

2024 年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	バイアス電流導入法による高周波グロー放電質量分析 の高感度化 ー違法薬物の検出を目指してー
キーワード	①グロー放電プラズマ、②質量分析、③大麻揮発性成分

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏 名	ヌノメ ヨウコ 布目 陽子
配付時の所属先・職位等 (令和6年4月1日現在)	安田女子大学 薬学部 薬学科 助教
現在の所属先・職位等	同上
プロフィール	名古屋大学大学院工学研究科にて博士(工学)を取得後、名古屋大学、大阪大学にて博士研究員として研究に従事。広島大学統合生命科学研究科助教を経て、2022 年より現職。グロー放電プラズマを利用した質量分析装置の開発研究を行っている。

1. 研究の概要

我が国の近年の薬物事犯の検挙者は、覚醒剤と大麻で大半を占めており、大麻事犯の検挙人員は令和6年において6,078人であり（警視庁，令和6年における組織犯罪の情勢，2025）、覚醒剤に反して年々増加傾向にあることは注意を要する。特に20歳代以下のいわゆる若年層における大麻事犯についても近年増加傾向にあり、大麻事犯全体の検挙人数の74%となり、若年層に対する薬物乱用の拡大が懸念されている。違法薬物分析には、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）や、液体クロマトグラフ質量分析装置（LC/MS）が汎用されているが、これらは、クロマトグラフィーによる分離を要するため、迅速性に欠けるという難点がある。そこで、この問題点を解決するために、新たな試料導入・イオン化法を伴ったバイアス電流導入型高周波（RF）ソフトプラズマイオン化（SPI）質量分析装置（MS）を開発し、違法薬物の迅速スクリーニング分析法の構築を試みる。本研究では、大麻中に含まれる揮発性成分、特に強い芳香を持つテルペンに着目し、現場で押収される大麻製品の同定や現場での大麻栽培事犯の捜査に役立つ新規分析技術の開発を目指す。

2. 研究の動機、目的

近年、世界で最も乱用されている違法薬物は大麻およびその製品であり、その乱用は世界規模で広がっている（Kudo *et al.*, 2019）。令和6年における我が国の薬物情勢は、薬物事犯の検挙人員は、13,462人で、覚醒剤と大麻で大半を占めており、その内、覚醒剤事犯の検挙人員は、6,124人と平成9年以降減少傾向にあり、一方、大麻事犯の検挙人員においては、平成26年以降増加傾向にあり、6,078人であった（警視庁，令和6年における組織犯罪の情勢，2025）。年齢別では20歳代以下の若年層が大麻事犯の全検挙人員の7割以上を占め、若年における大麻乱用が拡大している。特に、大麻は覚醒剤等の他の薬物に比べて、若年層の比率が高いことが特徴で、この背景には、「大麻はタバコよりも害が少ない。」「タバコやアルコールよりも依存性が低い。」といった大麻に関する誤った知識により、安易に大麻に手を出しやすい

いことが挙げられる。世界保健機関（WHO）が大麻と大麻樹脂を特に危険な麻薬としての「スケジュール 4」の等級から外すことを勧告し、2020 年 12 月国連麻薬委員会で、この WHO の勧告が賛成多数で承認された。こうしたことから、近年における密輸・密売は後を絶つことなく、違法薬物の確実な発見と迅速なスクリーニング法の確立が求められている。

違法薬物の質量分析方法には、一般的には GC/MS や LC/MS が用いられているが、これらはクロマトグラフィーによる分離を要するため、迅速性に欠ける。近年では、リアルタイム直接分析（DART）質量分析法が注目されており、大気圧下において試料を直接イオン化する迅速な分析方法である。しかし、DART 法においては、対象化合物によっては、試料分子のフラグメンテーションが引き起こされ、プロトン付加分子イオンが検出しにくい場合があり（Sakakura, 2018）、違法薬物の迅速スクリーニング分析法は確立されていない状況にある。

大麻は他の違法薬物と比較して、においが強く特徴的であるため、その揮発性成分が大麻製品の不正流通や、不正栽培の発見の手がかりとなり得る。大麻には、三大主成分としてテトラカンナビノール（THC）や、カンナビジオール（CBD）、カンナビノール（CBN）といったカンナビノイドが含まれているが、これは高沸点化合物であるため、特有のにおいを有しない。大麻のにおい成分のほとんどは、モノテルペンおよびセスキテルペンといったテルペンから構成されている。そこで本研究では、大麻揮発性成分を高感度・迅速に検出できるバイアス電流導入型 RF-SPI/MS を開発し、それを用いた迅速スクリーニング法について検討する。

3. 研究の結果

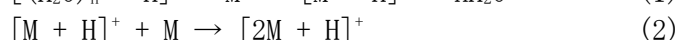
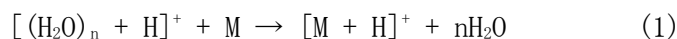
これまで揮発性成分のその場分析を目的として、安定的に動作し、本質的に微量分析に適するグロー放電プラズマを利用した DC-pulse-SPI/MS の開発を行ってきた。グロー放電管は通常平行平板型やグリム型（平板陰極中空陽極）であるが、本イオン源では、中空陰極・メッシュ状中空陽極から構成された同軸円筒状電極構造を有するため、電極間に円筒状のグロー放電プラズマが生成され、試料分子はプラズマに接触することなくイオン化することができる（ソフトイオン化）。

バイアス電流導入法は外部負荷回路により自己バイアス電圧に起因する直流電流を放電プラズマに流すことで発光強度が増大する、発光分析用励起源の高輝度化を行う方法である（Wagatsuma, 1998）。これを質量分析装置用イオン源の高感度化を目的として適用し、ソフトプラズマイオン化（SPI）/MS に検出感度をさらに向上させるバイアス電流導入法を組み合わせた新規質量分析装置を開発する。予備実験として、バイアス電流導入の効果を検討するため、バイアス電流導入前での違法薬物の迅速分析に関する基礎的研究を行った。

違法薬物の中でも、近年、若年層を中心に大麻乱用拡大が問題提起されているため、大麻揮発性成分の大部分を占めるテルペンに着目した。テルペンには多くの構造異性体がある上に、光学異性体、幾何異性体、立体異性体などが存在し、複雑な化合物が多い（Suga *et al.*, 1974）。その模擬試料として、今回はテルペンの中でも揮発性が高いモノテルペン（ $C_{10}H_{16}$ ）（ α -pinene、 β -pinene、3-carene 等）を測定対象とした。グロー放電プラズマの放電パラメーター（放電ガス圧、放電ガス種、周波数等）や、サンプル圧力比を変化させ、質量分析を行った。得られたマススペクトルから、分子イオン（ $[M]^+$ ）や、分子関連イオン（ $[M + X]^+$ ）、そのイオン強度に着目し、ソフトイオン化条件を検討した。

環式モノテルペンで構造異性体の関係である α -pinene、 β -pinene、3-carene のマススペクトルを以下の条件で得た。数 kPa 以上の高圧下においては、 α -pinene ではプロトン化した二量体（ $m/z = 273$; $[2M + H]^+$ ）（式(2)）や、 NO^+ の二量体（ $m/z = 302$; $[2M + NO]^+$ ）（式(4)）が検出された。 β -pinene においては、プロトン化した二量体（ $m/z = 273$; $[2M + H]^+$ ）（式(2)）や、炭素鎖（フラグメントイオン）が付加した二量体（ $m/z = 323$; $[2M + C_4H_9]^+$, 365; $[2M + C_7H_9]^+$ ）が検出された。さらに、 β -pinene のサンプル圧力比を下げていくと、プロトン化した二量体がベースピークとして得られたが、 α -pinene については、検出されるイオン種の変化が見られなかった。プロトン化した二量体は、以前の二次元分光分析の解析結果から、電極間に存在する N_2^+ が大気中の水と反応してできた水クラスターが試料分子に対しプロトン供与体として作用して生成したものであると考えられる（式(1), (2)）。 α -Pinene と β -pinene

のイオン化の違いは、二重結合の位置が異なることによると考えられ、二重結合が環内にある α -pinene は小分子 (H^+ や NO^+) が付加しやすく、二重結合が環外にある β -pinene はそれよりも大きな分子、炭素鎖が付加しやすいと推測される。3-Carene においては、酸化した二量体 ($m/z = 321; [2M + 30 + H]^+$) が検出された。 α -Pinene、 β -pinene と 3-carene のイオン化の違いは、架橋の有無に由来すると考えられ、架橋していない 3-carene はオゾン酸化を受けやすいと推測される。以上のことから、数 kPa 下、サンプル圧力比を下げることによって、構造異性体の関係である α -Pinene、 β -pinene と 3-carene のマスペクトルに違いが見られたことから、装置内での反応を使って構造異性体の識別を行うことができると示唆された。



4. 研究者としてのこれからの展望

本研究では、バイアス電流導入法 (Wagatsuma, 1998; Nunome *et al.*, 2018) を SPI/MS に適用した「バイアス電流導入法による高周波グロー放電質量分析の高感度化」の基礎的研究を行った。

アカデミックにおける分析化学分野の研究者の多くは、既存の分析装置を使い、前処理技術、修飾カラム技術などを研究しており、諸外国と比較すると、計測分析技術・機器開発の研究はほとんど行われていない。したがって、これまで構築してきた分析機器の開発・技術をベースにし、新しい視点から誰もやってこなかったことに取り組む研究者を目指す。新しいものを生み出すためには、基礎的な装置も組み合わせ、装置の原理や操作方法をソフト・ハードの両面から考え、工夫し、創造していく力が必要である。将来的には、違法薬物検出システムや、爆発物検出システム、環境汚染物質モニタリングシステム等に応用でき、保安・安全分野や、環境計測分野等に貢献することが期待される。

5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ

本研究にご支援くださいました日本私立学校振興・共済事業団および関係者の皆様に心より感謝申し上げます。本助成金により、研究基盤が整い、貴重なデータを収集することができ、充実した研究活動を行うことができました。

主要先進諸国 20 カ国中、日本の研究者に占める女性割合は 17.5% で最も低く (科学技術・学術研究所, 2020)、他の先進諸国と比較し研究分野における日本女性の進出が大きく遅れています。女性研究者が少ない要因として、研究と家庭生活の両立の困難さ、男性中心の組織文化、アンコンシャス・バイアス (無意識の偏見) といった環境的要因と心理的要因が指摘されています。

今後とも永続的な日本の未来のため、女性研究者へのより一層の力強いご支援をお願いしたく存じます。

