

簡易試薬（覚せい剤試薬と麻薬試薬）の呈色反応の検討

野口 大*, 河口久美子*, 杉山 真士*, 森藤 一志*, 秋枝 毅*

A Study of Coloring Reactions of Simple Reagents (Stimulant and Narcotic Reagents)

Hiroshi NOGUCHI, Kumiko KAWAGUCHI, Masashi SUGIYAMA, Kazushi MORIFUJI and Takeshi AKIEDA

*Tokyo Customs Laboratory

2-56, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

Coloring reactions of stimulant reagents and narcotic reagents to various drugs (including stimulants and narcotics), beverages and the like were studied. Although stimulant reagents are said to usually respond positively in reaction to secondary aliphatic amine and nonsubstituted heterocyclic amines, they did not react to secondary amine compounds with an alcohol group, a ketone group or a halogen group at position β .

It was found that proline, hydroxyproline, sarcosine and vitamin C contained in wine, orange juice and some other beverages had coloring reaction to stimulant reagents in the same way as methamphetamine.

In addition, we developed a sampling method for detecting methamphetamine that was unaffected by secondary amine contained in beverages and the like.

1. 緒 言

覚せい剤は白色結晶又は粉末として密輸入されていたが、税関検査をすり抜けるため、水溶液にしてウィスキーの瓶等に隠匿したり、種々の着色料と混ぜて密輸入するなどその手口もしだいに複雑になってきている。これらの形態の貨物に対して迅速かつ正確に覚せい剤や麻薬を検出できる方法の開発が望まれており、今回、①水溶液サンプルを直接、麻薬試薬と覚せい剤試薬に使用する方法、②誤反応を示すワイン、ジュース等の食料品についてその原因物質を特定し、簡単な操作で誤反応をクリアできる方法、③メタンフェタミン以外で覚せい剤試薬に陽性反応を示す薬品等の確認について検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

ワイン 16 種類、醤油、だし入り醤油、ポン酢、ゆずポン酢、バルサミコ酢、オレンジジュース、ピーチジュース、紹興酒、料理酒、ハチミツ、アロエジュース、炭素、アミノ酸 29 種類、アスコルビン酸、麻薬等 56 種類、向精神薬 60 種類、アミンを含有する化合物 43 種類、活性炭

2. 2 簡易試薬

覚せい剤試薬（シモン変法試薬）

溶液：ニトロプルシッドナトリウム 1g＋エチルアルコール 30ml＋アセトアルデヒド 20ml＋水 50ml

綿棒：20%炭酸ナトリウムをしみこませたもの

麻薬試薬（マルキス変法試薬）

ホルマリリン 0.8ml＋硫酸 10ml（比重 1.84）

2. 3 簡易試薬の呈色反応について

簡易試薬に試料を加えたのち、呈色反応を観察するとともに、一定時間毎の写真撮影を行った。

2. 4 実験

2. 4. 1 各種アミノ酸の呈色反応

L-アラニン、L-アルギニン、アスパラギン、アスパラギン一水和物、アスパラギン酸、L-システイン、L(-)-シスチン、L-グルタミン、L-グルタミン酸、グリシン、グリシン無水物、グアニン、L-ヒスチジン、L-ヒスチジン塩酸塩一水和物、L-ヒドロキシプロリン、L(+)-イソロイシン、イノシン、L-ロイシン、L(+)-リシン一塩酸塩、L-メチオニン、L(-)-フェニルアラニン、L(-)-プロリン、L-セリン、L-テアニン、L(-)-トレオニン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン、サルコシンの 29 種類を試料とする。試料をスパーテルでゴマ粒程度麻薬試薬及び覚せい剤試薬に投入し、呈

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-56

色反応を観察した。

2. 4. 2 ワイン（16 種類）等の飲料及び調味料の呈色反応

ワイン 16 種類、醤油、だし入り醤油、ボン酢、ゆずボン酢、バルサミコ酢、オレンジジュース、ピーチジュース、紹興酒、料理酒の 25 種類を試料とする。試料中に含まれる L(-)-プロリン、L-ヒドロキシプロリン及びサルコシンの含有量をアミノ酸分析計で測定するとともに、試料をパスツールピペットで 2 滴（0.07ml）麻薬試薬及び覚せい剤試薬に滴下し、呈色反応を観察した。

2. 4. 3 覚せい剤試薬の検出限界の測定

メタンフェタミンとプロリンを水に溶解し、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005%の濃度に調製したものを試料とする。試料をパスツールピペットで 2 滴（0.07ml）覚せい剤試薬に滴下し、呈色反応を観察した。

2. 4. 4 ビタミンCの呈色反応

アスコルビン酸（ビタミンC）を水に溶解し、0.5、0.1、0.05、0.01%の濃度に調製したものを試料とする。試料をパスツールピペットで 2 滴（0.07ml）麻薬試薬及び覚せい剤試薬に滴下し、呈色反応を観察した。

2. 4. 5 メタンフェタミンの酸性溶液（塩酸、硫酸及び酢酸）の呈色反応

メタンフェタミンを濃塩酸、濃硫酸及び酢酸に溶解し、0.5%の濃度に調製したものを試料とする。試料をパスツールピペットで 2 滴（0.07ml）麻薬試薬及び覚せい剤試薬に滴下し、呈色反応を観察した。

2. 4. 6 麻薬等 56 種類、向精神薬 60 種類、アミノ化合物 43 種類の呈色反応

麻薬等 56 種類、向精神薬 60 種類、アミノ化合物 43 種類を試料とする。試料をスパーテルでゴマ粒程度麻薬試薬及び覚せい剤試薬に投入し、呈色反応を観察した。

2. 4. 7 ワイン、オレンジジュース、ハチミツ及びアロエジュースに溶解した覚せい剤の呈色反応

各溶液に 10%濃度になるようにメタンフェタミンを加えて調製したものを試料とする。試料をパスツールピペットで 2 滴（0.07ml）麻薬試薬及び覚せい剤試薬に滴下して、呈色反応を観察した。

2. 4. 8 活性炭と混合した覚せい剤の呈色反応

活性炭とメタンフェタミンを 2 : 1 で混合させて調製したものを試料とする。試料をスパーテルでゴマ粒程度麻薬試薬及び覚せい剤試薬に投入し、呈色反応を観察した。

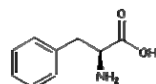
3. 結果及び考察

3. 1 各種アミノ酸の呈色反応

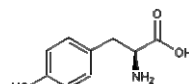
麻薬試薬は L(-)-フェニルアラニン及び L-チロシンに陽性反応を示し、覚せい剤試薬は L(-)-プロリン、L-ヒドロキシプロリン及びサルコシンに陽性反応を示した。

麻薬試薬にはベンゼン環を有するアミノ酸、覚せい剤試薬には第 2 級アミンを有するアミノ酸（以下「第 2 級アミノ酸」という。）に陽性反応を示すことがわかった（Fig.1）。

・ Narcotic reagent

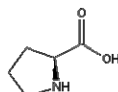


L(-)-Phenylalanine

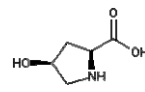


L-Tyrosine

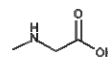
・ Stimulant reagent



L(-)-Proline



L-Hydroxyproline



Sarcosine (N-Methylglycine)

Fig.1 Chemical structures of amino acids which gave the same color responses as methamphetamine by narcotic reagent and stimulant reagent.

3. 2 ワイン（16 種類）等の飲料及び調味料の呈色反応

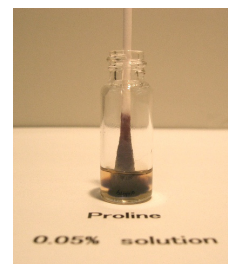
第 2 級アミノ酸を約 1,000 μ g/ml 以上含むものは明確に陽性反応を示した。なお、蒸留酒を使用している味醂やワインを発酵させてできたバルサミコ酢は、お米やワインを原料としているのでアミノ酸含有量が多いが、第 2 級アミノ酸含有量は比較的少なく覚せい剤試薬で陰性反応を示す。これらの結果から、覚せい剤試薬の陽性反応は、主として第 2 級アミノ酸の含有量に比例することがわかった。覚せい剤試薬の呈色反応と第 2 級アミノ酸含有量との関係を Table.1 に示す。

3. 3 覚せい剤試薬の検出限界の測定

メタンフェタミンは 0.5% (350 μ g)、プロリンは 0.05% (35 μ g) の濃度で明確に陽性反応を示すことが確認された（Photo.1）。ブランクとの比較により呈色の差が確認できる濃度までを陽性反応を示す限界であるとする検出限界は、メタンフェタミンは 0.05% (35 μ g)、プロリンは 0.005% (3.5 μ g) であった。



① 0.5% Methamphetamine
(3 minutes later after addition of samples)



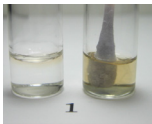
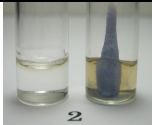
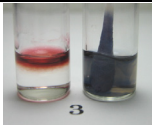
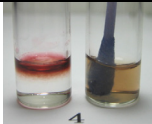
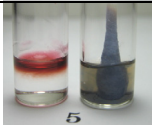
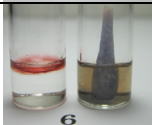
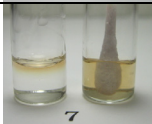
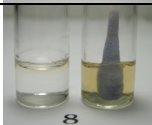
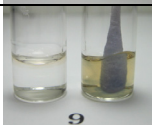
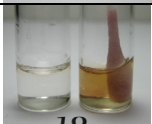
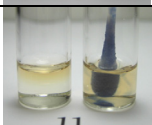
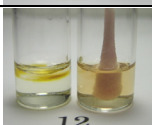
② 0.05% Proline

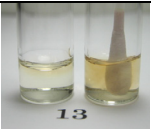
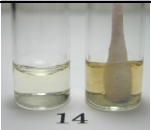
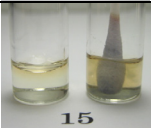
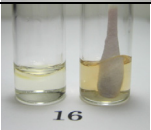
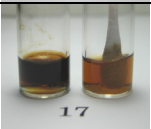
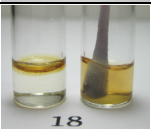
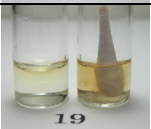
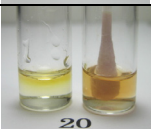
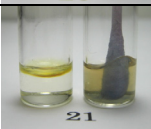
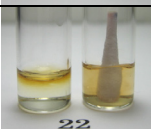
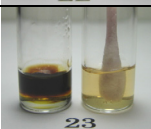
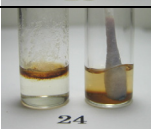
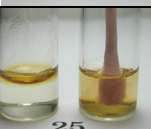
Photo.1 Color tests of stimulant reagent with methamphetamine and proline.

3. 4 ビタミンCの呈色反応

麻薬試薬には陰性反応を示した。覚せい剤試薬に対しては陽性反応を示すが、呈色がメタンフェタミンのものと若干異なり、緑がかった青色を示した。ビタミンCの検出限界は 0.5% (350 μ g) で、2 分経過後攪拌することにより呈色が確認された（Photo.2）。

Table.1 Relationship between the amount of secondary amino acids and color test by narcotic reagent and stimulant reagent

Sample			Sarcosine	Hydroxy -proline	Proline	Total	Photo	Amino acid wt.
			($\mu\text{g/ml}$)	($\mu\text{g/ml}$)	($\mu\text{g/ml}$)	($\mu\text{g/ml}$)		($\mu\text{g}/0.07\text{ml}$)
1	Wine	JINDALEE ESTATE 2006 SAUVIGNON BLANC (White)	1.2	3.6	519.8	524.6		36.722
2	Wine	JINDALEE ESTATE 2005 CHARDONNAY (White)	4.4	17.3	2,063.0	<u>2,084.7</u>		145.929
3	Wine	JINDALEE ESTATE 2005 MERLOT (Red)	1.5	18.1	2,970.5	<u>2,990.1</u>		209.307
4	Wine	JINDALEE ESTATE 2005 CABERNET SAUVIGNON (Red)	0.9	25.4	3,825.9	<u>3,852.2</u>		269.654
5	Wine	JINDALEE ESTATE 2005 SHIRAZ (Red)	0.7	16.1	1,847.6	<u>1,864.4</u>		130.508
6	Wine	Gran Dominio CRIANZA 1999 (Red)	0.0	5.4	925.8	<u>931.2</u>		65.184
7	Wine	CASTILLO DE JUMILLA 2005 VINO BLANCO (White)	0.0	1.0	228.2	229.2		16.044
8	Wine	VILLA GIRARDI 2005 SOAVE CLASSICO (White)	0.5	8.9	1,102.7	<u>1,112.1</u>		77.847
9	Wine	JACOB'S CREEK 2005 CHARDONNAY (White)	0.5	10.9	1,282.1	<u>1,293.5</u>		90.545
10	Wine	SASSETO 2004 ORVIETO Classico (White)	0.2	20.0	250.2	270.4		18.928
11	Wine	ISLA DE MAIPO 2004 RESARVA CHARDONNAY (White)	1.1	14.6	2,007.1	<u>2,022.8</u>		141.596
12	Wine	Rubaiyat 2005 Delaware (White)	0.7	2.7	108.0	111.4		7.798

13	Wine	Chateau Roquefort Blanc 2005 (White)	0.6	2.5	199.3	202.4		14.168
14	Wine	DOMAINE BERNARD DEFAIX 2004 CHABLIS AC(DEFAIX) (White)	1.0	6.4	752.8	760.2		53.214
15	Wine	MAN VINTNERS 2004 CHENIN BLANC (White)	1.2	12.9	780.6	794.7		55.629
16	Wine	Zeller Schwarze Katz 2004 Riesling QBA(A.kallfelz) (White)	2.9	0.0	168.9	171.8		12.026
17	ROMANICO Balsamic Vinegar		1.5	2.8	343.0	347.3		24.311
18	Kikkoman bonito and kelp mix Soup stock		16.2	0.0	1,186.5	<u>1,202.7</u>		84.189
19	Mitsukan Pure rice cooking liquor		2.1	1.7	337.4	341.2		23.884
20	Mitsukan Hon-mirin		1.1	0.0	48.5	49.6		3.472
21	Tropicana Orange juice 100%		9.4	2.6	1,317.4	<u>1,329.4</u>		93.058
22	Chen nien hua tiao chiew Shao hsing chiew		0.0	3.7	277.5	281.2		19.684
23	WHITE PEACH PULPY FREEZE CONCENTRATE JUICE BX40		0.0	0.0	147.7	147.7		10.339
24	Wadakan Marudaizu soy souse		42.5	0.0	5,114.4	<u>5,156.9</u>		360.983
25	Mitsukan Yuzupon Vinegar		0.0	0.0	1,167.2	1,167.2		81.704

Note1) Photos were took after addition of two drops of wines, etc.

Note2) Left bottles: Narcotic reagent Right bottles: Stimulant reagent)



① 0.5% Ascorbic acid solution, ② 0.5% Methamphetamine solution.
(3 minutes later after addition of samples)

Photo.2 Comparison of color tests of stimulant reagent with 0.5% ascorbic acid solution and 0.5% methamphetamine solution.

3. 5 メタンフェタミンの酸性溶液（塩酸、硫酸及び酢酸）の呈色反応

麻薬試薬については、全ての溶液で陽性反応を示した。

覚せい剤試薬については、強酸性溶液を滴下することにより、炭酸ナトリウムを染み込ませた綿棒を加えたとしても試薬溶液の液性は酸性を示すので溶液部分は陽性反応を示さないが、加えた綿棒の軸は陽性反応を示すことがわかった (Photo.3)。これは綿棒に吸い上げられた溶液は上部に展開するほどアルカリ性が強くなることから、綿棒部分は陽性反応を示したものと考えられる。



① Conc Hydrochloric acid ② Conc Sulfuric acid ③ Glacial Acetic acid
(Photos of 3 minutes. Left: Narcotic reagent Right: Stimulant reagent)

Photo.3 Color tests of narcotic reagent and stimulant reagent with 0.5% methamphetamine in conc. hydrochloric acid, conc. sulfuric acid and glacial acetic acid.

3. 6 麻薬等 56 種類、向精神薬 60 種類、アミノ化合物 43 種類の呈色反応

麻薬試薬及び覚せい剤試薬の呈色反応（陽性反応を示したものを）を Photo.4 に示す。

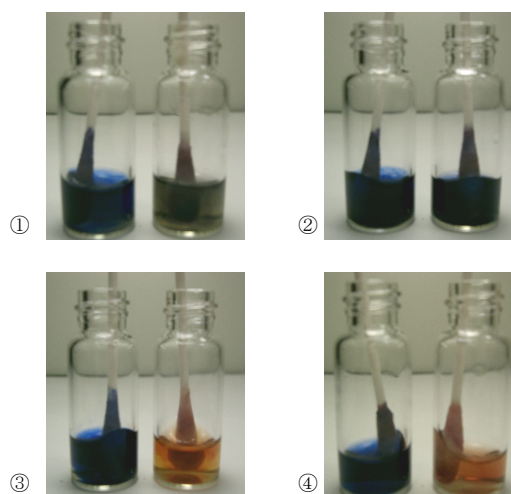
覚せい剤試薬は、第 2 級アミンを有する化合物に対して陽性反応を示したが、一部例外もあった (Fig.2)。第 2 級アミンを有する化合物で陰性反応を示した化合物の特徴をあげると、 β 位にケトン基、アルコール基及びハロゲン基を有する化合物であることがわかる。本年 1 月から麻薬として規制対象となったケタミンも β 位にケトン基を有しており、陰性反応を示した。

麻薬試薬は芳香族化合物に陽性反応を示す傾向があったが、ハロゲン基が直接ベンゼン環に結合しているものには反応しない傾向があった。更に、メチレンジオキシ基を有するもの（例えば、MDMA,MDA 等）は濃茶色の呈色を示した。

3. 7 ワイン、オレンジジュース、ハチミツ及びアロエジュースに溶解した覚せい剤の呈色反応

ワインとオレンジジュースはそれ自体が覚せい剤試薬に陽性反応を示すことから、その反応が覚せい剤に起因するものか否か判断できないが、ハチミツとアロエジュースについてはそれ自体が覚せい剤試薬に対して陽性反応を示さないことからメタンフェタミンの存在を確認することができた (Photo.5)。

なお、松本吉三郎によると、ハチミツは覚せい剤試薬に陽性反応を示すと報告しているが、今回の実験では、少量 (0.07ml) しか加えていないことから、ワイン等に比べて第 2 級アミノ酸の量が少ないハチミツは、陰性反応を示したものと考えられる。



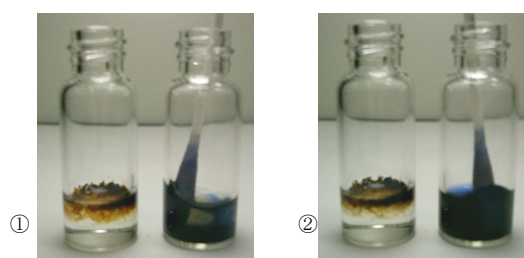
Left: 0.5% Methamphetamine in range juice, red wine, aloe juice and honey,
Right:①Orange Juice only, ②Red Wine only, ③Aloe Juice only, ④Honey only
(3 minutes later after addition of samples.)

Photo.5 Comparison of color tests of stimulant reagent between 0.5% methamphetamine solution vs. orange juice, red wine, aloe juice and honey.

3. 8 活性炭と混合した覚せい剤の呈色反応

活性炭は水に不溶であるために麻薬試薬に加えると溶液上に浮遊する。このため活性炭の下で溶液部分が陽性反応が確認できた。

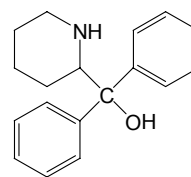
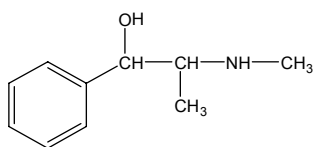
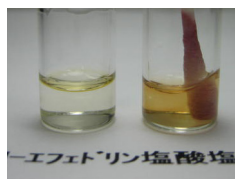
覚せい剤試薬では、溶液が灰色を呈するが、投入量が多くなれば呈色反応にほとんど影響を与えなかった。また、綿棒のうち、溶液に浸らない部分は明確な陽性反応を示すので容易に確認することがわかった (Photo.6)。



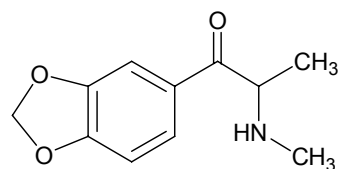
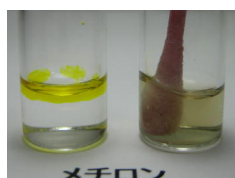
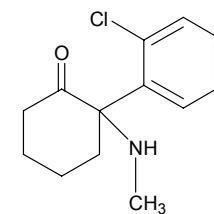
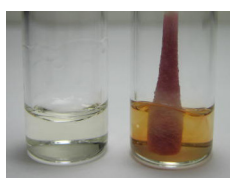
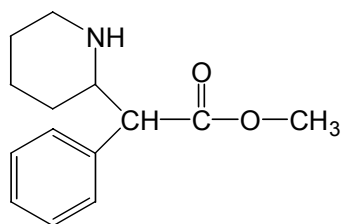
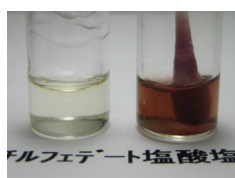
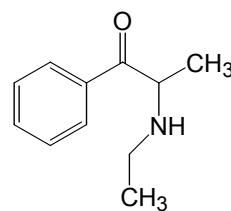
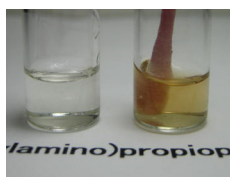
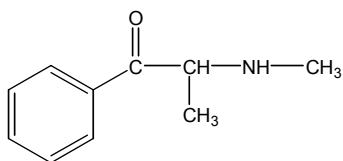
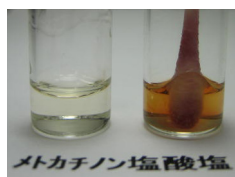
(Photos ① 1 minute later; ② 3 minutes later.
Left: Narcotic reagent Right: Stimulant reagent)

Photo.6 Color tests of narcotic reagent and stimulant reagent with methamphetamine in carbon.

• Alcohol groups



• Ketone groups



• Halogen groups

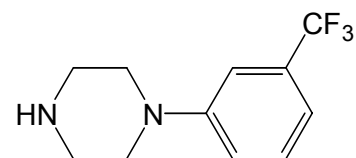
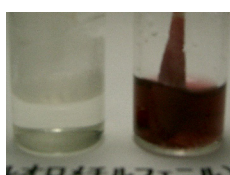
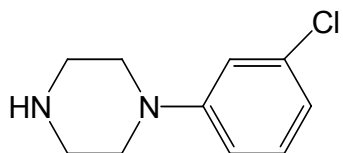
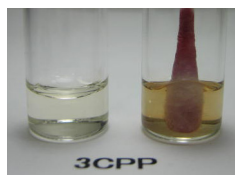
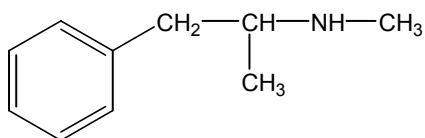


Fig.2 Chemical structures of secondary amine compounds which did not give the same color responses as methamphetamine with stimulant reagent

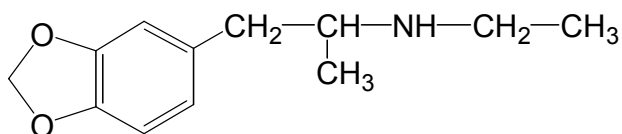
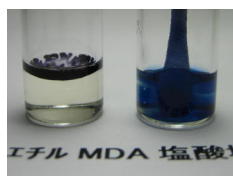
Left:Narcotic reagent Right:Stimulant reagent

Positive reaction

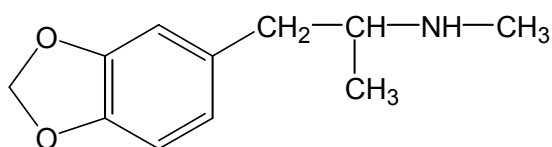
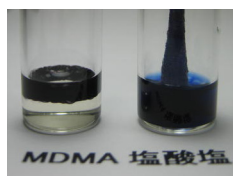
Phenylmethanimopropane hydrochloride (Methamphetamine)



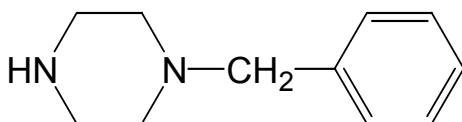
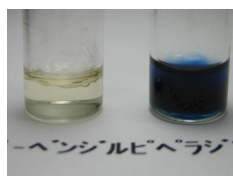
N-Ethyl- α -methyl-3,4-(methylenedioxy)phenylethylamine hydrochloride (MDE)



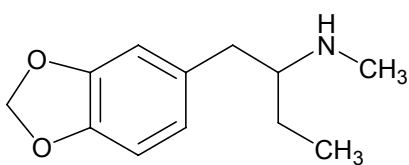
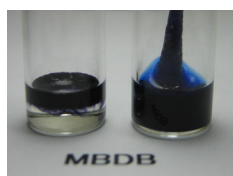
N- α -Dimethyl-3,4-(methylenedioxy)phenylethylamine hydrochloride (MDMA)



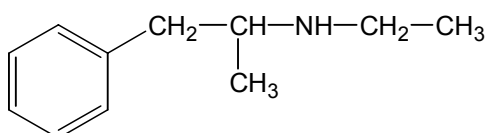
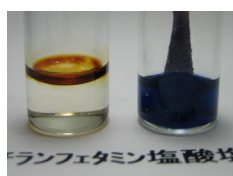
1-Benzylpiperadine (B Z P)



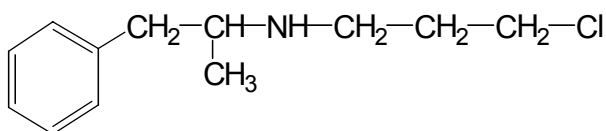
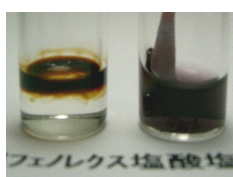
N-Methyl- α -ethyl-3,4-methylenedioxyphenethylamine (MBDB)



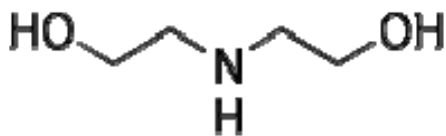
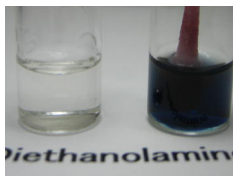
Ethylamphetamine hydrochloride



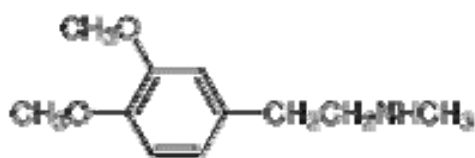
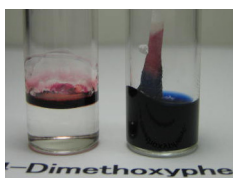
Mefenorex hydrochloride



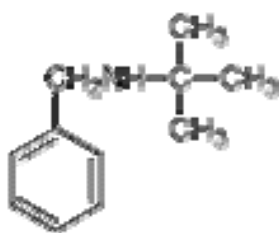
Diethanolamine



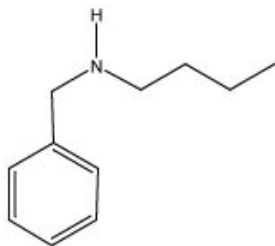
2-(3,4-Dimethoxyphenyl) - N-methylethylamine



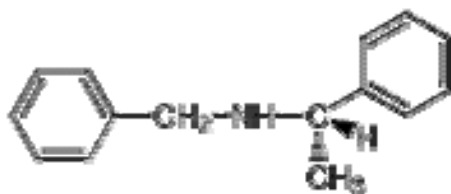
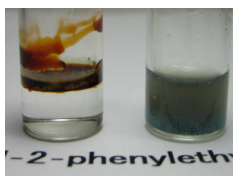
N - tert - Butylbenzylamine



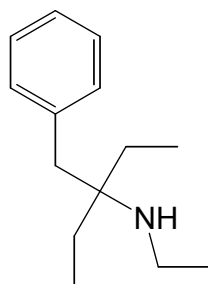
N - n - Butylbenzylamine



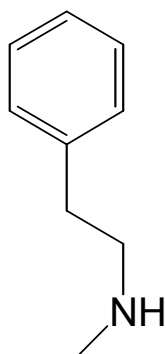
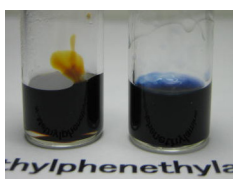
N - Benzyl - 2 - phenylethylamine



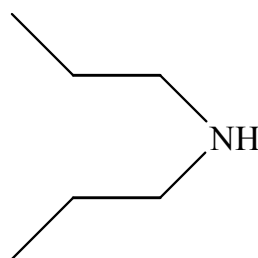
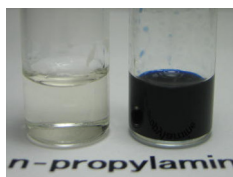
N,α,α - Triethylphenylethylamine Hemisulfate Salt



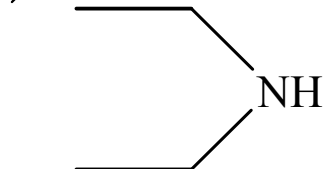
N - Methylphenethylamine



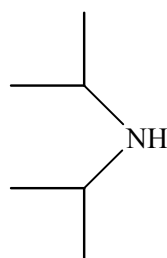
Di - n - Propylamine



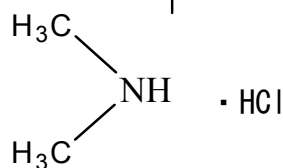
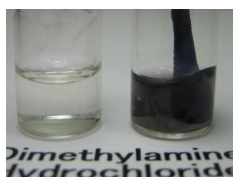
Diethylamine



Diisopropylamine



Dimethylamine hydrochloride



2 - Ethylamino - 1 - (p - methoxy - phenyl)propane hydrochloride

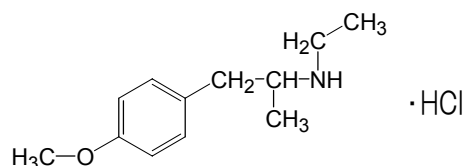
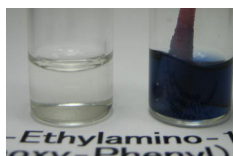


Photo.4 Color tests of narcotic reagent and stimulant reagent with narcotics and secondary amine compounds, and their chemical structures.

3. 9 赤ワインに覚せい剤を溶かした溶液の仮鑑定の検討

覚せい剤試薬の陽性反応である青藍色の呈色が確認できる絶対量は、プロリンで $35 \mu\text{g}$ であり、第 2 級アミノ酸に起因する陽性反応を防ぐためには、その投入量を $35 \mu\text{g}$ 未満にする、つまり、試料溶液を希釈する必要がある。

第 2 級アミノ酸含有量を分析したワインのうち、最もその含有量が多いものでも $4,000 \mu\text{g/ml}$ であったことからこれを基準として考えると、スポイト 1 滴の量が 0.035ml であるので検出限界の約 $1/3$ まで希釈するとして希釈倍率は、 $1/14$ となる。

$$4,000 \mu\text{g/ml} \times 0.035\text{ml} \times (\text{希釈倍率}) = 10 \mu\text{g}$$

$$\text{希釈倍率} = 10 \mu\text{g} \div (4,000 \mu\text{g/ml} \times 0.035\text{ml}) = 1/14$$

逆にメタンフェタミン（覚せい剤）の場合は、通常乱用されている水溶液の濃度が約 10% であることから、これを $1/14$ 倍に希

釈してパスツールピペットで 1 滴試薬に滴下するとして、その絶対量は、 $250 \mu\text{g}$ であり、十分陽性反応が確認できる濃度であることがわかる。

$10 \times 106 \mu\text{g}/100\text{ml} \times (\text{希釈倍率} : 1/14) \times 0.035\text{ml} = 250 \mu\text{g}$
 なお、現場では容易に水が入手できないことも多く、希釈溶液として覚せい剤試薬 (0.5ml) をそのまま使用することを考えた。①まず、スポイトで試料を 1 滴覚せい剤試薬に入れて、よく攪拌し希釈したものを検体とした。②次に、①で作成した検体を別のスポイトで各 1 滴 (約 $1/15$ に希釈したことになる) 麻薬試薬及び別の覚せい剤試薬に滴下し呈色反応を確認することとした。この作業を行うことで、ワイン等に含まれる第 2 級アミノ酸の影響を除去できるとともに、メタンフェタミンによる陽性反応を検出できることになる。

4. 要 約

種々の薬品（覚せい剤と麻薬を含む）、飲料等に対する覚せい剤試薬と麻薬試薬の呈色反応を検討した。覚せい剤試薬は、通常、第2級アミンに反応して陽性反応を示すといわれているが、 β 位にアルコール基、ケトン基、ハロゲン基を有する第2級アミン化合物には、反応しないことがわかった。また、ワイン、オレンジジュース等の飲料に対して陽性反応を示すが、これらの飲料に含

まれている第2級アミノ酸であるプロリン、ヒドロキシプロリン及びサルコシン又はビタミンCにより陽性反応を示すことがわかった。

覚せい剤の水溶液の場合には、その溶液2滴を麻薬試薬と覚せい剤試薬に滴下することで迅速かつ正確にメタンフェタミンを検出できることがわかった。

飲料等に含まれる第2級アミノ酸の誤反応を防ぐためには、試料を希釈することで解決できることがわかった。

文 献

- 1) 印出 進,松岡 千恵子,和田 一夫：関税中央分析所報, 26 119 (1985)
- 2) 石黒 昌孝,関川 義明,落合 正男,難波 茂：関税中央分析所報, 28 23 (1988)
- 3) 落合 正男, 関川 義明：関税中央分析所報, 29 75 (1989)
- 4) 武藤 五生：関税中央分析所報, 30 7 (1990)
- 5) 松本 吉三郎,木村 久美,伊藤 茂行,黒谷 健治：関税中央分析所報, 39 99 (2000)
- 6) 日本薬学会編,薬毒物化学試験法注解, 南山堂