

## [資料]

# 兵庫県における植物系違法ドラッグ製品中の 合成カンナビノイド分析結果について

赤松成基\* 三橋隆夫

## Analysis of Synthetic Cannabinoids in Illegal Herbal Incense Blends in Hyogo Prefecture, Japan

Shigeki AKAMATSU\* and Takao MITSUHASHI

*Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

A simple method was described for determination of synthetic cannabinoids in illegal herbal incense blends by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) and liquid chromatography mass spectrometry (LC/MS). The method was applied to illegal products being purchased in February of 2013 in Japan. The synthetic cannabinoids, which are controlled as “Designated Substances (Shitei-Yakubutsu)” in Japan, were detected in two products. One was XLR-11, and the other was both XLR-11 and UR-144.

### I はじめに

近年、「脱法ハーブ」の摂取が原因と思われる救急搬送や自動車事故等が急増し、県内でも健康被害が報告されている。「脱法ハーブ」は、いわゆる違法ドラッグの一種で、乾燥植物に麻薬や覚せい剤に類似した幻覚や興奮作用を起こす物質を添加したものである。

厚労省は、2007年から「指定薬物」制度を開始し、違法ドラッグの規制を強化しているが、成分の構造を一部変えたものが出現し、十分な効果が得られていない。とりわけ大麻様の作用を示す合成カンナビノイドは、多くの構造類似体が存在し、主に植物系違法ドラッグ製品での検出例が多い。

当センターにおいても、2013年2月に薬務課の買い上げ調査の一環として、植物系違法ドラッグ製品を分析し、その一部から指定薬物を検出したので報告する。

健康科学部

\*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29  
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター  
健康科学部 赤松成基

### II 材料と方法

#### 1 試薬

平成 25 年 2 月に神戸市内の店舗から購入した植物系違法ドラッグ 10 製品を用いた。

#### 2 試薬

メタノールおよびアセトニトリルは、和光純薬工業(株)製 HPLC 用を用い、酢酸アンモニウムは、和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。

物質同定には、Cayman Chemical 社製のものを標準品として用いた。各標準品は、メタノールに溶解し、250 µg/mL に調整したものを標準原液として-20 °Cで保管し、用時希釈して標準溶液とした。

#### 3 試験溶液の調製

試料（乾燥植物細片）をハイテック社製フィンガーマッシャーで粉碎し、その約 20 mg を精密に量り、メタノール 1.0 mL を加えて超音波下 10 分間抽出を行った。遠心分離後、上清を 0.45 µm メンブランフィルターでろ

過したものを試験原液とし、適宜希釈してGC/MSおよびLC/MSで測定した。

#### 4 分析条件

通知<sup>1)</sup>に準じて試験を実施した。

##### 4.1 GC/MS

装置は、Agilent社製6890N型ガスクロマトグラフおよび5673 inert型質量分析計を用いて、以下の分析条件で行った。

分析カラム：Agilent社製HP-5MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚0.25 μm), ガードカラム:Restek社製 Siltek ガードカラム (0.25 mm i.d.×0.5 m), カラム温度：80 °C (1 min保持) -5 °C/min-190 °C (15 min保持) -10 °C/min-310 °C (10 min保持), キャリアガス (ヘリウム) 圧力プログラム：40 psi (1 min) →16.8 psi定圧モード, 注入量：1 μL (スプリットレス), 注入口温度：250 °C, イオン化法：電子イオン化 (EI), イオン化エネルギー：70 eV, スキャン範囲：m/z 50-550.

##### 4.2 LC/MS

液体クロマトグラフはAgilent社製1200型, 質量分析計はAgilent社製飛行時間 (TOF) 型6210を用いた。分析条件は以下のとおりである。

分析カラム：Agilent社製Poroshell 120 EC-18 (3.0×50 mm, 粒子径2.7 μm), ガードカラム：GLサイエンス社製Inertsil ODS-3 (3.0×10 mm, 粒子径3.0 μm), 移動相A：10 mM酢酸アンモニウム, 移動相B：アセトニトリル, グラジエント条件：B液；10% -50% (3 min) -95% (10 min, 5 min保持), 流速：0.5 mL/min, カラム温度：40 °C, 注入量：2 μL, イオン化：エレクトロスプレーイオン化 (ポジティブモード), キャピラリー電圧：4000 V, フラグメンター電圧：100 Vおよび250 V, 乾燥ガス：N<sub>2</sub> (10 L/min, 350 °C), スキャン範囲：m/z 50-950, リファレンスマス：121.0509および922.0098.

### III 結果および考察

GC/MSおよびLC/MSによる分析の結果、10製品中2製品から指定薬物 (製品A：XLR-11, 製品B：XLR-11 およびUR-144) が検出された (Fig.1, Table 1).

GC/MS分析では、測定時間は60分と比較的長い、カチノン系薬物等の保持時間の短い化合物の分離が可能になるように、カラム昇温条件は通知とおりに設定した。Fig.2にGC/MS全イオンクロマトグラム (TIC) の一例として製品Bのものを示した。指定薬物が高濃度に添加されていたため、TICにおいてもピークの確認が容易で

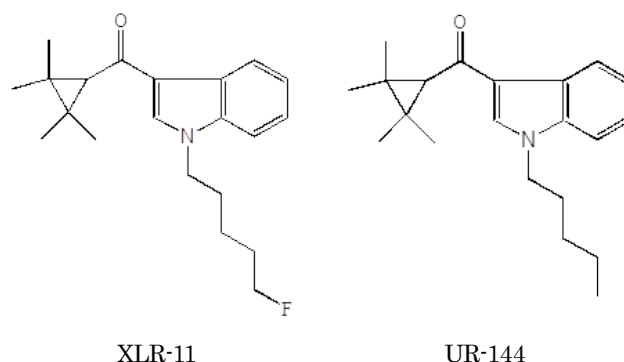


Fig.1 Chemical structures of synthetic cannabinoids detected in the present study.

Table 1 Determination of synthetic cannabinoids in herbal incense blends by LC/MS.

Sample name	Compound	Content (%) <sup>a)</sup>
A	XLR-11	8.1 ± 0.0
B	XLR-11	10.4 ± 1.6
	UR-144	0.53 ± 0.03

<sup>a)</sup> The mean value ± S.D, n=3.

あった。さらに、Uchiyamaらの報告<sup>2)</sup>と同様に、XLR-11 およびUR-144の各サブピークが見られた。サブピークは、GC/MS分析時に生成した分解物と考えられ、それぞれのマススペクトルは、前者のものはm/z 247, また後者ではm/z 229の強度が大きいという特長があった。なお、我々の条件ではサブピークの方がメインピークよりも大きなピークとなった。

一方、LC/MS分析では、カラム長が短く、粒子径を小さいものを使用したため、測定時間は15分とした。通知法 (75分) と比べ短時間であり、溶媒使用量も削減できた。今回我々がLC/MSとして用いたTOF-MSは、精密質量が得られることから、物質の推定に有用である。予想される添加物質の [M+H]<sup>+</sup>の精密質量の理論値をデータベースに登録し、測定を行った。Fig.3は、製品BのLC/MSのTICを示した。GC/MSと同様にTICにおいてもピークの確認は可能であった。得られたマススペクトルから、精密質量の実測値は標準品および [M+H]<sup>+</sup>の理論値とミリマスレベルで一致した。

また、XLR-11およびUR-144のピークは単一のピークであり、サブピークは見られなかったため、定量はLC/MSの測定値で行った (Table 1)。しかし、違法ドラッグの性質上、添加濃度にばらつきがあると推定される

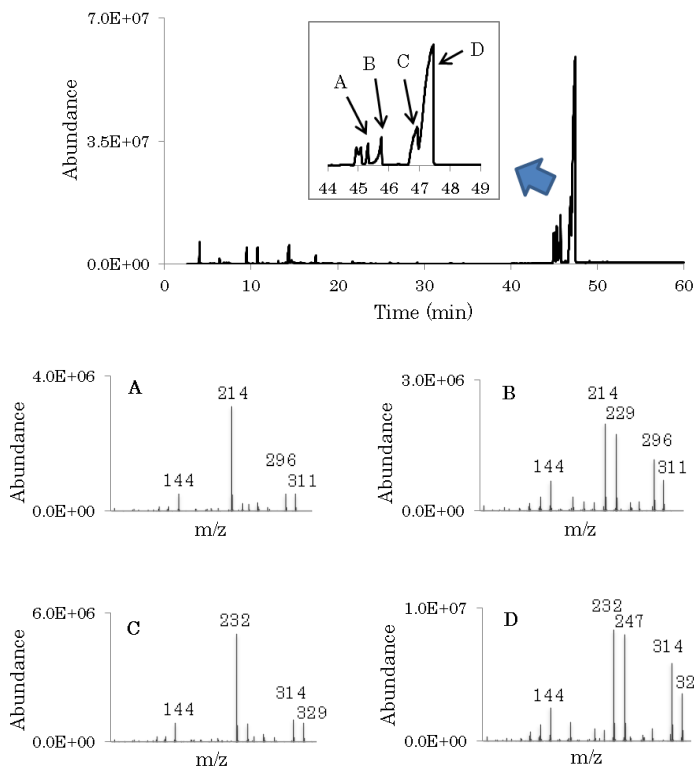


Fig.2 Total ion chromatogram and four EI mass spectra of the illegal products (Sample name B in Table 1) by GC/MS. The inset shows part of the same data with expanded x- and y-axes. (A), UR-144; (B), UR-144 degradant; (C), XLR-11; (D), XLR-11 degradant.

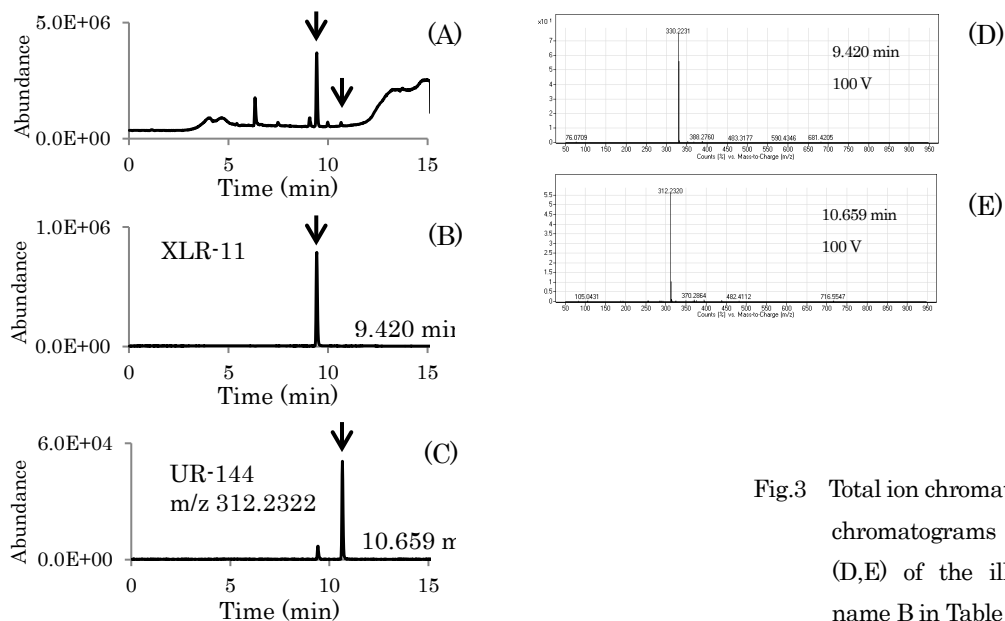


Fig.3 Total ion chromatogram (A), extracted ion chromatograms (B, C) and mass spectra (D,E) of the illegal products (Sample name B in Table 1) by LC/MS.

こと、およびサンプリングが少量であること等から、測定値は参考値とした。

#### IV 結論

合成カンナビノイドをはじめ、指定薬物制度により、特定の物質を規制しても、構造の一部異なる別の物質が登場し、「いたちごっこ」の状態が続いている。今回検出

された2種類の指定薬物についても、買い上げ時点では規制直後の物質であり、今後も規制を逃れるため、新規類似物質が出現する可能性がある。厚生労働省は、2013年2月から類似構造をもつ物質をまとめて規制する「包括指定」を導入し（3月施行）、対策をとっているが、本県においても国内外の違法ドラッグ流通状況を踏まえた継続的な実態調査は不可欠である。

## 謝 辞

本調査の遂行にあたり、御協力いただきました健康福祉部健康局薬務課ならびに大阪府立公衆衛生研究所衛生化学部薬事指導課の関係者の方々に深謝いたします。

## 文 献

1) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通

知: 指定薬物の分析法について. 平成19年5月21日, 薬食監麻発0521002号 (2007)

2) Uchiyama, N., Kawamura, M., Kikura-Hanajiri, R. and Goda, Y. : URB-754 : A new class of designer drug and 12 synthetic cannabinoids detected in illegal products. Forensic Sci. Int., **227**, 21-32 (2013)

[平成26年3月25日受理]