

ノート

大麻樹脂の香気成分の分析

廣瀬達也, 田村早苗, 中村文雄*

Analysis of perfume ingredient of marijuana resin

Tatsuya HIROSE, Sanae TAMURA and Fumio NAKAMURA

Osaka Customs Laboratory

4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-shi 552 Japan

Headspace volatiles of marijuana resin were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. Fifty one components were identified by the library "willy-1" and the retention time data.

1 緒言

元来, 香気成分の分析においては, サンプルの水蒸気蒸留々分を塩析し, ジエチルエーテルなどの溶剤で抽出することにより得られた抽出物を香気成分として採取, GC で分析していくが, 水蒸気蒸留での加熱による成分の変性や分解, 溶剤に抽出されにくい成分の存在, 時間の経過に伴う高揮発性物質の損失等種々の問題が存在している。

一方, 近年の香気成分分析法はより高度となり, 香気成分の採取において, 空気中に揮発する成分を直接採取し分析する, ヘッドスペース分析が行われるに至っている。

また, 成分の同定においては, GC-MS により, GC の保持時間のみに依存した方法とは比較にならないほど, より正確な同定が可能となっている。

そこで今回, 大麻樹脂の香気成分について, 水蒸気蒸留法によって採取された香気成分, ヘッドスペースとして採取された香気成分の各々について, GC-MS により分離同定を行った結果, 若干の知見が得られたので報告する。

2 実験

2.1 試料

大麻樹脂(昭和63年, 厚生省収葉第293号により近畿地区麻薬取締官事務所より譲り受けたもの)

2.2 装置及び測定条件

GC-MS 分析システム(大阪税関分析室所有)

GC-MS ; H P 5890 - H P 5971A
 カラム ; U L T R A #1 0.2mm I. D x 25m
 キャリアーガス ; ヘリウム
 ライブライ ; N B S . 54K (収録データ約5万4千)
 G C 温度設定条件 ; injector temperature 300
 detector temperature 320
 initial temperature 45
 initial time 2分
 rate 6 / 分
 final temperature 320
 GC-MS 分析システム(近畿地区麻薬取締官事務所所有)
 GC-MS ; H P 5890A - H P 5989
 カラム ; D B - 5 0.25mm I. D x 30m
 キャリアーガス ; ヘリウム
 ライブライ ; W I L L Y . 1 (収録データ約13万)
 G C 温度設定条件 ; injector temperature 300
 detector temperature 320
 initial temperature 45
 initial time 2分
 rate 6 / 分
 final temperature 320

GC-MS ヘッドスペース吸着分析システム(小川香料(株)所有)
 GC-MS ; H P 5890A - H P 5971A
 カラム ; S U P E L C O - W A X 0.25mm I. D x 60m
 キャリアーガス ; ヘリウム
 ライブライ ; パーソナル(マススペクトル、保持

指標の両面より検索)

GC 温度設定条件 ; injector temperature 250
 detector temperature 250
 initial temperature 80
 initial time 0分
 rate 3 / 分
 final temperature 210
 final time 30分

TCC (サーマルデソープション コールドトラップインジェクター) 使用

吸着剤 ; Porapak Q (ポーラスポリマービーズ)

2.3 分析方法

- (a) 水蒸気蒸留々出分を塩析し, ジエチルエーテルで抽出後 GC - MS に導入する方法
 (, GC - MS 分析システムにより実施)
- (b) ヘッドスペースをジエチルエーテル溶液として GC - MS に導入する方法
 サンプル - 室温 (22)(GC - MS 分析システムによ

り実施)

(c) ヘッドスペースを吸着剤に吸着濃縮し, 加熱脱着後 GC - MS に導入する方法
 サンプル - 室温 (22) の場合, 及び加熱 (40) の場合
 (GC - MS ヘッドスペース吸着分析システムにより実施)

3 結果及び考察

3.1 2.3 - (a) の方法により分析

本法により分離同定した結果を, Fig.1 に示した。

リナロール, シトラール, テルピネオール, カリオフィレン等多くの一般的な香気成分の他に, THC, CBD などのカンナビノイド類が検出された。

THC や CBD などのカンナビノイド類は, 大麻によって引き起こされる麻酔, 幻覚作用の成分としてよく知られているが, これらは何れも高沸点であり, しかも特有な臭気も有しないことから, THC や CBD が香気成分であるとは到底認められない。

よって, この方法で検出された全成分が大麻樹脂の香気成分であるとは言えない。

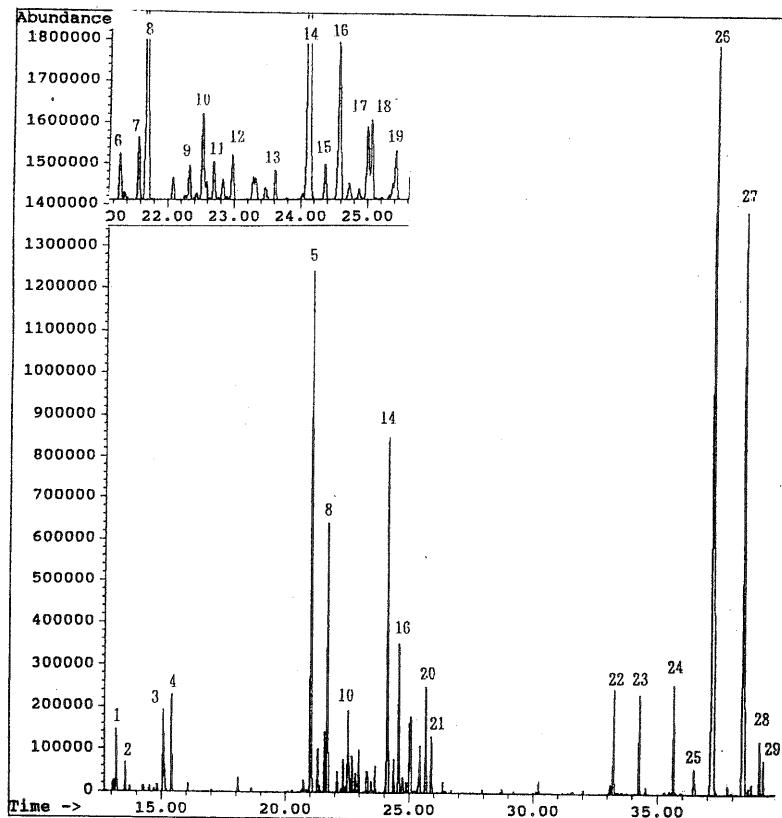


Fig.1 Chromatogram of marijuana resin extract by steam distillation method.

For CC - MS conditions see text. Peaks : 1 = Linalool ; 2 = Fenchyl alcohol ; 3 = Citral ; 4 = - Terpineol ; 5 = - Caryophyllene ; 6 = Zingiberene ; 7 = Farnesene ; 8 = - Humulene ; 9 = Guaiene ; 10 = BHT (2, 6 - Di - tert - butyl - p - cresol. Rubber Antioxidant) ; 11 = - Bulnesene ; 12 = Cadinene ; 13 = Nerolidol ; 14 = Caryophyllene oxide ; 16 = Humulene oxide ; 21 = - Bisabolol ; 23 = Cannabidivarol ; 24 = - Cannabidivarol ; 25, 26 = Cannabidiol ; 27 = Tetrahydrocannabinol ; 28 = Cannabigerol ; 29 = Cannabinol ; 15, 17 ~ 20, 22 = unknown.

3.2 2.3-(b)の方法による分析

Fig.2に示した簡単な装置を組み立てて使用した。
200mg の大麻樹脂を用い、窒素ガスを 8 時間流し続けて、
5ml のジエチルエーテルに溶けこませた後分析した結果を

Fig.3に示した。

その結果、数ピークしか検出されず、低濃度であるために、
検索も不可能であった。

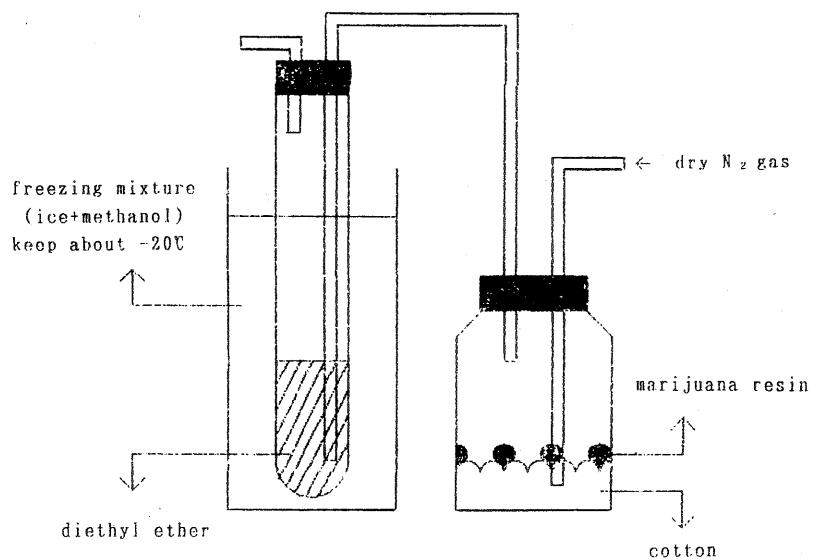


Fig.2 Sampling system of headspace.

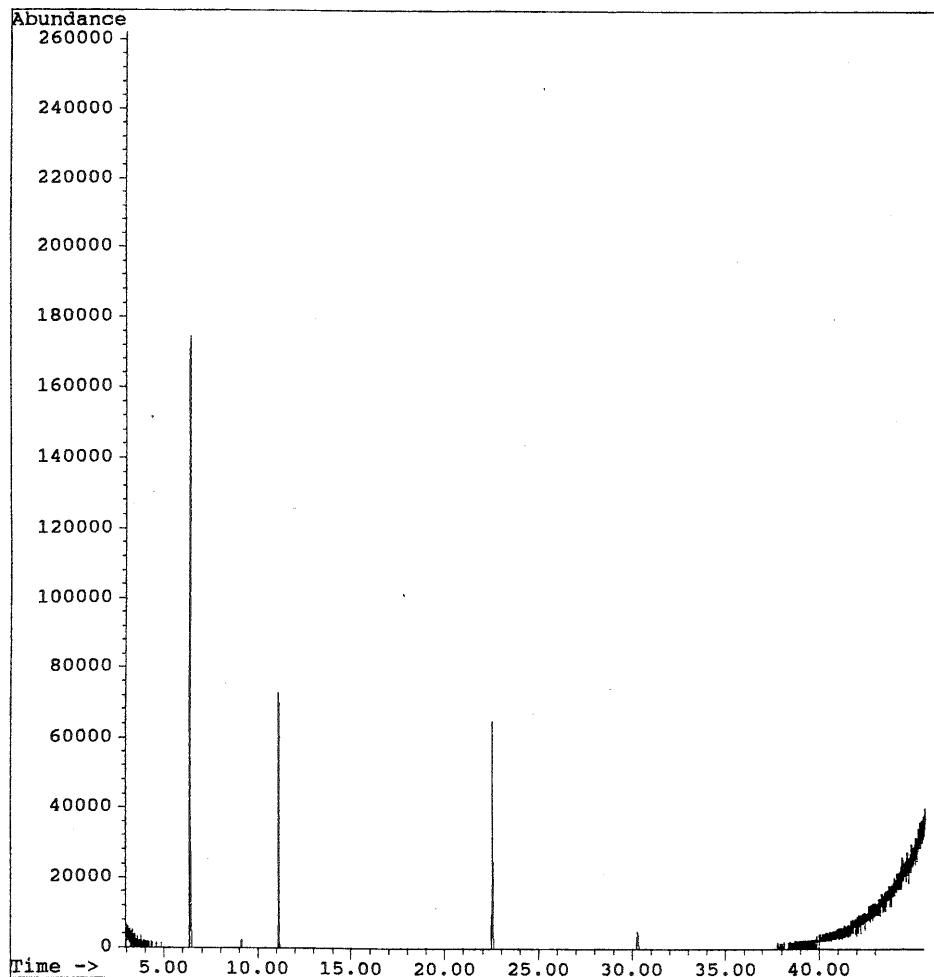


Fig.3 Chromatogram of headspace of marijuana resin. For GC - MS conditions see text.

3.2.2.3-(c)の方法による分析

より効果的に多量のヘッドスペースの採取を行うために、ヘッドスペース吸着剤に吸着させた後、脱着し、分析を行う方法で実施した。

Fig. 4 は、吸着採取されたヘッドスペースの導入装置であるTCTの構造についての説明図である。

まず、TCTに装着されているサンプルチューブを取り外して、Porapak - Q を 100mg 充填後、大麻樹脂をいれた二口丸底フラスコに接続し、窒素ガスを 35ml / min で流して 10 分間ヘッドスペースを吸着させ、終了後サンプルチューブを再度 TCT に装着する。

今回、ヘッドスペース吸着剤として使用した Porapak - Q は、多孔性吸着型充填剤の 1 つで、エチルビニルベンゼン - ジビニルベンゼン共重合体樹脂からできているポーラスポリマービーズである。

次に、吸着剤を加熱して 180 に 5 分間保持して吸着された成分を脱着し、液体窒素で -100 に冷却されたコールドトラップ

部分で 3 分間冷却濃縮後、220 に 5 分間勘保持して気化、GC - MS に導入するものである。

Fig. 5 の 2 つのクロマトグラムは、この方法により、大麻樹脂のヘッドスペースを分析した結果であるが、上のクロマトグラムは、室温 (22) での大麻樹脂のヘッドスペースのもの、下のクロマトグラムは、大麻樹脂を 40 にあたためた時のヘッドスペースのもので、Fig. 6 は、保持時間 32 分までの部分の拡大であり、主要なものについては、同定された成分名を記入しておいた。

なお、*マークのピークは、コンタミネーションである。

次に、より細部まで分析した結果が、Fig. 7 及び Fig. 8 で、Fig. 7 は室温 (22) の時のもの、Fig. 8 は 40 に加熱したときのものである。

これらの実験により、同定された成分は、- ピネン、- ピネン、ミルセン、リモネン等を主とし、一部完全分離していないものもあわせ、全部で 51 成分であり、その結果を Table 1 に集約して示す。

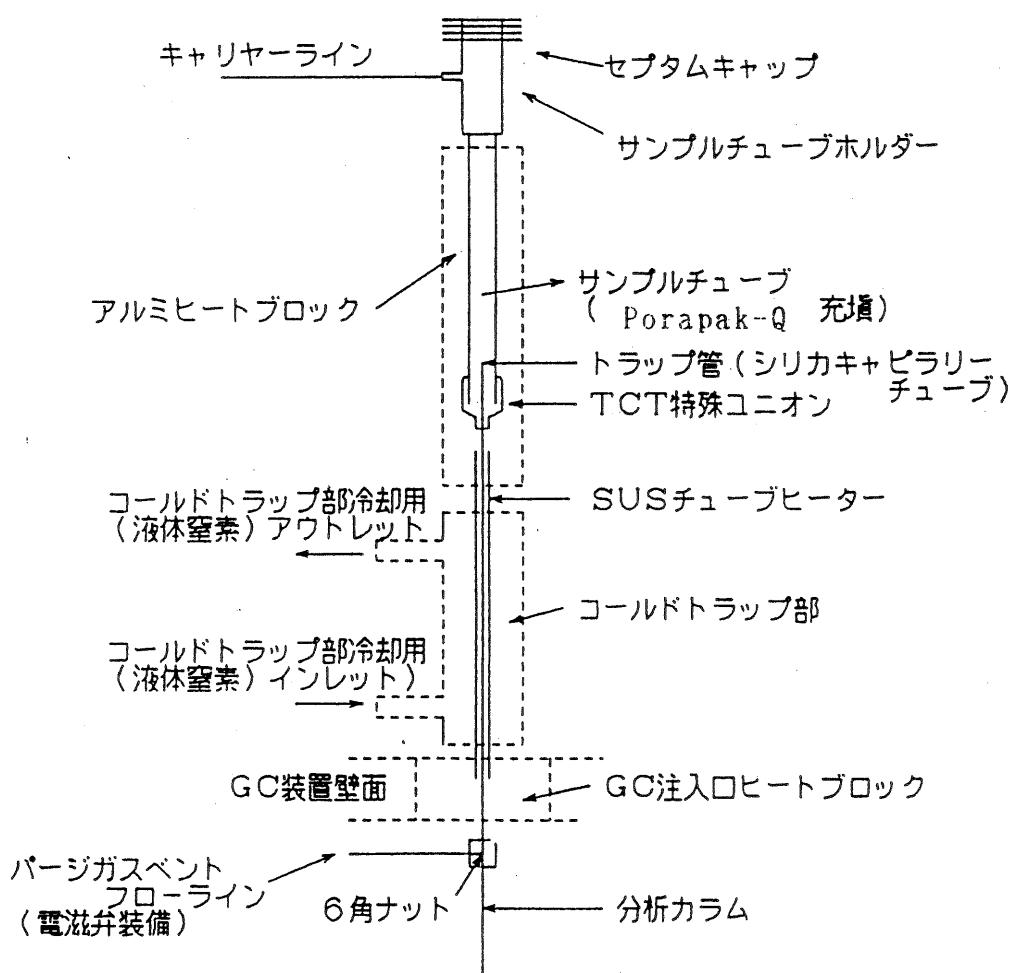


Fig.4 Explanation of TCT system

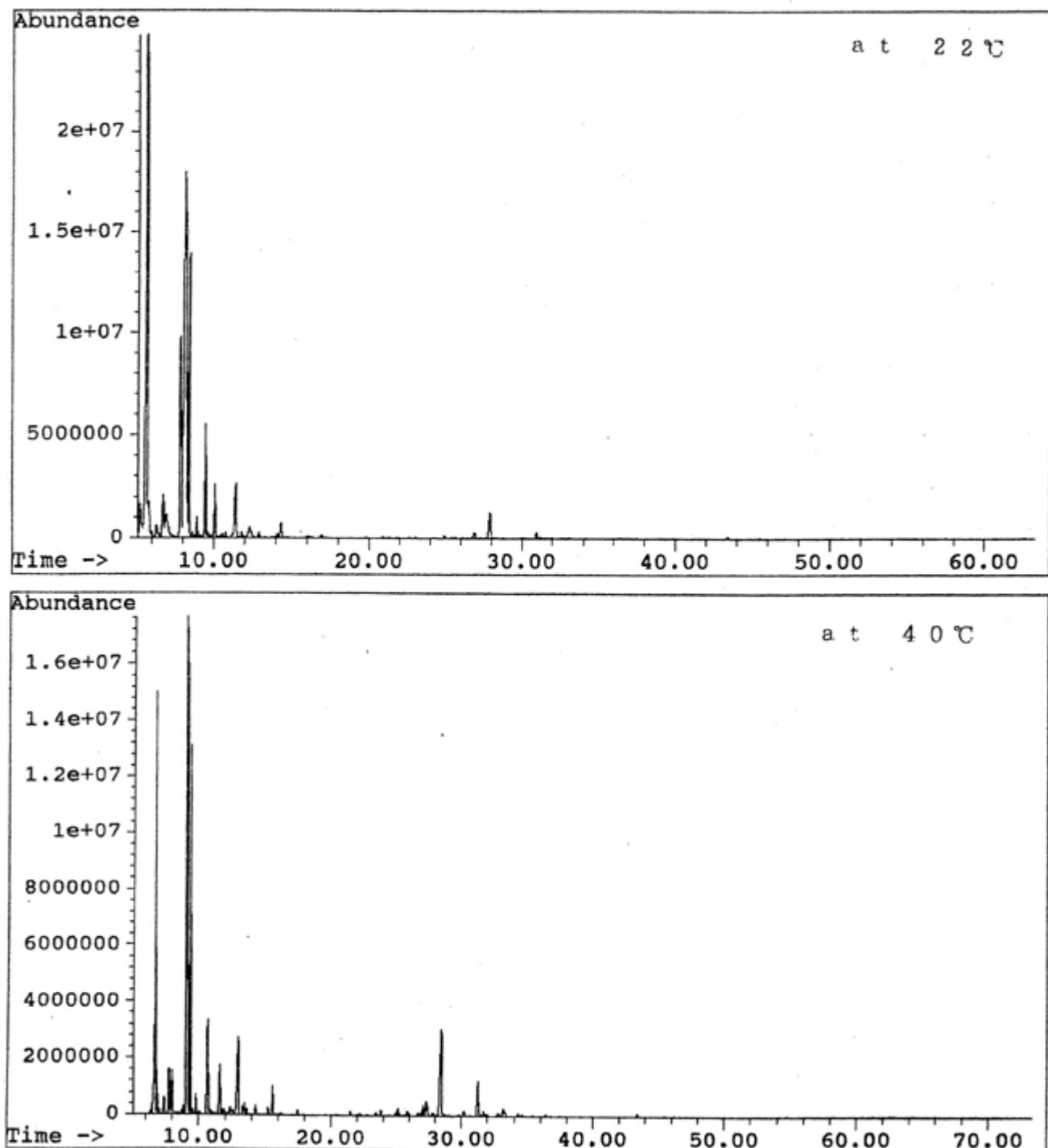


Fig.5 Chromatogram of headspace of marijuana resin. For GC - MS conditions see text.

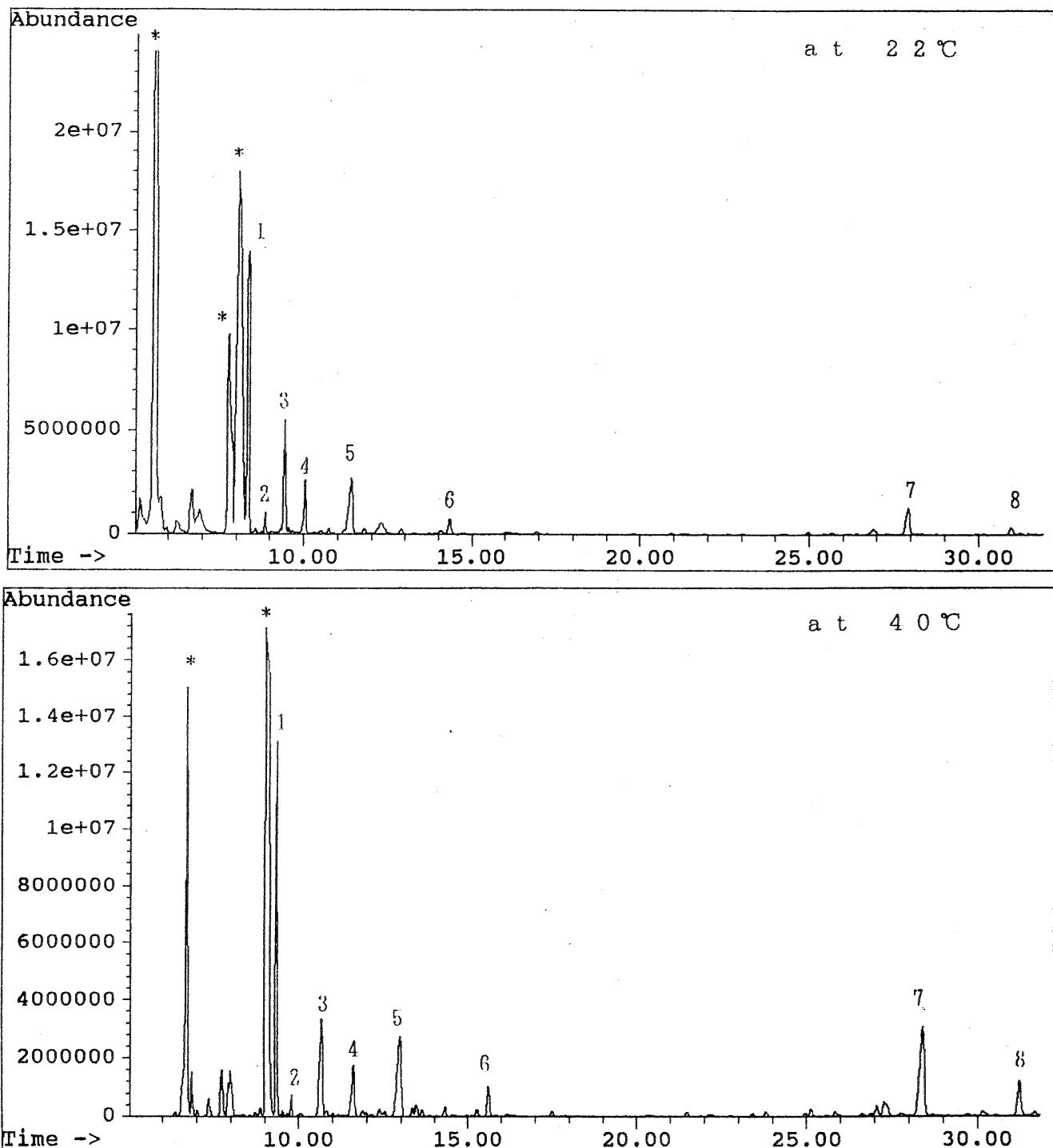


Fig.6 Enlargement of Fig. 5

Peaks : 1 = - Pinene ; 2 = Camphene ; 3 = - Pinene ; 4 = Myrcene ; 5 = Limonene ; 6 = Terpinolene ;
 7 = - Caryophylene ; 8 = Humulene.

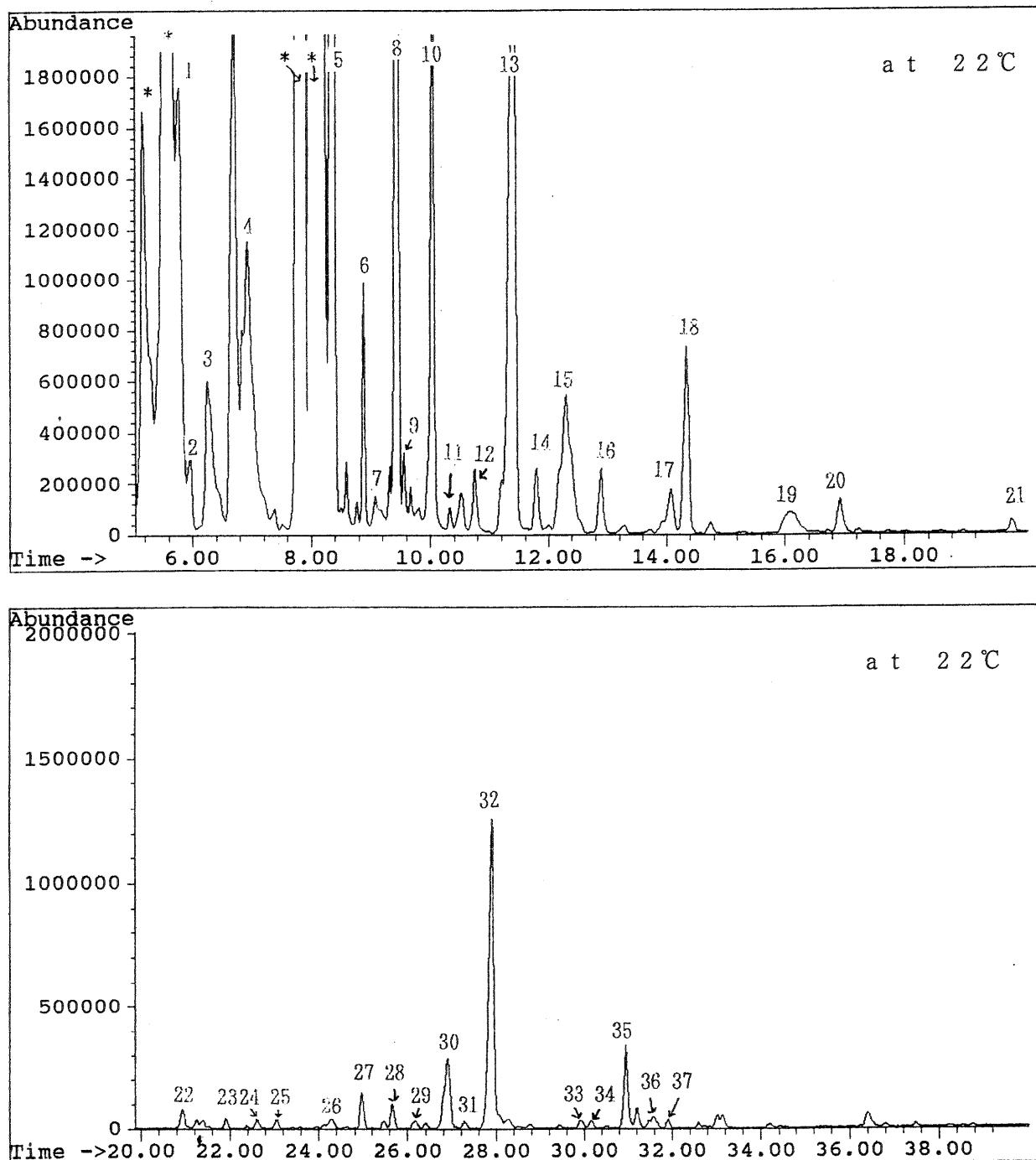


Fig.7 Enlargement of Fig.5. (at 22 °C)

Peaks : 1 = Methylcyclopentane ; 2 = Cyclohexane ; 3 = Acetone ; 4 = 2 - Butanone + Ethanol ;
 5 = - Pinene ; 6 = Camphene ; 7 = Isobutanol ; 8 = - Pinene ; 9 = Sabinene ; 10 = Mycene ;
 11 = - Phellandren ; 12 = - Terpiene ; 13 = Limonene ; 14 = - Phellandrene ;
 15 = 1, 8 - Cineol + Amyl alcohol + Ocimene ; 16 = - Terpinene ; 17 = p - Cymeme ;
 18 = Terpinolene ; 19 = Acetoin ; 20 = 6 - Methyl - 5 - hepten - 2 - one ; 21 = Fenchone ;
 22 = Dehydro - p - cymene ; 23 = Sabinene hydrate ; 24 = - Cubebene ; 25 = - Copaeone ;
 26 = - Bourbonene ; 27 = Linalool ; 28 = Linalylacetate + unknown ; 29 = (E) - - Bergamotene ;
 30 = Fenchyl alcohol + (Z) - - Bergamotene + Caryophyllene isomer ; 31 = - Guaiene ;
 32 = - Caryophyllene ; 33 = - Farnesene ; 34 = Pinocarveol ; 35 = Humulene ;
 36 = Viridiflorene + - Terpineol ; 37 = Borneol.

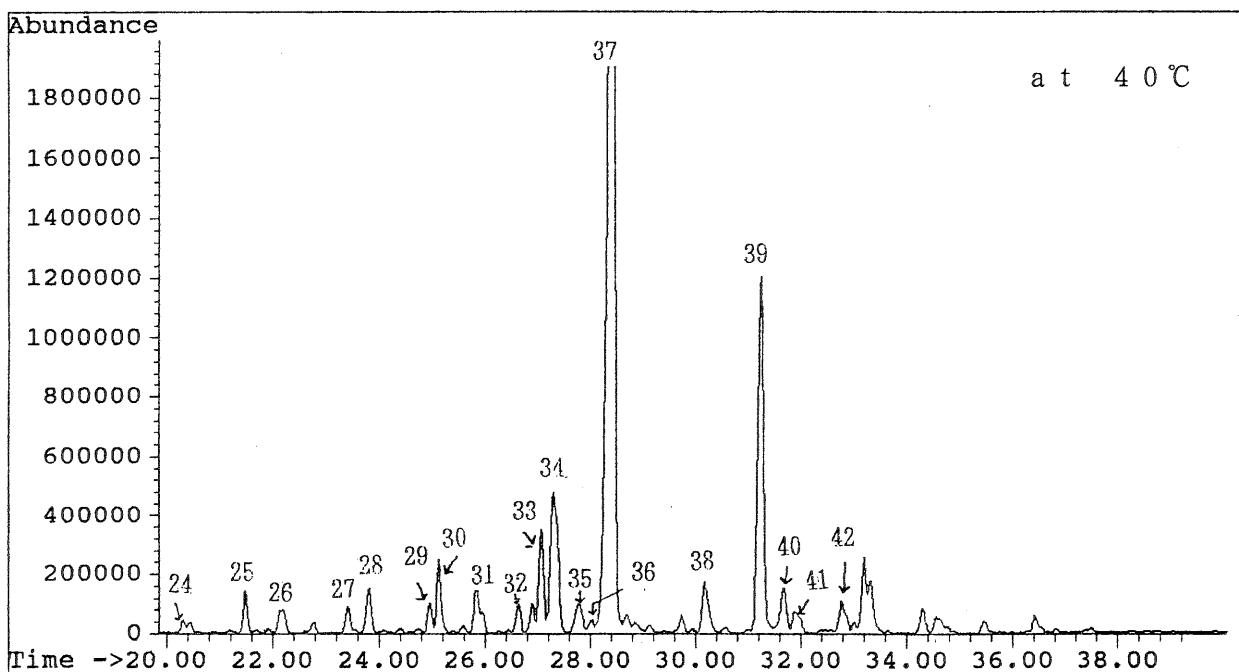
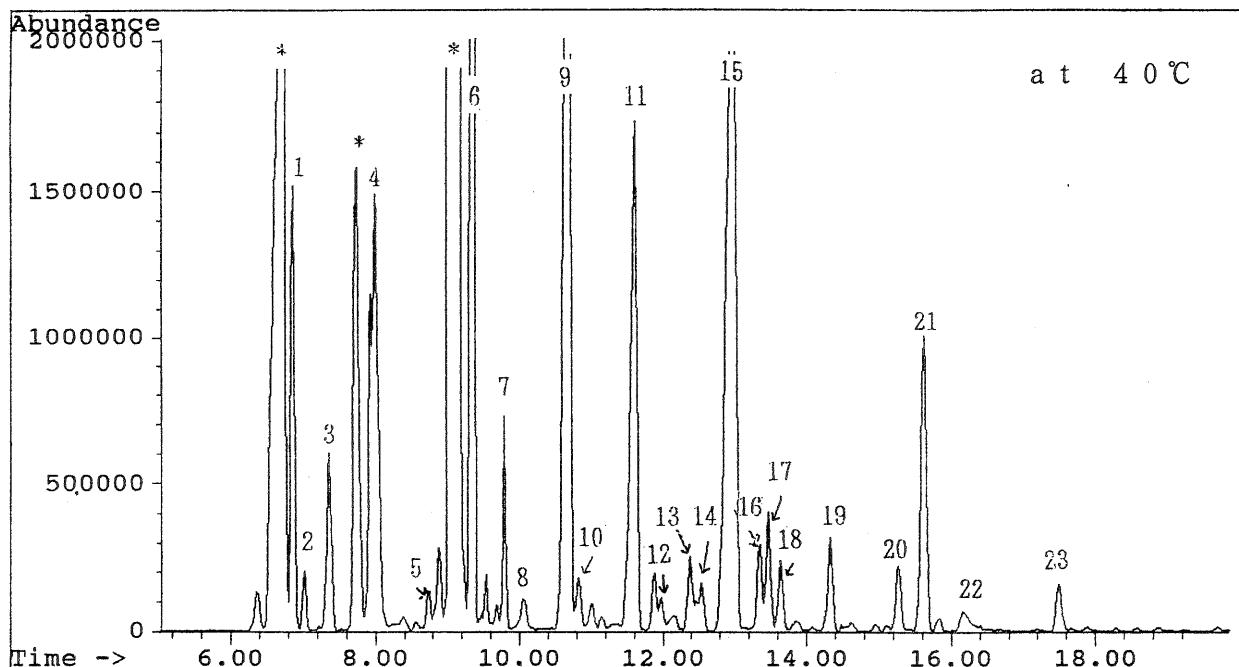


Fig 8 Enlargement of Fig. 5. (at 40 °C)

Peaks ; 1 = Methylcyclopentane ; 2 = Cyclohexane ; 3 = Acetone ; 4 = 2 - Butanone + Ethanol ;
 5 = 3 - Pentanone ; 6 = - Pinene ; 7 = Camphene ; 8 = Isobutanol ; 9 = - Pinene ; 10 = Sabinene ;
 11 = Myrcene ; 12 = - Phellandren ; 13 = - Terpinene ; 14 = 2 - Heptanone ; 15 = Limonene ;
 16 = - Phellandrene ; 17 = 1, 8 - Cineol ; 18 = Ocimene ; 19 = - Terpinene ; 20 = p - Cymeme ;
 21 = Terpinolene ; 22 = Acetoin ; 23 = 6 - Methyl - 5 - hepten - 2 - one ; 24 = Fenchone ;
 25 = Dehydro - p - cymene ; 26 = Sabinene hydrate ; 27 = - Cubebene ; 28 = - Copaeene ;
 29 = - Bourbonene ; 30 = Linalool ; 31 = Linalylacetate + unknown ; 32 = (E) - - Bergamotene ;
 33 = Fenchyl alcohol ; 34 = (z) - - Bergamotene + Caryophyllene isomer ; 35 = - Guaiene ;
 36 = 4 - Terpineol ; 37 = - Caryophyllene ; 38 = - Farnesene + Alloaromadendrene ;
 39 = Humulene ; 40 = Viridiflorene ; 41 = Borneol ; 42 = - Guaiene.

Table 1 Area of Total Ion Chromatogram.

No.	components	22°C	40°C
1	methylcyclopentane	11289	5421
2	cyclohexane	1694	694
3	acetone	6360	2732
4	2-butanone	* { 15021	* { 11653
5	ethanol		
6	3-pentanone	tr.	541
7	alpha-pinene	6624	40259
8	camphene	2859	1947
9	isobutanol	1435	740
10	beta-pinene	25237	20540
11	sabinene	1146	792
12	myrcene	11259	10358
13	alpha-phellandrene	513	467
14	alpha-terpinene	1511	1409
15	2-heptanone	n. d.	734
16	limonene	21582	22447
17	beta-phellandrene	1371	1359
18	1,8-cineol	* { 7037	1911
19	amyl alcohol		n. d.
20	ocimene		1094
21	gamma-terpinene	1484	1561
22	p-cymene	1509	1145
23	terpinolene	4461	5109
24	acetoin	1465	652
25	6-methyl-5-hepten-2-one	864	806
26	fenchone	315	239
27	dehydro-p-cymene	489	809
28	linalool oxide	n. d.	n. d.
29	sabinene hydrate	233	743
30	alpha-cubebene **	275	560
31	alpha-copaene	237	912
32	beta-bourbonene	421	553
33	linalool	801	1433
34	linalyl acetate+unknown	598	1325
35	(E)-alpha-bergamotene **	220	584
36	fenchyl alcohol	* { 2660	2170
37	(Z)-alpha-bergamotene		* { 4781
38	caryophyllene isomer		
39	alpha-guaiene **	197	891
40	4-terpineol	n. d.	318
41	beta-caryophyllene	10444	29337
42	beta-farnesene	229	* { 1448
43	alloaromadendrene **	n. d.	
44	pinocarveol	198	n. d.
45	humulene	2252	8469
46	viridiflorene **	* { 530	1279
47	alpha-terpineol		tr.
48	borneol	197	765
49	delta-guaiene **	tr.	934
50	calamenene	n. d.	tr.
51	4-isopropylbenzyl alcohol **	tr.	tr.
52	phenol+unknown	714	544

これらの成分は、何れも、香気成分として知られているものばかりであるが、ピークの分離が不完全で重なっているものもあることから、完全に分離同定する為には、今後さらに、カラム、温度等の分析条件を検討することが必要である。

4 要 約

大麻樹脂の香気成分の分析において、(a)水蒸気蒸留々出分を塩析し、ジエチルエーテルで抽出後 GC - MS に導入する方法、(b)ヘッドスペースをジエチルエーテルで抽出後 GC - MS に導

入する方法、(c)ヘッドスペースを吸着剤に吸着濃縮し、加熱脱着後 GC - MS に導入する方法、の3つの方法について検討し、(c)の方法により、良好な結果が得られ、51成分が同定された。

同定された 51 成分は、何れも、香気成分として知られているものであった。

終わりに、機器の使用、成分の同定等につきまして、種々の御尽力をいただきました小川香料(株)東京研究所、近畿地区麻薬取締官事務所、島津製作所(株)京都分析センターに深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 川端省三、片岡憲治；本誌、29, 7 (1989)
- 2) L. V. S. Hood & G. T. Barry；Journal of Chrom., 166, 499~506 (1978)