〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
27 (5) 331-334 (1981)

ガスクロマトグラフ-質量分析計による覚せい剤の分析と覚せい剤 使用被疑者の顔面および頸部を拭ったガーゼからの検出

山元俊憲,^a 寺田 賢,^b 吉村三郎,^b 佐藤哲男,^c
北川晴雄,^c 吉田武美,^a 青木公子,^a 黒岩幸雄^a
昭和大学薬学部毒物学教室,^a 杏林大学医学部法医学教室^b
千葉大学薬学部薬効安全性学講座^c

Determination of Sympathomimetic Amine by Gas Chromatograph-Mass Spectrometry and the Detection of the Amine using This Method from the Gauze used for wiping the Face and Neck of Habitual Suspects

TOSHINORI YAMAMOTO,^a MASARU TERADA,^b SABURO YOSHIMURA^b

TETSUO SATO,^c HARUO KITAGAWA,^c TAKEMI YOSHIDA^a

KIMIKO AOKI,^a and YUKIO KUROIWA^a

*Department of Biochemical Toxicology, School of Pharmaceutical Sciences, Showa
University,^a 1-5-8 Hatanodai Shinagawa-ku, Tokyo 142, Japan, Department
of Forensic Medicine, School of Medicine, Kyorin University,^b 6-20-2 Shinkawa,
Mitaka-city, Tokyo 181, Japan, and Department of Drug Evaluation and Toxi-
cological Sciences Laboratory of Biochemical Pharmacology and Biototoxicology,
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University,^c 1-33 Yayoi-cho, Chiba-
city, Chiba 260, Japan*

(Received June 25, 1981)

Sympathomimetic amines, methamphetamine and amphetamine, in gauze used for wiping the face and neck of habitual suspects of methamphetamine were determined by mass fragmentography as heptafluorobutyl derivatives. Detection limit of these amines was 5 pg. By using this analytical method, we could detect both methamphetamine and amphetamine in gauze even after seven days from the last injection (30 mg, *i. v.*)

Keywords—sympathomimetic amine ; methamphetamine ; amphetamine ; gas chromatograph-mass spectrometry ; gauze used for wiping the face and neck of habitual suspects

緒 言

覚せい剤事犯の検挙人数は、昭和29年にその最高に達し、以後減少の傾向を示していたが、昭和45年以降再び激増してきている。¹⁾

それに伴って、覚せい剤の鑑定業務にも種々の問題点が生じてきている。従来からよく行われてきた尿の採取が困難な場合があり、唾液、汗等の他の体液について覚せい剤の存在を証明せざるを得ない例も少なくない。そのためには、高感度で高精度の分析方法の確立が要求される。

ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を使用すれば分析精度の向上が期待でき、マスフラグメントグラフィ (MF) の手法を用いることにより、高感度な分析が可能になってきている。²⁾

我々は覚せい剤の GC-MS による分析方法の検討を行い、また、覚せい剤使用被疑者の顔面および頸部を拭ったガーゼを入手しえたので本法により分析を行った結果を報告する。

実 験 の 部

1. GC-MS による定量分析 装置：コンピュータ

一付 GC-MS (日本電子, JMS-D 300). GC; カラム: 内径 2 mm, 長さ 1 m のガラスカラムに 1.5% OV-17 で被覆した Gas Chrom Q を充填. カラム温度: 140°C, 試料注入口温度: 200°C, キャリアーガス, ヘリウム 1 kg/cm². MS; イオン化電圧: 20 eV, イオン化電流: 300 μ A, イオン化室温度: 240°C, イオン化法: EI.

定量にあたっては, メタンフェタミンおよびアンフェタミンのヘプタフルオロ酪酸誘導体の基準ピーク, m/z 254 および 240, を用い, MF の手法で行った.

2. 検量線の作製 塩酸メタンフェタミンおよび硫酸アンフェタミンを用い, 各々の水溶液 1 ml (3.12, 15.63, 31.25, 78.12 および 156.25 ng を含有) に 10 N NaOH 0.5 ml を加え, *n*-ペンタン 10 ml で抽出した. この *n*-ペンタン層 8 ml に無水ヘプタフルオロ酪酸を 0.5 ml 添加し, 密栓して 60°C, 30 分間加温した. 窒素気流下で溶媒留去後, 残渣に 0.1 N NH₄OH 0.15 ml を加え, 再び覚せい剤のヘプタフルオロ酪酸誘導体を *n*-ペンタン 0.25 ml で抽出を行い, これを GC-MS の検体とした.

3. 覚せい剤使用被疑者の顔面および頸部を拭ったガーゼ ガーゼは Table I に示すように, 三種類 (1 の (2), 2 の (1) および 2 の (2)) を入手し, 1 の (2) に関しては, 覚せい剤の最終使用 (30 mg, *i.v.*) より, 3.5 日を経た時点で本人が顔面および頸部を拭ったものであり, 2 の (1) は最終使用 (30 mg, *i.v.*) より約 1 日, 2 の (2) は約 7 日後に 1—(2) と同様の方法にて得られたものである. また, これらのガーゼは拭った後塩化水素ガスに暴露し, 郵送されたものである.

結果および考察

1. GC-MS によるメタンフェタミンおよびアンフェタミンのヘプタフルオロ酪酸誘導体のマススペクトル

覚せい剤の化学的修飾は Kamei ら⁴⁾ が報告して

Fig. 1. Mass Spectra of Heptafluorobutyryl Derivatives of Methamphetamine (a) and Amphetamine (b).

いるが, 今回はヘプタフルオロ酪酸誘導体とした. その理由については後述する通りである. GC-MS におけるメタンフェタミンおよびアンフェタミンのヘプタフルオロ酪酸誘導体の保持時間, それぞれ, 1.6 分と 1.0 分であり, 両者の分離は良好であった. また, 各々のマススペクトルは Fig. 1-a および Fig. 1-b に示した. メタンフェタミンの場合, m/z 254 に基準ピークがみられ, これは β -開裂により生じたフラグメントピークであり, 他の 1 つのイオンピークは m/z 91 に認められた. その他, α -開裂による m/z 118 のフラグメントピーク等が観察された. また, アンフェタミンの場合もメタンフェタミンとほぼ同様の開裂様式が観察された. すなわち, β -開裂により, m/z 91 および 240 のフラグメントピークがみられ, この 240 が基準ピークを示した. また, α -開裂によっても, m/z 118 のフラグメントピーク

TABLE I. The Mentioned Items of Sample (Gauze) used for Wiping the Face and Neck of Habitual Suspect of Methamphetamine

Sample name		1-(2)	2-(1)	2-(2)
Suspect's age and sex		26, female	31, male	
Frequency of injection		4-5 times for a week	Unknown	
Date of the last injection		Aug. 19, 1980 30 mg, <i>i.v.</i> 4:00 am	Sep. 30, 1980 30 mg, <i>i.v.</i> afternoon	
Wiping	Region	Face and neck		Face and neck
	Method	Oneself		Oneself
	Date	Aug. 22, 1980 4:00 pm	Oct. 1, 1980 4:40 pm	Oct. 6, 1980 1.40 pm

クがみられた。

2. 覚せい剤使用被疑者の顔面および頸部を拭ったガーゼからの抽出物の GC-MS によるマススペクトル

検体のガーゼ1の(2)の抽出物より得られたトータルイオンモニター (TIM) では、メタンフェタミンのヘプタフルオロ酪酸誘導体に相当する部分に大きなピークが認められ、マススペクトルによりメタンフェタミンの存在が確認された (Fig. 2-a). また、TIM ではピークとして検出しえなかったが、マススペクトルにおいて、アンフェタミンの標準品のスペクトル (Fig. 1-b) に一致し、その存在も確認された (Fig. 2-b).

Fig. 2. Mass Spectra of Heptafluorobutyryl Derivatives of Methamphetamine (a) and Amphetamine (b) extracted from Gauze used for Wiping the Face and Neck of Habitual Suspect of Methamphetamine

3. MF によるメタンフェタミンおよびアンフェタミンの定量

メタンフェタミンおよびアンフェタミンのヘプタフルオロ酪酸誘導体の MF にあたっては、各々の基準ピーク m/z 254 および 240 を用いた。その結果、Fig. 3 に示すように、ともに原点を通り、500 pg まで直線性を有している。検出限界は各々 5 pg であった。

Kamei らは³⁾ 覚せい剤アミンの種々の化学的修飾を報告している。今回用いたヘプタフルオロ酪酸化の他に、トリフルオロ酪酸化あるいはペンタフルオロプロピオン酸化等があるが、これら誘導体により生ずる基準ピークはヘプタフルオロ酪酸誘導体のそれよりともに小さく、対照ガーゼ抽出物中に含まれる成分により妨害を受けやすいことから、今回はヘプタフルオロ酪酸化により定性、定量を行った。

Fig. 3. Calibration Curves of Heptafluorobutyryl Derivatives of Methamphetamine and Amphetamine by Mass Fragmentography

また、MF による覚せい剤の定量については永田ら³⁾ がトリフルオロ酪酸誘導体について報告しており、その検出限界はメタンフェタミン、アンフェタミンともに 20 pg であるとしている。また、バックグラウンドの影響を考慮しているところから、今回我々の行ったヘプタフルオロ酪酸誘導体の方がより高感度で高精度の分析が期待できるものと考えられる。

4. ガーゼ中のメタンフェタミンおよびアンフェタミンの定量

対照ガーゼにメタンフェタミンおよびアンフェタミンを各々 0.25, 2.5 および 25 μg 添加した時の回収率はほぼ 100 %を示し、良好な回収率が得られた。また、対照ガーゼの抽出物には両覚せい剤のピークに相当する部分に妨害ピークは認められなかった。

今回の検体 (ガーゼ) 中の覚せい剤の分析結果を Table II に示した。

TABLE II. Results of the Contents of Methamphetamine and Amphetamine in Gauze used for Wiping the Face and Neck of Habitual Suspect of Methamphetamine

Sample	Total contents in gauze (μg)	
	Methamphetamine	Amphetamine
1-(2)	0.76	0.076
2-(1)	14.48	0.78
2-(2)	1.63	0.077

検体1の(2)については、メタンフェタミン 0.76 μg が検出され、その 1/10 量にあたる 0.076 μg のアンフェタミンが検出された。2の(1)については、メタンフェタミン 14.48 μg 、およびその約 1/20 量にあたる 0.78 μg

のアンフェタミンが検出され、さらに、1週間を経過した2の(2)の検体でもメタンフェタミン 1.63 μg と 0.037 μg のアンフェタミンを検出した。

検体の性質上、覚せい剤の皮ふ表面に存在する全量を考察することは困難であるが、覚せい剤の使用の有無を判定するための検体になりうると考えられる。しかしながら、メタンフェタミンは投与量の78—90%が48時間以内に尿中に排泄されることを考慮すると、⁴⁾ 唾液、汗等の他の体液への排泄量は非常に少ないと推察される。したがって、その分析感度および精度は高度なものが要求され、そのような検体については GC-MS の応用は必須と思われる。

結 語

覚せい剤、メタンフェタミンおよびアンフェタミンをヘプタフルオロ酪酸誘導体とし、MF の手法で定量を行うと 0—500 pg の範囲で定量性があり、検出限界は各々 5 pg であった。覚せい剤使用被疑者の顔面および頸部を拭ったガーゼより、覚せい剤使用後7日目においてもメタンフェタミン、アンフェタミンともに検出可能であった。

謝辞

本研究における研究費の一部は昭和55年度体液中の覚せい剤検出法研究に関する厚生省科学研究費によった。

また、検体であるガーゼを供与いただいた国立衛生試験所 江島 昭博士に深謝いたします。

引 用 文 献

- 1) 科警研資料第74号, 「覚せい剤」(昭和51年).
- 2) 永田武明, 原 健二, 影浦光義, 十時恵子, 高本陸夫, 日本法医学雑誌, **31**, 146 (1977).
- 3) K. Kamei, M. Murata, K. Ishii, M. Nametaka, A. Momose, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1996 (1973).
- 4) J. Caldwell L.G. Dring, R.T. Williams, *Biochem. J.*, **129**, 11 (1972).