

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：82505

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24790136

研究課題名(和文)可搬型近赤外分光光度計を用いた規制薬物の現場予試験システムの開発

研究課題名(英文)Development of an on-site screening system of drug of abuse by a portable near infrared spectrometer

研究代表者

辻川 健治(Tsujikawa, Kenji)

科学警察研究所・法科学第三部・主任研究官

研究者番号：50356193

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：可搬型近赤外分光計による各種規制薬物の現場予試験法について検討を行った。各試料の近赤外吸収スペクトルに対し数学的な前処理を行った後にライブラリ検索に供した。ライブラリ検索結果のヒットリストの「最上位の化合物に対する類似度()」及び「 と次位の化合物に対する類似度()との差(-)」を指標として用い、それらが閾値以上の場合にヒットリスト最上位の化合物を陽性と判定した。この方法論により、規制薬物全般のスクリーニングについては、類似化合物を正しく識別可能であった。また、ポリ袋内の覚醒剤及び錠剤型麻薬中のMDMAについては、偽陽性を起こすことなくそれぞれ検出可能であった。

研究成果の概要(英文)：I have developed an on-site screening system of drugs of abuse by a portable near infrared (NIR) spectrometer based on library search. Library search was performed after mathematical pre-treatment of the NIR spectra. Identification criteria were set based on the similarity on the hit list. This methodology enabled general screening of drugs of abuse, detection of methamphetamine over the clear plastic bags, and detection of MDMA in ecstasy tablets.

研究分野：法中毒学

キーワード：近赤外分光分析 ライブラリ検索 危険ドラッグ MDMA 覚醒剤

1. 研究開始当初の背景

現在、規制薬物の現場予試験法として、各種試薬による呈色試験が行われている。しかしながら、呈色試験は特異性に乏しく、様々な種類の危険ドラッグの流通が認められている現状では、誤認逮捕を引き起こす危険性を否定できない。実際に、コカインに対する呈色試薬であるスコット試薬、あるいは覚醒剤メタンフェタミンに対する呈色試薬であるシモン試薬及びマルキス試薬に対し類似の呈色を示す危険ドラッグによって誤認逮捕が発生した事例が報道されている。

呈色試験に代わる現場予試験の方法として可搬型分析装置による機器分析がある。特に可搬型分光光度計については、近年著しく開発が進んでおり、価格や大きさ、操作性の面からも捜査現場への導入は現実的になりつつある。

市販されている可搬型分光光度計には、ラマン分光計、赤外分光計、近赤外分光計がある。このうちラマン分光計は最も多くの種類の製品が市販されている。ラマン分光計は、透明容器（ガラス、透明ポリ袋）内の試料のスペクトルを容器の外から測定可能であるという長所がある。しかしながら、着色した試料を測定した場合には蛍光を発生することがあり、その場合スペクトルのバックグラウンドが上昇し、スペクトルの解析が困難になるという欠点を持つ。一方、赤外分光計は試料の色調に関係なくスペクトルを測定可能であるが、スペクトルを測定するためにはプリズムに試料を接触させる必要がある。これは、仮にプリズムの洗浄が不十分な場合、次回測定時にキャリーオーバーが起きる可能性があるという欠点につながる。ラマン分光計や赤外分光計と比較すると、近赤外分光計は、試料の色調に影響されず、また、非接触でのスペクトル測定が可能であるため、規制薬物の現場予試験により適した装置といえる。しかしながら、近赤外分光法による規制薬物の現場予試験を目的とした研究は、これまでほとんどなされてこなかった。

2. 研究の目的

本研究では、市販の可搬型近赤外分光計に適切な同定アルゴリズムを組み込み、規制薬物の現場予試験システムの構築を目指した。検討対象は 1) 規制薬物全般のスクリーニング、2) 透明ポリ袋内試料中の覚醒剤の検出、3) エクスタシー錠剤中の MDMA の検出である。

3. 研究の方法

本研究では、判定結果が以下のポリシーを満たすように開発を進めた。

ア 規制薬物を正しく判定できること（例：MDMA 塩酸塩を測定して、MDMA であると判定する。）

イ 規制薬物以外の化合物を規制薬物と判定しないこと（例：乳糖を測定して規制薬物であると判定しないこと。ただし、乳糖であると正確に判定できる必要はない。）
ウ 規制薬物と賦形剤の混合物中の規制薬物を検出できること（例：MDMA 塩酸塩と乳糖の混合物からなる試料を測定して、試料中に MDMA が含有されると判定できること。ただし、乳糖が含有されることを正確に判定できる必要はない。）

本研究では、初めに規制薬物や増量剤等の標準品及び規制薬物と増量剤等の混合物について、可搬型近赤外分光計 (Model-C、システムズエンジニアリング社) を用い、拡散反射法によりスペクトルを測定した。これらのスペクトルを、スペクトルライブラリに登録した。

次に、取得したスペクトルを用いて、スペクトルの数学的な前処理法及びライブラリ検索アルゴリズムの最適化を行った。スペクトルの数学的な前処理法の検討は AOTF Analyzer (システムズエンジニアリング社)、ライブラリ検索アルゴリズムの検討は Panorama 1.1 (LabCognition 社) の各ソフトウェアを用いて行った。

さらに、最適化した数学的な前処理法及び検索アルゴリズムで各試料を検索した結果に基づいて、規制薬物陽性/陰性の判定基準を設定した。この判定基準の妥当性を、可能な限り実試料を用いて検証した。

近赤外吸収スペクトルの測定条件

測定波長範囲：1400-2400 nm、ビーム径：1 mm、スキャン回数：10 回、光源：タングステンハロゲンランプ、検出器：AOTF。なお、今回使用した AOTF 方式の近赤外分光計のスペクトル測定の所要時間は、数秒程度であった。

4. 研究成果

1) 規制薬物のスクリーニング

はじめに、近赤外吸収スペクトルの数学的な前処理法について検討を行った。4 種類の数学的前処理法（前処理なし、SNV、二次微分、SNV 処理後に二次微分）について検討を行ったところ、「SNV 処理後に二次微分」を用いた場合に、異なる化合物のスペクトル間の識別能がもっとも高くなった。次に、「SNV 処理後に二次微分」後のスペクトルを用いて、4 種類のライブラリ検索アルゴリズム（差、差の二乗、相関係数、スカラ積）について検討を行ったところ、「相関係数」を用いた場合に、異なる化合物のスペクトル間の識別能が最も高くなった。以上の結果から、数学的前処理法として SNV 処理後に二次微分、ライブラリ検索アルゴリズムとして相関係数を選定した。

選定した数学的前処理法及びライブラリ

検索アルゴリズムで規制薬物 120 化合物のスペクトルのライブラリ検索を行った。ライブラリ検索時のヒットリスト最上位の化合物に対する類似度 (α 値と呼称) 98.0、 α 値とヒットリスト次位の化合物の類似度 (β 値と呼称) との差 ($\alpha - \beta$ 値) 1.7 を閾値に設定することで、規制薬物 120 化合物の総スペクトルデータ 360 データ中 354 データを正しく同定可能であった。また、危険ドラッグ等の実資料 11 点についてこの閾値に基づいて判定を行ったところ、8 点の薬物を正しく同定することができた。

なお、類似化合物間の近赤外吸収スペクトルの比較を行ったところ、ベンゼン環上の置換基の位置が異なる異性体 (例: 4-フルオロメトカチノン塩酸塩、3-フルオロメトカチノン塩酸塩、2-フルオロメトカチノン塩酸塩) では、数学的前処理後のスペクトルは明らかに異なっていた (図 1 参照)。一方、ベンゼン環上のハロゲン原子の種類のみが違う化合物 (例: 25C-NBOMe 塩酸塩と 25B-NBOMe 塩酸塩) については、スペクトルの差異はわずかであった (図 2 参照)。この傾向は、中赤外領域の赤外吸収スペクトルと類似していた。

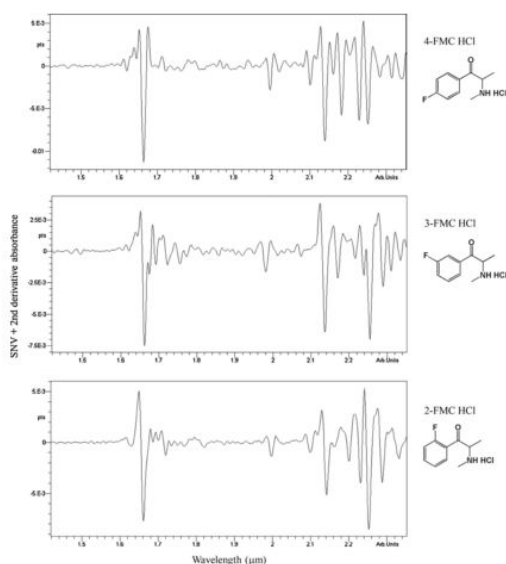


図 1 フルオロメトカチノンの位置異性体の各塩酸塩の近赤外吸収スペクトル (SNV 処理後に二次微分したもの)

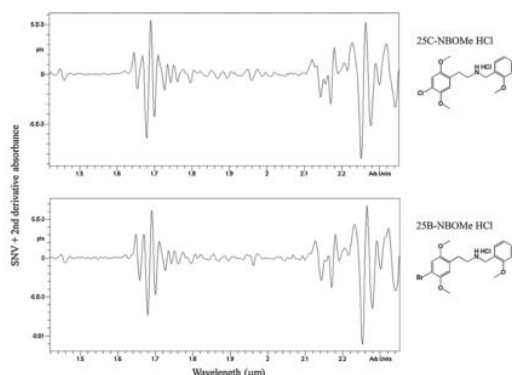


図 2 25C-NBOMe 塩酸塩と 25B-NBOMe 塩酸塩の近赤外吸収スペクトル (SNV 処理後に二次微分したもの)

2) 透明ポリ袋内の覚醒剤の検出

覚醒剤メタンフェタミン (MA) と増量剤 (ジメチルスルホン、チオ硫酸ナトリウム等 5 種) の混合物を試料とした。試料を透明ポリ袋に入れ、外部から近赤外吸収スペクトルを測定した。また、スペクトルライブラリは、MA と増量剤の混合物を袋に入れずに測定したスペクトルから構築した。

ポリ袋越しに測定した試料のスペクトルについて、数学的な前処理 (SNV 処理後に二次微分) を行った後にライブラリ検索に供した。検索アルゴリズムとして微分相関係数を用い、検索波長範囲を MA のピーク強度が強く、かつプラスチックの吸収のない領域 (1600-1700、2100-2280 nm) に限定することで、「MA と増量剤の混合物」と「増量剤」の間の識別能力が最大になった。ポリ袋越しに測定した試料のスペクトルについてライブラリ検索を実施した場合に、ヒットリスト最上位に MA 含有試料がヒットし、その値が 96、 β 値が 4 以上の場合を MA 陽性と判定する判定基準を設定したところ、MA と増量剤の混合物中の MA の検出下限濃度は概ね 25% であった。また、この判定基準を用いた場合、増量剤のみの測定では偽陽性は発生しなかった。

3) エクスタシー錠剤中の MDMA の検出

MDMA 塩酸塩と賦形剤 (セルロース、乳糖等) の混合物を試料とし、近赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルについて数学的な前処理 (SNV 処理後に二次微分) を行った後にライブラリ検索に供した。検索アルゴリズムとして相関係数を用い、検索波長範囲を MDMA 塩酸塩の強い吸収がある領域 (1600-1800、2200-2350 nm) のみに限定することで、「MDMA と賦形剤の混合物」と「賦形剤」の間の識別能力が最大になった。試料の近赤外吸収スペクトルについてライブラリ検索を実施した時に、ヒットリスト最上位に MDMA 含有試料がヒットし、その値が 95、 β 値が 5 以上の場合を MDMA 陽性と判定する判定基準を設定したところ、MDMA 含有エクスタシー錠剤 27 点中 22 点を正しく陽性と判定できた。陰性対照試料として用いた医薬品錠剤 53 点について判定を行ったところ、偽陽性を示したものは存在しなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Kenji Tsujikawa, Tadashi Yamamuro,
Kenji Kuwayama, Tatsuyuki Kanamori,

Yuko T. Iwata, Kazuna Miyamoto,
Fumiyo Kasuya, Hiroyuki Inoue,
Application of a portable near infrared
spectrometer for presumptive
identification of psychoactive drugs,
Forensic Science International,
242(2014)162-171.

〔学会発表〕(計3件)

近赤外分光法による規制薬物の分析 辻川健治, 桑山健次, 金森達之, 岩田祐子, 井上博之, 日本法中毒学会第32年会講演要旨集, P38, 2013

近赤外分光法による透明ポリエチレン袋内のメタンフェタミン塩酸塩の検出, 辻川健治, 山室匡史, 桑山健次, 金森達之, 岩田祐子, 井上博之, 日本薬学会134年会Program, 30V-pm05, 2014

近赤外分光法によるMDMA錠剤の分析 辻川健治, 山室匡史, 桑山健次, 金森達之, 岩田祐子, 井上博之, 日本法中毒学会第33年会講演要旨集, p38, 2014

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等: とくになし

6. 研究組織

(1) 研究代表者: 辻川健治

研究者番号: 50356193

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: なし