

千葉工業大学  
博士学位論文

犯罪鑑識における油類の微量分析法の開発

平成 27 年 3 月

金子 毅

## 概 要

本論文は、犯罪捜査にかかわる証拠としての油類の化学鑑定に対し、簡素化・迅速化・高精度化を備えた洗練された鑑定法の確立を目指して行われた研究をまとめたものである。

犯罪現場には、その犯罪を示すさまざまな証拠が残されている。ときには、石油や食用油などの油類も犯罪の道具として使われ、現場に遺留されることがある。たとえば、他の犯罪の証拠を隠匿するために、ガソリンや灯油などの引火性の高い石油類が燃焼促進剤としてしばしば用いられる。火災現場の燃焼残渣物または放火事件の被疑者の衣類から、燃焼促進剤の痕跡を検出することは、重要な物的証拠のひとつとなる。それは、被疑者または火災事案を犯罪と関連づける重要な要素となるためである。ただし、そこにはさまざまな課題があり、これらを解決するための装置の開発と手法・技術を検討した。本論文は、以下に示す8章で構成される。

第1章では、犯罪捜査に係る油類鑑定の必要性とその実施における課題を示し、これに対する対策として高度な鑑定法が求められることから、これを研究目的とした内容を記述した。

第2章では、証拠物件の変性を防ぐ保管袋の開発に関する研究について記述した。ここでいう証拠物件とは揮発性石油類を鑑定対象としたものを含むもので、蒸発し消失してしまうおそれのあるものである。犯罪現場に遺留される証拠物件の多くは、時間の経過とともに変性するもので、その変性が進むにつれ科学捜査研究所で行う鑑定は困難なものとなってくる。いいかえれば、証拠物件の状態を保つことが化学鑑定を容易にすることにつながり、そのための保管袋の開発を行った。

第3章では、油類鑑定で最初に行う作業である抽出について、静的ヘッドスペースサンプリング固相マイクロ抽出（HS-SPME）法と動的ヘッドスペースサンプリング装置（MEGS）の開発に関する研究について記述した。HS-SPME法で



は、ヘッドスペース容量の縮小化と揮発性油類を効率的に気化させる方法により、また、MEGS では濃縮効果を示す装置の開発により、微量な揮発性油類の検出が可能であることを明らかにした。

第4章では、油類鑑定で一般的に用いられる手法であるガスクロマトグラフィーについて、市販の高速カラム昇温装置を既存のガスクロマトグラフに組み込み、油類鑑定の迅速化について記述した。放火事件の捜査において火災現場から採取される鑑定資料数の数は、ひとつの火災現場から何十点もの燃焼残渣物が採取され、法手続き上、時間的制限が課せられるケースにおいては鑑定の迅速化がとくに重大な問題となる。本研究に用いた装置は、高速昇温に対しても良好な保持時間の再現性を示し、多数の検体の分析を短時間のうちに処理することができ、スクリーニング資機材として有用であることを明らかにした。

第5章では、主として脱税目的のために製造される不正軽油を識別するためにガスクロマトグラフ用選択性検出器の利用について記述した。この研究では、A重油から製造される不正軽油中に残存する製造過程で取りきれないイオウ化合物をターゲットとし、選択性検出器を使用した分析を行い、検出される炭素とイオウとの相対量をもとに、不正軽油と軽油との識別を行った。識別のための判別式を提唱し、これが燃焼残渣物から検出される軽油留分についても適応可能であることを明らかにした。

第6章では、油脂の主成分であるトリアシルグリセリンを構成している脂肪酸の組成とステロール類の新規な迅速かつ簡易的分析法を、試作したマイクロコイルを使用した装置(MCSD)により確立した内容を記述した。石油類を対象とした油類鑑定のための証拠資料数と比較すると、その数は少ないが、エステティックサロンで扱うマッサージオイルが原因となる失火事件が数年前から散見されるようになり、マッサージオイルとして使われている油脂類を対象とする油類鑑定を行うことが増えてきており、MCSD とこれを用いた新たな分析手順が有用であることを明らかにした。

第7章では、油脂の主成分であるトリアシルグリセリンの組成を、

MALDI-TOFMS によって得られる質量情報からみるための新たな測定試料調製法について記述した。マトリックス剤として、鉛筆を使用する方法は、従来法におけるマトリックス剤溶液の保存や測定時毎に調製する煩雑さをなくし、より迅速かつ簡便な測定試料調製に適応できるものであることを示した。

第 8 章には、本論文の総括を示した。

## 目 次

第1章 油類鑑定の必要性とその実施における課題	1
第2章 油類鑑定のための証拠品保管袋の検討	5
2.1 緒言	
2.2 実験	
2.2.1 証拠品保管袋	
2.2.2 試薬および試料	
2.2.3 ガスクロマトグラフィー	
2.2.4 固相マイクロ抽出 (SPME) 法	
2.3 結果および考察	
2.3.1 灯油に対する比較評価	
2.3.2 自動車ガソリンに対する比較評価	
2.3.3 シンナー試料に対する比較評価	
2.3.4 移行試験	
2.4 まとめ	
第3章 石油系油類検出のためのマイクロ抽出法	19
3.1 緒言	
3.2 HS-SPME 法による潤滑油類に混在した微量な揮発性成分の測定	
3.2.1 試料	
3.2.2 SPME 法によるサンプリング	
3.2.3 ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) による測定	
3.2.4 結果および考察	
3.2.5 測定例	
3.3 マイクロ抽出ガスタイトシリンジ (MEGS) の開発	
3.3.1 装置	
3.3.2 試薬および気体試料	
3.3.3 SPME およびガスタイトシリンジによるサンプリング	
3.3.4 ガスクロマトグラフィー	
3.3.5 測定結果および考察	
3.3.6 効果的事例	
3.4 まとめ	
第4章 油類鑑定における高速ガスクロマトグラフィーシステムの利用	47
4.1 緒言	
4.2 実験	

- 4.2.1 測定試料
- 4.2.2 装置 (Fast-GC システム)
- 4.3 結果および考察
- 4.4 事例
- 4.5 まとめ

## 第5章 油類鑑定における選択性検出器を利用したガスクロマトグラフィー — 57

- 5.1 緒言
- 5.2 実験
  - 5.2.1 試薬および試料
  - 5.2.2 蛍光スペクトルの測定
  - 5.2.3 ガスクロマトグラフィー原子発光検出法 (GC/AED) による測定
- 5.3 結果および考察
  - 5.3.1 蛍光スペクトルの測定
  - 5.3.2 GC/AED によるイオウ分測定
  - 5.3.3 蒸発変性した軽油の GC/AED および識別のための指標値
- 5.4 事例
  - 5.4.1 現住建造物等放火被疑事件
  - 5.4.2 廃棄物の処理に係る法律違反被疑事件
  - 5.4.3 地方税法違反被疑事件
- 5.5 そのほかの選択性検出器の利用
  - 5.5.1 炎光光度検出器 (FPD) を用いた測定
  - 5.5.2 パルス放電光イオン化検出器 (PDD) を用いた測定
- 5.6 まとめ

## 第6章 油脂の構成成分の簡易分析 ————— 79

- 6.1 緒言
- 6.2 実験
  - 6.2.1 マイクロコイルサンプリング装置 (MCSD)
  - 6.2.2 試薬および試料
  - 6.2.3 油脂構成成分の分析手順
  - 6.2.4 ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) による測定
- 6.3 結果および考察
  - 6.3.1 不けん化物の検出
  - 6.3.2 有機アルカリ試薬の選択
  - 6.3.3 構成脂肪酸の組成測定
- 6.4 固形試料の直接導入装置としての MCSD の利用
- 6.5 まとめ

第7章	マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析による油脂の組成分析	97
7.1	緒言	
7.2	実験	
7.2.1	マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析	
7.2.2	液体クロマトグラフィー質量分析 (LC/MS)	
7.2.3	試薬および試料	
7.3	結果および考察	
7.3.1	有機マトリックス剤を用いた TAGs の質量測定	
7.3.2	鉛筆芯をマトリックス剤とした TAGs の質量測定	
7.3.3	LC/MS と MALDI-TOFMS による TAGs の測定	
7.4	まとめ	
第8章	総括	111
	研究業績	117
	謝辞	120

## 第1章 油類鑑定の必要性和その実施における課題

犯罪現場には、必ずといっていいほどその犯罪を示すさまざまな証拠が残されている。犯罪捜査において、証拠物件は犯罪を証明するために重要な役割を担っている。そして、それは一目瞭然なほどの大きさのものであったり、肉眼ではほとんど判別できないくらい小さなものであったりする。また、それは私たちの身のまわりにある日用品であることが多い。ときには、自動車ガソリン・灯油などといった石油類、食用または調理用の動植物油も犯罪の道具として使用され、現場に遺留されることがある。たとえば、犯人が他の犯罪の証拠を隠匿するために、自動車ガソリンなどの引火性の高い石油類を燃焼促進剤として用い、火を放ちすべてを灰にしてしまおうとする。このような火災現場で採取した燃焼残渣物から油類を検出したという鑑定そのものが、法廷で証拠として採用されるのである。放火などによる火災現場は、捜査官にしばしば犯罪捜査を行ううえで複雑で難しい状況を提示する。それは、火災現場が破壊と混沌とにより成り立っているものであり、もとのものが何であったのかを判別することが困難な状態となることが多いからである。放火において燃焼促進剤として用いられる自動車ガソリンなどの引火性の高い石油類は、鎮火したあとの火災現場の燃焼残渣物からその残分が検出されることがある。そのため、捜査官は混沌とした現場で、そのことを念頭に置き、できる限り時間をかけずに捜査を行う。そのような痕跡またはそれが疑われる残渣物のあった火災現場の場所が、燃焼促進剤が検出されることが不自然であるような位置関係にあった場合、捜査官はより強く放火を疑い、事件解決のためにあらゆることを調べる。そして、隠された犯罪をもあばくことになる。

火災現場から採取された燃焼残渣物から、燃焼促進剤として使用された油類を検出し、その油種を特定することは、犯罪捜査において重要な役割のひとつとなっている。そのため、法科学者は火災現場で採取された燃焼残渣物から油類の存在の有無を迅速に調べ、その結果を直ちに捜査の現場へと反映させる必



要がある。また、法科学者が行う科学鑑定は、犯罪捜査のためだけではなく、公判における証拠としての価値のあるものでもあり、被疑者が確保されその身柄が拘束されているようなケースでは、手続上の時間的制約から迅速さが求められる。そして、燃焼促進剤として使われる油類は引火性の高い石油類が多く、それは一般的に揮発性も高く時間の経過とともにその組成が変化し、ときには消失してしまうこともある。このことは火災現場における捜査の過程、すなわち、捜査官が疑わしい箇所を見つけ、その場所から採取を行う間にも揮発が進行しているものであり、そのことが油類鑑定を速やかに行わなければならない理由でもある。手続上、油類鑑定は現場で採取された証拠物件が科学捜査研究所に持ちこまれた時点から始まるが、現場で採取され鑑定嘱託されるまでの間、いかに揮発性成分の損失を防ぐかを考慮しなくてはならない。多くの場合、複数枚のポリエチレン製の袋を重ねて証拠物件を梱包する措置をとっているが、時間の経過とともに梱包したものの周辺で石油臭を感じることもある。これは、揮発性の石油類の損失が進行していることを示すものである。このため、証拠の保全として揮発性石油類に対するガスバリアー性の高い容器が必要とされる。

燃焼残渣物から燃焼促進剤として使われた油類を検出する油類鑑定は、まず燃焼残渣物から油類を抽出し、つぎに抽出したものを分析機器にかけ、最後に得られた測定データを解析し、油種の判別を行うという手順で行っている。抽出操作として多くの科学捜査研究所では、有機溶剤に燃焼残渣物などを浸し、油類の抽出・回収を行う有機溶剤抽出法を採用している。しかしながら、この方法は、有機溶剤による証拠物件の変質・損壊といった問題や測定データにおいて抽出に用いた有機溶剤の成分が犯行に使われた石油類の成分の検出を妨害してしまうという問題がある。そのうえ、火災現場で採取される燃焼残渣物の点数は、当該事案にもよるが多いもので数十点にも及ぶことがあり、すべてについて有機溶剤抽出を行うとなると、鑑定を行う法科学者が有機溶剤の蒸気にさらされるリスクが高まり、健康面への影響が危惧される。このため、抽出のための有機溶剤は使用量を微量とするか、または使用しない簡便な方法をとる

必要がある。また、証拠物件中に残存する油類の濃度または絶対量が少ないような場合、いかに効率よく濃縮したものを分析機器にかけられるかといったことを考慮した抽出法が求められる。

そして、つぎの段階では抽出したものを分析機器にかけ油類の測定を行うが、自動車ガソリン・灯油などの石油製品は、いずれも混合物であり、これらを分析する機器としてはガスクロマトグラフが一般的に用いられる。ここで測定を行ううえで問題となるのが、1検体あたりの測定時間である。油種の判別を行うには、混合物を分離し、成分を確認するため、十分な測定時間を必要としている。証拠物件の点数が多いような場合は、抽出後の測定においても迅速さが求められ、これを可能とする装置が必要となる。

石油類を対象とした油類鑑定は、放火における燃焼促進剤としての石油類の検出だけではなく、不正軽油の判別を行うという内容の鑑定事項もときにはある。軽油には軽油引取税という地方税がかかっており、この税金の脱税を目的とした不正軽油の製造とその使用は古くから行われており、これを撲滅させるためのさまざまな施策がなされているが、いまだ後を絶たない状況にある。さらには、法的規制をかいくぐるために、その行為も悪質巧妙化している。そのため、不正な方法で製造された軽油と正規の軽油とを判別するための簡易的方法が必要である。

また、油類鑑定の対象となる油類には、自動車ガソリンや灯油のような揮発性の石油類のほかに、食用や調理用などの動植物油である油脂類がある。サラダ油・天ぷら油・ラードなどの名称で市販されている食用または調理用動植物油は、身近にあるものであり、灯油のように比較的引火しやすいものとの誤った認識から放火目的の燃焼促進剤として用いられるケースもあるが、天ぷら油火災や天かす火災と呼ばれる火事の原因となる油でもある。このような事故火災の場合においても、火災現場から採取した燃焼残渣物から動植物油である油脂類を検出し火災原因の情報を得ておくことは、同種の事故火災を防ぐためにも必要なことである。油脂の鑑定は、動植物油の区別と油種の判別を目的と

し、その主成分であるトリアシルグリセリンの組成、これを構成している脂肪酸の組成と微量成分であるステロールの測定を主に行っている。ここで、構成脂肪酸組成を調べるには、分析機器にかけるための試料調製のために、油脂のけん化とそれによって得られる脂肪酸の誘導體化といった操作を行う必要があり、この操作が煩雑であり長時間を要するという問題がある。

これら油類鑑定におけるさまざまな課題を解決するにあたり、留意すべき点は迅速さばかりではなく、検査対象とする成分に対する高感度・高精度な検出方法が必要となる。このように、犯罪捜査に係る油類鑑定には、迅速・簡便・高感度・高精度検出が求められることから、本研究は、燃焼残渣物を採取してから油類鑑定を行うまでの間に揮発性石油類の揮発消失を抑えるための容器の開発、微量な燃焼促進剤検出のための抽出法の工夫と装置の開発、簡易的・迅速的鑑定法のための装置システムの構築と利用、油類中の微量成分の検出測定のための選択性検出器の適応、油脂の構成成分の簡便な分析のための装置の開発と技法を確立させることを目的とした。



## 第2章 油類鑑定のための証拠品保管袋の検討<sup>A4)</sup>

### 2.1 緒言

ここ10数年間の日本における出火件数は、平成14年の年間6万3千件強を頂点とし、その後はゆっくりと減少傾向を示しているが、年間5万件前後と毎年高い件数になっている。火災原因は、この間、いずれも放火によるものが第1位となっている<sup>1)</sup>。放火においては、しばしば自動車ガソリンや灯油といった引火性の高い揮発性石油類が燃焼促進剤として使用される。このような場合、火災現場から使用された油類を検出し、その油種を特定することが犯罪捜査において重要な役割のひとつとなっていることは、第1章でも述べたとおりである。このとき火災現場をいくつかの区画に分け、それらの各区画から燃焼残渣物を採取し、これらすべてについて分析を行い、油類がまかれた場所を特定することもよく行われている。そのため、採取した燃焼残渣物からそれに残存している揮発性石油類の損失や他の証拠物件への汚染は、証拠物件から犯罪を証明する鑑定業務や鑑識活動においてあってはならないことであり<sup>2-4)</sup>、すべての証拠物件の取り扱いにいえることである。また、火災現場は、動産・不動産に加え火災原因となった証拠物件も含め多くのものが失われ、燃焼・炭化・破損などにより、もとの物体がなんであったのか判明できないような混乱状態と化していることが多い。しかしながら、燃焼促進剤として使用された揮発性石油類を含む証拠物件を選別し採取する鑑識活動は、証拠保全の観点からもできるだけ迅速に簡素な方法で行う必要がある。

一部の自動車のガソリタンクの内張りに使用されているエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）は、石油類の透過を抑制する働きがある。そこで、この素材を使った袋を試作し、他のガスバリアー性の高いフィルム素材を使用した袋と揮発性石油類に対する気密性の比較評価を行った。また、容易に開閉可能な密閉具を使用し、その密閉性について確認し、実用に適するかを調査した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 証拠品保管袋

証拠品保管袋は、ポリエステルとポリエチレンとの2層（PET/PE，各層の厚さ；12  $\mu\text{m}$  / 50  $\mu\text{m}$ ）からなるフィルム，ナイロン（6-ナイロン）とポリエチレンとの2層（ONY/PE，15  $\mu\text{m}$  / 70  $\mu\text{m}$ ）からなるフィルム，エチレンービニルアルコール共重合体（エチレン重合率はモル分率で32%）とポリエチレンとの2層（EVOH/PE，15  $\mu\text{m}$  / 60  $\mu\text{m}$ ）からなるフィルムを用い，いずれもポリエチレン層が内面となる平袋（三方シール，長さ26 cm，幅18 cm）を用いた．ガスバリアー性が比較的に高いといわれているポリ塩化ビニリデンフィルムについては，その素材に塩素が含まれているため焼却処分時にダイオキシン類の発生原因のひとつになっていることなどから，今回の検討にはこの素材は除いた．

袋の密封のための密閉具は，菓子などの食品袋の開封後に用いる市販品（Anylock：クラレトレーディング株式会社）を用いた．これは袋を密封したい部位で折り返し，その部位に密閉具を横から挿入し，袋が密閉具の内側と外側



図 2.1 証拠品保管袋と密閉具（左），証拠品を収納した状態（右）

の各パーツに挟まれることによって、密封される仕組みとなっている。実験に用いた証拠品保管袋と密閉具、また、これによって保管した状態のものを図 2.1 に示す。さらに、市販されているポリエチレン製 (PE, 68  $\mu\text{m}$ ) の 2 重ファスナー付きの袋 (長さ 20 cm, 幅 18 cm) を比較のために用いた。

### 2.2.2 試薬および試料

揮発性石油類として自動車ガソリンおよび灯油を、近隣のサービスステーションから購入し、これらをそのまま使用した。シンナー試料としてトルエン (和光純薬工業株式会社, 特級) および *p*-キシレン (和光純薬工業株式会社, 特級) を、10 : 1 の容量割合で混合したものを使用した。

証拠品保管袋に対する気密性についての評価を行うため、測定用試料として、つぎのように調製したものを用意した。各袋に、灯油 (または、自動車ガソリン・シンナー試料) 5 mL を染みこませた脱脂綿 (5 × 6 cm) を入れ、直ちに密閉具により袋の開口部から 5 cm の部分で密封した。PE の袋においては、脱脂綿を入れた後、ファスナーにより密封し、さらに同じ PE の袋を 4 枚重ね 5 重に梱包した。各袋は、密封できる金属缶 (内容量 15 L) に入れ、室温において放置した。

### 2.2.3 ガスクロマトグラフィー

評価測定は、ガスクロマトグラフィーにより行った。前述の各袋の入った金属缶の蓋に、直径 5 mm の穴を開け、その穴に真空捕集ビン用のシリコンセプトムを取付け、そこから一定時間ごとに金属缶内の気体を後述の固相マイクロ抽出 (SPME) 法によりサンプリングした。サンプリングされた試料は直ちにガスクロマトグラフへ導入し、検出された揮発性石油類の各成分の総ピーク面積値を求め、この値を袋の気密性の評価とした。装置は、Agilent ガスクロマトグラフ 6890N に TDX EZ-Flash を取付けた Fast-GC システムを用いた。カラムは、Restex RTX-1 キャピラリーカラム (長さ 10 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ) を用いた。カラム温度プログラムは、初期温度 40 °C から最終温度 300 °C まで 200 秒間で昇温した。キャリアガスはヘリウムを 4.5 mL/min の定流量モードで



用い、検出は水素炎イオン化検出器により行った。

#### 2.2.4 固相マイクロ抽出 (SPME) 法

揮発性石油成分抽出のための SPME 法は、つぎのとおり行った。灯油試料に対してはポリジメチルシロキサン (膜厚 100  $\mu\text{m}$ ) ファイバーを用い、金属缶内の気相分について 20 分間の抽出操作を行った。また、自動車ガソリンおよびシンナー試料に対してはポリジメチルシロキサン/ジビニルベンゼン (膜厚 65  $\mu\text{m}$ ) ファイバーを用い、容器内の気相分について 10 分間の抽出操作を行った。抽出操作は、いずれも室温において行った。

### 2.3 結果および考察

#### 2.3.1 灯油に対する比較評価

灯油に対する各袋の気密性の評価比較結果は、図 2.2 に示すグラフのとおりとなった。室温に放置した PE の袋においては、袋 1 枚では半日で、5 重にした袋では約 1 週間で灯油蒸気が金属缶内でほぼ飽和状態になっていることがわかった。これに対して、PET/PE、ONY/PE、EVOH/PE の各素材を使用して試作した 3 種類の証拠品保管袋では、図 2.3 の 9 日目におけるガスクロマトグラムで示すように、いずれも灯油成分は検出されず、灯油に対する気密性が十分であることがわかった。図 2.3 の 5 重にした PE の袋から検出された灯油成分のガスクロマトグラム上にある C10 から C13 は、直鎖脂肪族炭化水素であり、その数字は炭素数を示している。

また、PE の袋以外の 3 種類の袋からは、いずれも灯油が検出されていないことから、密閉具が密封のための道具として有用であることがわかる。ここで、PE の袋がファスナー部分から漏れている可能性を確認するため、試作袋と同様にこの密閉具を用いて実験したところ、密閉具とファスナーでの密封においての差は認められなかった。

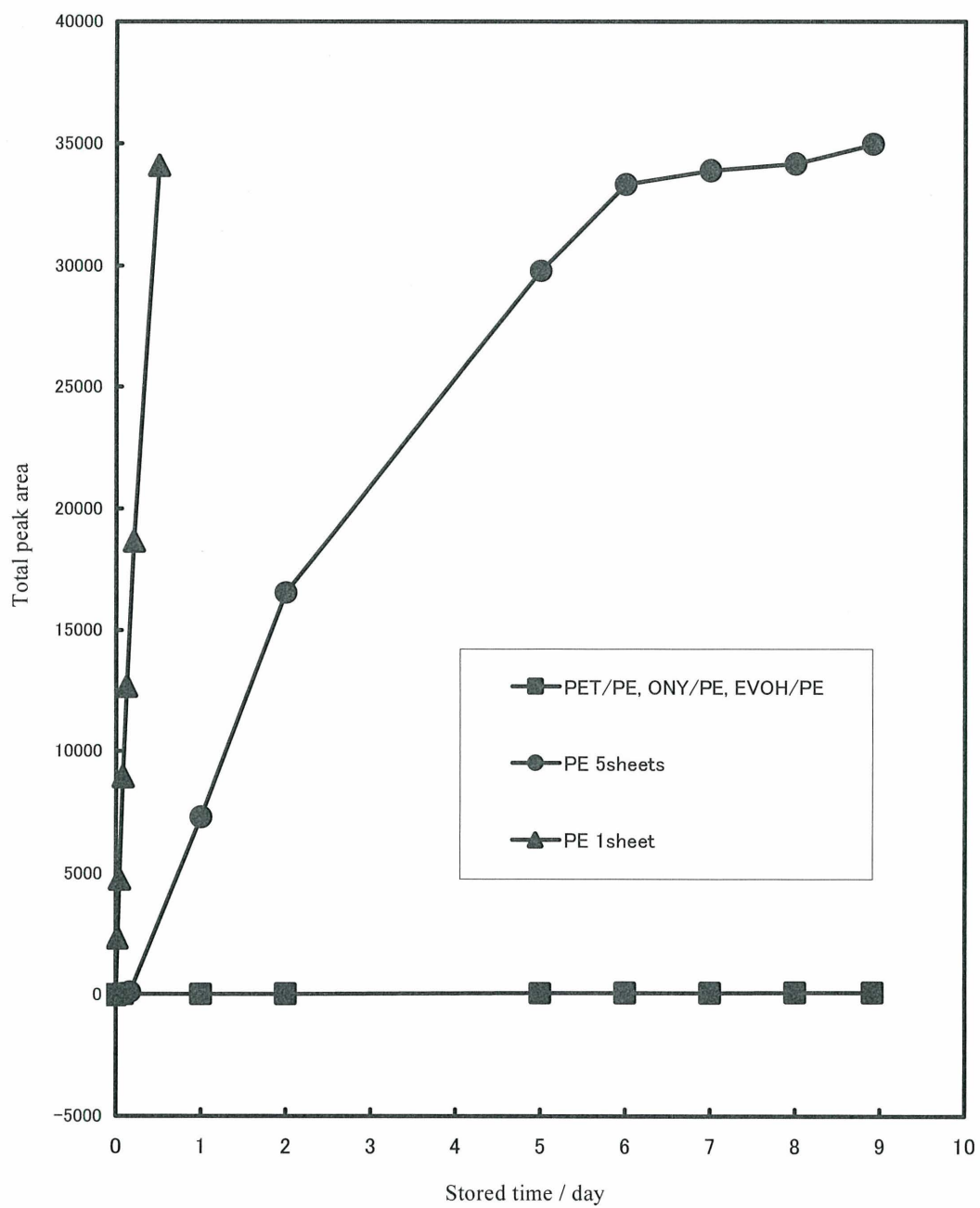


図 2.2 灯油蒸気に対するガスバリアー性の比較

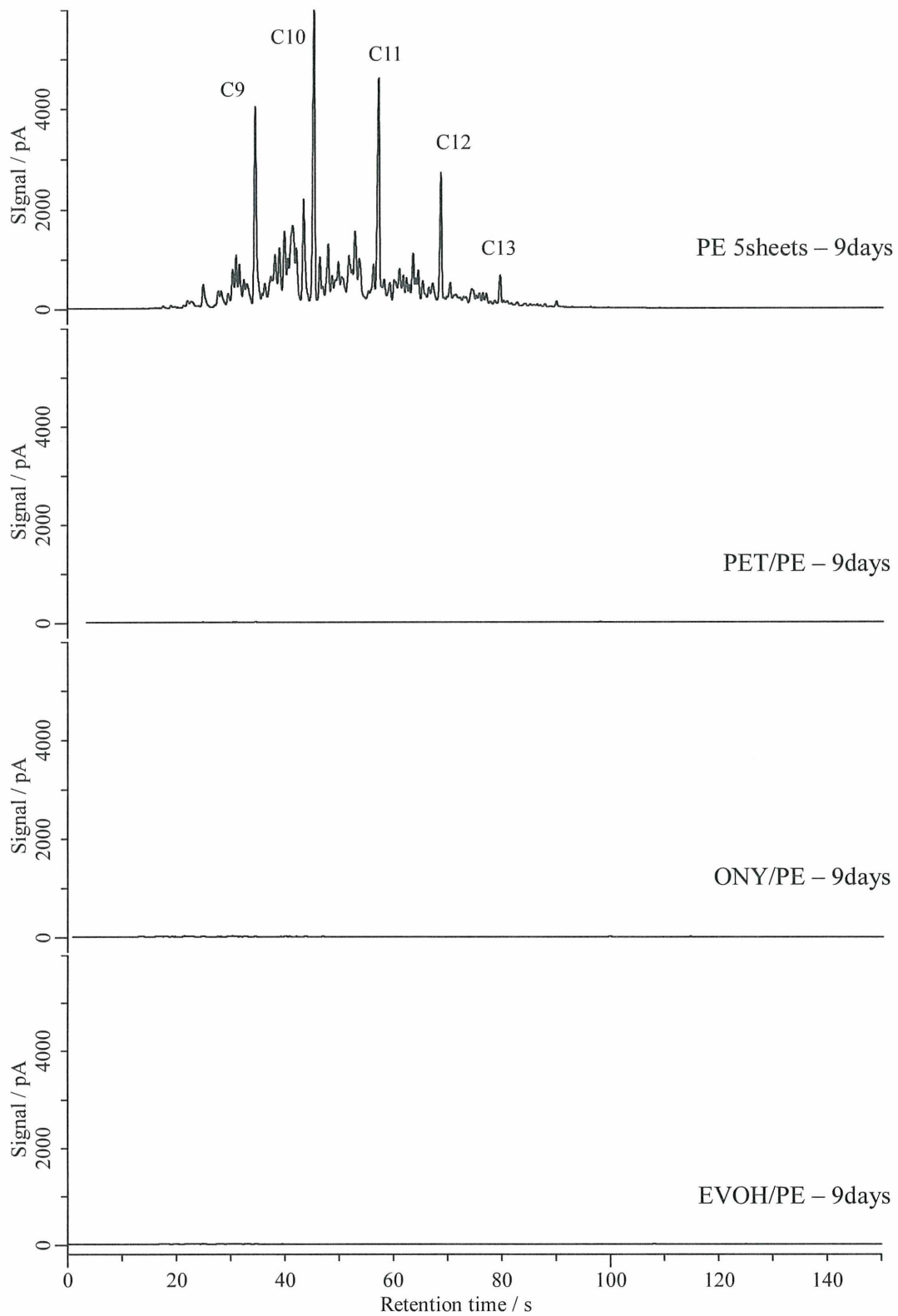


図 2.3 各証拠品保管袋から漏れた灯油成分のガスクロマトグラム

### 2.3.2 自動車ガソリンに対する比較評価

自動車ガソリンに対する各袋の気密性の評価比較結果は、図 2.4 に示すグラフのとおり、PE の袋においては 5 重にした状態においても約 2 日で自動車ガソリンの蒸気が金属缶内でほぼ飽和状態になっていることがわかった。試作した 3 種類の証拠品保管用袋では、2 日後まではいずれも同等量のわずかな自動車ガソリンの成分が検出され、その後ゆっくりと差が生じ、EVOH/PE の袋が最も自動車ガソリン蒸気の透過を抑制している結果となった。ここで、既知容量の容器内で自動車ガソリンを気化させた標準気体を用いて、2 日後に検出された自動車ガソリンの成分濃度を求めたところ約 0.3 ppm に相当し、証拠品保管袋に入れた自動車ガソリンの約 0.1 %が透過していることがわかった。

また、図 2.5 に 15 日後の金属缶内の気相分から得られたガスクロマトグラムを示す。クロマトグラムを比較すると、EVOH/PE の袋は PET/PE や ONY/PE の袋よりもガソリンの初留分すなわち炭素数の少ない脂肪族系炭化水素（図中の C4-C6：数字は炭素数）の透過がわずかに多くみられるが、ジメチルベンゼン類やトリメチルベンゼン類では最も透過を抑止していることがわかった。

自動車ガソリンが使用された放火のケースの多くでは、捜査段階で採取される燃焼残渣物中に残存しているガソリンの成分組成は、すでにその低沸点分の損失が大きく沸点の比較的高いトルエン以降の芳香族系炭化水素が主体となっている場合が多いため、EVOH/PE の袋がより効果的であるものと考えられる。

### 2.3.3 シンナー試料に対する比較評価

シンナー試料に対する各袋の気密性の比較を行ったところ、図 2.6 に示すように EVOH/PE の袋の 7 日後の透過量は、ONY/PE の袋の約 4 分の 1、PET/PE の袋の約 6 分の 1 であり、EVOH/PE の袋が最も透過を抑制している結果となった。

### 2.3.4 移行試験

試作した証拠品保管袋が外部からの揮発性石油類に対する汚染を防ぐことを確認するために、つぎのような実験を行った。

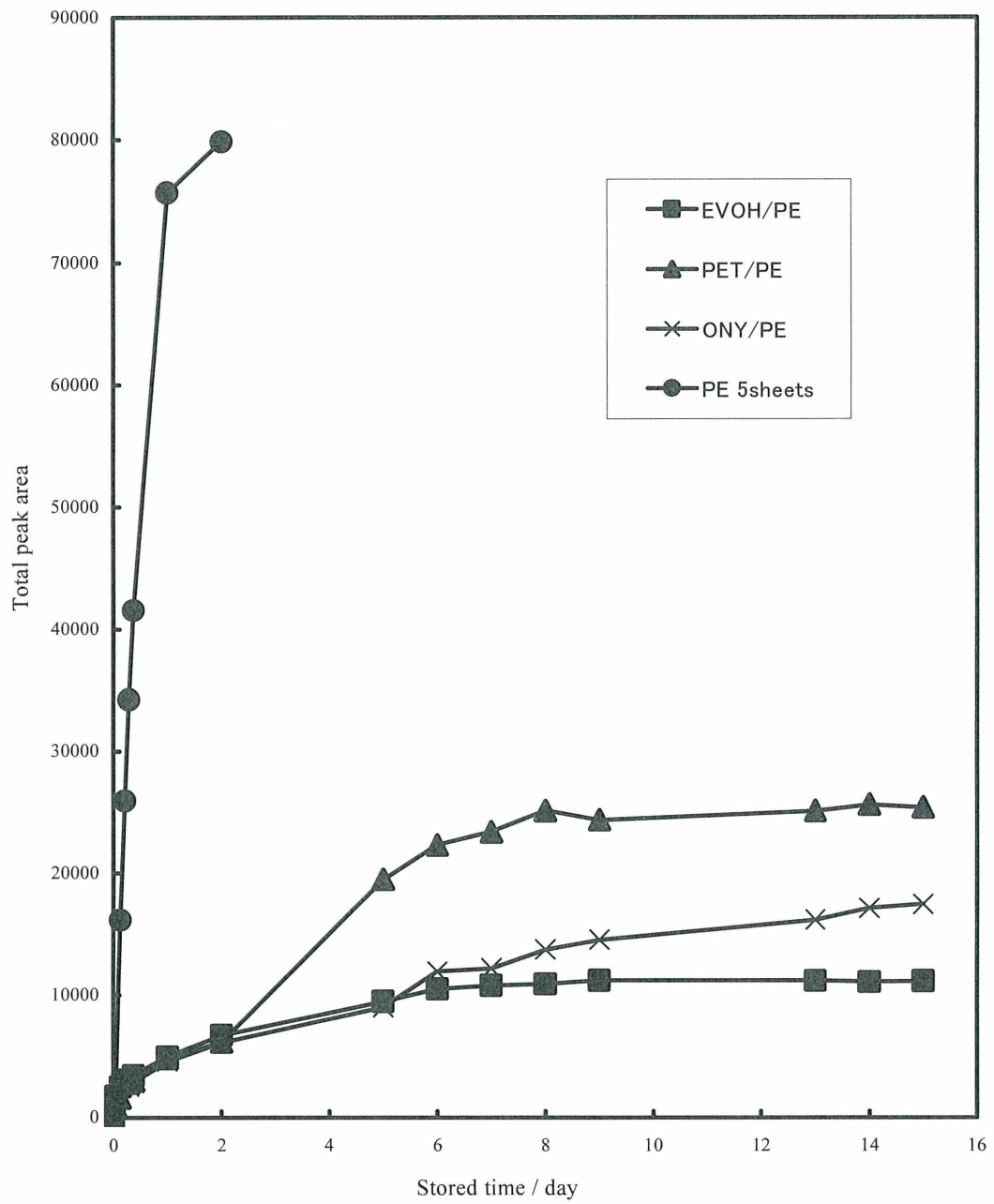


図 2.4 自動車ガソリン蒸気に対するガスバリアー性の比較

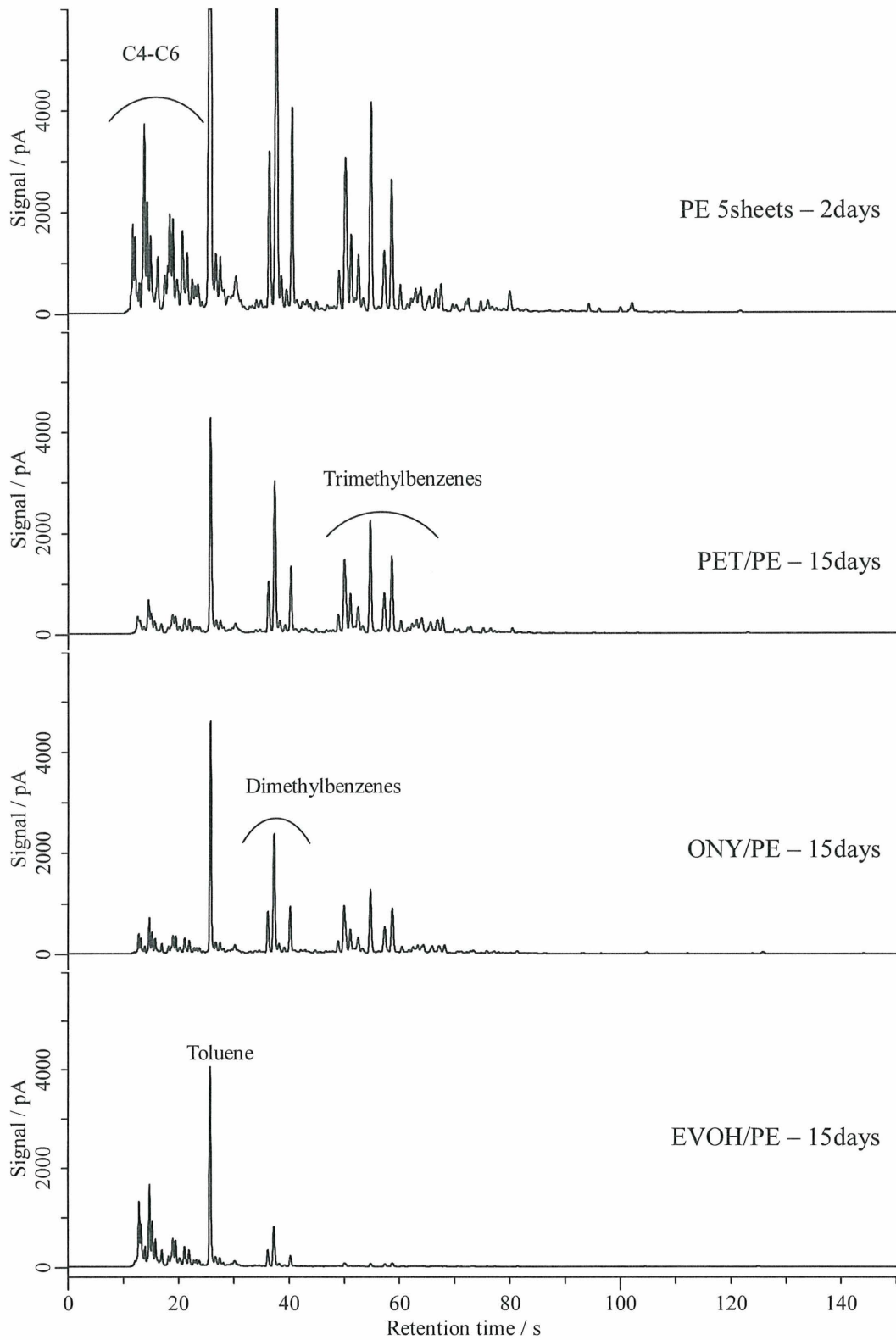


図 2.5 各証拠品保管袋から漏れた自動車ガソリン成分のガスクロマトグラム



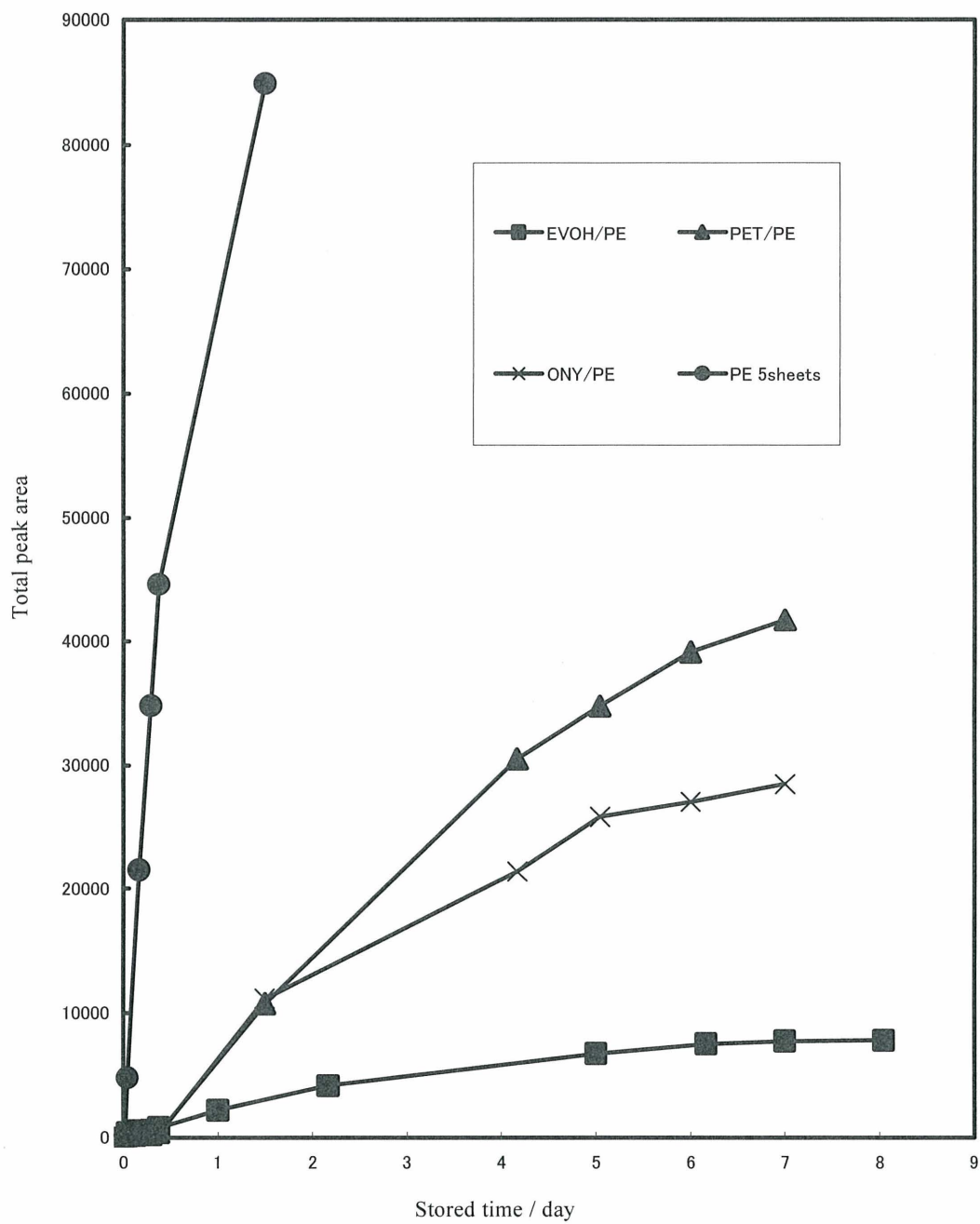


図 2.6 シンナー試料蒸気に対するガスバリアー性の比較

自動車ガソリンを染み込ませた脱脂綿を入れた 5 重の PE の袋、何も染み込ませていない脱脂綿を入れた 5 重の PE の袋および EVOH/PE の袋を用意し、これらを 1 つのダンボール箱 (19 × 37 × 12 cm) に入れ箱の蓋を軽く閉めた後、一定時間ごとに何も染み込ませていない脱脂綿の入った各袋を取り出し、これらの各袋内の気相分についてガスクロマトグラフィーを行った。

その結果、図 2.7 に示すように PE の袋では、6 時間後には自動車ガソリンの成分の一部が移行していることが確認され、その後ガソリン成分の高沸点成分までの移行、さらに移行したガソリン成分の損失が確認された。これに対し、EVOH/PE の袋ではいずれの時間においてもガソリン成分は検出されず、移行は確認されなかった。

## 2.4 まとめ

試作した証拠品保管袋に用いた 3 種類のフィルムは、いずれも一般的に用いられている PE の袋と比較し、自動車ガソリンや灯油などの揮発性石油類の透過を抑制する能力において格段の差があるものであった。また、実験に用いた市販の密閉具は簡単な操作で優れた密封性を示すもので、これらを組み合わせて試作した証拠品保管袋は、現場での鑑識活動において効率的であるばかりでなく、その後の証拠資料の保全に有用であるといえる。さらに、PET/PE, ONY/PE, EVOH/PE の各フィルムを使用した袋のなかでは、EVOH/PE フィルムを使用したものが最も優れた結果となったが、自動車ガソリンを用いた実験において、ガソリンの初留分すなわち炭素数の少ない脂肪族系炭化水素の透過を抑制する度合いは、ONY/PE フィルムのほうが若干優れているようであることから、ONY/EVOH/PE のような三層フィルムを用いることで、さらに気密性の高い袋となるものと考えられた。このため、現在では ONY/EVOH/PE の三層フィルムを用いた袋を委託製造し、証拠品保管袋として用いている。

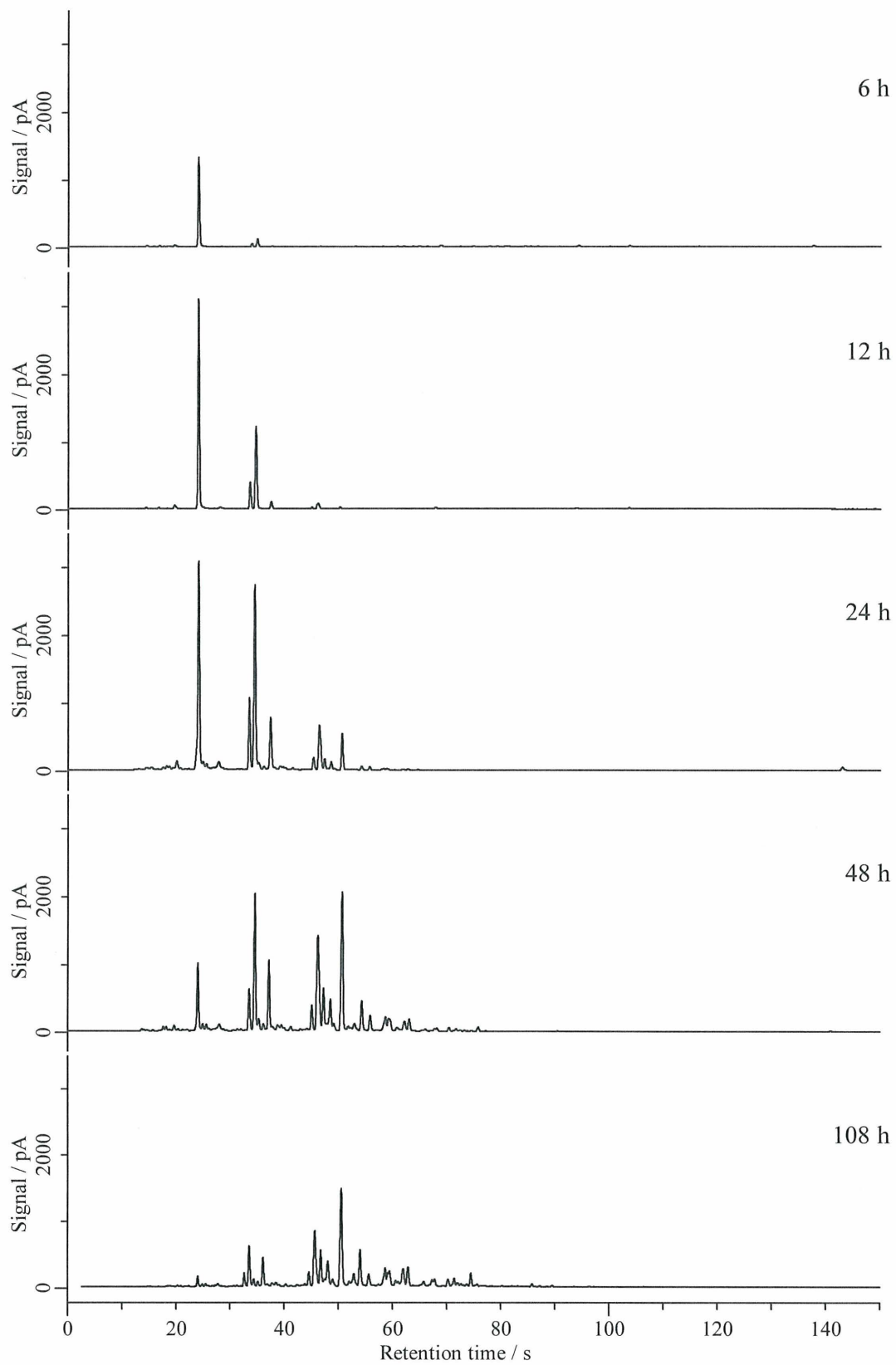


図 2.7 ポリエチレン袋間で移行したガソリン成分のガスクロマトグラム

#### 参考文献

- 1) 消防白書, 平成 24 年版, 総務省消防庁, 2012.
- 2) Fisher B. A. J., ARSON AND EXPLOSIVES EVIDENCE, *Techniques of crime scene investigation. 5th ed.*, pp.305-328, CRC Press, Florida, 1993.
- 3) Midkiff R. M., ARSON and EXPLOSIVE INVESTIGATION, Saferstein R. (Eds.) *Forensic science handbook*. pp.222-266, Regents/Prentice Hall, New Jersey, 1982.
- 4) Saferstein R., Forensic Aspects of Arson and Explosion Investigations, *Criminalistics, Ann Introduction to Forensic Science. 8th ed.*, pp.296-327, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004.



## 第3章 石油系油類検出のためのマイクロ抽出法 <sup>A1,A3,A7,A9)</sup>

### 3.1 緒言

火災現場で採取された燃焼残渣物から使用されたであろう燃焼促進剤を検出するには、効率的な抽出と高感度な測定を行う必要があり、これまでに多くの報告がなされている<sup>1-3)</sup>。科学捜査研究所において燃焼促進剤の検出およびその油種の判定は、ガスクロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー質量分析により行われるのが一般的であり、これらの分析機器へ導入する試料の前処理法として有機溶剤を用いた溶剤抽出法がよく使われている。燃焼促進剤として用いられる引火性の石油類の多くは、揮発性の高い低沸点の成分を多く含んでいる。抽出のための有機溶剤として使用するものは、抽出後、濃縮操作である溶剤を留去する作業を行うことがあるため、沸点の低い揮発性を有するものを選択することが多い。そのため、揮発性石油類の成分の一部と使用する有機溶剤とをガスクロマトグラフィーにより分離することが困難となる場合が多い。また、証拠物件が財産的価値の高いものや犯行を否認している被疑者の所持品で、有機溶剤により変形などの影響が出るような場合には、鑑定処分許可状を請求するなどの手続きを踏むか、鑑定を断念することになる。

このようなことから、抽出溶剤の影響を極力少なくする、または無くす方法として、使用する有機溶剤の量をマイクロ化するなどのマイクロ抽出法が考えられる。マイクロ抽出法は、微量容量の固体または液体を抽出媒体として行われるもので、法科学の分野でもそれらの方法の一部は取り入れられている。たとえば、微量の有機溶剤を用いた液相マイクロ抽出法のひとつである分散液-液マイクロ抽出法 (DLLME : Dispersive Liquid-Liquid Microextraction) による向精神薬などの薬物の簡易抽出測定法<sup>4)</sup> は、低濃度の薬物を含有した水溶液試料に対して、迅速かつ簡便に測定を行うための抽出法として有用である。しかしながら、揮発性石油類の鑑定を行う対象となるものの多くは、火災現場から採取された燃焼残渣物であり、DLLME のような液相マイクロ抽出法を適応するに



は困難なものと考えられる。そこで、抽出のための有機溶剤を使用せず、ガスクロマトグラフィーにおける試料の前処理（抽出）と装置への導入を簡便に行えるデバイスである固相マイクロ抽出（SPME : Solid Phase Microextraction）装置を使った SPME 法が有用であるものと考えられる。この方法は、Pawliszyn ら<sup>5)</sup>によって開発されたデバイスとその手法であり、前述の問題を解決する手法となるものである。このデバイスは、その後商品化され、SPME 法は迅速かつ簡便な抽出－測定法であることから、火災現場で採取された燃焼残渣物中に残存する揮発性石油類の検出を行う油類鑑定における抽出処理に応用されている<sup>6-9)</sup>。図 3.1 に、SPME 装置を示す。この装置の仕組みと抽出の原理は、つぎのとおりである。装置のプランジャーを押し込むことによって Needle 内に格納されているワイヤーが押し出され、ワイヤー先端に取付けられたポリマーコーティングされたファイバーが露出される仕組みになっている。このポリマー相を燃焼残渣の入った容器内のヘッドスペースに暴露することにより、ヘッドスペース中に気化している揮発性石油類の成分がポリマー相に吸収（または吸着）され、抽出が行われる。アメリカでは燃焼残渣物中の燃焼促進剤の抽出法としてのヘッドスペース SPME（HS-SPME: Headspace-SPME）法が標準化されている<sup>10)</sup>。

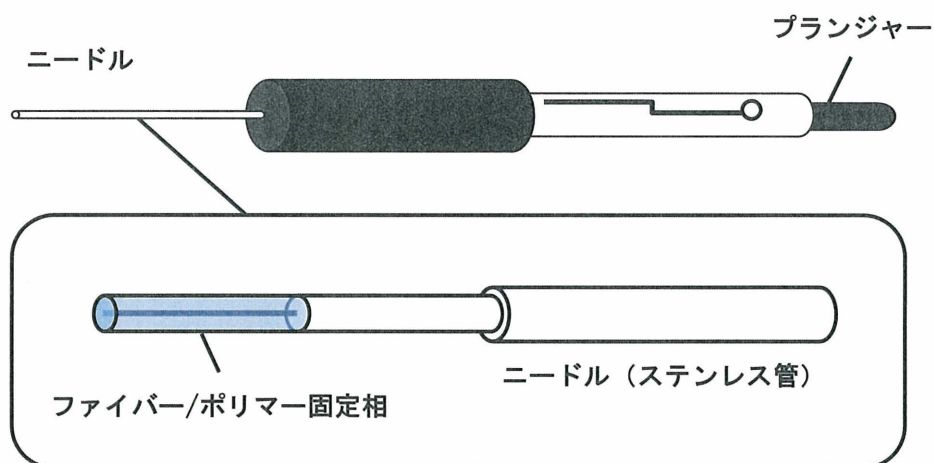


図 3.1 SPME 装置

SPME 法による抽出量は、SPME ファイバーと試料間での抽出対象となる目的物質の分配平衡により決定<sup>11)</sup>する。ここで、図 3.2 に示すある物質の溶液について SPME により抽出を行った場合、物質の全量 ( $C_0V_s$ ) は式 (1) で表すことができ、SPME ファイバーの抽出量 ( $C_fV_f$ ) は式 (2) で表すことができる。

$$C_0V_s = C_fV_f + C_hV_h + C_sV_s \quad \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

$$C_fV_f = K_{fh}K_{hs}V_fC_0V_s / (K_{fh}K_{hs}V_f + K_{hs}V_h + V_s) \quad \dots\dots\dots \text{式 (2)}$$

このとき、HS-SPME における分配係数は、多相均衡系のため  $K_{fh}K_{hs} = K_{fs}$  とすることができ、式 (2) は式 (3) と置きかえられる。

$$C_fV_f = K_{fs}V_fC_0V_s / (K_{fs}V_f + K_{hs}V_h + V_s) \quad \dots\dots\dots \text{式 (3)}$$

また、容器内を溶液で満たした場合、式 (3) は式 (4) と簡略化される。

$$C_fV_f = K_{fs}V_fC_0V_s / (K_{fs}V_f + V_s) \quad \dots\dots\dots \text{式 (4)}$$

さらに、SPME ファイバーの容量に対し、サンプルの容量が相対的に大きい場合 ( $V_f \ll V_s$ )、式 (5) として考えることができる。

$$C_fV_f = K_{fs}V_fC_0 \quad \dots\dots\dots \text{式 (5)}$$

この式 (5) から SPME 法による抽出量は、溶液中の濃度に依存することがわかる。容器内に満たした溶液を気化した成分を含む気体とした場合も同様と考えられ、ある物質の SPME による抽出量を増加させるには液相 (または気相) 中の濃度 ( $C_0$ ) を高くする必要があることがわかる。

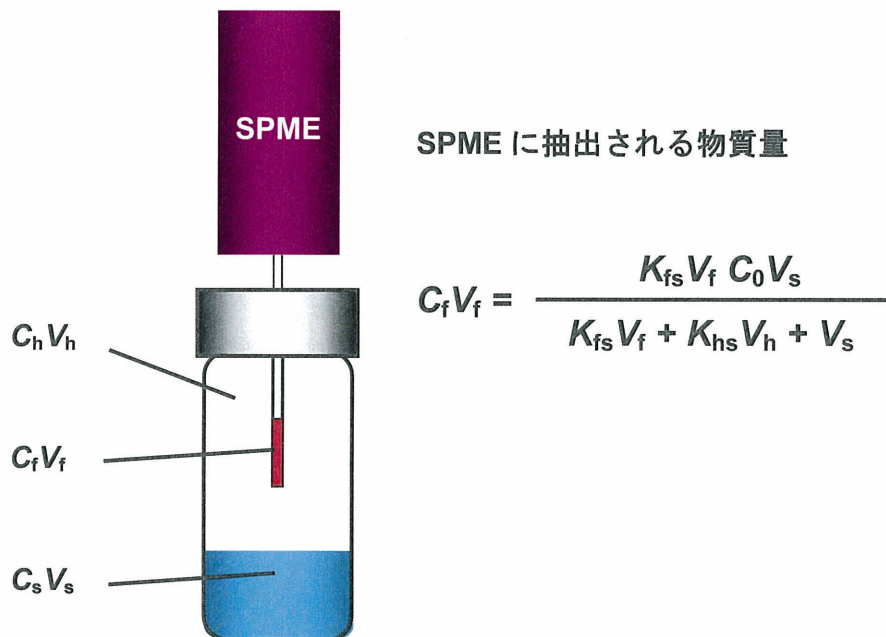


図 3.2 固相マイクロ抽出法による理論的抽出量

- $C_0$  : 物質のものの濃度
- $C_f$  : ファイバー中の濃度                       $V_f$  : ファイバーの容量
- $C_h$  : ヘッドスペース中の濃度               $V_h$  : ヘッドスペースの容量
- $C_s$  : 溶液中の濃度                               $V_s$  : 溶液の容量
- $K$  : 各相における物質の分配係数 (ex.:  $K_{fh} = C_f / C_h$ )
- ( $f$ : ファイバー,  $h$ : ヘッドスペース,  $s$ : 溶液)

HS-SPME 法によるサンプリングでは、ヘッドスペース中に十分に目的成分が存在していなければ、検出が不十分となってしまう。そのため、軽油のような油類のなかでも高沸点領域の成分を多く含むものを HS-SPME 法で抽出するには、その試料を加温する必要がある。しかしながら、加温することによる目的

成分のヘッドスペース中への分配係数 ( $K_{hs} = C_h / C_s$ ) を上げることは、溶液中の濃度が温度の上昇により減少することであり、分配係数は系の温度にも依存するもので、同系内の SPME ファイバーにもいえることである。とくに揮発性の高い物質では SPME ファイバーへの抽出 (吸収) 量が減少することになり、HS-SPME 法によるガソリンと軽油のような沸点領域が異なる混合物を同時に抽出することは困難となる。そこで、これまでに直接接触 SPME (DC-SPME: Direct contact-SPME) 法<sup>12)</sup>を提唱し、軽油のような石油類に対してはこの手法が有効であることを示した。DC-SPME 法は、図 3.2 の溶液中に SPME ファイバーを浸すようなものであり、鑑定対象となる油類は試料である燃焼残渣物の表面に液体の状態として存在しているものとし、SPME ファイバーと溶液との分配係数 ( $K_{fs} = C_f / C_s$ ) によって抽出されるものと考えられる。この手法がエンジンオイルのような沸点のより高い鉱物油に対しても有用なのか確認を行ったところ、図 3.3 に示すようにエンジンオイルのピークを認めることができた。これは、農耕具 (2 サイクルエンジンを使用しているもの) などの燃料として販売されている混合ガソリン (25 : 1) を紙に染み込ませ、この紙を放置しガソリン成分を揮発させ、油染みが確認できるものを試料として、この油染み部分に対し DC-SPME 法を行って得られたものである。この試料は実資料をもとにしたもので、このような混合燃料を使用し燃焼行為を脅しの材料とし、犯行に及んだものの、未遂となり主成分となっているガソリン成分が揮発して潤滑油の油染みが残った紙片 (現場に遺留された犯行の道具) を模したものである。このようにエンジンオイルのような難揮発性物質でも SPME ファイバーのポリマー層 (抽出を行う部分) を直接接触させることで基油を抽出することができることがわかった。

ここでは、より濃度の低い揮発性油類の検出に対する SPME 法について検討を行った。工場などの火災・爆発事故では、その現場にはマシン油などのオイルが床面に飛び散り残っていることがよくある。オイルそのものは引火性に乏しく、これが火災原因となることはほとんどない。しかしながら、このときの

火災前に引火性を有する物質が存在し、オイルがこの物質の蒸気にさらされていたならば、残ったオイルからその物質の情報が得られる可能性がある。これは「すべての接触には痕跡が残る」という科学捜査の基本的な原則を定義した「ロカールの交換原理」からもいえる。そこで、オイル中の揮発性成分を測定するために、自動車のエンジンオイルを抜き取り、これに燃料由来の成分が含まれているのかを調査した。

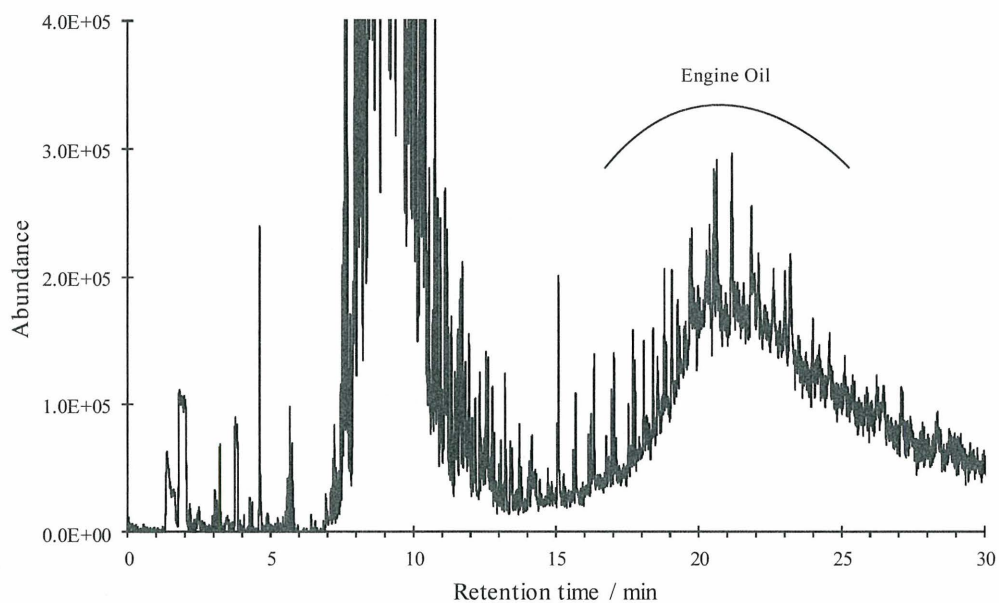


図 3.3 DC-SPME 法により紙に付着した油染みから得られたエンジンオイルのトータルイオンクロマトグラム

また、SPME 法での燃焼促進剤の抽出において、ホワイトガソリン（キャンピングコンロなどに使用される液体燃料）のように高い揮発性を有する石油類に対しては、それらの初留分である低沸点化合物の抽出が決して十分とはいえない。気相中に揮散している揮発油の濃度が低い場合、SPME 法では検出が困難となることがある。これは、一般的に低沸点化合物は蒸気圧が高く、SPME ファイバーの固定相に吸収または吸着される量よりも気相中に分配される量が



多くなるためと考えられる。このため、揮発性の高い石油類では、その揮発成分に対し静的と動的 HS-SPME 法による抽出の比較を行っても顕著な抽出量の差がでることはない。一方、活性炭が詰まった吸着管を用いた動的ヘッドスペースサンプリングは、揮発性の高い有機化合物の捕集および濃縮に対し効果的な手法<sup>13)</sup>である。そこで、この手法を応用したガスクロマトグラフへの導入装置を作製した。装置は、ガスタイトシリンジの針部分を短く切ったガスクロマトグラフ用カラムに置き換え、このカラムの内壁面には活性炭を付着させた。これは、シリンジプランジャーの出し入れにより、取付けた活性炭の付着したカラム（吸着管に相当）内に動的ヘッドスペースサンプリングとして成分の捕集を行うものとした。気化した揮発成分の捕集を行い SPME 法と比較し、その有用性の検討を行った。

### 3.2 HS-SPME 法による潤滑油類に混在した微量な揮発性成分の測定

#### 3.2.1 試料

試料は、流動パラフィン（和光純薬工業株式会社）にガソリン成分を添加したものをを用いた。添加するガソリン成分は、近隣のサービスステーションから購入したレギュラー自動車ガソリンをビーカーにとり、室温における開放状態において揮発させ、その容量が 1/5 程度になったものをを用いた。測定用試料として、ガソリン成分の添加量が体積分率で 0.1, 0.5, 1% となるように調製した。また、自動車エンジンのオイルレベルゲージに付着したオイルおよびドレンから抜き取ったエンジンオイルを試料（ガソリンエンジン車 4 台、ディーゼルエンジン車 2 台）とした。

#### 3.2.2 SPME 法によるサンプリング

抽出のための SPME 法は、ジビニルベンゼン/カルボキセン/ポリジメチルシロキサン（膜厚 30/50  $\mu\text{m}$ ）ファイバーを使用し、抽出操作は室温において約 20 分間行った。ガソリン成分を添加した測定用試料またはエンジンオイル 10  $\mu\text{L}$  を綿棒の綿球部に染みこませ、この綿棒の綿球部をマイクロチューブ（2 mL 用）

に入れ、キャップをした後、マイクロチューブ内の気相分について HS-SPME によるサンプリングを行い、揮発性成分の測定を行った。図 3.4 に、抽出時の様子を示す。

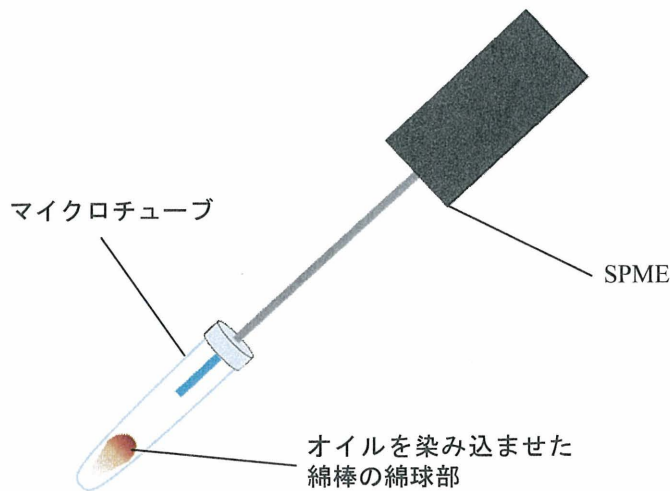


図 3.4 SPME による潤滑油類中の揮発性成分の抽出の状況

### 3.2.3 ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) による測定

測定はガスクロマトグラフ質量分析計を用い、測定用試料の装置への直接導入と、測定用試料を綿棒に付着させたものから固相マイクロ抽出 (SPME) により抽出される揮発性成分について分析を行った。

装置は島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を用い、これに VF-5 MS キャピラリーカラム (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ) を取付け、成分分離を行った。オープン温度プログラムは、初期温度 45  $^{\circ}\text{C}$  で 1 分間保持した後、最終温度 320  $^{\circ}\text{C}$  まで毎分 15  $^{\circ}\text{C}$  で昇温し、最終温度で 11 分間保持した。注入口温度は 300  $^{\circ}\text{C}$  に設定し、キャリアガスとしてヘリウムを毎秒 40 cm の定線速度モードで用いた。試料の注入は 1 : 10 のスプリットモードで行った。

### 3.2.4 結果および考察

ガソリン成分を添加した流動パラフィンを直接導入して得られたトータルイオンクロマトグラムを図 3.5 に示す。測定試料の注入量は、約 15 または 40 nL（ガソリン成分の添加量が体積分率 1% の試料では約 15 nL, 0.5 と 0.1% の試料では、いずれも約 40 nL）とした。保持時間 5 分前後（図 3.5 の破線で囲まれた部分）にガソリン成分由来のアルキルベンゼン（アルキル基の合計炭素数が 3 および 4 のもの）が溶出されるが、添加量が 0.1% のものからはその痕跡を確認することはできなかった。また、添加量 0.5% の試料においては、アルキルベンゼンの各異性体を確認できるマススペクトルが得られるものが少なく、ガソリン成分を含有していることを証明することが困難であった。添加量が 1% の試料では、他の試料よりも注入量が少ないにもかかわらず、ガソリンにわずかに含有しているナフタレンやメチルナフタレンのピークも確認することができた。オイルそのものを分析し、それに含まれている揮発成分を測定する場合、ガソリン成分のような揮発成分の混合物では、その含有率が 1% 程度以上なければ困難であることがわかった。ガソリン成分の添加量が 0.1% の試料 10  $\mu$ L を綿棒の綿球部に染みこませ、この綿棒の綿球部をマイクロチューブ (2 mL 用) に入れ、キャップをした後、マイクロチューブ内の気相分について SPME を行って得られた結果を図 3.6 に示す。試料の直接導入によって得られた結果において、ガソリンに含まれる芳香族炭化水素のフラグメントイオンを選択したマスイオンクロマトグラムでは痕跡程度であったものが、この手法によりマススペクトルが十分に確認できるようになり、ガソリン成分の存在を確認することができた。SPME による抽出量は、溶液の入った容器内の液相または気相におけるいずれの抽出であっても、SPME ファイバーとサンプルマトリックス（液相および気相）間の各相における目的成分の平衡により決定し、目的成分総量の数パーセントから 10 数パーセントといわれている。この SPME 法によりガソリン成分の添加量が 1% の試料についての抽出率を、同試料の直接導入により得られたガソリン成分の検出量から求めたところ、8% 程度であることがわかった。

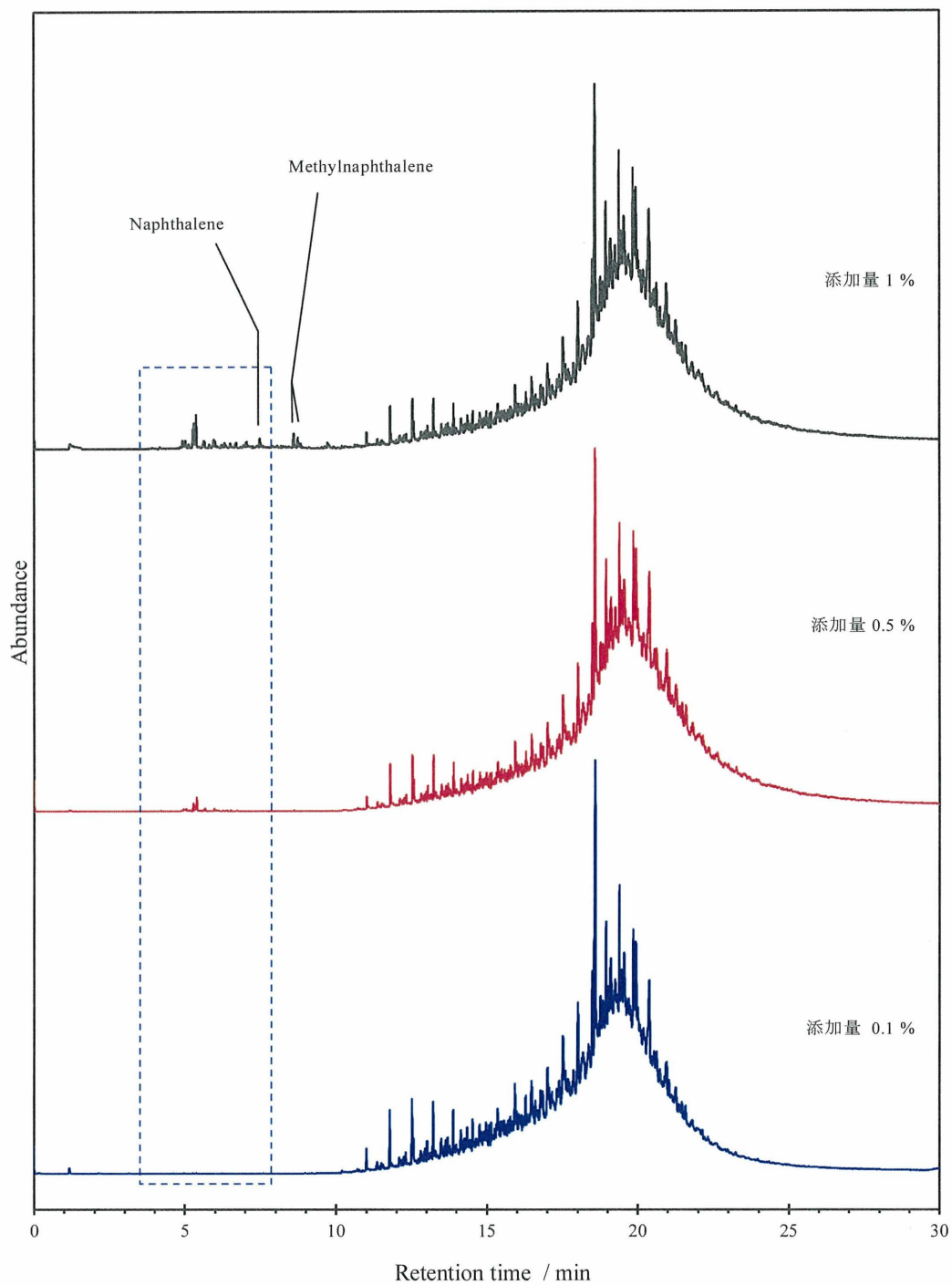


図 3.5 ガソリン成分が添加された流動パラフィンのトータルイオンクロマトグラム（上段から順に、添加量 1%，0.5%，0.1%）

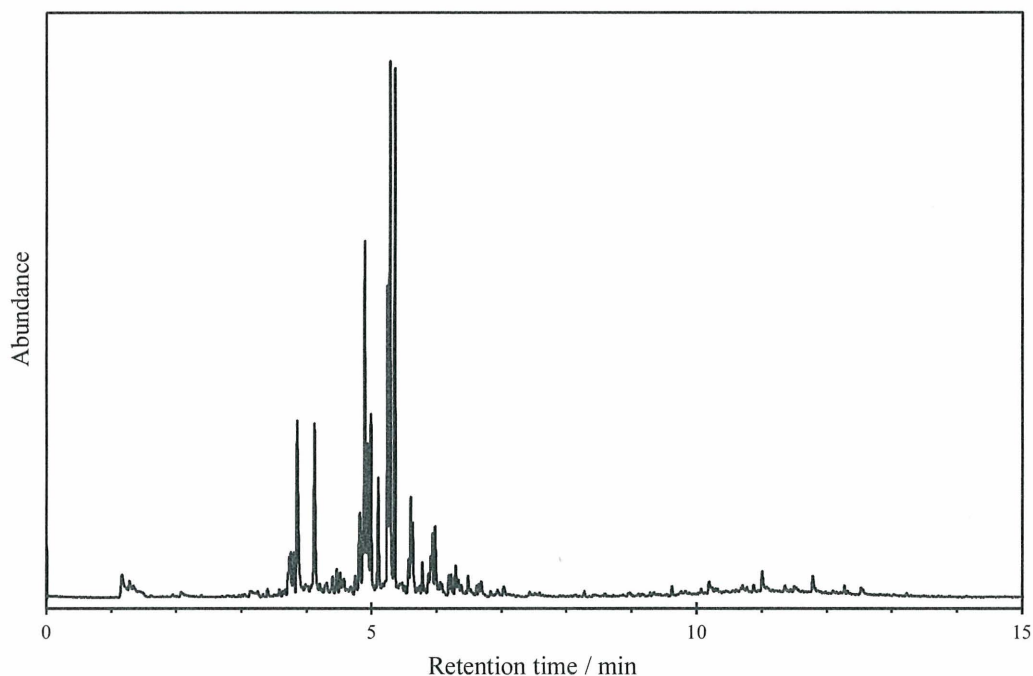


図 3.6 SPME 法により得られた試料中のガソリン成分のトータルイオンクロマトグラム

つぎに、自動車から採取したエンジンオイルについて、直接導入と SPME 法による揮発性成分の測定を行ったところ、いずれのガソリンエンジン車の使用済みオイルからも図 3.7 に示すような同様のクロマトグラムが得られ、SPME 法によりガソリン成分（図下段）が検出された。これは、ドレンまたはオイルレベルゲージにおいて、いずれも同様の結果であったが、測定時におけるガソリン成分の含有率はドレンから採取したものではいずれも約 1 %であったのに対し、オイルレベルゲージから採取したものでは低くなり、最も低いもので約 0.2 %であった。この原因は、試料として採取したオイルがオイルレベルゲージに付着した薄くのびた状態のものであり、大気中にさらされるオイルの表面積が大きくなっていたため、オイル中に含有しているガソリン成分が採取を行っている間に揮発していたものと考えられる。



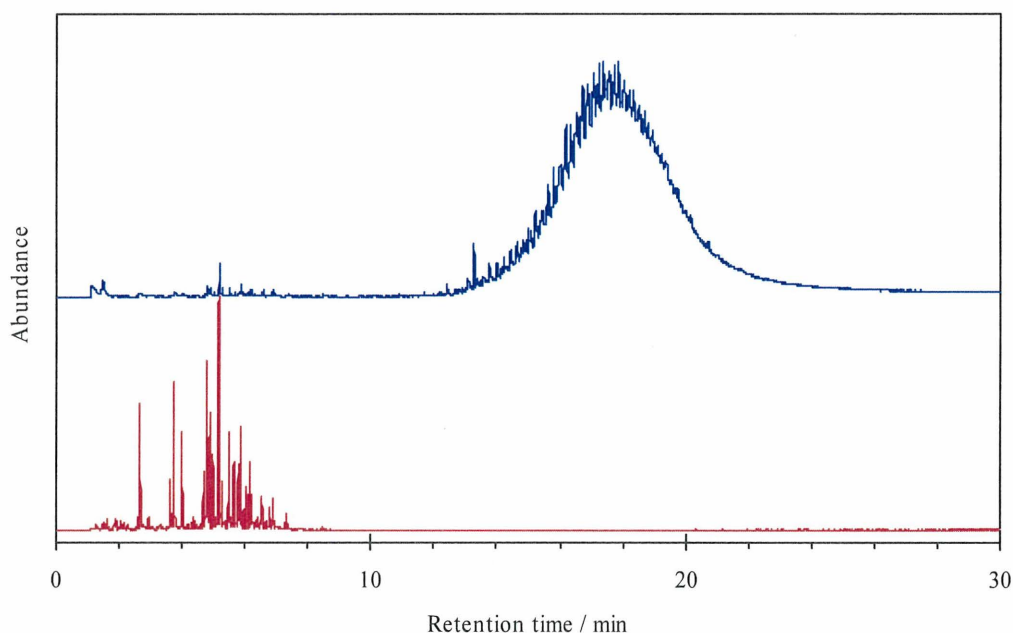


図 3.7 ガソリンエンジン車から採取したエンジンオイル（上段）とオイル中の揮発性成分（ガソリン成分：下段）のトータルイオンクロマトグラム

そこで、内径の違う（内径約 15 mm と約 6 mm）高さ約 3 cm のガラス製試験管にガソリンエンジン車の使用済みオイル 200  $\mu\text{L}$  を入れ、室内に放置したものを暴露試料とした。これら暴露試料について、時間毎（1, 3, 5, 10, 12, 24, 30, 168 h）に各内径のものからオイルの一部（10  $\mu\text{L}$ ）を採取し、SPME 法によるガソリン成分の測定を行った。図 3.8 に、暴露試料におけるガソリン成分の変化を示す。もとの使用済みエンジンオイルから検出されたガソリン成分の総ピーク面積値を 100 とし、時間毎に測定した各暴露試料で検出されたガソリン成分の総ピーク面積値をその割合で示した。同じ試料量であった場合、大気にさらされている表面積が大きければ、より揮発性物質の損失は速くなることが確認できた。このことから、この SPME 法において綿棒の綿球部にオイルを染みこませることが、オイルに含有している揮発性成分の揮発を促進しているものといえる。

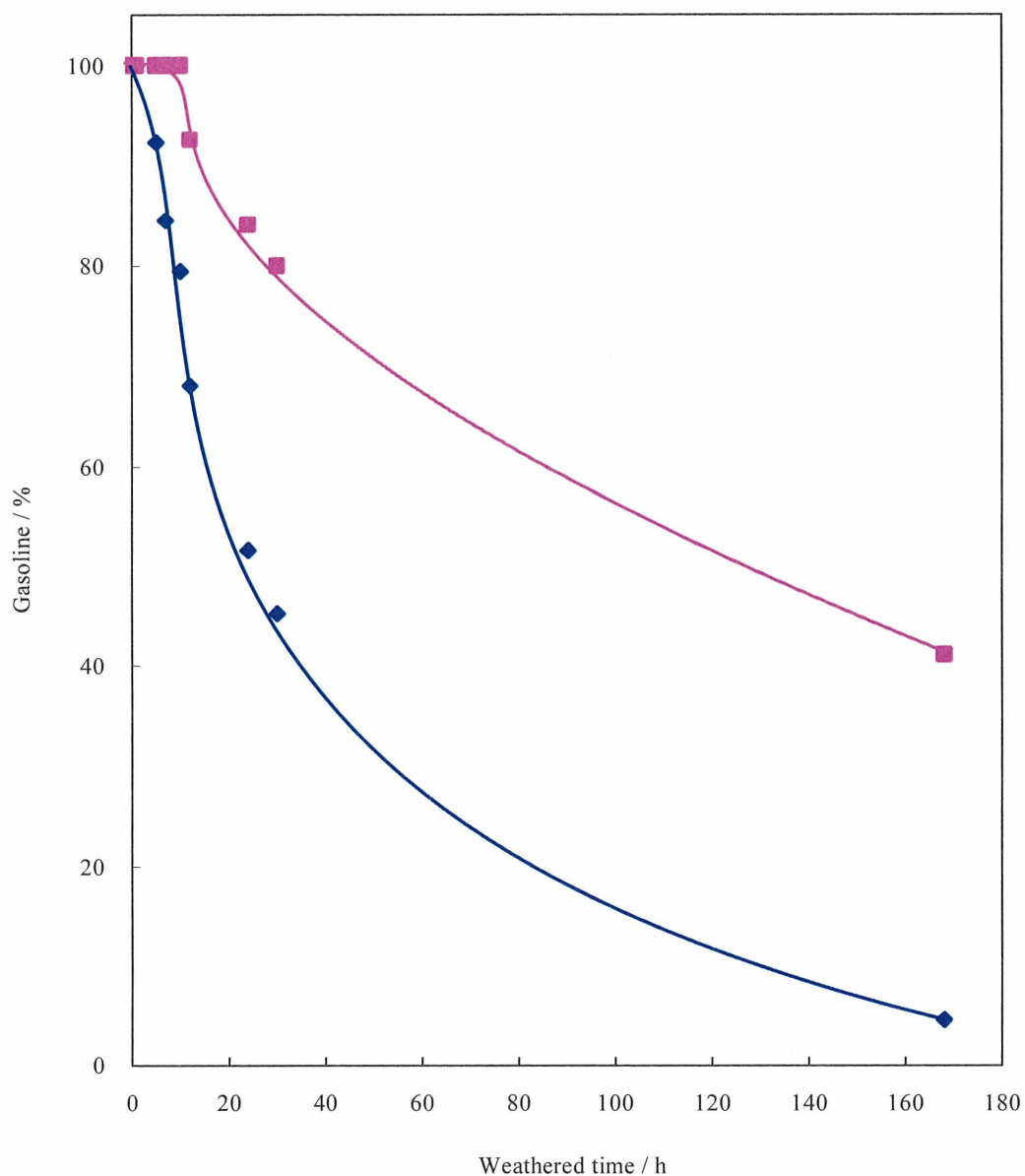


図 3.8 暴露時間に対する試料中のガソリン成分の変化（赤：内径 6 mm の試験管，青：内径 15 mm の試験管）

また，ディーゼルエンジン車のオイルからは，図 3.9 に示すようなクロマトグラムが得られた．いずれの使用済みオイルからも，SPME 法での測定において揮発性成分の検出はなかったが，直接導入測定において，図 3.9 の保持時間 11 分から 15 分のあたりに直鎖脂肪族炭化水素のピークが確認された．これに

については軽油成分が溶解した可能性もあるが、使用していたエンジンオイルそのものの入手ができなかったため不明である。

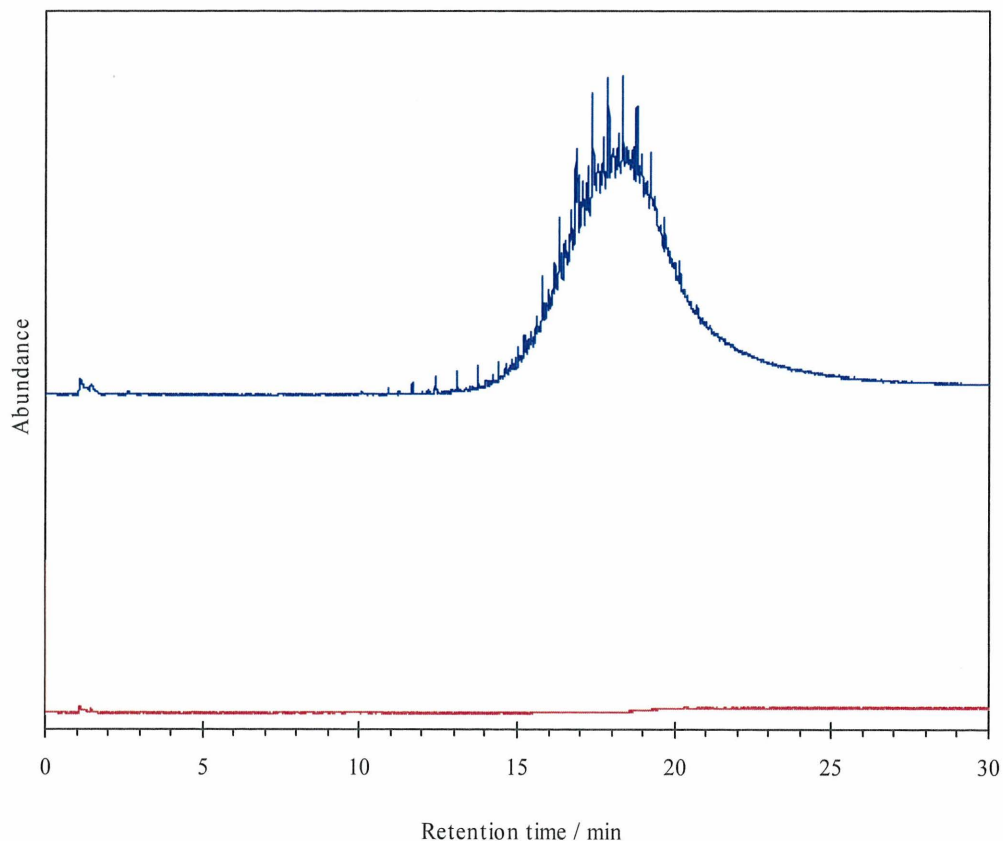


図 3.9 ディーゼルエンジン車から採取したエンジンオイル（上段）とオイル中の揮発性成分（下段）のトータルイオンクロマトグラム

### 3.2.5 測定例

あるリサイクル業社の工場内で、ドラム缶等の廃品を重機で切断、圧縮する作業中に火花が上がり、工場内にあった可燃物に引火するという火災が発生した。何に引火したのかは不明であったため、現場で採取した油状の物質の分析が求められた。現場から採取した油状の物質を分析したところ、エンジンオイルと考えられるものであった。現場から採取されたオイル試料とオイル中の揮発性成分のトータルイオンクロマトグラムを図 3.10 に示す。この結果より、ジ

ブチルエーテルが検出され、このような引火性物質が現場にあった可能性が示唆された。

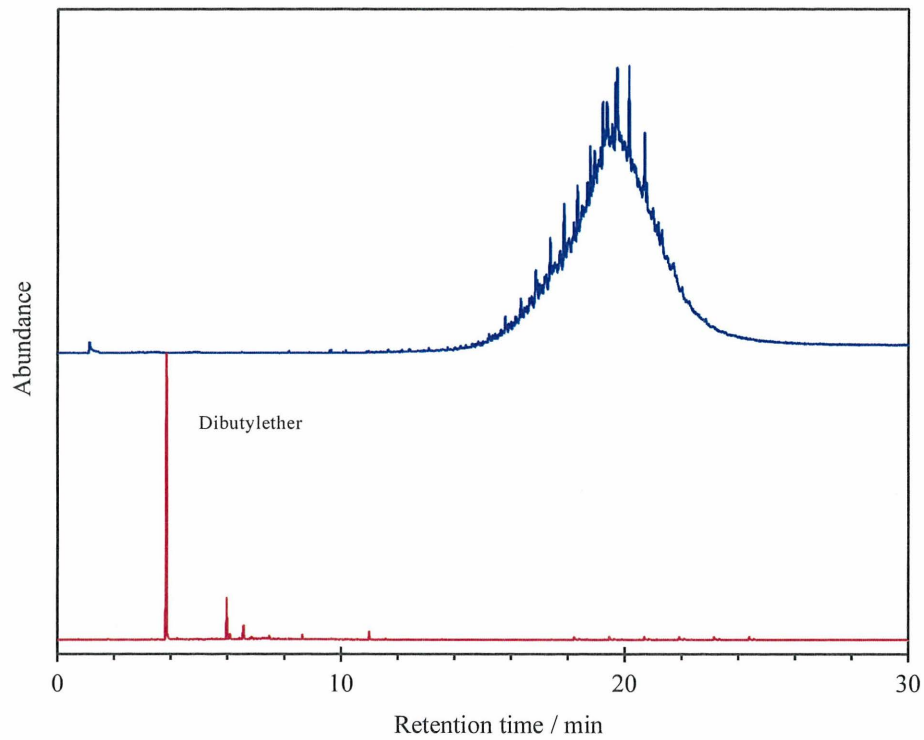


図 3.10 現場から採取されたオイル試料（上段）とオイル中の揮発性成分（下段）のトータルイオンクロマトグラム

### 3.3 マイクロ抽出ガスタイトシリンジ (MEGS) の開発

#### 3.3.1 装置

マイクロ抽出ガスタイトシリンジ (MEGS: Microextraction Gastight Syringe) は、250  $\mu$ L 容量のガスタイトシリンジ (Hamilton: 1725RN) に、6 cm の長さに切ったガスクロマトグラフ用メガボアカラム (ジーエルサイエンス株式会社: TC-5 (内径 0.53 mm, 膜厚 5  $\mu$ m)) を取付けて作製した。図 3.11 に、作製した装置 MEGS を示す。このカラムの内壁面には、あらかじめ活性炭 (和光純薬工業株式会社: 特級粉末) をアスピレーターにより吸引しながら付着させた。カラム内壁面に余分に付着した活性炭は、窒素ガスを利用したスプレー式のダストクリーナーを用いて取り除いた。カラム長さは、取付けた際に通常のマイクロシリンジと同程度の長さになるように調整した。これ以上の長さにした場合、活性炭の吸引によるカラム内壁面への付着が困難であった。活性炭が付着したカラムは、窒素ガスを通しながら SPME ファイバーコンディショナー (Supelco) を用いて、300  $^{\circ}$ C の温度で 5 分間加熱し活性化を行った。また、このカラムをシリンジに取付ける際に、カラムの脱落を防止するために台座 (島津キャピラリーカラム用フェラルに使用されているもの) をエポキシ系接着剤によりカラムに固定した。

MEGS による抽出からガスクロマトグラフへの試料導入は、図 3.12 に示す手順によって行った。抽出操作として、気体試料の入った採气瓶または試料の入った容器内ヘッドスペースに MEGS の針部分 (活性炭の付着したカラム) を挿入し、シリンジプランジャーを前後させる (ストローク) ことで、針部分の内壁面に気化した目的物質を吸着または吸収させる (図 3.12 の①)。その後、ガスクロマトグラフの注入口に針部分を挿入した直後にプランジャーを引き、キャリアガスをシリンダー内に流し込み、針部分に吸着または吸収された目的物質を回収する (図 3.12 の②)。プランジャーを押しこむことによってシリンダー内の目的物質をガスクロマトグラフへ導入する (図 3.12 の③)。



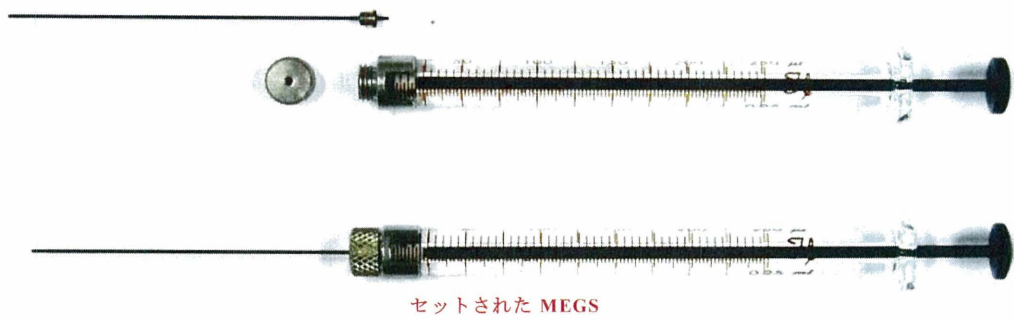
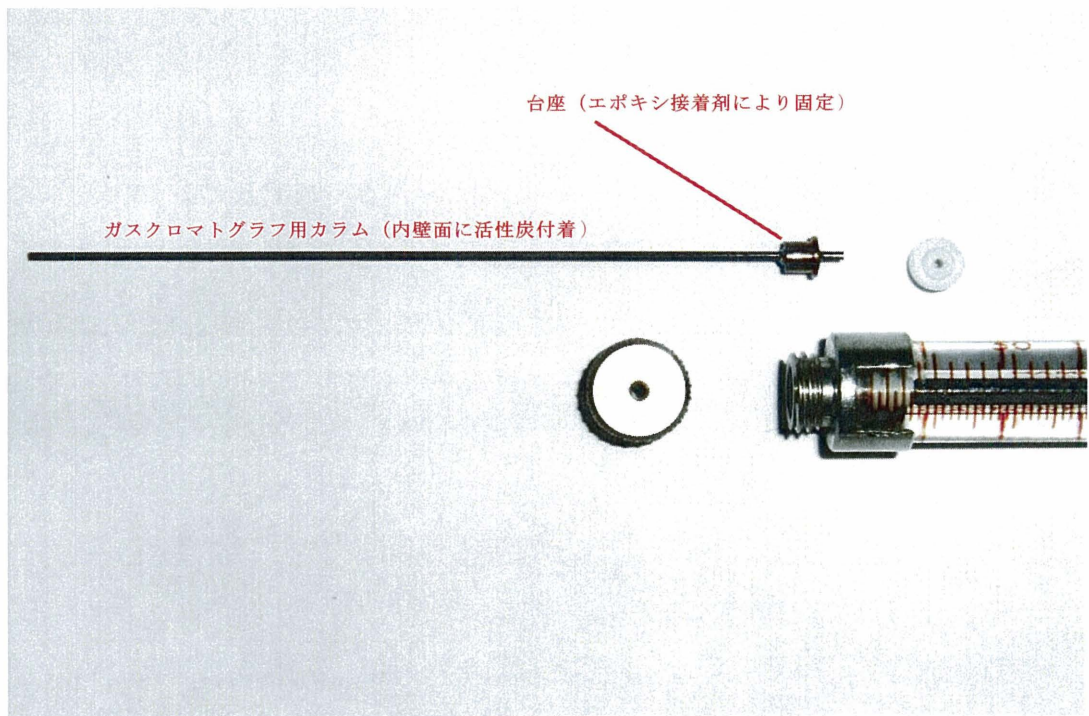


図 3.11 作製した MEGS

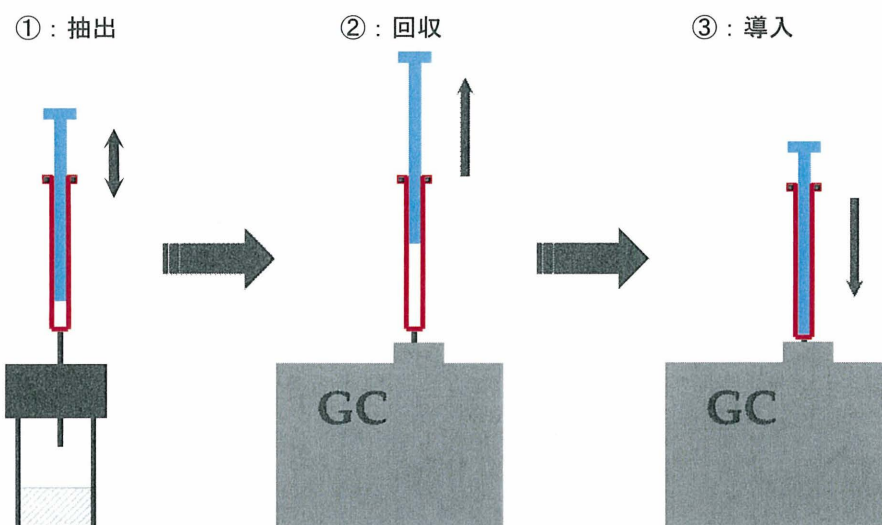


図 3.12 MEPS による試料の抽出と導入

### 3.3.2 試薬および気体試料

*n*-ペンタンおよび *n*-ヘキサンは和光純薬工業株式会社の特級品を、*n*-ヘプタンおよび *n*-オクタンは東京化成工業株式会社の特級品をすべてそのまま使用した。自動車ガソリンは市販のレギュラーガソリンを、ホワイトガソリンは市販のキャンピングコンロ用液体燃料をそれぞれ購入し用いた。測定用の気体試料は、つぎのように調製した。*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンを等容量混合したものをストック溶液とし、このストック溶液 0.8  $\mu\text{L}$  を 100 mL の採気瓶内に気化させたものを標準気体試料とした。また、自動車ガソリンおよびホワイトガソリン各 0.8  $\mu\text{L}$  を 100 mL の採気瓶内に各々気化させたものを自動車ガソリン試料およびホワイトガソリン試料とした。

### 3.3.3 SPME および ガスタイトシリンジによるサンプリング

SPME 法は、ジビニルベンゼン/カルボキセン/ポリジメチルシロキサン（膜厚 50/30  $\mu\text{m}$ ）ファイバーを用いて行った。抽出操作は、室温においてガスサンプルの入った採気瓶内でファイバーを暴露（20 分間）して行った。また、250  $\mu\text{L}$  容量のガスタイトシリンジ（Hamilton: 1725RN）を用いたサンプリングでは、気体試料の入った採気瓶内からサンプル量として 200  $\mu\text{L}$  を採取し、ガスクロマ

トグラフへ導入した。

### 3.3.4 ガスクロマトグラフィー

各気体試料の測定は、島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14B を用い、成分分離は DB-1 メガボアカラム (J&W, 長さ 15 m, 内径 0.53 mm, 膜厚 5  $\mu\text{m}$ ) をパックドカラム用インレットに取付けて行った。オープン温度プログラムは、初期温度 40  $^{\circ}\text{C}$  で 2 分間保持した後、昇温速度 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で 230  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。注入口と検出器の温度は、300  $^{\circ}\text{C}$  に設定した。各成分の検出は、水素炎イオン化検出器により行った。キャリアガスとしてヘリウムを 10 mL/min の定流量モードで用いた。

### 3.3.5 測定結果および考察

標準気体試料に対し、MEGS によるサンプリングを行って得られたガスクロマトグラムを図 3.13 に示す。これはサンプリング時におけるプランジャーのストローク回数と各成分の抽出量の変化を示したガスクロマトグラムである。図の下段から順に、ストローク 5, 10, 20, 40 回行って得られたデータであり、ストローク回数の増加とともに各成分の抽出量が増大していることがわかる。プランジャーのストロークにより MEGS の抽出部分である活性炭が付着したカラム内を気体試料が通過し、このときにカラム内壁面への吸収や吸着が行われ、吸着管を用いた動的ヘッドスペースサンプリングと同様の原理で抽出されているものと考えられる。ここで、MEGS の針部分にポリジメチルシロキサンを固定相としたメガボアカラムを用いた装置も試作したが、カラム内壁面に活性炭がほとんど付着せず、期待された成果は得られなかった。また、標準気体試料に対し、MEGS, SPME およびガスタイトシリンジによるサンプリングを行って得られた各ガスクロマトグラムを図 3.14 に示す。MEGS により得られたクロマトグラムはストローク回数 40 回でサンプリングしたものであり、SPME およびガスタイトシリンジでのサンプリングにより得られた各クロマトグラムと比較して、いずれの成分においても効果的に捕集されていることが確かめられた。

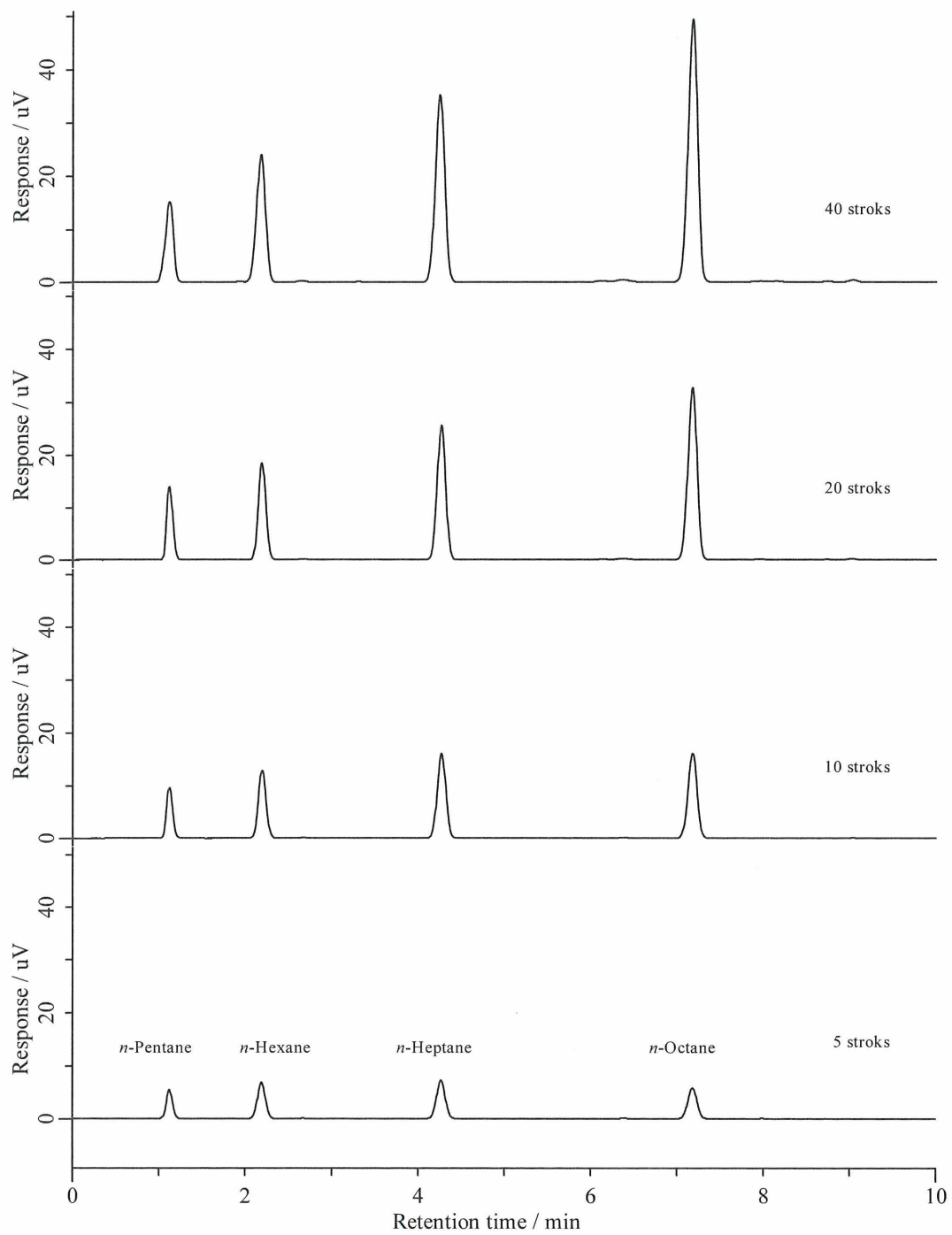


図 3.13 MEGS によるサンプリングを行って得られた標準気体試料のガスクロマトグラム (最下段からストローク回数 : 5, 10, 20, 40 回)

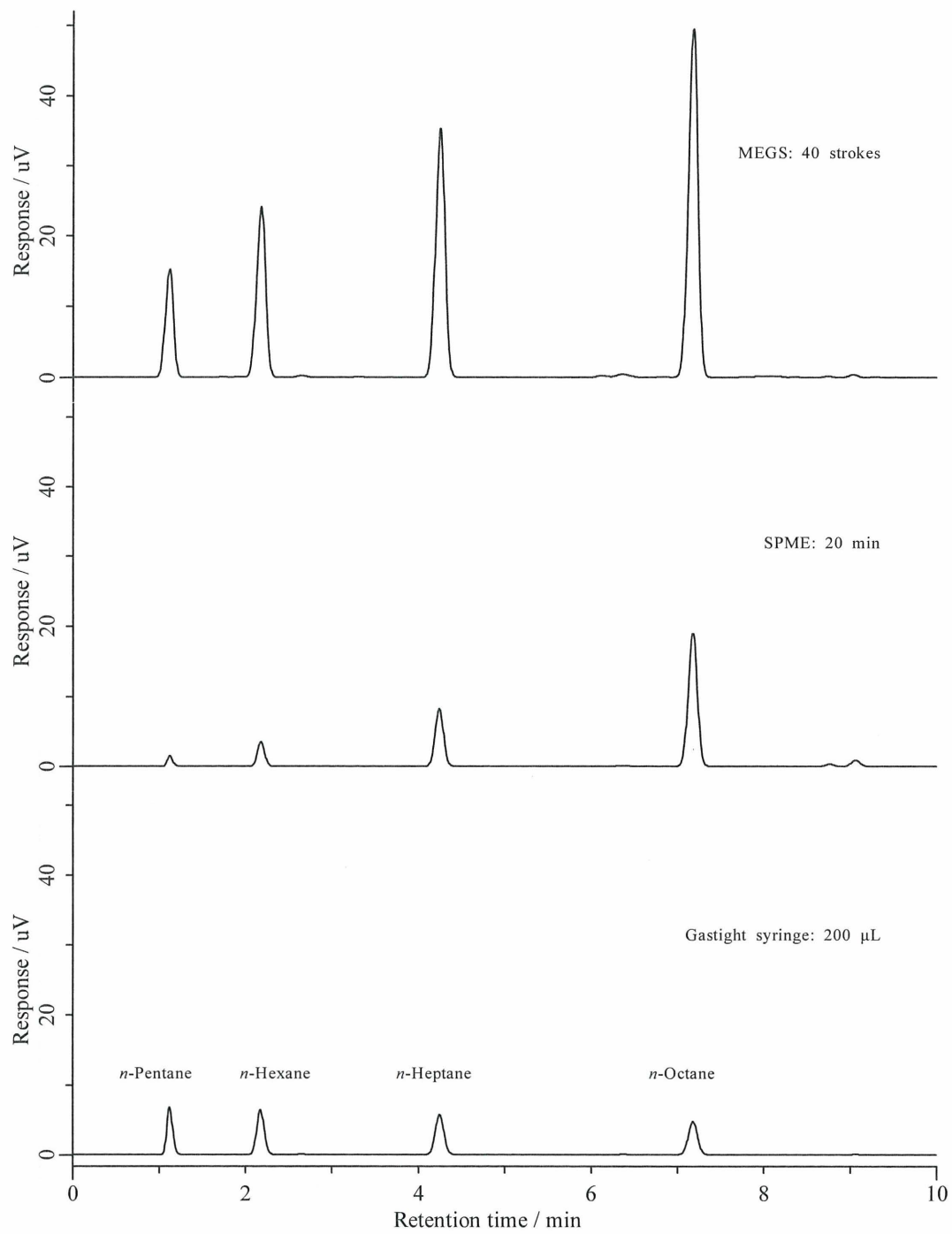


図 3.14 各サンプリング手法（上段：MEGS，中段：SPME，下段：ガスタイトシリンジ）により得られた標準気体試料のガスクロマトグラム



自動車ガソリンおよびホワイトガソリンの各試料に対し、MEGS、SPME およびガスタイトシリンジによるサンプリングを行って得られた各ガスクロマトグラムをそれぞれ図 3.15 および図 3.16 に示す。MEGS により得られたクロマトグラムは、自動車ガソリン試料に対してはストローク回数 40 回、ホワイトガソリン試料に対してはストローク回数 30 回で、それぞれサンプリングしたものであり、SPME でのサンプリングにより得られた各クロマトグラムと比較して、ガソリン留分の低沸点化合物から高沸点化合物までバランスよく捕集されている。

ここで、ガスタイトシリンジでのサンプリング量を増加させ、MEGS と同程度の検出量を得ようとしたところ、特に低沸点化合物のピーク幅が広がり、分離状態が不十分となり、バランスのとれた感度あるクロマトグラムを得られなかった。このことから、ガスタイトシリンジでのサンプリングにおいて十分な感度が得られないようなものに対して、濃縮効果を発揮する MEGS でのサンプリングが効果的であると結論できた。

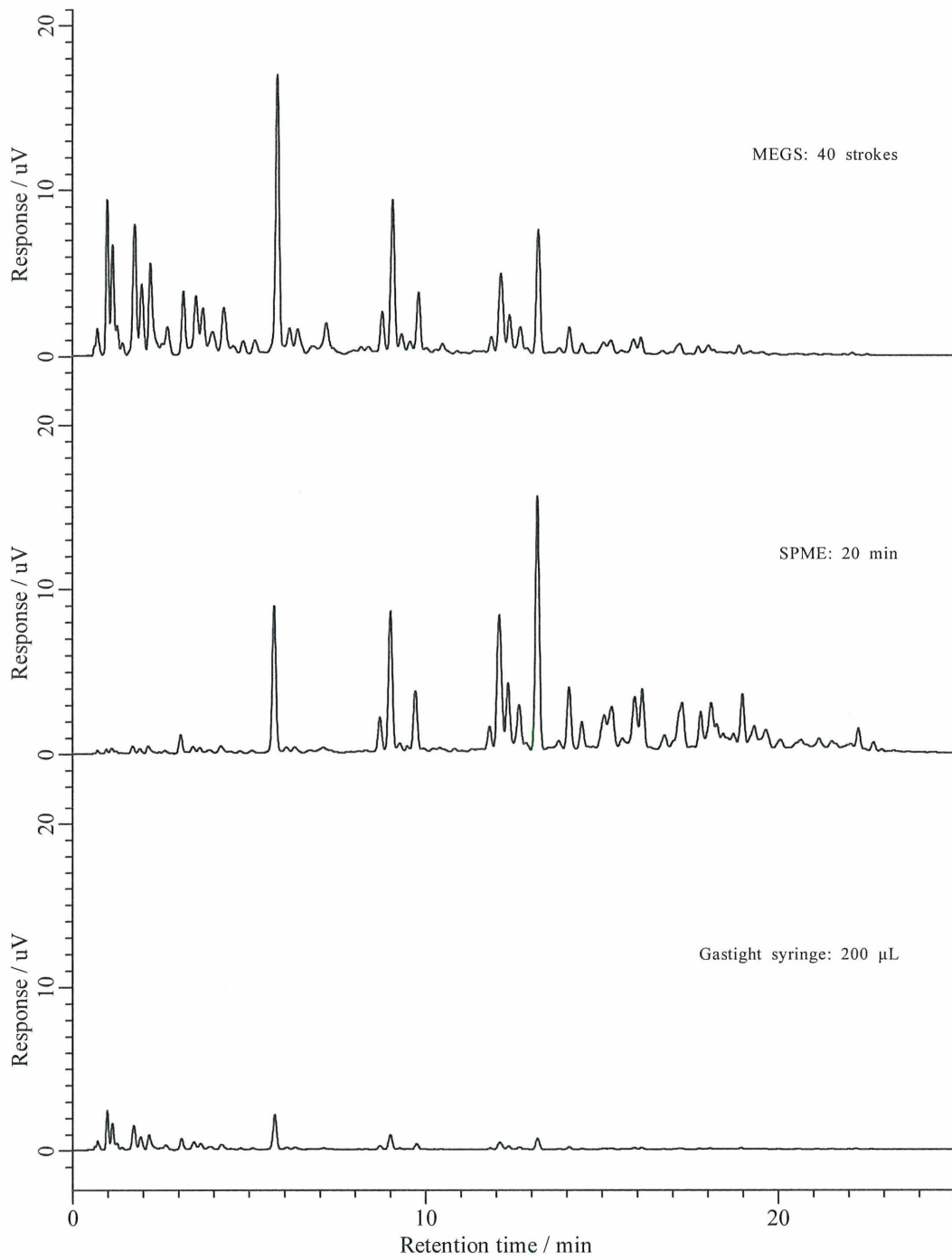


図 3.15 各サンプリング手法（上段：MEGS，中段：SPME，下段：ガスタイトシリンジ）により得られた自動車ガソリン試料のガスクロマトグラム

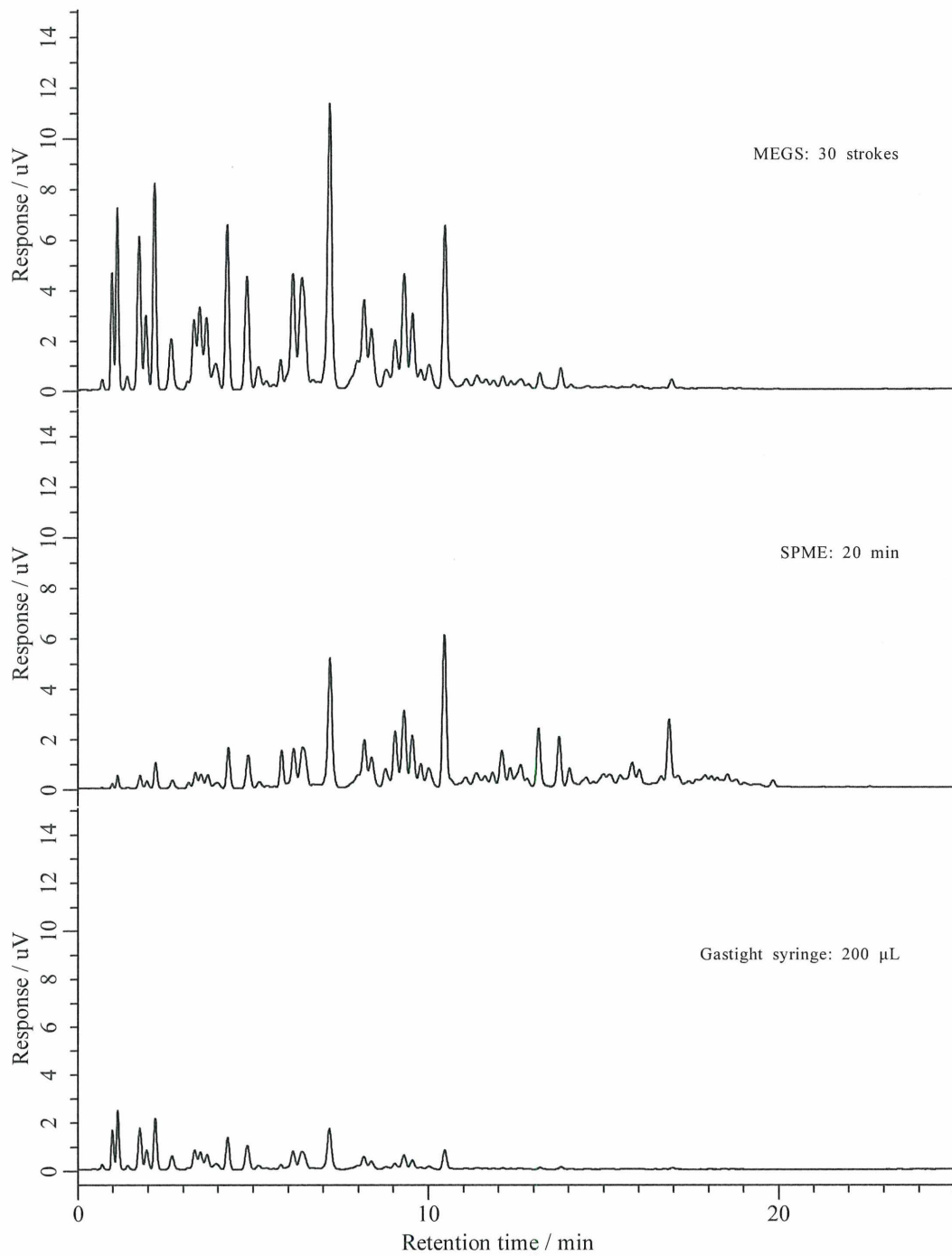


図 3.16 各サンプリング手法（上段：MEGS，中段：SPME，下段：ガスタイトシリンジ）により得られたホワイトガソリン試料のガスクロマトグラム

### 3.3.6 効果的事例

事件は、被疑者が被害者宅に自動車ガソリンを染みこませたタオルをまるめて置き、これに火を放ち、被害者宅を放火しようとしたものであり、図 3.17 は現場で採取されたタオルについてMEGSおよびSPMEによるサンプリングを行って得られた各ガスクロマトグラムである。MEGSにより得られたクロマトグラムはストローク回数 40 回でサンプリングしたものである。資料の状態が良好であり、タオルに残存しているガソリンの揮発による変性がほとんどなく、MEGS による測定により低沸点留分の情報がより得られていることがわかる。

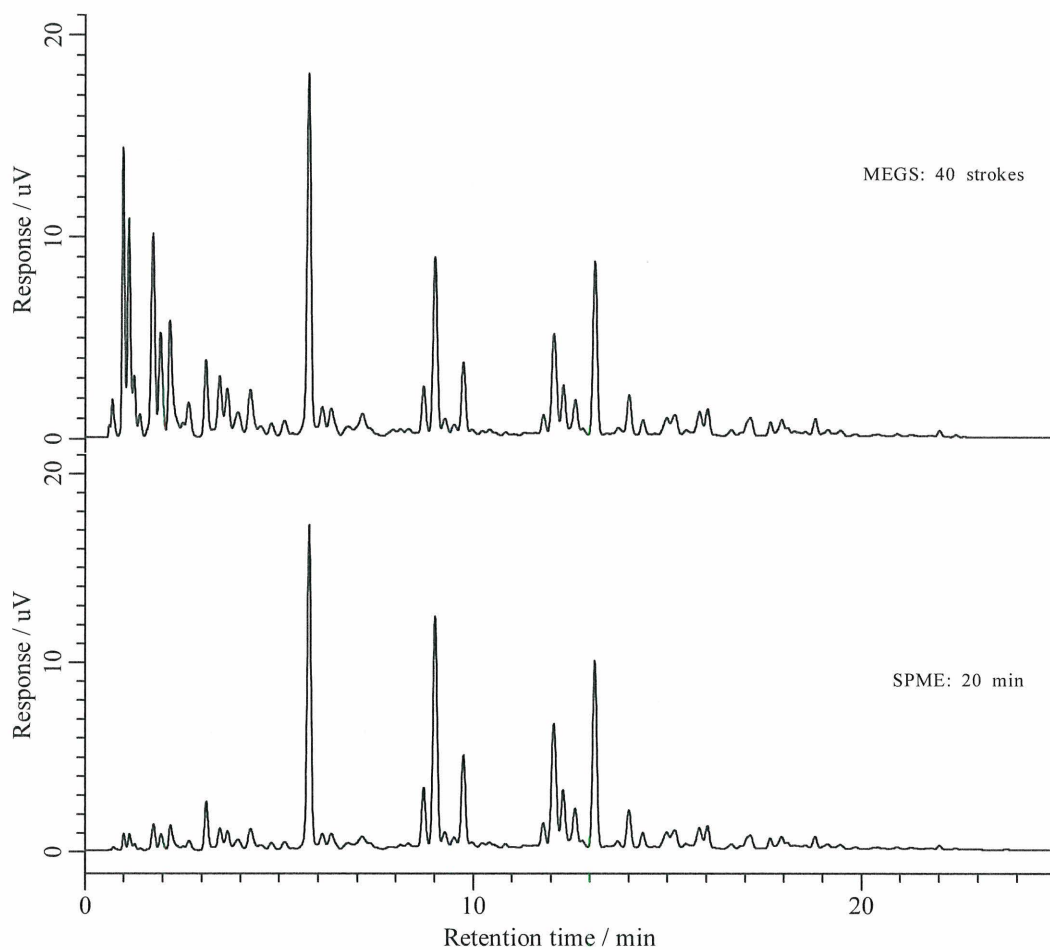


図 3.17 MEGS（上段）と SPME（下段）により、採取されたタオルから検出された燃焼促進剤のガスクロマトグラム

### 3.4 まとめ

微量容量の固体または液体を抽出媒体とするマイクロ抽出法の代表的な抽出法ともいえる SPME 法は、法科学分野における揮発性石油類の抽出と測定に対し有効な手法のひとつであるといえる。

エンジンオイルなどの潤滑油類は、原油を蒸留して得る石油製品のなかでも沸点の高い成分の混合物であり難揮発性成分といえるが、GC/MS による測定は可能である。ガソリンのような揮発性の高い成分と潤滑油類が混在しているような試料でも、オープン温度を低温から高温まで昇温するプログラムを利用したガスクロマトグラフィーにより同時測定ができる。しかしながら、オイルに微量に混在した揮発性成分を対象とした分析では、装置へ導入する試料量の調整だけでは十分なデータが得られず測定機器に負荷をかけるだけの結果となることもある。このような試料に対しては HS-SPME 法による測定が有用なものと考えられるが、揮発性成分を狭い空間内にいかに効率よく気化させるかが問題となる。そこで、オイル試料を綿棒の綿球部に染みこませることで、オイルの表面積を上げ、オイルに含有している揮発成分を、試料の入った容器中の空間に揮散させる手法が効果的なものといえる。エンジンオイルの廃油を不法に投棄するというような「廃棄物の処理及び清掃に関する法律違反」事件に対する捜査においては、油種の特特定とその由来といった情報が要求される。このようなケースにおいても、証拠物件である廃油の状態によっては、この手法が適用できるものと考えられる。

また、揮発性成分の測定において SPME 法は有用な手法であるが、揮発性成分が微量な（空間中の揮発性成分濃度が低い）ケースでは、成分を濃縮するような手法を取り入れる必要があり、それに対応する装置を作製した。作製した MEGS は吸着管とガスタイトシリンジとを一体化したものであり、通常の活性炭が詰まった吸着管を使用したダイナミックヘッドスペースサンプリングと同様の原理での抽出法といえる。吸着管に捕集された成分を回収するために一般に用いられる有機溶媒の使用がなくなり、捕集された揮発性成分を直接ガスク



ロマトグラフへ導入することができる利点がある。この結果、取り扱いがより簡便で、低沸点の揮発性有機化合物をSPMEよりも感度よく検出できる方法が開発できた。

とくに、通常のカスタイトシリンジでのサンプリングでの検出に不十分であるような低濃度の自動車ガソリンやホワイトガソリンのような石油製品を検出する際には濃縮効果を発揮し、SPMEでの抽出では不十分であった揮発性の高い低沸点成分の情報をより多く取得できることから、MEGSは有効な試料採取装置であるといえる。

#### 参考文献

- 1) Saferstein R., Forensic Aspects of Arson and Explosion Investigations, *Criminalistics, Ann Introduction to Forensic Science. 8th ed.*, pp.296-327, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004.
- 2) Kärkkäinen M., Seppälä I. and Himberg K., Detection of Trace Levels of Gasoline in Arson Cases by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with an Automatic On-Line Thermal Desorber. *J. Forensic Sci.*, **39**, 186-193, 1994.
- 3) Frontela L., Pozas J. A. and Picabea L., A comparison of extraction and adsorption methods for the recovery of accelerants from arson debris. *Forensic Sci. Int.*, **75**, 11-23, 1995.
- 4) 小檜山文子, 佐藤雅子, 金子毅, 分散液液/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による向精神薬の定量, *分析化学*, **58**, 661-665, 2009.
- 5) Arthur C. L. and Pawliszyn J., Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Fused Silica Optical Fibres. *Anal. Chem.*, **62**, 2145-2148, 1990.
- 6) Kaneko T., Applications of SPME in Criminal Investigations, In: Pawliszyn J. editor *APPLICATIONS OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION*. pp.573-581, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- 7) Furton K. G., Almirall J. R. and Bruna J. C., A Novel Method for the Analysis of

- Gasoline from Fire Debris Using Headspace Solid-Phase Microextraction. *J. Forensic Sci.*, **41**, 12-22, 1996.
- 8) Furton K. G., Almirall J. R., Bi M., Wang J. and Wu L., Application of solid phase microextraction to the recovery of explosives and ignitable liquid residues from forensic specimens. *J. Chromatogr. A*, **885**, 419-432, 2000.
  - 9) Steffen A. and Pawliszyn J., Determination of liquid accelerants in arson suspected fire debris using headspace solid-phase microextraction. *Anal. Commun.*, **33**, 129-131, 1996.
  - 10) ASTM E2154-01 Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Solid Phase Microextraction (SPME), ASTM Annual Book of Standards, Vol. 14.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
  - 11) Pawliszyn J., Theory of Solid Phase Microextraction, *SOLID PHASE MICROEXTRACTION -Theory and Practice-*. pp.43-96, WILEY-VCH, New York, 1997.
  - 12) Yoshida H., Kaneko T. and Suzuki S., A Solid-phase Microextraction Method for the Detection of Ignitable Liquids in Fire Debris. *J. Forensic Sci.*, **53**, 668-676, 2008.
  - 13) ASTM E1413-00 Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Dynamic Headspace Concentration, ASTM Annual Book of Standards, Vol. 14.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

## 第4章 油類鑑定における高速ガスクロマトグラフィー システムの利用<sup>A6)</sup>

### 4.1 緒言

犯罪鑑識に係る油類鑑定は、自動車ガソリンや灯油といった揮発性石油類を主に分析対象としており、これらの分析において簡便で迅速な方法が要求されている。燃焼残渣物中の揮発性石油類の抽出法として、SPME法<sup>1)</sup>や前章で述べた微量な揮発性成分の抽出に対するMEGSを使ったマイクロ抽出法が、抽出のための有機溶剤を使わず、ガスクロマトグラフへの直接導入ができることから、法科学においても有用なものであるといえる。放火が疑われる火災現場では、火元の特定を行うことが捜査において重要であるが、火元以外の場所に油類がまかれていなかったかどうか、その範囲を確認しておくことも重要なことのひとつである。そこで、火災現場をグリッド分割し、分画された各場所から燃焼残渣物を採取し、油類鑑定が行われる。そのため、ある1つの現場から数十点の残渣物が鑑定資料として科学捜査研究所に持ち込まれることになる。このように数多くの鑑定資料が科学捜査研究所に持ち込まれた場合にも、SPME法などのマイクロ抽出法は、有機溶剤を使用する溶剤抽出法と比較して、迅速・簡便さに優れた前処理法である。

ここでは、抽出操作の後に続く測定において、迅速に処理できる可能性を秘めた装置として高速ガスクロマトグラフィー（Fast-GC: Fast Gas chromatography）システムが、油類鑑定へ適応できるかを検討した。ここで用いるFast-GCシステムは、一般的な昇温プログラム機能と流量制御装置が備わったガスクロマトグラフに、キャピラリーカラムを直接加熱し昇温速度50℃/min以上の速度で昇温ができる装置を組み合わせたものである。図4.1に、ガスクロマトグラフの注入口と検出器にカラムの高速昇温装置を取付けたその概略図を示す。高速昇温の原理は、キャピラリーカラムが納められた細い金属管の両端（注入口部分と検出器部分）に電圧をかけ、金属管に流れる電流によ

り発生するジュール熱を利用してカラム温度の高速昇温を行う仕組みとなっており，温度制御はこのときの抵抗値と加電圧によって行っている．

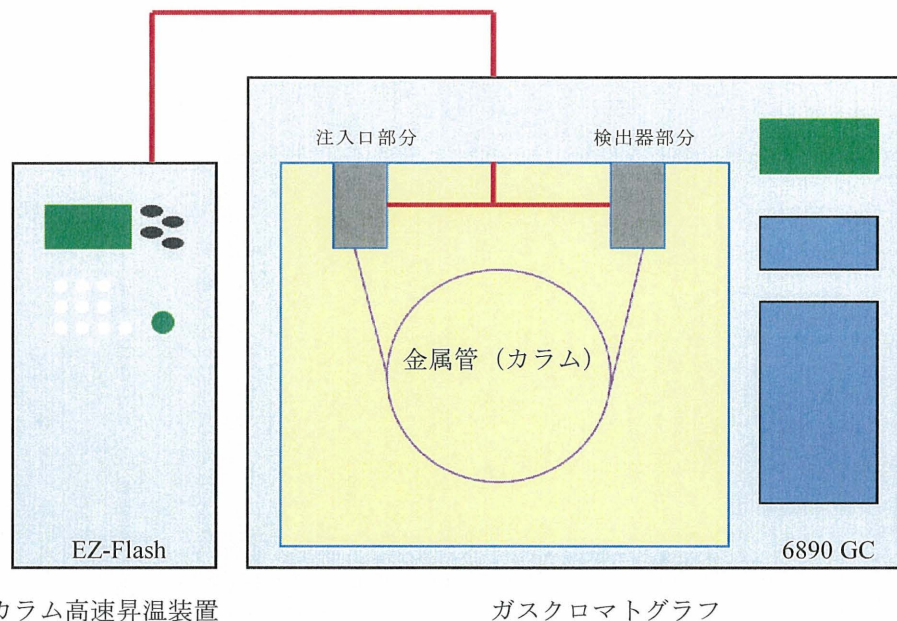


図 4.1 Fast-GC システムの概略図

法科学における燃焼促進剤（主に，自動車ガソリンや灯油などの引火性を有する石油類）の分析は，一般にガスクロマトグラフィー（GC）またはガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）で行われ，保持時間をもとにした蒸留性状と構成成分の化合物情報をもって結果を導き出す．プラスチックなどの化成品が燃焼したときにできる熱分解物が，燃焼促進剤である揮発性石油類の成分に類似していることから，検出成分の質量情報を得るための GC/MS の利用<sup>2,3)</sup>は，誤鑑定の防止という観点から以前より提唱されている．しかしながら，実際の科学捜査の現場では，GC で得られる蒸留性状の情報のみで判断しているところも少なくない．このような場合，GC により得られる化合物情報は保持時間によるものしかない．初期温度と流量が一定であれば，2 つの違う昇温速度または初期温度と 1 つの昇温速度で得られるある物質の保持時間から任意の昇温速度でのある物質の保持時間を計算で求めることができるが<sup>4)</sup>，カラム温度制



御部とキャリアガス流量制御部を統合した制御装置ではない場合、とくに昇温速度 50 °C/min を超えるような Fas-GC システムではキャリアガスの定流量モード設定が困難となり、推定保持時間計算をあてはめることができない状況も十分に考えられる。いずれにしても、昇温速度が 50 °C/min を超えるような Fas-GC システムを油類鑑定としての手法として用いるためには、分析対象とする標準試料（自動車ガソリンや灯油など）の成分分離と再現性のある保持時間が得られなければならない。

## 4.2 実験

### 4.2.1 測定試料

燃焼促進剤としてよく用いられる石油類（自動車ガソリン、灯油、軽油）は、いずれもサービスステーションから購入し、そのまま用いた。

### 4.2.2 装置（Fast-GC システム）

装置は、Agilent 社の 6890 型ガスクロマトグラフに日本サーモ社の高速昇温装置 EZ-Flash を組みこんだものを使用した。成分分離は、TDX/RTX-1 キャピラリーカラム（Restex, 長さ 5 m または 10 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ）により行った。カラムの昇温プログラムは、初期温度 40 °C から最終温度 300 °C まで 300 秒間または 200 秒間で昇温した。最終温度で 0.8 分間保持した。注入口および検出器温度は 300 °C に設定し、キャリアガスとしてヘリウムを 4.5 mL/min の定流量モードで用いた。

## 4.3 結果および考察

長さ 5 m のカラムを用いた 15 回分の測定データから、灯油中の直鎖脂肪族炭化水素（*n*-オクタン: C8 から *n*-ヘキサデカン: C16 まで）の保持時間をピックアップし、これらの保持時間の変動をみた。その結果を、表 4.1 に示す。この灯油の測定は、10 回の連続測定を行った 1 週間後に 5 回の連続測定を行った。カラム昇温時間は、300 秒間とした。相対標準偏差（変動係数）は、2.097 - 0.362



の範囲にあり，カラム温度を 40 °C の低い温度から 300 °C の高い温度まで急速に昇温する条件においても高精度のカラム温度制御を示すことが判明した。

表 4.1 Fast-GC による灯油中の直鎖炭化水素(C<sub>n</sub>)の保持時間 (分)

測定回数	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>
1	0.611	0.830	1.08	1.35	1.60	1.85	2.09	2.34	2.54
2	0.612	0.829	1.09	1.35	1.61	1.86	2.10	2.33	2.55
3	0.622	0.842	1.09	1.36	1.61	1.86	2.10	2.33	2.55
4	0.606	0.822	1.08	1.33	1.59	1.84	2.08	2.31	2.54
5	0.616	0.832	1.08	1.35	1.60	1.84	2.09	2.32	2.55
6	0.632	0.849	1.11	1.36	1.62	1.86	2.11	2.33	2.54
7	0.620	0.830	1.08	1.34	1.60	1.84	2.08	2.30	2.52
8	0.632	0.851	1.10	1.36	1.61	1.86	2.09	2.32	2.54
9	0.647	0.859	1.12	1.38	1.64	1.87	2.11	2.33	2.55
10	0.620	0.840	1.09	1.34	1.62	1.87	2.10	2.33	2.55
11	0.648	0.871	1.13	1.39	1.64	1.89	2.13	2.35	2.56
12	0.631	0.850	1.10	1.35	1.61	1.85	2.09	2.32	2.53
13	0.623	0.842	1.09	1.35	1.60	1.85	2.09	2.32	2.54
14	0.649	0.868	1.12	1.38	1.63	1.88	2.11	2.34	2.55
15	0.622	0.840	1.09	1.35	1.60	1.85	2.09	2.32	2.54
平均	0.626	0.844	1.10	1.36	1.61	1.86	2.10	2.33	2.54
標準偏差	0.013	0.014	0.016	0.016	0.014	0.014	0.013	0.012	0.009
変動係数 (%)	2.097	1.655	1.415	1.162	0.879	0.749	0.600	0.511	0.362

また，この条件で測定されたガソリンと灯油のデータを図 4.2 に示す。カラム長さ 5 m での分離状態をみると，自動車ガソリンの成分分離に対しては良好

なものとはいいい難いものであった。

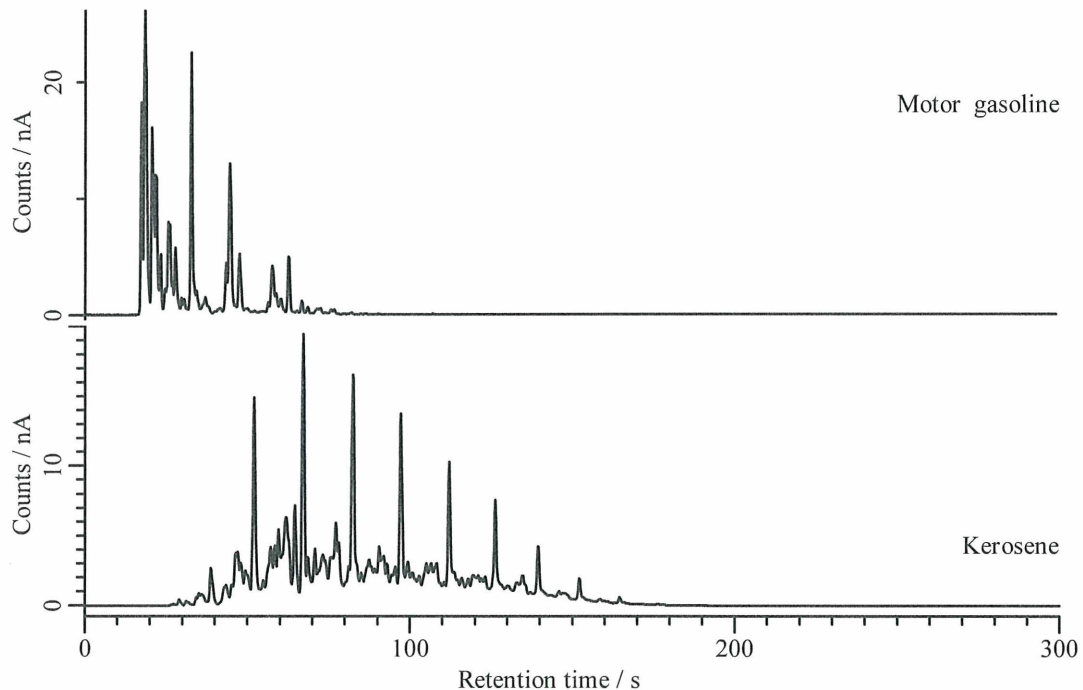


図 4.2 Fast-GC システムにより得られた揮発性石油類のガスクロマトグラム  
(カラム長さ 5 m のキャピラリーカラムを用いて測定)

このため、カラム長さを 10 m と長くする一方で、カラム初期温度から最終温度までの到達時間を 200 秒間と短くした高速昇温の条件のもとで揮発性石油類（自動車ガソリン、灯油、軽油）の測定を行った。この条件により得られたガスクロマトグラムを図 4.3 に示す。カラム長さが倍となったが、昇温速度を上げることにより、成分の溶出時間がほとんど変わらないものとすることができた。また、自動車ガソリンのデータをみると成分分離が向上していることが確認できた。図 4.4 に示すように、自動車ガソリンのデータを拡大すると、エチルベンゼン、*m/p*-キシレン、*o*-キシレンが分離されているのがわかる。また、図 4.5 に示すように、軽油のデータを拡大してみると、バイオマーカーの 1 つであるプリスタンとフィタンがそれぞれ直鎖脂肪族炭化水素のピークと分

離して検出可能であることが認められた。

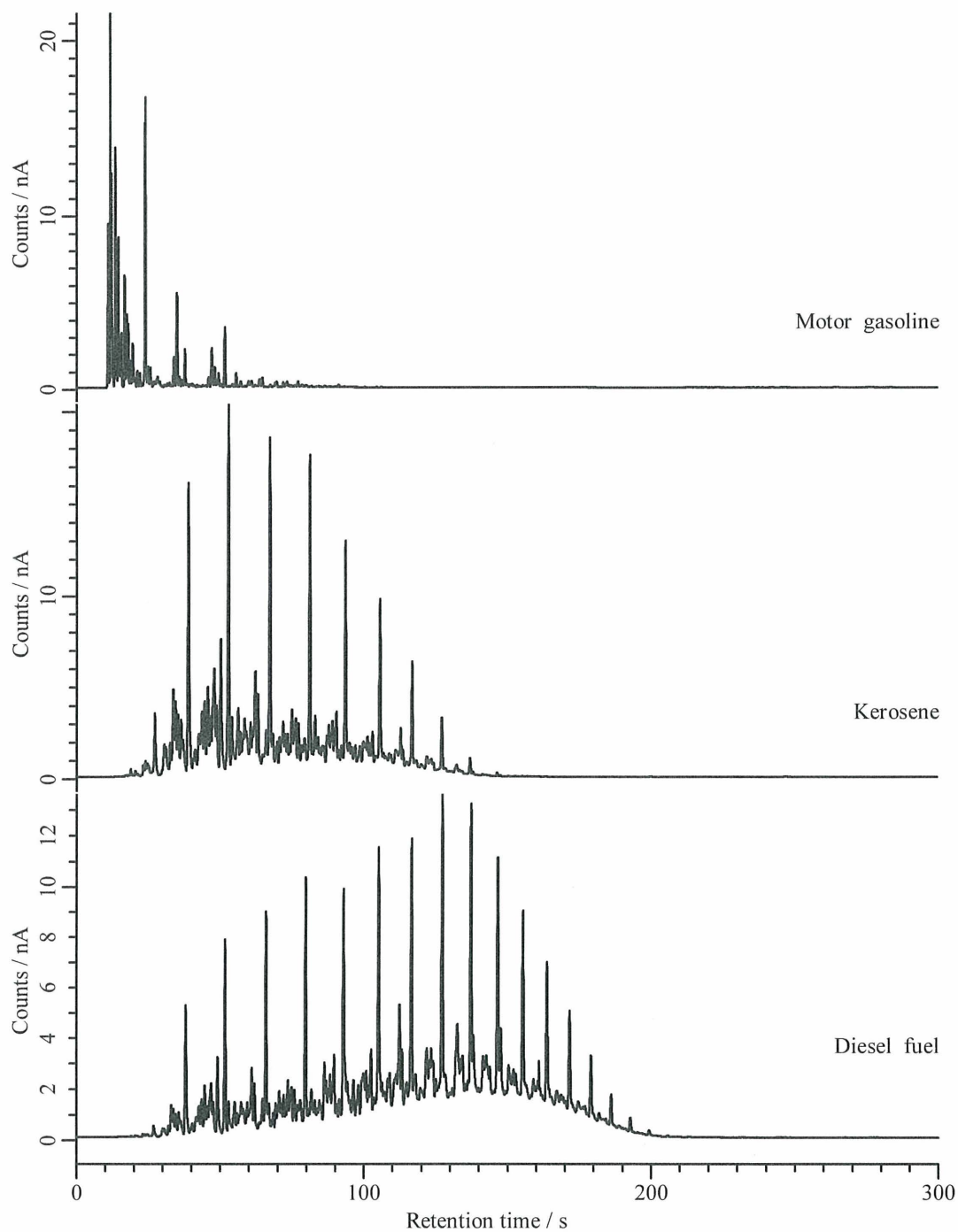


図 4.3 Fast-GC システムにより得られた揮発性石油類のガスクロマトグラム  
(カラム長さ 10 m のキャピラリーカラムを用いて測定)

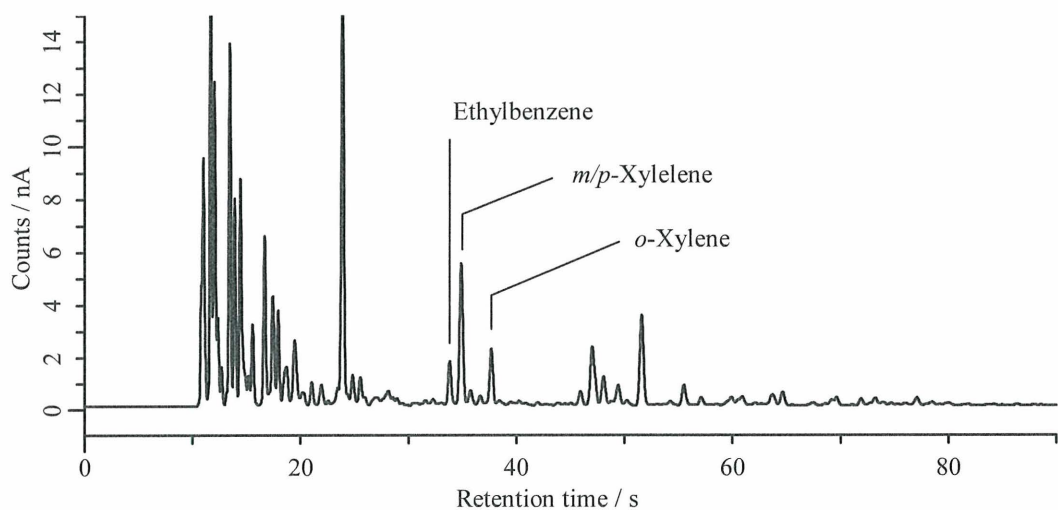


図 4.4 自動車ガソリンのガスクロマトグラム(図 4.3 を拡大したもの)

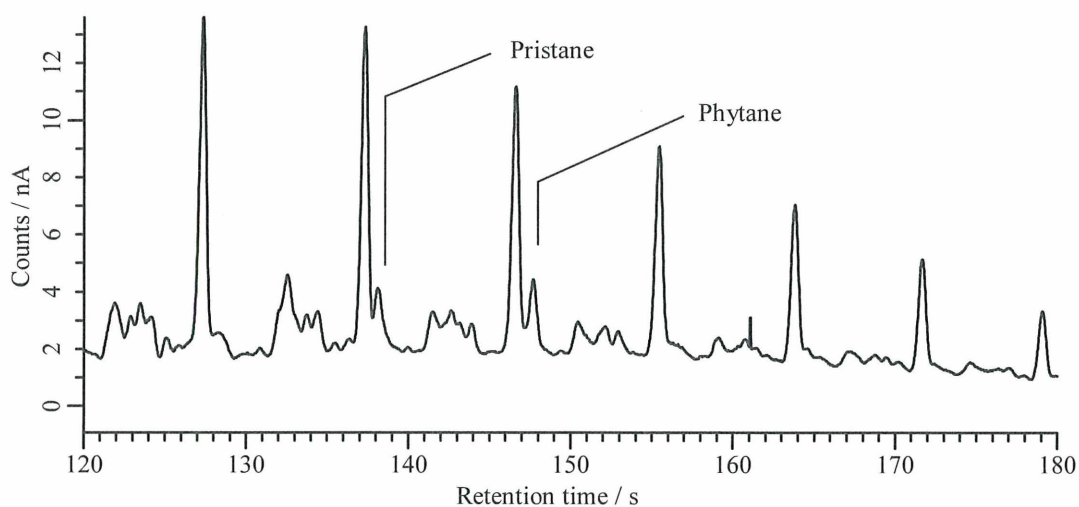


図 4.5 軽油のガスクロマトグラム (図 4.3 を拡大したもの)

#### 4.4 事例

測定試料としたのは、鑑定資料として持ち込まれたオイル缶（空缶）で、鑑定作業と同時並行して Fast-GC システムによる測定を行った。オイル缶内には液体は認められず、内壁面が油でわずかに濡れている状態のものであり、この内壁面について DC-SPME 法による抽出と Fast-GC システムによる測定を行った。得られたガスクロマトグラムを図 4.6 に示す。図下段は、上段のクロマトグラムの縦軸を拡大したものである。オイル缶のもともとのエンジンオイルをも 5 分

以内で検出することができた。この結果より、この試料は、被疑者が犯罪現場に遺留したもので、自動車ガソリンをオイル缶に入れて犯行現場まで持ち運び、ガソリンをまいた後、その近くに遺留していったものであると結論づけることができた。

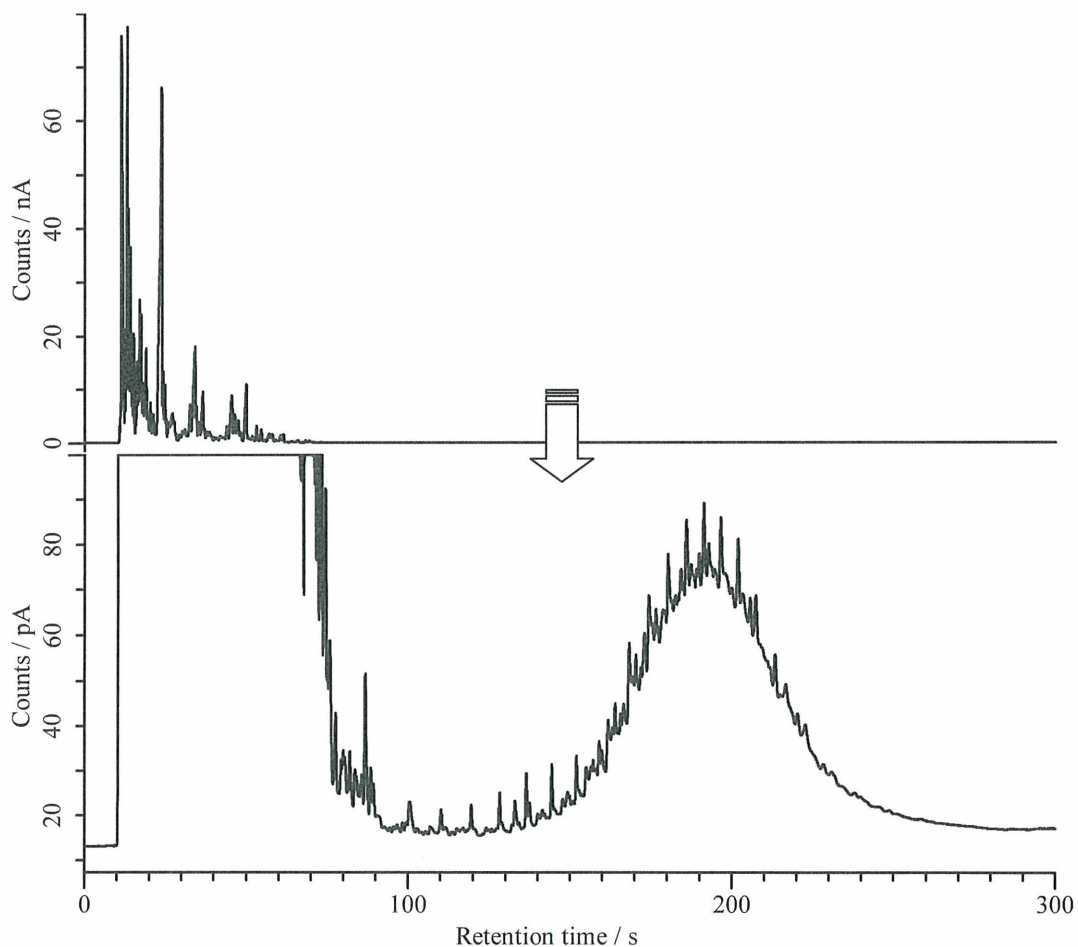


図 4.6 オイル缶の内壁面から検出された燃焼促進剤のガスクロマトグラム

#### 4.5 まとめ

自動車ガソリン、灯油および軽油は、身近に存在している主要な石油製品である。過去 20 数年に渡って行った油類鑑定において、持ち込まれた資料約 1 万点のうち約 4 割から何らかの油類が検出される陽性判定がなされ、そのうちの約 7 割が灯油であった。日本では灯油を燃料とした暖房器具を使用すること



が多く、自宅などに灯油を常備していることも多く、身近にあることからしばしば使用されたものと考えられる。また、陽性と判定された残りの3割の油種のうちわけは、その約半分が自動車ガソリンであり、もう半分がライター燃料、塗料用シンナー、潤滑油類、動植物油などを合わせた数字となっている。油類鑑定のために科学捜査研究所に持ち込まれる鑑定資料のうち、油類が検出されるものの8-9割が、自動車ガソリンや灯油といった揮発性の高い石油類であるが、エンジンオイルや暖房機器に用いる熱媒体油といった難揮発性の潤滑油類も鑑定における測定対象であることには違いなく、これらすべてを含めて短時間で鑑定を行うには、ここで使用したFast-GCシステムが有用なものと結論づけることができる。

分離分析法として一般的によく使われる分析機器であるガスクロマトグラフは、その機能と精度の向上開発により、近年では非常に高い分離能をもっている。犯罪鑑識に係る鑑定においてガスクロマトグラフィーにより得られる保持時間という情報は、物質を特定する1つの目安になるものである。今回使用したFast-GCシステムが、カラム温度を急速に上昇させ測定終了後は速やかに降下する過酷な使用条件においても、温度制御が正確になされていることがデータの再現性からわかった。この結果よりFast-GCシステムが、鑑定資料が多量に持ち込まれるような状況においては、油類の存在の有無と油種の判別の参考となるスクリーニング検査としての資機材に適応するものと結論づけることができる。

#### 参考文献

- 1) 金子毅, 中田昌宏, マイクロ固相抽出を用いたガソリン及び灯油の法科学的分析. 科学警察研究所報告法科学編, **48**, 1-5, 1995.
- 2) Newman R., Gilbert M. W. and Lothridge K., *GC-MS guide to ignitable liquids*. CRC Press, Florida, 1998.
- 3) Wallace J., *GC/MS Data from Fire Debris Samples: Interpretation and*

Applications. *J. Forensic Sci.*, **44**, 996-1012, 1999.

- 4) KANEKO T., AMASAKI I., NAKADA M., and GAO Z., Evaluation of Retention Time for Temperature-programmed Gas Chromatography by Use of a Closed-form Integral. *Anal. Sci.*, **24**, 419-421, 2008.

## 第5章 油類鑑定における選択性検出器を利用した ガスクロマトグラフィー<sup>A2, A5, A8)</sup>

### 5.1 緒言

自動車用燃料として使用されている軽油には、軽油引取税という地方税が賦課されている。これは軽油の引取り（購入）に対して課される税金であり、特約業者または元売業者から購入した人が、特約業者または元売業者を通じて納めることになっており、サービスステーション等で購入する軽油の代金の中には、この税金があらかじめ含まれている。このため、一部の悪質な業者や使用者は、軽油中に非課税の灯油やA重油を混合したり、軽油の代わりにA重油を用いたりして脱税行為を行っている。A重油は、その基油が軽油と同程度の留分のものを使用しているため、古くから脱税目的によく用いられている。

日本では、20数年前から軽油引取税の脱税防止を通じて軽油流通秩序の正常化を図るとの観点から軽油周辺油種（灯油およびA重油）に軽油識別剤としてクマリンを添加しているが、このことは一般に知られており、A重油からそれを除去する操作などを行った後、軽油と偽って市場に流通させるというように手口も悪質巧妙化してきている。そのため、このように操作された不正軽油に対して、軽油識別剤分析方法標準化委員会が定めた公定法等<sup>1,2)</sup>でクマリン由来の蛍光測定を行ってもそれを検出できず、正規の軽油との識別が困難となる場合がある。

日本工業規格では、軽油にもA重油にもイオウ分の規制を設けている。A重油のイオウ分は、1号で0.5%以下、2号で2.0%以下となっており、軽油のイオウ分は2001年の時点で0.05%以下、2004年の改正で0.0050%以下、2007年の改正で0.0010%（10 ppm）以下となっている。このことから、イオウ分の測定を行うことによってA重油からクマリン除去が行われた不正軽油であってもその識別が可能であるものと考えられる。石油製品中のイオウ分の測定は、エネルギー分散形蛍光X線分析装置を用いる方法や試料を燃焼管内で燃焼し発生

するイオウ酸化物を過酸化水素水に吸収させて硫酸とした後中和滴定して求める方法など<sup>3)</sup>があるが、いずれも測定操作が煩雑であり、多くの試料量を必要とする。一方、犯罪捜査に係る油類鑑定においてガスクロマトグラフが分析機器として一般的に使用されており、検出器としては水素炎イオン化検出器(FID)が多く有機化合物に対し応答することから日本全国の多くの科学捜査研究所で用いられている。また、近年では質量分析計を検出器としたものが普及しており、ターゲットとなる物質の質量情報があれば、その質量イオンを測定することでその物質の存在の有無、含有量を知ることができる。しかしながら、イオウ化合物の存在を知りたいようなときには、炎光光度検出器のような選択性検出器が必要である。ガスクロマトグラフ原子発光検出器は、ガスクロマトグラフで分析可能な化合物中の各元素を高感度かつ選択的に検出できるため、各元素を定量的にとらえ化合物の元素組成比を推定することが可能であり、少量の試料でも測定が可能で、多くの分野で応用されている<sup>4-12)</sup>。このことから燃料油中のイオウ分の測定をこの装置を用いて行うことで、不正軽油と正規の軽油との識別を試みた。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試薬および試料

試薬は、すべて和光純薬工業株式会社製の特級品をそのまま使用した。軽油は、近隣のサービスステーションから2001年4月に購入したもの8銘柄・2003年9月および2006年6月に購入した各1銘柄のものを、A重油は、2001年7月に石油製造業者より成績シートとともに提供していただいたものを用いた。また、A重油10 mLを固相抽出カートリッジ(日本ウォーターズ: Sep-Pak シリカカートリッジ)に通し、溶出された約8.5 mLの黄色透明の油を不正軽油試料として本研究に用いた。図5.1に、この不正軽油試料の色合いをA重油および軽油と比較したものを示す。また、本研究に用いた測定試料を表5.1に示す。

イオウ分測定のために、含硫芳香族化合物である1-ベンゾチオフェンを標準

物質として用いた。



図 5.1 左から，A 重油・不正軽油・軽油

表 5.1 測定試料

試料番号	試料	入手年月	製造メーカー
1	軽油 A	2001.4	A 社
2	軽油 B	2001.4	B 社
3	軽油 C	2001.4	C 社
4	軽油 D	2001.4	D 社
5	軽油 E	2001.4	E 社
6	軽油 F	2001.4	F 社
7	軽油 G	2001.4	G 社
8	軽油 H	2001.4	H 社
9	軽油 B	蒸発変性 0 h	B 社
10	軽油 B	蒸発変性 3 h	B 社
11	軽油 B	蒸発変性 6 h	B 社
12	軽油 I	2003.9	A 社
13	軽油 J	2006.6	B 社
14	A 重油	2001.7	B 社
15	不正軽油試料 (A 重油から調製したもの)		



### 5.2.2 蛍光スペクトルの測定

軽油，A 重油および不正軽油試料の各試料について，クマリン由来の蛍光スペクトルの測定を行った．試料 2 mL に，アルカリ水溶液（1 mL の溶液中に水酸化ナトリウム: 0.2 g と硝酸ナトリウム: 0.4 g を含有）1 mL，アルコール液（エチルアルコール：*n*-ブチルアルコール，混合容量比 3 : 4）3.5 mL および *n*-ドデカン 18 mL を加え，よく振盪し静置した後，最下層のアルカリ溶液層を分取し，これを蒸留水で 10 倍に希釈したものについて測定を行った．

測定は，島津製作所製分光蛍光光度計 RF-5000 を用い，励起波長 360 nm，測定蛍光波長 375 nm - 650 nm，スリット幅 10 nm で行った．

### 5.2.3 ガスクロマトグラフィー原子発光検出法（GC/AED）による測定

軽油，A 重油および不正軽油試料の各試料について，GC/AED により炭素・水素・イオウの各元素種について測定を行った．測定は，HEWLETT PACKARD 製ガスクロマトグラフ原子発光検出器 G2350A を用い，各成分の分離は HEWLETT PACKARD 製 HP-1 キャピラリーカラム（長さ 25 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.17  $\mu$ m）を用いて行った．オープン温度プログラムは，初期温度 40  $^{\circ}$ C から昇温速度 20  $^{\circ}$ C/min で 300  $^{\circ}$ C まで昇温し，最終温度で 2 分間保持した．キャリアガスとしてヘリウムを 2 mL/min の定流量モードで用いた．各元素種の検出は，水素に対して 486 nm，炭素に対して 496 nm および 179 nm，イオウに対して 181 nm の波長により行った．試料は，マイクロシリンジまたは固相マイクロ抽出装置（スペルコ社製マニュアル用固相マイクロ抽出装置）を用いて 0.1  $\mu$ L を注入した．標準物質である 1-ベンゾチオフェンは，加温し液化させた後，0.02  $\mu$ L を注入した．

## 5.3 結果および考察

### 5.3.1 蛍光スペクトルの測定

軽油，A 重油および不正軽油試料の各試料に対するクマリン由来の蛍光スペクトルの測定を行ったところ，図 5.2 に示すように A 重油からは約 500 nm に極

大蛍光強度を持つスペクトルが得られたが、軽油および不正軽油試料からはいずれも図中の赤線で示すようにA重油から得られたようなクマリン由来の蛍光スペクトルは得られなかった。このことから、灯油やA重油から軽油識別剤除去が行われたものを軽油に混在または軽油と偽った場合、その識別としてクマリン由来の蛍光測定で行うのは困難であることが判明した。

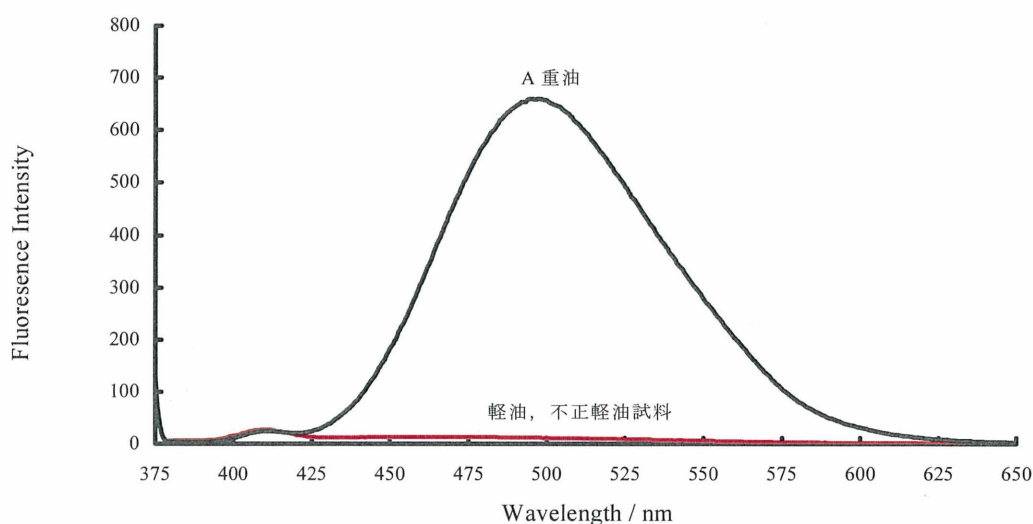


図 5.2 軽油，A 重油および不正軽油試料から得られた蛍光スペクトル

### 5.3.2 GC/AED によるイオウ分測定

軽油（試料番号 1）および A 重油の GC/AED による測定結果を、図 5.3 および 図 5.4 に示す。不正軽油試料の測定結果は、もとの A 重油と同等のクロマトグラムが得られ、固相抽出カートリッジによる簡易的なクマリン除去操作では基油およびイオウ化合物に対し著しい変性や損失を与えていないものと考えられた。

ここで、同条件において 1-ベンゾチオフェンとジベンゾチオフェンの測定を行い、1-ベンゾチオフェンの分子式  $C_8H_6S$  と各検出波長から得られるクロマトグラム上のピーク面積から各元素の感度を算出し、これを用いてジベンゾチオフェンのピーク面積から分子式を求め、その分子式  $C_{12}H_8S$  が算出されることを確認した。このことから、外部標準法による未知試料の分子式の推定が可能で

あることが判明し、軽油、A重油および不正軽油試料をそれぞれ1巨大分子と  
考え、分離されたクロマトグラム上の全ピークを統合し、組成式  $C_xH_yS_z$  の  $x, y,$   
 $z$  をそれぞれ導き、イオウの含有量を算出した。その結果、軽油では約 0.04 %、  
A重油および不正軽油試料ではいずれも約 0.70 % となり、軽油と A重油中のイ  
オウ分の違いが明らかとなった。

また、A重油の成績シートに記載されたイオウ分が GC/AED による測定値と  
同様の値であったことから、試料量が極めて少量であり規格化されたイオウ分  
の測定方法<sup>3)</sup>では困難な場合に、GC/AED による燃料油中のイオウ分の測定は  
効果的な代替法であるものと確認した。

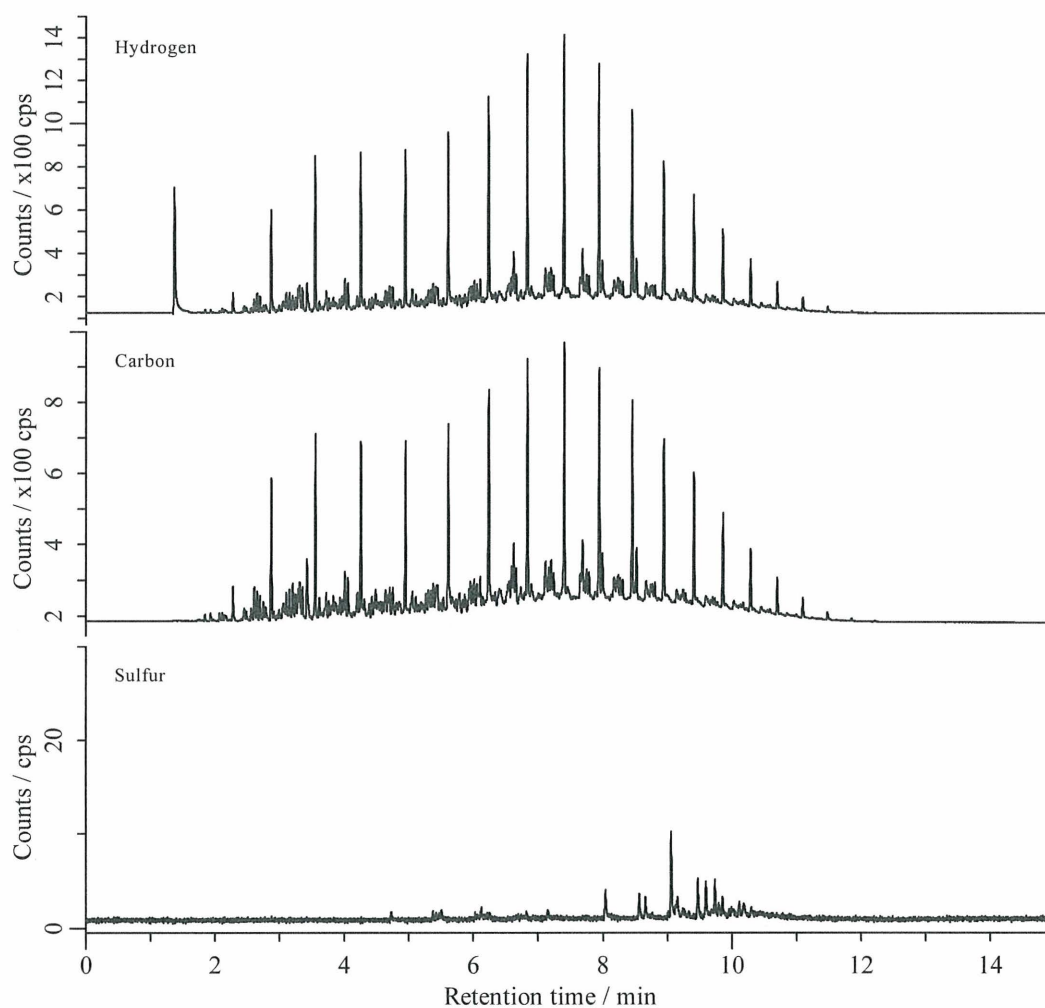


図 5.3 軽油（試料 1）の各元素種のガスクロマトグラム

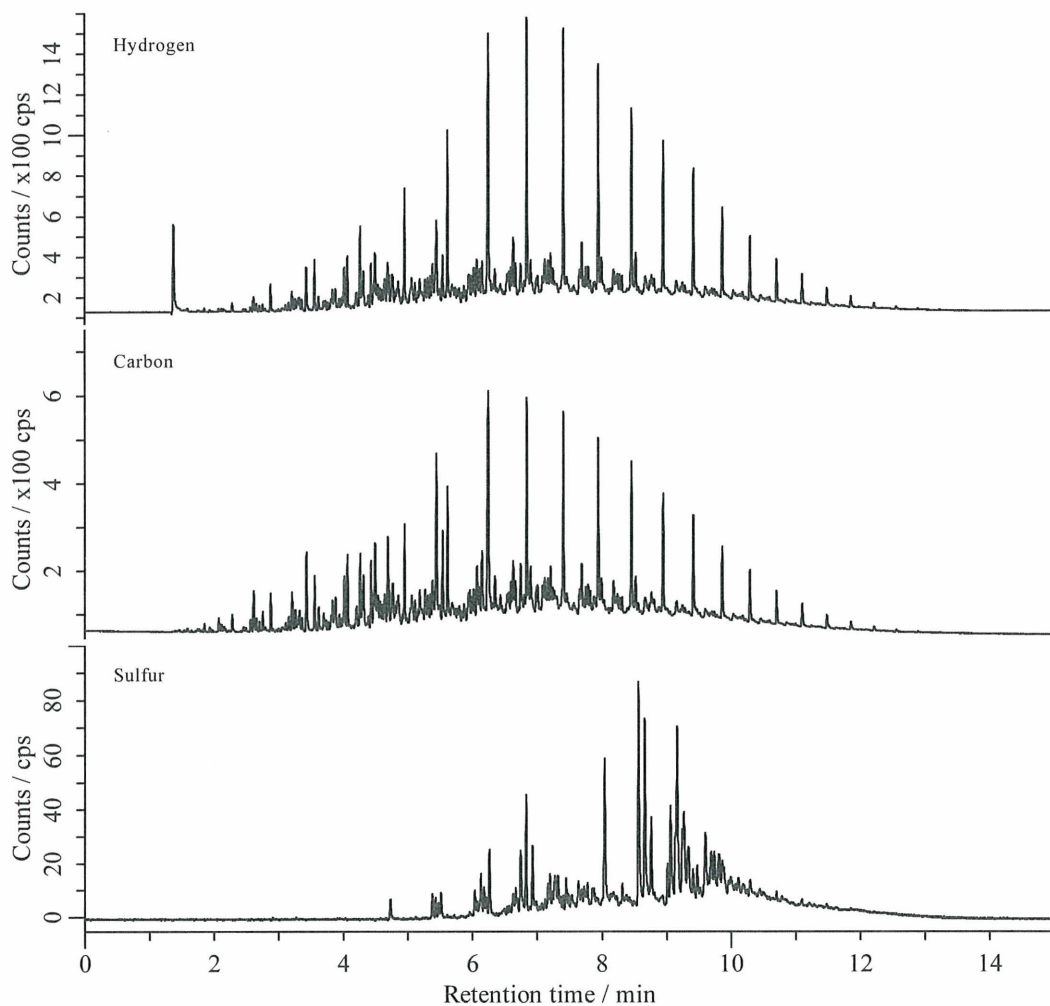


図 5.4 A 重油（試料 14）の各元素種のガスクロマトグラム

### 5.3.3 蒸発変性した軽油の GC/AED および識別のための指標値

法科学において検査対象となる油類は、火災現場から採取された燃焼残渣物にわずかに残存したもので、しかも熱の影響を受けるなどによってその一部が蒸発し基油の蒸留性状が変化したものが多い。このため、これらの油類に対してイオウ分の測定を行った場合、測定値がもとの油のイオウ分に対し大きく変動することが十分に考えられる。

そこで、軽油をビーカーにとり 60 °C のホットプレート上に開放状態で 6 時間放置蒸発させ、放置直後、3 時間後、6 時間後の試料の測定を行った。図 5.5

および図 5.6 に、軽油の炭素種およびイオウ種の放置直後、3 時間後および 6 時間後のクロマトグラムをそれぞれ示す。蒸発操作による軽油の蒸留性状の変化は炭素種のクロマトグラムでは、*n*-テトラデカン（図中 C<sub>14</sub>）よりも低沸点の成分の著しい損失が認められたのに対し、イオウ種のクロマトグラムでは軽油中に含有されているイオウ化合物の変化は認められなかった。

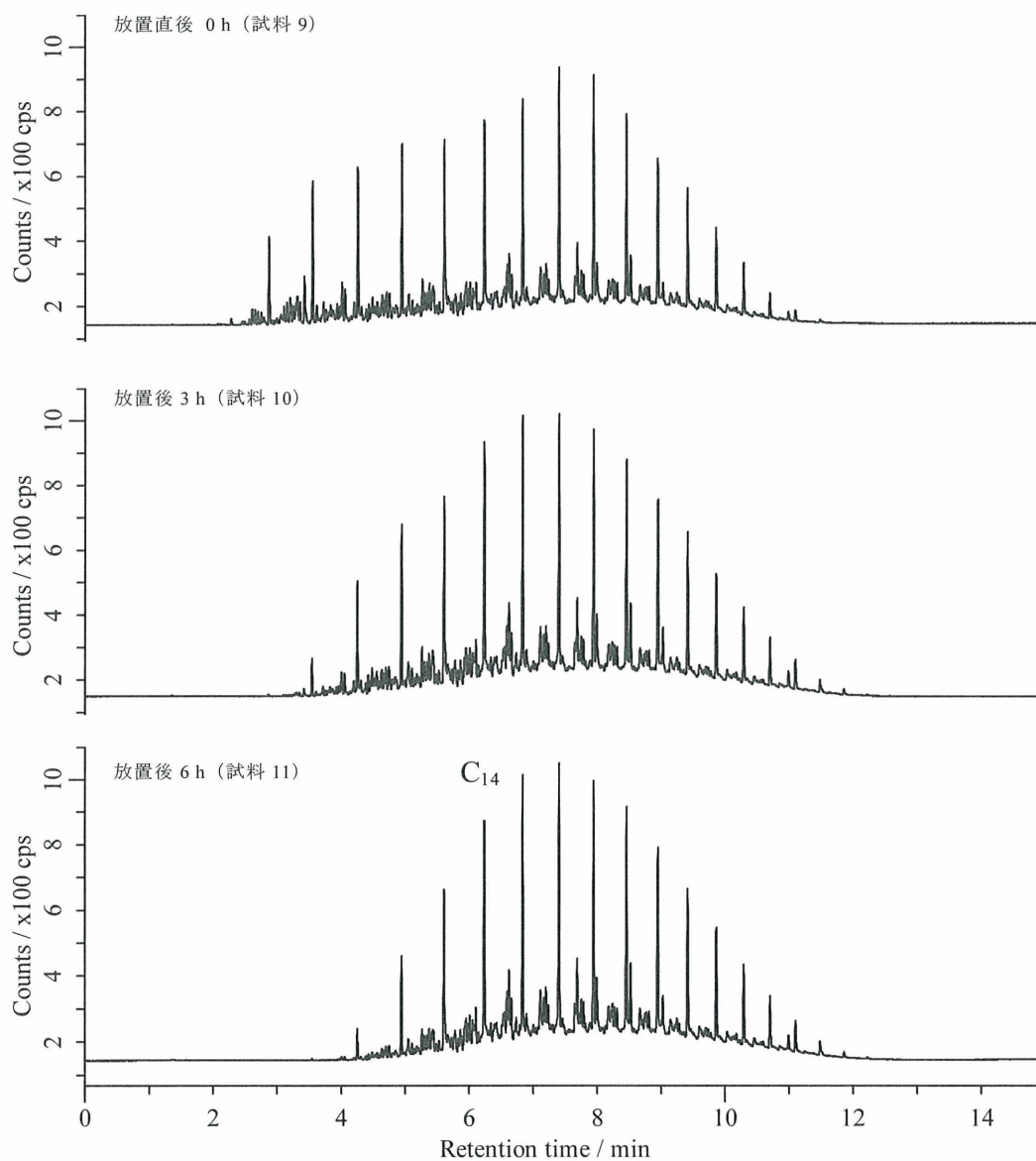


図 5.5 蒸発変性軽油（試料 9-11）の炭素種のガスクロマトグラム



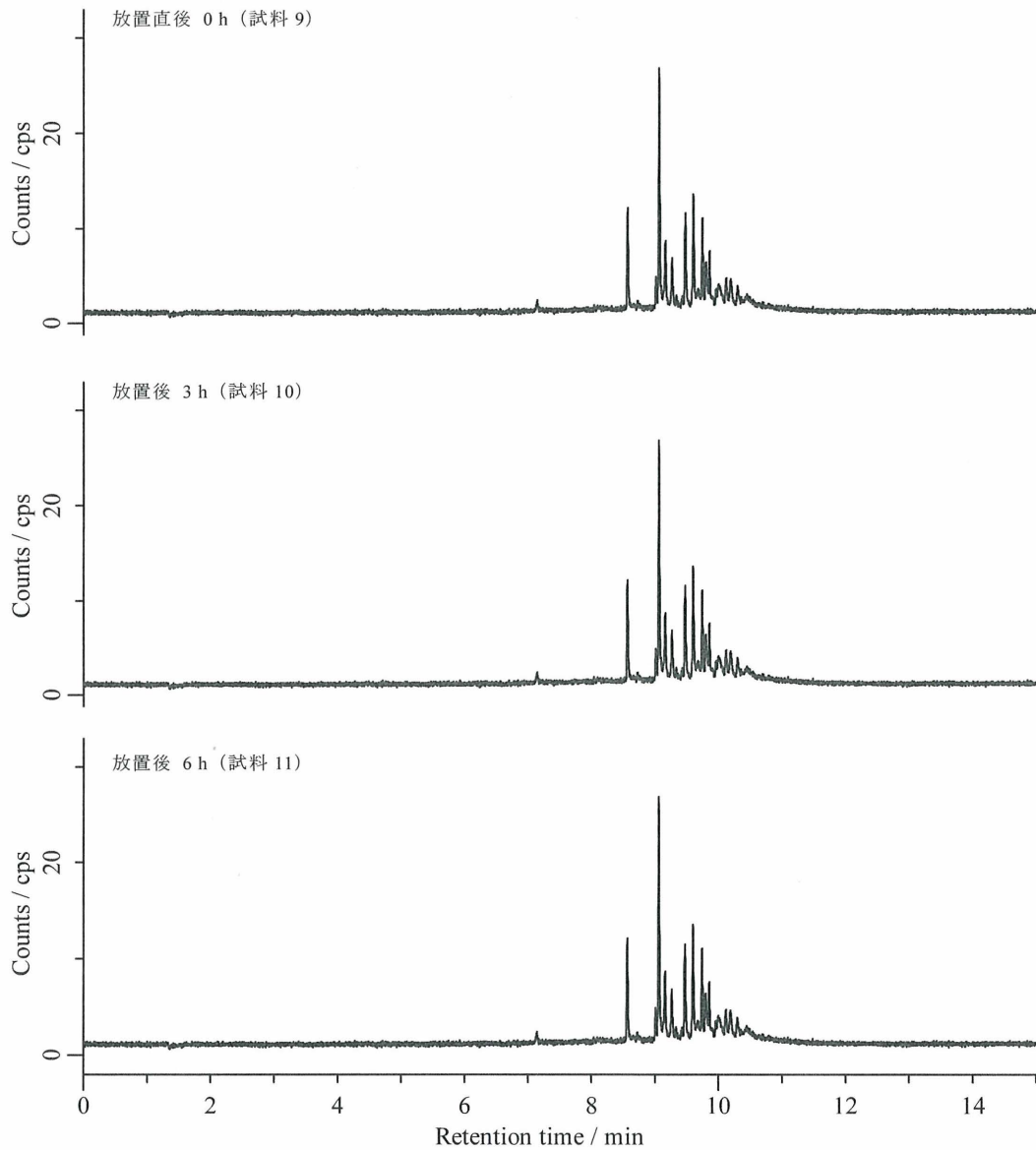


図 5.6 蒸発変性軽油（試料 9-11）のイオウ種のガスクロマトグラム

また、図 5.4 に示す A 重油のイオウ種のクロマトグラムにおいても含有するイオウ化合物の大半が約 6 分以降に溶出されてくることから、6 分以降に溶出される炭素化合物とイオウ化合物の検出量の比を燃料油中のイオウ分指標 ( $R_{sc}$ ) として、つぎのように求めることとした。

$$R_{sc} = (\text{Area S} \times 100) / \text{Area C}$$

$R_{sc}$  : 燃料油中のイオウ分指標

Area S : 保持時間 6 分以降のイオウ化合物の総ピーク面積値

Area C : 保持時間 6 分以降の炭素化合物の総ピーク面積値

各社の軽油、蒸発変性させた軽油、A 重油、不正軽油試料の各測定試料について GC/AED を行った後、 $R_{sc}$  を求めたところ、表 5.2 に示す結果が得られた。軽油（2001 年 4 月購入）は、いずれも  $R_{sc}$  は 1 前後の値を示し、A 重油のそれとは大きく相違した。さきに求めた軽油と A 重油とのイオウ分の割合が各  $R_{sc}$  の割合に近いことから、 $R_{sc}$  が試料油中のイオウ分を反映した指標と結論できる。日本工業規格では A 重油（1 号および 2 号）のイオウ分は 2001 年の時点で、軽油の 10 倍および 40 倍量で規制されていることになり、A 重油の  $R_{sc}$  は軽油のそれと比較しその数値は数倍のものになると予測される。また、蒸発変性させた軽油および不正軽油の  $R_{sc}$  については、変性軽油とそのもとの軽油、不正軽油とそのもととなった A 重油との間でいずれも同様の値を示した。蒸発による蒸留性状が変化しても  $R_{sc}$  の変化はみられず、もとの軽油と同様の値を示したことは、火災現場の残渣物中に残存する燃焼促進剤への適応も可能である。

外部標準物質として用いた 1-ベンゾチオフェンの測定により検出波長 181 nm におけるイオウの検出限界を求め、その値から注入量 0.1  $\mu\text{L}$  のときの燃料油中の検出限界濃度を算出したところ、単物質のイオウ化合物であれば 10 ppm 程度となった。図 5.7 に示す 2003 年 9 月に購入した軽油の測定ではイオウ種のガスクロマトグラム上にイオウ化合物の存在を確認することはできなかった。これは、図 5.8 に示すように 2004 年と 2007 年の日本工業規格における燃料油中のイオウ分の改正に先がけ、それに適合する軽油の供給を目指しイオウ分の減量技術が発展したためと、含有しているイオウ化合物が数種類あり、各物質の含有量が 10 ppm を下回っていたためと考えられる。実際に流通している軽

油中のイオウ分のデータは、当時、石油メーカーへの聞き取り調査などによる数字をもとに作成したものである。

したがって、現在流通している軽油からは、GC/AED の測定によって得られる  $R_{sc}$  の値は 0 となり、A 重油をもとに違法に製造した不正軽油との識別がより簡易的になる。

表 5.2 燃料油中のイオウ分指標 ( $R_{sc}$ )

試料番号	試料	$R_{sc} \pm S.D.$
1	軽油 A	0.8 $\pm$ 0.1
2	軽油 B	1.2 $\pm$ 0.1
3	軽油 C	0.9 $\pm$ 0.1
4	軽油 D	0.8 $\pm$ 0.2
5	軽油 E	1.0 $\pm$ 0.1
6	軽油 F	1.2 $\pm$ 0.1
7	軽油 G	0.8 $\pm$ 0.1
8	軽油 H	1.0 $\pm$ 0.1
9	軽油 B	1.2 $\pm$ 0.1
10	軽油 B	1.2 $\pm$ 0.1
11	軽油 B	1.2 $\pm$ 0.2
12	軽油 I	0 <sup>a</sup>
13	軽油 J	0 <sup>a</sup>
14	A 重油	15.1 $\pm$ 0.2
15	不正軽油試料	15.1 $\pm$ 0.2

a : イオウ化合物不検出 (S/N=3)

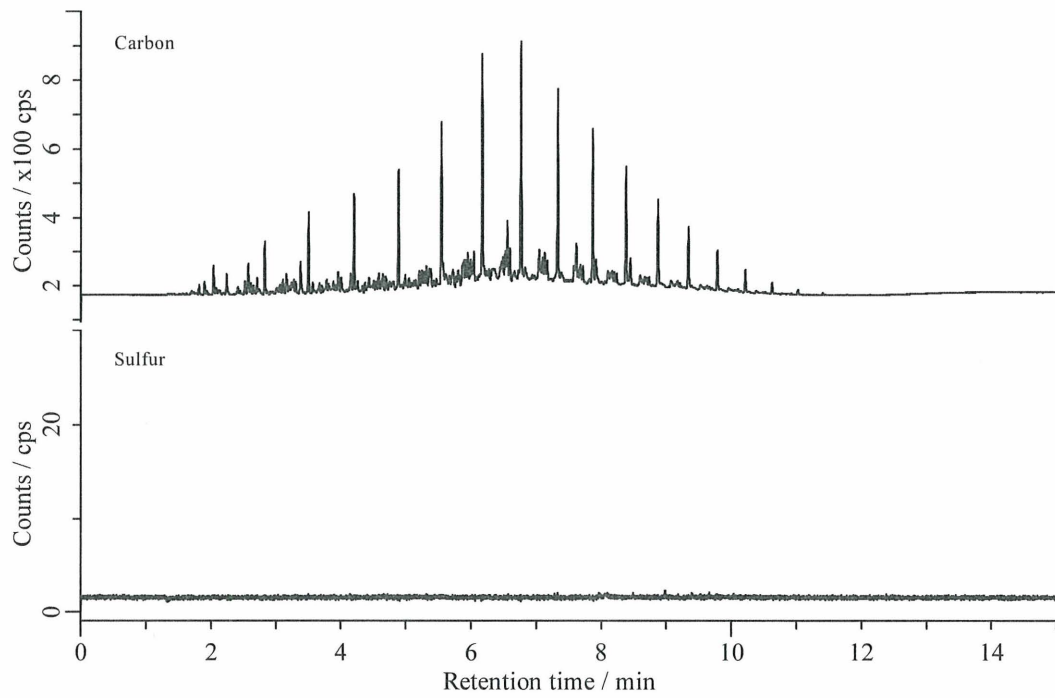


図 5.7 軽油（試料 12）の炭素種とイオウ種のガスクロマトグラム

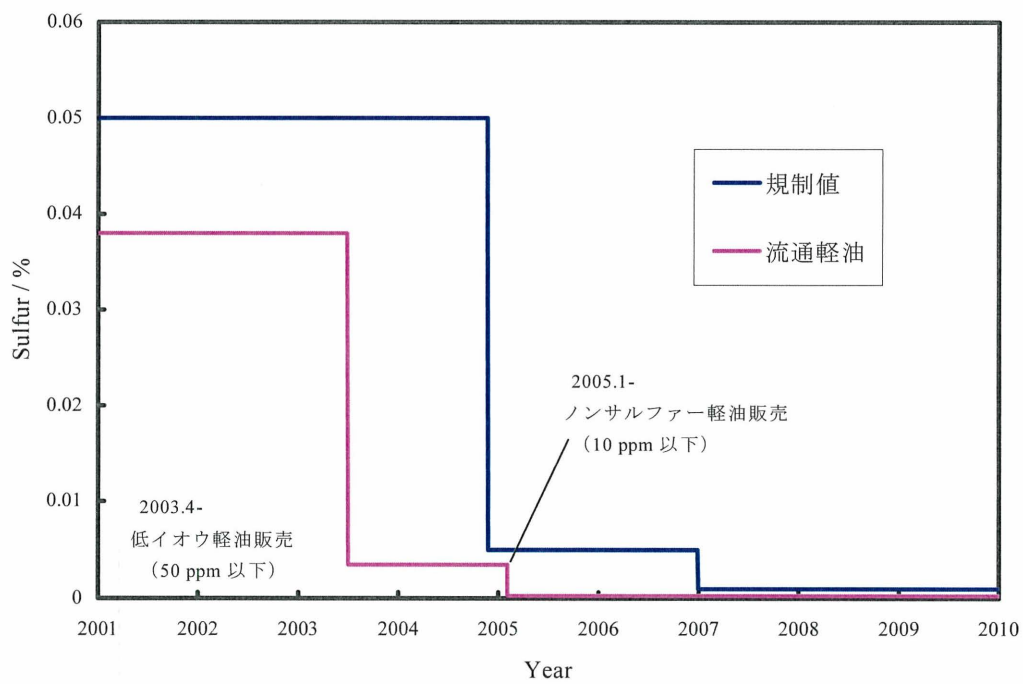


図 5.8 軽油中のイオウ分の変遷（JIS による規制値と流通軽油）

## 5.4 事例

### 5.4.1 現住建造物等放火被疑事件

事件は2001年に発生した現住建造物に対する放火事件で、被疑者が経営不振から自社の社員寮に軽油をまいて放火したものである。その現場で採取された燃焼残渣物に対してDC-SPME法により抽出を行い、抽出された燃焼促進剤のGC/AEDにより得られた炭素種およびイオウ種のガスクロマトグラムを図5.9に示す。指標値 $R_{sc}$ は軽油と同様の数値0.9を示し、被疑者の供述と一致する結果が得られた。

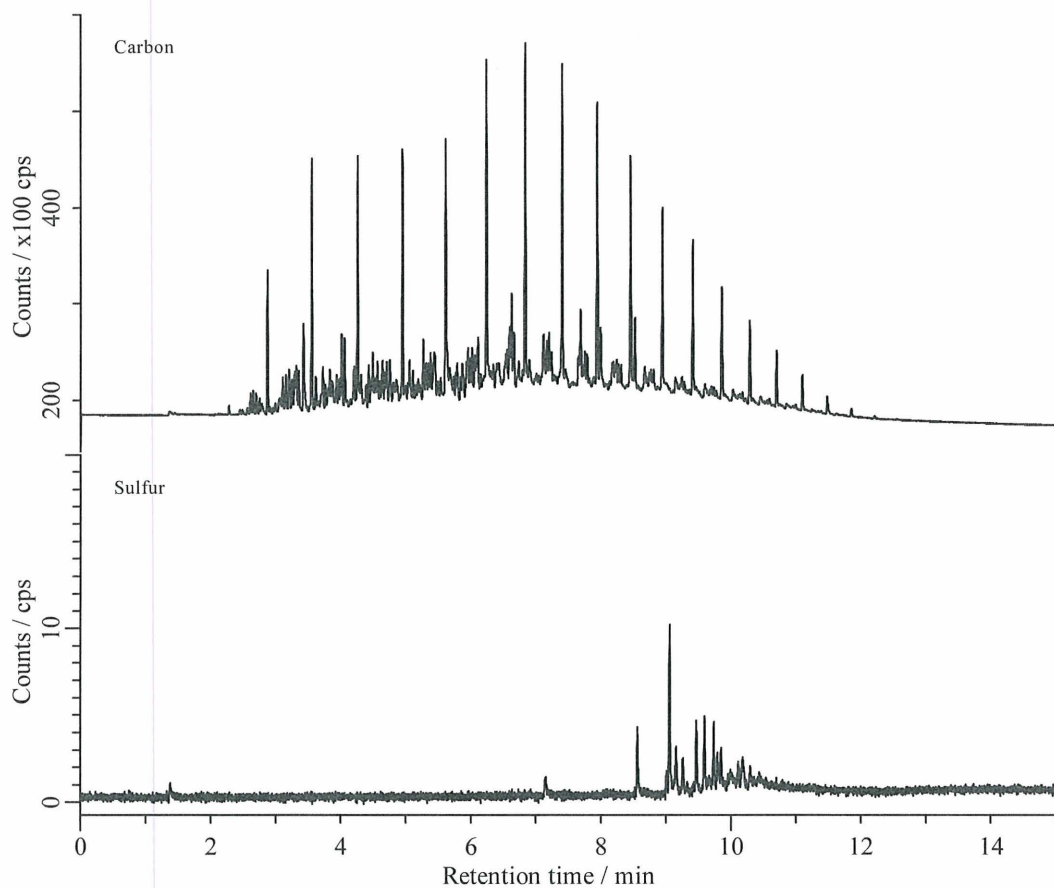


図 5.9 燃焼残渣物から得られた軽油留分のガスクロマトグラム



#### 5.4.2 廃棄物の処理に係る法律違反被疑事件

事件は 2001 年に発生した一般河川へ廃油のような黒色液体が不法に投棄されたものであり、図 5.10 に現場で採取された黒色液体から得られた炭素種およびイオウ種のクロマトグラムを示す。指標値  $R_{sc}$  は 6.6 と高い値を示し、蛍光スペクトルの測定からもクマリン由来の蛍光スペクトルが得られ、A 重油と判断した。

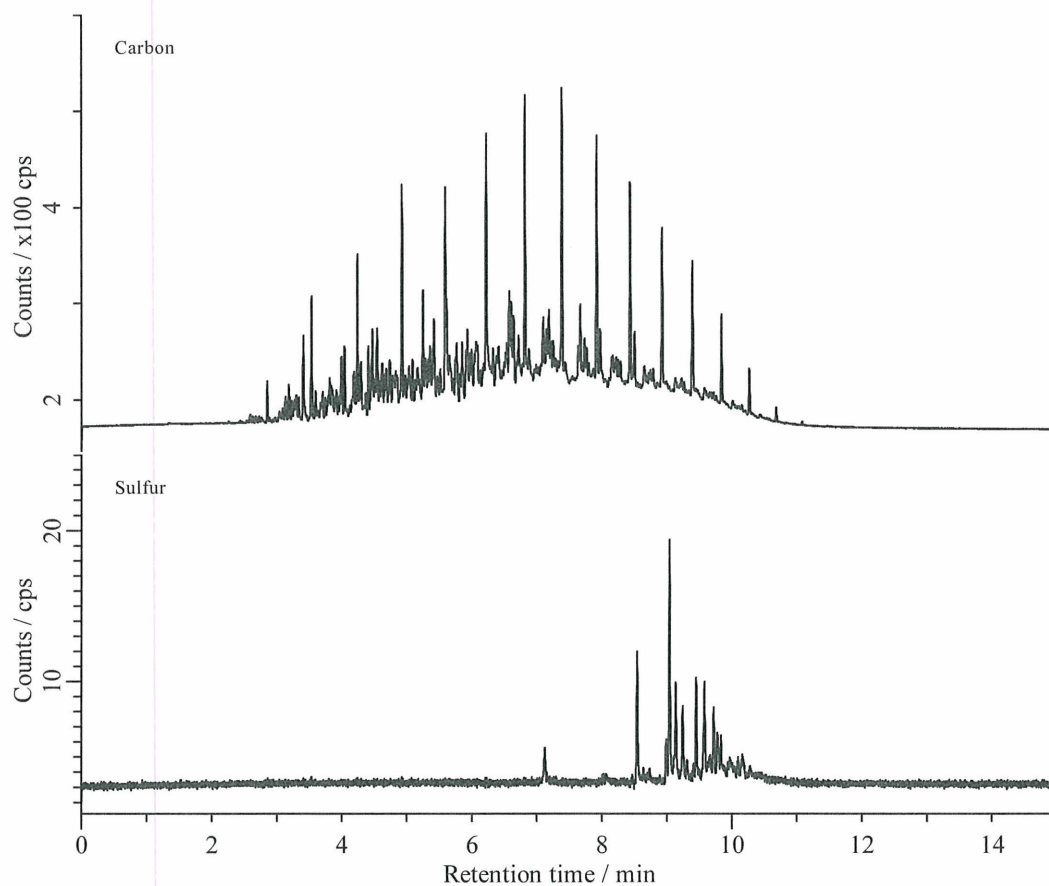


図 5.10 不法投棄された廃油から得られた軽油留分のガスクロマトグラム

#### 5.4.3 地方税法違反被疑事件

事件は 2005 年に摘発された不正軽油密造に係る地方税法違反事件であり、その密造所から押収された不正軽油について GC/AED により得られた炭素種およ

びイオウ種のガスクロマトグラムを図 5.11 に示す。指標値  $R_{sc}$  は 12.3 と高い数値を示し、A 重油由来の軽油留分を使用していることが判明した。また、この不正軽油についてその蒸留性状を測定したところ、関東地方で販売されることのない 3 号または特 3 号軽油に相当するもので、A 重油に灯油を混合しているものであるものと判断され、被疑者の供述と一致した。

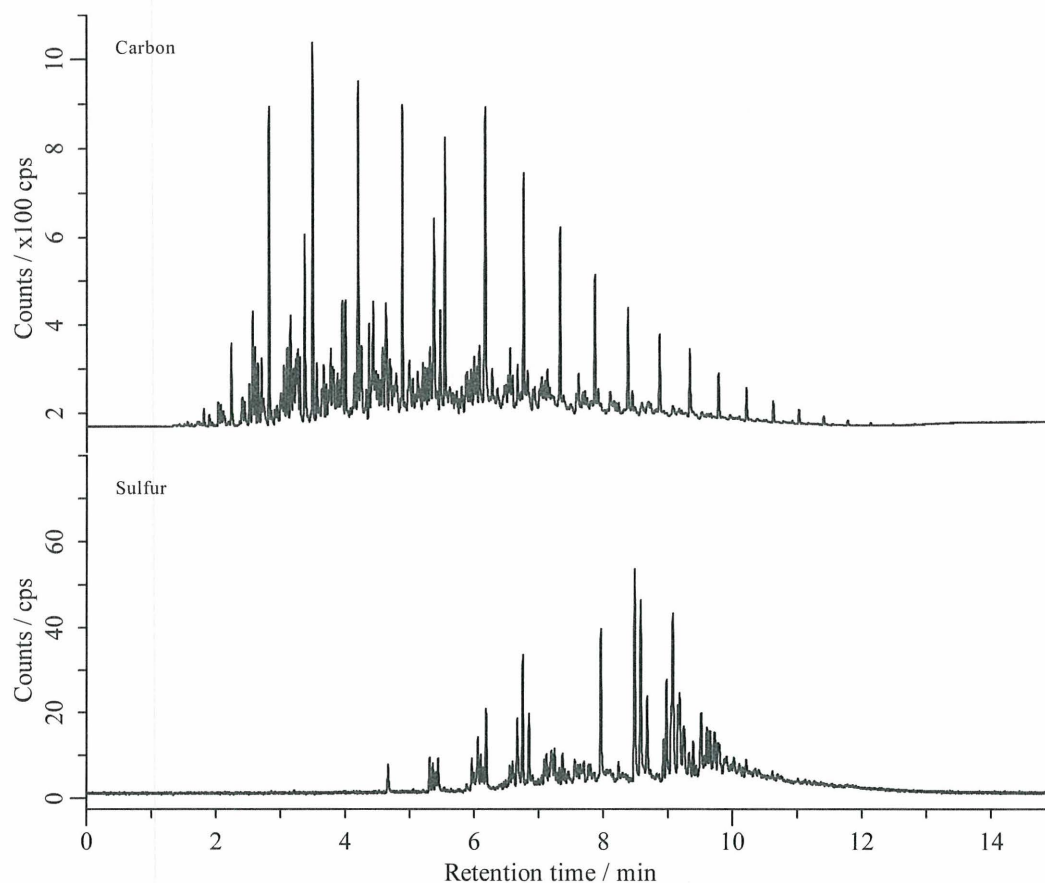


図 5.11 不正軽油から得られたガスクロマトグラム

## 5.5 そのほかの選択性検出器の利用

### 5.5.1 炎光光度検出器 (FPD: Flame Photometric Detector) を用いた測定

原子発光検出器 (AED) は、ヘリウムプラズマ中で発生する各元素の原子発光スペクトルを利用した検出器であり、検出はフォトダイオードアレイ検出器

によって行われている。今回の燃料油中の測定において、イオウを 181 nm、炭素を 179 nm の検出波長で測定しており、各元素種のクロマトグラムは各検出波長の近くの波長をバックグラウンドとして補正されるため、イオウの検出において炭素の影響がわずかにあるものと考えられ、この理由からもイオウ含有量の低くなった2003年9月に購入した軽油においてイオウ分を測定することができなかったものと考えられる。そこで、FPD を利用して、この軽油中のイオウ分の測定を試みた。FPD は、還元水素炎中でイオウ化合物を燃焼させて、放射される 394 nm 付近にピークをもつ炎光を光学フィルターで分光し、光電管により検出するしくみになっている。そこで、FID と FPD の両検出器で同時に測定が行えるシステムを組み、燃料油の脂肪族炭化水素を主体とした成分とわずかに含有しているイオウ化合物の同時測定を行った。図 5.12 に示すように、分離カラムにキャピラリーカラム用アウトレットスプリッター（分配比率、1 : 10）を接続し、分配比 1 を FID へ、分配比 10 を FPD へ取付けた。

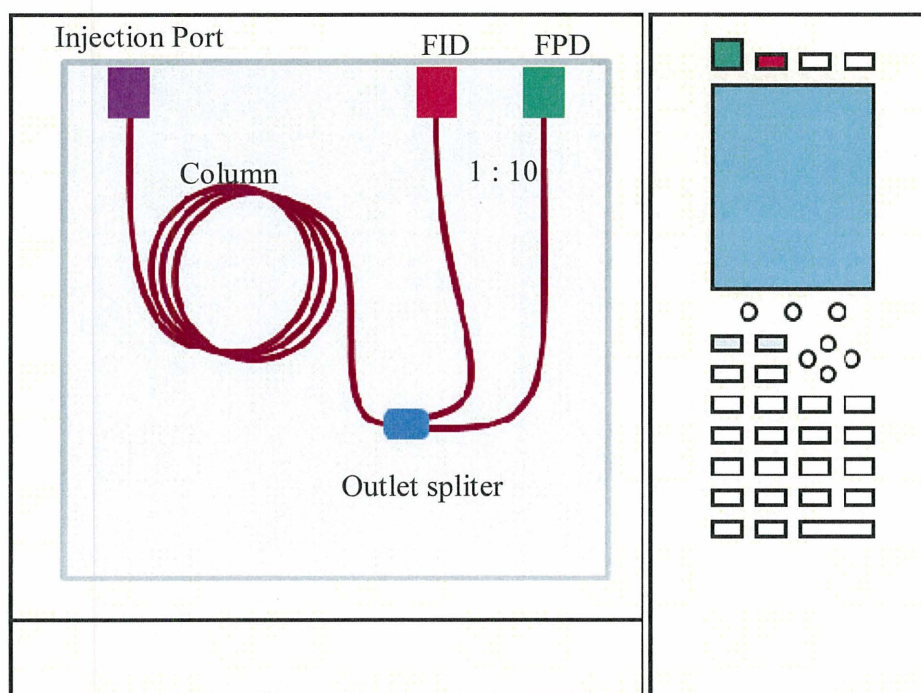


図 5.12 燃料油中のイオウ分測定用ガスクロマトグラフシステム

測定はDB-5MS キャピラリーカラム (J&W Scientific, 長さ 25 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ) により成分の分離を行い, オープン温度を初期温度 40  $^{\circ}\text{C}$  から毎分 20  $^{\circ}\text{C}$  の昇温速度で最終温度 300  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温し, 7 分間保持した. キャリアガスはヘリウムを 40 cm/s の定線速度モードで用い, SGE 社製のキャピラリーカラム用アウトレットスプリッターを介して FPD (S-mode) および FID による検出を行った. 注入口および検出器の温度は 300  $^{\circ}\text{C}$  に設定した. 図 5.13 に, 2003 年 9 月に購入した軽油の各検出器で得られたガスクロマトグラムを示す.

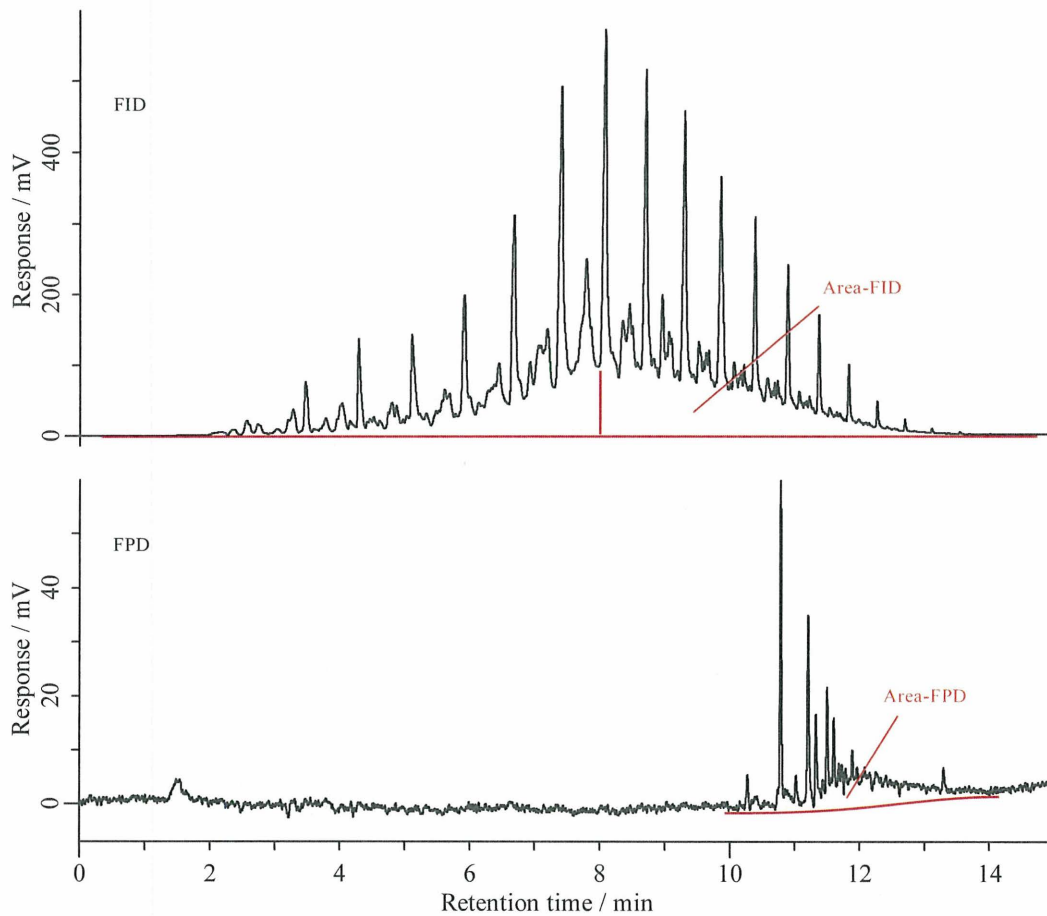


図 5.13 2006 年 9 月に購入した軽油の各検出器 (上段 : FID, 下段 : FPD) により得られたガスクロマトグラム

ここで、石油学会認証の軽油硫黄分標準物質（東京化成工業株式会社，硫黄分 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm）を同条件で測定し，各検出器で得られたクロマトグラム上のピーク面積値から GC/AED で提唱した指標と同様の式 ( $R_{sc2}$ ) をたて，検量線を作成した．このときの値は，GC/AED で用いた値と同様に基油の変性を考慮して保持時間 8 分以降の成分のものを用いた．図 5.14 に，この検量線から 2003 年 9 月に購入した軽油のイオウ分を算出したところ， $R_{sc2}$  は 1.6 となり 25 ppm 程度であることがわかった．

$$R_{sc2} = (\text{Area-FPD} \times 100) / \text{Area-FID}$$

$R_{sc2}$  : FPD による軽油中イオウ分指標

Area-FPD : 保持時間 8 分以降の総ピーク面積値

Area-FID : 保持時間 8 分以降の総ピーク面積値

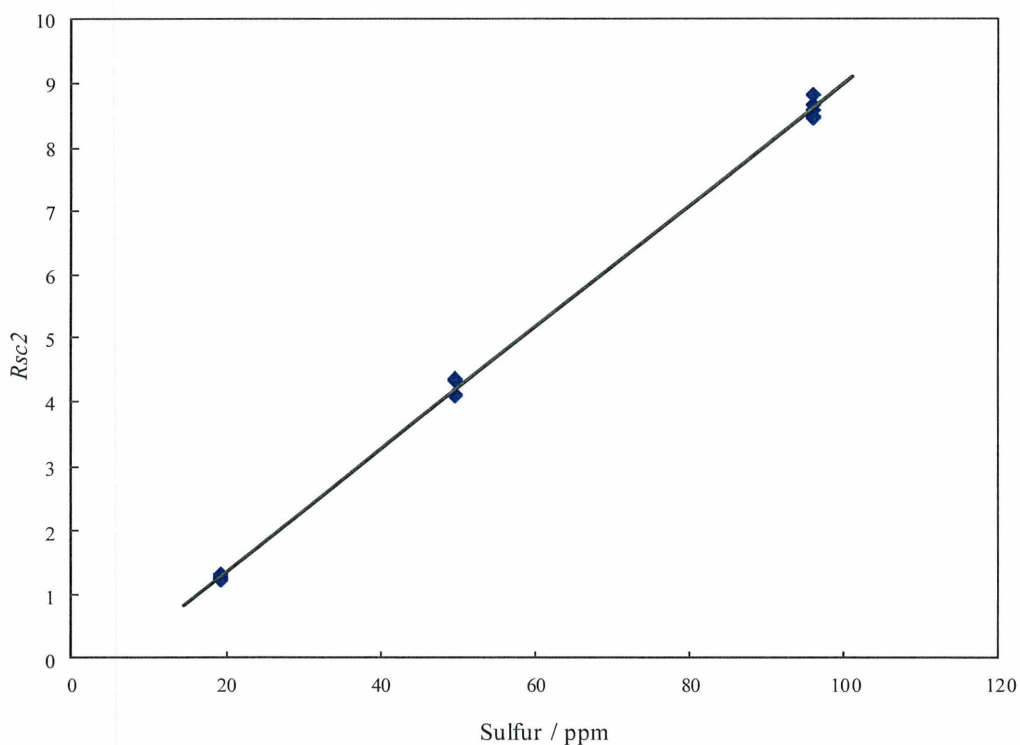


図 5.14 軽油中イオウ分指標によるイオウ分の検量線



### 5.5.2 パルス放電光イオン化検出器 (PDD: Pulsed Discharge Photo-Ionization Detector) を用いた測定

これまでに石油類中のイオウ化合物測定のための検出器として AED と FPD の利用について記述してきた。このような石油の基油（炭化水素）に対する応答を抑え、微量に混在している化合物の特性にあった検出器の利用は、鑑定事項として求められている内容によっては必要不可欠なものである。そこで、パルス放電光イオン化検出器 (PDD) の効果的利用について報告する。PDD は、ヘリウム中の放電で発生する光量子をイオン化のために用いる光イオン化方式の検出器であり、ニッケル<sup>63</sup>などの放射性同位元素をエネルギー源とするイオン化検出器とは違い放射線源を使用せずに、電子捕獲検出器として使用可能な特性を有している。ここでは、石油で汚染された火薬（ニトログリセリン）のサンプルを調製し、この検出器を用いた測定を行った。

PDD による測定は、バルコ社製の Pulsed Discharge Photo-Ionization Detector Model PDD2 を島津製作所製のガスクロマトグラフ GC-2010 に取付け、キセノン 3% 含有したヘリウムをドーパントガスとした電子捕獲検出器 (ECD) モードにより行った。成分の分離は、分離カラムとして DB-5MS (長さ 25 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ) を用いて行った。試料として、ニトログリセリンを灯油に溶解したものをを用いた。自動車を爆薬により爆発させたときに得られる破片は、ガソリンや軽油のような石油系の燃料にまみれているものがあり、この試料は実際にあった事件の証拠資料を参考としたものである。本研究に用いた PDD 装置は、パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID: Pulsed Discharge Helium Ionization Detector) モードとパルス放電電子捕獲検出器 (PDECD: Pulsed Discharge Electron Capture Detector) モードの切替が比較的容易に行うことが可能である。PDHID モードでは、ほとんどの物質をイオン化するため試料の測定では主成分としての基油の情報が得られ、PDECD モードでは、放射性同位元素をエネルギー源とする電子捕獲検出器 (ECD) と同様に窒素に対し特異的に応答するため、灯油成分の妨害無しにニトログリセリンを感度よく検出するこ

とができる。図 5.15 に灯油にニトログリセリンを体積分率で 0.05 %溶解した試料の各検出モードで得られたガスクロマトグラムを示す。図は、PDHID モードと PDECD モードで得られた結果を重ねたものであり、PDECD モードでは灯油の基油の妨害がないことがわかる。PDECD モードでのニトログリセリンの検出限界を調べたところ 0.1 pg であり、放射性同位元素をエネルギー源とする ECD と同等の感度であった。PDD は、放射性同位元素を使用しないことから取扱いの簡便さと管理の点で有用な選択性検出器である。

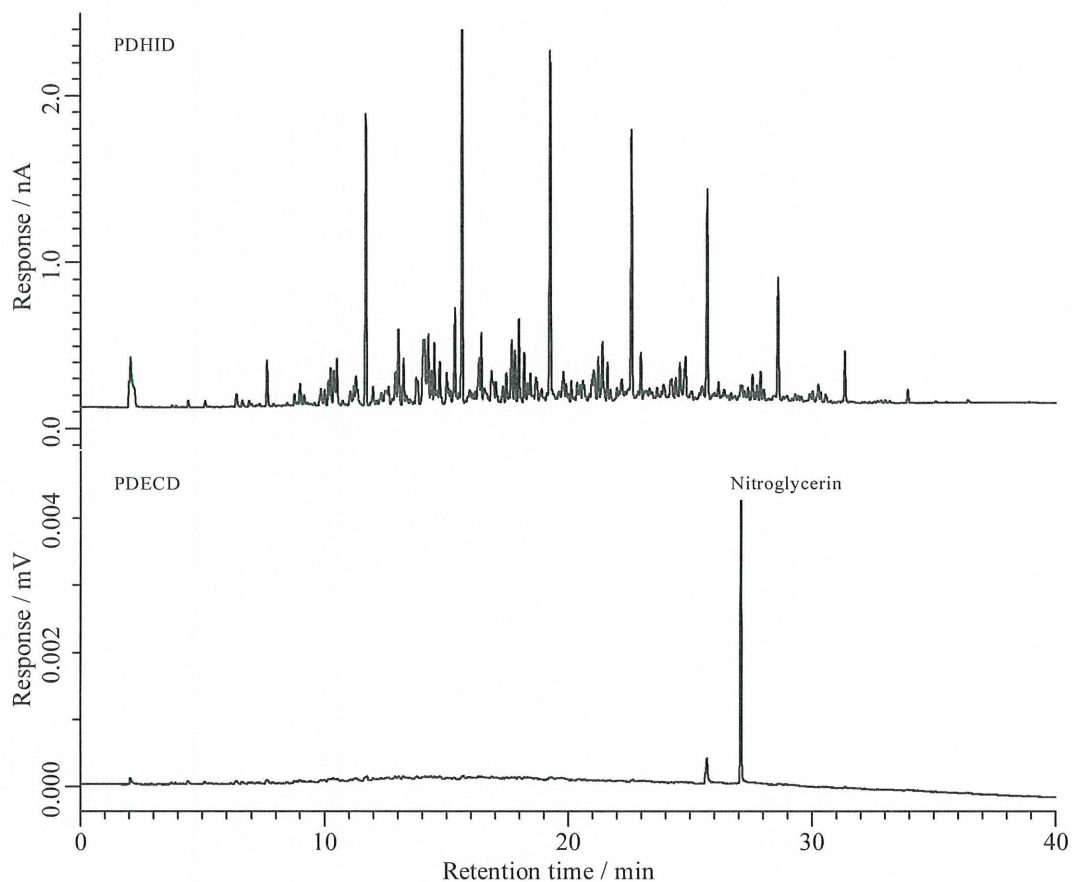


図 5.15 灯油にニトログリセリン (0.05 %) を溶解した試料のガスクロマトグラム (上段 : PDHID モード, 下段 : PDECD モード)

## 5.6 まとめ

不正軽油と正規の軽油の識別においてクマリン由来の蛍光による識別が困難な試料に対して、ガスクロマトグラフ原子発光検出器を用いてイオウ分の測定を行い、イオウ分による識別の可能性を検討したところ、試料量が極めて少量であっても識別が可能であることが判明した。また、蒸発などによって基油の蒸留性状が変化している試料においても、*n*-テトラデカン以降の難揮発性成分中の炭素およびイオウの検出量の比を指標とすることで容易に識別が可能であり、さらに放火などの火災現場で採取された燃焼残渣物から検出される燃焼促進剤に対しても十分に適応できるものであると結論づけることができた。このことは、AED が法科学的な証拠資料に対して有効的な分析機器のひとつであることを示している。また、FPD や PDECD のような選択性検出器は、石油類中に混在した微量な成分の検出に役立つものであることを実証した。

## 参考文献

- 1) 軽油識別分析方法標準委員会, 軽油識別標準分析法. 全国石油協会, 1994.
- 2) 三井利幸, 肥田宗政, 奥山修司, 多変量解析法による軽油及び A 重油中のクマリンの定量. 分析化学, **47**, 55-58, 1998.
- 3) JIS K2541, 硫黄分試験方法, 2003.
- 4) Quimby B. D. and Sulliva J. J., Combined Evaluation of Microwave Cavity, Discharge Tube, and Gas Flow System for Combined Gas Chromatography-Atomic Emission Detection. *Anal. Chem.*, **62**, 1027-1034, 1990.
- 5) Sulliva J. J. and Quimby B. D., Characterization of Computerized Photodiode Array Spectrometer for Gas Chromatography-Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, **62**, 1034-1043, 1990.
- 6) Uden P. C., Element-specific chromatographic detection by atomic absorption, plasma atomic emission and plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **703**, 393-416, 1995.

- 7) Stan H. - J. and Linkerhägner M., Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting. *J. Chromatogr. A*, **750**, 369-390, 1996.
- 8) Kala S. V., Lykissa E. D. and Lebovitz R. M., Detection and Characterization of Poly(dimethylsiloxane)s in Biological Tissues by GC/AED and GC/MS. *Anal. Chem.*, **69**, 1267-1272, 1997.
- 9) Barden T. J., Croft M. Y., Murby E. J. and Wells R. J., Gas chromatographic determination of organic acids from fruit juices by combined resin mediated methylation and extraction in supercritical carbon dioxide. *J. Chromatogr. A*, **785**, 251-261, 1997.
- 10) Brickhouse M. D., Creasy W. R., Williams B. R., Morrissey K. M., O'Connor R. J. and Durst H. D., Multiple-technique analytical characterization of a mixture containing chemical-weapons simulant from a munition. *J. Chromatogr. A*, **883**, 185-198, 2000.
- 11) González A. M. and Uden P. C., Optimization and evaluation of atomic emission gas chromatographic detection for nitrogen using the 388 nm molecular emission spectral band. *J. Chromatogr. A*, **898**, 201-210, 2000.
- 12) Chatterjee A., Shibata Y., Yoneda M., Banerjee R. Uchida M. Kon H. and Morita M., Identification of Volatile Selenium Compounds Produced in the Hydride Generation System from Organoselenium Compounds. *Anal. Chem.*, **73**, 3181-3186, 2001.



## 第 6 章 油脂の構成成分の簡易分析

### 6.1 緒言

食用や調理用またはスキンケア剤などに配合されて用いられている動植物油は日常生活の必需品であり、その主成分は脂肪酸とグリセリンのエステルすなわちトリアシルグリセリン (TAGs) である。法科学分野において、これらは自然発火・放火・違法な処分・それらを偽装したものの販売などの事故や事件にかかわる証拠物件となるため、その成分分析法や識別に関してこれまでに多くの研究が報告されている<sup>1-5)</sup>。日本における犯罪捜査に係る油脂の鑑定は、赤外分光光度法による TAGs の存在の確認のほか、けん化後に分離した脂肪酸の組成およびステロールなどの不けん化物のガスクロマトグラフィー質量分析による測定、つまり油脂を構成している成分の分析を主体としている。図 6.1 に、この手法の流れを示す。この測定は前処理に多くの時間と煩雑な操作を必要とすることに加え、油脂が衣類などの証拠物件に付着しているような場合には、有機溶剤による抽出操作を行う必要があり、証拠物件の変質なども考慮しなくてはならないという問題点があった。

そこで、この問題を解決する方法として固相マイクロ抽出 (SPME) 装置を用いる手法を考案した<sup>6)</sup>。その手法は、つぎに示す手順で行われる。まず、SPME ファイバーで油脂試料をサンプリングし、これをガスクロマトグラフ質量分析計に直接導入することで、装置注入口における熱脱離により油脂中のステロール類を測定する。その後、ファイバーに残存している油脂の主成分である TAGs を有機溶剤で回収し、それに有機アルカリ試薬である水酸化テトラメチルアンモニウムを添加した後、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、構成脂肪酸を測定する。従来法と比較し、使用する試料量が極めて少なく、前処理から分析までの時間を大幅に短縮することができた。また、不けん化物から得られる情報として、従来法では検出が不十分であったトコフェロールなどのステロール以外の成分情報が感度良く検出され、法科学分野において有用な方法である



といえる。しかし、この手法は SPME ファイバーをその使用限界温度近くで使用し、さらに有機溶剤で洗浄を行うため、SPME ファイバーにとって過酷な使用条件となっている。すなわち、SPME ファイバーの劣化や破損のリスクが大きく、数十回の測定に用い難く、必ずしも経済的とはいえない。

この油脂の法科学的分析法に利用できる経済的なガスクロマトグラフ導入装置とするためには、SPME のファイバー部分を高温での使用に耐え、有機溶剤に対する強度・耐性を有する素材に置き換える必要がある。また、SPME ファイバーによる植物油のサンプリングは、化学的吸収（分配）によってなされるというよりも多孔質ポリマーへの吸着的な抽出であるものと考えられる<sup>6)</sup>。このことから、ファイバー部分を金属製の細管のようなものに置き換え、その毛細管現象を利用したサンプリングで代用できるものと考えられる。そこで、ステンレス製のマイクロコイルを取付けたデバイスを作製し、油脂の法科学的分析手法への適用性を検討した。さらに、SPME ファイバーを使用した従来の手法では、ファイバーに残存する油脂の分析には、有機溶剤による油脂の回収と誘導体化操作が必要となるが、これを簡略化するために、TAGs が残存しているマイクロコイルへの有機アルカリ試薬の直接添加とガスクロマトグラフへの直接導入による構成脂肪酸の測定を行い、油脂の法科学的分析手法をより簡素化することを試みた。

## 6.2 実験

### 6.2.1 マイクロコイルサンプリング装置 (MCSD)

サンプリングおよびガスクロマトグラフへの試料直接導入のためのマイクロコイルサンプリング装置 (MCSD: Micro Coil Sampling Device) は、SPME のファイバー部分をマイクロコイルに置き換えたもので、つぎのとおり作製した。長さ 85 mm の硬鋼線（線径 0.3 mm）の一端を尖らせ、ここに長さ 10 mm に切断したマイクロコイル（外径 0.3 mm, 内径 0.1 mm, 線径 0.09 mm, stainless steel: 朝日インテック）を取付け、このマイクロコイルの脱落を防止するため、

取付け部位をスポット溶接し固定した。このマイクロコイルが取付けられた硬鋼線を SPME ファイバーアセンブリーのファイバーの付いた金属ワイヤー部分と交換した。これを SPME ホルダーにセットして使用した。マイクロコイルは、ホルダーのプランジャーと連動しニードルに収納可能となり、セプタムなどを通過するときに保護される仕組みとなっている。試作したものを図 6.2 に示す。

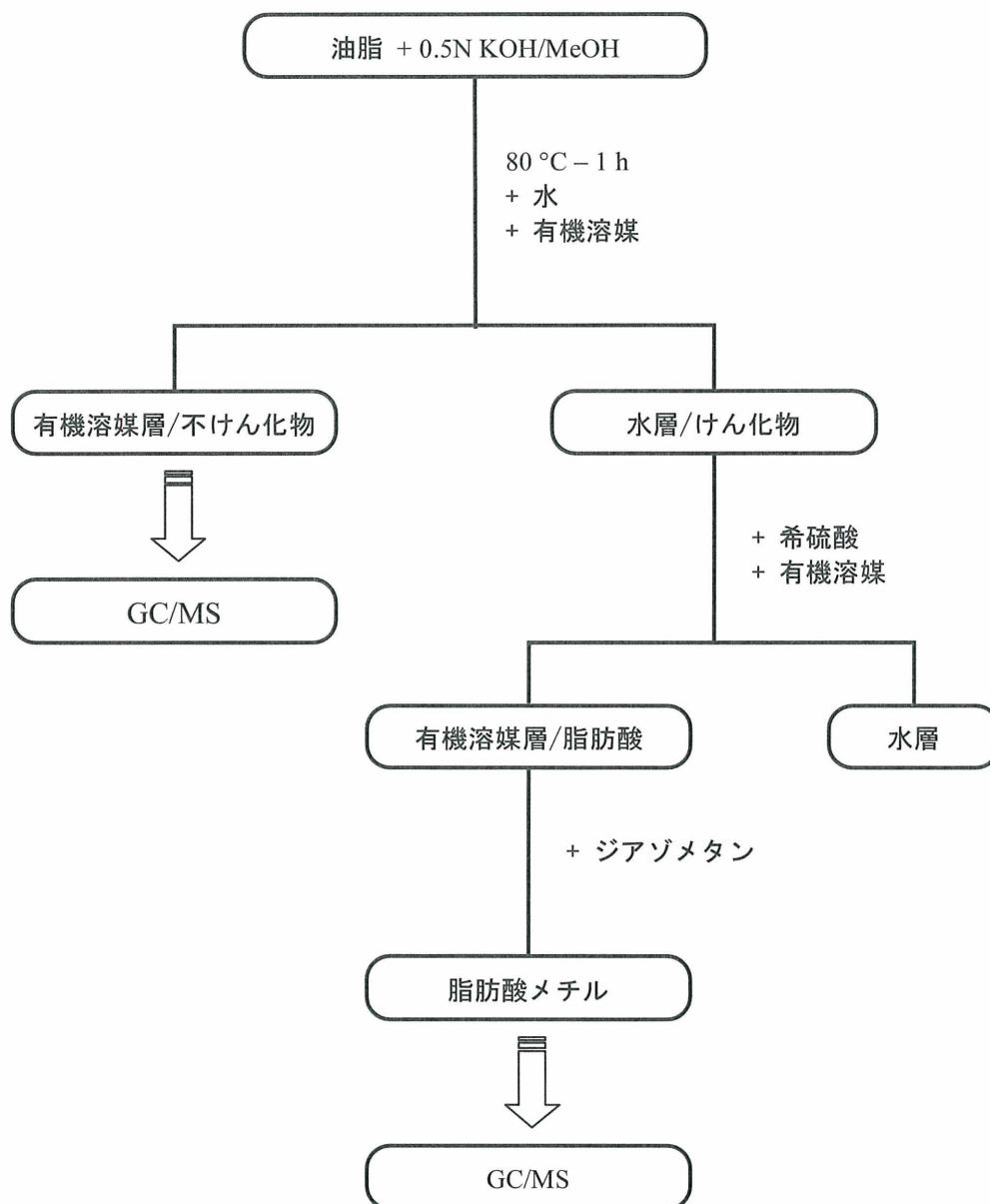


図 6.1 油脂構成成分の分析の流れ

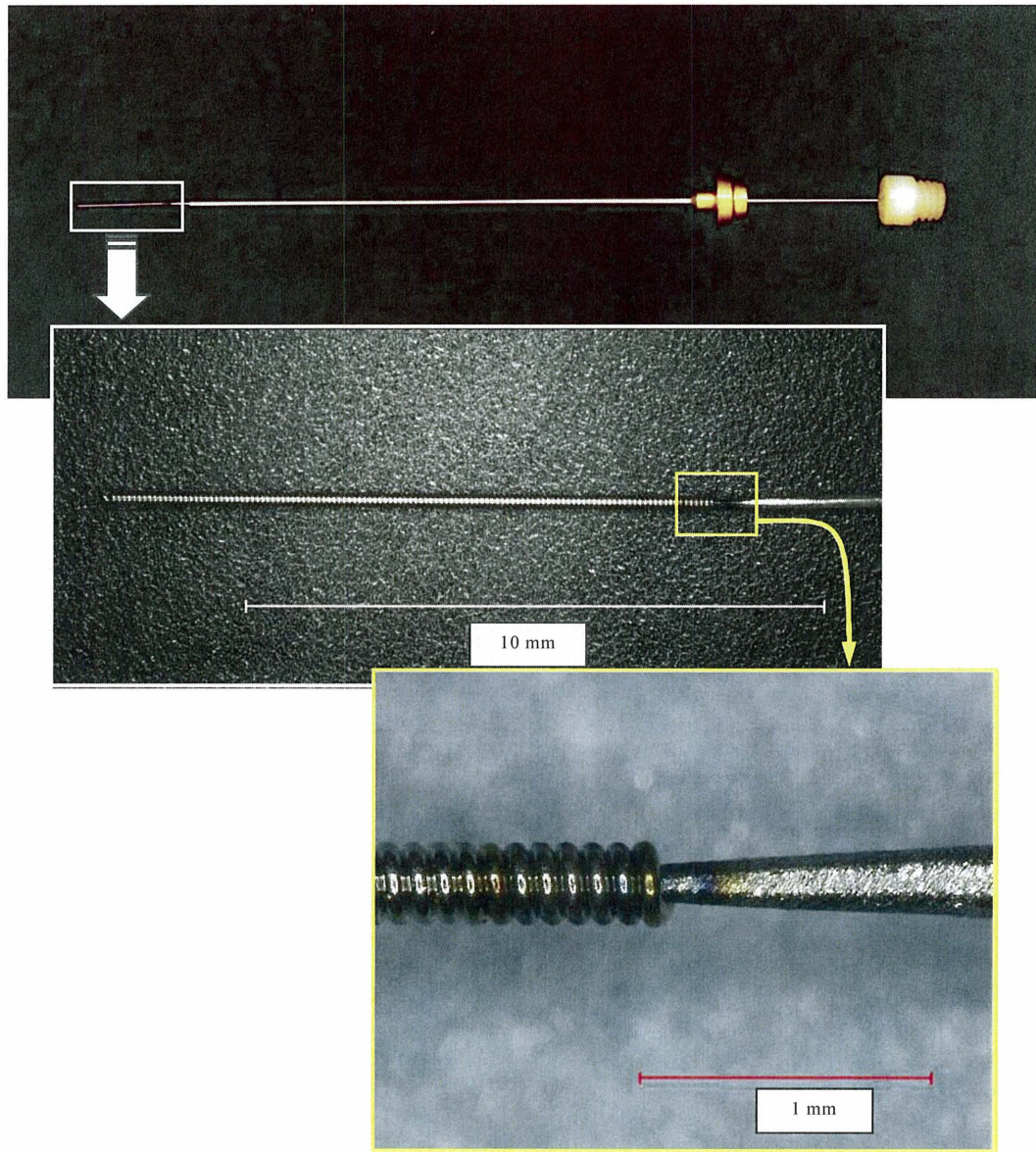


図 6.2 マイクロコイルサンプリング装置



### 6.2.2 試薬および試料

測定試料は、市販の食用調合植物油、食用オリーブ油、牛脂、油脂を主成分としたスキンケアクリームを用いた。油脂を構成する脂肪酸を測定するための有機アルカリ試薬として、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 10% メチルアルコール溶液 (東京化成工業株式会社) および水酸化トリメチルフェニルアンモニウム (TMPAH) 20 - 25% メチルアルコール溶液 (東京化成工業株式会社) を用いた。そのほかの試薬は、純正化学株式会社の特級品を用いた。

### 6.2.3 油脂構成成分の分析手順

油脂の構成成分分析の手順は、図 6.3 に示す手順で行った。まず、サンプリングとして壁面などに付着した微量な油脂試料 (油滴) に MCSD のマイクロコイル部を接触させ、毛細管現象を利用して試料を保持する (図 6.3 の①)。このマイクロコイル部分を細い金属管内に収納し、不けん化物測定用ガスクロマトグラフの注入口へ挿入し、注入口内でマイクロコイル部を露出する (図 6.3 の②)。これにより油脂に含まれているステロールなど注入口温度で気化する成分を測定する。取出した MCSD のマイクロコイル部に TMPAH を滴下し、この試薬の溶剤を留去させる (図 6.3 の③)。油脂の主成分である TAGs と TMPAH が載っているマイクロコイル部分を細い金属管内に収納し、脂肪酸メチル分析用のガスクロマトグラフの注入口へ挿入し、注入口内でマイクロコイル部を露出する (図 6.3 の④)。これにより TAGs を構成している脂肪酸組成を測定する。

### 6.2.4 ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) による測定

動植物油中の不けん化物とその構成脂肪酸の測定 (図 6.3 の②及び④) は、いずれも GC/MS により行い、それぞれの測定条件は以下のとおりとした。

不けん化物の測定に対しては、装置としてガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 (島津製作所) を用い、これに Rxi-5Sil MS キャピラリーカラム (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  : Restek) を取付け、成分分離を行った。オープン温度プログラムは、初期温度 40  $^{\circ}\text{C}$  から最終温度 330  $^{\circ}\text{C}$  まで毎分 20  $^{\circ}\text{C}$  で昇温し、最終温度で 5 分間保持した。注入口温度は 330  $^{\circ}\text{C}$  に設定し、

キャリアガスとしてヘリウムを毎秒 40 cm の定線速度モードで用いた。試料の注入は 1:10 のスプリットモードまたはサンプリング時間 30 秒間のスプリットレスモードで行った。質量分析の条件は、電子イオン化 (EI) によりイオン化を行い、質量電荷比 ( $m/z$ ) 33 - 650 の質量範囲のスキャンモードで測定を行った。

構成脂肪酸の測定に対しては、装置としてガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5000 (島津製作所) を用い、これに SP-2380 キャピラリーカラム (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ : SUPELCO) を取付け、成分分離を行った。オープン温度プログラムは、初期温度 60  $^{\circ}\text{C}$  で 3 分間保持した後、最終温度 260  $^{\circ}\text{C}$  まで毎分 10  $^{\circ}\text{C}$  で昇温し、最終温度で 2 分間保持した。注入口温度は 260  $^{\circ}\text{C}$  に設定し、キャリアガスとしてヘリウムを 60 kPa の定ヘッド圧モードで用いた。試料の注入は 1 : 10 - 50 のスプリットモードで行った。質量分析の条件は、EI によりイオン化を行い、 $m/z$  33 - 650 の質量範囲のスキャンモードで測定を行った。

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 不けん化物の検出

液体試料である市販の食用調合植物油は、布片に染みこませたものを用意し、この布片について MCSD によるサンプリングを行い、GC/MS によるステロール類の分析を行った。固形または半固形試料である牛脂とスキンケアクリームは、MCSD のマイクロコイル部分を試料に直接接触させることによりサンプリングを行い、GC/MS によるステロール類の分析を行った。図 6.4 上段に、食用調合植物油から検出された成分 (ビタミン E, ステロールなど) のトータルイオンクロマトグラムを、図 6.4 下段にスキンケアクリームから検出された成分 (高級アルコール, ステロールなど) のトータルイオンクロマトグラムをそれぞれ示す。



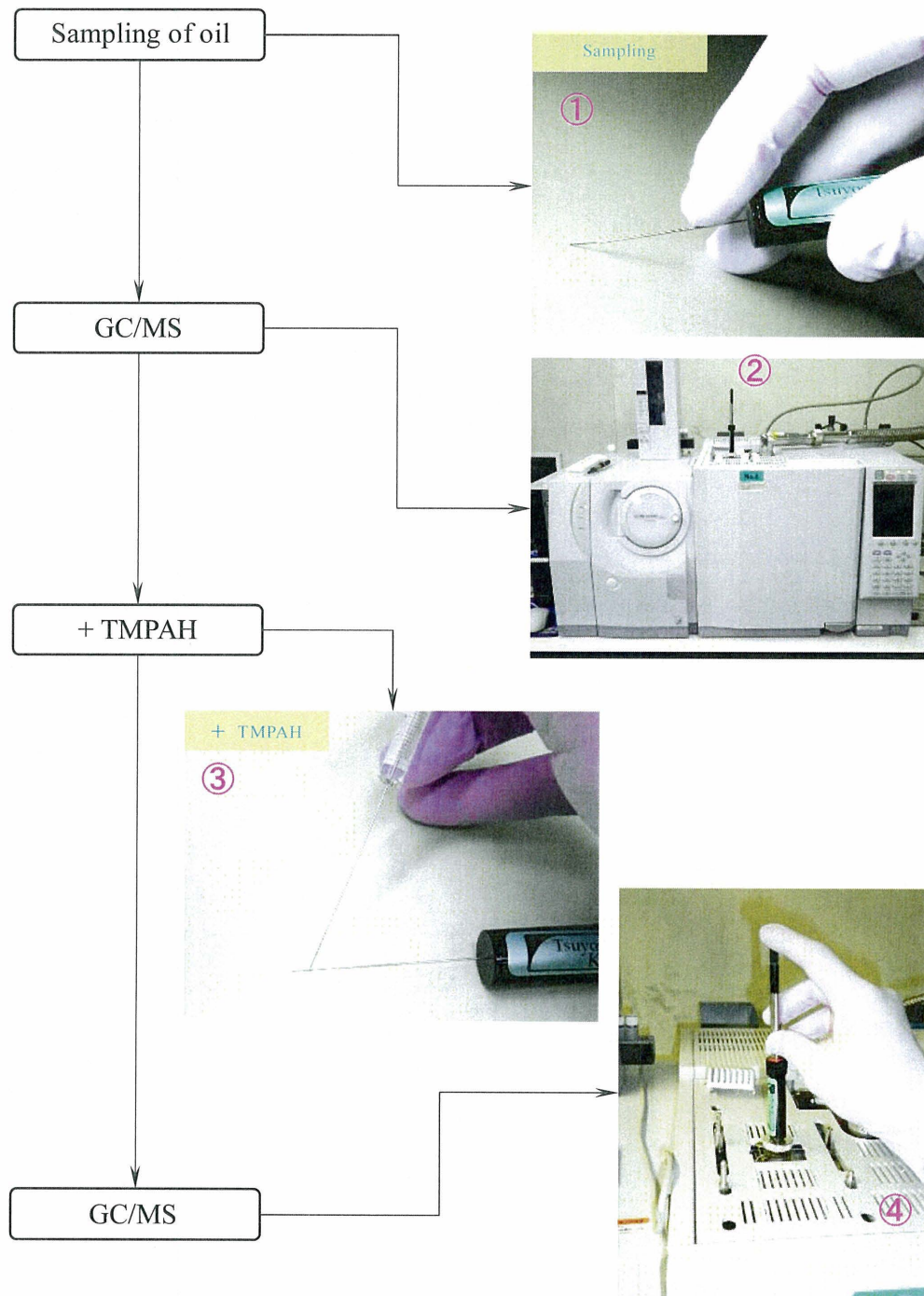


図 6.3 MCS-D を用いた油脂構成成分の分析手順

布片に染みこませた食用調合植物油に対するマイクロコイルサンプリング-GC/MS 測定において、SPME ファイバーを用いた手法<sup>6)</sup>と同様に植物油由来のステロールなどの成分が検出され、毛細管現象を利用したマイクロコイルによるサンプリングの有効性が確認された。従来の手法であるけん化操作を行って得られる不けん化物の測定では損失しがちのトコフェロールも十分に検出された。また、スキンケアクリームからは羊毛脂由来と考えられるコレステロールやラノステロールが検出された。SPME ファイバーでの分析では 300 °C に設定していたガスクロマトグラフ注入口温度を、MCS D での分析においては 330 °C に設定したことで  $\beta$ -シトステロールやラノステロールのような高温領域で溶出するステロールも良好に検出することができた。

この手法によるステロール測定に必要な試料量を確認するため、つぎの操作を行った。食用オリーブ油の *n*-ヘキサン溶液（体積分率で各 1 % 溶液）を用意し、この溶液の既知量を MCS D のマイクロコイル部分に採り、*n*-ヘキサンを蒸発させた後、GC/MS 測定により検出されるステロールなどの質量情報を確認し、測定に必要な最少試料量を調べた。その結果、50 nL 程度の試料量がマイクロコイル上に保持されていれば十分なステロールの質量情報が得られることが判明した。この結果は、ほとんどの植物油で植物性ステロールの含有量が質量分率で 1 % 程度であることとも一致する。

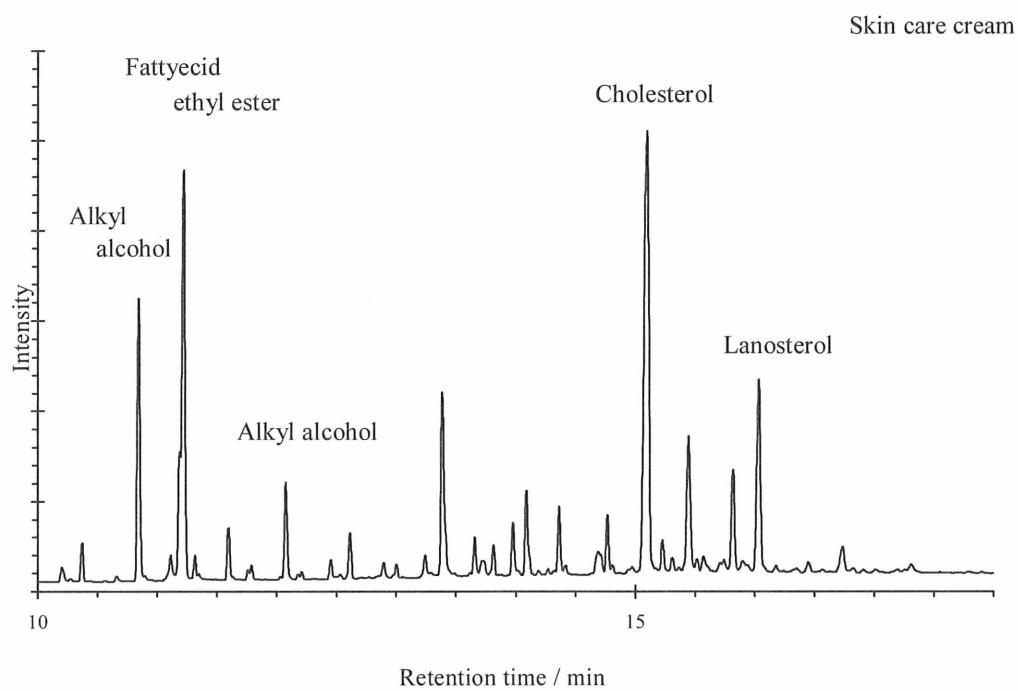
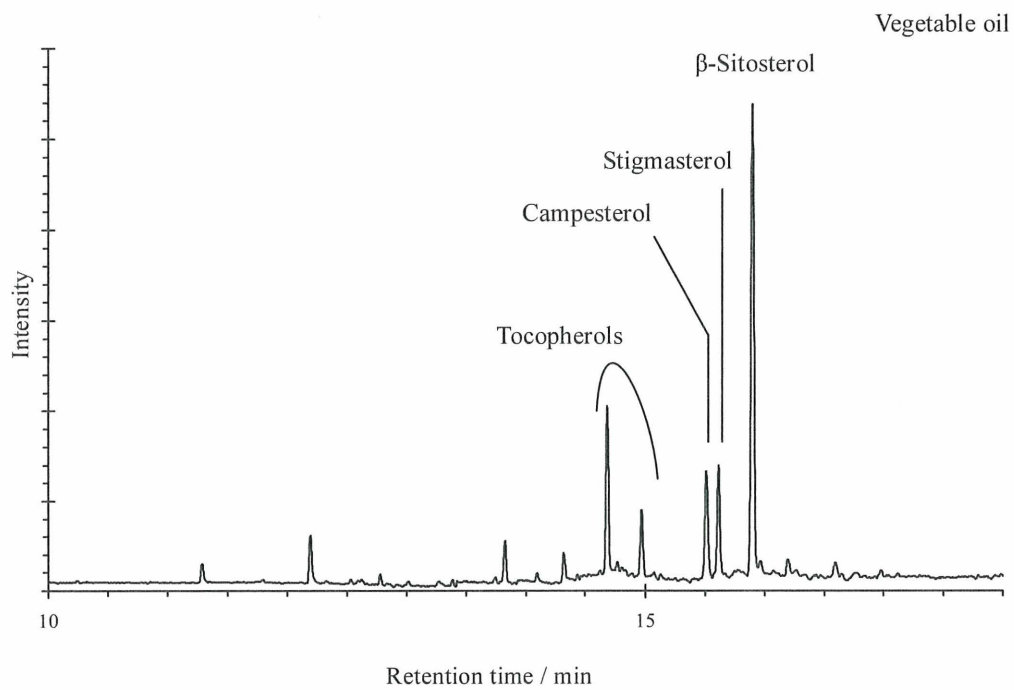


図 6.4 MCS-D を用いて食用調合植物油（上段）とスキンケアクリーム（下段）から検出された不けん化物のトータルイオンクロマトグラム

### 6.3.2 有機アルカリ試薬の選択

ステロール類の測定後、MCSDに残存している油脂の主成分であるTAGsを構成している脂肪酸の組成を測定するために、MCSDのマイクロコイル部に有機アルカリ試薬0.5 - 1.0  $\mu$ Lを添加し、試薬の溶剤を留去させ、ガスクロマトグラフ注入口内での熱化学分解反応（けん化およびメチル化）を伴ったGC/MS分析を行った。有機アルカリ試薬共存下で加水分解とアルキル化を行う熱化学分解反応により脂質成分の含有量や脂肪酸組成を解析する研究報告<sup>7-10)</sup>は、古くからなされており、既報のSPME法での構成脂肪酸測定では有機アルカリ試薬としてTMAHを用いていた<sup>6)</sup>。本研究ではTMAHに加えてTMPAHを用い、得られる脂肪酸メチルのデータを比較した。図6.5上段にTMAHを用いて得られたトータルイオンクロマトグラムを、図6.5下段にTMPAHを用いたクロマトグラムをそれぞれ示す。有機アルカリ試薬としてTMPAHを使用した場合、検出される脂肪酸の割合はその油脂を従来のけん化およびメチル化を行って得られる構成脂肪酸の組成とほぼ同等のものであった。また、TMPAHの分解により生成される*N,N*-ジメチルアニリンが検出されるが、植物油を構成している脂肪酸のピークに重なるものではなかった。

その一方でTMAHを使用した場合、リノール酸メチルやリノレン酸メチルの割合が低く、リノール酸メチルの後にいくつかのピークが検出された（溶出時間19-20分：図6.5上段破線で囲ってある部分）。これらのピークのマススペクトルは、それぞれオクタデセン酸メチル・オクタデカジエン酸メチル・オクタデカトリエン酸メチルに相当するものであった。これは、Ishidaらの報告<sup>11)</sup>にもあるようにTMAHの反応性が高いことによる多価不飽和脂肪酸成分の不飽和結合近傍での異性化反応が起きたことによるオレイン酸・リノール酸・リノレン酸の各異性体と考えられる。このことから、本法で用いる有機アルカリ試薬としてはTMPAHが適しているものと判断された。

### 6.3.3 構成脂肪酸の組成測定

食用調合植物油を用いて、所定量の油脂をMCSDのマイクロコイル部に採取

した後、TMPAH を添加し GC/MS 測定を行い、検出される構成脂肪酸のピーク面積を求めた。表 6.1 に、食用調合植物油の構成脂肪酸組成比を示す。表の数値は、検出されたオレイン酸メチルのピーク面積を 100 としたときの各脂肪酸メチルのピーク面積の相対値を表したものである。測定番号 1-4 は、いずれも同じ試料について測定したもので、番号 1-3 は試料量を順に 10, 50, 100 nL としてマイクロコイルに採取し本法により測定して得られたものであり、番号 4 は既報の SPME 法<sup>6)</sup> (有機溶剤により回収した SPME ファイバーに残存した TAGs) により得られたものである。いずれも同様の値を示し、マイクロコイルに採取した試料量の違いによる脂肪酸組成の定量値にも差がほとんどなく、MCS D を用いる本法が簡便な油脂の法科学的分析手法として SPME 法に代わって利用できるものと結論づけることができる。

表 6.1 食用調合植物油から検出された構成脂肪酸の組成比率

測定番号	Palmitate	Stearate	Oleate	Linoleate	Linolenate
1	22	7	100	68	10
2	22	7	100	71	12
3	23	8	100	69	12
4	22	7	100	68	10



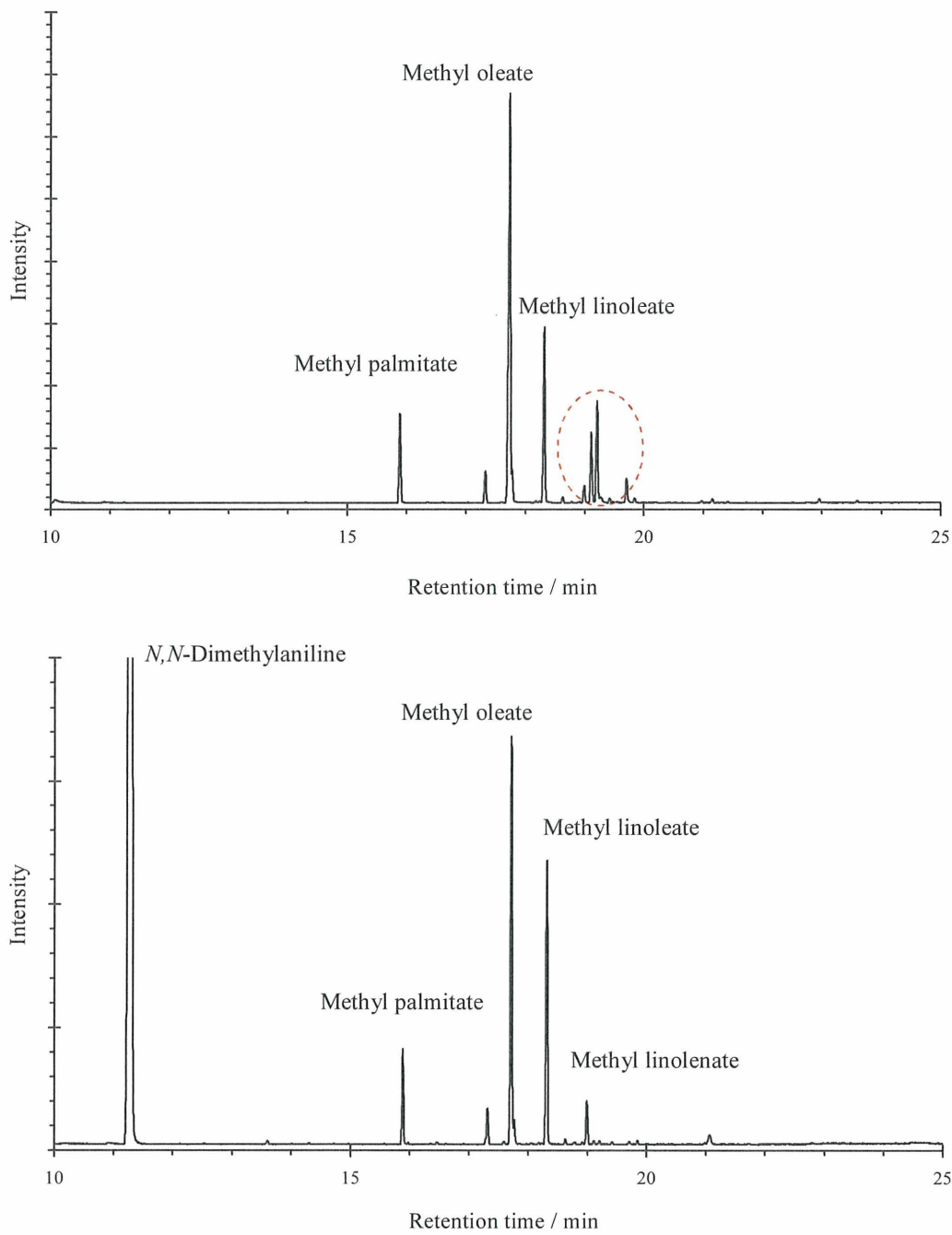


図 6.5 MCSD を用いて得られた食用調合植物油の構成脂肪酸のトータルイオンクロマトグラム。(上段：TMAH 使用，下段：TMPAH 使用)

#### 6.4 固形試料の直接導入装置としての MCSD の利用

MCSD を用いた牛脂のサンプリングにおいても液状の油脂である食用調合物油と同様にステロール類の測定が可能であったことから、固形試料中の成分のガスクロマトグラフへの導入装置として MCSD が利用できるものと考えられた。そこで、固形試料として中国国内で民族伝承薬として市販されている止痛・鎮咳薬（ペースト状薬剤）、睡眠導入薬（ロキソタン錠剤）、ろうそくの各表面に MCSD のコイル部分を滑らせ（サンプリング）、直ちにガスクロマトグラフ質量分析計に導入した。測定条件は、不けん化物の測定と同じ条件で行った。図 6.6 に、中国で市販されている民族伝承薬から検出された成分のトータルイオンクロマトグラムを示す。ペースト状のサンプルとして用いた中国の民族伝承薬は、胡椒をベースとし阿片粉などを練り込んだものとして表示されており、有機溶剤による抽出をせずに、これらの含有成分であるピペリン、モルヒネ、コデインを検出することができた。

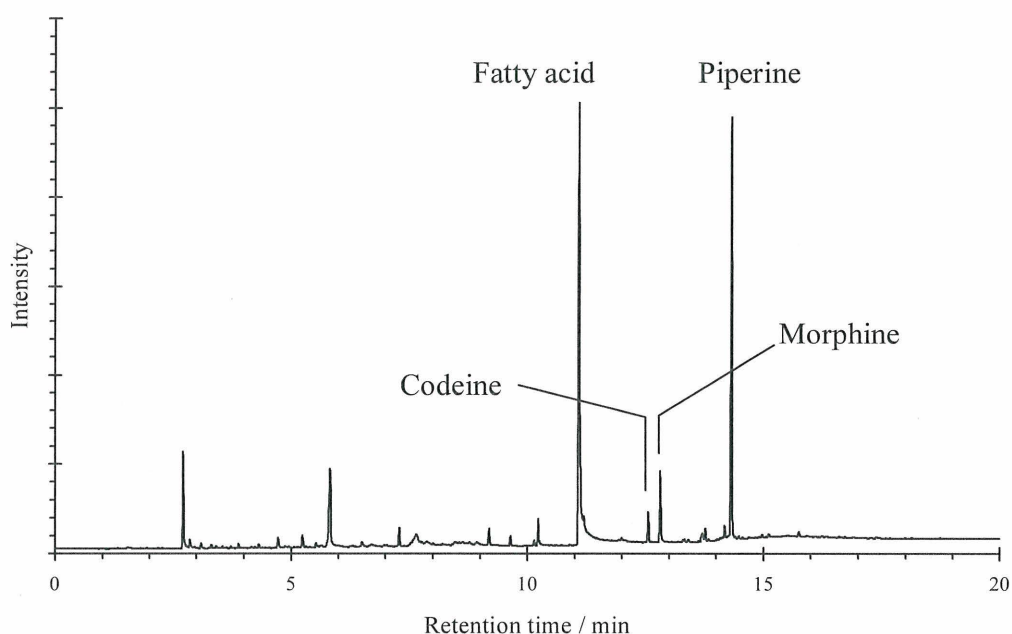


図 6.6 MCSD を用いた熱脱離法による中国製民族伝承薬の成分のトータルイオンクロマトグラム

また、図 6.7 に MCSD による睡眠導入薬の錠剤表面からのサンプリングの状況を示す。このように錠剤の表面にマイクロコイルを滑らすことにより、錠剤表面から削り出された微量の粉末がコイルの間隙に挟み込まれ GC/MS による成分分析が可能であった。図 6.8 に、このようにサンプリングした錠剤を GC/MS 測定して得られたトータルイオンクロマトグラムを示す。検出されたピークはこの錠剤の有効成分であるプロマゼパムである。図 6.9 には、ろうそくに対し同様のサンプリングを行って、GC/MS 測定することにより得られたクロマトグラムを示す。ろうそくの成分である炭素数 20 以上の *n*-パラフィンが検出された。錠剤と同じくマイクロコイルがろうそく表面を切削し、生じたろうそくの微小片がコイルに採り込まれることにより、GC/MS による成分測定が可能であった。

ガスクロマトグラフ注入口の温度で脱離されず MCSD に残存した固形成分は、各種の有機溶剤による洗浄及び超音波洗浄により除去される。この結果、MCSD は繰り返し使用することが可能であると判断した。

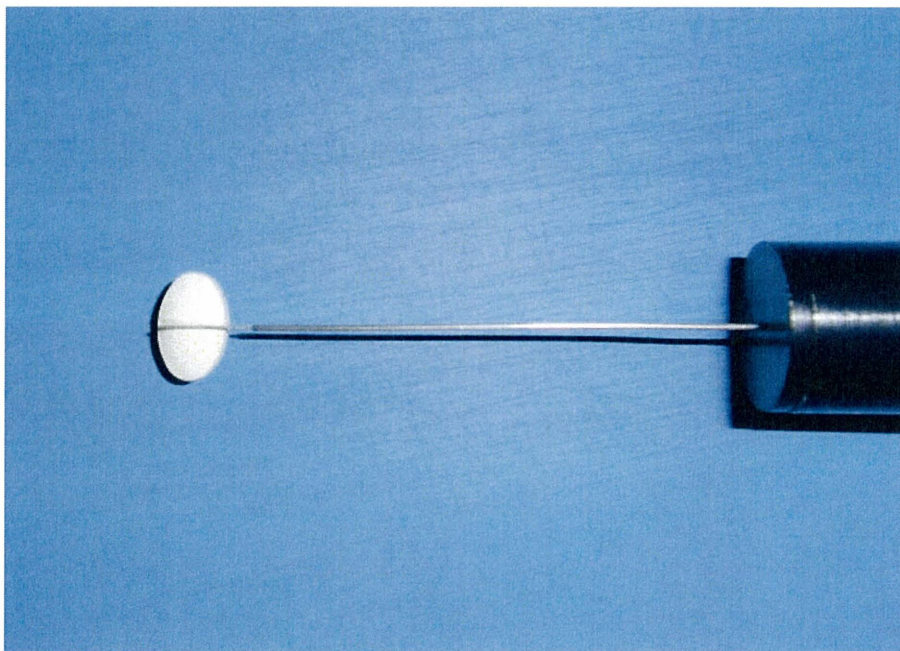


図 6.7 睡眠導入薬に対する MCSD によるサンプリング状況

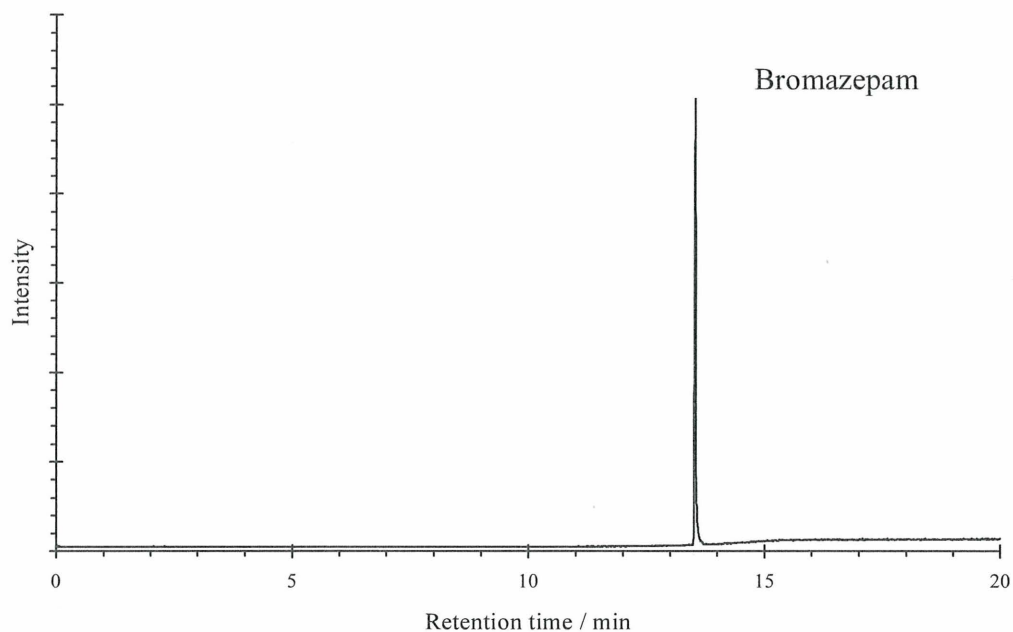


図 6.8 錠剤表面についてMCSDサンプリングによって得られた睡眠導入剤(ロキソタン錠)の有効成分のトータルイオンクロマトグラム

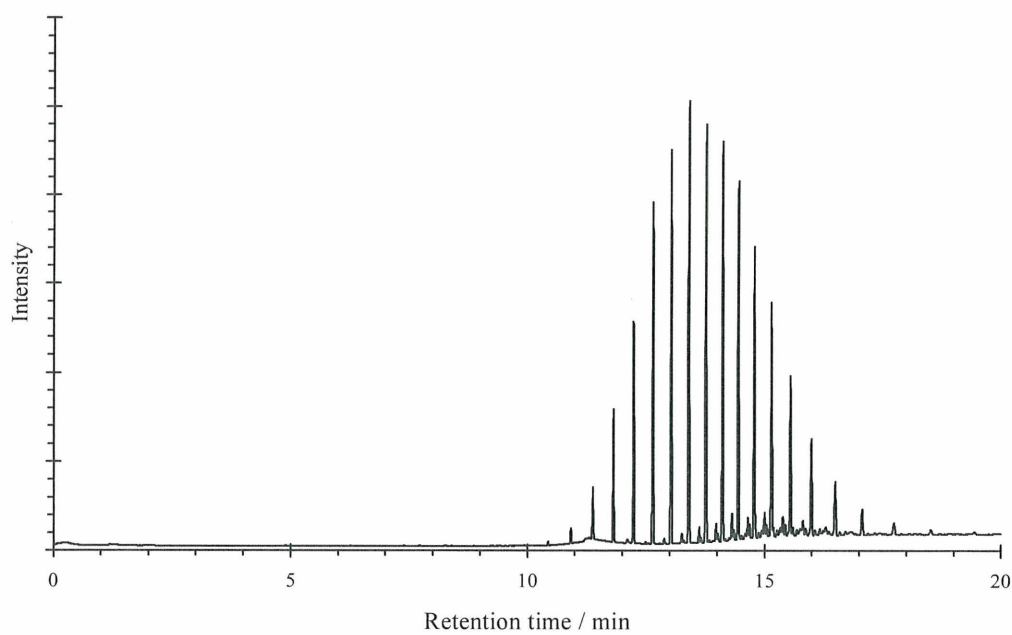


図 6.9 MCSD サンプリングにより得られたろうそくのトータルイオンクロマトグラム

## 6.5 まとめ

サンプリングとガスクロマトグラフへの導入のための装置として、SPME ファイバーの部位をマイクロコイルに置き換えた MCSD を作製した。この装置は、微量の液状油脂試料を毛細管現象によりサンプリングすることができ、通常の SPME と同様にガスクロマトグラフへの直接導入が可能であり、マイクロコイルの材質がステンレス鋼であるため、SPME のファイバーと比較し耐熱・耐有機溶剤に優れていることから、これまで油脂の法科学的分析手法に用いていた SPME ファイバーに代わる装置として有用であるといえる。さらに、マイクロコイル上の油脂に有機アルカリ試薬である TMPAH 溶液を添加し、ガスクロマトグラフへの直接導入を行うことで構成脂肪酸の測定が容易に行え、従来の SPME 法での油脂の有機溶剤による回収操作を省いた分析手法の簡素化を図ることに成功した。

また、MCSD は、微粉末試料やペースト状の試料に対して、マイクロコイルの間隙に挟み込むことによるサンプリングが可能であり、こうした試料のガスクロマトグラフィーによる成分分析のための導入装置として有用なものである。

## 参考文献

- 1) Stauffer E., A Review of the Analysis of Vegetable Oil Residues from Fire Debris Samples: Analytical Scheme, Interpretation of the Results, and Future Needs. *J. Forensic Sci.*, **51**, 1016–1032, 2006.
- 2) 山口和隆, 倉田正治, 不けん化物のガスクロマトグラフィー/質量分析法による油脂の法化学的な異同識別. *分析化学*, **54**, 1091–1100, 2005.
- 3) Xu Z. and Godber J. S., Purification and identification of components of  $\gamma$ -oryzanol in rice bran oil. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 2724–2728, 1999.
- 4) Moreda A. C. W. and Pérez-Camino M. C., Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *J. Chromatogr. A*, **881**, 131–148, 2000.
- 5) Pitts S. J. and Thomson C. I., Analysis and Classification of Common Vegetable



- Oils. *J. Forensic Sci.*, **48**, 1293-1297, 2003.
- 6) Mikuma T. and Kaneko T., A quick discrimination of vegetable oil by solid-phase microextraction method. *Forensic Sci. Int.*, **198**, 79-84, 2010.
  - 7) Lloyd J. B. F. and Roberts B. R. G., Gas chromatographic characterization of cooking fats with reference to a case of murder. *J. Chromatogr.*, **77**, 228-232, 1973.
  - 8) Challinor J. M., A rapid simple pyrolysis derivatisation gas chromatography-mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **37**, 185-197, 1996.
  - 9) Hermosin B. and Saiz-Jimenez C., Thermally assisted hydrolysis and methylation of milled beech leaf litter. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 417-424, 1999.
  - 10) Amphaisri K., Palit M. and Mallard G., Thermally assisted methylation and subsequent silylation of scheduled acids of chemical weapon convention for on-site analysis and its comparison with the other methods of methylation. *J. Chromatogr. A*, **1218**, 972-980, 2011.
  - 11) Ishida Y., Wakamatsu S., Yokoi H., Ohtani H. and Tsuge S., Compositional analysis of polyunsaturated fatty acid oil by one-step thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of trimethylsulfonium hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 267-276, 1999.



## 第7章 マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析による 油脂の組成分析

### 7.1 緒言

犯罪現場から物的証拠として採取されることもあるサラダ油・天ぷら油などの名称で市販されている食用または調理用動植物油も、ときとして犯罪を証明するための重要な資料としてその成分鑑定が行われることは前章でも記述したとおりである。犯罪鑑識に係る油脂の鑑定は、油種の推定や異同識別のための情報として、ステロール・構成脂肪酸組成の測定結果を主体としていることから、前章ではこれらの情報を得る簡易的手法の研究について述べた。油種の推定や異同識別のための情報としては、油脂の主成分であるトリアシルグリセリン (TAGs) の組成情報を得ることも重要である。TAGs は、それを構成している脂肪酸組成にもよるが、ほとんどのものがガスクロマトグラフによる分離分析が困難である。ガスクロマトグラフの注入口温度では気化しにくい TAGs の高い沸点を利用し、前章では油脂中のステロール成分を熱脱離するという分析手順を用いた。

揮発しにくい油脂の主成分である TAGs の組成情報を得るには、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC/MS: Liquid Chromatography Mass Spectrometry) が適しているものと思われる。油脂の LC/MS による分析については、すでに多くの報告があり<sup>1-4)</sup>、TAGs のマススペクトルが分子構造を反映した特徴的なパターンを示すことが知られている。そこで、油脂の主成分である TAGs の含有を証明し、同時にクロマトグラフィーの分離能力を用いて迅速に各種油の識別を行うことを目的とした測定条件の検討を行ったところ、1 検体あたり 15 分程度の分析時間で、油脂の同定または異同識別に有効な結果を得ることができた<sup>5)</sup>。しかしながら、その条件における LC/MS ではクロマト上で分離・検出されるピークは、グリセリンと結合している脂肪酸との総炭素数から不飽和結合数の倍数を差し引いて得られる数字 (ECN : equivalent carbon number) で表され、その

ピークのマスマスペクトルは同じ ECN を持つ TAGs の合成スペクトルとなる。したがって、クロマトグラム上で検出されるピークのマスマスペクトルは質量の違う TAGs の混合したものとなる。また、グラジエント測定を行うことから、つぎの検体の測定開始までに移動相の安定時間を必要とし、試料が多数あるような場合には、すべての結果に対する迅速な回答を用意することが困難となる。

このことから、多検体ある油脂試料の TAGs の組成情報をより迅速的に、そして簡便に得る手法として、ソフトなイオン化で質量分析するマトリックス支援レーザー脱離イオン化－飛行時間型質量分析（MALDI-TOFMS: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight Mass Spectrometry）が有用なものと考えられる。これによる油脂の分析も、すでにこれまでに多くの研究者により報告されている<sup>6-9)</sup>。一般的には、油脂試料とマトリックス剤とカチオン化剤との混合物を MALDI プレート上にスポットしたものについて測定を行っており、報告の多くが有機マトリックス剤を使用している。使用するマトリックス剤はほとんどのものが極性物質であり、極性溶剤に溶解して用いるため、油脂試料との混合溶液を調製するためには、溶剤の検討も必要となる。

そこで、迅速かつ簡便な試料調製法として鉛筆の芯をマトリックスとする方法<sup>10)</sup>があることから、これを油脂の MALDI-TOFMS 測定へ適応可能であるのか検討し、有機マトリックス剤と比較を行った。また、LC/MS で得られる油脂のクロマトグラムとマスマスペクトルの情報を参考とし、MALDI-TOFMS の有用性を検討した。

## 7.2 実験

### 7.2.1 マトリックス支援レーザー脱離イオン化－飛行時間型質量分析

油脂試料の質量測定は、装置としてマトリックス支援レーザー脱離飛行型質量分析計 ultrafleXtreme (Bruker Daltonics) を用い、リフレクタモードで質量電荷比 ( $m/z$ ) 0 - 2000 の質量範囲について行った。イオン化は、smartbeam-II レーザーシステム (Nd:YAG, 355 nm) によりを行った。試料の測定は、アルミニ

ウム板（長辺 75 mm，短辺 25 mm，厚さ 0.3 mm）表面に鉛筆芯で直径約 2 mm の円を描き，この円の内側も鉛筆芯で塗りつぶし，この部分に測定試料とカチオン化剤の混合液を滴下し，溶剤を留去した後，このアルミニウム板をスライドガラス用 MALDI プレートホルダーに装着して行った．アルミニウム板は，あらかじめその表面を有機溶剤により洗浄したものを使用した．また，いくつかの有機マトリックス試薬については，試料との混合溶液をアルミニウム板に載せ，溶剤を留去したものについて測定を行った．

### 7.2.2 液体クロマトグラフィー質量分析 (LC/MS)

LC/MS は，液体クロマトグラフ UFLC-20 システム（島津製作所）により分離を行い，タンデム質量分析計 LXQ (Thermo Scientific) によりマススペクトルの測定を行った．分離カラムは，ODS-3（長さ 250 mm，内径 4.6 mm，粒子径 5  $\mu\text{m}$ ）を用い，移動相にアセトンとメチルアルコールの混合液を 1 mL/min の流量で使用した．移動相のグラジエント条件は，アセトン濃度を体積分率で 50 % から 7 分間で 95 % とし，その後測定終了後までこの濃度を保持するようにプログラムした．オープン温度は 40  $^{\circ}\text{C}$  に設定し，試料注入量は 10  $\mu\text{L}$  とした．アセトンは関東化学株式会社の特級品を用い，メチルアルコールは和光純薬工業株式会社の LC/MS 用を用いた．質量分析の条件は，大気圧化学イオン化をポジティブモードで用い，キャピラリー電圧 42 V，質量測定範囲  $m/z$  50 - 2000 のスキャンモードとした．

### 7.2.3 試薬および試料

測定試料は，トリオレイン（東京化成工業株式会社，純度 80 % 以上），市販の食用調合植物油，大豆油，なたね油，綿実油，ひまし油，あまに油，パーム油，オリーブ油，やし油の各溶液を用いた．溶液の溶剤は，MALDI-TOFMS 用試料調製にはクロロホルムとアセトニトリルとの等量混合液を各試料濃度が 10  $\mu\text{L}/\text{mL}$  となるように，LC/MS 用試料調製には初期混合比の移動相溶液を各試料の濃度が 1  $\mu\text{L}/\text{mL}$  となるように用いた．マトリックス剤として，2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (2,5-DHB)， $\alpha$ -シアノ-4-ヒドロキシ桂皮酸 (CHCA)，3-イン



ドールアクリル酸 (3-IAA), 5-クロロサリチル酸 (5-CSA), 2,4,6-トリヒドロキシアセトフェノン-水和物 (2,4,6-THAP), 鉛筆 (三菱, Hi-uni, 2B) を用いた。鉛筆芯以外の有機マトリックス剤は, いずれも東京化成工業株式会社のものを使用し, 濃度が 10 mg/mL のアセトニトリル溶液とした。カチオン化剤は, トリフルオロ酢酸ナトリウム (NaTFA) 濃度が 5 mg/mL のアセトニトリル溶液を用いた。クロロホルム, アセトニトリル, NaTFA は, いずれも和光純薬工業株式会社のものを用いた。

### 7.3 結果および考察

#### 7.3.1 有機マトリックス剤を用いた TAGs の質量測定

食用調合植物油試料溶液にその等量のカチオン化剤溶液と 5 倍量のマトリックス剤溶液を加えた混合液 0.2  $\mu$ L を MALDI 用プレートにのせ, 溶剤を留去したのについて測定を行った。その結果, 2,5-DHB, 2,4,6-THAP, 5-CSA の 3 種のマトリックス剤では, 植物油の TAGs 情報 (TAGs のナトリウム (Na) 付加物に相当する質量イオン:  $[M + Na]^+$ ) を示すマススペクトルを測定することができたが, CHCA および 3-IAA ではほとんどみられなかった。また, TAGs のマススペクトルが測定されたマトリックス剤のうち, 2,5-DHB での TAGs の測定強度がもっとも強かったことから, 今回用いたマトリックス剤のなかでは, 2,5-DHB が植物油の TAGs 測定において最も適したものといえる。

#### 7.3.2 鉛筆芯をマトリックス剤とした TAGs の質量測定

アルミニウム板上に鉛筆芯で塗りつぶした円部位に, 測定試料とカチオン化剤の混合溶液を滴下し, 溶剤を留去したのについて, MALDI-TOFMS 測定を行った。その結果, いずれの試料からも 2,5-DHB を用いて得られるものと同様またはそれ以上の強度で TAGs の情報を示すマススペクトルが得られた。図 7.1 に, 2,5-DHB (上段) と鉛筆 (下段) を使用したときに得られた食用調合植物油のマススペクトルを示す。この図では, 各スペクトルの信号ノイズ比を比較すると鉛筆芯を使用したほうが, 良好なスペクトルが得られている。また, 試

料（大豆油，なたね油，綿実油，ひまし油，あまに油，パーム油，オリーブ油，やし油）のマススペクトルを図 7.2 から図 7.9 までに示す．これらの TAGs の質量情報は，前章で述べた手法による構成脂肪酸の組成測定を行うと，脂肪酸の種類とその量を反映していることがわかった．また，得られる TAGs のマススペクトルから，油種の判別または異同識別の可能性が示唆された．たとえば，図 7.8 のオリーブ油のスペクトルでは， $m/z$  908 が主ピークとなっており，これはトリオレインの質量に相当し，その次に強度の高い  $m/z$  882 はグリセリンと結合している脂肪酸がオレイン酸 2 つとパルミチン酸 1 つ（または，リノール酸とステアリン酸とパルミチン酸）の質量に相当している．オリーブ油の構成脂肪酸のうち約 7 割がオレイン酸であり，リノール酸とパルミチン酸が各約 1 割であることから矛盾のない TAGs 組成を反映した質量情報といえる．

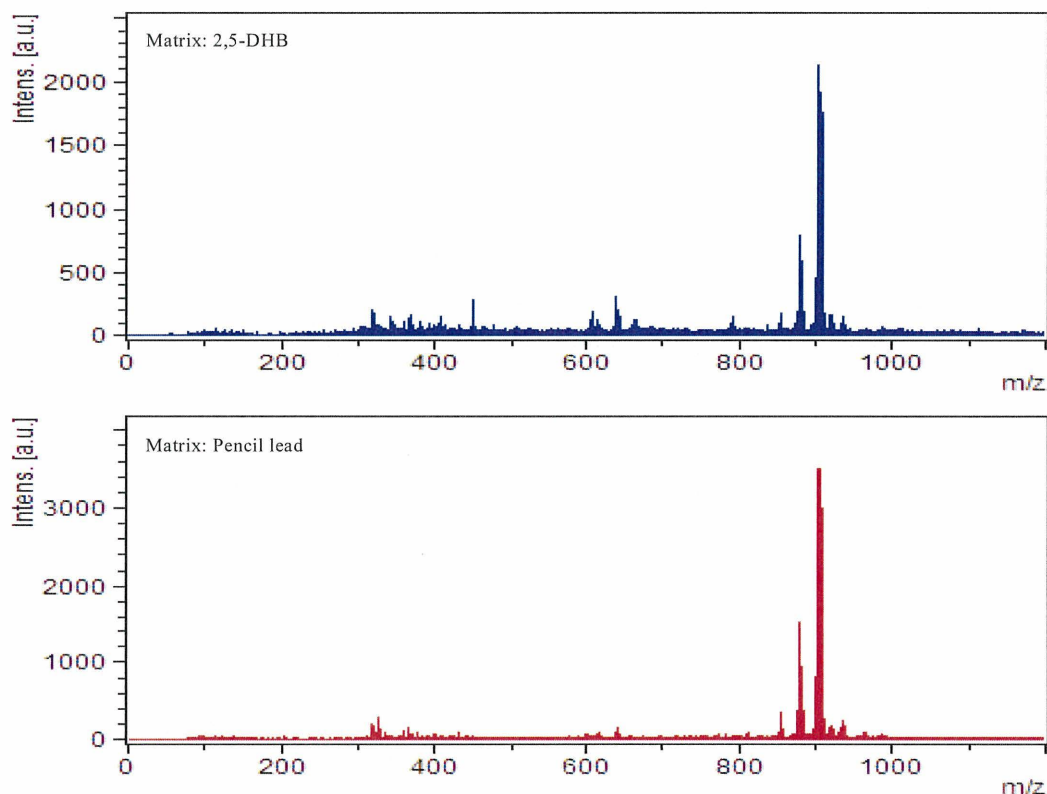


図 7.1 MALDI-TOFMS により得られた食用調合植物油のマススペクトル  
(マトリックス，上段：2,5-DHB，下段：鉛筆芯)

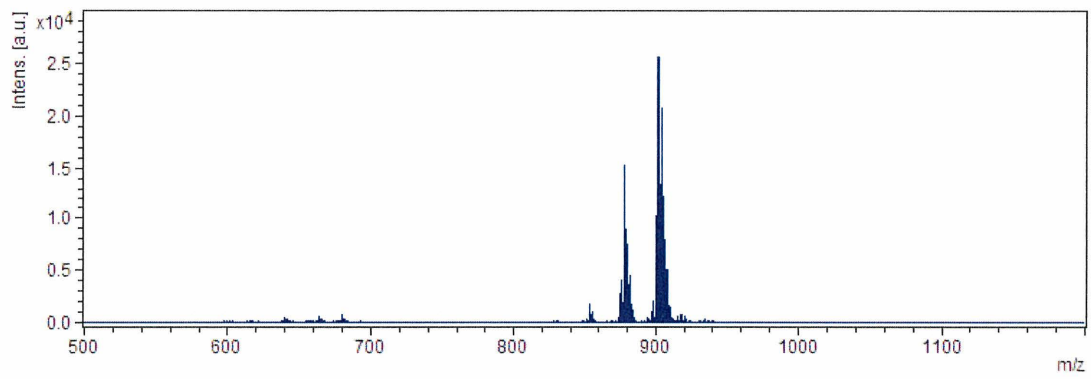


図 7.2 大豆油のマススペクトル

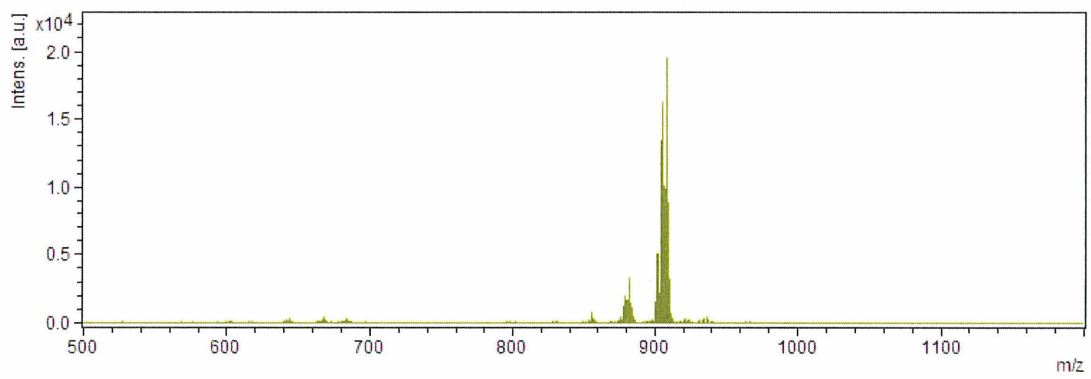


図 7.3 なたね油のマススペクトル

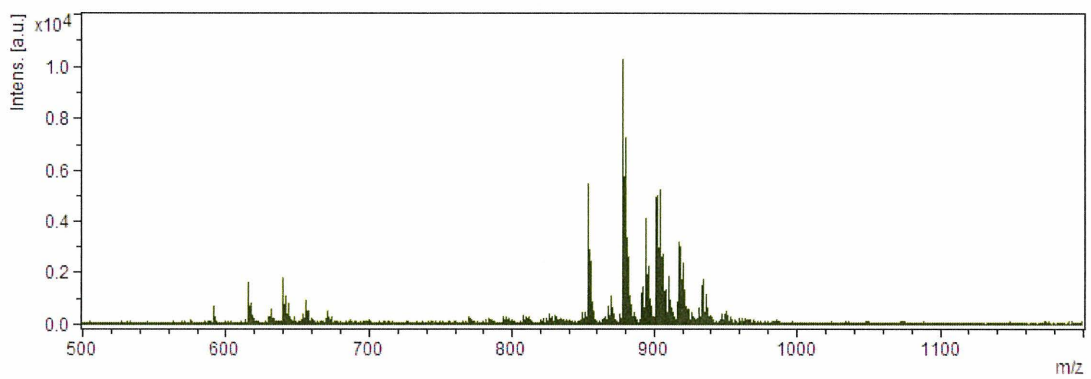


図 7.4 綿実油のマススペクトル

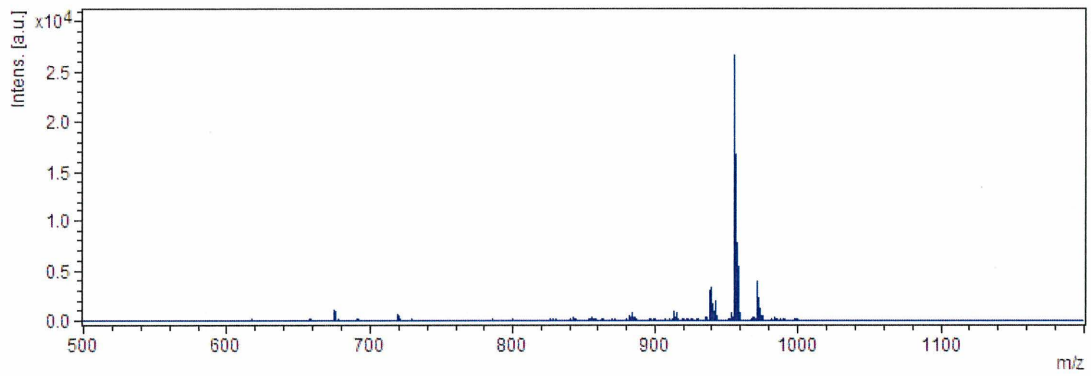


図 7.5 ひまし油のマススペクトル

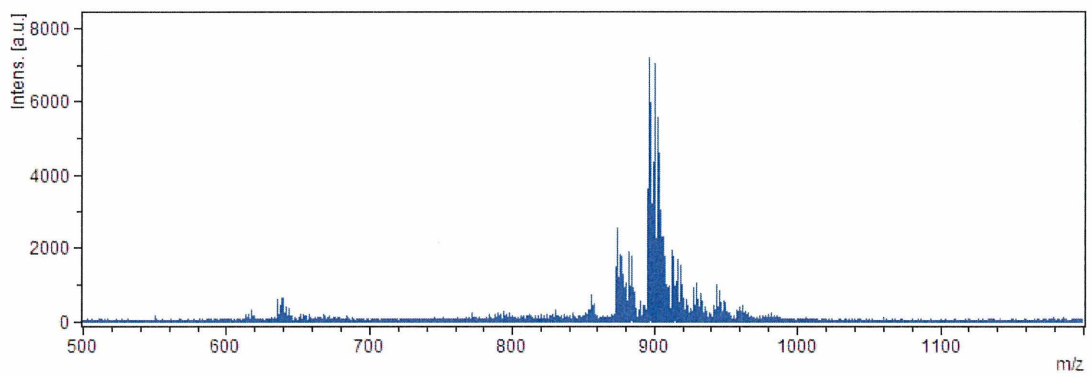


図 7.6 あまに油のマススペクトル

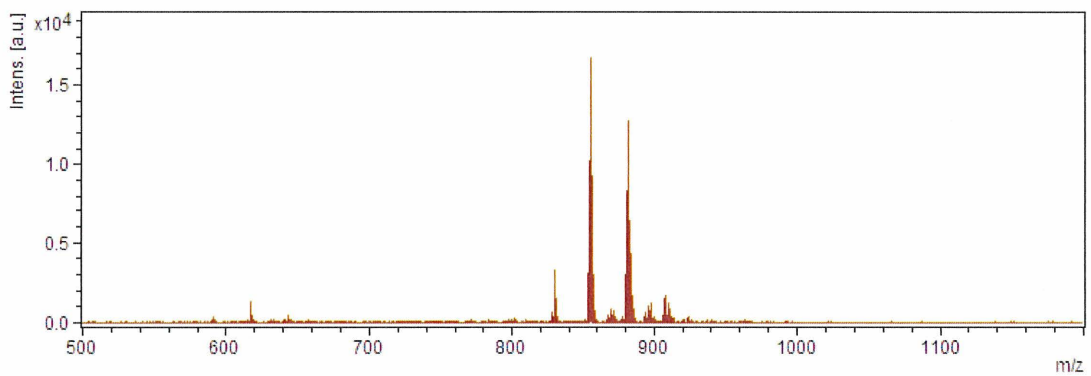


図 7.7 パーム油のマススペクトル

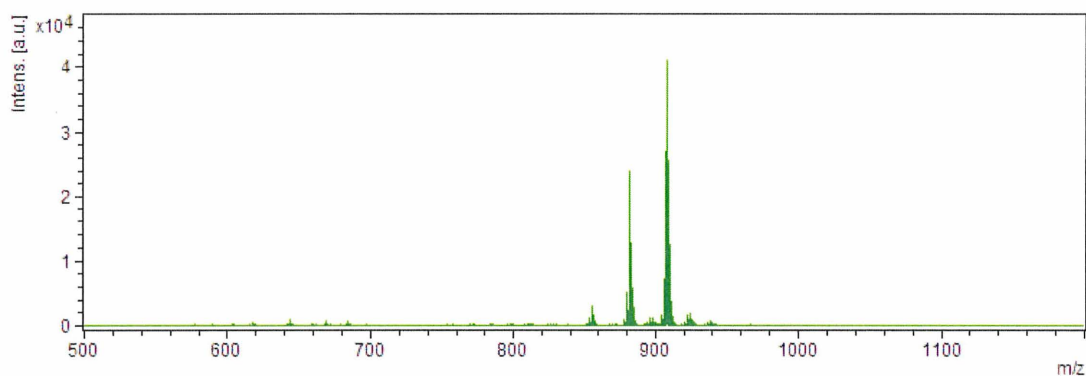


図 7.8 オリーブ油のマスペクトル

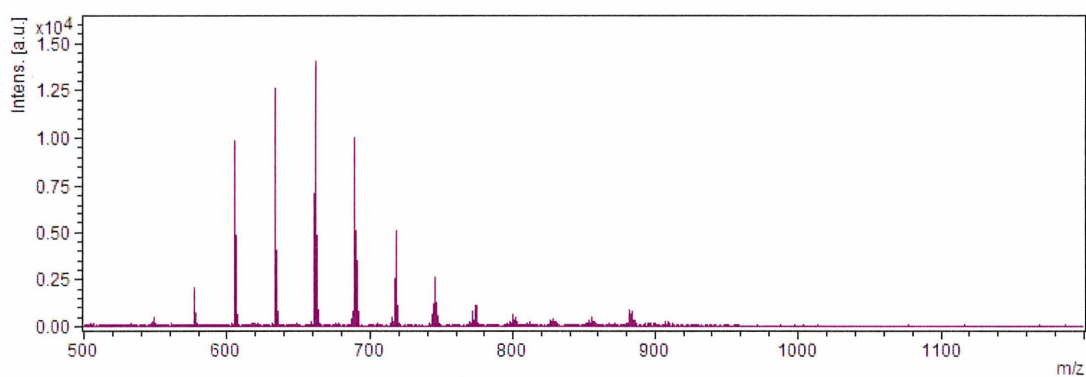


図 7.9 やし油のマスペクトル

### 7.3.3 LC/MS と MALDI-TOFMS による TAGs の測定

油脂の LC/MS で得られる情報は、クロマトグラムと各ピークのマスペクトルである。図 7.10 に、トリオレインの LC/MS により得られたトータルイオンクロマトグラム（上段）と最も強度の高いピーク（保持時間約 9.8 分）のマスペクトル（下段）を示す。マスペクトルからは、トリオレインを示す  $m/z$  886 ( $[M+H]^+$ ) が検出されているが、構成脂肪酸の 1 つがとれたフラグメントイオン ( $[M-R+H]^+$ ;  $m/z$  604) が主となっている。これに対して、MALDI-TOFMS で得られたマスペクトルは、図 7.11 に示すようにトリオレイン ( $[M+Na]^+$ ;  $m/z$  908) を示すピークが主として検出されている。



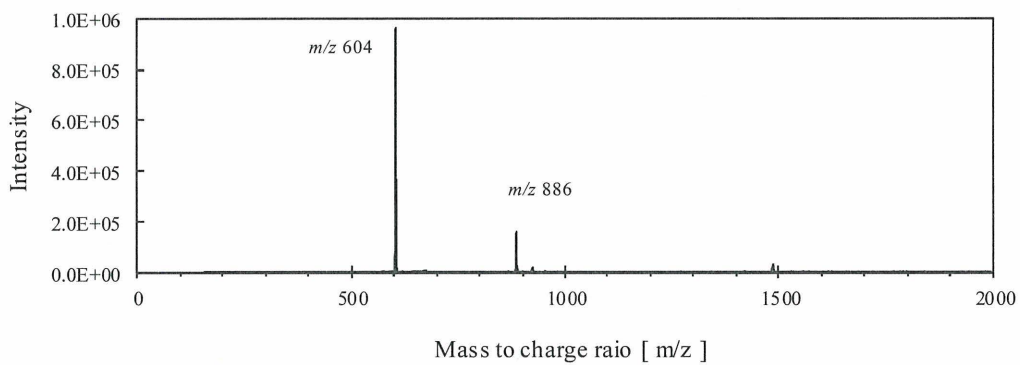
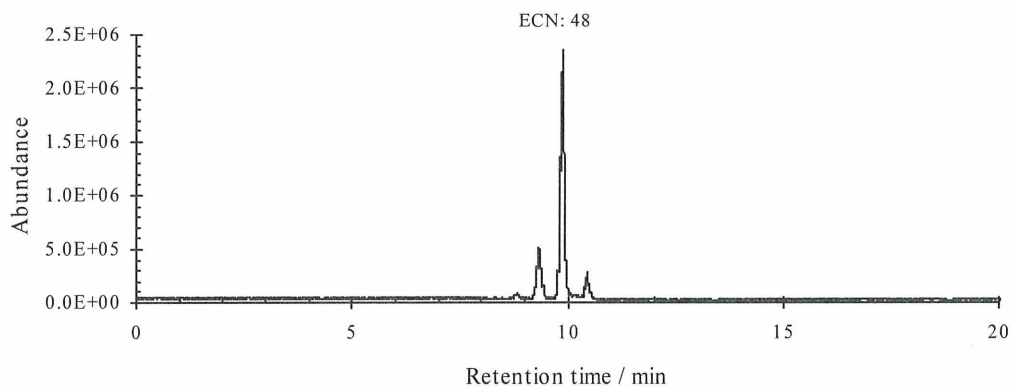


図 7.10 LC/MS により得られたトリオレインのトータルイオンクロマトグラム (上段) と検出ピーク (保持時間約 9.8 分) のマススペクトル (下段)

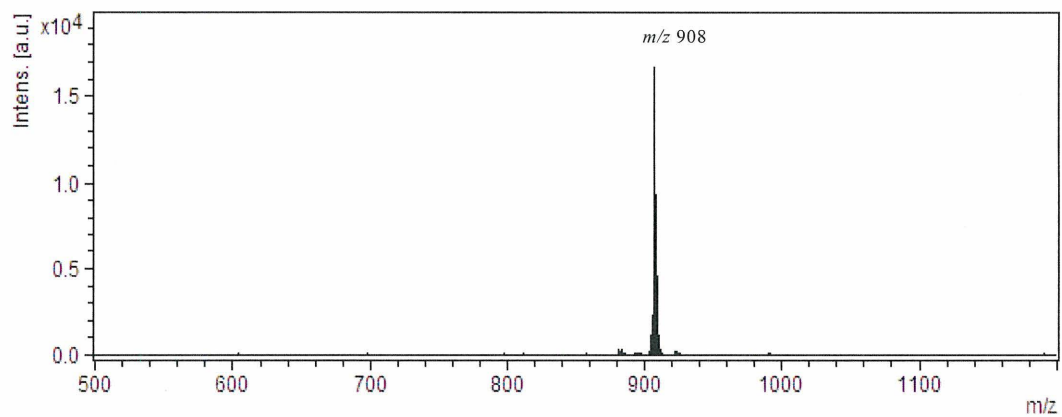


図 7.11 MALDI-TOFMS により得られたトリオレインのマススペクトル

図 7.12 に示すパーム油のトータルイオンクロマトグラム上の最も強度の高いピーク（保持時間約 10 分）は、そのマススペクトルから 2 つのオレイン酸と 1 つのパルミチン酸からなる TAG ( $m/z$  860) および 1 つのオレイン酸と 2 つのパルミチン酸からなる TAG ( $m/z$  834) と考えられ、いずれも ECN は 48 であり、トリオレインの ECN と同じとなる。ピーク (ECN: 48) のマススペクトルを比較すれば、その違いから構成脂肪酸の違いがわかるが、これらのクロマトグラムは類似しており、クロマトグラムパターンでの判別が困難である。このようなものに対しては、MALDI-TOFMS 測定によって得られるマススペクトルで、容易にその識別ができることがわかった (図 7.7 と図 7.11)。

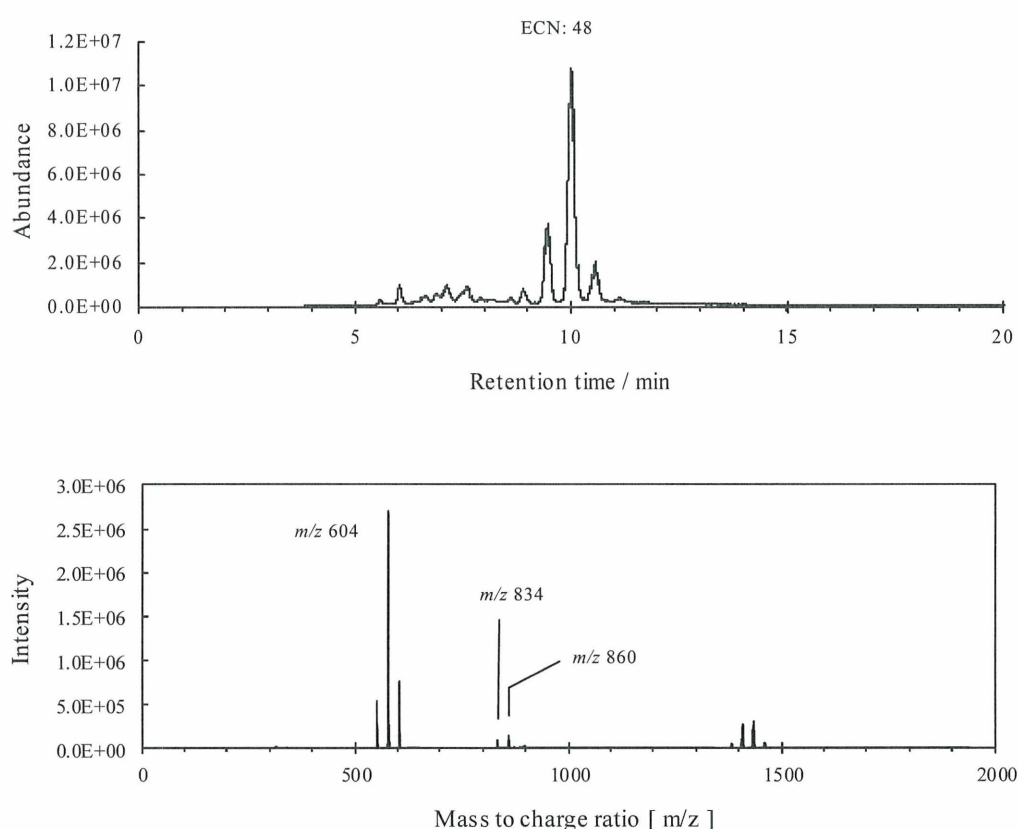


図 7.12 LC/MS により得られたパーム油のトータルイオンクロマトグラム (上段) と検出ピーク (保持時間約 10 分) のマススペクトル (下段)

つぎに、図 7.13 に、ひまし油の LC/MS により得られたトータルイオンクロマトグラム（上段）と最大ピーク（保持時間約 4 分）のマススペクトル（下段）を示す。ピークは、ECN が非常に小さいものとも思われるが、ひまし油を構成している脂肪酸の約 9 割がリシノール酸であり、水酸基を持っているため、通常の TAGs の測定で得られるクロマトグラムと同様に扱うことができない。また、このピークはトリリシノール酸グリセリンと考えられるが、マススペクトルは水分子 3 つ分がはずれたと考えられるフラグメントイオンが出現しておりマススペクトルからの解析も困難である。それに対し、MALDI-TOFMS による質量情報（図 7.5）は、トリリシノール酸グリセリンの存在を示しており、MALDI-TOFMS 測定が TAGs の質量情報を得るために有用なものといえる。

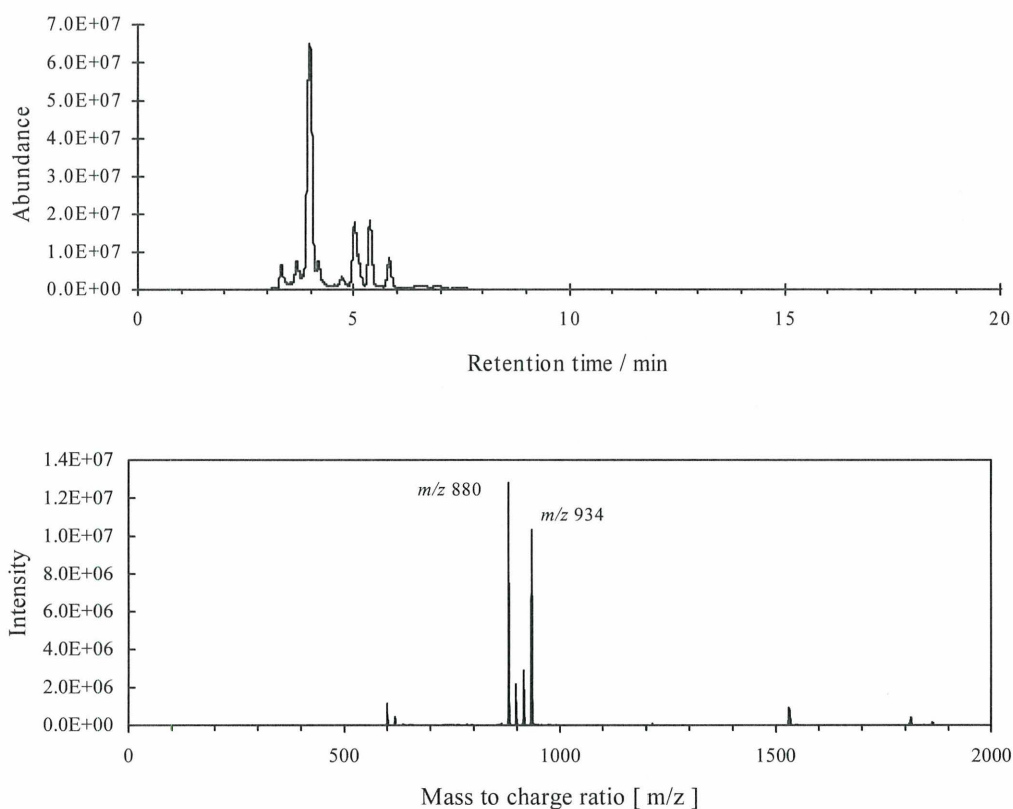


図 7.13 LC/MS により得られたひまし油のトータルイオンクロマトグラム（上段）と検出ピーク（保持時間約 4 分）のマススペクトル（下段）

これまでに、LC/MS 測定によって得られるクロマトグラムパターンが TAGs の組成を ECN として反映していることを、大豆油・なたね油の各油から得られるクロマトグラムパターンを合成したものとこれらの油を原料とした食用調合植物油から得られるクロマトグラムパターンが類似していることから明らかにしてきた<sup>5)</sup>。図 7.14 は、MALDI-TOFMS 測定により大豆油となたね油を原料とした食用調合植物油から得られたマススペクトルである。マススペクトルは、 $m/z$  900 - 910 に測定された TAGs が大豆油となたね油を混合したものに相当し、大豆油に顕著にみられる  $m/z$  854 - 858, 876-882 の TAGs が測定されている。そこで、今回測定した大豆油となたね油のマススペクトル（図 7.2 と図 7.3）で検出された最大強度を示す各ピークを同一の強度に規格化し、大豆油を 50 %、なたね油を 50 %として  $m/z$  800 - 1000 のマススペクトルの合成を行った。その結果、得られた各ピークの相対強度比率は、食用調合植物油から得られるマススペクトルのそれに近似したものであった。このことから、MALDI-TOFMS 測定によって得られる質量情報も、LC/MS 測定と同様に油脂の TAGs 組成を反映したものであることを明らかにした。

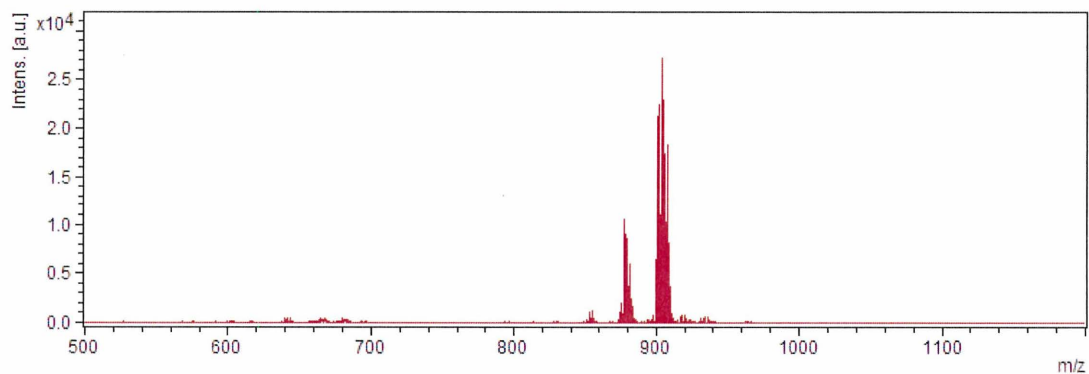


図 7.14 食用調合植物油のマススペクトル

#### 7.4 まとめ

これまでに報告<sup>5)</sup>してきた油脂の LC/MS 測定では、その質量情報は TAGs から脂肪酸 1 つがとれたフラグメントイオンとなることや、迅速分析を優先した測定条件のため成分分離が不十分であることから、詳細な質量情報として油脂の TAGs 組成を得ることが困難であったが、MALDI-TOFMS 測定の利用を検討したところ、TAGs の質量情報を容易に得ることができ、本法が犯罪鑑識に係る油脂の鑑定に有用であることがわかった。また、油脂の MALDI-TOFMS 測定において、2,5-DHB が油脂分析に対し良好なマトリックスであったが、この溶液を長期間（1 週間程度）保存した場合、油脂の検出に影響がでることがあったため、鉛筆芯を用いる本手法が試薬溶液の保存または測定時に調製する煩雑さをなくし、より迅速かつ簡便な測定試料の調製に適応できることを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) Mottram H. R. and Evershed R. P., Elucidation of the composition of bovine milk fat triacylglycerols using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **926**, 239-253, 2001.
- 2) Holčápek M., Jandera P., Zderadička P. and Hrubá L., Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1010**, 195-215, 2003.
- 3) Héron S., Dreux M. and Tchaplá A., Post-column addition as a method of controlling triacylglycerol response coefficient of an evaporative light scattering detector in liquid chromatography-evaporative light-scattering detection. *J. Chromatogr. A*, **1035**, 221-225, 2004.
- 4) Heron S., Maloumbi M.-G., Dreux M. Verette E. and Tchaplá A., Method



- development for a quantitative analysis performed without any standard using an evaporative light-scattering detector. *J. Chromatogr. A*, **1161**, 152-156, 2007
- 5) 三熊敏靖, 金子毅, 液体クロマトグラフィー/質量分析法によるアシルグリセロールの直接検出を用いた植物油の法科学的異同識別. *分析化学*, **59**, 399-404, 2010.
  - 6) Asbury G. R., Al-Saad K., Siems W. F., Hannan R. M. and Hill H. H. Jr., Analysis of Triacylglycerols and Whole Oils by Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **10**, 983-991, 1999.
  - 7) Pittenauer E. and Allmaier G., The Renaissance of High-Energy CID for Structural Elucidation of Complex Lipids: MALDI-TOF/RTOF-MS of Alkali Cationized Triacylglycerols. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**, 1037-1047, 2009.
  - 8) PICARIELLO G., PADUANO A., SACCHI R. and ADDEO F., MALDI-TOF Mass Spectrometry Profiling of Polar and Nonpolar Fractions in Heated Vegetable Oils. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 5391-5400, 2009.
  - 9) Vichi S., Lazzez A., Grati-Kamoun N. and Caixach J., Modifications in virgin olive oil glycerolipid fingerprint during olive ripening by MALDI-TOF MS analysis. *LWT-Food Sci. Tech.*, **48**, 24-29, 2012.
  - 10) Black C., Poile C., Langley J. and Herniman J., The use of pencil lead as a matrix and calibrant for matrix-assisted laser desorption/ionization. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 1053-1060, 2006.

## 第8章 総括

犯罪現場から採取された証拠物件に対し科学的鑑定を行い、捜査のための情報や証拠能力となるデータを得ることは、事件・事故の解決と犯罪の証明または抑制のために必要であり、重要なことである。火災現場で採取された燃焼残渣物から燃焼促進剤として使われた油類を検出する油類鑑定もそのひとつである。

第1章では、犯罪捜査において犯罪にかかわる油類の化学鑑定の必要性とその実施において課題となっていることを示し、これに対する対策としての見解を述べた。犯罪捜査のひとつとして行われる鑑定は、犯罪捜査の方向性を指し示し、原因を究明するための判断材料となる。また、その後には犯人が逮捕され裁判になったときには、その鑑定がそのまま証拠として吟味される。事件・事故がなくなる現代社会では、鑑定は必要なもののひとつである。放火における燃焼促進剤として使用される油類、たとえば自動車ガソリンや灯油といった石油製品は、引火性が高いという理由からばかりではなく、身近にあることから突発的に用いられることがあるため、多くの火災事案の現場資料などからこれらの石油製品が検出される。これらの油類は、揮発性も高く成分の消失が時間の経過とともに進行していくものであり、火災現場で採取されてから科学捜査研究所で鑑定されるまでに係る諸手続の間に、いかにその消失を防ぐかが問題であった。また、油類鑑定に限らず、鑑定の正確性は捜査の方向性を正しく導くために必要であり、犯行を裏付ける証拠となるもので誤りがあってはならない。さらに、法的手続き等により鑑定には時間の制約がかかることが多いばかりではなく、証拠資料から得られる情報が時間の経過とともに劣化・消失することからも鑑定そのものの迅速さが求められる。

第2章では、揮発性石油類の消失を防ぐための保管袋の開発に関する研究を行った。一部の自動車のガソリンタンクの内張りにも使われている EVOH 樹脂フィルムを、揮発性油類を含有またはそれを鑑定対象とした証拠品の保管用袋

として用いることを発想し、これを試作した。この袋について揮発した油類成分の透過抑制を調べたところ、自動車ガソリンやシンナー成分に対する透過抑制が優れている結果が示された。現在では、三層構造のラミネートフィルム（内側から、PE-EVOH-ONY）で成形された袋の製品化に成功し、鑑識活動に実際に使用されている。この袋の利用は証拠品からの揮発性油類の消失を抑制するばかりではなく、ほかの証拠品への揮発した油類の再吸着による汚染を防止することができる。

開発された証拠品保管袋により、火災現場などから採取された物的証拠に残存する揮発性油類を保持させることができるが、燃焼残渣物に付着している量が微量であった場合やエンジンオイルなどに微量に混在しているような場合、これまで法科学分野においても利用され、その有用性が認められている HS-SPME 法だけでは十分な揮発性油類の情報が得られないことがある。そこで、第 3 章では、抽出量（率）を向上させ、より多くの情報を得る成分検出のための静的ヘッドスペースサンプリングである HS-SPME 法と動的ヘッドスペースサンプリングとしての装置の開発に関する研究を行った。ヘッドスペース容量を小さくし、揮発性油類の気化を効率的に行う工夫により HS-SPME 法での測定が良好なものとなった。さらに、作製した MEGS により微量で揮発性が高い油類を濃縮することで、十分な情報を得ることに成功した。近年、ここで作製した MEGS と同様の原理で抽出とガスクロマトグラフへの導入ができる装置が製品化されており、環境分析などの分野でも応用されている。

油類鑑定においては、燃焼残渣物中の揮発性油類の損失と微量な揮発性油類の検出という課題のほかに、放火事件の捜査において、しばしば発生する問題がある。それは、火災現場から採取される鑑定資料数の数である。ひとつの火災現場から何十点もの燃焼残渣物が採取され、鑑定囑託された場合、その鑑定だけでも数週間を要することもある。法手続き上、時間的制限が課せられることもあり、そのための迅速分析が可能な資機材が必要となる。第 4 章では、市販されている高速カラム昇温装置を既存のガスクロマトグラフに組み込むこと



で、分析時間を大幅に短縮することに成功した。この分析法を犯罪鑑識に係る鑑定への適応可能性について調べた結果、保持時間の再現性が十分に得られることが判明し、実際の油類鑑定において多数の証拠資料に対しスクリーニング資機材として利用可能であるという成果が得られた。

第5章では、主として脱税目的のために製造される不正軽油を識別するためのガスクロマトグラフ用元素選択性検出器についての研究を行った。不正軽油は、製造過程においてでる有害な物質の不法投棄や燃焼により排出される微粒子物質・窒素酸化物の増大といった環境汚染につながるおそれがあるため、行政としてもその製造および使用に対する取締りを行っている。不正軽油の製造には、石油製品に関する知識・情報をもった人物が関与していることが多く、製品の判別が困難なものとなってきている。本研究では、A重油から製造される不正軽油では、製造過程で取りきれないイオウ化合物をターゲットとし、元素選択性検出器を使用した分析を行い、その判別を行った。油種の判別には、この選択性検出器によって得られた各元素種の測定値の比をもとに考案した判別式によって行った。この判別式は、燃焼残渣物から検出される微量な油類に対しても適応できるものであり、燃焼促進剤として使われた油類が軽油かA重油なのかの判別を可能とした。

石油類を対象とした油類鑑定のための証拠資料数と比較すると、その数は少ないが、エステティックサロンで扱うマッサージオイルが原因となる失火事件が数年前から散見されるようになり、マッサージオイルとして使われている油脂類を対象とする油類鑑定を行うことが増えてきている。そのため、食用または調理用の動植物油を対象とした油脂類の化学鑑定について、その高度化に関する研究を行った。

第6章では、油脂中のビタミンE・ステロールなどの微量成分と油脂の主成分であるTAGsを構成している脂肪酸の組成とを迅速かつ簡便に分析し、その情報を得るために、マイクロコイルを用いた装置MCS Dを作製した。このMCS Dを用いた油脂の構成成分の分析は、微量な試料からも従来のけん化を行って得ら

れる不けん化物情報と同等またはそれ以上のより詳細な情報を得ることができた。また、MCSD が固形試料のガスクロマトグラフへの直接導入装置として利用でき、ガスクロマトグラフィーを分析手法に用いている多くの分野で利用可能なものであることを示した。

第7章では、油脂の主成分である TAGs の質量情報から、その組成による油種の推定または異同識別の可能性について、MALDI-TOFMS による質量測定を行い、その有用性を検討した。また、その測定試料の調製法の簡易化を図った。油脂の主成分である TAGs の組成とその質量情報について、LC/MS により得たものと MALDI-TOFMS により得たものとを単純に比較することはできないが、多数の検体を測定するようなときには、MALDI-TOFMS は有用な機器分析手法といえ、得られる質量情報も油種を推定するうえで価値のあるものであると結論した。また、マトリックス剤として鉛筆の芯を使用する方法は、マトリックス剤溶液の保存や測定時での調製といった煩雑さをなくし、より迅速かつ簡便な測定試料調製法として適応できるものであることを明らかにした。

全国の科学捜査研究所で行われている油類鑑定も多くは、自動車ガソリンや灯油などの揮発性石油類を対象としたものであるが、油脂類の鑑定数も増えてきている。犯罪の見逃しを防ぐために犯行現場に関連した捜索活動領域の拡大もあり、鑑定点数も年々増加傾向を示している。このようなことから、迅速で簡便な成分分析としての鑑定の高度化と微量な試料から多くの情報を得る鑑定の高精度化が求められており、本研究はこれらの問題を解決するひとつとなるものといえる。また、鑑定は科学的観点から公平中立な立場で行われなければならないもので、科学捜査研究所で行われる鑑定も犯罪捜査のためにだけ行われるのではなく、この章の冒頭にも記述したように犯人を逮捕したその後に続く公判のためでもある。日本の現況では、科学鑑定の信頼性を判断する基準はなく、一般的な法的判断のなかでなされる。アメリカでは、多くの州で科学的信頼性を判断する基準として、ドーバート基準を採用している。ドーバート基準は、第1に実証的なテストが可能であり、第2にその理論や技術がピアレ



ビューされ、または出版されていることである。そして、第 3 に結果を評価するための誤差率や標準的な操作手法が明らかにされており、第 4 に適切な専門分野で一般的に受け入れられていることの以上 4 点となっている。このため科学鑑定は、医学・工学などの自然科学を中心とした学問が培ってきた高度な技術・手法・理論を利用して行われている。しかしながら、実際の科学鑑定を行う対象となる証拠物件や鑑定事項は多種多様であり、事例ごとに創意工夫が必要になることも少なくない。このような観点からも、油類鑑定に関する本研究は社会正義の実現において意義のあるものといえる。



## 研究業績

### 関連論文

番号	著者	表題	学協会誌名	巻	頁	年
A1)	金子毅 中田昌宏	マイクロ固相抽出法を用いたガソリン及び灯油の法科学的分析	科学警察研究所 報告法科学編	48	107	1995
A2)	金子毅	ガスクロマトグラフ原子発光検出器による燃料油中のイオウ分の測定について	科学警察研究所 報告法科学編	56	1	2006
A3)	金子毅	燃焼促進剤検出のためのヘッドスペースサンプリングデバイスの試作	日本法科学技術 学会誌	11	171	2006
A4)	金子毅 三熊敏靖 渡辺明信	証拠資料（燃焼残渣物）採取・保管用袋の比較について	科学警察研究所 報告法科学編	58	87	2007
A5)	金子毅 鈴木真一	証拠資料としての爆薬及び催涙剤検出のためのガスクロマトグラフーパルス放電光イオン化検出器の利用	分析化学	56	1187	2007
A6)	T. KANEKO I. AMASAKI M. NAKADA Z. GAO	Evaluation of Retention Time for Temperature-programmed Gas Chromatography by Use of a Closed-form Integral	Analytical Sciences	24	419	2008
A7)	H. Yoshida T. Kaneko S. Suzuki	A Solid-phase Microextraction Method for the Detection of Ignitable Liquids in Fire Debris	Journal of Forensic Sciences	53	668	2008
A8)	T. Kaneko H. Yoshida S. Suzuki	The determination by gas chromatography with atomic emission detection of total sulfur in fuels used as forensic evidence	Forensic Science International	177	112	2008

A9)	小檜山文子 佐藤雅子 金子毅	分散液液マイクロ抽出/ ガスクロマトグラフィー/ 質量分析法による 向精神薬の定量	分析化学	58	661	2009
-----	----------------------	--	------	----	-----	------

## その他の論文

1. 「固相抽出ピペットチップによる尿中乱用薬物のマイクロ抽出について」  
鈴木雄亮, 佐藤雅子, 金子毅  
日本法科学技術学会誌, **13**, 45-50, (2008)
2. 「ホルマリン溶液中の薬物の安定性について」  
鈴木雄亮, 金子毅  
日本法科学技術学会誌, **14**, 99-105, (2009)
3. 「ピペットチップ型固相抽出を用いる清涼飲料水等に混入されたパラコート及びジクワットの簡易定性試験法」  
鈴木雄亮, 金子毅  
分析化学, **58**, 1029-1034, (2009)
4. 「A quick discrimination of vegetable oil by solid-phase microextraction method」  
T. Mikuma, T. Kaneko  
Forensic Science International, **198**, 79-84, (2010)
5. 「液体クロマトグラフィー/質量分析法によるアシルグリセロールの直接検出を用いた植物油の法科学的異同識別」  
三熊敏靖, 金子毅  
分析化学, **59**, 399-404, (2010)
6. 「冷凍餃子からの有機リン系農薬メタミドホスおよびDDVPの抽出について」  
大森毅, 金子毅, ほか  
科学警察研究所報告, **61**, 54-58, (2010)

## 著書

1. 書籍名：『APPLICATIONS OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION』  
(Janusz Pawliszyn Edit, The Royal Society of Chemistry, 1999)  
Chapter 42：「Applications of SPME in Criminal Investigations」, pp.573-581
2. 書籍名：『捜査のための法科学』第二部（法工学・法化学）  
（高取健彦編, 令文社, 2005）  
第2章7：「油類」, pp.429-444

## 招待講演・依頼講演

1. 「中国製冷凍餃子からの毒性物質の検出 ―犯罪捜査における化学鑑定の役割―」  
金子毅，日本法中毒学会第 29 年会，(2010)
2. 「科学捜査における熱分解装置の利用について」  
金子毅，第 35 回 JAI セミナー，(東京，2009)
3. 「固形試料成分の GC 導入のための装置」  
金子毅，第 36 回 JAI セミナー，(東京，2010)

## 科学研究費補助金（奨励研究）獲得研究

1. 「清涼飲料水等に混入された薬毒物の分析における各種マイクロ抽出法の比較について」  
平成 21 年度，課題番号 21915011
2. 「固形及び液体試料の直接 GC 導入のためのデバイス試作とその応用」  
平成 23 年度，課題番号 23915009



## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり，丁寧な御指導，御鞭撻を賜りました千葉工業大学名誉教授 中田昌宏 博士，千葉工業大学教授 半沢洋子 博士，主査していただきました千葉工業大学教授 橋本和明 博士に謹んで感謝の意を表します。

本論文を御審査いただき，貴重な御助言と懇切なる御教示を賜りました千葉工業大学教授 滝口泰之 博士，千葉工業大学教授 柴田充弘 博士，千葉工業大学教授 松澤秀則 博士，日本大学教授 八嶋建明 博士に心からお礼申し上げます。

本論文に係る研究に適切な御助言をいただきました警察庁科学警察研究所附属鑑定所所長 鈴木真一 博士，警察庁科学警察研究所法科学第三部化学第三研究室主任研究官 吉田浩陽 博士に，心より感謝いたします。

日頃の研究活動に多大なる御支援をいただいた千葉県警察本部科学捜査研究所化学科研究職員各位に深く感謝いたします。

本論文の執筆と日頃の研究活動に対し理解を示し，常に心の支えとなっている妻 金子洋子 と子供達に深く感謝いたします。