

ノート

麻薬，覚せい剤のマイクロクリスタルテスト

松岡 千恵子*

Microcrystal Test of Narcotics and Stimulants

Chieko MATSUOKA*

*Tokyo Customs Laboratory.

5-5-30, Konan, Kinato-ku, Tokyo, 108, Japan

A chemical microcrystal test for narcotics and stimulants was investigated. Narcotics and stimulants were separated by TLC and extracted by small amount of organic solvent. Small amount of the extracts were allowed to react exclusively with prepared reagents. It was a kind of precipitation reaction. The test was based on an observation of the reacting species. The kind of narcotics and stimulants could be identified by the examination of crystal form, color and birefringence by a polarizing microscope. It was found that the reacting species was characteristic, and microcrystal test could be useful for the detection of small amount of narcotics and stimulants.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒 言

税関分析室に持ちこまれる麻薬，覚せい剤は，錠剤やカプセル 2～3 個という限られた少量の場合が多く，しかも迅速な鑑定が求められることは言うまでもない。

麻薬，覚せい剤の確認方法は種々あるが，試料が微量でも確認が可能で，偏光顕微鏡さうあれば手軽にできるというマイクロクリスタルテストがある。

昨年暮れに，国立衛生試験所麻薬室で，研修を受ける機会を得，麻薬等の確認方法について検討したが，その中でマイクロクリスタルテストは，特に興味のある確認方法であった。その後，当分析室において，サンプルが微量な場合，いかに損失なく薬物を抽出し，確認するかということを考慮し，応用すべくフォローしてきたので報告する。

マイクロクリスタルテストとは，結晶学的テスト

ではなく，その名のとおり，マイクログラム単位（通常 0.2～10 μg ）の微量の物質と，特別に調製された試薬とで行う一種の沈澱反応であり，偏光顕微鏡を用いて微視的に，沈澱，結晶の有無，結晶の形，色等を観察する試験方法である。勿論，呈色反応，薄層クロマトグラフィー等による予備分析を行った後ほぼ推定される個々の物質について行う最終的な確認方法である。

それは，標準品と試薬とで形成される結晶と，同じ試薬と検体とで形成される結晶との比較証合によって確認を行うものである。

その利点は，1）サンプルが微量でも分析可能であること，2）操作が簡単で偏光顕微鏡があればよいこと，3）直接的に視覚で確認でき，必要ならば写真にして保存できること，4）試薬が比較的安定であること，等で税関分析に適していると思われる。

その特徴ある利用法としては， R_f 値，UV 値，呈色反応等で区別出来ないものでも，区別することが出

* 東京税関輸入部分析室 108 東京都港区港南 5-5-30

来る。

又、光学異性体の区別、それらとラセミ体の区別にも用いられる。モルヒナン型合成麻薬で麻薬取締法別表合成麻薬 39 に指定されている Levophanol は、3-Hydroxy-N-methyl morphinan の左旋性及びラセミ体のものである。右旋性のものは麻薬から除かれている。Levophanol の 2 N 塩酸溶液を炭酸ソーダ液で中和すると、左旋性、右旋性のものは無定形の沈澱を生ずるが、ラセミ体では、小さい板状結晶となる。

したがって、サンプルと標準品とをクロステストすることにより両者を区別できる。

米国では、麻薬患者の尿中の微量代謝物に含まれる麻薬類の確認、競走馬の尿に含まれる薬物の確認等にも用いられている。

2 実験及び結果

2・1 試料の調製

- 試料 A 1 塩酸モルヒネ
塩酸ヘロイン
りん酸コデイン
塩酸コカイン
- 試料 A 2 塩酸モルヒネ
塩酸ヘロイン
りん酸コデイン
塩酸コカイン
- 試料 B 1 塩酸メタンフェタミン 0.02g に、ばれいしょ澱粉を加えて 1g とする。
- 試料 B 2 塩酸メタンフェタミン 0.1g にぶとう糖を加えて 1g とする。

2・2 試料から薬物の抽出

(1) アンモニア性クロロホルム抽出法

2・1 で調製した試料 A 1, B 1 各 0.5g について Fig.1 で示す方法で抽出を行う。塩酸ヘロインを加えた場合及び実際試料で呈色反応等によりヘロインが含まれていると推定される場合は、ヘロインの分解を防ぐため、濃アンモニア水は 0.5ml 加える。この時、モルヒネのみは、水層に残り、これはクロロホルム：エチルアルコール = 3 : 1 の混液で抽出できる。

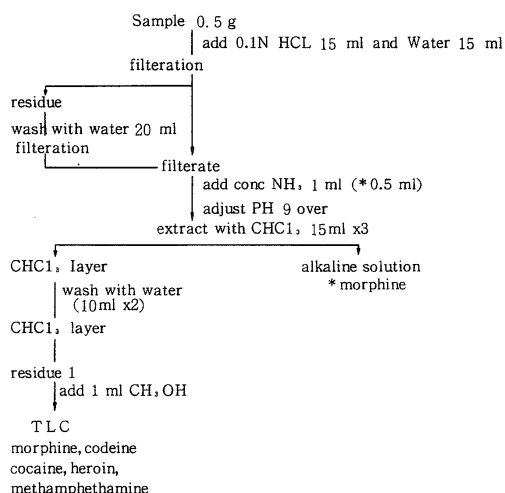


Fig.1 Flowsheet for extract of drugs
* Sample of containing heroin

(2) 熱メチルアルコール抽出法

試料 A 2, B 2 各 0.5g について抽出を行う。

試料にメチルアルコール 10ml を加え水浴上で加温し、3 回抽出する。抽出液は毎回別の小ビーカーにろ過し、減圧乾燥する。残留物にメチルアルコール 0.5ml を加え T L L 用検体とする。

(3) 塩酸処理による熱メチルアルコール抽出

分析依頼されたあへん、コカ葉について抽出を試みた。

あへん少量 (0.07g) 及びコカ葉小一枚を 1 N 塩酸 2 ~ 3 滴で十分練り、水浴上で乾燥する。乾固物にメチルアルコール 1 ml を加え加温抽出を 3 回行う。抽出液を水浴上で乾燥し、残留物にメチルアルコールを 0.5ml 加えて T L C の検体とする。

(2), (3) の方法では、糖類や樹脂様物も同時に抽出されるが、T L C で分離後にマイクロクリスタルテストを行うため確認の際の障害にはならなかった。

2・3 薄層クロマトグラフィー (T L C)

2・2 で得た検体について行う。

プレート：シリカゲル 60F₂₅₄

展開液：クロロホルム：メチルアルコール = 4 : 1 (濃アンモニア水数滴)

発色液：よう化白金液 (10% 塩化白金酸 1 ml に 4% よう化カリ 25ml を加え、水を加

えて 50ml とする)。

TLC で分離した薬物が何であるかは, UV 照射による蛍光吸収の有無, Rf 値, 発色液スプレーによる呈色 (赤紫 ~ 紫 ~ 青) 等でほぼ推定される。

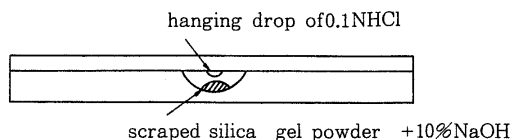


Fig.2 catching of volatile drugs

2・4 TLC スポットからの薬物の抽出

1) 麻薬類

目的物が UV 照射下に蛍光を有するものならば, 試薬の噴霧前にスポットの部分の小スパテルでかき取り, メチルアルコール 1ml を加え水浴上で加温し 3 回抽出する。抽出液は小ビーカーにろ過し, 最後にメチルアルコール 1ml でろ紙を洗い, ろ液, 洗液を合わせて水浴上で乾固する。残留物に 2% 酢酸 1 滴を加え, マイクロクリスタルテスト用検体とする。

2) 覚せい剤類 (揮発性アミン類)

プレートからスポットをかき取り, 少量をホールスライドグラスの中に入れ 10% 水酸化ナトリウムで潤し, 0.1N 塩酸小滴をハンキングドロップしたスライドグラスを, 両液がふれないように注意してかぶせる。わずかに加温し, 揮発性物質を塩酸塩としてスライドグラスに集める (Fig.2)。

2・5 マイクロクリスタルテスト

1) 試薬

a) I - K I 試薬 (M): モルヒネ用 (冷暗所保存)

I - K I 液: (I₂ 5g, KI 30g に水を加えて 100ml とする。) 2ml, 濃塩酸 3ml, 濃リン酸 3ml を加えて全量 8ml とする。

b) I - K I 試薬 (C): コデイン用 (冷暗所保存)

I - K I 液: (I₂ 10g, KI 35g に水を加えて 100ml とする。) 0.5ml, 米酢酸 1.8ml, 濃リン酸 2.2ml, 水 1.5ml を加えて全量 6ml とする

c) 塩化金試薬 (HAuCl₄ 試薬): 塩化金酸 1g をうすめたリン酸 (1 + 2) 20ml にとかす。

d) 臭化金試薬 (HAuCl₄ 試薬): 臭化金酸 1g に臭化水素 1.5ml, 氷酢酸 8.5ml を加えてと

Table 1 Microscopic observation of drugs

Drug	Reagent	Crystal (PN)	CN	λ 530 m μ
Morphine	a f	long brown needles threads in rosettes photo. 1 reddish brown blades dendrites at edge	birefringence	elongation - (blade)
Codeine	b g	sheaves (dichroic), photo. 2, 3 rosettes	birefringence photo. 4 birefringence	elongation +
Heroin	d e	needles (dichroic) (sheaves, sometimes rosettes) photo. 5 dendritic rosettes, photo. 7	birefringence birefringence	elongation + photo. 6 elongation - photo. 8
Cocaine	c d	(feathered) needles (pleochroic) photo. 15 clusters of thin plates (pleochroic), photo. 16	bright birefringence birefringence	elongation + elongation +
Methamphetamine	c d	bamboo-leaf like rod (pleochroic) photo. 13 skeltons with edges (pleochroic) photo. 11 or clusters (pleochroic) photo. 9	bright birefringence birefringence photo. 10	elongation ⊖ photo. 14 elongation ⊖ photo. 12

かし、濃リン酸 10ml を混和する。

e) ピクリン酸試薬

A 液：ピクリン酸 3 g を氷酢酸にとかし 100 ml とする。

B 液：酢酸マグネシウム 40g を水にとかし 100ml とする。A 液 1 ml, B 液 5 ml を混和する。

f) K_2HgI_4 試薬 (モルヒネ用): KI 2 g を水 100ml とかし、これに HgI_2 を飽和する。

g) K_2HgI_4 試薬 (コデイン用): KI 7.5g, HgI_2 3g を水にとかし 100ml とする。

2) 結晶形成法

a) ホールスライドガラスに 2・4 の 1) で得た検体の小滴を取り、試薬小滴を静かに加え結晶を生成させる。モルヒネ用試薬 f) 及びコデイン用試薬 g) を使用する場合は結晶形成法で、モルヒネ、コデインの鉱敏反応である。

B) 2・4 の 1) で得た検体は、その小滴をスライドガラスにつけて風乾し、2・4 の 2) で得たスライド上の検体はそのままの状態で使用。いずれも、カバーグラスに試薬の小滴をつけ、気泡が入らないよう静かに検体の上にかぶせる。

3) 結晶の観察

偏光顕微鏡で観察する (X100)

平行ニコルス (PN) で結晶形、色、ポリモルフィズム等、直交ニコルス (CN) で複屈折の有無、

鋭敏色板 ($530m\mu$) の挿入下でエロンゲーションの正負を観察し、同定する (Table 1)。

結晶の形成は、早いもので 1 ~ 2 分 (ヘロイン - d, ヒロポン - c), d)), 遅いもので 2 時間以上かかるものもある。又モルヒネは、針状晶、糸状晶、板状晶のポリモルフィズムを示し、又ヒロポンについてもポリモルフィズムを示すことが認められた。

3 要 約

TLC スポット抽出物のマイクロクリスタルテストは、薬物が微量であるので、試薬の量と微妙に係し、通常 1/10 ドロップ (0.05ml) 位の小滴をカバーグラスに付ける。又、温度や試薬の不純物にも影響されると推定される。

モルヒネやヒロポンは薬物の量によって、ポリモルフィズムとなる。モルヒネの量が多い所では、板状晶が、又少ない所では針状晶がみられる。

それぞれの結晶は、試薬とどのような結合をしているのか、興味ある問題である。ヘロインの結晶試薬として従来から用いられている 5% 塩化白金酸試薬とよう化水銀試薬は、非常に感度が悪いので今回は割愛させていただいた。

おわりに、本研修の機会を与えて下さり、御指導下さいました当分析室嶋田統括分析官はじめ分析室の皆様、国立衛生試験所麻薬室長大野昌子先生、麻薬室の皆様に深謝いたします。

文 献

- 1) 大野昌子 衛生試験所報告 第 87 号 (1969)
- 2) 大野昌子 島峯望彦 高橋一徳 衛生試験所報告第 95 号 (1977)
- 3) 大野昌子 島峯望彦 高橋一徳 衛生試験所報告第 96 号 (1978)
- 4) 朝比奈晴也 麻薬 南江堂 p357
- 5) CHARLES C.FULTON "The Encyclopedia of Microscopy" p13
- 6) E.G.C.CLARE "Isolation and Identification of Drugs" p135

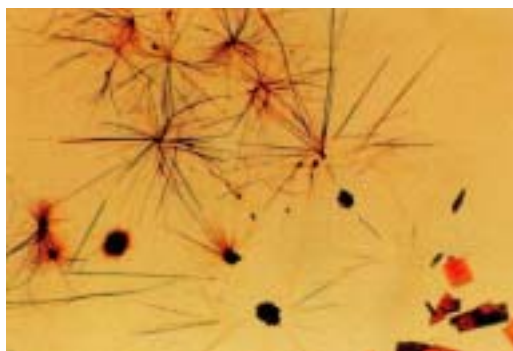


Photo. 1 morphine (Reag. a, P N)

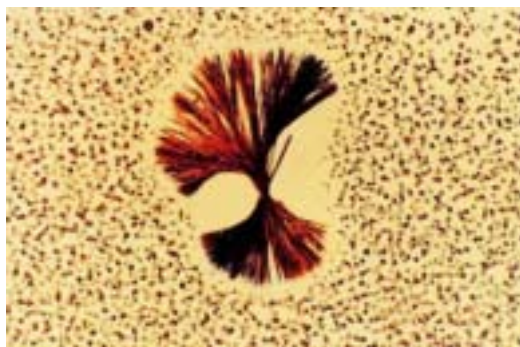


Photo. 2 codeine (Reag. b-1 P N)

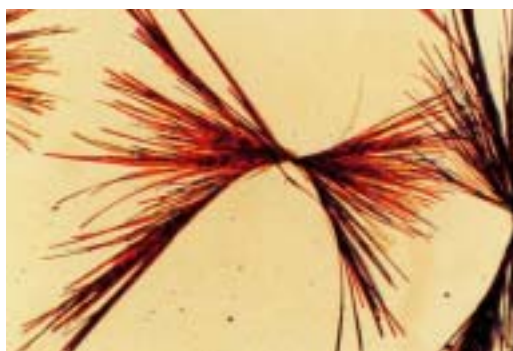


Photo. 3 codeine (Reag. b-2 P N)

Photo. 4 codeine (Reag. b-2 C N
birefringence+)

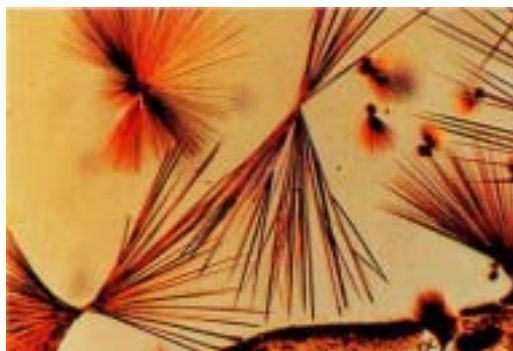


Photo. 5 heroin (Reag. d P N)

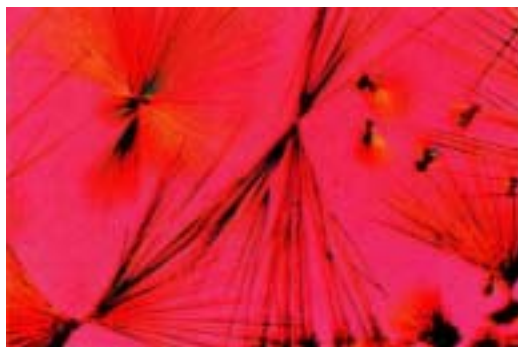
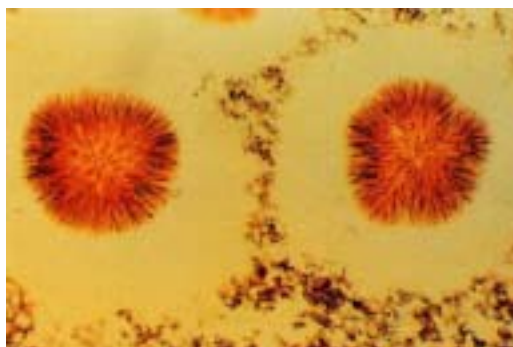
Photo. 6 heroin (Reag. d 530 mμ
elongation+)

Photo. 7 heroin (Reag. e P N)

Photo. 8 heroin (Reag. e 530 mμ
elongation-)

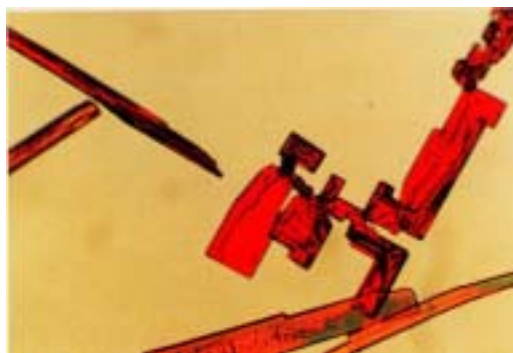


Photo. 9 methamphetamine (Reag. d P N)



Photo.10 methamphetamine (Reag. d C N)



Photo.11 methamphetamine (Reag. d P N)

Photo.12 methamphetamine (Reag. d
530m μ elongation-)

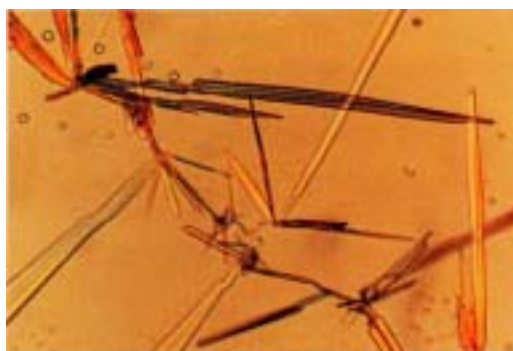


Photo.13 methamphetamine (Reag. c P N)



Photo.14 methamphetamine (Reag. c)



Photo.15 cocaine (Reag. c P N)



Photo.16 cocaine (Reag. d P N)