REGULAR PAPER

質量分析法による燃焼ガス分析の鑑識科学への応用[†]Application for Forensic Science of Combustion
Gas Analysis using GC/MS

森 永 眞 利*

Masatoshi MORINAGA

(Received October 29, 2002; Accepted December 6, 2003)

When a burned cadaver is found at the fire scene, an analysis of carbon monoxide-hemoglobin in the blood of victim is carried out to test the level of carbon-monoxide intoxication. However, carbon monoxide-hemoglobin could not be conformed in the blood of victim who used kerosene or gasoline as an accelerant. In such cases, the vital signs of victim having been injured by fire before the deaths were scarcely observed. The author performed that using a gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was effective for an analysis of the hydrocarbon compounds in blood.

1. はじめに

最近、ガソリンあるいは灯油をかけて、焼殺する事件が多発している。この場合、生前死か死後焼却かの識別を要求される。従来は火災時の生存か否かについては、一酸化炭素吸入による血液中の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度により判断されていた。ところが、血液中に一酸化炭素ヘモグロビンの生成が見られないケースがあり^{1), 5)}、この方法だけでは識別が困難である。このような場合には捜査情報を主体に判断されていた。近年、焼死者が火災発生時に発生した燃焼ガスを吸入していたか否かを検討することで、死体から直接に死亡原因を判断する指標としている²⁾。本論文は、焼死者の血液中から吸入した燃焼ガスの分析にガスクロマトグラフと質量分析を接続した装置による鑑識科学への応用について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料

焼死体からの血液

検視時に注射器を用いて採取した。

2.2 試薬

燃焼ガスとして得られた石油系油類の対照成分として、

次の炭化水素化合物 23 種類 (括弧内の前の数値は分子量、後の数値は沸点 (°C) を示す)、(東京化成(株)製)を用いた。

芳香族炭化水素 15 種類

benzene (78, 80), toluene (92, 110), ethylbenzene (106, 136), xylene 類 (*m*-xylene (106, 139), *p*-xylene (106, 139), *o*-xylene (106, 145), propylbenzene 類 isopropylbenzene (120, 155), *n*-propylbenzene (120, 159), ethyltoluene 類 (2-ethyltoluene (124, 166), 3-ethyltoluene (124, 160), 4-ethyltoluene (124, 161), trimethylbenzene 類 1,3,5-trimethylbenzene (142, 164), 1,2,4-trimethylbenzene (142, 169), 1,2,3-trimethylbenzene (142, 176), styrene (104, 145).

パラフィン系直鎖炭化水素 8 種類

pentane (72, 37), hexane (86, 68), heptane (100, 98), octane (114, 125), nonane (128, 150), decane (142, 174), undecane (156, 195), dodecane (170, 216).

炭化水素標準液は燃焼ガス、石油系油類の対照成分の炭化水素を tetraethylene glycol dimethylether (Aldrich 社製) に溶かして濃度 0.1 µg/µL の溶液を調製した。同様に、ガスクロマトグラフの炭化水素の保持時間の内部標準として用いた標準液も toluene-*d*₈ (Aldrich 社製) を tetraethylene glycol dimethylether (Aldrich 社製) に溶かして炭化水素と同じ濃度に調製した。

2.3 装置と測定条件

ガスクロマトグラフィーと質量分析はガスクロマトグラ

* 福岡県警察科学捜査研究所 (☎812-8576 福岡市博多区東公園 7-7)

Forensic Science Laboratory, Fukuoka Prefectural Police Headquarters (7-7 Higashi-Koen, Hakata-ku, Fukuoka 812-8576, Japan)

[†] Congratulations on winning the 2002 Nobel Prize

Dear Prof. John B. Fenn,

Congratulations on your winning a Nobel Prize in Chemistry!

The honor has fallen upon me to write to you a line of my joy that you are sharing with the 200 million people in your country. In fact, ESI mass spectrometry has been a powerful friend of mine for over 10 years.

フに質量分析装置を接続した Automass 150 (日本電子(株)製)を用いた。ガスクロマトグラフィーはカラムが膜厚 $0.25\mu\text{m}$ の 5% phenyl methyl siloxane を被覆したキャピラリーカラム (30 m $\times$ 0.32 mm i.d., Hewlett Packard 社製 HP-5) を用いた。恒温槽は昇温 (40 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間保持してから 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し, 220 $^{\circ}\text{C}$ に達した後この温度で 8 分間保持した。)で行った。キャリアガスはヘリウム (流速 2 mL/min) を用いた。質量分析は電子イオン化 (EI) で行った。イオン化電圧 70 eV でイオン化し, 正イオンを m/z 40 $\sim$ 200, 0.5 秒間隔で走査した。

2.4 血液中の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度の測定

血液中の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度は紅法の改良法^{6), 7)}により行った。すなわち, 血液 100 μL を 0.1% 炭酸ナトリウム水溶液で希釈してから, ハイドロサルファイトナトリウム 20 mg を添加して測定溶液を調製した。この溶液を吸光光度法により波長域 500 $\sim$ 650 nm の吸収スペクトルを測定し, あらかじめ作成した検量線から飽和度を求めた。

2.5 焼死体血液の試料調製と注入方法

15 mL のバイアル瓶に試料の血液 1 mL と, 水道水または市販の飲料水 1 mL を添加し, さらに内部標準物質を 1 μL 加えてから良く振り混ぜる。60 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分間加温した後, 気相部から 2 mL を加温したガラスシリンジに採取して, ガスクロマトグラフ・質量分析装置に導入して分析した。

3. 結 果

3.1 焼死体血液中の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度

平成 3 年から平成 12 年までに確認された焼死者は 317 名あり, 死亡原因として石油系油に起因するのが 80 例占

めた。内訳は灯油が 68 例, ガソリンが 12 例であった。いずれも類焼死者の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度は 0 $\sim$ 92% の範囲にあった。このうち灯油の場合は 10% 以下の事例が 49 例, 10 $\sim$ 20% が 6 例, 30% 以上が 13 例であった。ガソリンの場合は 10% 以下が 8 例, 10% 以上が 4 例であった。

3.2 焼死体血液中の炭化水素化合物

3.2.1 一般火災による焼死

石油系燃料によらない一般火災における焼死事案では吸入した燃焼生成ガスは揮発性炭化水素化合物として芳香族炭化水素のみが検出された。化合物としては benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene の 5 種類が検出された。けれども, propylbenzene 類, trimethylbenzene 類, ethyltoluene 類とパラフィン系直鎖炭化水素 8 種類は検出されなかった。Fig. 1 に代表的な SIM クロマトグラムを示した。

3.2.2 石油系燃料による焼死

3.2.2.1 灯油の事例

焼死体の血液の中から, 芳香族炭化水素化合物として benzene, toluene, ethylbenzene, xylene 類, styrene, ethyltoluene 類, propylbenzene 類, trimethylbenzene 類が検出された。パラフィン系直鎖炭化水素化合物は沸点が 125 $\sim$ 216 $^{\circ}\text{C}$ の octane, nonane, decane, undecane, dodecane が検出された。Fig. 2 に代表的な SIM クロマトグラムを示した。

3.2.2.2 ガソリンの事例

灯油を使用した事例と同じ芳香族炭化水素化合物が検出された。一方, パラフィン系直鎖炭化水素は灯油の事例より揮発性が高い沸点が 37 $\sim$ 125 $^{\circ}\text{C}$ の pentane, hexane, heptane, octane が同時に検出された。Fig. 3 に代表的な

Fig. 1. SIM chromatograms of hydrocarbons in case of construction fire gas exposure with the standard 70 eV EIMS. A gas chromatography condition carried out 5% phenyl methyl siloxane (30 m $\times$ 0.32 mm i.d.) as liquid phase and the programming rate (2 min hold at 40 $^{\circ}\text{C}$, programming rate (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 8 min hold at 220 $^{\circ}\text{C}$) of column temperature. m/z of compounds were shown by number in the bracket like [78]: benzene, [92]: toluene, [106]: ethylbenzene, *o*-xylene, *m*-xylene, and *p*-xylene, [104]: styrene, [120]: *n*-propylbenzene, and isopropylbenzene and [57] and [85]: fragmentation of saturated hydrocarbons. Similarly, intensity of ions was shown in the right side.

Fig. 2. SIM chromatograms of hydrocarbons in case of kerosene exposure with the standard 70 eV EIMS. A condition of gas chromatography is the same in the case of Fig. 1. m/z of compounds were shown in a number in a bracket as had shown in Fig. 1. Similarly, intensity of ions was shown in the right side.

Fig. 3. SIM chromatograms of hydrocarbons in case of gasoline exposure with the standard 70 eV EIMS. A condition of gas chromatography is the same in the case of Fig. 1. m/z of compounds were shown in a number in a bracket as had shown in Fig. 1. Similarly, intensity of ions was shown in the right side.

SIM クロマトグラムを示した。

4. 考 察

4.1 焼死者の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度の分布

焼死者の血液中の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度は 40～70% が最も多く、焼死者 317 人中 146 例 (46%) を占めている。しかし、焼死者全体の 88 例 (28%) は 10～10% の低い値が認められている。このことから、一酸化炭素ヘモグロビン飽和度を検査するだけでは焼死者全体の 4 分の 1 を占める低い値の事例において、火災発生時の生死の判定が困難である¹⁾。

4.1.1 灯油の事例

灯油を使用した焼死者 68 例の場合、全体の 72% (49 例) において一酸化炭素ヘモグロビン飽和度が 10% 以下であり、一般火災による焼死の場合よりも低い飽和度での焼死例が多数認められる。このことから、石油系油類が助燃剤として使用されると一酸化炭素ヘモグロビン飽和度から火災発生時の生死の判断はさらに困難である。

4.1.2 ガソリンの事例 ガソリンを使用した焼死者 12 例の場合も、全体の 67% (8 例) において一酸化炭素ヘモグロビン飽和度が 10% 以下である。したがって、ガソリンの場合も、灯油とほぼ同じ状況にある。ガソリンの事例が灯油の事例と比較してほぼ 5 分の 1 と少ないのは、一般

家庭において、ガソリンより灯油の方が入手しやすく、扱いやすいことによると推察される。

4.2 一般火災で検出される燃焼ガス成分

一般火災による焼死者の血液中から、ガソリン、灯油の石油留分に含有される propylbenzene 類, trimethylbenzene 類, ethyltoluene 類とパラフィン系直鎖炭化水素 8 種類は検出されず, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene が検出された事は家屋内にあるさまざまな石油化学製品 (建材, 電化製品) が燃焼分解することで発生した発生量の多い芳香族炭化水素化合物の燃焼生成ガスが焼死者に吸入され, 検出されたと考えられる。検出された 5 成分の芳香族炭化水素化合物の中で benzene のイオン強度値 (Fig. 1 の数値: 907,264, 以下各イオンのイオン強度も同様に示す) が他の成分に比較して大きい例が多く見られ³⁾, 一般火災における燃焼ガス吸入の特徴の一つであることが示唆された。

ガスクロマトグラフィーと質量分析の SIM との併用は Fig. 1 に示した各イオンの SIM クロマトグラフから, 前もって求めた各成分の保持時間と SIM を併用することで検出された同一分子量の ethylbenzene と xylene 類が判別できた。しかし, *m*-xylene と *p*-xylene の区別はわからなかった。今回用いた質量分析の SIM による分子種の区別は分子イオンによるので異性体の区別ができないけれども, ガスクロマトグラフィーの液相によって化合物の保持時間に差ができるので可能となる。しかし, 用いた液相の 5% phenyl methyl siloxane は *m*-xylene, *p*-xylene の分離に効果を示さなかったため, この xylene 異性体を分離するには液相を代える必要がある。一方, ほぼ同じ保持時間であっても, *o*-xylene と styrene は分子量が異なるので SIM から容易に判別可能となった。

4.3 石油系燃料を使用した火災で検出される燃焼ガス成分

Fig. 2 と 3 (図中の括弧内の数値は化合物の m/z , ただし 57 と 85 は飽和炭化水素の共通のフラグメントイオンの m/z を示す。) に示したように, 石油系燃料が使用された場合は, 灯油とガソリンに共通して芳香族炭化水素化合物とパラフィン系直鎖炭化水素化合物の両方が検出されるから, 芳香族炭化水素化合物の構成成分からは灯油とガソリンの暴露の違いを明確にはできない。それに対して, パラフィン系直鎖炭化水素を検討すると, 灯油は石油留分の高沸点部分 (nonane, decane, undecane, dodecane) であり, ガソリンは低沸点部分 (pentane, hexane, heptane) なので, 検出された血液中の炭化水素化合物の成分から明確に識別が可能である。

Fig. 2 と 3 で観察される保持時間 6 分以後に m/z 104 と 106 のイオンが観察される。これは灯油とガソリンで強

度比が異なるので, 識別の判定の補助として採用の可能性はある。このイオンは ethyltoluene と trimethylbenzene の脱メチルしたフラグメントイオンの m/z はいずれ 105 であることから ethyltoluene と trimethylbenzene 由来のイオンでない。したがって, このイオンはガスクロマトグラフの検出器として FID または TCD による検証が必要と思われる。分子イオンは観察できないが, フラグメントイオンが観察できると化合物の検出に応用できることが, Fig. 2 に示した飽和炭化水素の共通のフラグメントイオン m/z 85 からわかった。

4.4 血液から検出された燃焼ガス吸入成分

火災現場から発見された焼死事例では, 一般火災, 石油系燃料の使用による火災のいずれも, 血液中から特徴的に styrene が検出された。Styrene はガソリン, 灯油などの石油系燃料にほとんど含まれないことから, 家屋内部や自動車内部に使用された石油化学製品の燃焼分解により発生したものと考えられた^{8), 10)}。Styrene が各燃焼に伴って発生した燃焼ガス成分として検出された場合には, 焼死者は火災発生時に生存していた可能性を強く示唆している。

5. 結 論

焼死者の血液中から, ガスクロマトグラフ・質量分析法で焼死者の燃焼ガス種の吸入の有無を証明でき, 検出された成分から, 石油系燃料を使用しない一般火災の燃焼ガス種の吸入, 石油系燃料を用いた火災の燃焼ガスの吸入など, 発生源の違いを識別することが可能であった。このことにより, 焼死者の火災発生時における生死状況判断, 例えば, 自殺か他殺か, 失火か放火かなどの有用な指標となり鑑識科学に貢献できると確信できる。

文 献

- 1) 森永眞利, 近代消防, 8, 48 (2001).
- 2) 森永眞利, 近代消防, 5, 48 (1998).
- 3) M. Morinaga, S. Kashimura, K. Hara, Y. Hieda, and M. Kageura, *Int. J. Legal Med.*, **109**, 75 (1996).
- 4) K. Kimura, T. Nagata, K. Hara, and M. Kageura, *Human Toxicol.*, **7**, 299 (1988).
- 5) K. Matubara, A. Akene, S. Takahashi, H. Shiono, and Y. Fukui, *J. Chromatogr.*, **424**, 49 (1988).
- 6) 杠 千代喜, 福岡医学雑誌, **50**, 224 (1959).
- 7) “薬毒物化学試験法と注解”, 南山堂 (1992), p. 67-68.
- 8) E. H. Foerster and J. C. Garriott, *J. Analytical Toxicol.*, **5**, 241 (1981).
- 9) M. Morinaga, K. Hara, M. Kageura, Y. Hieda, M. Takamoto, and S. Kashimura, *Zeitschrift für Rechtsmedizin*, **103**, 567 (1990).
- 10) 能美 隆, 小林良夫, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 329 (1999).

Keywords: Combustion gas, Volatile hydrocarbons, Blood, Forensic analysis, Monoxide intoxication