

NeedlEx-GC(/MS)[®]による薬毒物の一斉分析

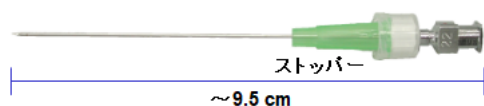
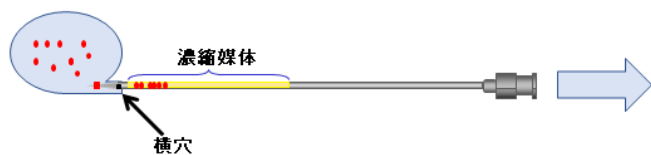
桜井 健祥 (筑波大学 生物学類) 指導教員: 本田 克也 (筑波大学 医学医療系)

[背景・目的]

中毒原因や死因になり得る薬毒物の分析は法医学や臨床中毒学において重要であり、迅速な薬毒物の検出や定量が求められる。しかし、こうした薬毒物は多種多様かつ微量であることも多く、効率的な分析方法が必要とされている。

NeedlEx[®]とは濃縮媒体を内部に充填した注射針で、揮発性物質を効率よく濃縮できるGC(/MS)の前処理機材である(図1, 2)。SPME法などが静的ヘッドスペース法であるのに対し、NeedlEx[®]による濃縮法は動的ヘッドスペース法であり、ニードル内へと吸引された気相中の化学種が固相(濃縮媒体)に吸着することで抽出・濃縮を行う。

先行研究では、NeedlEx[®]を前処理に用いたGC(/MS)による一斉分析により鉱物油、芳香族化合物、覚せい剤、危険ドラッグ等の薬毒物を同一条件で検出できることが証明され、その有効性が示された。そこで、本研究では新たに医薬品や農薬について先行研究と同様に同一条件での分析を行い NeedlEx[®]の有効性を検討した。

図1 NeedlEx[®]の外観図2 NeedlEx[®]による濃縮の概略

[方法]

NeedlEx[®]による前処理は次のようにして行った。まずバイアルに試料を一定量溶解した水溶液を入れ、そのまま(無添加)、若しくは酸またはアルカリのいずれかを添加して密栓し、バイアル内の気相を NeedlEx[®]と接続したガス採取器によって吸引した。その後、NeedlEx[®]に吸着した揮発成分をGCまたはGC/MSで分析した。定量を行う場合は、2-フェニルエチルアミンやアセトフェノンを用いた標準液として密栓前にバイアルに添加した。

上記のような手法で、各種医薬品や農薬について検出限界の測定や検量線の作成、他の抽出・濃縮方法(HS法やSPME法)との比較を行った。また、農薬を摂取したと考えられた遺体の剖検試料(尿、胃内容、腸内容)について NeedlEx[®]による分析を行い、農薬の成分の検出が可能であるかを調べた。

GC-MSの条件は以下のように行った。

装置: Shimadzu GC-2010 Plus (GC),

Shimadzu GCMS-QP2010 SE (MS)

カラム: SH-Rxi-1ms (0.32 mm ID×30 m, 膜厚 0.25 μm)

カラム温度: 50°C (4 min) - 20°C/min - 250°C (11 min)

スプリット比: 10 : 1

イオン化法: EI

GCの条件は以下のように行った。

装置: Shimadzu GC-2014

カラム: Rtx-BAC1 (0.32 mm ID×30 m, 膜厚 1.80 μm)

カラム温度: 60°C (4 min) - 30°C/min - 240°C (2 min)

スプリット比: 10 : 1

[結果・考察]

医薬品については、アルカリ添加条件で三環系、フェノチアジン系、ジフェンヒドラミンを NeedlEx[®]で検出することが出来た。また、三環系とジフェンヒドラミンについては高い決定係数の検量線を得ることが出来た。

農薬については、無添加およびアルカリ添加双方の条件でカルバメート系を、無添加条件で有機リン系を検出することが出来た。カルバメート系の検出限界については、アルカリ添加条件でより良い結果が得られた。検量線に関しては、無添加とアルカリ添加条件で大きな違いはなく、どちらの条件でも高い相関が得られた。

他の抽出・濃縮方法との比較では、医薬品と農薬双方において、NeedlEx[®]で得られたピークはSPME法よりは小さかったが、HS法よりは大きかった。

NeedlEx[®]による剖検試料を用いた分析では、胃内容や腸内容といった試料から、ダイアジノンやフェニトロチオンなどの農薬成分を検出することができ、一次的分析としての NeedlEx[®]の有効性が示された。

以上の結果より、NeedlEx[®]は先行研究で検討された薬毒物のみならず、医薬品や農薬の分析にも有効であると考えられた。アルカリの添加といった簡単な条件の変更で種々の成分を検出できる本法は、「有るか無いかをとりあえず調べてみる」といった早急なスクリーニングに適した手法である。また分析に使用したサンプルは必要に応じて別の方法で再度分析することも可能であり、こうした点でも一次的分析に適している。しかし、今回検討した医薬品の中には NeedlEx[®]で検出できなかったものも存在した。それらの検出を可能にするアルカリ添加以外の条件の検討が今後必要だと考えられる。具体的には、気化室温度やスプリット比といったGC(/MS)の条件変更や、塩の添加、誘導体化などを考えている。