—事例報告—

血中ヘリウムの分析

乗峯絵理^{1,3}, 宮田勝文¹, 石澤不二雄¹, 鷹巣正則², 本田克也³¹茨城県警察本部刑事部科学捜査研究所
〒310-8550 茨城県水戸市笠原町978-6²茨城県警察本部刑事部捜査一課
〒310-8550 茨城県水戸市笠原町978-6³筑波大学人間総合科学研究科生命システム医学専攻法医学
〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Analysis of Helium in Blood

Eri Norimine^{1,3}, Katsufumi Miyata¹, Fujio Ishizawa¹,
Masanori Takasu² and Katsuya Honda³¹*Forensic Science Laboratory, Ibaraki Prefectural Police H.Q.*
978-6 Kasahara-cho, Mito-shi, Ibaraki, 310-8550, Japan²*First Criminal Investigation Division, Ibaraki Prefectural Police H.Q.*
978-6 Kasahara-cho, Mito-shi, Ibaraki, 310-8550, Japan³*Field of Legal Medicine, Doctoral Program in Life System Medical Sciences,*
Graduate School of Comprehensive Human Sciences, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8577, Japan

(Received 10 January 2012; accepted 9 July 2012)

The authors have reported 4 successfully-detected cases of helium in postmortem blood by headspace-gas chromatography (HS-GC). Postmortem blood was collected into a depressurized 4-ml glass vial to prevent volatilization loss of helium. MICROPACKED-ST column (2.0 m × 1.0 mm i.d., 80/100 mesh) was used as a separation column, and thermal conductivity detector was selected as a gas chromatographic detector. Argon was used as a carrier gas, and the flow rate was set at 8.3 ml/min. After 0.5 ml air was released into the vial, 0.5 ml headspace gas was manually injected to the instrument. In this analytical condition, helium was well-separated from other gases in the atmosphere. This HS-GC method was applied to real blood samples of 4 suspected cases of helium inhalation, resulting in successful detection of helium in blood in all cases.

In the case of a suicide by helium inhalation, it is generally difficult to determine the cause of death from an autopsy finding. This case report provides a practical method to obtain direct proof of helium inhalation.

Key words: Helium, Suicide, Headspace-GC, Blood

緒 言

希ガスの1つであるヘリウムは、無色、無味、無臭、不燃性の気体で、大気中の含有率は0.0005 vol%¹⁾、血液への溶解度は0.008 ml/mlとされており²⁾、他のガスと比較して血液に溶けにくいガスである (Table 1)。ヘリウムは化学的に安定であるため、生体に対する薬理的作用をほとんど有しないとされている²⁾。一般に風船などの浮揚用ガスとして用いられ、玩具店やインターネット上で安価な値段で購入可能である。

茨城県におけるこれまでの手段別ガス自殺の件数推移を見ると、以前は排ガス自殺が中心であったが、近年は練炭自殺が主流となっており、さらに2008年から硫化水素自殺が数多く発生するようになった。また、2010年からヘリウムを使用した自殺が散見されるようになった³⁾ (Fig. 1)。インターネットでは、アメリカの安楽死協会が推奨する方法としてヘリウムを用いた自殺方法が紹介されており、手順を紹介した動画や、詳細な手順が記載されたサイトもある。海外では、ヘリウムを使用した自殺の報告は多数あるが、多くの場合、状況証拠からヘリウムを吸引して自殺を図ったものと判断されており⁴⁻⁶⁾、生体試料からヘリウムを検出した報告は非常に少ない。また、生体試料からヘリウムを検出した報告を見ると、いずれも解剖試料 (肺, 脳, 気道ガスなど) を分析しており⁷⁻⁹⁾、その中で血液から検出した報告はこれまでに1例のみである¹⁰⁾。

ヘリウムを用いた自殺事案は今後増加が予想されるため、ヘリウム吸引の証明として血液からヘリウムを検出することは重要である。そこで血中ヘリウムの分析方法について検討を重ねたところ、検視で採取した血液からヘリウムの検出が可能であったので報告する。

材料および方法

1. 材料

水はミリポア社製 MilliQ SP ICP-MS システムにより製造した超純水を用いた。ヘリウム (純度99.9995%以上)、水素 (純度99.99999%以上)、窒素 (純度99.9995%以上)、メタン (濃度10.1%, ア

Table 1 Solubilities of various gases in blood.

Gas	Solubility in blood (ml gas/ml blood, 37°C)
Helium	0.008
Nitrogen	0.013
Oxygen	0.024
Carbon dioxide	0.60

Fig. 1 Number of suicides by gas inhalation in Ibaraki Prefecture.

ルゴンとの混合ガス) は太陽日酸社より入手した。純酸素 (99.9%), 純二酸化炭素 (99.9%), プロパン (99.5%) は、ジーエルサイエンス社、一酸化炭素 (99.9%) はガスクロ工業社の標準ガスを使用した。フロンとして ENGINEERInc. のエアロダスター (HFC134a)、ライター用ガスとしてヨシナガ社製プリンスガスバーナー専用ガスボンベを使用した。乾燥空気は日立製作所製小型空気圧縮機で製造した空気を使用した。他の空気は実験室空気を使用した。プラスチックディスポシリンジ (容量 6 ml または 60 ml) は市販のポリプロピレン製のものを用いた。ガスタイトシリンジは SGE 製、シリンジに装着する針はジーエルサイエンス製ロック型普通針を用いた。オートサンプラー用バイアルは島津製作所製の 4 ml バイアルを用いた。容量 2 L のテドラーバッグは市販のフッ化ビニル樹脂製のもの、アルミニウムバッグはジーエルサイエンス社のものを使用した。ヘッドスペース用バイアルは島津 GLC 社製のものを使用した。

2. 試料の調製および分析

2-1 各種ガス試料の分析

各種ガス試料は、いずれもヘッドスペース用バイアルに入れ、分析時にバイアルから0.5 mlを採取してガスクロマトグラフ（GC）へ注入した。

2-2 実試料の分析

実試料は、検視で採取した血液（4例）である。検視の際、注射器により採取した血液は、直ちにあらかじめ減圧しておいた4 mlのオートサンプラー用バイアルに入れ試料とした。試料の液量は約2 ml～4 mlであった。試料は冷蔵保管し、採取から数時間～4日後に分析に供した。GCへのヘッドスペースガス注入量は、0.5 mlとした。

事例1, 2, 4では血液を加熱してからヘッドスペースガスをGCへ注入した。また、事例2～4では、バイアルがあらかじめ減圧になっていたことを考慮し、実験室空気（ヘリウムが検出されないことを確認したもの）0.5 mlをバイアルに注入してからヘッドスペースガスを採取、分析した。

2-3 前処理条件の検討

加温の効果、GCへの注入量および注入法について検討を行うため、ヘリウム水溶液を調製した。水で満たしたアルミニウムバッグにヘリウム160 mlを入れ、ヘリウム飽和状態となるようにした。オートサンプラー用バイアルを密栓した後、プラスチックシリンジで20 mlの目盛りまでピストンを引いて減圧状態とし、そこへアルミニウムバッグから採取したヘリウム水溶液を2 ml注入した。

加温の効果を調べるため、ヘリウム水溶液を入れたバイアルを、室温または60℃の温浴内で15, 30および60分静置した後、ヘッドスペースガス0.5 mlをGCへ注入し（ $n=3$ ）、ピーク面積を比較した。

また、GCへの注入量を0.5 mlおよび1.0 mlとしたときのピーク面積を比較した（ $n=3$ ）。さらに、スプリット注入法（スプリット比1:10, 1:5）、スプリットレス注入法、スプリットレス高圧注入法について検討した（ $n=3$ ）。

3. 分析条件

装置：島津製作所製 GC-17A

カラム：信和化工株式会社製 MICROPACKED -ST (2.0 m×1.0 mm i.d. 80/100 mesh)

キャリアガス：アルゴン（流量：8.3 ml/min）

入口圧：180 kPa

カラムオープン温度：35℃（2分）～5℃/min～80℃（4分）～10℃/min～100℃（3分）

スプリット比：1:10

注入口温度：100℃

検出器：TCD（極性マイナス）

検出器電流：40 mA

検出器温度：100℃

結果および考察

1. 各種ガスの検出

前記の分析条件で各種ガスを分析した結果を Fig. 2に示す。保持時間約0.5分にヘリウムのピークが検出され、以降水素、酸素、窒素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素の順で検出された。これら以外のガスとして、自殺などで用いられるプロパン、HFC134a、ライター用ガス（ブタン、イソブタン）は、今回の分析条件では検出されなかった。

2. 事例

血中ヘリウム検出事例を4例紹介する。今回紹介する事例以前に発生した、ヘリウムを用いたと推定された自殺事案では、検視の際にプラスチックチューブに血液を入れ、それをバイアルに移し替え、そのヘッドスペースガスの分析を行っていた。しかしながら、この方法では試みた6例全てでヘリウムを検出できなかった。この原因として、ヘリウムが元々血液に溶解しにくく、プラスチックチューブ内で既に気相に抜けており、蓋を開けた時点で空气中に拡散してしまったため、また、バイアルに移し替える作業を行う間に空气中に拡散してしまったた

Fig. 2 Gas chromatogram of standard gases.

めと考えられた。そこで、オートサンプラー用のバイアルをあらかじめ密栓した後、中の空気をシリンジで抜き、セプタムを介して採取した血液を入れる方法に変更したところ、この方法で血液を採取した4例でヘリウムの検出に成功した。

〈事例1〉 自宅でポリ袋をかぶりヘリウムを引いて自殺を図っていたもので、死者には溢血点などの法医学的所見は認められなかった。試料の血液は約2 mlであった。死者の死亡推定日から採血までの日数は1日、採血から分析までの日数は4日であった。試料の入ったバイアルを60℃で10分間加熱し、ヘッドスペースガスを分析した結果を Fig. 3 case 1 に示す。保持時間約0.5分にヘリウムが検出された。死亡から採血までの日数が3～5日程度であればヘリウムの検出可能であるとの報告もあり⁸⁾、本事例では死亡から採血までの時間は1日であったこと、また、密閉容器に保存していたことから、分析までの日数が4日と長かったにも関わらず、ヘリウムの検出が可能であったと考えられる。

〈事例2〉 自動車内にヘリウムボンベを持ち込んで自殺を図っていたもので、死者の片目の眼瞼には溢

血点が1つだけ認められた。試料の血液は約2 mlであった。死亡推定日から採血までの日数は2日、採血から分析までの日数は1日であった。試料を40℃で30分間加熱し、元々バイアルが減圧されていたことを考慮してヘッドスペースガス採取前にバイアル内に空気0.5 mlを入れ、ヘッドスペースガス0.5 mlを採取し、GCへ注入した (Fig. 3 case 2)。保持時間約0.5分にヘリウム、約0.7分に水素が検出された。なお、水素は、一般に難消化性の炭水化物 (オリゴ糖や食物繊維) を摂取した際に腸内細菌の発酵によって生成するとされている¹¹⁾。

〈事例3〉 自動車内にヘリウムボンベ2個を持ち込んで自殺を図ったもので、死者の眼瞼は充血していた。死者が頭にかぶったポリ袋の口には密閉するためにヘアバンドが付けられていたが、輪ゴムなどと異なり幅が太いため、首に索溝なども観察されなかった。試料の血液は約3 mlであった。本事例では死亡推定日から分析まで1日以内で行われた。バイアルが減圧であることを考慮して分析前にバイアルに空気0.5 mlを入れ、ヘッドスペースガス0.5 mlをGCへ注入した。分析の結果 (Fig. 3 case 3)、事例

Fig. 3 Gas chromatograms obtained from the blood samples of four cases.

1, 2 よりも強い強度でヘリウムが検出された。この理由として、血液の量が事例 1, 2 より多く、その分ヘッドスペースが狭いためヘッドスペース内のヘリウムが高濃度になっていたことと、分析までの時間が短かったことが考えられる。

〈事例 4〉 自宅でヘリウムボンベ 2 個を用い自殺を図っていたもので、死者の身体に法医学的所見は観察されなかった。死亡推定日から採血までの日数は 1 日で、採血当日に分析を行った。血液は 2 本持ち込まれ、液量はそれぞれ約 3.5 ml と約 4 ml であった。分析までに試料を TCD の熱で加熱し（時間は測定していない）、バイアルが減圧であることを考慮してバイアルに空気 0.5 ml を入れた後ヘッドスペースガス 0.5 ml を採取した。血液量 3.5 ml の試料を分析した結果を Fig. 3 case 4 に示す。本事例ではこれまでの中で最も強い強度でヘリウムのピークが検出され、また、血液量で比較した場合には液量約 4 ml の方が液量約 3.5 ml の 1.4 倍のピーク面積が得られた。従って、血液量が多く、ヘッドスペースが狭い方が、ヘリウムの濃度が高くなり、明瞭な検出が可能であると考えられる。

3. 前処理法の検討

3-1 加温の効果

ヘリウム水溶液を入れたバイアルを、室温または 60°C の温浴内で 15, 30 および 60 分間静置し、そのヘッドスペースガス 0.5 ml を GC で分析した ($n = 3$)。その結果、Fig. 4 に示すように、室温、60°C いずれの温度でも静置時間によらずそれぞれほぼ一定値を示したことから、どちらも 15 分で既に平衡に達

Fig. 4 Effect of heating

していると考えられた。また、加温を行った場合は室温で静置した場合の約 2 倍のピーク面積が得られ、加温がヘリウムの分析に効果があることが明らかになった。以上のことから、血中ヘリウムの分析は、60°C で 15 分以上加温することが効果的と考えられた。

3-2 注入量の検討

GC の注入量 0.5 ml と 1.0 ml のときのピーク面積および強度を比較したところ、注入量を 1.0 ml とすることでピーク面積は約 1.2 倍、ピーク強度は約 1.3 倍となった。今回注入量を多くしてもピーク形状に影響はなかった。ヘリウムの検出においては可能な限り注入量を増やすことが有効であると考えられる。

3-3 注入法の検討

スプリット注入法では、スプリット比を下げる (1 : 5) とピークがブロードになった。スプリットレス注入法ではヘリウムピークとして検出することができなかった。なお、スプリットレス注入法ではサンプリングタイムを 0.5 分とすることでピークを検出可能となったが、そのピークはブロードであった。サンプリングタイム 0.1 分ではピークはシャープで水素との分離も可能であったが、得られるピーク面積はスプリット注入法（スプリット比 1 : 10）の場合の 9 割程度であった。スプリットレス高圧注入法を試みたところ、ピーク面積はスプリット法（スプリット比 1 : 10）の場合の約 1.6 倍と良好であった。しかし分析が始まると同時にベースラインが上がってしまい、また、ヘリウムの保持時間が約 0.3 分と早くなりベースラインが安定していないうちに検出されてしまうため、ヘリウムの検出には適していないと考えられた。

4. 最適な分析方法

以上の検討結果より、血中ヘリウムの分析には、あらかじめ密栓して容量 60 ml のプラスチックシリンジで内部を減圧にした 4 ml 用のオートサンプラー用バイアルを用い、検視などで採血した注射器の針をバイアルのセプタムに直接刺して血液を入れ、60°C で 15 分間加熱し、ヘッドスペースガス 1 ml を採取しスプリット注入法（スプリット比 1 : 10）により分析する方法が最適と考えられた。

結 論

ヘリウム吸引の証明として、血液からのヘリウムの検出を試みた。4 ml 用のオートサンプラー用バイアルをあらかじめ密栓後、内部を減圧とし、検視で採取した血液を入れて分析に供することで、血液中のヘリウムの検出が可能であった。

文 献

- 1) 化学大辞典 8 縮刷版. pp. 390–391, 共立出版, 東京 (1964).
- 2) 公文啓二: ヘリウム酸素吸入療法. 呼吸, **16**, 1274–1279 (1997).
- 3) 石澤不二雄, 乗峯絵理, 本田克也: インターネットに影響されるガス中毒の変遷. 中毒研究, **24**, 3–8 (2011).
- 4) Ogden, R. D. and Wooten, R. H.: Asphyxial Suicide with Helium and a Plastic Bag. *Am. J. Forensic Med. Pathol.*, **23**, 234–237 (2002).
- 5) Gallagher, K. E., Smith, D. M. and Mellen, P. F.: Suicidal Asphyxiation by Using Pure Helium Gas: Case Report, Review, and Discussion of the Influence of the Internet. *Am. J. Forensic Med. Pathol.*, **24**, 361–363 (2003).
- 6) Saint-Martin, P., Prat, S., Bouyssy, M. and

O’Byrne, P.: Plastic bag asphyxia —A case report. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, **16**, 40–43 (2009).

- 7) Yoshitome, K., Ishikawa, T., Inagaki, S., Yamamoto, Y., Miyaishi, S. and Ishizu, H.: A Case of Suffocation by an Advertising Balloon Filled with Pure Helium Gas. *Acta Med. Okayama*, **56**, 53–55 (2002).
- 8) Auwaerter, V., Perdekamp, M. G., Kempf, J., Schmidt, U., Weinmann, W. and Pollak, S.: Toxicological analysis after asphyxial suicide with helium and a plastic bag. *Forensic Science International*, **170**, 139–141 (2007).
- 9) Kelly, A., Shahreza, S., Danielson, T., Gualé, F. and Mozayani, A.: Helium Detection in Postmortem Specimens. *American Academy of Forensic Sciences* 2011, 447–448 (2011).
- 10) 浅野水辺, 森近舞, 中川加奈子, 近藤武史, 久世安澄, リチャード H. カシンスキー, 櫻田誠, 上野易弘: ヘリウム吸入による自殺の一部検例. 日法医誌, **65**, 150 (2011).
- 11) 横谷馨倫, 戸谷誠之: 消化機能評価における呼気中水素ガス濃度の意義. 学苑・生活科学紀要, **806**, 15–22 (2007).