

大麻の鑑定について

平松 鍾一*

国産大麻及び南ア産大麻を用い、大麻成分の鑑定について、呈色反応、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル、薄層クロマトグラフィーにより検討を行なった。税關における迅速鑑定のため、薄層クロマトグラフィーが大麻成分の分離、同定にすぐれ、移動相としてベンゼン-ヘキサン-ジエチルアミン(65:30:5)がよい分離を示した。発色剤として Echtblaualsalz B が大麻成分による呈色の相違、及び検出感度が良く、すぐれていた。

1. 緒 言

近年、あへん、モルヒネ、ヘロイン等の麻薬に代つて大麻の違反事件が増え、その取締りが強化されている。

大麻は一般に、きざみタバコ様粉末、巻タバコ状、或いは樹脂状の形態で、タバコと混合している場合が多く、大麻鑑別法として従来行なわれている顕微鏡による剛毛、腺毛等の検出、化学的試験としての呈色反応では不十分な場合がある。

さらに、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル、ガスクロマト法等の機器を用いた検出が研究されているが、大麻成分の単離が比較的困難であり、標準品の入手もほとんど不可能であるため、鑑定手段として十分なものとはいえない。最近大麻鑑定に薄層クロマトグラフィーの利用が多くなっているが、大麻成分の分離が可能で、共存成分の影響も少なく、比較的簡易に鑑別が行ないうる点から、税關における迅速検出法として最も適したものと考えられる。

今般、大麻試料を入手したので、上記各鑑定手段による検出 - 特に薄層クロマト法に重点をおき - を検討したので報告をする。

2. 実 験

2・1 試料

国内産大麻(岐阜県安八郡)

外国産大麻(南アフリカ連邦)

試料を石油エーテル(試薬特級)で抽出した樹脂を使用した。各試料は顕微鏡観察により多数の剛毛、腺毛を認めた。対照試料としてインド産きざみタバコを

用いた。

Table 1 Samples for examination

Sample	Appearance	Extract resin %
Japan	Green Leaves	3.7
R. of S. Africa	Brownish green	5.4

2・2 呈色試験

大麻の成分として、カンナビジオール酸(CBDS)、カンナビノール(CBN)、カンナビジオール(CBD)、テトラヒドロカンナビノール(THC)が知られ、原産地や、採取後の期間等により成分が異なっている。(1)

呈色試験として、Beam 反応、Duquénois-Negm 反応、Chamrawy 反応が通常用いられる。Beam 反応は CBD の特有反応といわれるが、必ずしも明瞭なものでなく、他の反応も大麻特有反応でなく、或る種類の植物や有機化合物でも類似の呈色を示すものがあり、タバコ等と混合している場合の多い大麻の鑑定に決定的なものとはいえない。(2)

試料の呈色反応を Table 2 に示す。

Table 2 Colour reaction of Cannabis

Sample	Beam	Duquénois-Negm	Ghamrawy
Japan	-	Blue-Violet-Strong Violet	Reddish brown-Reddish Violet
		Chloroform layer Reddish Violet	Water added Blue
R. of S. Africa	-	Blue-Violet-Strong Violet	Reddish brown-Reddish Violet
		Chloroform layer Reddish Violet	Water added Blue

Beam 反応は国産、外国産ともに極めて不明瞭である。対照試料のタバコでは、Duquénois-Negm 反応は淡赤紫色で、クロロホルム添加によるクロロホルム層の着色はほとんど無い。Ghamrawy 反応は赤褐色、水

を加えると汚赤紫色となり、ともに大麻の呈色とは明瞭に異なる。

2・3 赤外吸収スペクトル

試料抽出樹脂を食塩板に塗布し、赤外吸収スペクトルを測定した。装置は日本分光 IR-S型を使用。

Fig.2に南ア大麻、Fig.2に国産大麻の吸収スペクトルを示す。いずれも大麻成分の混合物であり、これのみでは同定手段となりえない。

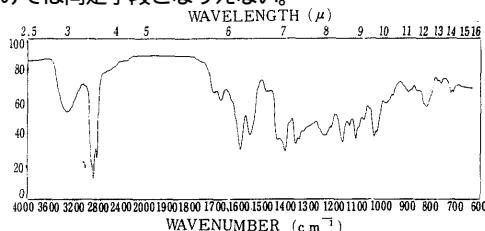


Fig.1 Infra red spectra of Cannabis
(R. of S. Africa)

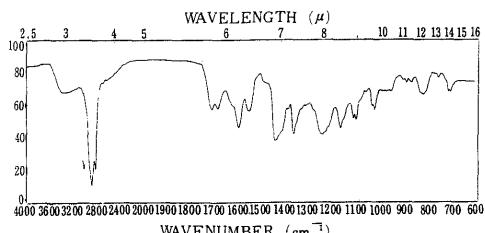


Fig.2 Infrared spectra of Cannabis(Japan)

2・4 紫外吸収スペクトル(3)

石油エーテル抽出樹脂の0.005%アルコール溶液について240mμ～350mμの紫外吸収スペクトルを測定した。装置は日立EPS-3T型を用いた。

国産試料は、比較的新鮮な大麻草を用いたので、クロロフィール、着色物が多く、260mμ附近に弱い吸収以外吸収が認められない。薄層クロマトにより大麻成分のみ分離したものは280mμに極大吸収を認める。南ア大麻はさらに1/10に稀釈したものに280mμに極大吸収を認めた。

2・5 薄層クロマトグラフィー

大麻成分の分離同定に薄層クロマト法が注目されている。Korte(4)によるNNジメチルホルムアミド含浸シリカゲルシクロヘキサン展開が、分離が良好であるとされているが、含浸の状態、含浸液の乾燥程度等の条件により、スポットのテーリングや移動距離の変動が起りやすいといわれる。又、当地麻薬取締事務所で実施しているベンゼン-ヘキサン-ジエチルアミン

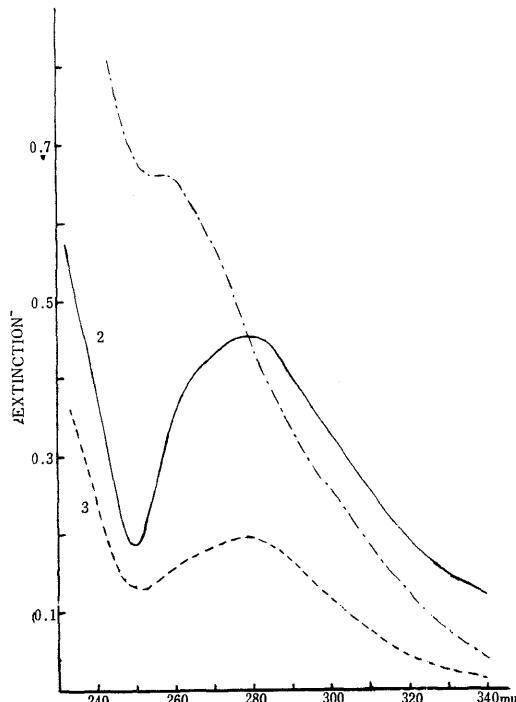


Fig.3 Ultraviolet absorption spectra of Cannabis
(Ethanol 0.005% solution)

1. Japan .

2. Japan.(isolated by T.L.C.)

3. Republic of S.Africa(1/10 dilute)

(25:10:1)展開は、良い分離を示すが、移動距離の不安定な傾向がみられる。

分離能のよい、安定したスポットの得られる条件と、その同定について、下記の移動相を中心に行なった。

(1) 固定相

シリカゲルG(メルク)で250μの薄層を作成し110℃で1時間加熱した活性化した。

(2) 移動相

シクロヘキサン(N,Nジメチルホルムアミド含浸)

ベンゼン-ヘキサン-ジエチルアミン

ベンゼン-ヘキサン-ピリヂン

ベンゼン-ヘキサン-メチルエチルケトン

ベンゼン-ヘキサン-酢酸エチル

ベンゼン-メタノール(95:5)

上記の溶剤の混合比を変えたものを中心に展開を行なった。

(3) 発色剤

Echtblausalz B(Di-o-anisidine Tetrazolium Chloride 0.2%溶液)

2-6 Dibromoquinone-4-Chlorimide 0.3%

メタノール液。

2 - 6 Dichloroquinonol - 4 - Chlorimide 0.3%

メタノール液。

Diazonium benzidin solution.

- a) Benzidin 5g を塩酸 14ml に溶かし水を加えて 11 とする。
- b) 10%亜硝酸ナトリウム水溶液
- 同時 a), b), 同量混合。

(4) 展開と同定

薄層プレートの下端より 2 cm の位置に石油エーテル溶解試料をスポットし, N.N ジメチルホルムアミド含浸プレートでは 15 cm, その他は約 13 cm 上昇法により展開した。

発色剤は、移動相に塩茶の含有していないものは Echtblaualsalz B, 2 - 6 Dibromo(or chloro)quinone - 4 - Chlorimide の発色が悪いので N/10 アルコール - 苛性ソーダ液を再噴霧した。アルカリ溶液に上記試薬を加えると Echtblaualsalz B は急速に, 2 - 6 Dibromo(or chloro)quinone - 4 - Chlorimide は直ちに分解をおこす。

移動相の分離の良否は, THC 異性体(南ア大麻)の分離状態により判定し, 分離スポットの同定は, Korte 法の Echtblaualsalz B 発色スポットと対照した。

(5) 実験結果

Korte 法による展開を Fig 4 に示す。大麻成分の

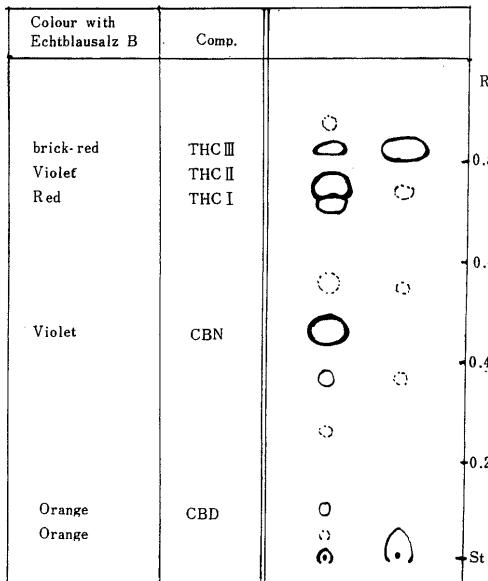


Fig.4 Thin-layer chrematograms of Cannabis .

(1)R.of S.Africa .

(2)Japan .

Solvent : Cyclohexane. lve

分離が極めて良く, 南ア大麻では THC 異性体 3 スポット, CBN, CBD を検出し, 国産大麻では THC を検出し, CBN, CBD は殆んど認められない。原点近くのやゝ大きなスポットは CBDS と推定される。しかし, スポットがぼけたり, 移動距離が不安定で, 時間も長く要し, 税関における迅速鑑定にはやゝ難点があると考えられる。

発色剤は, Echtblaualsalz B が各成分による呈色の相違も明瞭であるが, 他の発色剤は余り良い呈色を示さない。

ベンゼン - ヘキサン - ジエチルアミン系は, ジエチルアミンの添加量が少ないと展開距離が悪くなる傾向があり, 10%以上では各スポットの分離が悪くなる。ベンゼン, ヘキサンの混合比は, ジエチルアミン量を一定にすれば展開距離に差はあるが, 分離状態に大差は認められない。ベンゼン - ヘキサン - ジエチアルミニン(65 : 30 : 5)の混合溶剤がよい結果を得た。その展開を Fig 5 に示す。

荒巻等(5)(6)によれば, ベンゼン - ヘキサン - ジエチルアミン(25 : 10 : 1)の展開で CBD, THC, CBN の Rf を夫々 0.45, 0.35, 0.25(三松は 0.51, 0.45, 0.37)と報告している。しかし, Korte 法による国産大麻の最大スポットが, THC である事より, この系の最上部スポットは THC と認められる。このスポットをアルコールで抽出し, Korte 法による展開で Fig 4 と同一の Rf にあらわれる事を確認した。

実験試料では THC が最上部に, これに近接して CBN が分離する。CBD については, その位置は確認出来なかった。各成分の Rf は次の如くである。

THC, 0.45, 0.50, 0.55

CBN, 0.37

Echtblaualsalz B	2-6 Dibromoquinone 4-Chlorimide	Diazobenzidin	Comp.	Rf
Birck red	Violet	Orang-yellow	THC III	0.6
Brick red	Violet	Orang-yellow	THC II	0.4
Violet	Bluish green	Brownish orange	THC I	0.2
Violet	Bluish green	Brownish orange	CBN	st.
	Pink			
Brick red				
Orange	Bluish green	Brownish orange	(CBD)	st.

Fig.5 Thin-layer Chromatograms of Cannabis .

(1) R.of S.Africa .

(2) Japan .

Solvent : Benzen-n-Hexane-Diethylamine .

(65 : 30 : 5)

2・6 Dibromo (quinone - 4 chlorimide) で発色させた時 Rf 0.31 のスポットが青緑色で 100 約 10 分加熱によりピンクに変る。国産大麻では明瞭に検出され、これが CBD とする報告があるが、Fig4 による国産大麻の CBD の未検知から CBD とは認められない。

ベンゼン - ヘキサン - ピリヂン系では(35 : 60 : 5) の混合割合が良い分離を示し、ベンゼンを多くするか、ピリヂンを 10 以上とすると、THC の分離が悪くなる。その展開を Fig 6 に示す。南ア大麻では、ジエチルアミン系と殆んど同じであるが、国産大麻では 4 スポットあらわれる。2・6 Dibromo-quinonl-4-Chlorimde で 4 スポット中上部より 2 番目が加熱によりピンクとなる。ジエチルアミン系下部に吸着されるものが上昇してくるため、THC, CBN と重なってくる恐れがあるので南ア大麻のように多成分含有するものではやゝ不適当と思われる。

	Colours with Echtblaualz B	Comp	Rf.
	2-6 Dibromoquinone 4-chlorimide		
Brick-red	Violet	THC III	○ ○
Brick-red	Pink	THC II	○ ○
Violet	Bluish green	THC I	○ ○
Violet	Bluish green	CBN	○ ○
			-0.4
			○ ○
Brick-red	Bluish green		○ ○
			-0.2
			○ ○
			St.

Fig.6 Thin-layer Chromatograms of Cannabis .

(1) R.of S.Africa .

(2) Japan .

Solvent : Benzen-n-Hexane-Pyridine .

(35 : 60 : 5)

Fig7 にベンゼン - ヘキサン - メチル - エチルケトン、(30 : 60 : 10), ベンゼン - メタノール(95 : 5)を示す。いずれも上記溶剤に較べ分離が悪い。ベンゼン - ヘキサン - 酢酸エチル(30 : 60 : 10)もケトン系とほぼ同じ分離を示す。

Echtblaualz B, 2・6 - Dibrom(or chloro)quinone -4-Chlorimide は発色悪く、アルカリーメタノール液を再噴霧する必要がある。Diazobenzidine の発色は良好である。

Table 3 に各発色剤による大麻成分の呈色を示す。但し、印の CBD は、CBD と推定されるスポットの呈色を示す。

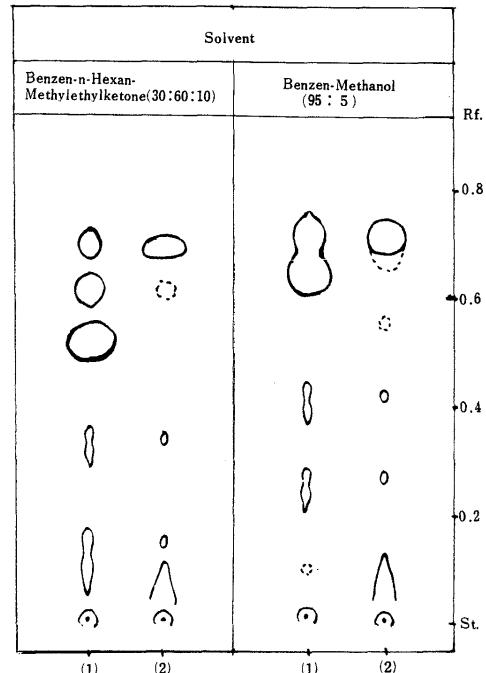


Fig.7 Thinlayer Chromatograms of Cannabis .

(1) R.of S.Africa .

(2) Japan .

Table 3 Colour reaction of Cannabis on T.L.C .

Reagent	CBC	CBN	T H C
Echtblaualz B.	Orange	Violet	Rod. Violet, Brickred
2-6-Dichloroquinone -4-Chlorimide	* Violet	Blue	Blue, Violet
2-6-Dibromoquinone -4-Chlorimide	Bluish-green*	Bluish-green	Bluish-green, Violet
Diazo benzidine	Brownish-Brownish-orange	Brownish-Brownish-orange	Brownish-Orange, Orange-yellow

発色剤の検出限度は Echtblaualz B では各移動相とも $0.1 \mu\text{g}$ で、これ以下では微量成分の検出困難となる。その他の試薬は $1 \mu\text{g}$ 以上である。

3 . 結 論

大麻の鑑定方法として、顯微鏡による剛毛、腺毛の検出と併用して薄層クロマト法による成分の検索が効果的である。N-N ジメチルホルムアミド含浸プレートによるシクロヘキサン展開は分離にすぐれているが、展開距離の不安定な点と、含浸、展開の 2 重操作から、迅速鑑定法としてやゝ難点がある。ベンゼン - ヘキサ

ン - ジエチルアミン(65 : 30 : 5)は、展開距離も比較的安定し、THC 異性体の分離もよく、実用的な方法と考える。

発色剤は Echtblaualz B がすぐれ β - 6 - Dibromo or chloro-quinone-4-chlorimide の併用が効果的であった。

実験試料の南ア大麻より、THC、CBN、CBD を、国産大麻より THC を検出した。

大麻の鑑定にあたっては、大麻成分が産地により異なる点から、対照試料と同時展開し各スポットの同定を行なう必要がある。対照試料として、多成分含有の外国産大麻による同時展開が望ましい。

おわりに、本実験にあたり御便宜を戴いた東海北陸麻薬取締事務所上野鑑定官及び実験と一部の協力にいたいた古橋技官に感謝します。

文 献

- 1) 朝日奈晴世；麻薬
- 2) 大野幸雄；関税中央分析所報第 6 号
- 3) 山口一孝；植物成分分析法
- 4) F. Korte and H. Sieper; J. Chromatog, 13 901 (1964)
- 5) H. Aramaki, N. Tomiyasu, H. Yoshimura,
H. Tsukamoto ; Chem, Pharm, Bull. 16 822 (1968)
- 6) 三松敬児；税關分析月報第 43 号

Identification of Cannabis
 Junich HIRAMATSU
 NAGOYA Customs Laboratory 5 ,
 5 , Kaigan-dori Minato Ku , Nagoya
 city .

Received Feb . 6 , 1969