

Fast-GC による不正薬物の迅速な分析の検討

秋山 昌子*, 犬飼 佐枝子*, 武藤 辰雄*, 古田 幹男*, 倉嶋 直樹**, 笹谷 隆**

Investigation for the Rapid Analysis of Illicit Drugs by Fast-GC

Masako AKIYAMA*, Saeko INUKAI*, Tatsuo MUTO*,
Mikio FURUTA*, Naoki KURASHIMA** and Takashi SASATANI**

*Nagoya Customs Laboratory
2-3-12, Irifune, Minato-ku, Nagoya, Aichi 455-0032 Japan
**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

GC/MS is one of the most useful methods for analyzing illicit drugs but it has a drawback of taking a long time when a large number of samples is measured.

To solve this problem, in this study we used a Fast-GC column, which has a narrower bore and a shorter length than an ordinary capillary column. The obtained results were compared with existing GC/MS data for rapidness and effectiveness. As a result it was shown that using the Fast-GC column could shorten the time for analyzing without sacrificing separation performance, and enabled smaller quantities of samples to be measured.

1. 緒 言

近年、税関検査により不正薬物と思われる物件の摘発が増加している。税関検査の現場では、不正薬物か否かを判断するために簡易試薬を用いているが、この試験は仮判定であり、薬物成分を正確に特定することは不可能である。そのため陽性反応を示した物件については、税関の分析部門で科学的な分析を行っている。

不正薬物の分析では、主にガスクロマトグラフ質量分析装置（以下 GC/MS と略記する。）が活用されている。GC/MS は、GC で分離した単一成分について MS スペクトルを測定することにより成分の同定を行うことができるという長所を有する。しかしこの方法では、1 サンプルあたりに約30分間の分析時間を要する場合があります、多数のサンプルを分析するには長時間を要するという問題がある。

今回我々は、通常使用しているキャピラリーカラムよりも内径が小さく、長さが短い Fast-GC カラムに注目した。カラムは内径が小さくなるほど分離能が高くなる¹⁾ので、Fast-GC カラムは分離能を損なうことなく分析時間の短縮が可能となる。

Mondello ら²⁾は Citrus Oils の分析において、Fast-GC カラムを用いることで分析時間を14分の1に短縮し、分離能についても同一あるいはより良好な結果を得ており、その有効性を確認している。同様に、Fast-GC カラムを用いれば、不正薬物の分析時間を短縮することが期待される。

そこで本研究では、このカラムを不正薬物の分析に適用し、従来の GC/MS データと比較することで Fast-GC/MS の迅速性と有効性について検討した。

2. 実 験

2. 1 試 料

大麻（大麻草）
覚せい剤（塩酸メタンフェタミン）
麻薬（あへん樹脂, MDMA, 塩酸コカイン, リン酸コデイン, 塩酸モルヒネ, 塩酸エチルモルヒネ）
向精神薬（ジアゼパム, フェノバルビタール, 塩酸フェンテルミン）

* 名古屋税関業務部 〒455-0032 名古屋市港区入船2-3-12

** 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-3-5

2. 2 装置及び測定条件 ((b) Fast-GC/MS の測定条件については後述する。)

装置：GCMS-QP2010(島津製作所製)

カラム：

(a) 従来法; HP-5, 30m×0.25mm id, 0.25 μ m (Agilent 社製)

(b) Fast-GC/MS; Rtx-5, 10m×0.1mm id, 0.10 μ m (Restek 社製)

キャリアーガス：ヘリウム

インターフェース温度：280℃

注入口温度：280℃

注入量：1 μ l

スプリット比：50:1

イオン化法：電子イオン化法(EI)

2. 3 実験方法

2. 3. 1 試料溶液の調製

(1) 大麻草及びあへん樹脂の抽出溶液、塩酸メタンフェタミン及びMDMAの試料溶液

大麻草は石油エーテルで抽出し、エタノールで希釈したものを試料溶液とした。あへん樹脂はメタノール:クロロホルム(1:3)混合溶液で抽出し、エタノールで希釈したものを試料溶液とした。塩酸メタンフェタミン及びMDMAは、5%水酸化ナトリウム溶液でpH11~12とし、ジエチルエーテルを加えて抽出・自然乾燥後、エタノールで希釈したものを試料溶液とした。

(2) その他の試料溶液

約1mgの試料をエタノール25mlに溶解し、これを試料溶液(40 μ g/ml)とした。

2. 3. 2 Fast-GC/MS の測定条件の検討

各試料の保持時間を考慮し、カラム温度とキャリアーガス流量の条件を検討した。

2. 3. 3 従来法と Fast-GC/MS との測定時間及びピーク強度の比較

2. 3. 1 (1) 及び (2) で調製した試料溶液について、2. 2 (a), (b) 及び 2. 3. 2 で定めた条件で測定を行った。また、従来法のカラムに Fast-GC/MS の温度条件を適用して、あへん樹脂抽出溶液の測定を行った。

2. 3. 4 従来法と Fast-GC/MS との分離能の比較

あへん樹脂抽出溶液について、従来法と Fast-GC/MS で各々測定した後、以下の式に従って分離度を算出した³⁾。

2つのピーク1, 2の分離度を R_{21} とすると

$$R_{21} = \frac{t_2 - t_1}{W_1 + W_2}$$

t : ピークの保持時間, W : ピーク幅の平均

3. 結果及び考察

3. 1 Fast-GC/MS の測定条件の検討

Fig.1に塩酸フェンテルミン試料溶液及びあへん樹脂抽出溶液のトータルイオンクロマトグラムを示す。今回用いた試料で、

保持時間が最も早いのはフェンテルミンで、最も遅いのはあへん樹脂成分のノスカピンであった。そこで、フェンテルミンとノスカピンの保持時間から Fast-GC/MS の測定条件を検討した。キャリアーガスの流量を0.60ml/min, カラムオープンの温度を100℃にすると、2分以内でフェンテルミンを検出し、かつ溶媒のエタノールのピークとの分離が完全であることから、カラムオープンの初期温度を100℃で2分間維持したときの保持時間をフェンテルミンの分離検出限界とした。さらに、この条件を用いて、35℃/min でカラムオープンの温度を300℃まで上昇させた後、3分以内でノスカピンを検出したことから、カラムオープンの温度を300℃で3分間維持したときの保持時間をノスカピンの分離検出限界とした。以上のことから Fast-GC/MS の測定条件 (キャリアーガス流量: 0.60ml/min, 温度条件: 100℃(2 min) → (35℃/min) → 300℃(3 min), 分析時間10分) を決定した。また、Fast-GC/MS の測定は1検体あたりそれぞれ5回ずつ行い、保持時間の再現性を確認した (Table1)。その結果フェンテルミン、メタンフェタミン及びノスカピン共に保持時間の再現性は良好であった。

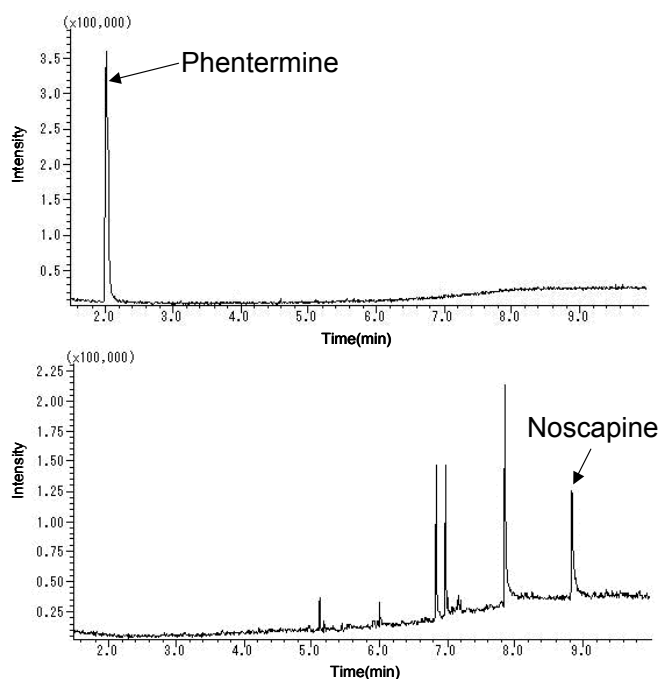


Fig.1 Total Ion Chromatograms of Phentermine and Opium resin by Fast-GC

Table1 Retention Time (min) of Phentermine, Methamphetamine and Noscapine (Opium resin) by Fast-GC

	1	2	3	4	5	Average
Phentermine	2.01	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01
Methamphetamine	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
Noscapine(Opium resin)	8.83	8.83	8.81	8.81	8.81	8.82

3. 2 従来法と Fast-GC/MS との測定時間及びピーク強度の比較

Fig.2~12に各種薬物の試料溶液について3.1で定めた条件で分

析したときの結果を示す。Fast-GC/MSにより、今回の条件で分析時間を従来法の約3分の1程度にまで短縮した。また、いずれの試料もピーク形状がよりシャープになった。さらに、あへん樹脂抽出溶液において、従来法ではこの試料溶液で検出されなかったノスカピンを検出した (Fig.4)。なお、柴田らは、ノスカピンが、酸性条件下で効率よく抽出されることを報告している⁴⁾が、Fast-GC/MSでは成分抽出時に pH 調整を行わなくてもノスカピンを検出できた。従来法におけるあへん樹脂の測定では、ノスカピンを検出するためには試料溶液を100倍に濃縮する必要があった。

以上の結果から Fast-GC/MSにより、分析時間の短縮だけでなく、検出感度の増加が期待できることから、コカイン試料溶液を用いて検出感度について検証した。コカイン試料溶液をそのまま分析した場合、従来法及び Fast-GC/MS いずれの方法でもコカインのピークは感度よく観察され、質量スペクトルもコカインと同定することが可能なものである (Fig.13)。しかし、コカインの試料溶液を16倍に希釈すると、従来法ではコカインの質量スペクトルは、もはやコカインと同定することができないものであった (Fig.14)。一方、Fast-GC/MSでは、良好なコカインの質量スペクトルが得られた。したがって、低濃度試料においても、Fast-GC カラムが有効であることを確認した。

このような Fast-GC によるピーク形状のシャープ化及び高感度化は、成分がカラム中を拡散することなく移動し、カラムから溶出した成分が集中的に検出器に導入されるためと考えられる。

次に、あへん樹脂溶液を従来のカラムを用いて Fast-GC/MS の温度条件下で測定した。その結果、各々の成分の保持時間は Fast-GC/MS よりも遅くなった (Fig.15)。また、分離能も低下し、ノスカピンのピークはテーリングをおこなっている等、従来法には Fast-GC/MS の条件は適さないとと言える。

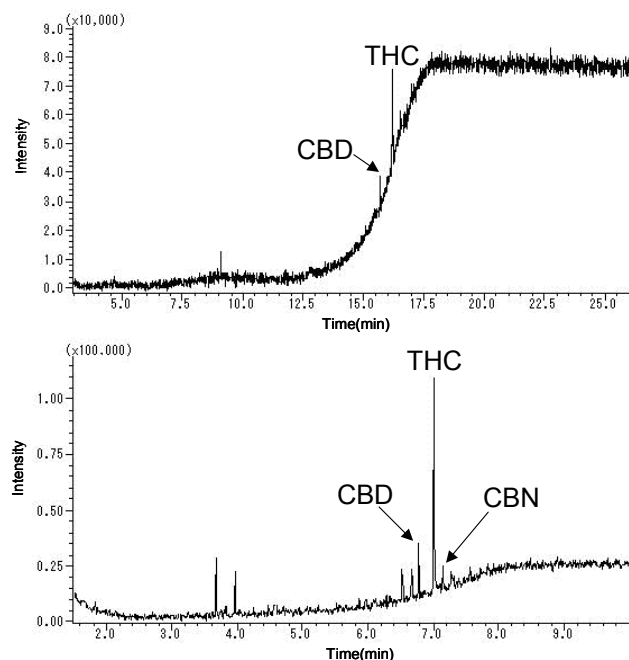


Fig.2 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Marijuana

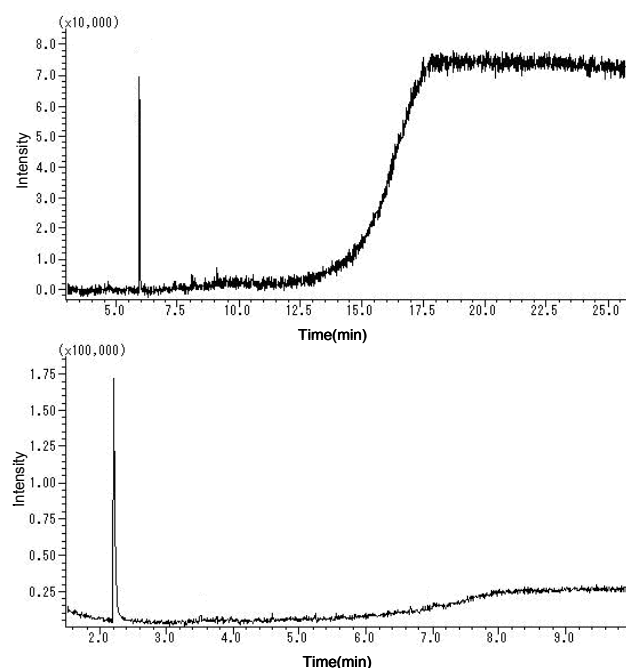


Fig.3 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Methamphetamine

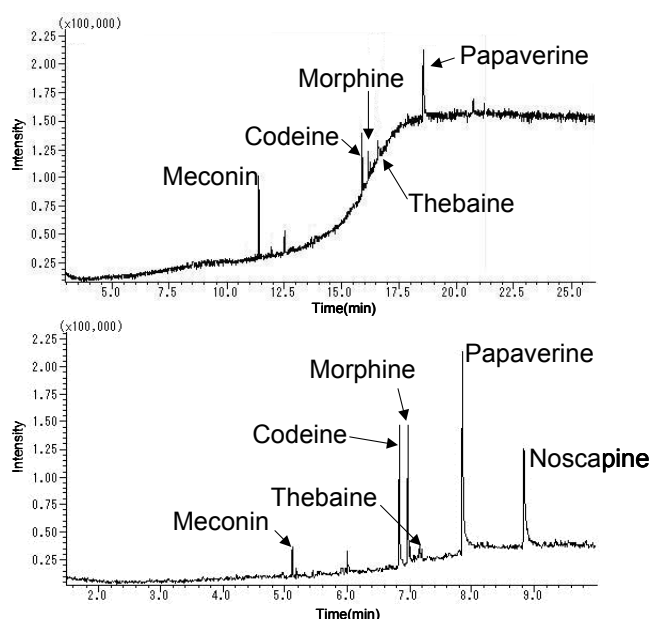


Fig.4 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Opium resin

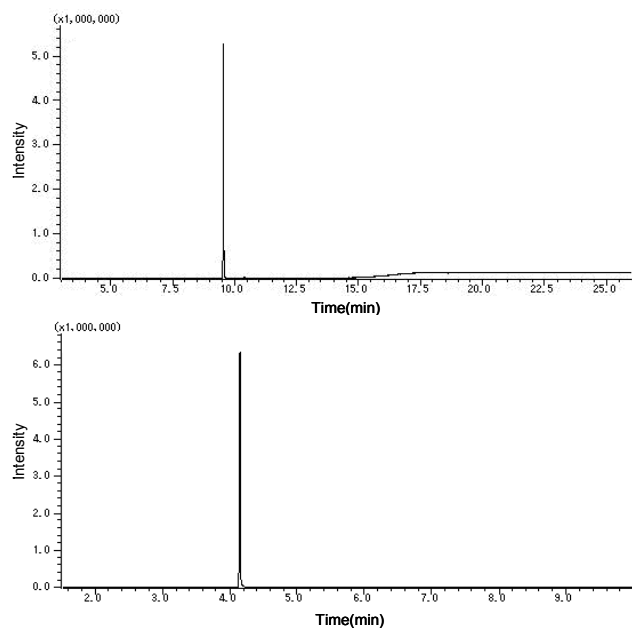


Fig.5 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of MDMA

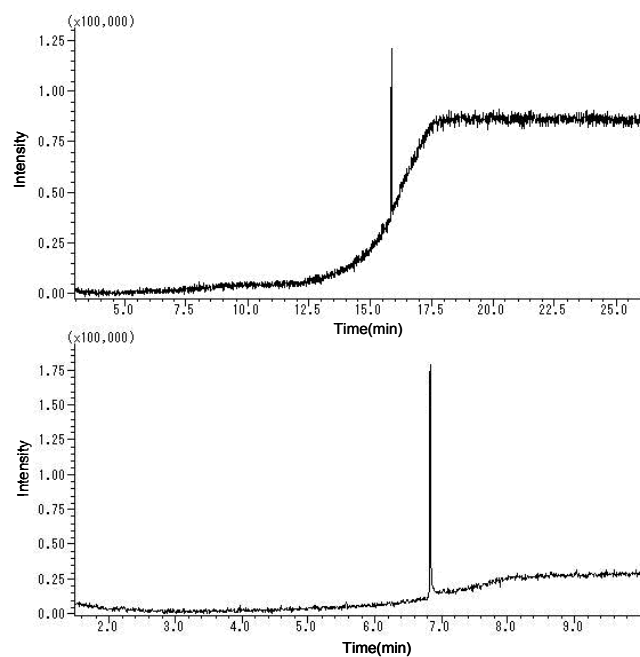


Fig.7 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Codeine

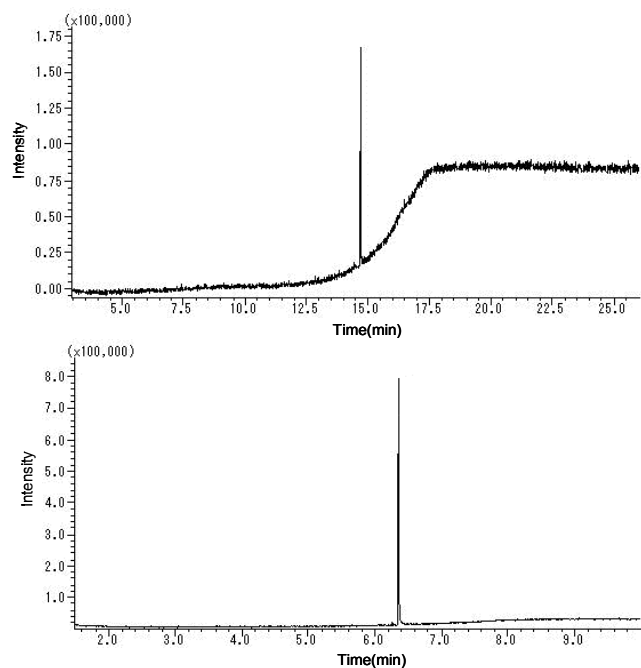


Fig.6 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Cocaine

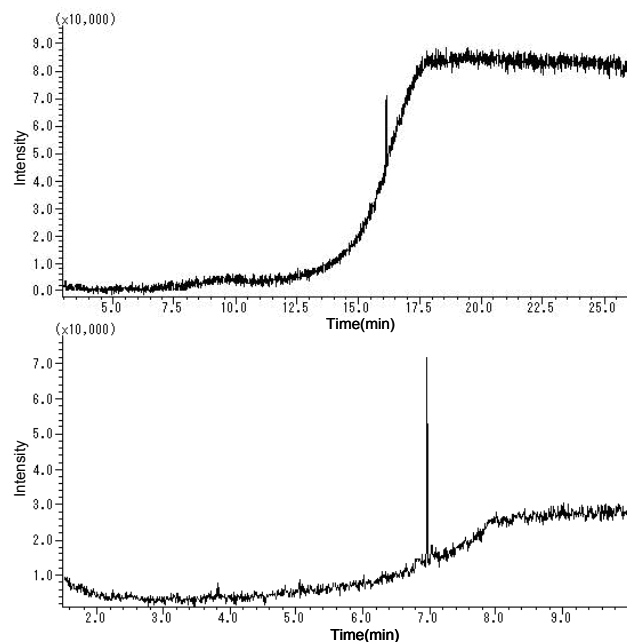


Fig.8 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Morphine

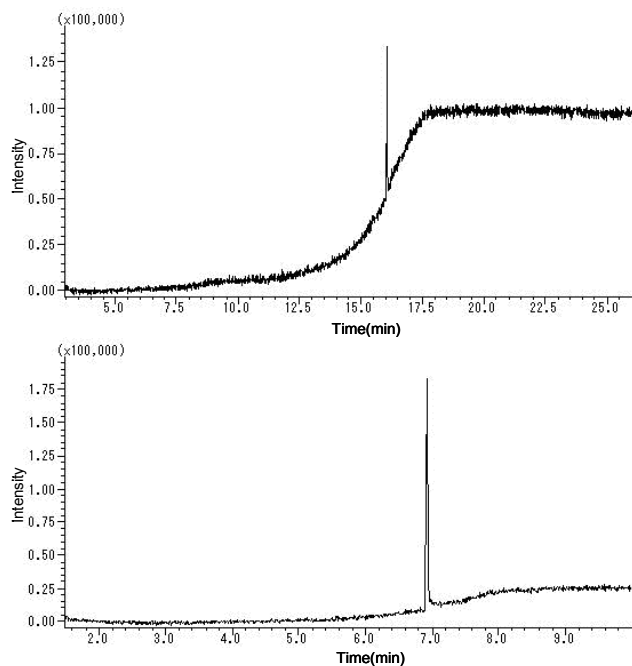


Fig.9 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Ethylmorphine

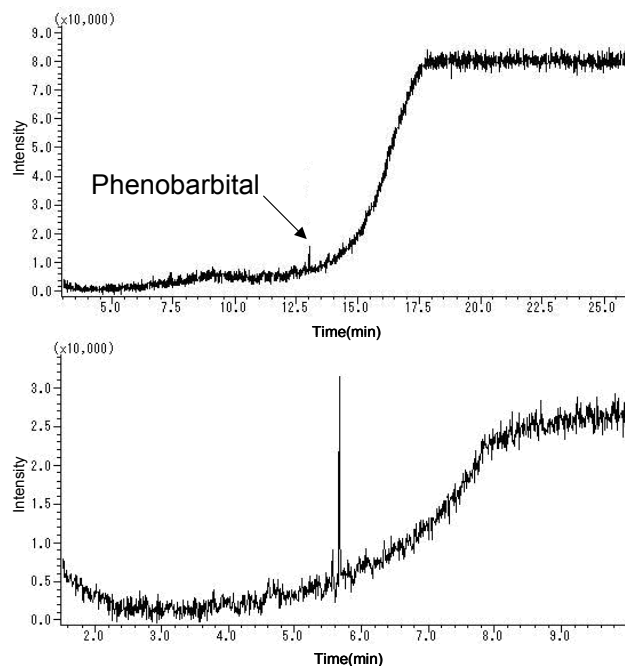


Fig.11 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Phenobarbital

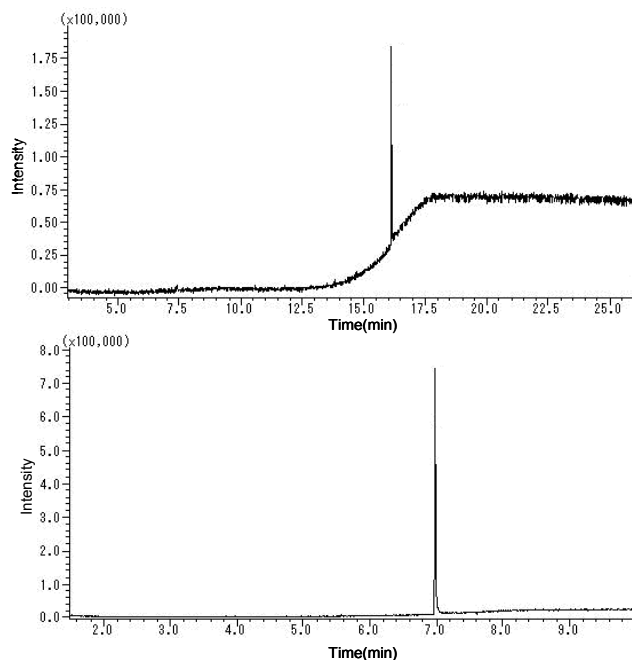


Fig.10 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Diazepam

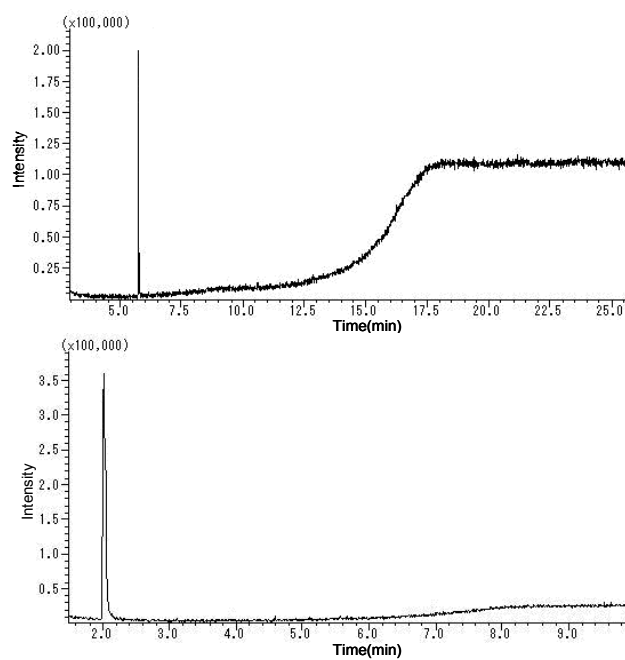


Fig.12 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) Chromatograms of Phentermine

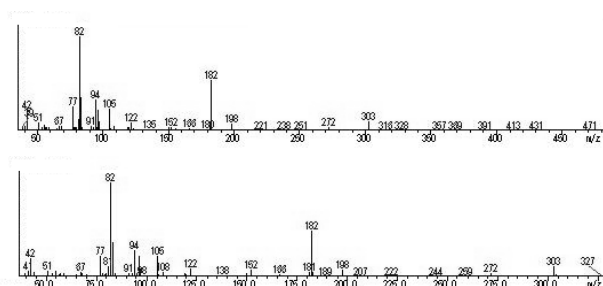


Fig.13 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) EI Mass Spectra of undiluted Cocaine

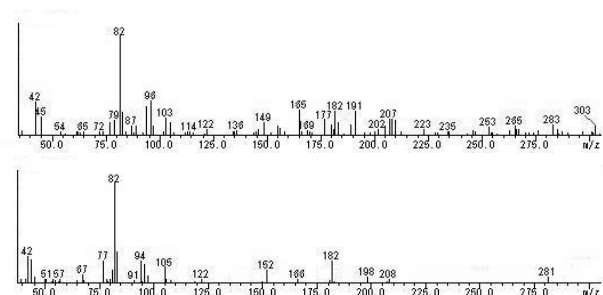


Fig.14 Standard method (top) and Fast-GC (bottom) EI Mass Spectra of 16 times diluted Cocaine

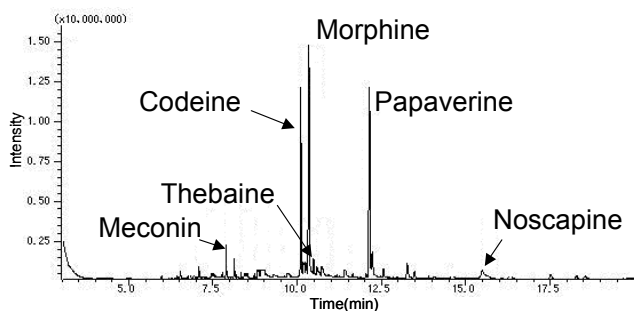


Fig.15 Total Ion Chromatograms of 100 times concentrated Opium resin by Standard method under the heat condition of Fast-GC

3. 3 従来法と Fast-GC/MS との分離能の比較

Fig.4のあへん樹脂抽出溶液の測定結果から算出した分離度を Table2に示す。コデイン及びモルヒネの分離度、モルヒネ及びテバインの分離度については従来法とほぼ同じ値が得られた。その他の成分については、Fast-GC/MS では分離度がやや低下しているものの、それぞれのピークは十分分離しているため、分析上、問題はないと考えられる。

Table2 Resolution of Opium resin by Standard method and Fast-GC

	Standard method	Fast-GC
Meconin	—	—
Codeine	97.02	83.73
Morphine	6.03	5.90
Thebaine	8.47	6.48
Papaverine	61.31	19.79
Noscapine	—	27.44

4. 要 約

Fast-GC カラムを用いることにより、従来のカラムを用いた場合と比較して十分な分離度を維持したまま分析時間を3分の1程度にまで短縮することが可能となった。また、少量のサンプルで測定が可能となり Fast-GC/MS の迅速性及び有効性が確認された。

文 献

- 1) (社) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会：“キャピラリーガスクロマトグラフィー —基礎と応用—”，(1997)，(朝倉書店)。
- 2) Luigi Mondello, Alessandro Casilli, Peter Quinto Tranchida, Rosaria Casta, Paola Dugo, Giovanni Dugo：“Journal of Chromatographic Science”，vol42, P.410 (2004)，(Preston Industries Inc., Niles)。
- 3) 舟阪渡, 池川信夫：“最新ガスクロマトグラフィー”，(1969)，(廣川書店)。
- 4) 柴田正志, 渡部聡, 片岡賢治：関税中央分析所報，42, 79 (2002)。