

## 第4回法医中毒研究会総会・勉強会 プログラム

平成28年6月15日（水）

### 法医中毒研究会総会 17時（日本法医学会評議員会終了後）～

開会の挨拶

法医中毒研究会会長 久保真一（福岡大）

総会議事

事務局 福家千昭（琉球大）

1. 活動報告
2. 会計報告
3. その他

### 法医中毒研究会勉強会 17時20分頃（総会終了後）～18時30分

テーマ：無機物中毒事例

座長：守屋文夫（川崎医福大）

矢島大介（千葉大）

1. 亜セレン酸ナトリウムが検出された一剖検例

福島医大 加藤菜穂

2. 青酸中毒分析例

琉球大 福家千昭

3. 参考資料（解剖前の情報ではわからなかったシアン事例）

### 懇親会 19時～

\*勉強会と同一会場での開催のため、準備に約30分かかります。ご了承ください。

## 1. 亜セレン酸ナトリウムが検出された一剖検例

福島県立医科大学医学部法医学講座 加藤菜穂

【事例の概要】70 歳代男性。駐車車輛の脇で死亡しているのを発見された。車内に遺書めいたメモがあり、口元に橙色の液体が付着していたため薬物中毒による自殺が強く疑われたが、中毒起因物質不明のため遺体発見 3 日後に司法解剖となった。

【剖検所見】鼻腔・口腔内に橙色液が貯留、喉頭・気管内・食道～空腸にかけて橙褐色液を容れ、粘膜は強く着色していた。胃大弯側の漿膜とこれに接する小腸のところどころにも着色があり、橙色の腹水が 30ml 貯留していた。凝血が極めて強く、肺動静脈内をはじめ、血管内には樹枝状の凝血が充満していた。胸腹腔内臓器は全般に貧血様であった。回盲部に Borrmann 2 型腫瘍があり、病理組織上高分化型腺癌であった。

【薬毒物検査】剖検時に採取した心臓血及び胃内容物について、福島県警科学捜査研究所に薬毒物検査を依頼した。胃内容物の X 線回折で亜セレン酸ナトリウムが検出され、ICP-MS による半定量では、血中セレン濃度は約  $2.7\mu\text{g/ml}$  であったとの回答を得た。血液からはセレン代謝物であるジメチルセレンも検出され、その濃度は  $0.4\mu\text{g/ml}$  であった。なおトライエージ（検体：血清）は陰性、GC-MS による薬毒物スクリーニング（検体：右心臓血、QuEChERS 法による抽出）ではカフェインが検出された。また、右心臓血中エタノール濃度は  $0.02\text{mg/ml}$ 、アセトン濃度は  $0.04\text{mg/ml}$  であった。

【動物実験による検証】C57BL/6J 雄性マウス 4 匹を用い、LD50 の 5 倍相当の亜セレン酸ナトリウム水溶液を経口投与したところ、全てが約 2 時間以内に死亡した。マウスの胃～小腸粘膜口側 1/2 程度は橙色調に着色し、ジメチルセレンによると思われるニンニク様の異臭を認めた。死亡直後の心臓穿刺により採取された血液は高度に濃縮し一部凝血していた。なお本実験は福島医大動物実験委員会の承認を得て行った。

【考察】過去に報告されたセレン中毒死亡例の血中濃度 ( $0.5\sim 18\mu\text{g/m}$ ) から、本屍の死因はセレン中毒と判断した。亜セレン酸ナトリウムは白色粉末であり、水溶液は無色透明であるが、本屍で見られた消化管粘膜及び内容物の橙色調の着色は、胃酸の影響下にタンパク質と反応して生じた種々のセレン化合物によるものと考えられた。本屍の服用毒物は判明していないが、動物実験結果からは、本屍に見られた消化管粘膜及び内容物の着色や高度の凝血などの特徴的な所見は亜セレン酸ナトリウム服用で生じうると考えられた。

## 2. 青酸中毒分析例

琉球大学大学院医学研究科法医学講座 福家千昭

【事例の概要】河原で身元不明の男性の死体が発見された。発見現場にはタオル、タバコ、ライター、靴などが散乱していたが、身元がわかるようなものはなかった。

【剖検所見】前面に淡赤色の死斑が中程度出現し、強い指圧で部分的に消退する。左右手・足は漂母皮化を呈する。口腔粘膜の糜爛。胃体部粘膜に出血様変化を認める。他に死因となるような損傷や病変は認められない。

【薬毒物検査】エタノール 陰性、Triage 陰性、GC-MS、HPLC による薬物検索 陰性、GC-FTD による薬物検索 溶媒ピークよりも前に出現するピーク有り、青酸 検出。

### 【液液抽出 GC-FTD による血液中青酸の分析】

ガスクロマトグラフによる生体試料中の青酸の定量分析の前処理法としては気化平衡法が行われている。この場合、青酸を気化するためにバイアルを封入後に酸を添加する必要があるが、他の試料の影響を防ぐために注入操作に注意を要する。しかし、他の前処理法の報告は見あたらない。そこで、血液中の青酸の有機溶媒による液液抽出法を検討した。

青酸の分析は、水素炎熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフとポーラスポリマー系の Gasukuropak54 を充填したパックドカラムを使用して行った。有機溶媒による抽出条件を検討したところ、試料 100  $\mu$ l に内部標準液 (100  $\mu$ g/ml プロピオニトリル液) 100  $\mu$ l と塩化ナトリウム 0.1 g、酢酸エチル 200  $\mu$ l、42.5 %リン酸 10  $\mu$ l を加え、ボルテックスミキサーで攪拌後遠心分離することにより、効率的に青酸を有機層に抽出することができた。本分析法は生理状態の血液中青酸濃度から 20  $\mu$ g/ml まで定量が可能であった。

本事例の心臓血中青酸濃度は 4.2  $\mu$ g/ml (ヘッドスペース法: 4.8  $\mu$ g/ml) で致死濃度 (3–5  $\mu$ g/ml) に相当するものであり、死因は青酸中毒とした。後日、この男性の身元が判明し、貴金属加工の仕事をしており、仕事場の金庫よりシアン化カリウムのビンが発見された。

### 3. 参考資料（解剖前の情報ではわからなかったシアン事例）

#### 【事例 1】

あずま屋内で高校生が死亡しており、検視では病死とされたが、ご遺族の強い希望で解剖となった。口腔や食道の粘膜に異常は認めないが、胃粘膜だけが極めて強く腐食していた。シアンの可能性も考慮し分析を行ったところ、致死量を超えるシアンが検出された。後に、自宅から空のカプセルが発見され、これにシアン化合物を詰めた上での自殺と推定された。

#### 【事例 2】

ホテルの客室で死亡しており外傷は認めなかった。解剖の結果、消化管の腐食は認めなかったが、致死量を超えるシアンを検出した。死者はシアン化物を扱っている工場勤務で、シアンに関する知識があり、多量の水に希釈して飲用したために粘膜の腐食が生じなかったものと推測された。

（提供）信州大学法医学教室 浅村英樹先生

信州大学法医学教室では【事例 1】を経験してから、シアンは全例検査(GC)としている。そのため、その後に【事例 2】を検出できた。摂取の仕方によっては口腔内のシアンチェックでは検出できないものもある。