

## 和歌山カレーヒ素事件鑑定の問題点

河合 潤\*

### 1. 和歌山カレーヒ素事件

私はここ数年間、和歌山カレーヒ素事件のSPring-8（スプリング・エイトと読み、兵庫県西播磨にある大型シンクロトン放射光施設を指す固有名詞）による鑑定の問題点を指摘してきた<sup>1,2)</sup>。カレーヒ素事件は、1998年の和歌山



写真1 紙コップ（証拠7）。As75%, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で99%の亜ヒ酸粉末が約35mg内面に付着していた。

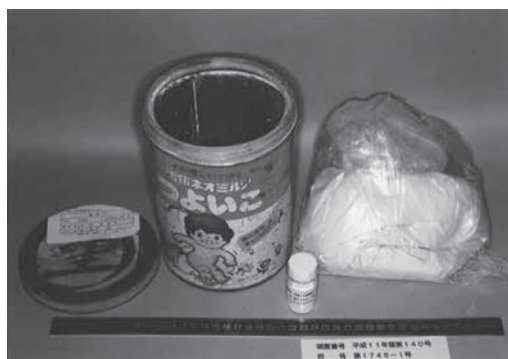


写真2 旧宅のガレージに放置されていたミルク缶とその内容物（As49%）の粉末（証拠5）、透明袋に移された亜ヒ酸粉末、さらに小瓶に分取された亜ヒ酸粉末が写っている。

市の住宅街の夏祭りで、紙コップ（写真1）でカレーにヒ素が入れられ、4名の死者を含む67名の被害者を出した殺人・殺人未遂事件である。紙コップはカレー鍋近くのゴミ袋に捨てられていた唯一の物証である。白アリ駆除業者の妻で保険外交員の林真須美が犯人として逮捕され、SPring-8の超微量分析によって犯人と断定された。和歌山地裁（2002年）、大阪高裁（2005年）で有罪となり、2009年に最高裁で上告棄却となり死刑が確定した。

### 2. 最高裁の上告棄却理由

最高裁の上告棄却理由<sup>3)</sup>は、「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、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、③上記夏祭り当日、被告人のみが上記カレーの入っ



写真3 新宅台所プラスチック容器（証拠6）。

\*京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教授

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ていると認められる」というものである。自白なし・状況証拠のみで死刑が確定したため法学上も議論がある<sup>4)</sup>。上記の①～③の理由のうち①と②が東京理科大学教授 中井泉鑑定人（検察の要請で起訴前鑑定を行ったので、厳密には「鑑定受託者」と呼ばなければならないとコメントした分析化学研究者もいた）によるシンクロトン放射光蛍光 X 線分析である。私は、①の分析に重大な間違いがあったことをこの2～3年指摘してきたが<sup>5,9)</sup>、新たに②についても鑑定の問題点が発覚した<sup>10)</sup>。

「高濃度の砒素」は間違いである。今までに見つかった林真須美死刑囚の頭髪の亜硫酸は、0.1 ナノグラムのヒ素が1か所に濃集した頭髪が1本だけ見ついているだけである。ビームタイム使用記録を鑑定書の日付と突き合わせると、約百時間のシンクロトンビームタイムを4回以上使って亜硫酸が付着した第2の頭髪を探した形跡があるが、ついに発見できなかったと思われる。鑑定書には第2、第3の頭髪の結果の鑑定結果の報告はない。0.1 ナノグラムの亜硫酸粒子はタバコの煙の1粒と同じ大きさである。これが1本の頭髪の1か所に、間接的な方法で付着しているらしいことがわかったことをもって「高濃度の砒素」というのは間違いである。

### 3. SPring-8の実験

1997年末に西播磨で稼働を始めた大型シンクロトン放射光施設 SPring-8 が翌年末にカ

レー事件の鑑定で使われ、100 $\mu\text{m}$  径の亜硫酸微粒子1粒に含まれる数 ppm～数百 ppm の Ba, Sn, Sb, Bi, Mo などの微量不純物元素を検出し、「組成上の特徴を同じくする亜硫酸」によって犯人が特定できたとされている。直径100 $\mu\text{m}$  の亜硫酸粒子は2 $\mu\text{g}$  であるから、その1ppmは2pg、つまり $\sim 10^{-12}\text{g}$  である。1WのX線管を用いた全反射蛍光 X 線分析の検出下限が $\sim \text{pg}$  であり同程度である。後述するように精密すぎるハカリは何の役にも立たない。しかし裁判ではそういう超微量成分の測定ばかりが取り上げられ、本稿で問題にする主成分のヒ素濃度の矛盾点には、私以外、いまだかつてだれも着目した人はいなかった。主成分が一致するか否かは、まず最初にチェックすべきことであり、SPring-8の分析は、分析化学の基本を忘れた分析であった。

SPring-8は、建設に1,000億円をかけた加速器施設である。円周1.5kmの超高真空パイプ内を電子が光速に近い相対論的速度で周回し強力な磁気制動放射 X 線を発生する。カレーヒ素事件の鑑定のための分析費用（電気代を含めた SPring-8 使用料、実験機材、実験および公判で証言するための旅費、鑑定謝礼など）として税金から少なくとも1回、1,500万円支払われたことがわかっている。このような鑑定は2回行われた。SPring-8を鑑定に使うという提案は、中井泉鑑定人の提案である。16年前の当時は SIMS（2次イオン質量分析）や SEM-EDX（走査電子顕微鏡・エネルギー分散 X 線分析）などが半導体工業用に高度に発達しており、これらの分析法を用いる方が適切であった。

### 4. 科学警察研究所（科警研）の ICP-AES 分析

科警研の丸茂ら<sup>11)</sup>は、紙コップに付着した「その全量（29.1mg）を0.5mLの濃硝酸を

表 1 丸茂鑑定による 7 種の証拠亜ヒ酸中の微量成分 (Na, Mg, Al, P, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Se, Sn, Pb, Bi, Ba) 濃度 (ppm) と主成分 As 濃度 (%) とデンブ (IR およびヨウ素デンブ反応)

証拠亜ヒ酸	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Se	Sn	Sb	Pb	Bi	As (%)	デ	Ba
1 M 緑色ドラム缶	35	6	0	5	3	0	1	36	2	203	99±19	23±3	27±1	198±4	57±6	77.0±3.4	無	無
2 M ミルク缶	32	5	0	5	6	0	1	28	2	201	96±24	23±2	27±1	195±3	55±3	77.6±4.0	無	無
3 M 白色缶 (重)	59	105	308	85	3965	2	17	303	2	178	104±13	24±6	28±7	175±8	62±2	68.6±2.2	有	2
4 茶色プラスチック	70	49	170	86	147	4	15	861	4	205	96±2	20±2	23±2	166±3	49±1	65.7±1.6	無	21
5 旧宅ミルク缶	87	203	2266	234	>10000	4	7	153	7	124	62±7	14±2	16±2	120	55	48.7±0.8	有	7
6 新宅プラスチック												SP8	SP8					36, 24*
7 紙コップ	393	16	138	7	79	12	3	146	7	297	111	25	23	180	55	74.8	無	5

デ：デンブ。

SP8：SPRING-8 で 3 元素のピークにより他の証拠品 (1,2,3,4,5,7) と傾向が同じことを確認した (中井鑑定)。  
\*2 粒子のそれぞれ個別の Ba 濃度。

加え、加熱分解し、さらに超純水 0.5mL を加え、5 分間加温攪拌した後、0.5mL の濃塩酸を加えた。溶液を濾過し、不溶物を除去した濾液を超純水を用いて、2.9mL とし、分析用溶液とした。」このとき紙コップから採取した亜ヒ酸の一部は、IR (赤外)、SEM-EDX、ヨウ素デンブ反応等に消費した。

紙コップ以外の亜ヒ酸の「粉末については 250mg を精秤し、2.5mL の濃硝酸を加え、加熱溶解し、さらに超純水 2.5mL を加え、5 分間加温攪拌した後、0.5mL の濃塩酸を加えた。」ろ過後、超純水を用いて 25mL とし、科警研ではセイコーインスツルメンツ SPS-1700HVR 型 ICP-AES で分析した。ミルク缶などから内容物全量を透明袋 (写真 2) へ移し、さらにそれを透明小瓶 (写真 2) へと和歌山科捜研で分取して東京の科警研へ運んだ。科警研では、その透明小瓶の異なる場所から 5 回繰り返し 250mg ずつサンプリングし、サンプリングごとに酸溶解し ICP-AES 分析を繰り返し、5 回の測定から得られた平均濃度と標準偏差を算出した。標準偏差計算の際には n=5 で割らず n-1 で割って正しく計算してあることは科警研に確認した。このような分析で得られた分析値を表 1 に示す。和歌山科捜研で透明小瓶に分取する際に、基本にのってサンプリングし

たか否かは不明である。

林家新宅台所プラスチック容器 (証拠 6) はプラスチック容器に付着した微粒子だったので ICP-AES 分析は行われなかった。表 1 のヨウ素デンブ反応の結果は、後の二宮鑑定<sup>12)</sup>と谷口・早川鑑定<sup>13)</sup>の IR 分析結果とを比較し、丸茂鑑定書のミスプリと思われる点を丸茂氏に確認の上、修正して示してある。

表 1 を詳細に調べてわかること、他の鑑定書と突き合わせてわかることは以下のように列挙できる。

- (1) 証拠 1 と 2 は純粋の亜ヒ酸で、ppm レベルの微量元素を含んでいる。Ba は含まれていない。
- (2) 証拠 3~7 は Ba を含んでいる。
- (3) 証拠 3 と 5 は Ca 濃度が高く、セメントが混ぜられていたと考えられる。Ba は酸に可溶なので Ca 化合物 (例えばセメント) の不純物と考えられる。
- (4) 証拠 4 は Ca が少なく、SEM-EDX で Si が多いことがわかっている。酸に不溶成分中に Ba が含まれていたことから、Ba を含有する SiO<sub>2</sub> (例えば砂) が混合された亜ヒ酸であったと思われる。砂に Ba が含まれることはそれほど珍しい事ではない。

- (5) 証拠1～7はSPring-8によってSb, Sn, BiのK $\alpha$ 線の相対強度比がほぼ同じで、Moも含んでいたため、中井鑑定では、「いずれもモリブデン、アンチモン、錫及びビスマスという4つの重元素不純物を含有していることが判明した。」したがって、これらの亜ヒ酸は「同一物、すなわち、同一の工場が同一の原料を用いて同一の時期に製造した亜ヒ酸である」と結論した。「同一の工場が同一の原料を用いて同一の時期に製造した亜ヒ酸である」とは同一起源であることを意味するが、それを「同一物」と断定したことにより、「組成上の特徴を同じくする亜硫酸」という文言だけが最高裁まで独り歩きした。検察から中井教授への鑑定嘱託内容は「異同識別」であった。デンプンやSiやCaなどの軽元素はSPring-8で検出できなかった。体積の半分近くデンプンが混ざっていても、SPring-8ではその差異は検出できず、混ざっていない亜ヒ酸と同一物にしか見えない。
- (6) ヨウ素デンプン反応と赤外吸収によって、証拠3と5にはデンプンが混ざってあったが、証拠4と7にはデンプンは混ぜられていなかったことがわかっている。
- (7) 紙コップには99%亜ヒ酸が入っていたが、Na濃度(393ppm)が他に比べて有意に高い。またBaも含んでいた。Na濃度が他の証拠亜ヒ酸に比較して高いという事実は、その原因を解明する必要がある。
- (8) 証拠6は微量のため、SPring-8のSb, Sn, Bi, BaとKEK-PF(高エネルギー研フotonファクトリー)のMo検出以外の分析はされていない。科警研はSEM-EDX分析したが、正八面体結晶形

をした粒子1個のEDXスペクトルを測定してヒ素を確認しただけで、その近隣の不定形粒子の組成分析はされなかったことは科警研に確認済みである。

## 5. 紙コップによる高純度化

検察が裁判に提出した「論告」では、林真須美が昔住んでいた旧宅のガレージのミルク缶入り白アリ駆除剤(写真2)(As49%)を、新宅台所のプラスチック容器(写真3)に一部移し、それを夏祭りに紙コップ(写真1)に入れてカレー鍋に投入したという理由により死刑を求刑した。論告には「㊸のプラスチック製容器(写真3)付着の亜硫酸及び㊹の雪印ミルク缶入り亜硫酸(写真2)からもバリウムが検出されたことから、それらの鑑定結果によって、被告人がT方(善明寺の被告人方旧宅)ガレージ内の棚上に残しておいた㊹の雪印ミルク缶(写真2)から亜硫酸を取り出し、これを園部の被告人方に持ち込んで、自分が管理していた㊸のプラスチック製容器(写真3)内に入れて隠し持っていたとする事実が、科学鑑定によって裏付けられたことになるが、さらに、㊺の青色紙コップ(写真1)付着の亜硫酸並びに㊻及び㊼のカレー中から取り出された各亜硫酸からもバリウムが検出されたとする鑑定結果が加わったことにより、被告人が、犯行現場に近い自宅で隠し持っていた㊸のプラスチック製容器(写真3)内の亜硫酸を㊺の青色紙コップ(写真1)に入れて犯行現場に運び、これを東鍋のカレー中に混入した事実も科学鑑定の側面から裏付けられたといえる。

すなわち、㊹の雪印ミルク缶(写真2)入り亜硫酸、㊸のプラスチック製容器(写真3)付着の亜硫酸、㊺の青色紙コップ(写真1)付着の亜硫酸、㊻及び㊼の東鍋のカレー中から取り

表2 証拠1~6の亜ヒ酸を紙コップ(証拠7) 在中の亜ヒ酸の組成にするために必要な操作.

証拠番号	証拠亜ヒ酸	紙コップの亜ヒ酸とはなり得ない理由
1	M 緑色ドラム缶	Ba を含む砂かセメントを1% 加える.
2	M ミルク缶	同上.
3	M 白色缶 (重)	デンプン粉を完全に除去し、セメントを一部だけ残してほとんど除去.
4	茶色プラスチック	砂を一部だけ残してほとんど除去.
5	旧宅ミルク缶	デンプン粉を完全に除去し、セメントを一部だけ残してほとんど除去.
6	新宅プラスチック	低濃度 As を高純度化する.

出された亜硫酸が、いずれもバリウムを含有するという科学鑑定によって、1本の線で結ばれたことになるのである。」と書かれている。

紙コップ(写真1)はAs75%であるが、旧宅ミルク缶(写真2)はAs49%であり、亜ヒ酸とはほぼ同体積のセメントやデンプンが混ざっていた。したがって写真2→写真3→写真1へ亜ヒ酸を移動すると49%→75%に高純度化する。したがって検察の論告は間違いである。

写真2では、ミルク缶の内容物が透明袋に入れて分離されている。新宅の台所プラスチック容器(写真3)は、写真2のミルク缶のほぼ2倍の容積である(写真2と写真3のモノサシの長さは40cm)。写真3のプラスチック容器に粉末を入れるなら、常識的には半分くらいは入れると考えられるので、写真2のミルク缶にはほとんど何も残っていないはずであるが、写真2の透明袋の中身はミルク缶に戻せば7.8割以上となるように見える。体積からも検察の論告が間違いであることは明らかである。

## 6. なぜ重要な主成分濃度が見落とされたか?

和歌山地裁は判決で、写真2のミルク缶中の亜ヒ酸(証拠5)、写真3のプラスチック容器(証拠6)、その他4点の亜ヒ酸を含めた合計6点(証拠1~証拠6)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」と結論した。裁判官は、論告よりも拘束条件をゆるめて6点の亜ヒ酸の「いずれか」とぼかした表現をしているが、表2に示すように、証拠1~証拠6のどの亜硫酸も紙コップ(証拠7)の化学成分とはならない。証拠6は正確なAs濃度は不明であるが、難解な私の鑑定書<sup>14)</sup>を石塚がわかりやすく解説<sup>15)</sup>している通り、証拠6のヒ素濃度は低い。

証拠1と2を紙コップ在中の亜ヒ酸とするためには、砂かセメントを混ぜればよいので比較的簡単であるが、証拠3~証拠6を紙コップ在中の亜ヒ酸と同じ組成にするためには、化学の知識とそれなりの化学実験設備が必要である。

## 7. 雑魚を数えて呑舟の魚を取り逃がす

100 $\mu$ m径の微粒子1粒の中に含まれるppmという濃度ばかりに気を取られて、主成分のヒ素が49%だったのか75%だったのかという大きな矛盾に誰も気づかなかつたのが、和歌山カレーヒ素事件裁判である<sup>9)</sup>。

バリウムの分析値は2ppmや36ppmであり、検出下限(3.8ppm)ギリギリだったこともあって、そのバラツキは大きい。これに対してヒ素濃度は49%や75%であり、ヒ素濃度に矛盾があればその矛盾は極めて重大である。標準偏差 $\sigma=0.8\%$ (表1)の意味も大きい。このようにppmという細部にこだわって全体を見失うことは、SPring-8のような精密すぎるハカリを用



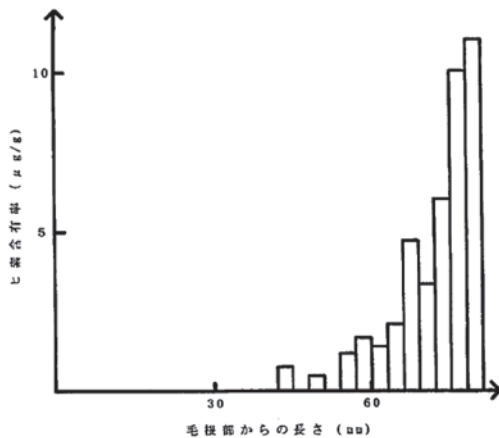


図1 Iの頭髪中ヒ素濃度を3mm刻みでICP-MS分析した結果<sup>16)</sup>。

いる場合に注意すべきことである。電子顕微鏡のように1個の原子を見ることが出来る最先端の分析装置で濃度を分析することはできない。ヨウ素デンプン反応、赤外分光、比較的高濃度のCaやSiのような軽元素分析なども含めた総合的判断を行うべきであった。

### 8. 亜ヒ酸経口摂取者の頭髪中のICP-MS分析

科警研鈴木氏ら<sup>16)</sup>は保険金詐欺のために亜ヒ酸を経口摂取させられたI氏の頭髪を3mm刻みでICP-MS(誘導結合プラズマ・質量)分

析した。毛髪約80本を毛根から3mmずつ切断し、毛根からの長さが同じ区画を合わせて、硝酸1mLを加えてマイクロ波加熱分解後10mLに希釈しセイコー電子工業SPQ8000でICP-MS分析を行った。その結果を図1に示す。ヒ素濃度は頭髪重量基準で最高11ppmであった。頭髪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と考えられた。頭髪の先端部においてヒ素濃度は高く、経口摂取した場合には指数関数的に毛根部に向かってAs濃度が減少する。実はこれは正しくない。経口摂取した場合、頭髪中にヒ素がすぐに排出された後、排出が一旦極小となり、再び排出量が増加するという二山構造の濃度分布となる<sup>17)</sup>。

### 9. 林真須美頭髪のKEK-PFでの線分析

山内鑑定書<sup>18)</sup>は平成10年12月16日に東京理科大学中井泉教授が高エネルギー研フotonファクトリー(KEK-PF)で林真須美の頭髪を4mm刻みで蛍光X線により線分析した結果(図2左)、および、聖マリアンナ医科大学山内博助教授(当時)が頭髪を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

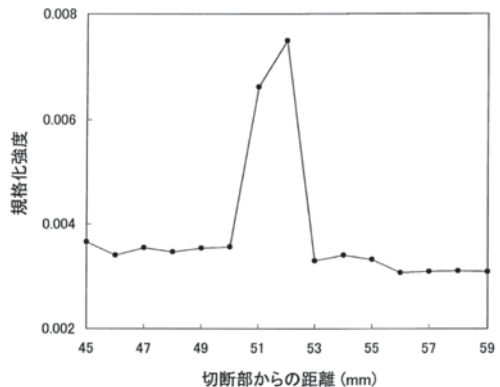
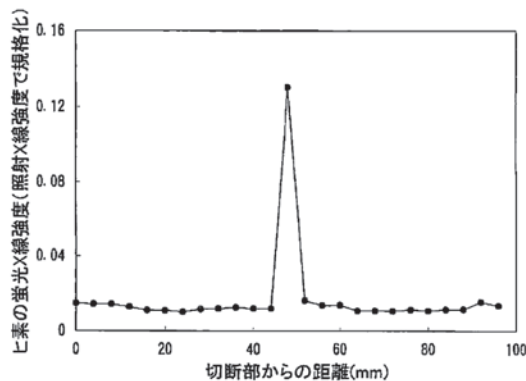


図2 (左) 山内鑑定<sup>18)</sup>の林頭髪のヒ素濃度(4mm刻み)プロット、(右)左と同一の頭髪を中井鑑定<sup>19)</sup>で1mm刻みで再測定した結果。左右の実験で測定した頭髪は別の頭髪であるという説もあるが、その場合、切断部から同一の距離にヒ素が検出されたので、経口摂取の可能性が高い。

表3 林真須美頭髪 As の原子吸光分析結果.

測定部位*	5 価無機ヒ素	3 価無機ヒ素	DMA	総ヒ素
左前頭部	90ppb	0ppb	30ppb	120ppb
右前頭部	30	90	40	160
右後頭部	30	0	30	60
左後頭部	40	0	30	70
正常値	60	0	20	80

\*表の縦の順は左→右→右→左と頭頂部から見て右回転順に表示されている。  
DMA：ジメチル化ヒ素.

子吸光]法で定量した結果(表3)からなる。「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」。山内鑑定を3価、5価、有機Asに分類し、有効数字を勘案して表3に示した。50mgの頭髪は約50本で、頭部4か所の最高ヒ素濃度は160ppbであった。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70ppbで、外部付着と考えられる3価ヒ素は90ppbであった(表3)。

中井鑑定書<sup>19)</sup>は山内鑑定<sup>18)</sup>で測定した頭髪と同一の林真須美頭髪(一本)を、より短い間隔の1mm刻みでヒ素蛍光X線測定した結果である(図2右)。対照資料として中井教授自身の頭髪に亜ヒ酸を指で付着させて約1か月通常生活を送り、切断した頭髪のヒ素蛍光X線測定を行った結果(図3)と比較した。中井鑑定書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。頭髪中の平均的な硫黄濃度を5%として<sup>20)</sup>、KEK-PFビームラインBL-4Aで長年使われてきた物理基礎定数(ファンダメンタル・パラメータ)から、13keV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鑑定書のスペクトル(図4右)から中井頭髪のヒ素濃度を算出したところ、~0.1%となった。上述した3名の頭髪のヒ素濃度は、

林真須美 (~100ppb) < I氏 (~10ppm)  
< 中井泉 (~0.1%)。 (1)

となる。桁数が4桁違うヒ素濃度を故意に比較して結論を導いていることになる。林と中井教授の頭髪の線分析結果をピークで規格化するのではなく、式(1)に従って共通の強度でプロットすれば図3のように、林頭髪の線分析のピークは、横軸の線の太さに入るほど低いピークとなる。

## 10. 外部付着か経口摂取か

山内鑑定書によると、林頭髪のヒ素濃度は、表3に示したように、60~160ppbであり、一般人の正常値は80ppbなので、林のヒ素濃度は正常値と大差ない。右側前頭部頭髪に3価Asが出ていることが外部付着の根拠である。しかし1980年の論文<sup>21)</sup>では、外部付着の可能性がないコントロールの頭髪からも有意な量の3価Asが検出されており、裁判ではこの論文には触れられなかった。

地裁判決(pp.395-396)では、「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

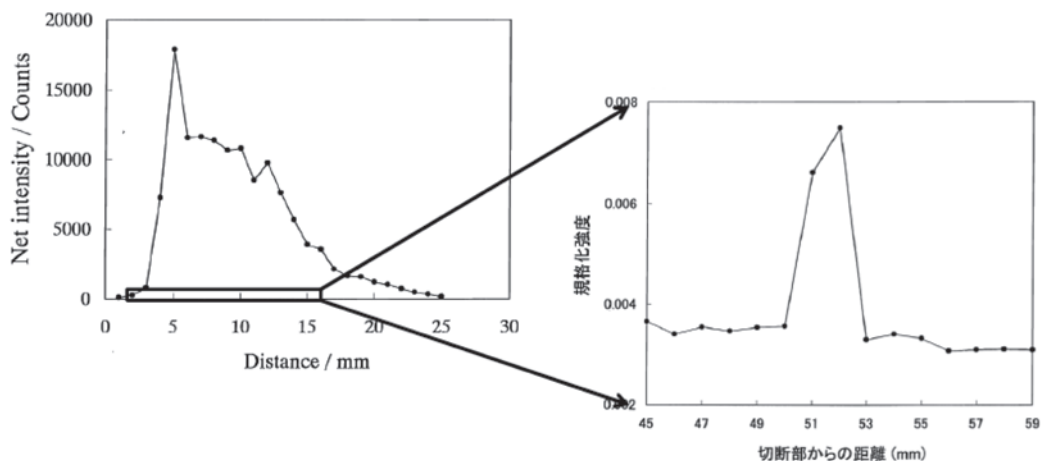


図3 中井頭髪グラフの横軸の線の太さに入るほど林頭髪のアrsenic濃度は低かったことを模式的に示す図。実際には左のグラフ中の長方形の縦の高さは、横軸の線の太さに比べてもはるかに低い。

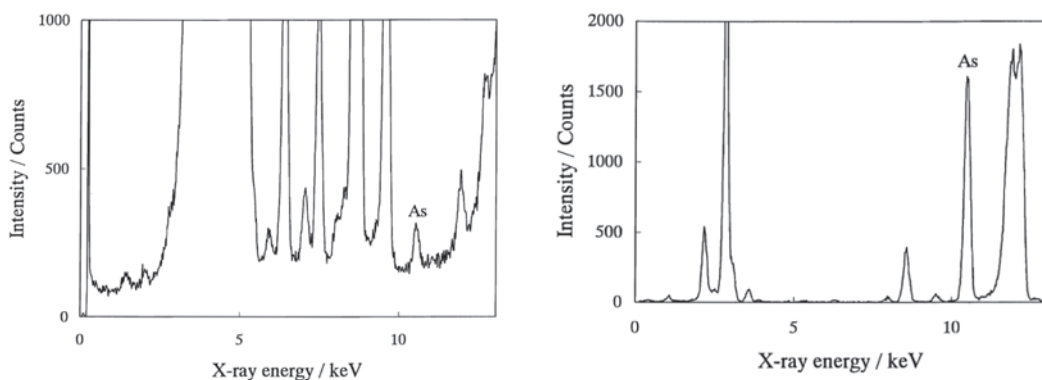


図4 KEK-PF BL-4A で(左) 1998年12月に測定した林頭髪1本のスペクトルと(右) 1999年5月に測定した中井頭髪1本のスペクトル<sup>19)</sup>。

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砒素の区別が可能であることを述べている。このような比較が合理的な意味を持つのは、砒素の濃度と絶対量

が同程度の場合である。100倍、10,000倍と濃度が異なる頭髪の比較による外部付着の結論は間違いである可能性が高い。

山内助教授は、砒素の外部付着を示す最も重要な証言として「髪の毛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 p.83) と証言している。

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濃度の蛍光 X 線による線分析（上記下線部の実験）はなされておらず、4 名だけ（内 2 名は胎児としてヒ素に被曝）しか測定されていない。2001 年厚労省科研費報告<sup>17)</sup>では「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」とあり、頭髪の線分析だけでは、外部付着か経口摂取かの区別は不可能で、厚労省科研費で新たに行った断面マッピングによって初めて外部付着か経口摂取かの判断が可能になったことを報告している。

## 11. スペクトルの疑問点

中井鑑定<sup>19)</sup>の林頭髪（図 4 左）と亜ヒ酸を故意に塗りつけた中井教授自身の頭髪の蛍光 X 線スペクトル（図 4 右）との差異は大きい。いずれも 1 本の頭髪を同一のビームライン (KEK-PF BL-4A) で、それぞれ 1998 年 12 月 16 日（図 4 左）と 1999 年 5 月 17 日（図 4 右）に測定したものである。この 2 つのスペクトルの違いは

合理的な説明ができない。図 4 左のバックグラウンドは大まかに 100 カウント、図 4 右は 10 カウントのオーダーである。空気中のアルゴンが検出されるはずであるが図 4 左は 2.9keV に小さなショルダーしか観測できない。また図 4 左は縦軸が大きく拡大されており、3~5 keV 付近に帰属不明の強大なピークが存在する。図 4 右の縦軸を拡大してもこのようにはならない。

図 4 左には硫黄ピークが見られない。図 4 右には 2.3keV に明確な硫黄のピークがある。上述したように個人差はあるが頭髪中には約 5% の硫黄が含まれている。アルゴンは空気中に 0.9 体積 % 含まれているので、空気中で蛍光 X 線スペクトルを測定するとアルゴンが観測できる。

両者とも 1 本の頭髪を分析しているので、同一の実験条件ならバックグラウンド強度は同一となるはずである。図 4 左は大気中で試料と検出器の距離を図 4 右より相当に離して測り、かつ図 4 左だけ検出器前に X 線フィルターを入れて硫黄とアルゴンの X 線を減衰させて測定した可能性もあるが、3~5keV 付近のピークは説明が不可能である。図 4 左と図 4 右とは同一の測定条件ではなく、大きく異なる実験条件で測定されている。

何よりも不思議な点は、中井頭髪の X 線スペクトル（図 4 右）を測定した 1999 年 5 月 17 日にも林頭髪の X 線スペクトルを測定したはずであるにもかかわらず、中井鑑定書にはわざわざ 1998 年 12 月 16 日測定の X 線スペクトル（図 4 左）を掲載している点である。5 月 17 日の測定では林頭髪の X 線スペクトル測定ができなかった可能性がある。

## 12. ヒ素が検出できなかった頭髮のデータはどうなったか？

林頭髮中のヒ素はSPring-8では検出できなかった。「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、残っていません」(第43回中井泉証言公判速記録 p.29)と検出できなかった実験データを破棄したことを証言している。KEK-PFのビームタイム使用記録をチェックすると、1999年2月5日から120時間、5月13日から96時間、6月22日から96時間、10月10日から96時間のビームタイムを使っている。このうち5月は検甲1232号<sup>19)</sup>として図3の中井・林合計2本の頭髮の線分析と図4右の中井頭髮スペクトルを測定している。10月は検甲1294号<sup>20)</sup>として亜ヒ酸を強制付着後約半年経過した中井泉頭髮1本の線分析結果を報告しているだけである。2月と6月のビームタイムに対応する測定データはない。厚生労働科学研究費補助金の研究にもKEK-PF BL-4Aは使われたようであるが、それは4名の和歌山ヒ素事件被害者(2名の乳児を含む)の頭髮・乳児2名のへその緒、半導体工業従事者2名の頭髮の測定、中国内モンゴルのヒ素中毒患者の皮膚等であり、400時間を超えるビームタイムは多すぎる。林真須美の2本目のヒ素付着頭髮を何百時間をかけて探したが、結局見つからなかったの、ヒ素が検出できなかった頭髮測定データをSPring-8のように破棄した可能性もある。検出できなかったなら検出できなかったことを示すのが鑑定である。

図2をプロットするためには、極めて長い測定時間を要するので、測定する前からあらかじめヒ素が確実に検出されることがわかっている特定の1本の頭髮を最初に選んで測定したはずである。ヒ素が検出されるのかどうかさえわからない未知試料を最初に測定したのでは、長時

間スキャン後にヒ素ピークが検出できなかったとしても、ヒ素が検出できなかった理由が、実験条件が不適切であったのか、そもそも頭髮にヒ素が含まれていなかったのか、判定できないからである。複雑な実験条件(ビームサイズ、試料と検出器の距離、1点当たりの測定時間、試料と検出器の間に入れるX線フィルターの種類等)を設定する上で、鑑定書に記述されたような実験手順はありえない。したがって、最初の測定では、まず確実にヒ素が検出されることがわかっている頭髮試料を測定したはずである。どのようにして、林右前頭部のこの一本の頭髮にヒ素が確実に付着していることが測定前からわかっていたのであろうか？図2のヒ素量を計算すると、

$$1 [\text{mg}] \times 90 \times 10^9 \sim 10^{10} [\text{g}] \quad (2)$$

即ち0.1ナノグラムの3価Asが集中して付着していたことになる。亜ヒ酸の密度を知れば、このヒ素重量から $\sim 3\mu\text{m}$ 径の亜ヒ酸粒子が1本の頭髮の1か所に付着していたことが、間接的な測定法(電子顕微鏡のような直接的な方法ではなく)でわかっただけにすぎない。しかも、様々な危うい仮定、たとえば3価ヒ素が外部付着であって、付着後長期間3価を保ったまま頭髮に付着し続けることなど、を基にした間接的な付着証拠である。

このことは、山内鑑定書や中井鑑定書などを詳細に比較・計算した結果、今回初めて判明した事実である。最高裁が「②被告人の頭髮からも高濃度の砒素が検出されて」いるとした事実認定が間違っていることを示している。最高裁の上告棄却理由の文章は、最高裁が事実誤認していたことを示すものであることが今回初めて明らかとなった。中井鑑定書の目的は、「悪事

は裁かれるという科学の力を示すこと」<sup>23)</sup>であったために、最高裁のこのような誤解は避けられないことであったかもしれないが、こんな危うい証拠を死刑判決の重要な根拠としてよいとは思えない。

### 13. 鑑定結果の学会発表は可能か

2014年9月17日～19日に広島大学で開催された分析化学学会年会において「裁判の鑑定・分析は学会発表可能か?」と題するポスター発表を行ったところ、百名近い研究者がポスターを訪れた。再審請求中の事件について、学会発表できないとする学会の意見が最近強くなったので、それに対する研究発表を行ったものである。

刑訴法47条(訴訟書類の非公開)には「訴訟に関する書類は、公判の開廷前には、これを公にしてはならない」とあるが、公益上の必要があれば公表も可とされている。今回のような鑑定結果の公表に関しては、

- (1) 裁判所の命令や弁護人の依頼によって鑑定書を作成した場合：裁判所や弁護人への提出前に無断で公開することはすべきではない。
- (2) 公開によって鑑定書の証拠能力が無くなることはない。
- (3) 弁護人が承諾すれば、事前の公表も可。
- (4) 被告人が犯人かどうかを裁判で判断する以前に、被告人を犯人だと勝手に断定するような鑑定書の公表は、慎むべきで、裁判所が審理に臨む前に予断を抱かないようにしなければならない(予断排除の原則)。
- (5) 鑑定書の公表を禁止する法律はない。
- (6) 再審請求中の鑑定書でも公表可。
- (7) 検察や裁判所が命令した鑑定書の場合は特別で、検察や裁判所の権威が無ければ

知り得ない情報を含んでいる場合が多く、鑑定人は勝手に公表できない。

- (8) 刑訴法53条(訴訟記録の公開)では、刑が確定した裁判の記録は、誰でも閲覧することができる。
- (9) 再審請求中の事件に関しては、裁判のやり直しを請求中の状態であって裁判ではないので、過去の鑑定書の問題点を調査したり学会で議論を尽くすことは、分析化学研究者の責任である。学問的に研究して問題点を指摘したり議論を尽くすべきである。

と列挙できる。広島学会発表でも反論はなかった。

### 14. 米国の状況

米国では、DNA鑑定をやり直してみると、DNA鑑定以外の法科学鑑定によって多くの冤罪が発生してきたことが明らかになった。そこで「イノセンス・プロジェクト」<sup>24, 25)</sup>と呼ばれる雪冤プロジェクトが1990年代Barry ScheckとPeter Neufeldによって開始された。この結果、DNA鑑定によって130人が自ら犯していない罪のために投獄され、そのうち何名かは死刑となった事実が判明した。DNA鑑定以外でも、例えば2004年のスペイン・マドリッドの列車爆破テロ事件において、指紋照合で米国ワシントン州の回教徒弁護士ブランドン・メイフィールドに一致し、爆破犯として逮捕されたが、後に誤認逮捕であったことが判明し問題となった(ブランドン・メイフィールド事件)<sup>26)</sup>。

このように科学鑑定が誤審の原因となることが次第に明らかとなると、「NRCレポート」<sup>27)</sup>と呼ばれるレポートが2009年に米国科学アカデミーの提言として発行された。これは、

米 国 National Research Council (NRC) が、裁判所のみでは法科学の欠陥を克服することはできず、(1) 鑑定方法・分析プロセス・結果報告書の改善、(2) 第三者監督の強化、(3) 鑑定官の教育とトレーニングの強化、の3点を米政府に対して提言したものである。本稿でわかるように、和歌山ヒ素事件においても、亜ヒ酸を紙コップに移すと濃度が64%→99%へ増加したり、頭髮にタバコの煙大の亜ヒ酸の粒子が全頭髮中で1粒発見されただけで「合理的な疑いを差し挟む余地のない程度に」有罪が証明されているとした誤りを知れば、鑑定書の妥当性に関して、第三者監督の強化等を日本においても実施すべきであることがわかる。

#### 謝辞

本稿は2014年5月10日(土)の京都化学者クラブでの講演内容を基に、その後判明した頭髮鑑定の矛盾点を追加したものである。当日は多数の参加者に、しかも多様な分野の方から肯定的なコメントを頂いた。なかでも明治10年創業の京都の老舗「箔屋野口」の野口康さんからは、本稿で言及した東京理科大 中井教授が尾形光琳の屏風絵の鑑定に関して「金箔偽装論争」(いわゆる「金箔・金泥問題」)もあることを教えていただいた。金箔・金泥問題で学説が中井教授と対立する東文研の早川泰弘さんは、東文研から発言を禁止されている事も鉄鋼分析研究者に広く知れわたっており皆が気にかけている。自由な論争を行うことは科学にとって重要である。5月末には神田の学士会館で開催された東大三鷹クラブで講演を行い、東大OBから有益なコメントを頂いた。関西の多数の大学をはじめとして、高エネルギー研、科警研、科捜研の分析化学研究者および再審請求弁護団には、私の初歩的な質問に対して細かくご教示い

ただいた。ここに感謝する。

#### 参考文献

- 1) 河合潤：X線分析の進歩，43，49 (2012).
- 2) J. Kawai: X-Ray Spectrom., 43, 2 (2014).
- 3) 最高裁判決の全文は，<http://www.courts.go.jp/hanrei/pdf/20090422180047.pdf>
- 4) 豊崎七絵：法学セミナー，No.655 (7)，124 (2009).
- 5) 河合潤：X線分析の進歩，44，165 (2013).
- 6) 河合潤：現代化学，No.507 (6)，42 (2013).
- 7) 河合潤：X線分析の進歩，45，71 (2014).
- 8) Anthony T. Tu, 河合潤：X線分析の進歩，45，87 (2014).
- 9) 河合潤：現代化学，No.519 (6)，64 (2014).
- 10) 河合潤：ACADEMIA (全国日本学士会)，No.148，33 (2014).
- 11) 丸茂義輝，鈴木真一，太田彦人：検甲1168号，平成10年12月15日 (1998).
- 12) 二宮利男：職権5号証，平成13年9月26日 (2001).
- 13) 谷口一雄，早川慎二郎：職権6号証，平成13年11月5日；職権7号証，平成13年11月15日，職権第8号証，平成13年11月22日 (2001).
- 14) 河合潤：弁32号証，2014年1月26日 (2014).
- 15) 石塚伸一：法律時報，86 (10)，96 (2014).
- 16) 鈴木康弘，丸茂義輝：検甲627号，平成11年2月9日 (1999).
- 17) 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 (総括研究報告書) (2001年度 総括) <http://research-er.jp/projects/view/127346> (2002).
- 18) 山内博：検甲63号，平成11年3月29日 (1999).
- 19) 中井泉：検甲1232号，平成11年7月23

- 日 (1999).
- 20) 齊文啓, 河合潤, 福島整, 飯田厚夫, 古谷圭一, 合志陽一: 分析化学, 36, 301 (1987).
- 21) Y. Yamaura, H. Yamauchi: *Industrial Health*, 18, 203 (1980).
- 22) 中井泉, 検甲 1294 号, 鑑定内容の追加, 平成 12 年 3 月 28 日 (2000).
- 23) 鍛治信太郎: カレー毒物事件でヒ素鑑定, 古典分析法に新たな可能性, サイエンス, 4 月号, 10-13 (1999).
- 24) ジム・ドワイヤー, ピーター・ニューフェルド, バリー・シェック著, 西村邦雄訳, 指宿信監訳: 「無実を探せ! イノセンス・プロジェクト, DNA 鑑定で冤罪を晴らした人々」現代人文社 (2009).
- 25) National Institute of Justice, Postconviction DNA Testing Assistance Program Exonerations; <http://www.nij.gov/topics/justice-system/wrongful-convictions/Pages/exonerations.aspx>
- 26) 笹倉香奈: 改革期の刑事法理論, 浅田和茂, 葛野尋之, 後藤昭, 高田昭正, 中川孝博編, 法律文化社 (2013) pp.321-346.
- 27) National Research Council: *Strengthening Forensic Science in the United States, A Path Forward*, The National Academies Press (2009); <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/grants/228091.pdf>