

2.5 ジフェニルアルシン酸等の製造・保有情報及び戦後における発見・処理に関する情報収集結果

神栖町の地下水から検出されたジフェニルアルシン酸は、旧軍の毒ガス成分（ジフェニルシアノアルシン：くしゃみ剤）の原料として使用されたという過去の経緯があることから、旧軍に係るジフェニルアルシン酸等の情報を収集した。これまでの神栖町における環境調査の結果では、その他の毒ガス（イペリット、ルイサイト等）成分や毒ガス弾等が存在した痕跡は確認されていないことから、ここではジフェニルアルシン酸及び同物質から合成されたジフェニルシアノアルシン並びにその関連物質に係る情報に限って取りまとめている。

2.5.1 旧軍におけるジフェニルアルシン酸等の製造・保有等情報

1) ジフェニルアルシン酸等を用いたジフェニルシアノアルシンの製造法

- 旧軍は、くしゃみ性・嘔吐性ガスにジフェニルシアノアルシンを採用し、これを旧陸軍は「あか1号」と呼称し、旧海軍は「2号特薬」と呼称した。
- 旧陸海軍毒ガス関係者が戦後に記した文献情報によれば、ジフェニルシアノアルシンを製造する際の原料としては、旧陸軍はジフェニルアルシン酸を、旧海軍はフェニル亜ヒ酸を使用したとしている（『本邦化学兵器技術史』・『相模海軍工廠』）。なお、旧陸海軍毒ガス関係者はフェニル亜ヒ酸の化学式を(C₆H₅AsO)と記しているため、この化学式から同物質の現在の名称を特定すると、「フェニルアルシンオキシド」に該当すると考えることができる。
- 旧陸軍の毒ガス関係者が戦後記した文献情報によれば、ジフェニルシアノアルシンの合成工程は表2.5.1のとおりである。

表 2.5.1 くしゃみ剤の合成工程

No	反応式	合成物質（反応式中太字で示した物質）
1	$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5N_2Cl + NaCl + 2H_2O$	
2	$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$	
3	$C_6H_5N_2Cl + Na_3AsO_3 = C_6H_5AsO_3Na_2 + N_2 + NaCl$	
4	$C_6H_5AsO_3Na_2 + 2HCl = \mathbf{C_6H_5AsO_3H_2} + 2NaCl$	フェニルアルソン酸
5	$C_6H_5AsO_3H_2 + SO_2 = \mathbf{C_6H_5AsO} + H_2SO_4$	フェニルアルシンオキシド
6	$C_6H_5AsO + 2NaOH = C_6H_5AsO_2Na_2 + H_2O$	
7	$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5AsO_2Na_2 = (C_6H_5)_2AsO_2Na + N_2 + NaCl$	
8	$(C_6H_5)AsO_2Na + HCl = \mathbf{(C_6H_5)_2AsO_2H} + NaCl$	ジフェニルアルシン酸
9	$2(C_6H_5)AsO_2H + 2SO_2 + H_2O = \mathbf{[(C_6H_5)_2As]_2O} + 2H_2SO_4$	ビス(ジフェニルアルシン)オキシド
10	$\mathbf{[(C_6H_5)_2As]_2O} + 2HCl = \mathbf{2(C_6H_5)_2AsCl} + H_2O$	ジフェニルクロロアルシン
11	$(C_6H_5)_2AsCl + NaCN = \mathbf{(C_6H_5)_2AsCN} + NaCl$	ジフェニルシアノアルシン

反応式出典) 『本邦化学兵器技術史』

2) ジフェニルアルシン酸等の製造等に係る情報

旧陸軍

- 旧陸軍毒ガス関係者が戦後に記した文献情報には、旧陸軍は東京第2陸軍造兵廠忠海兵器製造所(広島県竹原市大久野島)でジフェニル砒酸(ジフェニルアルシン酸。旧陸軍は「シモリン」と呼称)を原料としてジフェニルシアノアルシンを製造したと記されており、当該物質は昭和9年から民間企業2社に製

造を委託、軍に納入させたとしている（『本邦化学兵器技術史』）。なお、これまでの調査では、旧陸軍が直接ジフェニルアルシン酸を製造したとの情報は確認されなかった。

- ジフェニルアルシン酸に係る旧陸軍省の公文書は、下記の5点が確認されている(いずれもアジア歴史資料センターホームページ掲載資料)。
 - A: 「戦備材料中減耗ノ件報告」昭和8年3月31日
陸軍兵器本廠長が陸軍大臣に対して、「シモリン」(ジフェニルアルシン酸)が不完全な容器に入れられていたので容器を移し替えたが、うち1.852トンが「減耗」したと報告している。
 - B: 「化学兵器原料交付方ノ件」昭和9年8月24日
陸軍兵器本廠長が陸軍大臣に対して、陸軍造兵廠から希望が出ている「あか1号」(ジフェニルシアノアルシン)5,000kgの製造材料として「シモリン」(ジフェニルアルシン酸)10,000kgの交付を申請し、陸軍省がこれを許可したことを示す資料。
 - C: 「戦備資材(特種弾丸原料)貸渡二関スル件」昭和9年12月6日
陸軍兵器本廠長が陸軍大臣に対して、陸軍造兵廠長官から「シモリン」(ジフェニルアルシン酸)14,942kgを借用したいとの照会があったので貸渡を許可してほしいと申請し、陸軍省がこれを許可したことを示す資料。
 - D: 「戦備資材『シモリン』更新受領二関スル件」昭和11年3月6日
陸軍兵器本廠長が陸軍大臣に対して、以前貸渡を受けた「シモリン」(ジフェニルアルシン酸)14,942kgは精製品をもって返却したいとの照会が陸軍造兵廠長官からあったが、それでよいかどうか指示してほしいと要請し、陸軍省がその実施を許可したことを示す資料。
 - E: 「兵器資材下付ノ件」昭和11年10月14日
陸軍科学研究所長が陸軍大臣に対して、化学兵器研究用として、「シモリン」(ジフェニルアルシン酸)500kgを陸軍科学研究所に交付してほしいと申請し、陸軍省がこれを許可したことを示す資料。
- なお、ジフェニルシアノアルシンと同じくくしゃみ剤であるジフェニルクロロアルシンの製造に関する情報は確認されなかった。

旧海軍

- 旧海軍毒ガス関係者が戦後に記した文献情報には、旧海軍は、海軍技術研究所化学実験部(神奈川県平塚市、後の相模海軍工廠化学実験部)でフェニル亜砒酸(旧海軍は「2号中間薬」と呼称)を原料としてジフェニルシアノアルシンを製造したと記されている(『相模海軍工廠』)。
- 旧海軍毒ガス関係者が戦後に記した文献情報には、海軍技術研究所化学実験部の製造施設(昭和13年完成)の製造能力について、ジフェニルシアノアルシンは年間240トン、フェニル亜砒酸は年間450トンだったとしている(『相模海軍工廠』)。なお、別の旧海軍毒ガス関係者によれば、時期は不明だが、旧海軍のジフェニルシアノアルシン製造能力は「中間薬」を利用して月20トン、「中間薬」の製造能力は月10トンだったと記している(同前)。
- なお、ジフェニルシアノアルシンと同じくくしゃみ剤であるジフェニルクロロアルシンの製造に関する情報は確認されなかった。

民間企業

- 旧陸軍毒ガス関係者が戦後に記した文献情報には、旧陸軍はA社とB社に「ジフェニル砒酸」(シモリン)を製造させる計画を立て、「陸軍科学研究所で直接指導して昭和9年9月より試運転に引続き製造せしめた」と記されている(『本邦化学兵器技術史』)。

- ・ 歴史学者の研究によれば、旧軍からの委託を受けた A 社が「アサジン」や「CA 剤」と称する化学物質を製造していたことから、同社では「ジフェニルシアンアルシンあるいはその中間体が製造されていた」としている（「財閥企業の戦争責任」）。また、歴史学者が記した文献には、旧陸軍は A 社と B 社（後に B 社は C 社に吸収合併される）に「シモリン」の製造を依頼し、両社とも当該物質を納入したと記されている（『毒ガス戦と日本軍』）。
- ・ A 社の社史には、戦時中に「ジフェニルシアンアルシン用原料のジフェニル砒酸（陸軍名称は「シモリン」）・フェニル亜砒酸（海軍名称は 2 号中間薬）など化学兵器用薬品を、陸軍向けだけでなく海軍向けにも製造した」と記されている（A 社社史）。
- ・ A 社の資料によれば、昭和 9 年 1 月に陸軍科学研究所から「シモリン」（ジフェニルアルシン酸）の製造が提示され、年度内に 50 トン納入が命令されたので、同社では染料工場の一部で試運転を開始し、12 月には日産 1 トンの設備を完成、翌年 2 月に完納したと記されている。また、A 社内では「シモリン」（ジフェニルアルシン酸）を社内で「アサジン」と名付け、「CA 剤」と略称したとも記されている（A 社社史資料）。なお、昭和 9 年から昭和 13 年までの「アサジン」及び「CA 剤」の製造量を集約すると、522,343 kg となる（A 社社史資料）。
- ・ 戦後、旧陸軍省がまとめた毒ガス関係のレポートには、民間企業におけるジフェニルアルシン酸の製造能力として、A 社は日産 1 トン、C 社は日産 0.3 トンと記されているが、ジフェニルアルシン酸の総製造量については記されていない（「日本化学戦二関スル件」『毒ガス戦関係資料』所収）。

3) ジフェニルアルシン酸等の保有等に係る情報

- ・ 昭和 48 年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査の結果、終戦時におけるジフェニルシアンアルシンの保有情報については、東京第 2 陸軍造兵廠忠海兵器製造所（付近の島嶼に移送されたものも含む）及び相模海軍工廠で確認されていたが（その他に、相模海軍工廠化学実験部にはくしゃみ剤のアダムサイトも保有していたとの情報も存在している）、ジフェニルアルシン酸等の保有情報は確認されなかった（『昭和 48 年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査報告書』寒川町の事案・平塚市の事案・大久野島（竹原市）の事案・上浦町の事案）。なお、東京第 2 陸軍造兵廠忠海兵器製造所に係るジフェニルシアンアルシンについては、進駐軍の指示により、海洋投棄されたとの情報がある（同上大久野島（竹原市）の事案・上浦町の事案・土佐沖の事案）。
- ・ 戦時中に旧海軍に接収されて相模海軍工廠錦分廠（福島県いわき市）が設けられた D 社は、昭和 20 年 12 月に相模海軍工廠錦分廠のフェニル亜ヒ酸（2 号丁薬）130 トンの払い下げを認可され、これを用いた農薬を製造したと記録しているので、終戦時に相模海軍工廠錦分廠にはフェニル亜ヒ酸が存在したと考えられるが、その由来等に係る情報はまだ確認されていない（「国内における毒ガス弾等に関する総合調査検討会（第 12 回）」資料 5 の資料 4「個別事案（各地域ごとの毒ガス弾等に関する状況）」いわき市の事案）。

2.5.2 戦後におけるジフェニルアルシン酸等の発見・処理等に係る情報

戦後におけるジフェニルアルシン酸等の発見・処理事案については、これまで得られている情報によれば、下記の 4 事案が存在している。戦後における旧軍由来のジフェニルアルシン酸等の払い下げや流通等に関する詳しい実態等は明らかになっていないが、これまでの調査の結果、一部で払い下げに係る情報が得られている。

広島市の事案

- ・ 昭和 41 年 5 月に大久野島由来のジフェニルアルシン酸が入ったドラム缶 1, 120 缶（約 120 t）が広島市内の民間会社の空地に放置されていることが判明し、所有者が昭和 47 年に所有権を放棄したことを受けて、広島県が広島市出島町港湾整備事業埋立地にコンクリート槽を建設してドラム缶を埋設した。その量は 100 t とされている。その後、埋設場所周辺の土壌から環境基準を超えるヒ素汚染が確認されたため、平成 7 年から平成 10 年にかけて当該物質及び汚染土壌等が焼却処理された（『昭和 48 年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査報告書』広島市の事案）。
- ・ なお、真偽について未検証ではあるが、当時の新聞報道には、ジフェニルアルシン酸の所有者が当該物質は昭和 26 年に広島県から農薬用として払い下げを受けたとしているとの記載がある（新聞記事（出所不明）昭和 41 年 5 月 20 日、『毎日新聞』・『中国新聞』昭和 43 年 7 月 17 日、新聞記事（出所不明）昭和 44 年 9 月 6 日、『朝日新聞』昭和 46 年 12 月 9 日、『中国新聞』昭和 48 年 2 月 28 日、『読売新聞』昭和 48 年 3 月 1 日）。

大阪府内の事案

- ・ 平成 7 年 7 月 12 日に、姫路市内の民間企業から姫路市環境事業室に照会がなされた。その内容は、戦時中に製造されたと思われるジフェニルアルシン酸とその中間体が大阪府内の倉庫にあるのでこれを処理したいとするものであった。量はジフェニルアルシン酸が 200 リットルドラム缶で 12 本分及びその原料が 159 本で、民間企業は、現在保管している倉庫が狭く、ドラム缶の腐食が激しいので大阪から兵庫に運搬してコンクリート詰めにして処分したいとしている。なお、ジフェニルアルシン酸は結晶化しており、発見したのは最近である、ともしている（『昭和 48 年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査報告書』大阪府内の事案）。なお、本事案のその後の状況を示す情報は得られていない。

平塚市の事案

- ・ 神奈川県平塚市の民間企業の工場廃水施設建設現場で、昭和 41 年 5 月から昭和 42 年 2 月の間に、腐食したドラム缶（200 L）1 本が発見され、工事作業員がひどくくしゃみをした。同缶は、くしゃみ剤だろうとの判断から大量のさらし粉を撒き処理した。その後くしゃみが出ることはなくなったとの情報がある（『昭和 48 年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査報告書』平塚市の事案）。
- ・ 神奈川県平塚市の旧相模海軍工廠跡地にある民間企業の工場跡地に小型ドラム缶 500 本分（50 t）のフェニル亜砒酸（くしゃみ剤）が野積みされたまま放置されているとの届け出を受けて、自衛隊が昭和 43 年 3 月 10 日から 14 日にかけて撤去して現場の除染を行うとともに、缶は箱詰めし、海中投棄された（同上）。
- ・ 平成 16 年 3 月に平塚市内の井戸 1 ヶ所からジフェニルアルシン酸が検出され、その後周辺 241 ヶ所の井戸水の調査を行ったところ、7 ヶ所の井戸から有機ヒ素化合物が検出された。これを受けて同市内に要調査地域を設定して追加的に 16 ヶ所の井戸水を調査したところ、2 ヶ所からフェニルメチルアルシン酸が検出された。また、平成 17 年 1 月に要調査地域内で新たに確認された地下水 4 ヶ所の調査の結果、1 ヶ所からフェニルメチルアルシン酸が検出されている。今後は、引き続き有機ヒ素化合物が検出された井戸を含め、要調査地域内の 20 ヶ所程度の井戸水のモニタリング調査を実施して地下水の動向と汚染の挙動を把握し、今後の対策を検討することとされた（「国内における毒ガス弾等に関する総合調査検討会（第 12 回）」資料 8「平塚の地下水モニタリングの結果について（速報）」）。

いわき市の事案

- 戦争末期、相模海軍工廠錦分廠に接收されていたD社の社史には、戦後、錦分廠に保管されていた2号丁薬（フェニル亜砷酸）130トンの払い下げを受け、農薬の原料としたとの記述がある。なお、この農薬に関する製造量・販売量等に係る情報は不明である（「国内における毒ガス弾等に関する総合調査検討会（第12回）」資料5の資料4「個別事案（各地域ごとの毒ガス弾等に関する状況）」いわき市の事案）。

2.5.3 戦後における茨城県内及びその周辺海域での「くしゃみ剤」の発見・処理に係る事案

戦後における茨城県内及び周辺海域でのくしゃみ剤の発見・処理事案については、これまで得られている情報によれば、下記の2事案が存在している（『昭和48年の「旧軍毒ガス弾等の全国調査」フォローアップ調査報告書』）。

久慈港（日立市）の事案

- 茨城県警本部長の要請を受けて、自衛隊が、昭和60年7月1日～12日に、茨城県久慈港で発見された毒ガス容器（直径40×100cm、くしゃみ剤）1本をコンクリートで固形化した後、日立市に引き渡した。

鹿島港沖の事案

- 茨城県警本部長の要請を受けて、自衛隊が、昭和51年3月5日に、茨城県鹿島港沖で発見された毒ガス容器（くしゃみ剤、109×80cm）1本をコンクリート詰めにし、海中投棄した。
- 茨城県警本部長の要請を受けて、自衛隊が、昭和51年7月2日に、茨城県鹿島港沖で発見された毒ガス容器（くしゃみ剤、85×80cm）1本をコンクリート詰めにし、海中投棄した。

2.5.4 戦後におけるジフェニルアルシン酸関連物質の製造法に係る情報

化学者が記した昭和31年刊行の文献資料には、ジフェニルアルシン・フェニルジクロルアルシン・ジフェニルクロルアルシン・ジフェニルシアノアルシン・フェニルメチルクロルアルシン・フェニルアルソン酸等の有機ヒ素化合物の合成実験例等に係る情報が記されており、ジフェニルアルシン酸の合成についても、ジフェニルアルシン酸が属するジアリールアルシン酸として記されている（『実験化学講座20 有機化合物の合成2』）。また、ジフェニルアルシン酸を用いたジフェニルクロルアルシン及びジフェニルシアノアルシンの合成実験例が記されている（同前）。

ジフェニルアルシン酸については、これまでに化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（昭和48年法律第117号）に基づく製造・輸入前の届出が行われた実績がない。また、同法の公布の際、現に業として製造・輸入がなされていた化学物質の名称を記載した「既存化学物質名簿」にも、ジフェニルアルシン酸は掲載されていない。

2.6 ジフェニルアルシン酸等の分解経路について

汚染源とみられるコンクリート様の塊やその周辺土壌、地下水等を分析した結果、ジフェニルアルシン酸及びその関連物質とみられる数種類の有機ヒ素化合物（フェニルアルソン酸、トリフェニルアルシン、ビス（ジフェニルアルシン）オキシド、フェニルメチルアルシン酸、ジフェニルメチルアルシンオキシド）が検出された。

このうち、フェニルアルソン酸、フェニルメチルアルシン酸、ジフェニルメチルアルシンオキシドはジフェニルアルシン酸からの分解物質と考えられる。

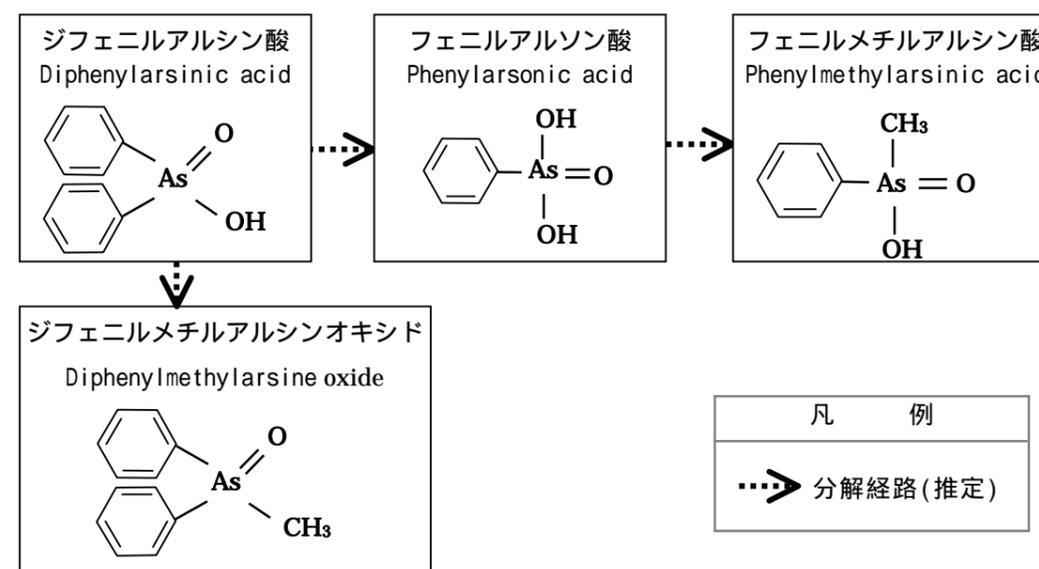


図 2.6.1 ジフェニルアルシン酸及び関連物質の分解経路

トリフェニルアルシン及びビス（ジフェニルアルシン）オキシドは、検出量が微量であることから、ジフェニルアルシン酸の不純物等である可能性がある。