

# 蛍光 X 線分析の精度について —和歌山カレーヒ素事件の呪縛

## On the Precision of X-Ray Fluorescence Analysis —As an X-Ray Forensic Analysis

『X 線分析の進歩』 前共同編集委員長  
河合 潤  
Jun KAWAI

### 1. はじめに

私は 36 集 (2005 年) から前号の 49 集 (2018 年) まで 14 年間, 本誌『X 線分析の進歩』誌の編集委員長または共同編集委員長を務めてきた<sup>1)</sup>. 2012 年頃から和歌山カレーヒ素事件<sup>2)</sup>の鑑定に問題があることを発言しましたが<sup>3)</sup>, 本誌の「編者のことば」では, 編集委員長という立場としてこの事件の鑑定に触れることは避けてきた. しかし「今回の巻でちょうど節目の 50 号になるので, 少しアーカイブ的な記事を企画しています. ついては, これまでに本誌の編集にあたられてこられた先生方に, 『X 線分析の進歩』に関する寄稿文のご執筆をお願いしたいと思います。」という依頼を受けたので, 今まで (共同) 編集委員長として発言を控えてきたことを書くことにしたい.

分析化学は社会問題を解決する上で重要な役割を果たしてきた. その一方で, 高度経済成長期の重大問題であった公害<sup>4)</sup> に対しては, 分析化学研究者の多くが「御用学者」として解決

を遅らせたこともまた事実である (Wikipedia で「御用学者」を引くと, 奇しくも後述する「ナイロンザイル事件」が「御用学者」の例として出ていた).

『公害原論』で有名な宇井純 (1932-2006) の弟の故宇井倬二が X 線分析研究懇談会の運営委員であったことは X 線分析研究者として誇るべきことである. 明治大学で開催された X 線分析討論会の帰りに, JR 御茶ノ水駅へ向かおうとすると, 倬二さんから「河合君, ちょっとコーヒーでも飲んでゆこうか」と喫茶店に誘われて研究のアイデアを教えてもらったこともあった. 国立環境研究所理事長だった合志陽一と宇井倬二は東大工業分析化学コースのほぼ同じ学年だった. 東大教授時代の合志が, 沖縄出張から帰ると「ちょっと宇井 (純) さんのところにも寄ってきた」と言うのを聞いたことがある.

### 2. 蛍光 X 線分析の定量精度の虚構

応物誌に「和歌山毒カレー事件の鑑定では, 亜ヒ酸に含まれる微量重元素が決め手になっ

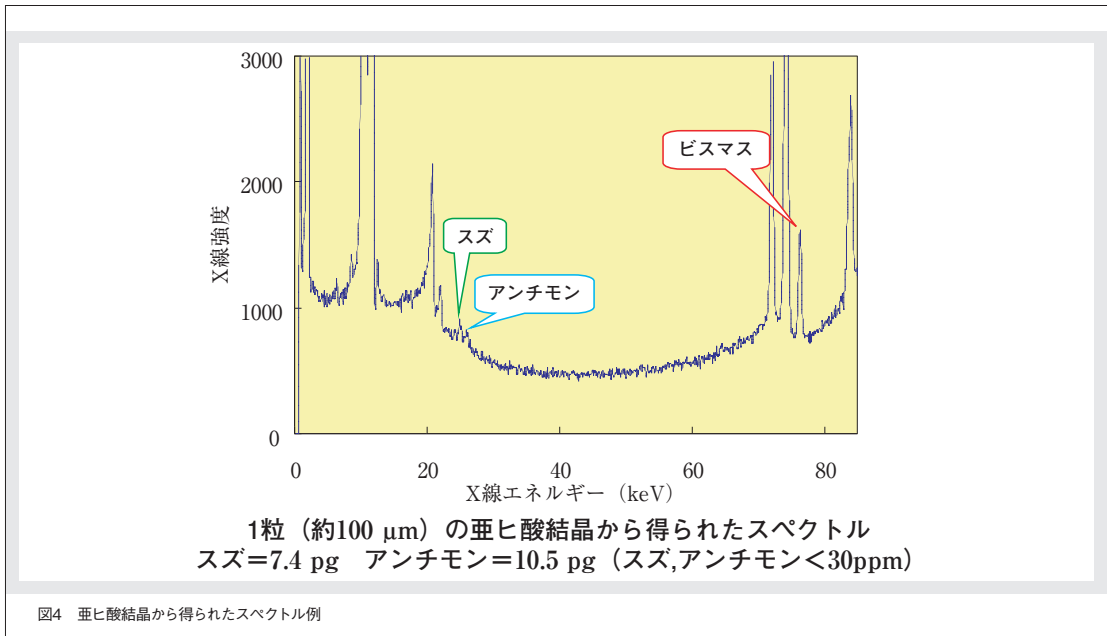


図4 亜ヒ酸結晶から得られたスペクトル例

図1 中井泉応物誌<sup>5)</sup> 図10と等価な図. 文献6)から引用.

た. 当時測定した, 粒径約 100  $\mu\text{m}$  の 1 粒の亜ヒ酸の高エネルギー蛍光 X 線スペクトルを図 10 に示す. このスペクトルに見られるアンチモン, スズ, ビスマスが異同識別に使われた. その濃度は数十 ppm レベルと低く, かつ鑑定試料である被告の家にあったプラスチック容器に付着していた亜ヒ酸は, 顕微鏡でやっと見える程度の極微量であった. SPring-8 の放射光を励起源とする高エネルギー蛍光 X 線分析を使うと, 顕微鏡で見ないと扱えない 1 粒の試料でも図 10 のように容易に分析できたが, 他の分析法では分析できなかった.<sup>5)</sup> と書かれた論文<sup>5)</sup> がある. この論文の図 10 のキャプションには「1 粒 (約 100  $\mu\text{m}$ ) の亜ヒ酸結晶から得られたスペクトル (おおよその含有量: スズ = 7.4 pg, アンチモン = 10.5 pg, 濃度としては 30 ppm 以下).」と書かれている. 和歌山カレーヒ素事件<sup>2)</sup> で超微量分析に成功し, その結果犯人逮捕につながっ

たという実績を基に書かれた解説論文である. 「図 10」と同じで, より高画質のスペクトルが堀場製作所 Readout 誌<sup>6)</sup> に出ているので, 図 1 に示す. この図を見ると, SPring-8 では 100  $\mu\text{m}$  の粒子 1 個を分析するだけで, 20 ~ 30 ppm のスズやアンチモン濃度が有効数字 2 ~ 3 桁の高精度で分析でき, 別ロットの亜ヒ酸との異同識別までできるほど放射光蛍光 X 線分析が優れた分析方法であることを, 読者が理解するであろう内容が書かれている. 蛍光 X 線分析に少し詳しい研究者なら, 100 マイクロメートルの粒子 1 個を分析しても, スズ = 7.4 pg, アンチモン = 10.5 pg という有効数字 2 ~ 3 桁の定量精度の分析値が得られるはずがないことを知っている. 応物誌のこの論文は応用物理学会の権威によってそういう疑問を打ち消す論文となっている. さらに, この粒子の Sn/Sb 比  $7.4/10.5 = 0.70$  は, 林真須美死刑囚の家にあった亜ヒ酸の Sn/Sb

(3) 上記(c)について

確かに 2005 年に執筆した「応用物理第 74 巻第 4 号蛍光 X 線分析の現状と展望」458 頁の図 10 に、スズとアンチモンの含有量を数字で載せたことに間違いはない。

しかし、この投稿は、一般人向けの記事であり、本文を読めばわかるが、「和歌山毒カレー事件の鑑定では、亜ヒ酸に含まれる微量重元素が決め手になった。

当時測定した、粒経約 100  $\mu\text{m}$  の 1 粒の亜ヒ酸の高エネルギー蛍光 X 線スペクトルを図 10 に示す。」「SPring8 の放射光を励起源とする高エネルギー蛍光 X 線分析を使うと、顕微鏡で見ないと扱えない 1 粒の資料でも図 10 のように容易に分析できたが、他の分析法では分析できなかった。」という脈絡の中で図 10 を載せたものである。

そのため、1 辺約 100  $\mu\text{m}$  の立方体 1 粒中に含まれるスズやアンチモンの重さを数字で表した方が、どれだけ微量であるかを実感しやすいと考え、科警研の分析した濃度を用いて計算によって算出した。

具体的には、1 辺 100  $\mu\text{m}$  の立方体の亜ヒ酸 1 粒の体積を算出し、arsenolite  $\text{As}_2\text{O}_3$  の密度 (3.87g/cm<sup>3</sup>) をかけて、1 粒の質量をもとめ、ICP-AES で科警研が分析したスズやアンチモンの濃度をかけて計算上算出した値である。

よって、この数字は解説文をわかりやすくするために科警研の数値を用いて計算したもので、私が定量分析したものではない。

図 2 大阪高等検察庁検察官の 2018 年 4 月 13 日付「上申書」に添付された 2018 年 4 月 4 日付中井泉「回答書」<sup>7)</sup> の抜粋。

比  $0.85 \pm 0.12$  とも、カレーにヒ素を入れたとされる青色紙カップ付着亜ヒ酸の Sn/Sb 比 1.09 とも異なる。当時、和歌山には林家の亜ヒ酸以外の亜ヒ酸は存在していなかったと裁判で認定された<sup>2)</sup>。公判では 50 kg 亜ヒ酸入りドラム缶にして「ひと月に 1 トンの注文を受けたり、一回に 50 キログラム缶 10 本の注文を受けたこともあったように覚えています。」という証言があったが無視された。しかし、応物誌の定量値が SPring-8 で得られるはずがないことから、(i) 和歌山県警が同一製造社製の別ロットの亜ヒ酸を入手していたこと、(ii) 「定量値『スズ = 7.4 pg, アンチモン = 10.5 pg (スズ, アンチモン < 30 ppm)』は SPring-8 の測定スペクトルから得られた数値ではなく、ICP-AES など別の分析方法によって得られた数値であること。」という 2 点を大阪高等裁判所に指摘した。図 2

の回答書<sup>7)</sup> が、河合の指摘 (i) (ii) への大阪高等検察庁の回答である。(i) については、そもそも大阪高検が無視している。大阪高検と大阪高裁を経て届いた回答書<sup>7)</sup> には、「ICP-AES で科警研が分析したスズやアンチモンの濃度をかけて計算上算出した値である。」と書かれているので、放射光蛍光 X 線分析で得られた定量値ではないことがわかる。応物誌の論文には科警研の ICP 分析のことは一切書かれておらず、応物誌論文は科警研のデータを盗用した論文であり、その定量値が SPring-8 で得られたかのように偽る論文であると言わざるを得ない。

### 3. 米国イノセンス・プロジェクトと NRC レポート

米国では 2 人の弁護士 (Barry Scheck と Peter Neufeld) が 1990 年代に「イノセンス・プロジェ

クト」を立ち上げ、従来の鑑定で死刑囚となった 130 人以上が冤罪であることを DNA 鑑定で立証した。これを契機に、上下院議会在米科学アカデミー (NRC) に命じて作成させたレポートが、「NRC レポート」<sup>8)</sup> である。科学鑑定の多くが、実際は科学的ではなかった、という衝撃的な指摘が「NRC レポート」に書かれている。

米国のテレビドラマ CSI (科学捜査班) は、高い人気がある一方で、「CSI シンドローム」や「CSI エフェクト」と呼ばれる弊害を広めたこともしばしば指摘されてきた。「鑑定すれば何でもすぐに分かる」と陪審員や裁判官が誤解しやすい内容のドラマである。

テレビドラマ CSI に対抗して、Barry Scheck は冤罪死刑囚を救う本人役として米国テレビドラマ The Good Wife に出演するなどした (good wife innocence project の 4 単語で Google 検索すれば見つかる)。科学鑑定を過大に評価しすぎると冤罪を生むことが一般にも広く知られるようになった。テレビドラマ CSI が突如打ち切られた理由の一つでもある。

National Geographic 誌は「科学で迫る真犯人—指紋は信頼できる証拠か?」という特集を 2016 年 7 月号で組んだ。英語版の原題は「The Real CSI, The New Science of Solving Crime」であってテレビドラマ CSI に批判的な内容の記事である。NRC レポート<sup>8)</sup> を高く評価してもいる。「ここ 10 年ほどで、鑑識の手法の多くはドラマで描かれるよりもはるかに信頼性が低いことがわかってきた。法廷で鑑定結果が過大に評価されれば、罪のない人が刑務所に送られるなど、不幸な冤罪事件が起こりうる。」と米国テレビドラマシリーズ CSI の内容が行き過ぎであったとナショナル・ジオグラフィック誌は批判している。

#### 4. X線分析がかかわった事件、 白鳥事件とナイロンザイル事件

1955 年北アルプス登山中にナイロンザイルが切れて死亡事故が発生した<sup>9)</sup>。この事故を契機にナイロンザイルは切れやすいことが名古屋大学石岡繁雄によって指摘された。しかし EPMA や X 線回折の世界的権威だった篠田軍治大阪大学教授が、X 線分析方法を使ってナイロンザイルは安全であるというデータを発表し続け、結果的に 20 名以上の人命がナイロンザイル切断によって失われた。ナイロンザイル事件は、分析化学研究者の責任が重いという事実を浮かび上がらせる。ナイロンザイル事件の犠牲者は名古屋大学石岡繁雄の弟だったため、名古屋大学と大阪大学の電子顕微鏡研究者の間に半世紀以上経た現在も、しこりを残している。

白鳥事件の鑑定にかかわったのは、東北大学金研の長崎誠三である<sup>10)</sup>。長崎は弾丸の X 線回折分析と蛍光 X 線分析によって、試射された弾丸が捏造であることを示した。一般には「白鳥決定 (疑わしきは被告人の利益に)」という団藤重光 (最高裁判事, 東大教授) の刑事裁判の原則は再審請求の場合でも適用されるという基準が有名であるが、長崎誠三の鑑定が無ければ「白鳥決定」は生まれなかった。白鳥事件とその鑑定は『作られた証拠—白鳥事件と弾丸鑑定』<sup>10)</sup> に詳しい。

X 線分析の進歩誌を引き受ける出版社がどこもなかったとき、出版を引き受けたのが(株)アグネ技術センターで、長崎誠三は当時社長だった。1983 年出版の第 14 集から出版社がアグネ技術センターに移った。当時の編集委員は浅田栄一、河島磯志、中村利廣、宇井倬二、大野勝美、合志陽一、長崎誠三、深沢力、桃木弘三の 9 名であつ

た。このうち宇井, 合志, 長崎に本稿で触れたのは決して偶然ではない。

## 5. おわりに

米国「NRC レポート」<sup>8)</sup> が出版された後に、NRC レポートの日本版をつくろうという動きが起こり、2013 年に出版されたのが『科学的証拠とこれを用いた裁判の在り方』<sup>11)</sup> である。日本版は「在り方」などと呼ばれて批判の対象になっている。「在り方」は、カレーヒ素事件の鑑定や裁判が成功であったという間違った経験に引きずられた書籍であり、「NRC レポート」とは逆の立場から書かれている。カレーヒ素事件鑑定が司法をもゆがめていることを示す書籍である。「NRC レポート」のように Web に無料公開されていないのは、広くは読まれたくないからであろうと邪推せざるを得ない。放射光蛍光 X 線分析や ICP についても「在り方」では裁判官が詳しく解説しているが、中井証言等の受け売りである。

X 線分析討論会の討論では、事件当時のカレーヒ素事件鑑定を肯定するコメントを聞くことが多い。最近 2 年の X 線分析討論会では、「SDD には個性は無くどの検出器でも同じスペクトルが測定できる」や、「放射光蛍光 X 線分析はマイクロメータ大の試料でも高感度・高精度に分析できる」などの間違ったコメントを聞いた。NITON ハンドヘルド XRF では SDD の癖をプログラムに記憶させるために約 1 週間を使っているから、SDD の個性は定量精度を左右する。このようなコメントは、たいていは、カレーヒ素事件鑑定を事件当時行った研究者からのコメントである。X 線分析研究が和歌山カレーヒ素事件に呪縛されており、科学研究をゆがめている例である。

なおカレーヒ素事件に関する河合の論文は、「X 線分析の進歩」誌以外には文献<sup>12-16)</sup>等を参照されたい。

## 参考文献

- 1) 河合 潤：編者のことば、X 線分析の進歩、**49** (2018)。
- 2) 「判例時報」誌 No.2345 平成 29 年 11 月 11 日号 (判例時報社)、pp.06-67 に「平成 29 年 3 月 29 日付和歌山地裁和歌山カレー事件再審棄却決定」の全文が収録されている。pp.67-69 は林真須美の弁護士山口健一の「和歌山カレー毒物混入事件再審請求事件について—鑑定の信用性判断、証拠開示命令の在り方を中心に—」と題する論文。大学附属図書館等で閲覧可能。鑑定の「推定力が低下することは否定しがたいものの、とはいえ、亜硫酸自体が一般の社会生活において極めて希少であって、嫌疑亜硫酸と組成上の特徴が合致する亜硫酸を入手することが非常に困難」(原文 p.157, 判例時報 p.54) である等の判示がある。しかし、中井応物誌論文(本稿図 1)のスペクトルの存在により、この判示が誤りであったことが明らかとなった。
- 3) 河合 潤：和歌山カレーヒ素事件鑑定資料—蛍光 X 線分析、X 線分析の進歩、**43**, 49-87 (2012) が和歌山カレーヒ素事件に関する私の最初の論文である。
- 4) 西村 肇, 岡本達明：“水俣病の科学”, 日本評論社 (2001) [第 55 回毎日出版文化賞受賞], 増補版 (2006)。宇井純と同級生だった西村肇東大教授が書いた本。
- 5) 中井 泉：蛍光 X 線分析の現状と展望, 応用物理, **74** (4), 453-461 (2005)。  
<http://www.jsap.or.jp/ap/2005/04/index.xml>
- 6) 中井 泉：物質の過去を X 線で読む物質史, Readout (堀場製作所), **33**, 38-44 (2007)。  
<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/article/x-1682/>  
英語版：[http://www.horiba.com/uploads/media/RE12-08-044\\_01.pdf](http://www.horiba.com/uploads/media/RE12-08-044_01.pdf)

- 7) 中井 泉：回答書(検3号)，2018年4月4日。
- 8) 『NRC レポート』のPDF版は <http://www.nap.edu/catalog/12589/strengthening-forensic-science-in-the-united-states-a-path-forward> (12589 までをインプットすればよい) にゲストとして自分のメールアドレスを入力すれば冊子全体をダウンロードできる。
- 9) 石岡繁雄，相田武男：“石岡繁雄が語る氷壁・ナイロンザイル事件の真実”，(2009)，(あるむ)。
- 10) 長崎誠三：“作られた証拠—白鳥事件と弾丸鑑定”，(2003)，(アグネ技術センター)。
- 11) 黒崎久仁彦，岡田雄一，遠藤邦彦，前田 巖：“科学的証拠とこれを用いた裁判の在り方”，司法研修所編，(2013)，(法曹界)。
- 12) 河合 潤：和歌山毒物カレー事件の鑑定の信頼性は十分であったか，現代化学，2013年6月号(No.507)，42-46(2013)。
- 13) 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，2014年6月号(No.519)，64-66(2014)。
- 14) 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)。(オープンアクセス)
- 15) J. Kawai: Forensic analysis of arsenic poisoning in Japan by synchrotron radiation X-ray fluorescence, *X-Ray Spectrometry*, **43**, 2-12 (2014)。(オープンアクセス)
- 16) J. Kawai: Revisit of forensic analysis of arsenic poisoning case 1998, *Advances in X-Ray Analysis*, **57**, 177-184 (2014)。