—ノート—

固相マイクロ抽出法および溶媒抽出法を用いた生長段階別の大麻成分の分析

久土智也, 木口昭夫, 藤井広志*

厚生労働省九州厚生局麻薬取締部

〒812-0013 福岡市博多区博多駅東 2-10-7 福岡第二合同庁舎 1 階

Analysis of cannabis components by growth stage using solid-phase microextraction and solvent extraction

Tomoya Kudo, Akio Kiguchi and Hiroshi Fujii*

*Narcotics Control Department, Kyushu Regional Bureau of Health and Welfare,
Ministry of Health, Labour and Welfare
2-10-7, Hakataeki-Higashi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0013, Japan*

*(Received 25 December 2018; accepted 27 April 2019;
Published online 14 June 2019 in J-STAGE DOI: 10.3408/jafst.758)*

Illegal distribution of cannabis products, such as cannabis-infused foods and e-liquids, are increasing in Japan. The main component of cannabis is tetrahydrocannabinol (THC). THC extracted from cannabis is regulated by the Cannabis Control Act, and chemically synthesized THC is regulated by the Narcotics and Psychotropics Control Act; therefore, it is important to identify the source of THC for judicial appraisal. Recently, the crime of cultivating cannabis has occurred frequently in Japan. Illegal cultivation is difficult to discover because there are cases in which cannabis is cultivated secretly in a room in apartments, etc. Cannabis is a plant that emits unique odors. Detection of the odor constituents can provide a breakthrough for the criminal investigation of cannabis cultivation. The purpose of this study was to identify cannabis products and utilize them for the criminal investigation of cannabis cultivation. Cannabis plants were cultivated from seeds and analyzed using both solid-phase microextraction (SPME) and solvent extraction. Fifty kinds of volatile components were detected by SPME and 21 kinds of refractory components were detected by solvent extraction in fresh cannabis plants. We found that terpenes were detected more strongly in cannabis buds than in cannabis leaves. Furthermore, sesquiterpenes were strongly detected from cannabis leaves and monoterpenes were strongly detected from cannabis buds. The most abundant components were β -myrcene, *cis*- β -ocimene, terpinolene, β -caryophyllene, *trans*- α -bergamotene, humu-

* 現所属：厚生労働省近畿厚生局麻薬取締部

〒541-8556 大阪市中央区大手前 4-1-76 大阪合同庁舎第 4 号館 3 階

Narcotics Control Department, Kinki Regional Bureau of Health and Welfare, Ministry of Health, Labour and Welfare
4-1-76, Otemae, Chuo-ku, Osaka, 541-8556, Japan

lene and β -farnesene. Additionally, THC, cannabichromene, cannabigerol and tetrahydrocannabivarin known as cannabinoids, were detected in all the samples. For the identification of cannabis products, 7 kinds of terpenes and 4 kinds of cannabinoids are promising combinations. Additionally, these terpenes may be useful in the criminal investigation of cannabis cultivation.

Key words: Cannabis product, SPME, Terpene, Cannabinoid

日本国内において、大麻を含有する食品やe-リキッドなど的大麻製品が不正に流通している。大麻の主成分は、テトラヒドロカンナビノール (THC) である。大麻由来の THC は大麻取締法によって規制されており、化学合成された THC は麻薬及び向精神薬取締法によって規制されているため、司法鑑定上 THC の由来源の特定は重要である。近年、日本では大麻栽培事犯が頻発している。大麻はマンション等の一室で秘密裏に栽培されるため、不正栽培の発見は難しい。大麻は特徴的なにおいを発する植物であり、そのにおい成分の検知が大麻栽培事犯の捜査の突破口となり得る。本研究では、大麻製品の同定および大麻栽培事犯の捜査に活用できる有効な成分を探索することを目的とした。大麻草は種子から栽培し、固相マイクロ抽出 (SPME) 法および溶媒抽出法を用いて分析した。新鮮な大麻草から50種類の揮発性成分を SPME 法で検出し、21種類の難揮発性成分を溶媒抽出法で検出した。大麻の葉よりも花穂の方からテルペンが強く検出されることが明らかになった。さらに、大麻の葉からはセスキテルペン、花穂からはモノテルペンが強く検出された。最も検出強度が高かった成分は、 β -Myrcene, cis- β -Ocimene, Terpinolene, β -Caryophyllene, trans- α -Bergamotene, Humulene および β -Farnesene であった。さらに、カンナビノイドとして知られる THC, カンナビクロメン, カンナビゲロールおよびテトラヒドロカンナビバリンは全ての検体から検出された。7種類のテルペンおよび4種類のカンナビノイドが大麻製品の同定において有望な組み合わせであると考えられた。また、これらのテルペンは大麻栽培事犯の捜査へ応用できる可能性があると考えられた。

緒言

近年、世界で最も乱用されている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。従来大麻の鑑定は、THC 等の検出と、形態学的特徴の検査 (剛毛および腺毛などの検出) によって行っているが、これら大麻製品の場合、形態学的特徴が見つかりにくいため、鑑定上での大麻取締法違反の立証に支障をきたしているところである。その理由の一つとして、THC の合成物は、大麻取締法とは別の法律である麻薬及び向精神薬取締法で規制されていることから、これと大麻製品を識別する必要があることが挙げられる。

また、日本国内における近年の傾向として、倉庫やマンションの一室を借り切って、大規模に大麻栽培を敢行している事例が頻発している。大麻は、覚せい剤と違い、密輸を介さずに入手ができ、増殖させることもできるため、潜在的に増加しているおそれがある¹⁾。

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り、マンションの一室から異臭がするとの通報が端緒となり大麻栽培事犯の捜査に至った事例が存在する。大麻のにおい成分のほとんどがテルペンの一種であるモノテルペンおよびセスキテルペンから構成されている。税関においては麻薬探知犬を用いたにおい検知による探索が行われ、それを補助するためのにおいバイオセンサーの開発も行われている。麻薬探知犬の大麻探知マーカーは、セスキテルペンの *Caryophyllene oxide* であると報告²⁾されているが、揮発性成分の分析からにおいバイオセンサーのターゲットの候補としてはモノテルペンの *Terpinolene*, *Fenchone*, *endo-Fenchol*, *trans-2-Pinanol*, *Borneol* および α -*Terpineol* のうち、4~6化合物の組み合わせが有望であると報告³⁾されてい

る。さらに、大麻およびその他関連植物の揮発性成分を分析した結果から大麻に特徴的な化合物はセスキテルペンの α -Santalene, Valencene および β -Bisabolene であると報告⁴⁾されている。しかし、既報⁴⁻⁶⁾によれば、Terpinolene を除く、上記10種類の化合物は大麻中にごく微量しか含有されていないため、大麻製品の鑑定および大麻栽培事犯の捜査に供するには困難が生じる。

大麻揮発性成分の分析方法には、ガスタイトシリンジ^{3,5)}やヘッドスペース-固相マイクロ抽出 (SPME)⁷⁾などを用いたヘッドスペース法、大麻精油を直接分析する方法^{5,9,10)}もしくはアルコールなどの溶媒により抽出してから分析する溶媒抽出法^{8,11)}が用いられるが、大麻精油の気相と液相中の成分組成は一致しないことが報告⁵⁾されている。この事実は、分析方法の違いによって得られる結果が一致するとは限らないことを示している。ヘッドスペース法は人や動物が臭気として感じる成分組成の評価だけでなく、食品やオイルなどのあらゆる形態が想定される大麻製品の高感度スクリーニング分析として最適な手段となり得る。また、揮発性成分を対象とした大麻栽培事犯の捜査に応用するにはヘッドスペース法が適していると考えられるが、ヘッドスペース法を用いた採取直後の新鮮な大麻の揮発性成分を分析した報告はない。

大麻には、THC や揮発性成分の他、複数のカンナビノイドが含まれており、Cannabinol (CBN), Cannabidiol (CBD), Cannabigerol (CBG), Cannabichromene (CBC), Tetrahydrocannabivarin (THCV) およびそれらのアシッド体は大麻植物に特有な成分として知られている。生長過程にある大麻草中のカンナビノイドを経時的かつ部位別に調べた報告例は少ない¹¹⁾。

本研究では、大麻草中に含まれる揮発性成分およびカンナビノイドに着目し、大麻製品の同定および大麻栽培事犯の捜査に利用できる対象成分を探索することを目的として検討を行った。

材料および方法

1. 実験材料

1.1. 分析対象

大麻研究者免許を得て、厚生労働省九州厚生局麻薬取締部鑑定室において、大麻種子から大麻草を栽培し、生育した大麻草23株を分析対象とした。なお、大麻種子は、国庫帰属大麻を厚生労働大臣から譲り受け、大麻に混入していたものを使用した。国庫帰属大麻は、捜査で押収され、裁判で没収となり、国庫に帰属されたものである。

1.2. 試薬

抽出に用いたメタノールは市販の特級試薬を使用した。検出ピークの同定には以下の標準品を使用した。 α -Pinene, β -Pinene, β -Myrcene, 3-Carene, p-Cymene, α -Terpinene, (D)-Limonene, Eucalyptol, γ -Terpinene, Terpinolene, Linalool, Fenchol, α -Terpineol, β -Caryophyllene, Humulene, β -Bisabolene は東京化成, Camphene, α -Phellandrene は関東化学, β -Ocimene (cis & trans) はシグマアルドリッチから入手した。

1.3. 器具

マニュアル用 SPMEホルダー、SPME ファイバーアセンブリー (膜厚 100 μ m polydimethylsiloxane), SPME インレットガイド, 20 mL 容クリンプトップバイアル, セプタム付きクリンプキャップは全てSUPELCO製を使用した。なお、クリンプトップバイアルは事前にAquaSil Siliconizing Fluid (Thermo Scientific 製) でシリコンコーティングを施したものをを使用した。

2. 栽培条件

大麻種子32粒を1粒ずつロックウール (Grodan 社製) に播種し、毎日水を与えた。栽培開始後11日から21日目までの間に23粒が発芽した。21日目以降は、発芽した23株について栄養剤の投与を開始した。栄養剤の種類や投与量、投与間隔の設定には、書籍「マリファナ・X」¹²⁾を参照した。生長期に該当する栽培開始後5日目から55日目にかけては、青色光 (HG-STRONG BLUE, 世界貿易株式会社製) を24時間持続照射した。開花期および成熟期に該当する栽培開始後56日目から133日目までは、赤色光

(HG-STRONG RED, 世界貿易株式会社製) の照射および非照射を12時間毎に繰り返し行った。栽培開始後56日目 (day56) 前後約1週間に雄花および花穂の生成開始, 栽培開始後112日目 (day112) 前後約1週間に種子の生成開始を確認した。栽培した大麻草は, 雄株が1株, 雌株が19株, 残り3株は栽培開始後14日目 (day14) に分析対象とし, それ以降生長しなかったため雌雄判別が不能であった。雌雄の識別は, 栽培開始後70日目 (day70) に行い, いずれも分析対象とした。

3. 前処理方法

3.1. SPME 法

大麻草中の揮発性成分の検出のため, 前処理方法として, 以下に示す SPME 法を用いた。

大麻草の葉または花穂を採取し, はさみで細かく刻み, 50 mg (秤量誤差 $\pm 5\%$ 以内) をそれぞれ20 mL 容クリンプトップバイアルに入れ, 直ちにセプタムキャップで密封する。各バイアルを5分間室温で静置後, SPME ファイバーをバイアルのヘッドスペースに20分間挿入し, 続いてガスクロマトグラフ質量分析装置の注入口に挿入, 1分間脱離させ, SPME ファイバーに吸着した成分を分析した。

3.2. 溶媒抽出法

大麻草中の難揮発性成分の検出のため, 前処理方法として, 以下に示す溶媒抽出法を用いた。

3.1. で試験実施したバイアルを開封し, 直ちにメタノール溶液 1 mL を添加し, デュラシールで密栓する。同バイアルの植物中の成分について15分間超音波下抽出を行い, 抽出液を綿栓濾過後, ガスクロマトグラフ質量分析装置用のマイクロバイアルに入れ, ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) を行った。

4. GC/MS

下記の条件で大麻含有成分の測定を行った。

装置: Agilent Technologies 製 GC 7890B MS 5977A

注入法: スプリットレス (1.0 min)

カラム: Agilent Technologies 製 HP-5MS (長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm)

カラム温度:

SPME 法 50°C (1 min 保持)–3°C/min–180°C

(0.667 min 保持) (計45 min)

溶媒抽出法 100°C–100°C/min–130°C–3°C/min–300°C (3.033 min 保持) (計60 min)

注入口温度: 260°C

注入量: 1 μL (溶媒抽出法のみ)

キャリアーガス流量: 1.0 mL/min (He) (Constant Flow)

トランスファーライン温度: 280°C

イオン化法: 電子イオン化

検出モード: Scan モード

スキャン範囲: m/z 40–650

イオン源: 230°C

四重極温度: 150°C

イオン化エネルギー: 70 eV

ライブラリデータベース: NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (NIST11) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.0 g)

5. データ解析

GC/MS で得られたトータルイオン電流クロマトグラムのピーク面積値を解析対象とし, 栽培開始後14日目から5–7日間ごとに3株の分析を行い, 得られた結果の平均値を算出した。分析対象の選定は, 個体間の生長速度のばらつきを考慮し, 色, 葉数, 株の高さなど形態が類似しているものから選択し, 同じ株について測定日が連続しないように, 測定日ごとに対象株を入れ替えた。雄株は, 栽培開始後70日目 (day70), 91日目 (day91) および119日目 (day119) に分析を行った。そのため, 雄株は葉のみを分析対象とし, Fig. 1, 2b 及び 4b にかかる花穂のデータには含まれていない。

6. 再現性について

代表的な大麻の揮発性成分について, 標準品を用いて SPME 法にかかる精度を検討した。日内変動は β -Myrcene (4.18%), β -Ocimene (5.33%), Terpinolene (5.40%), β -Caryophyllene (8.51%), Humulene (9.89%) であった。日間変動は β -Myrcene (3.67%), β -Ocimene (3.62%), Terpinolene (3.30%), β -Caryophyllene (4.40%), Humulene (7.43%) であった。

代表的な大麻成分である THC について, 標準品を用いて溶媒抽出法にかかる精度を検討したとこ

ろ，日内変動は5.25%，日間変動5.09%であった。

結 果

1. SPME 法

SPME 法により大麻から50種類の揮発性成分を検出した。(Table 1) なお，SPME 法における検出限界 (S/N 比は 3) は代表的な成分 (Terpinolene, β -Caryophyllene) について，20 mL 容バイアルへの注入量として500 pg であった。テルペンの多くが，分子量136，154および204で構成される異性体であり，異性体の分離が課題であったが，長さ30 m の微極性カラムを使用し，昇温条件を低温から徐々に昇温させることで分離可能であった。

当該分析法により検出された揮発性成分のうち，テルペンのピーク面積値を，栽培期間に対してプロ

ットした結果を Fig. 1 に示す。葉から検出されたテルペンのピーク面積値の合計 (総テルペン) は，生長が進むにつれて増加傾向を示すが，day49 以降に入ると減少傾向を示した。花穂から検出された総テルペンは，開花が進むにつれて増加傾向を示すが，day112 を過ぎると減少傾向を示した。また，葉および花穂から検出された総テルペン量を比較した結果，いずれの時期においても花穂の方が多かった (Fig. 1)。

さらに，葉および花穂から検出されたテルペンをモノテルペンおよびセスキテルペンに分類し，Fig. 1 と同様にプロットした結果を Fig. 2 に示す。葉からは，セスキテルペンの割合が強く，花穂からは，モノテルペンの割合が強く検出される傾向にあることが示された。また，経時的变化を見ると，葉から

Table 1 List of constituents detected by SPME of fresh cannabis plants.

No.	Compound Name	RT (min)	M.W.	Classification	No.	Compound Name	RT (min)	M.W.	Classification
1	3-Hexenal	4.066	98	Other	26	α -Ylangene	25.893	204	Sesquiterpene
2	3-Hexen-1-ol	5.286	100	Other	27	Copaene	26.082	204	Sesquiterpene
3	Thujene	7.353	136	Monoterpene	28	α -Cubebene	26.084	204	Sesquiterpene
4	α -Pinene*	7.575	136	Monoterpene	29	cis- α -Bergamotene	27.905	204	Sesquiterpene
5	Camphene*	8.068	136	Monoterpene	30	β -Caryophyllene*	28.054	204	Sesquiterpene
6	β -Pinene*	9.073	136	Monoterpene	31	γ -Elemene	28.648	204	Sesquiterpene
7	β -Myrcene*	9.652	136	Monoterpene	32	trans- α -Bergamotene	28.758	204	Sesquiterpene
8	α -Phellandrene*	10.121	136	Monoterpene	33	α -Guaiene	28.855	204	Sesquiterpene
9	3-Hexen-1-ol,acetate	10.283	142	Other	34	β -Santalene	29.221	204	Sesquiterpene
10	3-Carene*	10.349	136	Monoterpene	35	Humulene*	29.413	204	Sesquiterpene
11	p-Cymene*	10.619	134	Monoterpene	36	β -Farnesene	29.658	204	Sesquiterpene
12	Acetic acid hexenyl	10.582	142	Other	37	Alloaromadendrene	29.717	204	Sesquiterpene
13	α -Terpinene*	10.933	136	Monoterpene	38	4,5-di-epi-aristolochene	30.07	204	Sesquiterpene
14	D-Limonene*	11.107	136	Monoterpene	39	β -Selinene	30.744	204	Sesquiterpene
15	β -Phellandrene	11.132	136	Monoterpene	40	α -Selinene	31.109	204	Sesquiterpene
16	Eucalyptol*	11.199	154	Monoterpene	41	α -Bulnesene	31.567	204	Sesquiterpene
17	trans- β -Ocimene*	11.522	136	Monoterpene	42	γ -Cadinene	31.613	204	Sesquiterpene
18	cis- β -Ocimene*	11.954	136	Monoterpene	43	α -Farnesene	31.723	204	Sesquiterpene
19	γ -Terpinene*	12.368	136	Monoterpene	44	β -Bisabolene*	31.716	204	Sesquiterpene
20	Terpinolene*	13.633	136	Monoterpene	45	β -Cucumene	31.832	204	Sesquiterpene
21	Linalool*	14.157	154	Monoterpene	46	β -Sesquiphellandrene	32.283	204	Sesquiterpene
22	Fenchol*	14.712	154	Monoterpene	47	γ -Selinene	32.679	204	Sesquiterpene
23	trans-2-pinanol	15.111	154	Monoterpene	48	γ -Eudesmol	32.807	222	Sesquiterpene
24	Terpinen-4-ol	17.561	154	Monoterpene	49	Selina-3,7(11)-diene	32.935	204	Sesquiterpene
25	α -Terpineol*	18.157	154	Monoterpene	50	α -Bisabolene*	33.063	204	Sesquiterpene

[*] was specified based on the reference material, the others were estimated based on the library.

検出されるモノテルペンおよびセスキテルペンは、ともに生長が進むにつれて増加傾向にあるが、day49を過ぎると減少傾向を示した (Fig. 2a). 花穂から検出されるモノテルペンは開花が進むと増加傾向を示すが、day112を過ぎると、減少傾向を示した (Fig. 2b).

当該分析法により、葉および花穂から検出されるテルペンのピーク面積がピークに達した時点における各成分の面積値の総面積に対する百分率を比較した結果 (Fig. 3), 葉からは、セスキテルペンで

Fig. 1 Total peak areas of the terpenes in leaves and buds of grown cannabis plants, which underwent SPME.

ある β -Caryophyllene および β -Farnesene などが強く検出された. 花穂からは、モノテルペンである β -Myrcene, *cis*- β -Ocimene および Terpinolene が強く検出された. なお、ピークトップは Fig. 1 および Fig. 2 の結果から、葉は day49 時点、花穂は day112 時点に設定した.

2. 溶媒抽出法

溶媒抽出法により大麻から21種類の難揮発性成分を検出した (Table 2). なお、溶媒抽出法における検出限界 (S/N 比は 3) は代表的な成分 (THC) について、ガスクロマトグラム質量分析装置への注入量として 1 ng であった. 全ての検体から検出されたカンナビノイドは THC, CBC, CBG および THCV であった. 葉から検出される THC の経時的な変化 (Fig. 4a) は、概ね Fig. 2a のテルペンの変化と酷似しており山型に変化していた. 花穂から検出される THC (Fig. 4b) は、day112を境に山型に変化していた.

考 察

葉よりも花穂の方が検出できた揮発性成分の種類が多く、総テルペンの強度も強いことが確認された. さらに、葉はセスキテルペン、花穂はモノテルペンがより強く検出されることが確認された. 分析した大麻試料から強く検出された揮発性成分は、

Fig. 2 Peak areas of monoterpenes and sesquiterpenes in cannabis leaves (a) and buds (b) that underwent SPME.

Fig. 3 Peak area ratios of terpenes that were SPME from cannabis leaves and cannabis buds.

Table 2 List of constituents detected by solvent extraction of fresh cannabis plants.

No.	Compound Name	RT (min)	M.W.	Classification	No.	Compound Name	RT (min)	M.W.	Classification
1	α -Bisabolol	12.150	222	Sesquiterpene	11	Methoxy-Tetrahydrocannabinol	32.684	328	Cannabinoid
2	Palmitoleic acid methyl ester	19.051	270	Fatty acid	12	Cannabidiol (CBD)*	33.085	314	Cannabinoid
3	Palmitic acid methyl ester	19.174	284	Fatty acid	13	Cannabichromene (CBC)*	33.555	314	Cannabinoid
4	Linoleic acid methyl ester	24.142	294	Fatty acid	14	Tetrahydrocannabinol (THC)*	35.777	314	Cannabinoid
5	Linolenic acid methyl ester	24.373	292	Fatty acid	15	Cannabigerol (CBG)*	37.171	316	Cannabinoid
6	Oleic acid methyl ester	24.471	296	Fatty acid	16	Cannabinol (CBN)*	37.275	310	Cannabinoid
7	Phytol	24.666	296	Diterpene	17	Hexacosane	44.659	366	Hydrocarbon
8	Stearic acid methyl ester	25.092	298	Fatty acid	18	Vitamin E	49.546	430	Vitamin
9	Cannabicitran (CBT)	29.183	314	Cannabinoid	19	Campesterol	51.194	400	Phytosterol
10	Tetrahydrocannabinavarin (THCV)	30.270	286	Cannabinoid	20	Stigmasterol	51.873	412	Phytosterol
					21	Sitosterol	53.046	414	Phytosterol

[*] was specified based on the reference material, the others were estimated based on the library.

Fig. 4 Peak areas of THC, CBC, CBG and THCV in cannabis leaves (a) and buds (b) upon solvent extraction.

β -Myrcene, *cis*- β -Ocimene, Terpinolene, β -Caryophyllene, *trans*- α Bergamotene, Humulene および β -Farnesene であった. 大麻特有のカンナビノイドである THC, CBC, CBG および THCV は溶媒抽出法で得られた全ての試料から検出した.

テルペンおよびカンナビノイドの経時的变化については, 花穂の生成が開始された時期 (day56前後1週間) を境に葉の成分含量が変化し (Fig. 2a および Fig. 4a), 種子の生成が開始された時期

(day112前後1週間) を境に花穂の成分含量が変化したと考えられる (Fig. 2b および Fig. 4b).

溶媒抽出法で検出されたカンナビノイドは, 通常大麻植物体内においてアシッド体として存在することが一般的に知られているが, GC/MS の注入口で脱炭酸反応し, THC, CBC, CBG, THCV として検出されたと考えられる. また, 脂肪酸のメチルエステル体は, 大麻の抽出溶媒をメタノールからエタノールに変えた場合は未検出であり, カルボン酸体

として検出されたことから、GC/MS の注入口または試料調製時に溶媒のメタノールと反応し、GC/MS で脂肪酸のメチルエステル体として検出された可能性が考えられる (Table 2)。

1. 大麻製品の同定への利用可能性について

Novak らは2001年に、市販されている大麻精油に多く含まれるテルペンは、 α -Pinene, β -Myrcene, β -Ocimene, Terpinolene, β -Caryophyllene および Humulene であり、モノテルペンが63.97~73.11%, セスキテルペンは24.71~33.18%であり、モノテルペンの方が多く含まれている結果を報告⁶⁾している。Fig. 2, Fig. 3の結果に当てはめると、本大麻精油は、開花期以降の大麻草の全草もしくは花穂から精製されたものであると推定できる。

一方で、大麻精油に含まれる成分の大半はセスキテルペンであったとする報告^{9,10)}もある。これらの報告は精油を直接分析し、得られた結果である。Hood らは、大麻精油を直接分析する方法とヘッドスペース法を比較し、前者はセスキテルペンが多く、後者はモノテルペンの方が多かったと報告⁵⁾している。ヘッドスペース法は、気相中に分布する揮発性成分の組成を評価しており、精油を直接分析する方法は、液相中の成分組成を評価するものである。モノテルペンは、特に揮散しやすい性質¹³⁾があることから気相中から検出されやすく、一方で、セスキテルペンは液相中から検出されやすい傾向にあると考えられる。

ヨーロッパ諸国で流通している大麻から製造されたCBD オイルには、 β -Myrcene, cis- β -Ocimene, Terpinolene, β -Caryophyllene, α -Bergamotene および Humulene がほとんどの検体から検出されている。さらに、大麻特有のカンナビノイドであるCBG またはそのアシッド体が、全ての試料から検出されている¹⁴⁾。本研究結果は、既報¹⁵⁾の内容を支持した。

大麻製品の中には、THC 含有が多い花穂からブタンハニーオイル、e-リキッドなどの大麻製品に加工された物や、それ以外の部位から大麻成分を抽出し、加工された物が存在する。新鮮な大麻草の生長段階や葉、花穂の部位を問わず、多くの揮発性成分やカンナビノイドを検出したという結果は、様々な

大麻製品の鑑定への応用が期待され、複数の揮発性成分およびカンナビノイドを分析することで、合成THC との鑑別に有用であると考えられる。大麻製品の鑑定に際し、複数の揮発性成分を調べる場合は、 β -Myrcene, cis- β -Ocimene, Terpinolene, β -Caryophyllene, trans- α -Bergamotene, Humulene および β -Farnesene など大麻草から多く検出された成分がターゲットにしやすいと考えられる。

揮発性成分はどれも大麻特有のものではないが、大麻製品が化学合成により作られたものではなく、植物由来製品であることを立証するための重要な因子となり得る。

ただし、大麻製品の中には、製品そのものが古い物や加熱条件下で加工されたものであった場合は、揮発性成分が検出されにくい。これは、揮発性成分が揮散しやすい性質によるものであり、長期保存による自然拡散および加熱処理による熱拡散が認められる場合は検出が難しいと考えられる。

本研究で用いた SPME 法の利点は、目的成分の吸着濃縮ができ、かつ大麻製品中に含まれる脂質や糖類などの夾雑物質の影響を除外し、溶媒抽出法よりもクロマトグラムのベースラインを低下させることができることから揮発性成分の高感度分析が可能であることにある。

2. 大麻栽培事犯の捜査への利用可能性について

大麻草から検出される揮発性成分は、生長過程によって検出強度の変化や検出成分の種類の変化など特徴的な挙動を示している (Fig. 1, Fig. 2(a) および Fig. 2(b)) ことから、大麻草の栽培の有無や大麻草の生長段階の推定ができ、大麻栽培事犯の捜査に利用できると考えられる。 β -Myrcene, cis- β -Ocimene, Terpinolene, β -Caryophyllene, trans- α -Bergamotene, Humulene および β -Farnesene など大麻草から多く検出された成分がターゲットにしやすいと考えられる。揮発性成分はどれも大麻特有のものではないが、複数の成分を対象とすることで、推定は可能であると考えられた。

3. 今後の展望について

本研究で得られた結果を鑑定法に一般化するためには、今後複数の起源の大麻草を対象とした比較検討が必要である。

実際に、大麻製品を分析した事例は少ないことから、今後は実際に出回っている大麻製品について分析していく方針である。オイル製品から食品などのあらゆる大麻製品の流入が想定されることから揮発性成分やカンナビノイドが検出できる最適条件を調べていきたいと考えている。

本研究では、試料を直接バイアル内に入れ、SPME でヘッドスペースの揮発性成分を吸着させて分析したものであるが、更なる検討により、実際の栽培現場におけるにおい分析に応用が期待できる。

結 語

SPME 法により、モノテルペンの β -Myrcene, cis- β -Ocimene および Terpinolene, セスキテルペンの β -Caryophyllene, trans- α -Bergamotene, Humulene および β -Farnesene が強く検出され、溶媒抽出法により、全ての検体から THC, CBC, CBG および THCV が検出された。これらの揮発性成分およびカンナビノイドの組み合わせが大麻製品の同定において有望なターゲットであると考えられた。また、これらの揮発性成分は大麻栽培事犯の捜査へ応用できる可能性があると考えられた。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬生活衛生局監視指導麻薬対策課, 不正薬物の取締, 麻薬・覚醒剤行政の概況 (2017), pp. 79-176, 厚生労働省, 東京, 2017.
- 2) Stahl E. and Kunde R., Dile Leitsubstanzen der Haschisch-Suchthunde. *Kriminalistik: Z Gesamte Kriminal Wiss Prax*, **27**(9), 385-388, 1973.
- 3) 岩田祐子, 金森達之, 宮口 一, 辻川健治, 桑山健次, 山室匡史, 瀬川尋貴, 井上博之, におい検知を指向した大麻揮発性成分のキャラクターゼーション, 科警研報告, **66**(1), 1-10, 2017.
- 4) Wiebelhaus N., Hamblin D., Kreitals N. M. and Almirall J. R., Differentiation of marijuana headspace volatiles from other plants and hemp products using capillary microextraction of volatiles (CMV) coupled to gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Forensic Chemistry*, **2**, 1-8, 2016.
- 5) Hood L. V. S., Dames M. E. and Barry G. T., Headspace volatiles of marijuana. *Nature*, **242**(5397), 402-403, 1973.
- 6) Novak J., Zitterl-Eglseer K., Deans S. G. and Franz C. M., Essential oils of different cultivars of *Cannabis sativa* L. and their antimicrobial activity. *Flavour Fragr. J.*, **16**, 259-262, 2001.
- 7) Rice S. and Koziel J. A., Characterizing the smell of marijuana by odor impact of volatile compounds: An application of simultaneous chemical and sensory analysis. *PLoS ONE*, **10**(12), doi:10.1371/journal.pone.0144160, 2015.
- 8) Ross S. A. and ElSohly M. A., The volatile oils composition of fresh and air-dried buds *Cannabis sativa*. *J Nat Prod*, **59**(1), 49-51, 1996.
- 9) Hendriks H., Malingre T. M., Batterman S. and Bos R., Mono- and sesqui-terpene of the essential oils of *Cannabis sativa*. *Phytochemistry*, **14**(3), 814-815, 1975.
- 10) Nigam M. C., Handa K. L., Nigam I. C. and Levi L., The essential oil of marijuana: Composition of genuine indian *Cannabis sativa* L. *Can. J. Chem*, **43**, 3372-3376, 1965.
- 11) Aizpurua-Olaizola O., Soydaner U., Ozturk E., Schibano D., Simsir Y., Navarro P., Etxebarria N. and Usobiaga A., Evolution of the Cannabinoid and Terpene content during the growth of *Cannabis sativa* plants from different chemotypes. *J Nat Prod*, **79**, 324-331, 2016.
- 12) マリファナ・X 編集会, マリファナ・X—意識を変える草が世界を変える—。第12刷, pp. 320-413, 北川明, 東京, 2008.
- 13) World Health Organization, WHO Expert Committee on Drug Dependence Pre-Review, Cannabis plant and cannabis resin, Section 1: Chemistry, Switzerland, 2018.
- 14) Pavlovic R., Nenna G., Calvi L., Panseri S., Borgonovo G., Giupponi L., Cannazza G. and Giorgi A., Quality Traits of “Cannabidiol Oils”:

Cannabinoids Content, Terpene Fingerprint and
Oxidation Stability of European Commercially

Available Preparations. *Molecules*, **23**(5), 1230,
2018.