

コカ・キャンディ中のコカインの定量に関する検討

新井 健司*, 宇田川 晃*, 熊澤 勉*

Study of quantitative analysis of cocaine in coca candy

Kenji ARAI*, Akira UDAGAWA* and Tsutomu KUMAZAWA*

*Narita Airport Customs Laboratory

2159 Aza Tennamino, Komaino, Narita, Chiba 282-8603 Japan

We conducted quantitative analyses of cocaine contained in coca candy by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in selected ion monitoring mode (SIM mode). As a result, when sample solutions in SIM mode of GC-MS contained cocaine at a concentration not less than 2.5ppm, good calibration curves were obtained, showing that quantitative analysis is possible.

1. 緒 言

コカ葉を含有する食品は、ペルー等において高山病の予防に効果があると称して広く市中にて販売されている。ほとんどのコカ葉を含有する食品では、コカ葉が完全な形で含有されておらず、植物学的な特徴からコカ葉の含有を判定することは困難である。このため、コカ葉を含有する疑いがある食品に対しては、コカインの含有について分析している。

コカ葉を含有する食品は、コカ葉粉砕物を含有するものとコカ葉抽出物を含有するものに大別することができる。コカ葉粉砕物を含有するものは高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法でコカインを検出、定量することができるが、コカ葉抽出物を含有するものは、コカインの含有量が極めて少ないため、HPLC 法では検出することができず、定量できないのが現状である。

本研究では、コカ葉 (粉砕物) を含有する食品として、コカ・キャンディを使い、高感度分析が可能な選択イオン検出 (SIM) モードでのガスクロマトグラフィー質量分析法によるコカインの定量を試み、良好な結果が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

コカ (Erythroxylon coca Lamarck) の葉 (東京都薬用植物園から譲り受けたもの)

ジャワコカ (Erythroxylon novogranatense Hieron) の葉 (東京都薬用植物園から譲り受けたもの)

塩酸コカイン (東京税関業務部分析部門から譲り受けたもの)

2.1.2 試 薬

クロロホルム (関東化学)

ジオクチルアミン (和光純薬工業)

炭酸水素ナトリウム (和光純薬工業)

1 N-塩酸 (関東化学)

0.1 N-塩酸 (関東化学)

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

装置 : 7890A/5975C (Agilent)

カラム : DB-5MS 30 m × 0.25 mm 膜厚 0.25 μm (Agilent)

インターフェース温度 : 320°C

イオン化法 : 電子イオン化法 (EI)

ライナー : グラスウールなしライナー使用

注入口温度 : 250°C

オープン温度 : 100°C (3 min) → (20°C/min) → 320°C (8 min)

注入モード : スプリットレス

注入量 : 1 μl

2.2.2 SIM モードパラメーター

3.0~11.7 min m/z 142,198,241

11.7~22.0 min m/z 182,198,303

2.3 実 験

2.3.1 コカ・キャンディの調製

東京都薬用植物園から譲り受けたコカ葉 (2 種) を使い、コカ・キャンディを調製した。細かく切断して微細片にしたコカ葉 0.3 g を耐熱ビーカーに精秤後、しょ糖 3 g、水 1 g を加え、電子レンジ

* 東京税関成田航空貨物出張所 〒282-8603 千葉県成田市駒井野字天並野 2159

で焦げないように 200 W で 2 分程度加熱したものを標準コカ・キャンディとした。

なお、コカ葉は、経時変化により、主要成分のコカインが加水分解してメチルエクゴニンに変わる (Fig.1) ので、なるべく新鮮なものを用いた。

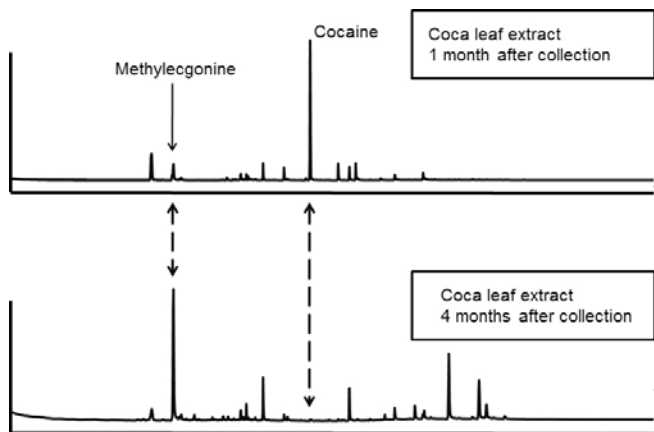


Fig. 1 Comparison of total ion chromatogram (scan mode)

2.3.2 測定条件

塩酸コカインを用いた予備実験の結果から、コカインは、熱分解してメチルエクゴニン (メチルエクゴニンの脱水物) に変化しやすいことが分かったので、ガスクロマトグラフ質量分析計の注入口温度は、温度を下げて熱分解の程度を低減させるために 250℃とした。

また、コカイン等は、活性物質であるため、GC-MS のライナー内のグラスウールに吸着しやすいので、グラスウールが入っていないライナーを使用した。

2.3.3 内標準物質

一般的に、内標準物質は、定量しようとする成分に類似した物質を選択すべきである。したがって、アルカロイドであるコカインを定量する場合は、アトロピン、スコポラミン等のアルカロイドを選択すべきであるが、コカ葉からコカインを抽出する際に、コカ葉に含まれるタンニンによって、アルカロイド (コカインを含む) は沈殿するので、内標準物質としてアルカロイドを選択するのは適当ではない。

このことから、内標準物質として、コカインに比較的化学構造が類似し、クロロホルムで抽出されるジオクチルアミンを選択した。ただし、遊離のジオクチルアミンは、コカインと共存させた予備実験の結果、コカインを加水分解してメチルエクゴニンに変化させたので、1 N-塩酸により、ジオクチルアミンを塩酸塩としたものを内標準物質とした。

2.3.4 繰り返し精度

コカイン及びジオクチルアミン塩酸塩 (内標準物質) の濃度がそれぞれ約 25.0 ppm の混合液を GC-MS で 5 回測定し、ピーク面積比の繰り返し精密度を調べた。

2.3.5 検量線の作成

コカインの濃度範囲 2.5~25.0 ppm における濃度比とピーク面

積比から検量線を作成した。内標準物質であるジオクチルアミン塩酸塩の濃度はいずれも 25.0 ppm とした。溶媒はいずれもクロロホルムを用いた。なお、検量線作成時のピーク面積の算出は、それぞれの物質の分子イオンでイオン抽出を行った後のピーク面積を用いた。

2.3.6 調製したコカ・キャンディの分析

2.3.1 で調製したコカ・キャンディ 1.0 g を 50℃程度の 0.1 N-塩酸 20 ml に溶かした。完全に溶けたことを確認した後、炭酸水素ナトリウムを用いて、溶液を pH 8 程度の弱アルカリ性にし、分液漏斗を用いて、コカインを抽出した。抽出溶媒は、内標準物質のジオクチルアミン塩酸塩を 25.0 ppm の濃度で含むクロロホルムで、10 ml ずつ 2 回に分けて抽出を行った。得られたクロロホルム層を GC-MS 測定用検液とし、測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 標準品の分離及びイオン抽出

2.3.5 で得られたイオンクロマトグラム (SIM モード) の一例を Fig.2 に示す。

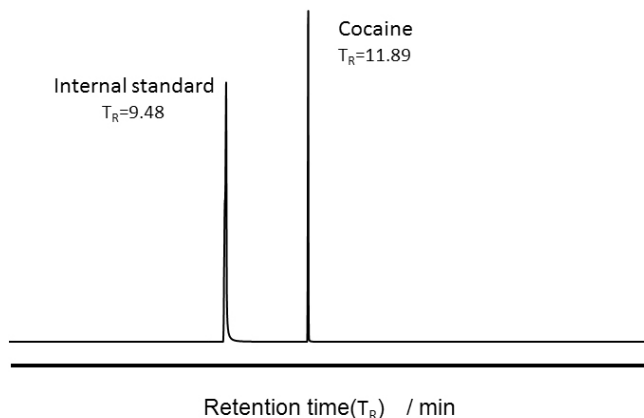


Fig. 2 Ion chromatogram (SIM mode)

ジオクチルアミン及びコカインのピークは重なることもなく、良好なピークが得られた。ジオクチルアミン (塩酸塩) はコカインの定量分析における内標準物質として、使用できることが分かった。

このイオンクロマトグラムから、さらに、ジオクチルアミンの分子イオンである m/z 241 及びコカインの分子イオンである m/z 303 を、コカイン定量用のターゲットイオンとしてイオン抽出を行い、得られたイオンクロマトグラム (SIM モード) からピーク面積比を算出した。

なお、SIM モードでの分析は、Fig.3 に示すとおり、scan モードでのトータルイオンクロマトグラムと比べて、定量に不必要なピークを消失させることができるという利点がある。

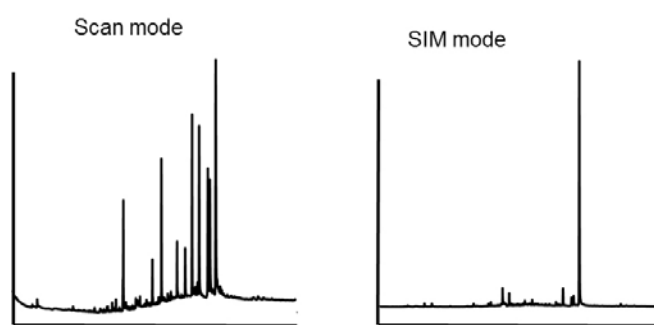


Fig. 3 Ion chromatogram of coca leaf extract

3.2 繰り返し精度

コカインと内標準物質について、ピーク面積比の再現性を求めた。ピーク面積比の平均値は3.26（変動係数0.730%、n = 5）となり、良好な結果が得られた¹⁾。

3.3 検量線

コカインと内標準物質について、濃度比とピーク面積比との関係を求めると、相関式： $Y=7.5437X+1.1432$ （相関係数=0.9990）となり、原点付近を通る良好な直線性が得られた。

3.4 調製したコカ・キャンディ中のコカインの定量

まず、2.3.1で調製したコカ・キャンディについて、内標準物質を加えないで2.3.6と同様な方法でクロロホルム抽出し、SIMモードでのGC-MSにより測定したとき、コカ・キャンディ中には、Fig.2で示した内標準物質の保持時間（9.48分）の付近に検出され

る物質はないことを確認した。

2.3.6で得られた検液について、SIMモードでのGC-MSによりコカ・キャンディ中に含まれるコカイン（遊離のものとして）を定量すると、コカの葉から調製したものが0.0036%、ジャワコカの葉から調製したものが0.0136%となった。これらの値は、コカ・キャンディの調製に用いたコカ葉に含まれるコカイン（遊離のものとして）の含有量として、それぞれ0.30%、1.15%に相当する。文献²⁾によると、コカ、ジャワコカの葉に含まれるアルカロイド（大部分がコカイン）の含有量は、それぞれ0.5～1.0%、1.0～2.5%とされており、今回の実験結果は、この文献値に近いものになっている。

ただし、内標準物質のジオクチルアミン塩酸塩のピークは、コカインのピークと比べて、若干のテーリングが見られる。今回の実験では検量線の最少量は2.5 ppmとしたが、さらに低い濃度における定量分析においては、他の内標準物質を検討する必要があると考えられる。

4. 要 約

GC-MSのSIMモードを用いて、コカ・キャンディ中のコカインの定量分析を試みた。その結果、SIMモードでのGC-MS用測定検液のコカイン濃度が2.5 ppm以上であれば、良好な検量線が得られ、定量分析が可能であることが分かった。

文 献

- 1) 鮫島啓二郎：“薬学で学ぶ 定量分析化学”，P.151 (2003), (朝倉書店).
- 2) 一戸良行：“麻薬の科学”，P.100 (1982), (研成社).