年間特集「火」：報 文

ICP-MS によるたばこ及びたばこ吸殻中微量元素の分析と 法科学的異同識別への応用

鈴木 康弘^{®1}, 鈴木 真一¹

たばこ及び吸殻（灰）に含まれる微量元素を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）で分析し、測定結果の比較による異同識別を試みた。7種類の異なるたばこから採取した未燃焼の試料 50～100 mg あるいは吸殻 20 mg を HNO₃ 1.5 mL 及び H₂O₂ 0.5 mL で分解して 20 mL に希釈し、遠心分離した上清を ICP-MS で分析した。7種類のたばこの質量スペクトルから 11 元素（Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Nd, Pb）の含有が確認された。植物標準物質（NIST 1515, Apple Leaves）に含まれる 11 元素の測定値は、Cd 以外の 10 元素で保証値あるいは参考値と良好に一致した。各試料から 1 箱につき 5 本のたばこを採取して 11 元素を定量した結果、Zn と Pb を除く 9 元素の比較がたばこの異同識別に有効と判断された。未燃焼のたばこに対する測定値から吸殻中の 11 元素の濃度を計算して実測値と比較した結果、Cd と Pb を除く 9 元素で計算値と測定値は良好に一致した。

1 緒 言

犯罪現場で犯人の遺留品と思われる物質（被疑試料）が発見された場合、被疑者の周辺で採取された同種の物質（対照試料）と共に一連の科学的な検査にかけられ、検査結果に基づいて両者が同じ起源に由来するか否かの判定（異同識別）が行われる¹⁾。被疑試料と対照試料に著しい類似性が認められれば、得られた検査結果は被疑者と現場の結びつきを証明する有力な証拠となる。

たばこは犯罪現場で採取される頻度が高い試料の一つである。現場で発見されたたばこの吸殻が被疑者の遺留品であることを証明するためには、通常はフィルター部分に付着した唾液の DNA 型を被疑者の型と比較して行われる。ただし、唾液の付着量が少ない、あるいは試料の状態が悪い等の原因で明瞭な型が得られなければ、たばこそのものを被疑者の所持品と比較することも想定される。たばこは植物を原料とするため、含有される無機元素の組成が土壌の特性や栽培条件を反映した多様なパターンを示すことが予想される。無機元素の分析と比較による植物の異同識別は農作物の産地推定に幅広く利用されており、米²⁾³⁾、茶⁴⁾、コーヒー⁵⁾⁶⁾、ネギ⁷⁾⁸⁾、じゃがいも⁹⁾及び小麦粉¹⁰⁾等への応用例が報告されている。

犯罪現場で採取された限りある試料に高い証拠価値を付与するためには、異同識別に有効な微量元素を数多く分析・比較することによって異なる試料の検査結果が偶然一

致する確率を可能な限り低く抑えることが重要である。得られた結果を捜査に迅速にフィードバックする必要性を考慮すると、用いる分析手法は多数の微量元素を短時間で測定できる高感度な多元素同時分析法であり、なおかつ通常の研究施設に整備されている汎用的な装置を使用することが望ましい。また、元素組成の比較による異同識別を実際の証拠物に应用するためには、分析方法を確立するだけでは不十分であり、製造会社や製品名等が明らかな市販品に対する測定結果を基に、異なる試料をどの程度の確率で正確に識別できるかをあらかじめ検証しておくことが、その方法で得られた結果の証拠価値を評価する上で必要不可欠となる。

これまで報告されているたばこ中無機元素の分析に関する研究の多くは、品質管理を目的に有害金属元素の測定を中心に行われたものである^{11)~13)}。このため、たばこ 1 本の中での元素濃度の変動や、同じ箱から採取した異なる複数本のたばこの比較等の詳細な検討は行われておらず、証拠物の異同識別にそのまま転用することは困難である。犯罪捜査への応用を目指した研究としては、Giordani らが元素分析による密輸品の判別について報告している¹⁴⁾。ただしこの方法も中性子放射化分析を用いているため、中性子照射のための特殊な施設が必要となる。

本研究では、製造国や銘柄の異なるたばこに含有される微量無機元素を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）で定量し、測定値の試料内変動及び試料間の差異に基づく異同識別を試みた。さらに、同じ 1 本のたばこから吸殻になる前の試料と吸殻の両方を作製して分析し、吸殻の元素組

¹ 科学警察研究所：277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

Table 1 Operating conditions for ICP-MS

ICP-MS: Agilent 7500C	
Plasma conditions:	
RF power	1.6 kW
Plasma gas flow rate	Ar 15 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	Ar 0.9 L min ⁻¹
Carrier gas flow rate	Ar 1.1 L min ⁻¹
Nebulizer	Babinton type
Sampling depth	7.0 mm
Data acquisition	
Dwell time	0.01 – 1 s/point
Data points	3 point/peak
Repetition	5 times

Table 2 Cigarette samples used for experiments

Number	Country of manufacture	Brand	Date and place of purchase
1	Japan	A	2008/4/30, Chiba
2	U.S.A.	A	2008/4/30, Chiba
3	Japan	B	2008/6/27, Chiba
4	Japan	C	2008/6/27, Chiba
5	U.S.A.	B	2008/7/21, Chiba
6	U.S.A.	C	2008/7/21, Chiba
7	Japan	A	2008/8/20, Hokkaido

成が元のたばこのそれを反映するか否か検討したので、合わせて報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ICP-MS の装置は、Agilent Technology 製 Agilent 7500C にバビントンネブライザを装着して使用した。ICP-MS の測定条件を Table 1 に示す。たばこのマイクロ波加熱分解には、CEM 製 MDS2000 を使用した。

2.2 試薬及び試料

ICP-MS 用試料溶液の調製及び希釈に用いた純水は、すべて日本ミリポア製 Milli-Q Advantage で製造した。試料の溶解及び検量線用多元素混合標準溶液の調製には、関東化学製の超高純度硝酸、同過酸化水素及び原子吸光分析用標準液 (1000 µg mL⁻¹) を適宜混合、希釈して使用した。ICP-MS による分析値の正確さ及び繰り返し再現性を確認するため、標準物質として NIST SRM 1515 (Apple Leaves) を使用した。測定元素の選択及び分析結果の比較による異同識別能力を評価する目的で、Table 2 に示す 6 銘柄 7 箱の異なるたばこを購入した。銘柄は平成 18 年度紙巻たばこ販売実績から国産及び外国産たばこ上位各 3 銘柄を選択した。同じ銘柄のたばこで微量元素の組成に差異が認められるか否か検討するため、国産の銘柄 A についてのみ、購入時期及び場所を変えて複数の試料を収集した (試料 1

Table 3 Microwave program for sample digestion

Step	Power/W	Time/min
1	250	1
2	0	1
3	250	5
4	400	5
5	630	10

と 7)。

2.3 ICP-MS によるたばこ中微量元素の定量

1 本のたばこから内容物約 100 mg を採取して精秤した^{ひょう}後試料分解容器に入れ、硝酸 1.5 mL 及び過酸化水素 0.5 mL を加えて Table 3 に示す条件でマイクロ波加熱分解した¹¹⁾。これを室温まで放冷し、純水で 20 mL に希釈した後に毎分 3000 回転で 5 分間遠心分離し、上清に含有される元素を ICP-MS で分析した。定量分析の内標準には Rh を使用した。遠心分離後の残渣^さについては、試料の分解に用いたときと同じ試薬を添加して同様の操作を行い、測定対象元素が検出されないことを確認した。

2.4 吸殻の作製及び分析と元のたばこの比較

1 本のたばこの先端から長さ約 5 mm、重さ約 50 mg の試料 3 点採取してそのまま分析に用いた。残りのたばこをガラス管に接続して着火した後、アスピレーターで吸引して吸殻 (灰) を作製した。作製した吸殻から約 20 mg の灰を 3 点採取した。これらのたばこ及び灰に含有される微量元素を 2.3 に記した手順で分析した。

3 結果及び考察

3.1 たばこの定性分析と元素の選択

異同識別に有効な元素を選択するために、Table 2 に示す 7 種類の試料から 1 箱につき 1 本のたばこを採取して、2.3 に記載した方法で質量スペクトルを測定した。例として、試料 1 の質量スペクトルを Fig. 1 に示す。本研究では ICP-MS のコリジョン等を使用しなかったことにより、質量数の小さい元素は分子イオンスペクトル干渉により測定が困難になることが予想されたため、影響の少ない $m/z = 50$ 以上の範囲を測定対象とした。図中に元素記号で示した 11 元素については、 m/z 及び強度比が天然同位体の質量数及び存在比と一致するピークが認められたことから、試料 1 にこれらの元素が含有されると判断された。同様にして試料 2～7 にも同じ 11 元素の含有が認められたことから、以下の実験ではたばこに含まれるこれらの 11 元素を定量し、① 1 本のたばこの異なる部位、② 同じ箱から採取した複数本の異なるたばこ、③ 異なる箱から採取したたばこで測定値に有意差が認められるか否かを検討した。

3.2 標準物質の分析結果

ICP-MS による測定値の正確さ及び繰り返し再現性を評価するために, NIST 標準物質を分析して測定値を保証値あるいは参照値と比較した. 定量分析用の同位体は, 同重体や分子イオンからの干渉を受けないことを考慮して, Table 4 に記載したものを利用した. 得られた結果を Table 4 に示す. 表中の測定値は, 試料の採取及び酸による溶解を別個に 5 回繰り返し得られた平均値と標準偏差 (SD) である.

定量分析用に選択した 11 元素のうち, 濃度が極端に低い Cd を除いた 10 元素の測定値は不確かさの範囲内で保証値あるいは参照値と良好な一致を示した. 測定可能であった 10 元素のうち, Mo を除いた 9 元素は, 相対標準偏差 (RSD) で 0.8~2.4 % と良好な繰り返し再現性を示した. したがって, これらの元素の濃度が 1 本のたばこ (あるいは同じ箱から採取したたばこ) の中で比較的狭い範囲に分布し, なおかつ異なる箱から採取したたばこで相対的に大きな変動を示すならば, 本法による測定値の比較はたばこの異同識別の有効な判断材料になると言える.

Mo の繰り返し再現性が RSD で 6.0 % とやや良くなかったのは, 標準物質中の Mo 濃度が他の元素と比較して一桁

以上低い値だったため, 測定値の変動が相対的に大きくなったことによるものと推定される. また, 濃度が低い ($0.013 \mu\text{g g}^{-1}$) ために測定値が得られなかった Cd に関しては, 標準物質による測定値の評価を行わずに, 実際のたばこの分析結果のみから異同識別における有効性を評価することとした.

3.3 たばこの分析結果と異同識別への応用

1 本のたばこにおける元素濃度の変動を調べるために, たばこの先端部から 1 cm おきに切断して 5 点の試料を作製し, 同様に分析した. 得られた結果を Fig. 2 に示す. 測定値の変動は RSD で 2.4 (Cu) ~ 12.9 (Ba) % であり, 後に記述する異なる箱から採取した試料の差異と比較して, たばこの長さ方向に沿った元素濃度の変動は相対的に小さいものであった. これらの結果より, 1 本のたばこ内での試料採取部位の違いによる測定値の変動は無視して差し支えないものと判断した.

Table 2 に示す 7 種類の試料から 1 箱につき 5 本のたばこを採取して分析した結果を Table 5 に示す. 表中の測定値は, 同じ箱から採取した 5 本のたばこに対し, 試料の採取及び酸による溶解を 1 回ずつ行って得られた平均値

Fig. 1 Mass spectra of a cigarette sample (sample 1)

Fig. 2 Variation of elemental concentrations within a cigarette stick

Table 4 Analytical Results for NIST standard reference material 1515

Element	DL ^{a)} / ng g ⁻¹	Observed value ^{b)} / µg g ⁻¹	RSD / %	Certified value / µg g ⁻¹
⁶³ Cu	5	5.66 ± 0.05	0.8	5.64 ± 0.24
⁶⁶ Zn	14	11.8 ± 0.1	1.2	12.5 ± 0.3
⁸⁵ Rb	3	10.0 ± 0.2	1.8	10.2 ± 1.5
⁸⁸ Sr	4	26.1 ± 0.3	1.3	25 ± 2
⁹⁵ Mo	3	0.080 ± 0.005	6.0	0.094 ± 0.013
¹³⁷ Ba	7	48.6 ± 0.9	1.8	49 ± 2
¹³⁹ La	1	20.9 ± 0.4	1.7	(20) ^{c)}
¹⁴⁰ Ce	1	3.23 ± 0.06	2.0	(3) ^{c)}
¹⁴⁶ Nd	2	17.0 ± 0.3	1.9	(17) ^{c)}
²⁰⁸ Pb	4	0.41 ± 0.01	2.4	0.470 ± 0.2

a) Detection limits calculated for 100 mg of sample. b) Mean ± SD ($n = 5$). c) Information value.

Table 5 Analytical results for cigarette samples

Sample No.	Concentration ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$										
	Cu	Zn	Rb	Sr	Mo	Cd	Ba	La	Ce	Nd	Pb
1	Mean	40.9	20.6	94.8	0.6	1.1	79.8	1.0	1.0	0.6	0.9
	SD	1.9	0.8	9.3	0.0	0.1	12.8	0.3	0.3	0.1	0.1
2	Mean	43.3	17.1	69.1	0.4	1.2	77.3	1.1	1.4	0.6	0.6
	SD	1.5	1.6	6.1	0.1	0.2	2.9	0.1	0.1	0.1	0.2
3	Mean	45.6	23.2	105.0	0.5	1.4	85.0	1.4	1.6	0.8	1.7
	SD	1.0	0.8	7.1	0.0	0.2	6.6	0.2	0.6	0.2	0.9
4	Mean	43.5	14.8	93.9	0.9	1.4	66.1	1.2	1.2	0.6	1.6
	SD	4.2	1.1	8.9	0.3	0.3	8.1	0.2	0.1	0.1	0.6
5	Mean	41.4	18.2	80.3	0.4	1.1	88.6	1.2	2.1	0.7	2.2
	SD	1.1	1.2	5.2	0.0	0.1	5.4	0.1	0.5	0.1	1.3
6	Mean	46.1	19.2	82.8	0.5	1.1	88.5	1.6	1.9	0.9	1.5
	SD	2.0	1.1	8.3	0.1	0.1	4.8	0.1	0.2	0.1	0.7
7	Mean	41.2	21.4	111.9	1.7	1.2	79.8	1.1	1.0	0.6	0.6
	SD	1.2	3.9	14.7	0.6	0.1	17.5	0.2	0.2	0.1	0.1

a) Mean $\pm$ SD ($n = 5$).

(Mean) と標準偏差 (SD) である。

犯罪現場で発見されたたばこ被疑者の所持品の異同識別を正確に行うためには、測定値の① 試料内変動 (= 同じ箱から採取した複数のたばこでの測定値の変動) が小さく、② 試料間差異 (= 異なる箱から採取したたばこでの測定値の差異) が大きいほど有利である。Table 5 に示した 11 元素のうち、Zn 及び Pb を除く 9 元素は、① 半数以上の試料で試料内変動が RSD で 20 % 以下であり、② 最低濃度が最高濃度と比較して 30 % 以上低いことから上記の条件を満たしており、異同識別の指標として有効であると考えられる。Zn は試料内変動が RSD で 3.8 ~ 11.1 % で①の条件は満たしているものの、最低濃度 (試料 1) が最高濃度 (試料 6) と比較して -12 % 程度の違いしかないため、異同識別の指標として有効であるとは言いがたい。Pb は 5 点の試料 (試料 2 ~ 6) で試料内変動が 20 % を大幅に超えており、同じ箱から採取したたばこを異なる試料とみなす誤判定のリスクが高くなることから、異同識別の指標としては不適切と考えられる。以下の手順に従ってたばこの異同識別を試みた。7 種類の試料から選んだ任意の 2 点について Zn 及び Pb を除く 9 元素の測定値を比較し、9 元素すべての分析値が平均値 $\pm$ SD の範囲で重なり合う場合には識別困難、分析値が重なり合わない元素が一つでも存在する場合には識別可能と判断した。その結果、7 種類の試料に対する 21 通りの組み合わせすべてが識別可能であった。

3.4 たばこ吸殻の分析結果の比較

犯罪現場で発見されるたばこの大半は、喫煙時に燃焼して吸殻 (灰) になったものである。これに対して被疑者の所持品から押収したたばこは、吸殻になる前の未燃焼の状態にある。元素組成の比較によってこのような試料の異同識別を正確に行うためには、たばこに含有される元素が燃焼時の加熱に影響されることなく、吸殻の中に残留することを確認する必要がある。

吸殻の元素組成が元のたばこのそれを反映しているか否かを検証するために、吸殻に含有される微量元素を定量し、得られた値 (= 測定値) を未燃焼のたばこの測定値から計算で求めた値 (= 計算値) と比較した。最初に、燃焼の前後におけるたばこ (吸殻) の重量を測定し、未燃焼のたばこから生成する吸殻の重量比 r を求めた。異なる 5 本のたばこから求めた r は 0.21 ± 0.01 であり、たばこの種類に関係なくほぼ一定の値を示した。したがって、燃焼による影響が無視できるレベルであれば、未燃焼のたばこに対する測定値に濃縮率 (= r の逆数) をかけることにより、吸殻に含有される微量元素の濃度を計算することができるはずである。

2.4 に記載した手順に従って 1 本の同じたばこ (試料 6)

Fig. 3 Correlation of analytical results for cigarette ash between calculated and measured values

から未燃焼の試料と吸殻を作製し、吸殻に含有される微量元素の測定値を上記の方法で求めた計算値と比較した。得られた結果を Fig. 3 に示す。図中の点線は (実測値) = (計算値) の直線を示す。Cd と Pb を除く 9 元素に対する結果は (実測値) = (計算値) の直線上に分布しており、測定値は計算値と良好に一致している。これらの結果は、これらの 9 元素が燃焼による影響をほとんど受けることなく吸殻に残留したことを意味する。したがって、Cd と Pb を除く 9 元素は吸殻同士あるいは吸殻とたばこを比較する際にも未燃焼のたばこの場合と同様に利用できるものと考えられる。これに対し、吸殻に含有される Cd と Pb の測定値は計算値と比較して著しく低い値を示している。これは、未燃焼のたばこに含有されていた Cd 及び Pb の多くが煙とともに揮散したためと推定される。実際、Chang らはたばこの煙を直接 ICP-MS に導入して分析した結果を報告しており、煙の質量スペクトル中に他の元素と比較して強度の高

い Cd 及び Pb のピークを確認している¹⁵⁾。以上の結果より、吸殻同士あるいは吸殻とたばこを比較する際には、燃焼による影響が大きい Cd と Pb に対する測定値を使用すべきではないと考えられる。

文 献

- 1) 丸茂義輝: “捜査のための法科学”, 第二部, 高取健彦編, p. 183 (2005), (令文社).
- 2) 進藤久美子, 安井明美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 813 (1997).
- 3) 安井明美, 進藤久美子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 405 (2000).
- 4) P. L. F. Caceres, M. J. Martin, F. Pablos, A. G. Gonzalez: *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4775 (2001).
- 5) K. A. Anderson, B. W. Smith: *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 2068 (2002).
- 6) 赤峰生郎, 大高亜生子, 保倉明子, 伊藤勇二, 中井泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 863 (2010).
- 7) K. Ariyama, H. Horita, A. Yasui: *Anal. Sci.*, **20**, 871 (2004).
- 8) K. Ariyama, T. Nishida, T. Noda, M. Kadokura, A. Yasui: *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 3341 (2006).
- 9) F. D. Giacomo, A. D. Signore, M. Giaccio: *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 860 (2007).
- 10) 大高亜生子, 築田陽子, 保倉明子, 松田賢士, 中井泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1011 (2009).
- 11) C. C. Crispino, K. G. Fernandes, M. Y. Kamogawa, J. A. Nobrega, A. R. A. Nogueira, M. M. C. Ferreira: *Anal. Sci.*, **23**, 435 (2007).
- 12) T. Martinez, J. Lartigue, G. Zarazua, P. A. Perez, M. Navarrete, S. Tejeda: *Spectrochim. Acta, Part B*, **63**, 1469 (2008).
- 13) L. A. Hamidatos, S. Khaled, T. Akhal, M. Ramdhane: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **281**, 535 (2009).
- 14) L. Giordani, E. Rizzo, A. Brandone: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **263**, 739 (2005).
- 15) M. J. Chang, J. D. Naworal, K. Walker, C. T. Connell: *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 1979 (2003).

Trace Element Analysis of Cigarette and Cigarette Ash by ICP-MS and Its Application for Forensic Discrimination

Yasuhiro SUZUKI^{®1} and Shinichi SUZUKI¹

¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

(Received August 10, 2012; Accepted September 18, 2012)

The analysis of trace elements in cigarettes and cigarette ash using ICP-MS was applied to the forensic discrimination of cigarette samples from different sources. Seven boxes of cigarettes were purchased from 6 different brands; 1–5 of 20 sticks in each box were used for experiments. Approximately 50–100 mg of cigarette or 20 mg of cigarette ash was taken from a stick, accurately weighed and dissolved into a mixture of 1.5 mL nitric acid and 0.5 mL hydrogen peroxide by heating in a microwave oven. After cooling to room temperature, it was diluted to 20 mL, centrifuged and the supernatant obtained was subjected to elemental analysis using ICP-MS. Rhodium was used as an internal standard for quantitative analysis. The mass spectra of the 7 different cigarettes demonstrated that they contained 11 elements (Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Nd and Pb). These elements in NIST 1515 (Apple Leaves) could be determined with RSDs (relative standard deviations) from 0.8 % for Cu to 6.0 % for Mo and with satisfactory good agreement with the certified or reference values except for Cd. Measured values for cigarette samples taken from 5 different positions within cigarette stick provided RSDs from 2.4 % for Cu to 12.9 % for Ba; these values were much smaller than most of those among cigarettes from different boxes. Comparisons of the elemental concentrations, except for Zn and Pb, made it possible to distinguish all of the 21 possible pairs among 7 different cigarettes. The concentrations of trace elements in cigarette ash were calculated using the weight ratio (0.21 ± 0.01) of ash to the original cigarette and measured values of trace elements in the cigarette. The measured values for cigarette ash showed good agreement with the calculated ones, except for Cd and Pb, which exhibited significantly lower measured values in ash than the calculated ones.

Keywords: forensic science; ICP-MS; trace elements; cigarettes; cigarette ash.