ノート

Jpn. J. Toxicol. Environ. Health
衛生化学
43 (1) 55-58 (1997)

—Notes—

非塩素系有機溶媒による尿中メタンフェタミンの効果的な抽出法

肥田宗政,* 三井利幸

愛知県警察本部科学捜査研究所

Extraction Method of Urinary Methamphetamine Using Non-chlorinated Organic Solvent

Minemasa HIDA* and Toshiyuki MITSUI

Criminal Science Laboratory, Aichi Prefectural Police HQs., 2-1-1, San-no-maru,
Naka-ku, Nagoya 460, Japan

(Received September 19, 1996)

An extraction method of urinary methamphetamine (MA) using non-chlorinated organic solvents such as hydrocarbons was investigated. MA was extracted most effectively from the urine when petroleum ether containing oleic acid was used. The analytical method is constructed by extraction of MA, followed by derivatization to the trifluoroacetate, which was determined by GC-MS using diphenylmethane as an internal standard.

Satisfactory results including the analytical method using GC-MS and recoveries of MA from the urine sample were obtained.

Key words — methamphetamine ; non-chlorinated solvent ; solvent extraction ; urine ; oleic acid

緒 言

国際的な環境問題の1つにフロンによるオゾン層破壊があり、その原因となる化合物の規制が世界的規模で実施されている。現在規制の対象となっている化合物は、クロロフルオロカーボン(CFC-113など)と1,1,1-トリクロロエタンなどであり、法科学関連の鑑定業務で汎用されているクロロホルム、ジクロロメタンについては対象となっていない。しかしながら、フロンの代替品として使用されるジクロロメタンなどの量が増加してきた今日、ジクロロメタンが労働安全衛生法の有機則第2種有機溶剤に指定され、その使用に制限が加えられただけでなく、今後さらに法的な規制を受ける可能性がある。また、液-液抽出法から固相抽出法^{1,2)}へ変更する方法も考えられるが、液-液抽出法は操作が簡便であるうえに固相抽出のように同じ抽出相を何回も使用することなく、常に新しい抽出試薬を使用できる。また、疑われることさえも許されない業務上の性質から、

今後も液-液抽出法が利用されることが予想される。

既に、著者らは尿中に存在する極微量のメタンフェタミン(MA)、³⁾ コカイン⁴⁾ 及びクロロプロマジン⁵⁾ の溶媒抽出において回収率を上げるためにアミン類を添加する方法を報告してきた。そこで、今回は現在尿中MAの抽出に使用しているジクロロメタンの代わりに、塩素やフッ素を含まない有機溶剤を用いて、1回の抽出操作でジクロロメタンと同程度の回収率が得られるように脂肪酸を添加する方法を検討した。

実 験 方 法

1. 試薬 抽出溶媒として使用した *n*-ヘキサン、石油ベンジン、石油エーテル、ジクロロメタン及び回収率を上げるために用いたオレイン酸、リノール酸、リノレン酸は和光純薬(株)製の市販特級品をそのまま使用した。メタンフェタミン塩酸塩は局方薬品を使用した。

2. 装置 ガスクロマトグラフ質量分析装置は日本電子製 JMS-DX 300 を JMA-DA 5000 のデータ処理装置と共に使用した。

3. 抽出操作 10 ml の共栓付き試験管に MA を含有しない尿に MA 塩酸塩を添加した尿試料 5 ml をとり、石油エーテル 3 ml、内部標準として 0.53 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のジフェニルメタンの石油エーテル溶液 0.5 ml、回収率を上げるために 2.43 mg/ml のオレイン酸の石油エーテル溶液 0.5 ml、水層をアルカリ性にするために飽和炭酸ナトリウム水溶液 1 ml を添加する。2 分間震とうした後に遠心分離を行い、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に無水トリフルオロ酢酸 (TFA) 0.1 ml を加えて室温で 10 分間静置後、約 70°C の水浴中で未反応の試薬を除去しながら液量を約 0.3 ml にまで濃縮した。得られた溶液の 3 μl を GC-MS に注入して定性あるいは定量分析した。回収率検討のための検量線は、MA 塩酸塩のクロロホルム溶液にピリジンを加えて同様の操作で誘導体化したもので、MA の TFA 誘導体からベンジル基が脱離したフラグメント m/z 154 とジフェニルメタンの分子イオン m/z 168 との強度比を用いて作成し、Fig. 1 に示した。GC-MS の測定条件は Table 1 に示したとおりである。

Fig. 1. Correlation between the Amount of MA and Intensity Ratio of m/z 154 and m/z 168

$$y = 2.42x - 0.010, r = 0.999.$$

Table 1. Operating Condition of GC-MS

Column	1.5%OV-1(2.5 mm i.d.×2 m)
Column temp.	130°C
Injection temp.	200°C
Separator temp.	200°C
Inlet temp.	200°C
Chamber temp.	200°C
Ionization energy	70eV
Ionization current	300 μA
Monitoring fragment ion m/z 154 for methamphetamine analysis	
Monitoring fragment ion m/z 168 for diphenyl methane analysis	

結果及び考察

MA を抽出するときの各種条件検討は、MA 塩酸塩として 1 μg を用いて行った。

1. 抽出溶媒及び添加脂肪酸の検討

MA の抽出溶媒が既にくつか検討されている³⁾が、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素系有機溶媒を用いた場合に回収率が高い。一方、非塩素系有機溶媒で高い回収率を示す溶媒は酢酸イソペンチル及び4-メチル-2-ペンタノンなどであり、これらは沸点がそれぞれ 142, 116.7°C⁶⁾と高くその後の操作が面倒である。そこで、今回は MA 塩酸塩 1 μg を含む尿 5 ml を用い、比較的沸点の低い *n*-ヘキサン、石油ベンジン及び石油エーテルについて検討することとした。なお、従来法との比較のためにジクロロメタンも使用した。その結果、溶媒に何も添加しない場合には、Fig. 2 に示したようにジクロロメタンを用いたときに最も回収率が高く、以下 *n*-ヘキサン、石油ベンジン及び石油エーテルの順になった。しかしながら非塩素系有機溶媒のうち最も回収率が高い *n*-ヘキサンの場合でも、ジクロロメタンの2分の1以下であった。

そこで、これらの溶媒の回収率を上げるために 1.2 mg のオレイン酸を添加して抽出を行った。その結果、Fig. 2 に示したように石油エーテルが最も高い回収率となりほぼジクロロメタンと同程度の結果となった。

2. 添加剤の種類と添加量

MA 塩酸塩 1 μg を含む尿 5 ml を用いた MA の抽出時における添加剤の種類については、オレイン酸よりも二重結合が1つ多いリノール酸と2つ多いリノレン酸について検討した。その結果、これらの

Fig. 2. Effect of Solvent and Oleic Acid on Recovery of MA

□, no additives were used; ▨, a 1.2 mg amount of oleic acid was used.

酸の添加により回収率の改善は見られるもののオレイン酸ほどの効果は得られなかった。そこで、以後の測定では石油エーテルを抽出溶媒とし、添加剤としてオレイン酸を用いることにした。

次に、MAの回収率に及ぼすオレイン酸の添加量について検討したところ、Fig. 3に示したように添加量が約0.7 mgまで急激な回収率の改善がみられ、それ以上の添加量では2.4 mgまでほぼ一定値となった。そこで、今回は、オレイン酸1.2 mgを添加し、その濃度を0.4 mg/mlとした。

3. 回収率

本方法によるMAの回収率をMA塩酸塩1 μgを含む尿5 mlを用いて検討した。その結果、3回の測定での平均回収率は96.6%であり、相対標準偏差は2.43%であった。

4. 尿量の影響

実際の鑑定に应用するため尿量が5, 10, 20, 50,

Fig. 3. Effect of Added Amount of Oleic Acid on Recovery of MA

100 mlにMA塩酸塩1 μgを含む場合について検討した。抽出溶媒等の試薬は尿5 mlを基準にし、尿量が増加するに比例して、常に溶媒が尿量の3/5、オレイン酸が尿1 mlあたり1.215 mg、飽和炭酸ナトリウムが1/5になるように添加した。その結果、尿量が50 mlまではMAのTFA誘導体と判別できるマススペクトルが得られ、その回収率はいずれの場合も90%以上であった。100 mlの場合は夾雑物の影響を受け、MAのTFA誘導体と判別できるマススペクトルは得られなかった。

結 言

本法は、尿中MA鑑定の際に使用する環境破壊を起こさない抽出溶媒として、従来使用されてきたジクロロメタンと同程度の回収率になるように、オレイン酸を添加した石油エーテルを用いた。その結果、オレイン酸濃度を0.4 mg/ml (尿) とすることにより、環境問題に配慮したMAの溶媒抽出法を開発することができた。

References

- 1) Logan B. K., Stafford D. T., Tebbett I. R., Moore C. M., *J. Anal. Tox.*, **14**, 154 (1990).
- 2) Katagi M., Nishioka H., Nakajima K., Nishikawa M., Tsuchihashi H., Takino M., Yamaguchi K., *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **41**, 148 (1995).
- 3) Matsuoka T., Mitsui T., *Eisei Kagaku*, **28**, 26 (1982).

-
- 4) Mitsui T., Matsuoka T., Fujimura Y., *Eisei Kagaku*, **35**, 194 (1989).
 - 5) Mitsui T., Fujimura Y., *Eisei Kagaku*, **34**, 436 (1988).
 - 6) Chemical Society of Japan (ed.), "Kagaku Binran Kiso Hen I," Maruzen, Tokyo, 1984, p.261, p.379.