

ノート

麻薬の鑑定について

吉田ミツ子

1. 諸 言

最近、大麻、あへん等の麻薬類の密輸入が増加し、関税中央分析所においてもすでに麻薬類の参考分析試験法が作成されているところである。単一の麻薬の場合は、比較的鑑定は容易であるが、麻薬類混合物については系統的分離方が確立されていないため鑑定には困難が伴なう。呈色試験、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル等の機器分析を実施しても混合物の場合は判定がむづかしい。アルカロイド類の薄層クロマトグラフィー（以下T. L. Cと略す）による分離検出¹⁾²⁾については種々検討されているところであるが、麻薬類鑑定の予試験的な手段として簡便で有効な方法と思われるので2、3の例示により紹介する。

2. 試料および方法

2・1 試 料

- (1) ヘロイン、コカイン、アセチルコデイン混合物。
- (2) モルヒネ、エチルモルヒネ混合物。
- (3) 粗製ヘロイン
- (4) 粗製モルヒネ
- (5) 標準麻薬（ヘロイン、アセチルコデイン、コカイン、モルヒネ、エチルモルヒネ、コデイン、あへん末）

2・2 方 法

(1) T L C

a 固定相

シリカゲルG（メルク）で300μの薄層を作成し、150℃ 1時間加熱活性化した。

b 移動相

クロロホルム - アセトン - メタノール (5 : 4 :

1)³⁾ アセトン - メタノール (4 : 1)

アセトン - メタノール (4 : 1)

クロロホルム - メタノール (4 : 1)

上昇法で10cm展開する。

c 発色剤

塩化白金ヨウ化カリウム液

(2) 呈色試験⁽⁴⁾

a マルキス反応

試薬は濃硫酸3mlにホルマリン2~3滴を加えて製する。

b フリョーデ反応

試薬はモリブデン酸アンモニウム0.01gを濃硫酸1mlに溶かし製する。

c メッケ反応

試薬は亜セレン酸0.5gを濃硫酸100gに溶かし製する。

3. 実験および考察

3・1 ヘロイン、コカイン、アセチルコデイン混合物の鑑定

試料および標準品の呈色試験結果をTable 1に示す。呈色試験により成分を推定するのは困難であった。試料および標準品を少量のアルコールに溶解し、TLCにより分離した結果をFig.1に示す。試料を稀塩酸で加水分解後クロロホルム抽出した抽出物をTLCにより分離した結果をFig.2に示す。試料そのままのTLCのスポットは1個であったものが、加水分解物については3個のスポットにわかれ、そのうちの2個のスポットについてはTLCにより標準モルヒネ、コデインと同定出来たので試料はモルヒネ、コデインの誘導体を含むという推定が成立つ。Fig.2の同定出来たスポットを抽出し、呈色試験を行なえばモルヒネ、コデインの呈色と一致する。これを確認の糸ぐちとして本試験を実施する。Fig.2の試料側の原点に近いスポットはコカインの加水分解により生成したエクゴニンによるものであることを確認した。なお通常アルカロイド類の展開剤(TLC)としては、クロロホルム - アセトン - メタノール(5 : 4 : 1)を用いたが、モルヒネ、コデインの分離には、展開剤クロロホルム - メタノール(4 : 1)がすぐれている。

Table 1. Colour reaction of Narcotic Drugs

Reagent	Marquis	Fröhde	Mecke
Sample	Reddishviolet ~Darkgreen	Reddishviolet ~Darkgreen	Green~Blue ~Browuishgreen
Heroin	Deepviolet	Violet~Greenishbrown	Deepblue~Greenishbrown
Acetylcodein	Violet	Darkgreen~Brownishgreen	Deepviolet~Bluegreen~Brown
Cocaine	Colourless	Colourless	Colourless

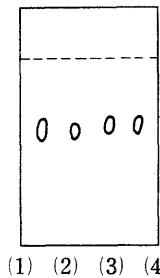


Fig.1.Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs
 (1) Sample
 (2) Heroin
 (3) Acetylcodeine
 (4) Cocaine
 Solvent : Chloroform-Acetone Methanol(5 : 4 : 1)

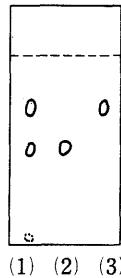


Fig.2.Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs.
 (1) Hydrolysis of Sample
 (2) Morphine
 (3) Codeine
 Solvent : Chloroform-Methanol(4 : 1)

3・2 モルヒネ、エチルモルヒネ混合物の鑑定
 試料および標準品の呈色試験結果を Table 2 に示す。呈色試験により成分を推定するのは困難であった。試料および標準品を少量のアルコールに溶解し TLC により分離した結果を Fig.3 に示す。試料を稀塩酸で加水分解後 TLC を試みてもスポットの位置に変化は認められない。従って試料はエステル系誘導体ではなく 2 種のアルカロイドから成立つものと推定される。次にそれぞれのスポットを抽出し、呈色試験、融点測定を行ない前記 TLC の Rf 値などからモルヒネ、エチルモルヒネと推定しこれを確認の糸ぐちとして実験を進める。

Table 2. Colour reaction of Narcotic Drugs

Reagent	Marquis	Fröhde	Mecke
Sample	Reddishviolet ~Greenishbrown	Brownishviolet ~Greenishbrown	Greenishbrown ~Green
Morphine	-/-	Violet~Greenishbrown	Deepblue~Greenishbrown
Ethyl-Morphine	Deepviolet	Yellowishgreen~Blue	Deepblue~Green~Brown

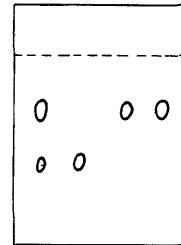


Fig. 3. Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs.

- (1) Sample
 - (2) Morphine
 - (3) Ethylmorphine
 - (4) Codeine
- Solvent : Chloroform-Mefhanol
(4 : 1)

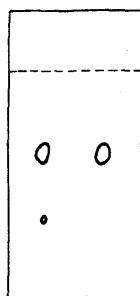
3・3 粗製ヘロインの鑑定⁵⁾

試料および標準品の呈色試験結果を Table 3 に示す。呈色試験はヘロインの呈色とほとんど変わらないが、試料および標準品を少量のアルコールに溶解し TLC により分離すると Fig.4 に示すように試料は 3 個のスポットを認める。試料を稀塩酸で加水分解後 TLC を試みた結果を Fig.5 に示す。加水分解により TLC のスポットは 1 個となりそのスポットは TLC によりモルヒネと同定出来たのでモルヒネ誘導体と推定し実験を進める。なお、粗製ヘロインの場合、アセチル化が完全に行なわれないため原料モルヒネ、モノアセチル化物が混在する場合が多いので鑑定にあたっては混合物成分の製造方法、量的比率に留意する必要がある。

Table 3. Colour reaction of Narcotic Drugs

Reagent	Marquis	Fröhde	Mecke
Sample	Deepviolet	Violet~Greenishbrown	Blue~Green~Brown
Heroin	-/-	-/-	-/-

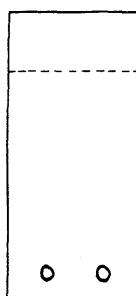
ノート 麻薬の鑑定について



(1) (2)

Fig. 4. Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs.

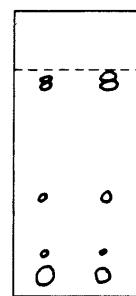
- (1) Sample
 (2) Heroin
 Solvent : Chloroform-Acetone-Methanol(5 : 4 : 1)



(1) (2)

Fig. 5. Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs

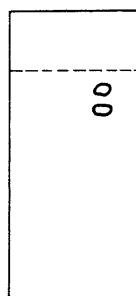
- (1) Hydrolysis of Sample
 (2) Hydrolysis of Heroin
 Solvent : Chloroform-Acetone-Methanol(5 : 4 : 1)



(1) (2)

Fig. 6. Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs

- (1) Sample
 (2) Powdered Opium
 Solvent : Chloroform-Acetone-Methanol(5 : 4 : 1)



(1) (2)

Fig. 7. Thin-layer Chromatograms of Narcotic Drugs.

- (1) Sample
 (2) Powdered opium
 Solvent : Aceton-Methanol (4 : 1)

- a : Morphine
 b : Codeine
 c : Thebaine
 d : Papaverine
 e : Noscapine

3・4 粗製モルヒネの鑑定

試料および標準品の呈色試験結果を Table 4 に示す。試料および標準品のアンモニアアルカリ性クロロホルム抽出物を少量のアルコールに溶解し TLC により分離した結果を Fig.6 および 7 に示す。試料の TLC により分離したスポットの位置はあへん末のそれと一致するがモルヒネに相当するスポットが異常に強く副アルカロイドのスポットが弱いことが特徴である。此の場合モルヒネの定量が必要である。またあへん末に検出されるメコン酸の反応は陰性である。なおノスカビン、パパベリンの分離には展開剤(TLC)クロロホルム - アセトン(4 : 1)がすぐれている。

Table 4. Colour reaction of Narcotic Drugs

Reagent	Marquis	Frohde	Mecke
Crude Morphine	Reddishviolet	Peddishviolet ~ Green ~ Brownishgreen	Greenishbrown
Powdered Opium	—〃—	Violet ~ Brownishgreen	Green ~ Greenishbrown

3・5 確認限界

麻薬類は、他の薬品類、あるいは増量剤などの中に微量含まれている場合が多いのでその鑑定にあたっては確認限界を知ることが重要である。

TLC は非常に鋭敏であり、発色剤として塩化白金ヨウ化カリウム液を使用した場合モルヒネ、コデイン、ヘロインについて実験したところいずれも 2 m までは肉眼で容易に確認出来た。

Table 5. Rf values for main Alkaloids

Solvent Alkaloid	Chloroform Acetone-Methanol (5 : 4 : 1)	Chloroform Methanol (4 : 1)	Chloroform Acetone (4 : 1)
Noscapine	0.99		0.90
Papaverine	0.96		0.78
Operidine	0.80		
Cocaine	0.70		
Oxicodone	0.60		
Heroin	0.55		
Acetylcodeine	0.55		
Procaine	0.50		
Dionine	0.23		
Codeine	0.19	0.65	
Morphine	0.15	0.45	
Hydrocodeine	0.13		

4. むすび

麻薬の鑑定にあたっては、少量の試料で迅速に鑑定することを要求されるため、操作が簡便で鋭敏な TLC、呈色試験により成分を予知し、機器分析その他の本試験を進めてゆくのが効果的である。なお TLC の実施に際しては、標準物質を対照として同一プレート上で同一抽出条件で比較することが望ましい。参考として代表的アルカロイド類の R_f 値を Table 5 に示す。

おわりに、本試験は国立衛生試験所において行なったものであり御指導御配慮いただいた、朝比奈部長、麻薬室の皆様に感謝します。

文 献

- 1) 薄層クロマトグラフィー第 1 集
- 2) E.Stahl : Angew Chem 73646(1961)
- 3) 朝比奈他：衛生試験所報告 第 81 号
- 4) 大岡、塚元：裁判化学
- 5) 朝比奈晴世：麻薬

Identification of Narcotic Drugs.

Mitsuko YOSHIDA
 YOKOHAMA Customs Laboratory.
 1-1 Kaigan-dori Nakaku Yokohama city.

Received Sep.29,1969