

ノート

大麻成分の確認

出来三男*

1 緒 言

社会的に害悪をもたらす麻薬、覚せい剤、大麻など不正使用の薬物のほとんどが海外からの密輸入であるところから、税関においては、これらの監視取締りを強化しているところである。密輸入麻薬類の早期摘発に当って重要なことのひとつとして、被疑物件の迅速な鑑定が挙げられる。

あへん類、大麻など植物起源の麻薬類で偽和物を比較的多量に混入した物件の鑑定においては、その薬効成分の確認を行うほか、これらの植物に含まれている多成分の検出も重要な情報となる。このような観点からあへん類の鑑定に当っては、モルヒネ及びコデインなどの主要アルカロイドのほか、メコン酸の確認も行われている。大麻の鑑定については、簡易鑑別法をはじめとして多数の報告がなされている¹⁾。これらは、主として大麻の薬理成分とされているテトラヒドロカンナビノール(THC)、カンナビノール(CBN)及びカンナビジオール(CBD)等を対象としたものが多く、これらカンナビノイドの組成比から産地鑑別も試みられている。大麻の成分は生育地の栽培条件によって変化することが知られており、例えば、THC(⁹)の含有量は、日本産では低く、メキシコ、ジャマイカ産では1~7%となっているが、CBD含有量は日本産大麻では外国産のものより高い値を示すことが報告されている²⁾。大麻成分として、カンナビノイド、精油、糖質、ろう及び樹脂酸等が知られている。カンナビノイドについてはV_{REE}ら³⁾の詳細な研究があり、S_{TROMBERG}⁴⁾も大麻樹脂中の各種成分について検討している。

密輸入される大麻については各種形状のものがあり、

ブッダスティック(棒状大麻)、ガンジャ(粉末大麻)、ハシッシュ(大麻樹脂)、ハシッシュオイル(液状マリファナ)等が主要なものとなっている。ここでは、麻酔成分である THC(⁹)含有量が極めて高いとされているハシッシュオイルのテルペン類及びカンナビノイド組成について GC - Mass により分離確認した結果を報告する。

2 実験方法

2・1 試料及び試料の調整

2・1・1 試料の性状

試料は密輸入品として押収した通常ハシッシュオイルと称されているもので、緑かっ色、流動性のある樹脂状物で大麻樹脂特有の臭気がある。薄層クロマトグラフィーにより分離すると、THC、CBN及びカンナビジオール(CBD)に相当するスポットが検出される。

2・1・2 試料の分別抽出

試料 5g をシリカゲルカラム(2.5cm×45cm)上に取り、n - ペンタン 200ml により溶出(流速 2ml/min)した。n - ペンタン溶出液は低温で濃縮し、溶剤を除去した。この n - ペンタン溶出画分(A 画分)は約 53% であり、赤かっ色、テルペニ炭化水素臭のする粘稠な液体である。A 画分溶出後、n - ペンタン - イソプロピールエーテル(8:2 V/V)混合溶剤 300ml で溶出した。混合溶剤による溶出液は低温で濃縮し溶剤を除去した。この混合溶剤溶出画分(B 画分)は約 38% であり、緑かっ色、粘稠な樹脂状物で大麻特有の臭気がある。

A 画分及び B 画分の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。A 画分及び B 画分はそれぞれ少量のクロロホルムに溶かし、ガスクロマトグラフィーの検体とした。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

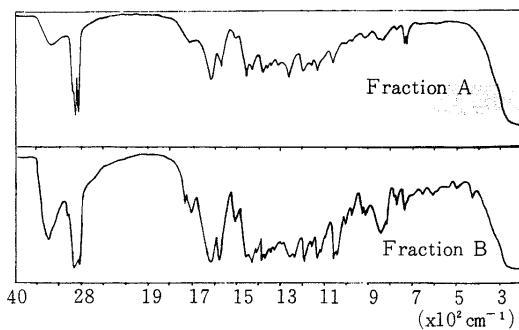


Fig.1 Infrared spectra of fraction A and fraction B

2・2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC - Mass) の操作条件

装置は島津 LKB - 9000 を用い、データ処理は GC - MASPAC 300 で行った。ガスクロマトフィーの条件は、カラム充てん剤 : OV - 101(5%)、クロモソルブ GAW (80~100 メッシュ) 4 m×3mm、カラム温度 : 130~270 , 5 / min、キャリアーガス : He 20 ml / min、注入口温度 : 270 である。質量分析計の測定は、イオン化電圧 50eV、イオン加速電圧 3.5KV、イオン電流 60 μA とした。ガスクロマトグラムは全イオンモニターにより作図した。

3 結果及び考察

3・1 A画分の組成

ガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。保持時間 25~40 分の間に主要ピークが現われている。これら主要ピークのマススペクトルを Fig. 3~6 に示した。ピーク 9 及びピーク 11 は、いずれも分子イオン $M^+ = 204$ が観察され、セスキテルペン炭化水素であることがわかる。各フラグメントイオンのパターン及びガスクロマトグラムの保持時間を文献値と比較した結果、これらのセスキテルペン炭化水素は、それぞれ - cadinene, - elemene, - caryophyllene, trans - - bergamotene, humulene, - copaene, - selinene, - chamigrene 及び aromadendrene と同定した。 - pinene, linalool, borneol, - terpineol などのテルペン炭化水素及びテルペナルコールが大麻樹脂中

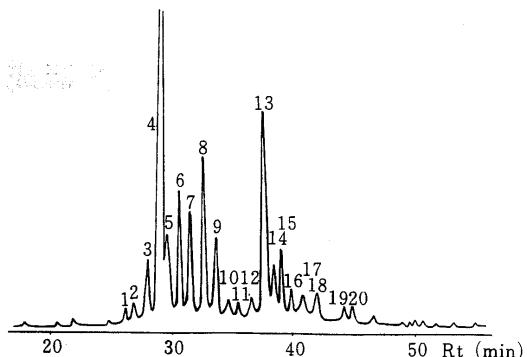


Fig.2 Gas chromatogram of fraction A

Column : OV - 101 (5%), chromosorb GAW (80 - 100 mesh), 4m × 3mm ; Column temperature : 130 - 270 , 5 / min ; Carrier gas : He 20 ml / min ; Detector : total ion monitor

から確認されているが、ハッシュオイルでは、これらの成分は検出できなかった。ハッシュオイルは溶剤蒸気による抽出液を濃縮して密造されているので、比較的低沸点のテルペン炭化水素類は、この操作中に消失したものと推定される。ピーク 10 は分子イオン $M^+ = 202$ が観察され、m/e159 が基準ピークとなっており、m/e105 などのフラグメントイオンは標準の calmenene のマススペクトルとよく一致している。ピーク 12, 13 及び 14 の各ピークは、分子イオン $M^+ = 220$ を示し、各フラグメントイオンのパターンはセスキテルペナルコールと類似しているが、分子イオン $M^+ = 220$ から、これらの各ピークはセスキテルペンオキサイドと推定した。

ピーク 15 は、m/e136 が基準ピークとなっており、m/e136 以下の各フラグメントイオンはテルペン炭化水素の開裂イオンに類似している。分子イオン $M^+ = 218$ は $C_{15}H_{22}O$ に相当しており、含酸素セスキテルペン化合物のうちフラノ化合物系のものが推定されるが確認していない。また、ピーク 16 は、m/e138 が基準ピークとなっており、分子イオンに相当する $M^+ = 220$ が観察される。分子量からピーク 12, 13 及び 14 と同様にセスキテルペンオキサイドが推定されるが、各フラグメントイオンのパターンはピーク 15 と類しており、いずれも分

ノート 大麻成分の確認

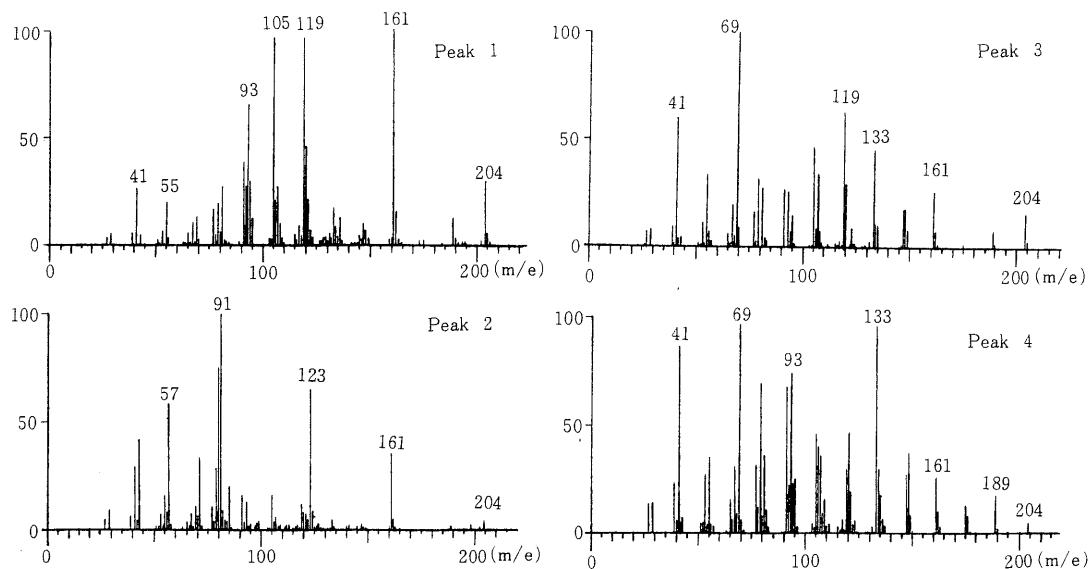


Fig. 3 Mass spectra of peak 1 to peak 4 in gas chromatogram of Fig. 2

Peak 1 : - cadinene, Peak 2 : - elemene,

Peak 3 : Unknown, Peak 4 : - caryophyllene.

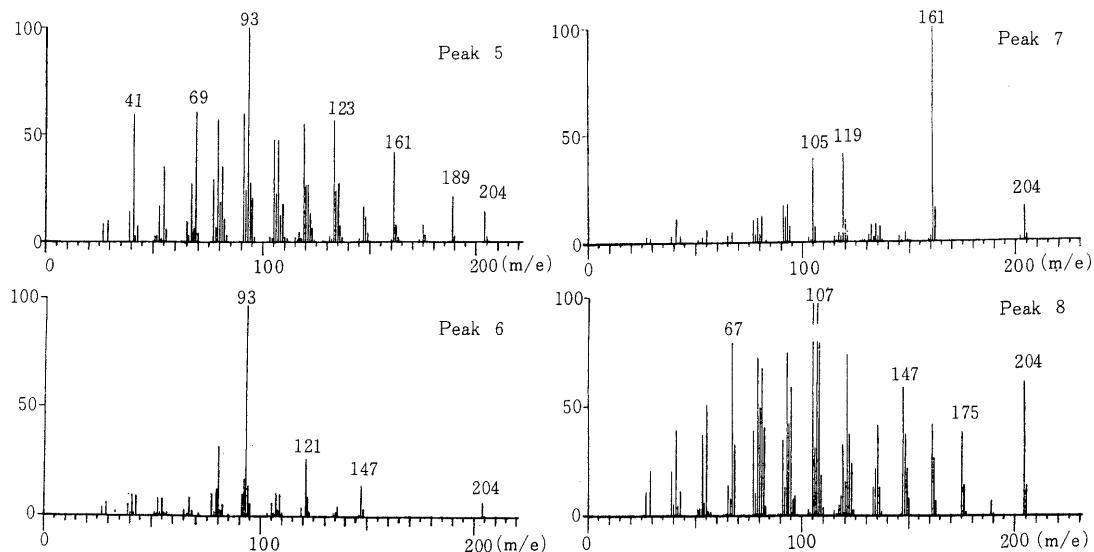


Fig. 4 Mass spectra of peak 5 to peak 8 in gas chromatogram of Fig. 2

Peak 5 : t - - bergamotene, Peak 6 : humulene,

Peak 7 : - copaene, Peak 8 : - selinene.

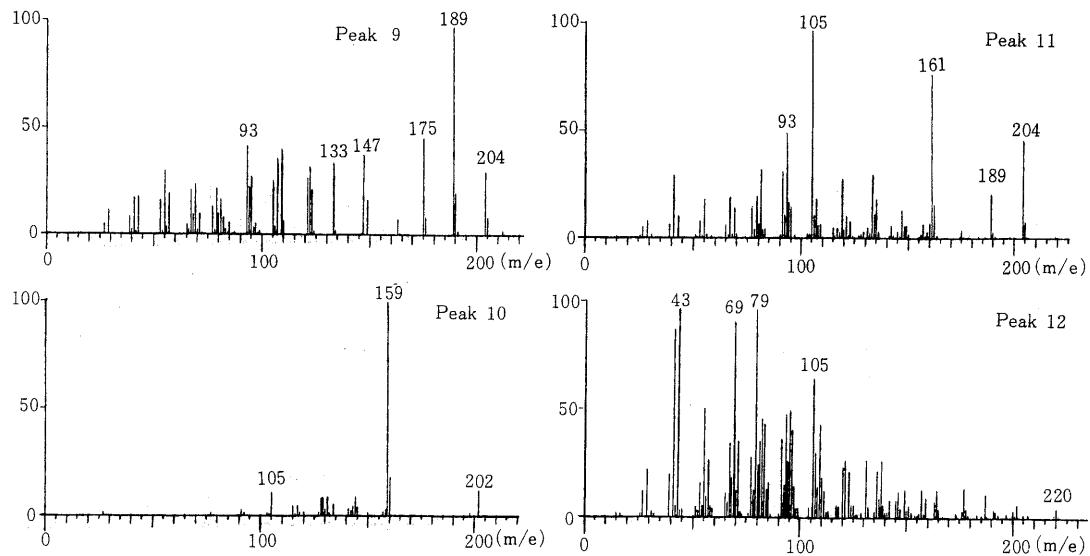


Fig. 5 Mass spectra of Peak 9 to Peak 12 in gas chromatogram of Fig. 2

Peak 9 : - chamigrene, Peak 10 : calmenene,

Peak 11 : aromadendrene, Peak 12 : sesquiterpene oxide.

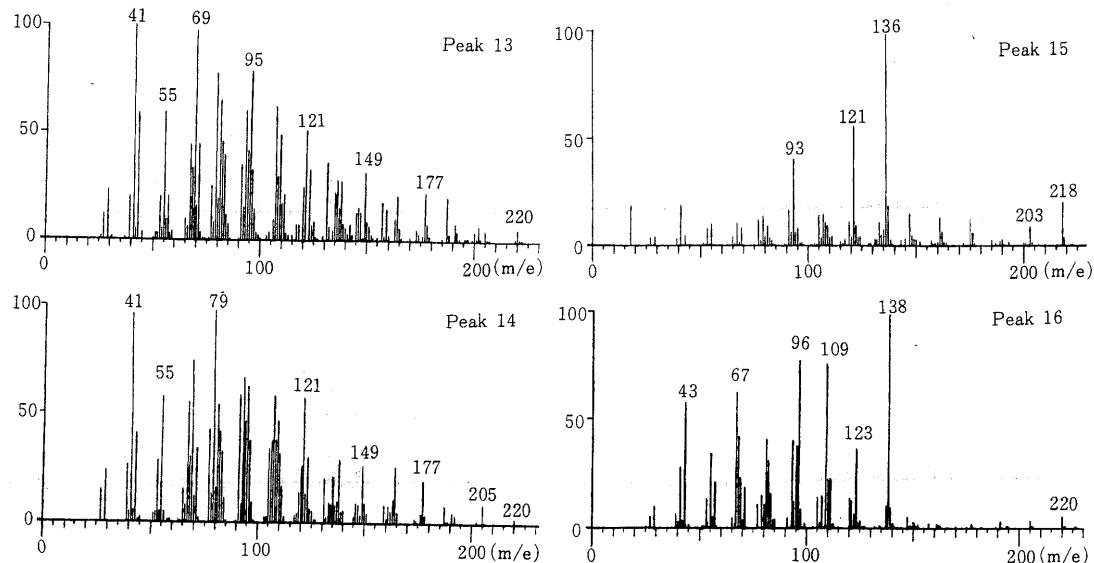


Fig. 6 Mass spectra of Peak 13 to Peak 16 in gas chromatogram of Fig. 2

Peak 13 and 14 : sesquiterpene oxide, Peak 15 and 16 : Unknown.

ノート 大麻成分の確認

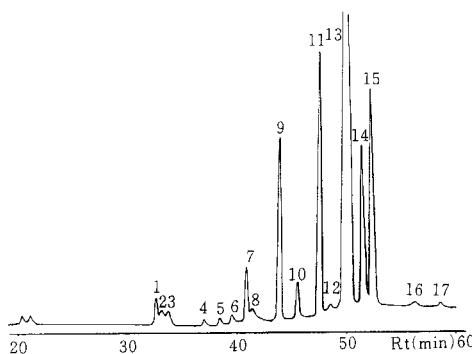


Fig. 7 Gas chromatogram of fraction B

Column : OV - 101(5%), Chromosorb GAW(80 - 100 mesh), 4m × 3mm;
 Column temperature : 150 - 270 , 5 / min : carrier gas : He 20ml / min :
 Detector : total ion monitor

子イオンから 82 質量数が脱離したフラグメントイオンが基準ピークとなっていることから、両者は類縁化合物と推定される。

3・2 B 画分の組成

大麻樹脂特有の臭気がする樹脂状物である。Fig. 7 にガスクロマトグラムを示した。低沸点領域に僅かに弱いピークが現われているが、これらの各ピークは - caryophyllene 及び humulene 等であり、シリカゲルカラム分別により完全に分画できなかったものである。この画分はほとんど高沸点成分からなっている。主要成分のマススペクトルを Fig. 8 ~ 10 に示した。

THC の TMS 化物のマススペクトルでは、⁸ と ⁹ THC の区分が可能であるとされているが、大麻葉抽出物の TMS 化物について GC - Mass により分離したが ⁸ , ⁹ 等の異性体の確認は困難であった。しかし、THC 同族体の TMS 化物のマススペクトルでは、m/e303 及び M⁺ - R(側鎖アルキル基)のフラグメントイオンが顕著に現われており、CBN 同族体とは異った開裂パターンを示すことから、TMS 誘導体によるこれら化合物間の区別は比較的容易である。一方、CBD 及び CBDA の TMS 化物では、分子量が大きくなるためマススペクトルからの確認は容易でない⁵⁾。

この画分において、主成分であるピーク 13 のマスス

ペクトルでは、分子イオン M⁺ = 314 が観察され、M⁺ - 15, M⁺ - 71, M⁺ - 83 の各フラグメントイオンが特徴的である。ピーク 3 及びピーク 9 でも、M⁺ 1 - 5, M⁺ - 43, M⁺ - 83 が観察され、分子イオンは、ピーク 13 よりもそれぞれ 56 及び 28 質量数の差があり、これらのピーク成分は芳香環の側鎖の異なる THC 同族体と推定され、ピーク 3 は THC - C₁、ピーク 9 は THC - C₃ (テトラヒドロカンナビパリン) 及びピーク 13 は THC - C₅ (テトラヒドロカンナビノール) と確認した。ピーク 7 及び 11 は、ピーク 9 及び 13 とそれぞれ分子量が一致しているが、ピーク 7 及び 11 では分子イオンの強度は極めて弱い、しかし、アリサイクリツク環の開裂に伴うフラグメントイオン M⁺ - 83 が共通して観察されること、THC の二重結合の位置が異なる異性体か、又は CBD 同族体の可能性がある。ガスクロマトグラムにおける保持時間から、これらのピーク成分は、側鎖の異なる CBD 同族体であり、それぞれ、CBD - C₃ (カンナビジパリン = CBDV) 及び CBD - C₅ (カンナビジオール) と同定した。

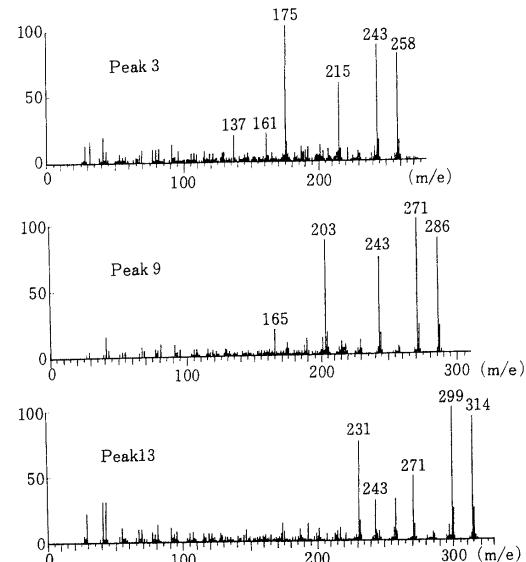


Fig. 8 Mass spectra of peak 3, 9 and 13 cited in the chromatogram of Fig. 7

Peak 3 : THC - C₁, Peak 9 : THC - C₃

Peak 13 : THC - C₅

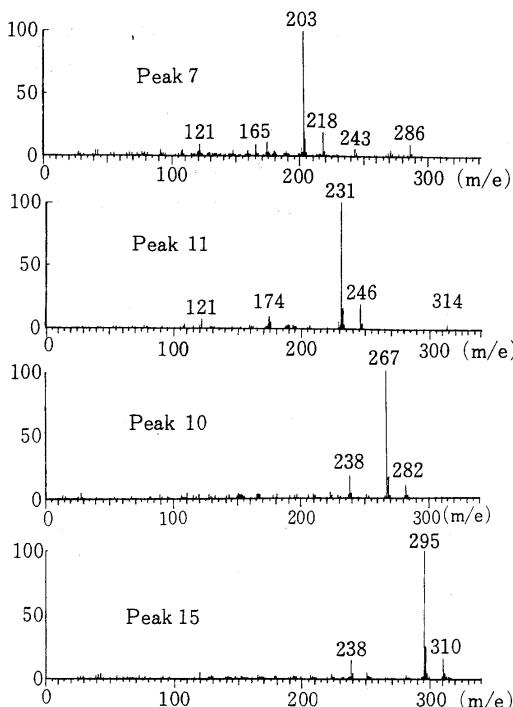
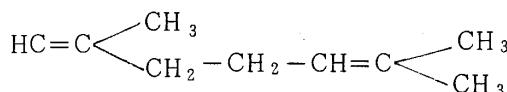


Fig. 9 Mass spectra of Peak 7, 10, 11 and 15 cited in the gas chromatogram of Fig. 7

Peak 7 : THC - C₃, Peak 11 : THC - C₅
 Peak 10 : THC - C₃, Peak 15 : THC - C₅

ピーク 10 及びピーク 15 は、それぞれ、分子イオン M⁺ = 282 及び M⁺ = 310 を示し、M⁺ - 15 が基準ピークとなっている。THC, CBD に観察される M⁺ - 83 のフラグメントイオンは現われていない。ガスクロマトグラムにおける保持時間及びマススペクトルから、ピーク 10 成分は CBN - C₃ (カンナビパリン) 及びピーク 15 成分は CBN - C₅ (カンナビノール) と同定した。ピーク 14 は、分子イオン M⁺ = 316 を示し、m/e 193 が基準ピークとなっている。分子量から CBG (カンナビゲロール) が推定されるが、m/e 193 のフラグメントイオンを分子イオンからアリル基



が脱離したものとすれば説明できる。

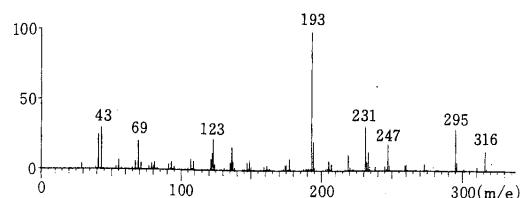


Fig. 10 Mass spectrum of Peak 14 cited in gas chromatogram of Fig. 7

ピーク 12 はガスクロマトグラムにおける保持時間及びマススペクトルからカンナビシクロール(CBL)と、推定される。ピーク 2, 4, 5, 6, 8, 16 及び 17 については確認していない。

ハッシュオイルのカンナビノイド成分は THC 同族体が主要成分となっているが、CBD 及び CBN も相対的に高い割合で含有されていることがわかった。

4 要 約

GC - Mass によりハッシュオイル(通称大麻オイル)の主要成分について検索した。密輸物件として押収した試料では、セスキテルペン類が約 53%, カンナビノイド類が約 38% であった。セスキテルペン炭化水素類のうち、主要成分は - caryophyllene であり、humulene, - selinene, calamnene, aromadendren 等が特徴的な成分である。このほか、セスキテルペンオキシドも比較的多量成分として検出された。

カンナビノイド類では、テトラヒドロカンナビノールが主成分となっており、THC 同族体としてテトラヒドロカンナビパリン (THC - C₃) 及び THC - C₁ が確認された。また、CBD 及び CBN についてもアルキル基の側鎖を異にする同族体が確認された。このほか、カンナビゲロールの存在も確認された。

文 献

- 1) 渡辺敬三：“ファルマシア”6,(9)(1970).
- 2) 厚生省薬務局麻薬課編：“大麻”(1976)
- 3) T. B. Vree, D. D. Breimer, C. A. M. Van Ginneken and J. M. Van Rossum: J. Chromatogr., 74, 209 (1972)
- 4) L. STROMBERG: J. Chromatogr., 63, 391 (1971); ibid, 68, 248 (1972); ibid, 68, 253 (1972); ibid, 96, 99 (1974); ibid, 96, 179 (1974).
- 5) 出来三男:本誌, 20, 1 (1980).

Identification of Components in Hashish Oil by GC - MS Spectrometry

Mitsuo DEKI**

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan.

Prior to separation by GC - MS, the cannabis resin oil was fractionated into terpenic fraction and cannabinoid fraction. Each two fractions were analyzed by GC - MS spectrometry.

From terpenic fraction which represent about 53% of cannabis resin oil, sixteen sesquiterpenoides were identified. Among the compounds identified, major components were α -caryoqhyllene, humulene, β -selinene, calanmene and aromadendrene. From cannabinoid fraction which represent about 38% of cannabis resin oil, THC, CBD and CBN, and their homologus with different branched side chain in aromatic moiety were identified as major components. It was noted that tetrahydrocannabivalline (THC - C₃), cannabivalline (CBN - C₃) and cannabidivaline (CBD - C₃) could not be detected from the extracts of marihuana, when ether extract of marihuana was directly injected into the gas chromatograph.

Cannabigerol and cannabicyclol were also tentatively identified.

- Received Sep. 16, 1980 -