

覚醒剤揮発性成分の調査

佐藤 仁*, 原 裕樹*, 長谷部貴之*, 篠原淳一郎*, 高橋 伸*, 片田 徹*, 青山 繁俊*

Identification of volatile elements from stimulants

Hitoshi SATO*, Yuki HARA*, Takayuki HASEBE*, Junichiro SHINOHARA*,
Shin TAKAHASHI*, Tetsu KATADA* and Shigetoshi AOYAMA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

To interdict drug smuggling at the border, it is necessary to detect the illicit drugs and to quickly identify them. Therefore, to test an effective screening examination, we focused on a method to detect traces of illicit drugs such as stimulants by sampling air from the vicinity of the substances. In this study we investigated volatile elements that could be traces of a stimulant by sampling for them using solid-phase micro extraction – gas chromatography mass spectrometry (SPME-GC/MS). As a result, 1-phenyl-2-propanone (P2P) was detected in every stimulant sample, and 1-phenyl-1,2-propanedione (P12PDO) was detected in some stimulant samples. The results suggest that volatile elements indicating the presence of stimulants can be detected in the air around hidden stimulants.

1. 緒 言

薬物の水際取締りにおいては、不正薬物の確実な発見と迅速な識別が求められている。そこで効率的で効果的なスクリーニング検査を行うために、空気を捕集することで覚醒剤等の不正薬物の痕跡を得る方法に着目した。この方法を実現するために、覚醒剤に由来する揮発性成分について調査を行った。空気中から不正薬物を検知する試みは Jose ら¹⁾が行っており、固相マイクロ抽出 (SPME :Solid Phase Micro Extraction) 法が有効であると報告されている。また、覚醒剤由来の揮発性成分の研究については、T.Vu ら²⁾が実験を行った覚醒剤試料全てに 1-Phenyl-2-propanone (以下、P2P と略記する) が含まれ、桑山ら^{3~6)}は覚醒剤由来の揮発性不純成分を用いたプロファイル分析の有効性を見いだした。これらの結果は、覚醒剤に由来する揮発性成分の存在を示している。そこで本研究では、T.Vu ら及び桑山らが用いていた固相マイクロ抽出 (SPME) 法や GC/MS 法^{7,8)}を参考に、覚醒剤の揮発性成分捕集に最適な SPME を決定した後、容器に入れた覚醒剤、覚醒剤金庫及び一般室内等の揮発性成分を測定し、覚醒剤の痕跡に成り得る揮発性成分の検討を行なった。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

関税中央分析所で保有する研究用メタンフェタミン塩酸塩 14 種類 (以下、覚醒剤と略記する)

2.1.2 器 具

アズワン社製ステンレスふるい (直径 75mm、高さ 20mm、メッシュ 20 μ m)

アズワン社製ステンレスふるい (直径 75mm、高さ 20mm、メッシュ 25 μ m)

Supelco 社製 SPME ホルダー

Supelco 社製アセンブリファイバー4 種 (製品名)

- ・ 100 μ m PDMS
- ・ 65 μ m PDMS/DVB, Stableflex
- ・ 85 μ m CAR/PDMS, Stableflex
- ・ 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

装置 : Agilent 7890A/7000 GC/MS Triple Quad
カラム : DB-5ms 30 m $\times$ 0.32 mm I.D. 1 μ m (Agilent)
イオン化法 : 電子イオン化法

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

注入口温度 : 260°C
 オープン温度 : 50°C(1min)→(10°C/min)→300°C(5min)
 マスレンジ : m/z 33~550
 キャリヤーガス : ヘリウム

2.2.2 オートサンプラー

装置 : GERSTEL MultiPurpose Sampler
 ファイバー焼出温度 : 260°C
 加熱脱着時間 : 5分

2.2.3 固相マイクロ抽出 (SPME) 法

SPME 法は、試料化合物を固定相への分配あるいは吸着作用によって抽出する、固相抽出法⁹⁾の原理と同様のメカニズムを持つ試料調製手法であり、水中及び空気中の成分分析に用いられる^{10,11)}。SPME 法に使用する固相 (ファイバー) は、膜厚と材質を変えることにより、目的化合物を選択的に吸着させることができる。また、ファイバーを焼き出す操作を行うことにより、繰り返し使用することができる。

2.3 実験方法

2.3.1 SPME ファイバーの選定実験

桑山らは、覚醒剤由来の揮発性成分を測定するにあたり、SPME ファイバーとして DVB/CAR/PDMS を使用した場合に最も多くの成分を検出し、最適であると報告している。しかし一方で、覚醒剤は合成法や原料により含まれる微量成分の種類や濃度が異なっている。そのため、より有効な覚醒剤の探知を行うには、合成法等の異なる覚醒剤で普遍的に存在する覚醒剤由来揮発性成分の捕集が必要であり、本研究においても DVB/CAR/PDMS ファイバーを含め、最適なファイバーを検討する必要がある。そこで、4 種類の SPME ファイバー (PDMS、PDMS/DVB、CAR/PDMS 及び DVB/CAR/PDMS) を用いて、覚醒剤 1g を入れたヘッドスペースバイアル上方の空気中に、SPME ファイバーを 3 分間露出して揮発性成分を捕集し、GC-MS で測定した。これらの結果を比較し、本研究に適したファイバーの選定を行った。

2.3.2 覚醒剤の痕跡と成り得る揮発性成分の選定実験

2.3.2(1) 覚醒剤に由来する揮発性成分の特定

T.Vu ら²⁾の研究によって、ステンレスふるいを用いることで覚醒剤微粒子由来のピークを低減できることが報告されている。そこで本研究では、覚醒剤微粒子による妨害を抑えるため、覚醒剤 5g を入れたシャーレに、メッシュが 20µm と 25µm の二つのふるいを組み合わせたものをテープでとめて装着し、さらにふるいの上からアルミホイルを張って蓋をした。その後、SPME ファイバーをアルミホイルに突き刺し、ふるい上部の空气に触れるように室温で 3 日間静置した。Fig.1 に構造図を示す。

気体捕集した SPME を、GC-MS で測定を行った (以下、「ふるい実験」という。)。また、比較実験として、覚醒剤を入れていない空のバイアル瓶内の空气を、SPME で 3 日間静置して捕集した (以下、「ブランク実験」という。)

桑山らの研究結果³⁾において、半数以上の覚醒剤試料から検出された化合物は、Benzaldehyde、2,2'-Oxybis-ethanol、Benzylalcohol、

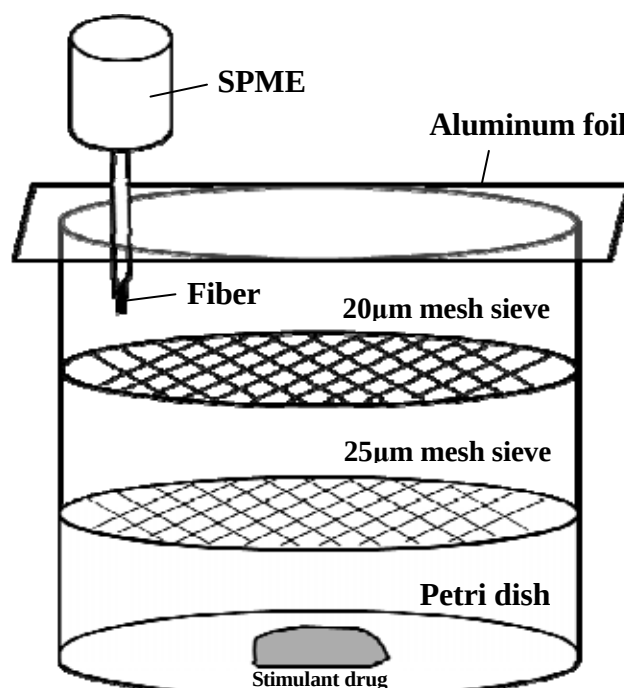


Fig.1 Incubation and sampling setup using pan/sieve arrangement for 5-g samples

1,2-Dimethyl-3-phenylazirizine、P2P、1-Phenyl-1,2-propanedione (以下、P12PDO と略記する)、Methamphetamine、Dimethylamphetamine、1,4-Dimethylnaphtalene、N-Formylmethamphetamine の 10 種類であり、これらの化合物を検討対象とした。化合物の定性は、各々のピークにおける質量スペクトル (MS : Mass spectrum) パターンと MS ライブラリ (NIST データベース) を比較して行った。

2.3.2(2) SPME を用いた麻薬保管場所及び一般空間における揮発性成分の確認

覚醒剤を密閉保管した場所の空气中から、覚醒剤由来の揮発性成分が検出可能かを確認するために、複数種類の覚醒剤を保管している金庫内において、SPME ファイバーを空气に触れるように室温で 3 日間静置し、GC-MS で測定した (以下、「密閉空間内実験」という。)

また、金庫内で検出された化合物が、金庫内特有のものであることを確認するために、覚醒剤が存在しない室内 (関税中央分析所大会議室) に SPME ファイバーを空气に触れるように室温で 3 日間静置し、GC-MS で測定を行った (以下、「室内実験」という。)。なお、化合物の定性は 2.3.1 と同様の手法で行った。

2.3.3 覚醒剤の痕跡と成り得る揮発性成分の検証

2.3.2(1) 及び 2.3.2(2) の実験により示された覚醒剤由来揮発性成分が、2.3.1 及び 2.3.2 の実験で用いた覚醒剤以外にも含まれていることを確認するため、他の研究用覚醒剤 13 種 (sample 1~sample 13) を、2.3.1 と同様の手法で実験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 SPME ファイバーの選定実験

2.3.1により4種類のファイバーを用いて捕集した成分の全イオンクロマトグラム(TIC: Total Ion Chromatogram)をFig.2に示す。この結果から、Methamphetamineの保持時間は10.4min付近であり、覚醒剤に由来する揮発性成分が検出されるのは3~15min程度であると考えられる。その保持時間範囲におけるピーク数は、PDMSが最小で16個、PDMS/DVBは28個、PDMS/CARが29個であり、DVB/CAR/PDMSは最も多い52個であった。これらの結果からDVB/CAR/PDMSが本研究に最適であると考えられた。

以上のことから、以降の研究では、DVB/CAR/PDMS コーティングしたSPME ファイバーを使用することとした。

3.2 覚醒剤の痕跡と成り得る揮発性成分の選定実験

3.2.1 覚醒剤に由来する揮発性成分の特定

DVB/CAR/PDMS コーティングしたSPME ファイバーを用いた本実験において、検出された成分は、6~11minの保持時間範囲に集中していた。ふるい実験、及びブランク実験の保持時間3~12minの範囲における、TICをFig.3(a)に示す。ふるい実験において、Methamphetamineのピークは確認されなかった。これは、覚醒剤微粒子がふるいによって捕集され、SPMEに吸着できなかったためと考えられる。また、ふるい実験において確認され、ブランク実験では確認されなかった揮発性化合物は、Benzaldehyde、Benzylalcohol、P2P及びP12PDOであった。Fig.3(b)~Fig.3(e)に、上記4種類の各々に特徴的なm/zでプロットした再構成イオンクロマトグラム(RIC: Reconstructed Ion Chromatogram)を示す。

3.2.2 SPMEを用いた麻薬保管場所及び一般空間における揮発性成分の確認

金庫内実験及び室内実験のTICをFig.4(a)に示す。Fig.4(b)及びFig.4(c)は、P2P、P12PDOのRICである。麻薬金庫内においてのみ、P2P及びP12PDOの存在を確認することができた。室内実験のRICからも、P2P及びP12PDOの保持時間帯に微小なピークが確認されるが、質量スペクトルパターンは一致しなかった。また、Benzaldehyde及びBenzylalcoholは、密閉空間内実験及び室内実験のどちらからも確認された。これは、Benzaldehyde及びBenzylalcoholが、覚醒剤の有無に関わらず、一般的な空気中に存在する成分であることを示唆している。ただしピーク強度は、両成分とも密閉空間内実験の方が大きく、捕集強度に注目することで覚醒剤の痕跡と成り得る可能性がある。

3.2.3 覚醒剤の痕跡と成り得る揮発性成分の検証

実験を行った13種類の覚醒剤について、P2P及びP12PDOの有無をTable 1に示す。P2Pは全ての覚醒剤から検出され、P12PDOは7種の覚醒剤から検出された。

本結果から、覚醒剤に共通する揮発性成分はP2Pであることが分かった。しかし、P2Pを検出する化合物が覚醒剤のみとは限らないことから、覚醒剤の痕跡となる物質としてP2P以外の他の物

質も考慮する必要がある。一方、P12PDOは全ての覚醒剤からは検出されなかったものの、本研究で用いた覚醒剤の7種類で確認されたことから、P12PDOは覚醒剤に準普遍的な成分であり、覚醒剤の痕跡を得る上での有効成分である可能性を示唆している。このため、覚醒剤の痕跡は、複数成分の組合せによって判断することが望ましく、P12PDOが含まれない覚醒剤では、覚醒剤に由来する他の揮発性成分を検討する必要がある。今後、覚醒剤の痕跡となり得る成分を特定するためには、合成法等が異なる試料についてデータを拡充する必要がある。

Table 1 List of P2P and P12PDO in methamphetamine samples

sample number	P2P	P12PDO
sample 1	++	-
sample 2	++	-
sample 3	++	++
sample 4	++	++
sample 5	++	-
sample 6	++	-
sample 7	++	++
sample 8	++	+
sample 9	++	-
sample 10	++	+
sample 11	++	-
sample 12	++	++
sample 13	++	++

++ : <abundance 10^4
 + : <abundance 10^3
 - : trace

4. 要 約

覚醒剤の揮発性成分について研究を行った。本研究により、SPME法を用いることで覚醒剤に由来する揮発性化合物の捕集が可能であり、研究に用いたSPMEファイバーのうち、特にDVB/CAR/PDMSコーティングしたファイバーが最適であると分かった。また、覚醒剤の痕跡を得る上で、P2P及びP12PDOが、有効な成分と成り得ることが示唆された。

本研究では、限られた数の覚醒剤試料についてのみ実験を行ったため、覚醒剤全般の傾向を把握するためには、合成法等が異なる試料についてデータを拡充し、更に検討する必要がある。

(謝 辞)

本研究を行うにあたり、様々なご教示をいただいた科学警察研究所法科学第三部化学第一研究室の岩田祐子室長及び桑山健次研究員に深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Jose Almirall , *National Criminal Justice* : **237837**, 275 (2012)
- 2) Doan-Trang T. Vu , *Forensic Sci.Int* : **46**, 1014 (2001)
- 3) Kenji Kuwayama , *Forensic Sci.Int* : **160**, 44 (2006)
- 4) Kenji Kuwayama , *Forensic Sci.Int* : **171**, 9 (2007)
- 5) Kenji Kuwayama , *Forensic Sci.Int* : **175**, 85 (2008)
- 6) Kenji Kuwayama , *Forensic Sci.Int* : **215**, 175 (2012)
- 7) 丹羽利充 : “ 最新のマスマススペクトロメトリー ” , P.107 等 (1995), (株式会社化学同人)
- 8) J.H.グロス : “ マスマススペクトロメトリー ” , P.125 等 (2007), (シュプリンガー・ジャパン株式会社)
- 9) 佐藤至朗 : “ 最新固相抽出法ガイドブック ” , P.40 等 (1996), (ジーエルサイエンス株式会社)
- 10) 京谷隆、川崎たまみ、潮木知良、早川敏雄 : 鉄道総研報告, vol.23, No.7 (2009)
- 11) 埴原鉦行、筒井拓也、近亮 : 分析化学, **62**, 207 (2013)

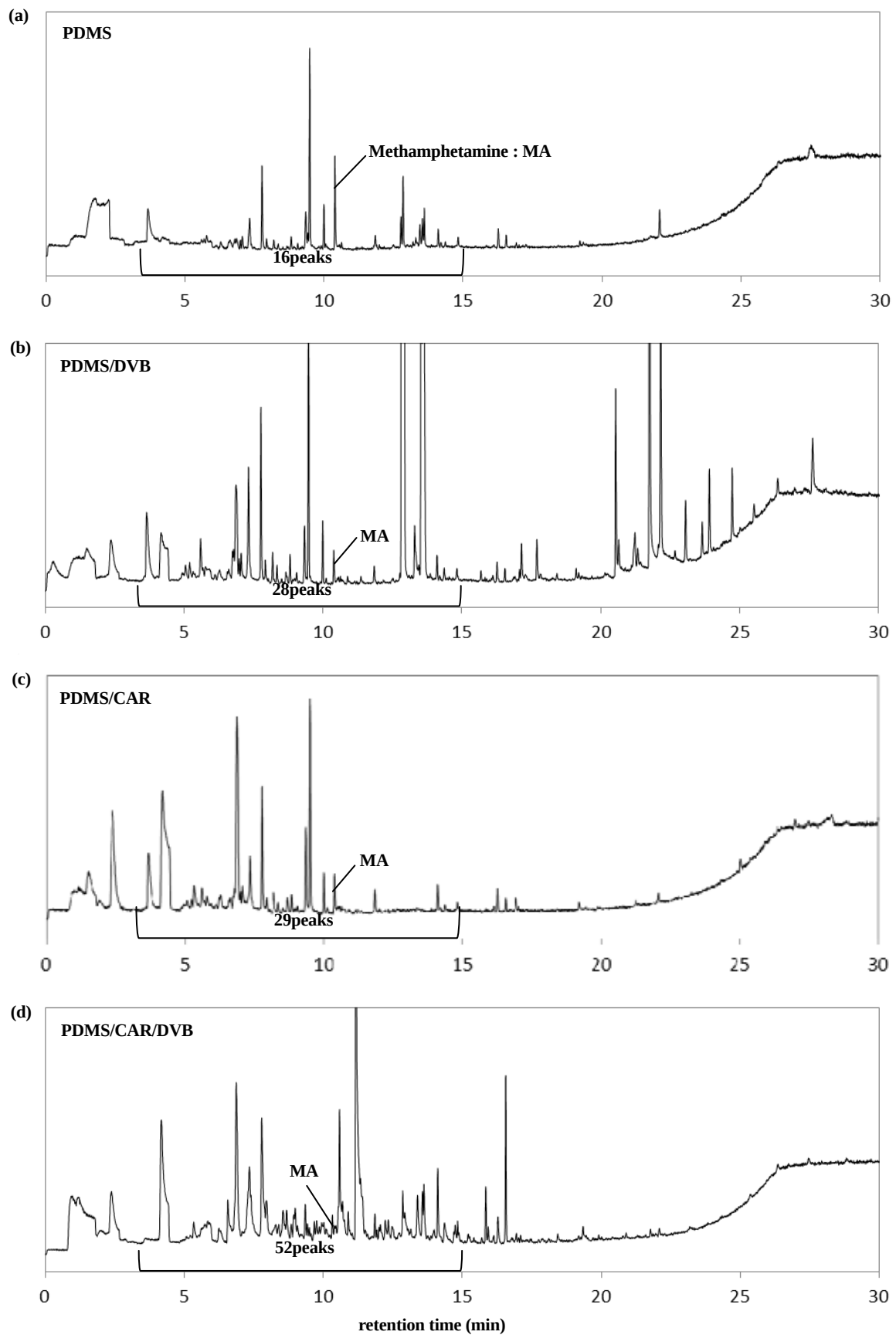


Fig.2 Total ion chromatogram obtained using various fibers. Each chromatogram is shown on the same scale.

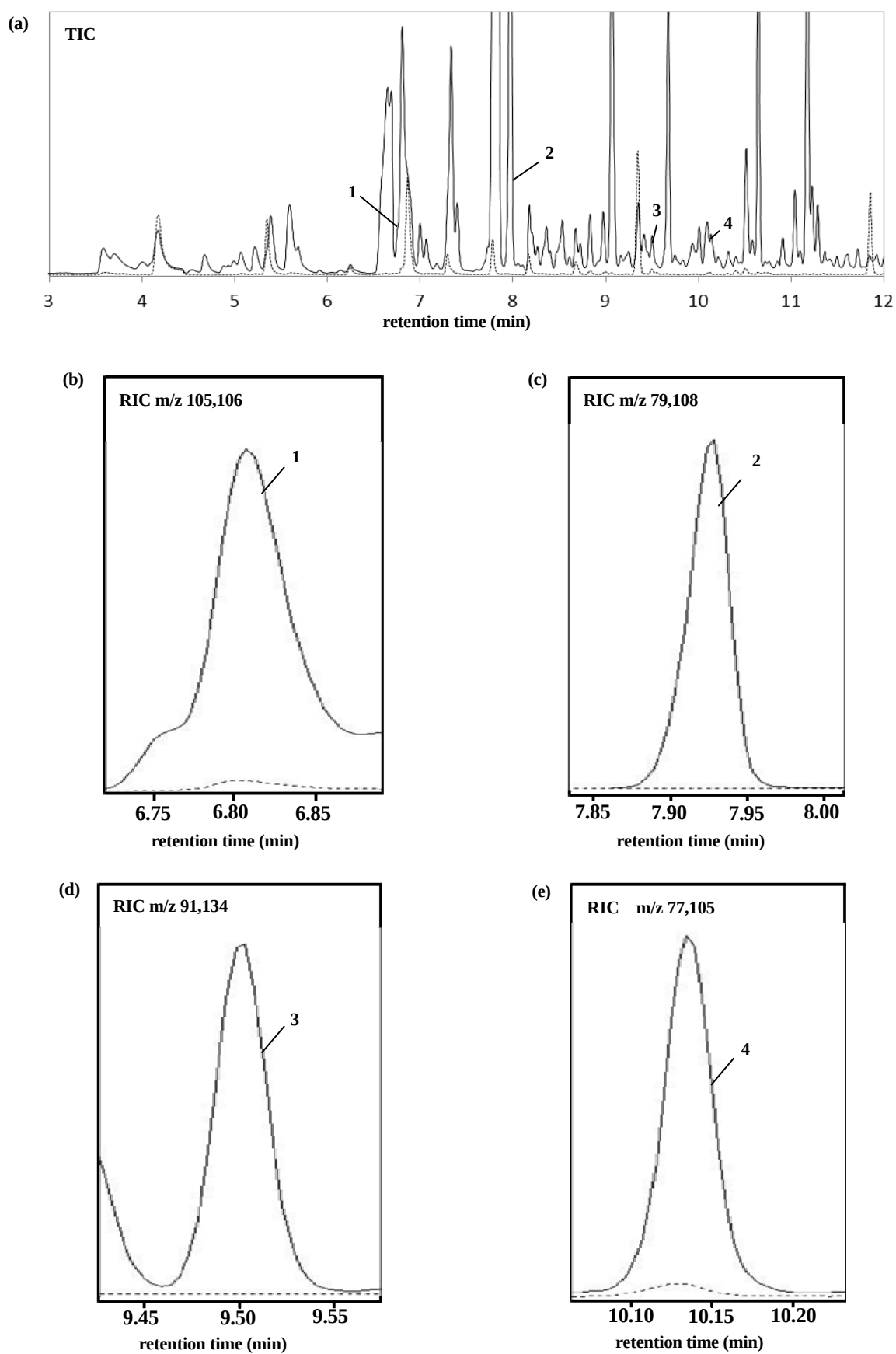


Fig.3 Total ion chromatogram (a) and reconstructed ion chromatograms (b, c, d and e) obtained from methamphetamine sample (solid line) and blank (dashed line). The compound and the retention time (min) of peak number are displayed: 1: benzaldehyde (6.81); 2: benzylalcohol (7.92); 3: P2P (9.51); 4: P12PDO (10.15).

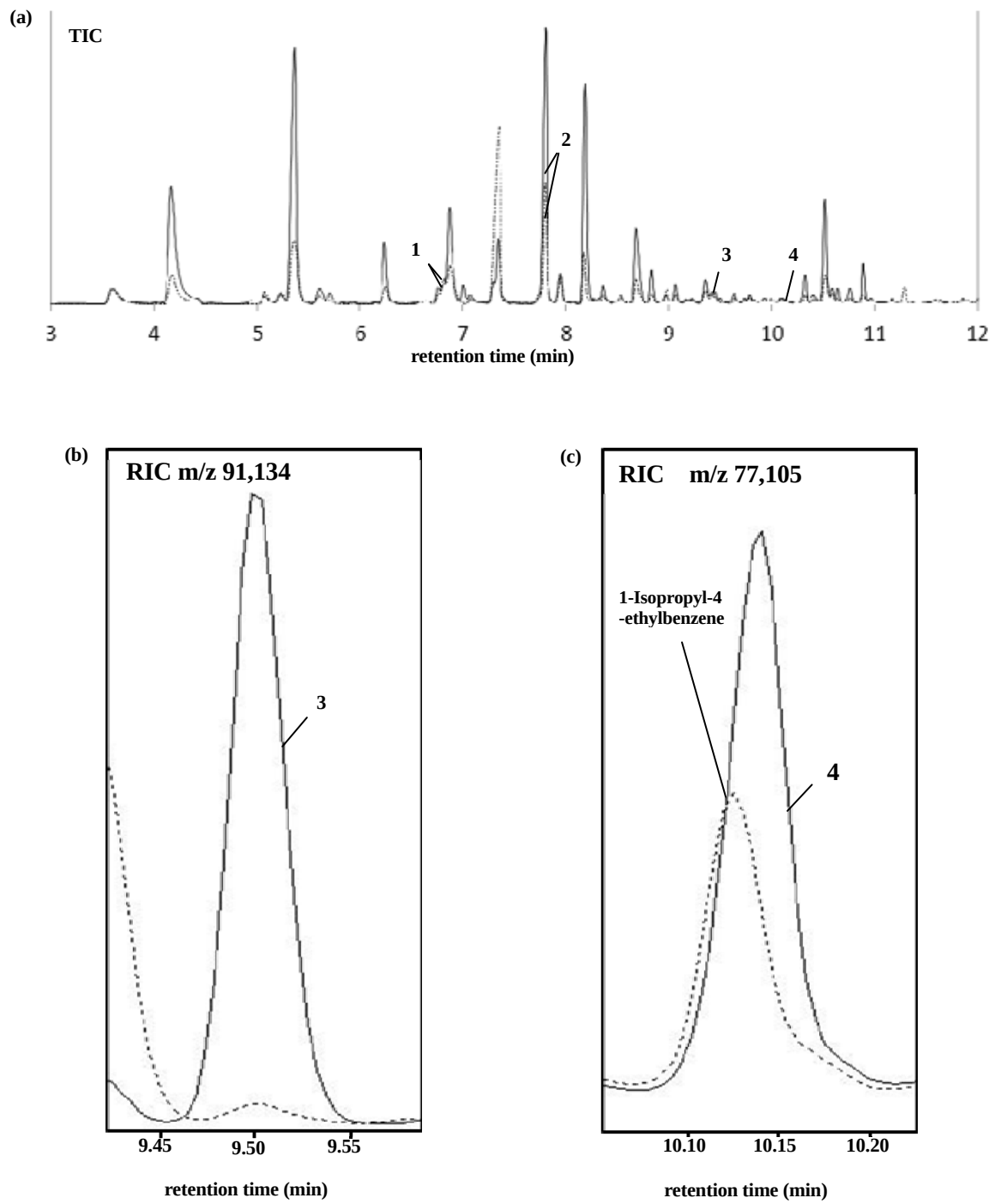


Fig.4 Total ion chromatogram (a) and reconstructed ion chromatograms (b and c) obtained from stimulant drug vault (solid line) and clean room without stimulant drug (dashed line). The compound and the retention time (min) of peak number are displayed: 1: benzaldehyde (6.81); 2: benzylalcohol (7.92); 3: P2P (9.51); 4: P12PDO (10.15).