるため, 毛髪の直径は長さ方向にも変動があり, 毛髪ごとにも変動することを考慮すれば, 洙田明男の毛髪直径70 $\mu$ mともほぼ一致するので, 十分に信頼できる値が記載されていると判断できる。
- 19) Y. Yamaura, H. Yamauchi: Arsenic metabolites in hair, blood and urine in workers exposed to arsenic trioxide, *Industrial Health*, **18**, 203-210(1980).
- 20) N. Yamato: Concentrations and chemical species of arsenic in human urine and hair, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 633-640(1988).
- 21) M. Bissen, F. H. Frimmel: Arsenic - a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **31**(2), 97-107(2003).
- 22) 遠山恵夫, 河合潤: 「ハンドヘルド蛍光X線分析の裏技」, (2014), (アグネ技術センター).
- 23) 劉穎, 今宿晋, 河合潤: ハンディーサイズ全反射蛍光X線分析装置によるひじき浸出水中の微量元素分析, X線分析の進歩, **45**, 203-209(2014).
- 24) 中井泉証言: 第43回公判速記録, 平成12年10月4日(2000).
- 25) PAC採択課題一覧.  
[http://pfwww.kek.jp/users\\_info/pac\\_proposals/](http://pfwww.kek.jp/users_info/pac_proposals/)
- 26) 福田あずみ: 鑑定請求に対する意見書, 平成24年3月23日(2012).
- 27) 河合潤: 和歌山カレー事件鑑定資料の軽元素組成の解析, X線分析の進歩, **44**, 165-184(2013).
- 28) 斉文啓, 河合潤, 福島整, 飯田厚夫, 古谷圭一, 合志陽一: 高分解能蛍光X線分析法による毛髪中の硫黄の状態分析, 分析化学, **36**, 301-305(1987).
- 29) 表7のデータ, KEK-PE A氏.

表7 13 keV X線に対する  
ファンダメンタル・パラメータ

Elements	Fluor. Y.	K/L excitation prob.	K $\alpha$ emis. prob.	Mass abs. coef.	Product
S	0.08	0.91	0.94	22	1.53
As	0.57	0.86	0.87	149	63

## Appendix

表3によると、右前頭部頭髪に付着した3価ヒ素は90 ppbである。図3でたまたま分析した1本の頭髪にヒ素が付着していたことから、山内が分析した50本のすべての頭髪の1か所に同量のヒ素が付着していた場合と、この1本だけにヒ素が付着していた場合について計算を行う。

全ての頭髪に図3abのようにヒ素が平均1か所に付着していた場合、山内鑑定の90 ppbの3価ヒ素は、図Aに示すように2 mmの範囲内に集中して付着していると考えられる。頭髪の全長を15 cmと仮定して、頭髪1本当たり、ヒ素は15 cm (= 1 mg)<sup>18)</sup>の90 ppbなので、51-53 mmの位置には、

$$1[\text{mg}] \times 90 \times 10^{-9} = 9 \times 10^{-11} [\text{g}] \quad (\text{A1})$$

の3価Asが集中して付着していたと計算できる。

この林頭髪1本への付着ヒ素量 $9 \times 10^{-11}$  gは、経口摂取したIの頭髪1本全体に含まれるヒ素量 $8.7 \times 10^{-10}$  gと比較して、1桁低いヒ素量である。I頭髪には二山構造のうちの1つしかピークが出ていない。日常の食生活で蓄積されるヒ素濃度80 ppbを15 cm長の頭髪1本あたりのヒ素重量に換算すると $8 \times 10^{-11}$  gとなる。ヒ素が外部付着している2 mmの区間の食生活由来ヒ素重量は、経口摂取によるヒ素のブランク濃度

30) 中井 泉：鑑定書，検甲第1170号証，平成11年2月19日（1999）。

値80 ppbを2 mmの区間に換算すると、

$$8 \times 10^{-11} [\text{g}] \times \frac{2}{150} = 0.11 \times 10^{-11} [\text{g}] \quad (\text{A2})$$

となる。この関係を図Aに示した。

Iの頭髪には、全頭髪に1本あたり $8.7 \times 10^{-10}$  gだけヒ素が含まれているが、林の頭髪には、右前頭部だけに1本あたり $9 \times 10^{-11}$  gの外部付着ヒ素が含まれていたと計算できた。右前頭部頭髪（10万本の1/4）に1本あたり $9 \times 10^{-11}$  gのヒ素が外部付着していたと仮定すれば林全頭髪では、

$$9 \times 10^{-11} [\text{g}] \times 100,000 \times \frac{1}{4} \sim 10^{-6} [\text{g}] \quad (\text{A3})$$

となるので、林頭髪の右前頭部のすべての頭髪にそれぞれ1か所ヒ素が付着していたと仮定した場合には、I頭髪の経口摂取ヒ素量 $10^{-4}$  gより2桁低い。

次に、山内鑑定で分析した50本の中の1本の頭髪のみにヒ素が付着していたとすれば、式(A1)の50倍の量のヒ素量 $4.5 \times 10^{-9}$  gが50本中1本の頭髪の2 mmの区間だけに付着していたことになる。たまたまKEK-PFで分析した1本に図3aのごとくヒ素のピークが見つかる確率が1/50であるとは考えにくい。

外部付着した微小粒子は、風に乗って粒子と



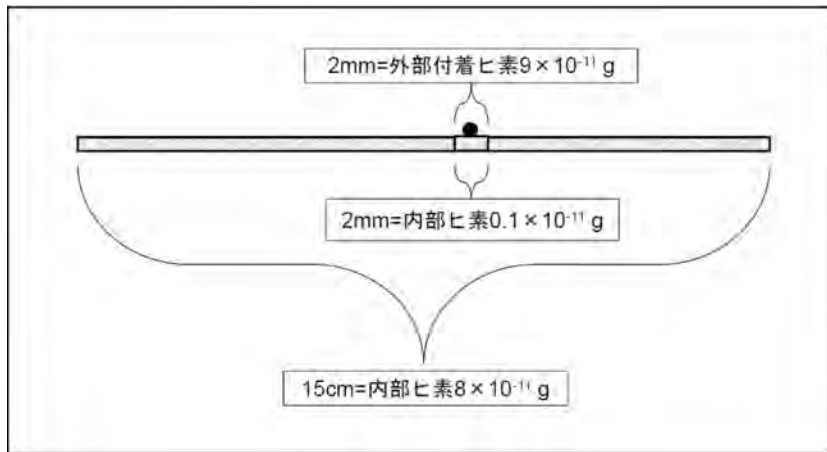


図 A 経口摂取したヒ素（内部ヒ素）と外部付着ヒ素の計算値。

して移動し、最終的に頭髪に付着したと考えられるが、それならば  $\text{As}_2\text{O}_3$  の密度  $3.74 \text{ g/cm}^3$  を用いて頭髪上の付着長さに換算すれば、 $\sqrt[3]{4/3} = 1.10 \div 1$  と近似して（As 76% が  $\text{As}_2\text{O}_3$  100% に相当するので、As と  $\text{As}_2\text{O}_3$  とを同一視することに相当する）、

$$\begin{aligned} & \sqrt[3]{\frac{90 \times 10^{-12} [\text{g}]}{3.74 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}} \\ &= 3 [\mu\text{m}] \leq d \leq \sqrt[3]{\frac{4.5 \times 10^{-9} [\text{g}]}{3.74 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}} \quad (\text{A4}) \\ &= 11 [\mu\text{m}] \end{aligned}$$

式 (A4) の径  $d$  の亜ヒ酸粒子が頭髪に付着したことになる。図 3a によると毛根端から 48～52 mm にヒ素粒子が付着、図 3b によると、51～53 mm にヒ素粒子が付着していることがわかるので、図 4 に示すように 52 mm 付近にスポット的に 1 点付着していたと考えられる。ただし、山内鑑定書<sup>12)</sup> と中井鑑定書<sup>13)</sup> との頭髪位置の再現精度は、頭髪を測定ステージへ固定した際の精度になるので、たいして良くはない。

文献<sup>4)</sup> の図 4 左に示したスペクトルのブラ

ンク測定（すなわち Fig.3a の 48–52 mm の区間以外の位置で蛍光 X 線スペクトルを測定すること）はなされておらず、もしヒ素が外部付着していない部分の頭髪を測定したら、正常値 80 ppb 程度のヒ素に対応して、文献<sup>4)</sup> の図 4 左の数分の一の強度のヒ素ピークが観測された可能性も否定できない。ブランク・スペクトルは必ず測定しているはずであり、これを開示すべきである。

2 回の鑑定で用いた KEK-PF の BL-4A ビームラインの検出下限 (MDL) は sub-ppm (すなわち数百 ppb) と考えられるので、48 mm から 52 mm 以外の位置のヒ素ピークは検出できなかったかもしれないが、検出できないなら検出できないことを示すのが鑑定である。開示しなかったのは、何らかの不都合な理由があったからであろう。

(校正時の追加) 本文では 2 本の頭髪と同じ位置に As が検出されたので、本当は 1 本だったとして論を進めた。しかし、もし 2 本だったならどういふことが言えるであろうか？ 健常者と同程度の As 濃度で、たまたま測定した 2 本の

頭髪の毛根側からほぼ同じ距離に As が検出されたことになる。写真 1 は林真須美宅台所流し引出し第 3 段目と 4 段目、写真 2 はその内容を広げた写真である（和歌山東警察署が 1998 年 10 月 4 日に家宅捜索した時の写真、甲 20 号証）。ヒジキが異常に多い。ノリや海藻サラダも見える。要するに As を含む乾物が多い。本文中でヒジキには数十 ppm の As が含まれており、簡単に分析できることを述べた。これらの食品やカニなどを大量に食べる習慣が林家に

あったなら、本文図 3a, b や表 3 に示した程度のヒ素が検出されても不思議はない。しかもまた測定した 2 本の頭髪の同じ位置であるから、これはもう半年前にヒジキのような海産物をたくさん食べたことを示すだけである。もし将来、任意の第 3 本目の頭髪を測定して、まともや同じ位置に As が出たら、これはもう単なるヒジキの食べ過ぎを KEK-PF を用いたためにヒ素の外部付着だと誤認してしまった分析だったことになる。



写真 1 (左) 台所流し引出し 3 段目, (右) 台所流し引出し 4 段目。



写真 2 (左) 引出し 3 段目の内容物, (右) 引出し 4 段目の内容物。