

原著

違法ドラッグと疑われる商品から検出された覚せい剤メタンフェタミン

新谷依子・芦塚由紀・中川礼子・児玉 臨*・上田 修*

平成19年4月1日付で改正薬事法が施行され、幻覚等の作用を有する一定の物質が指定薬物に指定された。これに伴い、福岡県においても違法ドラッグの調査や監視が強化されることとなった。平成19年度福岡県違法ドラッグ買上調査として、福岡市内の店舗において違法ドラッグと疑われる商品が買い上げられ、本研究所で指定薬物及びその構造類似物質の分析を実施した。指定薬物の分析は、厚生労働省通知に従いガスクロマトグラフ/質量分析計及び高速液体クロマトグラフ/質量分析計を用いて行った。分析の結果、指定薬物は検出されなかったが、未知物質のピークが検出された。検討を行った結果、未知物質は覚せい剤メタンフェタミンであると推定された。本事例は行政の買上調査において、違法ドラッグと疑われる商品から覚せい剤成分を検出した初めての事例であった。

[キーワード：違法ドラッグ、覚せい剤、指定薬物、GC/MS、LC/MS]

1 はじめに

違法ドラッグ（いわゆる脱法ドラッグ）は、近年その乱用により死亡事故を含む健康被害が発生し、また麻薬等の使用の契機ともなることが懸念されている¹⁾。このことから、平成18年に薬事法が改正され、中枢神経系の興奮若しくは抑制又は幻覚の作用を有する蓋然性が高く、保健衛生上の危害が発生するおそれのある薬物等が指定薬物に指定され、医療等以外の用途での製造、輸入、販売等が禁止された。平成19年4月1日より31化合物1植物が指定薬物に指定された。平成20年1月11日にはさらに5化合物が指定薬物に追加され、3化合物が麻薬に指定されたことに伴い指定薬物からは削除された。指定薬物は化学構造によりトリプタミン系（11種類）、フェネチルアミン系（13種類）、ピペラジン系（2種類）、亜硝酸エステル類（6種類）、及びサルビノリン A に分類される²⁾。中でも種類が最も多いのがフェネチルアミン系であり、合成麻薬 MDMA や覚せい剤であるメタンフェタミン及びアンフェタミンもこの構造に分類される³⁾。

福岡県では、違法ドラッグであることが疑われる製品の流通を発見した場合、必要に応じて当該製品を買い上げて成分検査を行い、薬事法違反が確認された場合には必要な措置を講じるなど、違法ドラッグの調査や監視を強化している。その一環として違法ドラッグ買上調査が実施され、平成20年2月に県

薬務課が福岡市内の雑貨店において違法ドラッグと疑われる商品を買上げた⁴⁾。当研究所において指定薬物及びその構造類似物質の分析を行ったところ、覚せい剤であるメタンフェタミンと疑われる成分が検出されたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

(1) Pams GOLD（検体1）

(2) HYDE MAX（検体2）

検体1及び2は福岡県内の店舗にて買い上げた商品で、黒色キャップ付き紫色瓶に入った液体であった



図1 検体写真⁴⁾

福岡県保健環境研究所（〒818-0135 太宰府市大字向佐野39）

*福岡県保健医療介護部薬務課（〒812-8577 福岡市博多区東公園7番7号）

表1 指定薬物の分析条件

(A) 亜硝酸エステル類

| NO. | 化合物名 | 種類* | Nitrite RT (min) | Alcohol RT (min) | フラグメントイオン (m/z) |
|-----|------------|-----|---------------------|---------------------|--------------------|
| 1 | 亜硝酸イソブチル | D | 8.14 | 9.19 | 43, 41, 57 |
| 2 | 亜硝酸イソプロピル | D | 6.54 | 6.86 | 43, 30, 74 |
| 3 | 亜硝酸イソペンチル | D | 10.26 | 11.72 | 41, 57, 60 |
| 4 | 亜硝酸3級ブチル | D | 7.78 | 7.27 | 43, 30, 88 |
| 5 | 亜硝酸シクロヘキシル | D | - | - | 57, 30, 55 |
| 6 | 亜硝酸ブチル | D | 8.96 | 10.03 | 41, 60, 43 |

(B) 亜硝酸エステル類以外

| NO. | 化合物名 | 通称名 | 種類* | GC/MS | | LC/MS | |
|-----|--|--------------|-----|-------|--------------------|-------|-----------------|
| | | | | 相対RT | フラグメントイオン (m/z) | 相対RT | ベースピーク (m/z) |
| 7 | 4-アセトキシ-N,N-ジイソプロピルトリプタミン | 4-AcO-DIPT | A | 1.547 | 114, 72 | 3.55 | 303 |
| 8 | N-イソプロピル-N-メチルトリプタミン | MIPT | A | 0.927 | 86, 44 | 1.80 | 217 |
| 9 | N-イソプロピル-5-メトキシ-N-メチルトリプタミン | 5-MeO-MIPT | A | 1.237 | 86, 44 | 1.85 | 247 |
| 10 | 2-(4-エチル-2,5-ジメトキシフェニル)エタンアミン | 2C-E | B | 0.715 | 180, 165 | 3.99 | 210 |
| 11 | 2-(4-クロロ-2,5-ジメトキシフェニル)エタンアミン | 2C-C | B | 0.753 | 186, 171 | 2.35 | 216 |
| 12 | サルビノリンA | サルビノリンA | E | 1.828 | 94, 43 | 5.96 | 373 |
| 13 | N,N-ジアリル-5-メトキシトリプタミン | 5-MeO-DALT | A | 1.467 | 110, 241 | 3.28 | 271 |
| 14 | N,N-ジイソプロピルトリプタミン | DIPT | A | 1.069 | 114, 72 | 3.20 | 245 |
| 15 | N,N-ジエチル-5-メトキシトリプタミン | 5-MeO-DET | A | 1.212 | 86, 58 | 1.82 | 247 |
| 16 | N,N-ジプロピルトリプタミン | DPT | A | 1.108 | 114, 130 | 4.22 | 245 |
| 17 | 1-(2,4,6-トリメトキシフェニル)プロパン-2-アミン | TMA-6 | B | 0.784 | 82, 44 | 2.72 | 226 |
| 18 | 4-ヒドロキシ-N,N-ジイソプロピルトリプタミン | 4-OH-DIPT | A | 1.460 | 114, 72 | 1.70 | 261 |
| 19 | 1-(4-フルオロフェニル)プロパン-2-アミン | 4FMP | B | 0.279 | 44, 109 | 0.86 | 154 |
| 20 | 1-ベンジル-4-メチルピペラジン | MBZP | C | 0.563 | 91, 190 | 0.44 | 191 |
| 21 | N-メチル-4-(3,4-メチレンジオキシフェニル)ブタン-2-アミン | HMDMA | B | 0.702 | 58, 135 | 1.77 | 208 |
| 22 | 1-(3,4-メチレンジオキシフェニル)ブタン-2-アミン | BDB | B | 0.644 | 58, 136 | 1.39 | 194 |
| 23 | 1-(5-メトキシ-1H-インドール-3-イル)プロパン-2-アミン | 5-MeO-AMT | A | 0.959 | 161, 44 | 1.17 | 205 |
| 24 | 5-メトキシ-N,N-ジプロピルトリプタミン | 5-MeO-DPT | A | 1.473 | 114, 160 | 4.10 | 275 |
| 25 | 5-メトキシ-N,N-ジメチルトリプタミン | 5-MeO-DMT | A | 1 | 58, 218 | 1 | 219 |
| 26 | 1-(4-メトキシフェニル)ピペラジン | 4MPP | B | 0.769 | 150, 192 | 0.65 | 193 |
| 27 | 1-(4-メトキシフェニル)-N-メチルプロパン-2-アミン | PMMA | B | 0.526 | 58, 121 | 1.03 | 180 |
| 28 | 1-(2-メトキシ-4,5-メチレンジオキシフェニル)プロパン-2-アミン | MMDA-2 | B | 0.710 | 166, 44 | 1.36 | 210 |
| 29 | インダン-2-アミン | 2-Aminoindan | B | 0.336 | 133, 116 | 0.45 | 134 |
| 30 | 2-エチルアミノ-1-(3,4-メチレンジオキシフェニル)プロパン-1-オン | bk-MDEA | B | 0.782 | 72, 44 | 0.79 | 222 |
| 32 | 2-メチルアミノ-1-(3,4-メチレンジオキシフェニル)プロパン-1-オン | bk-MBDB | B | 0.792 | 72, 149 | 1.05 | 222 |
| 33 | 1-(3,4-メチレンジオキシベンジル)ピペラジン | MDBP | C | 0.850 | 135, 220 | 0.26 | 221 |
| 32 | 1-(4-ヨード-2,5-ジメトキシフェニル)プロパン-2-アミン | DOI | B | 0.903 | 44, 278 | 4.42 | 322 |

*A：トリプタミン系、B：フェネチルアミン系、C：ピペラジン系、D：亜硝酸エステル類、E：その他

RT：保持時間

表中の RT、定量イオン及び確認イオンは厚生労働省通知⁵⁾に基づき記載した。

(図1)。ラベルには“AROMA LIQUID”との記載があり、アロマオイルのようなものを装って販売されていたと推測された。

2・2 分析対象化合物

分析対象は指定薬物33物質（平成20年2月時点）及びその類似物質であった（表1）。

2・3 標準品及び試薬

標準品として Aldrich 製の 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamine (5-MeO-DMT) を用い、保持時間を求めた。その他の物質については標準品を揃えることが困難であったため、厚生労働省通知「指定薬物の分析法について」⁵⁾に記載されているガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 及び高速液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS) の保持時間

及びマススペクトル等の分析データ（表1）と比較することによって同定を行うこととした。アセトンは関東化学社製の残留農薬試験・PCB 試験用を、蒸留水、メタノール及びアセトニトリルは関東化学社製の LC/MS 用を使用した。

2・4 装置及び分析条件

2・4・1 GC/MS 測定条件

GC/MS 装置はガスクロマトグラフ：VARIAN 社製 CP-3800、検出器：VARIAN 社製 QUADRUPOLE MS/MS 1200 を使用した。

2・4・1・1 亜硝酸エステル類

カラム：AQUATIC-2 (60m × 0.25mm i.d., 膜厚 1.40µm, GL sciences 社製)、キャリアーガス：He, 1.0mL/min、注入口温度；200℃、スプリット比：

15:1、検出器温度：220℃、イオン化法：EI 法、カラム温度：40℃ (3 min)—15℃/min—115℃ (7 min)—20℃/min—240℃ (3 min)

2・4・1・2 亜硝酸エステル類以外

カラム：HP-1MS (30m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25µm, Agilent 社製)、キャリアーガス：He, 0.7 mL/min、注入口温度；200℃、注入法：スプリットレス、検出器温度：280℃、イオン化法：電子イオン化 (EI) 法、ポジティブ化学イオン化 (CI) 法 (メタンガス)、カラム温度：80℃ (1 min)—5℃/min—190℃ (15 min)—10℃/min—310℃ (5 min)

2・4・2 LC/MS 測定条件

高速液体クロマトグラフ：Waters 社製 Alliance 2695、検出器：Waters 社製 Quattro Micro API、カラム：Atlantis T3 (2.1×150mm, 5µm, Waters 社製)、移動相 A：10mM 酢酸アンモニウム、移動相 B：アセトニトリル、グラジエント条件：A/B 90/10 (0 min)—80/20 (50 min)—30/70 (60 min, 10 min hold)、流速：0.2ml/min、カラム温度40℃、注入量：5µL、検出：質量分析、イオン化法：ESI 法 (ポジティブモード)、キャピラリー電圧：2.8kV、コーン電圧：35V

2・5 実験方法

2・5・1 亜硝酸エステル類

分析方法は、厚生労働省通知⁵⁾に基づき次の通り行った。試料0.5mL を採取し、アセトンを加え正確に10mL として試験原液とした。この試験原液をアセトンで10倍に希釈し試験溶液とした。10mL ヘッドスペース用バイアル瓶に試験溶液0.05mL、1M リン酸緩衝液 (pH7) 0.5mL、蒸留水0.45mL を加え、穴あきクリンブキャップ (シリコンセプタム) で蓋をして密閉し、測定溶液とした。測定溶液を40℃の湯浴で10分間平衡化させた後、ガスタイトシリンジでバイアル内の気化物を1mL 採取し、GC/MS に注入して測定を行った。

2・4・2 亜硝酸エステル類以外

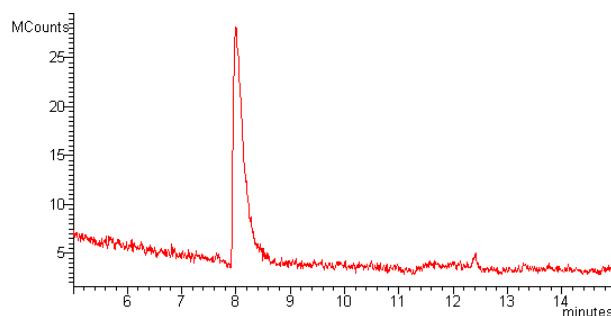
試験液の調製は、厚生労働省通知⁵⁾に基づき次の通り行った。試料50µL を試験管に採取し、窒素気流下で蒸発乾固させた後、メタノール2mL を加えて5分間超音波抽出を行った。抽出液を遠心した後、上清を採って試験溶液を調製し、GC/MS 及び LC/MS で測定を行った。

3 結果及び考察

3・1 亜硝酸エステル類

GC/MS で測定した結果、亜硝酸エステル類 (亜硝酸イソブチル、亜硝酸イソプロピル、亜硝酸イソ

(A) クロマトグラム



(B) マススペクトル

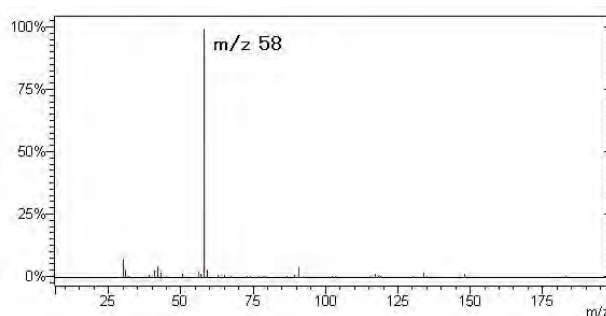


図2 検体1の GC/MS クロマトグラム (A) 及びマススペクトル (B) (EI モード)

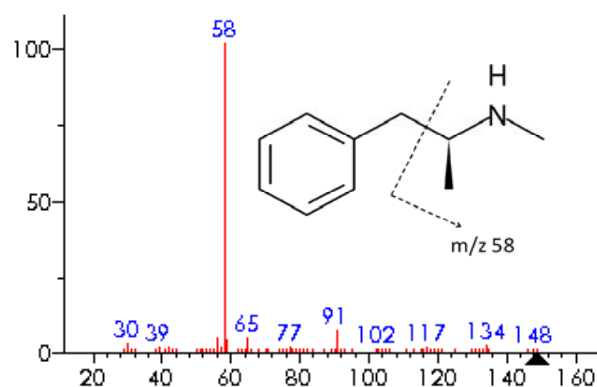


図3 NIST ライブラリーにおけるメタンフェタミンのマススペクトルと構造式

ペンチル、亜硝酸3級ブチル、亜硝酸シクロヘキシル、亜硝酸ブチル) は検体1、検体2のいずれからも検出されなかった。

3・2 亜硝酸エステル類以外

初めに標準物質として 5-MeO-DMT を GC/MS で測定したところ、保持時間26.6分のピークとして検出された。続いて検体1及び2の抽出物を GC/MS の EI モードで測定し、得られたクロマトグラム及びマススペクトルを厚生労働省通知⁵⁾に記載されている指定薬物の保持時間及びマススペクトルと比較した。その結果、いずれの検体からも指定薬物27物質

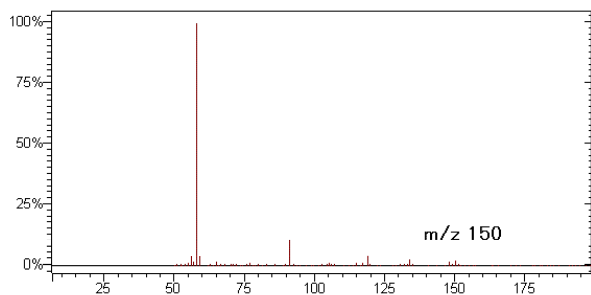


図4 検体1の GC/MS スペクトル (CI モード)

は検出されなかった。しかし、検体1及び2の両方から保持時間約8分 (m/z 58, 91) の未知ピークが検出された (図2A)。

3・3 未知ピークの同定

GC/MS で検出された未知ピークにおけるマススペクトル (図2B) について NIST ライブラリーサーチによる解析を行ったところ、メタンフェタミンのマススペクトル (図3) と類似していた。

GC/MS 測定 (EI 法) により得られた未知ピークの分子イオンを観測するため、EI 法に比べてより穏やかなイオン化法である CI 法による GC/MS 測定を行った。両方の検体において保持時間約8分に擬分子イオン ($M+H^+$) 150が観測された (図4)。このことから未知ピークは分子量149の化合物と推測され、メタンフェタミンの分子量149と一致することが確認された。

また試料を LC/MS に注入し、SCAN 測定を行った。その結果、両方の検体に共通した未知ピーク (保持時間約3分、m/z 150) が検出された (図5)。そこで保持時間約3分のピークの溶出画分を分取し、GC/MS に注入して測定した結果、GC/MS で検出された未知ピークと保持時間及びマススペクトルが一致し、これらは同一の化合物であると考えられた。

さらに、LC/MS/MS において m/z 150 をプリカーサーイオンとするプロダクトイオンスキャンを行ったところ、m/z 91, 119 が検出された (図6)。このことから、メタンフェタミンは図7のように開裂していたと考えられた。

したがって、GC/MS (CI 法) 及び LC/MS によって推定された分子量と、GC/MS (EI 法) によって得られたマススペクトル、LC/MS/MS によって得られたプロダクトイオンスキャンの結果から総合的に判断すると、未知ピークはメタンフェタミン (分子量 149) であると推定された。

最終的にこの疑いのある2検体について九州厚生局麻薬取締部が鑑定分析を行った結果、いずれの検

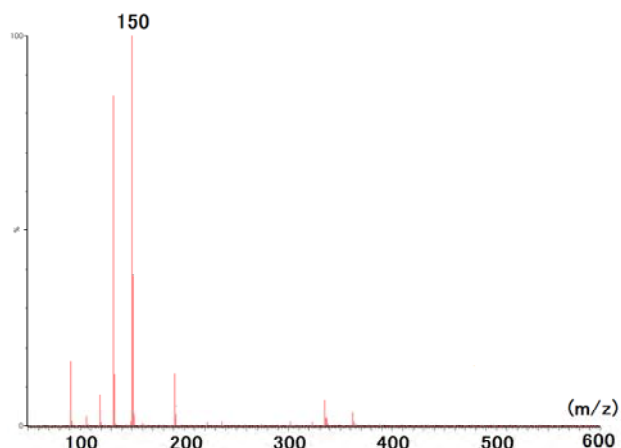


図5 検体1の LC/MS スペクトル

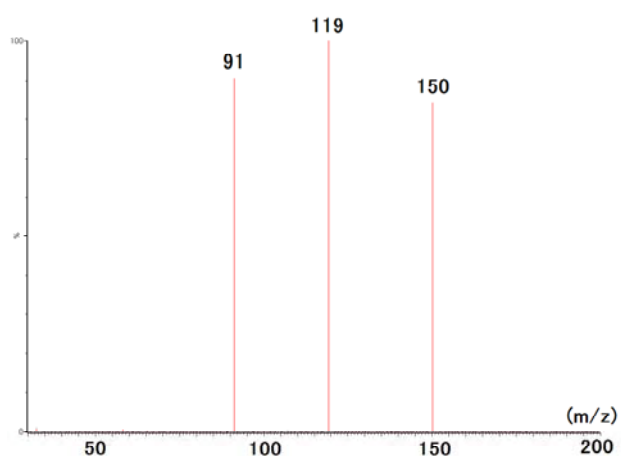


図6 検体1の LC/MS/MS スペクトル (プロダクトイオンスキャン、プリカーサーイオン: 150)

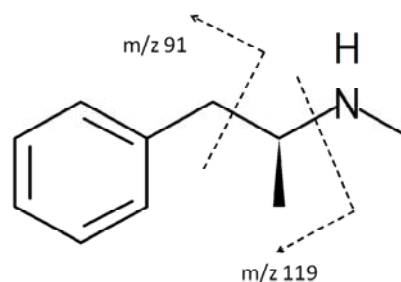


図7 LC/MS/MS によるメタンフェタミンの開裂

体からも覚せい剤メタンフェタミンが検出された。

覚せい剤は、覚醒感や気分の高揚、疲労感の減少などの中枢興奮作用を有する薬物で、覚せい剤取締法により使用や所持が厳しく制限されている。覚せい剤取締法で規制されている薬物はアンフェタミン、メタンフェタミン及びその塩類である。メタンフェタミンやアンフェタミンはフェネチルアミン誘導体の一つであり、合成麻薬 MDMA や BDB など

の指定薬物と構造的に類似している³⁾。

本件では覚せい剤の検出が判明した後、販売実態を解明するために九州厚生局麻薬取締部、管轄の警察署及び県薬務課の3機関で捜査が行われ、平成20年8月に経営者が覚せい剤取締法違反で地方検察庁に送致された。

本事例は、行政の買上調査において、違法ドラッグと疑われる商品の分析によって覚せい剤成分を検出した初めての事例であった。今後も指定薬物の検査の際には、指定薬物だけでなく麻薬や覚せい剤等の違法薬物が含有されている可能性も念頭に置いて、それらについてもスクリーニングを行う必要があると考えられる。

4 まとめ

福岡市内の店舗において買い上げられた違法ドラッグと疑われる2商品を分析したところ、指定薬物は検出されなかった。しかし、いずれの検体からも

指定薬物以外のピークが検出された。GC/MS 及び LC/MS による分析データから、この化合物はメタンフェタミンと推定された。違法ドラッグの分析の際には、指定薬物だけでなく麻薬や覚せい剤等の違法薬物が含有されている可能性も念頭に置いて分析する必要があると考えられた。

文献

- 1) 厚生労働省通知：いわゆる「脱法ドラッグ」に対する指導取締りの強化について、薬食監麻発第0225001号，平成17年2月25日。
- 2) 花尻（木倉）瑠理ら：薬学雑誌，128，971-979，2008。
- 3) 金森達之ら：鑑定科学，7，53-60，2002。
- 4) 福岡県庁ホームページ (<http://www.pref.fukuoka.lg.jp/f17/kakuseizai.html>)，平成20年8月27日。
- 5) 厚生労働省通知：指定薬物の分析法について，薬食監麻発第0521002号，平成19年5月21日。

(英文要旨)

Detection of methamphetamine in products suspected of containing illegal drugs

Yoriko SHINTANI, Yuki ASHIZUKA, Reiko NAKAGAWA, Nozomu KODAMA*, Osamu UEDA*

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

**Pharmaceutical Affairs Division, Fukuoka Prefecture,
Higashikoen 7-7, Hakata-ku, Fukuoka 812-8577*

In recent years, many analogs of narcotic substances have been widely distributed in Japan as easily available psychotropic substances and this has become a serious social problem. As a countermeasure to the abuse of these substances, the Ministry of Health, Labor and Welfare amended the Pharmaceutical Affairs Law in 2006 so that 31 non-controlled psychotropic substances and 1 plant are now controlled as "Designated Substances (Shitei-Yakubutsu)" as of April 2007. We purchased products suspected of containing illegal drugs in a store in Fukuoka and analyzed the designated substances and analogous compounds. According to the notification from Ministry of Health, Labour and Welfare, we analyzed the designated substances using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS). As a result, the designated substances were not detected, but an ingredient suspected of being methamphetamine was detected. This was the first time that methamphetamine was found in a products suspected of containing illegal drugs in Japan.

[key words ; illegal drugs, stimulant drugs, designated substances, GC/MS, LC/MS]