

コカ葉の分析方法

船島 紋子*, 緋田 敬士*, 池田 啓久*, 小倉 郁史*, 渡邊 裕之*, 笹谷 隆*

Methods of Analyzing Coca Leaves

Ayako MATSUSHIMA*, Takashi AKEDA*, Yoshihisa IKEDA*,
Takashi OGURA*, Hiroyuki WATANABE* and Takashi SASATANI*

*Yokohama Customs Laboratory

2-1-10, Shin-urashima-chou, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0031 Japan

A method for analyzing coca leaves has been developed by the Pharmaceutical and Food Safety Bureau of the Ministry of Health, Labor and Welfare. This method performs well for quantitative extraction of cocaine but is not easy to perform. Therefore, we investigated cocaine extraction methods which are simpler but have sufficient qualitative analytical performance. We found two other methods that are useful for cocaine extraction. One method involves extracting cocaine by chloroform after ultrasonic treatment of coca leaf powder in distilled water. The other method is the direct extraction of cocaine by applying ultrasonic treatment to coca leaf powder in methanol. The former method can extract cocaine having few impurities and therefore is good for IR spectroscopy samples, while the latter method is fast and easy to use.

1. 緒 言

コカ葉は、熱帯性の低木である *Erythroxylon* 属の植物葉であり、外観的特徴として、主脈に沿って葉脚から頂端に向かう 2 条の弧線がある¹⁾ とされている。コカ葉は医薬品としてのコカインの製造や南米の一部の国で疲労回復などのために利用されている。コカ葉の総アルカロイドは乾燥葉の約 1.5% に当たり、その 70~80% がコカインである^{2),3)}。 *Erythroxylon* 属の植物の中でも、コカイン含有量には大きな差があり、現在、主に栽培されているものは、アルカロイドを多く含む *Erythroxylon coca* Lam. (コカ) と *Erythroxylon novogranatense* Hieron. (ジャワコカ) の 2 種類である。

コカ葉は、本邦において、麻薬及び向精神薬取締法別表第一第十四号で麻薬に指定されている。このため、コカ葉を他の植物葉と識別する必要があり、識別にはコカ葉特有のアルカロイドであるコカインを検出する必要がある。

コカ葉の分析方法は、厚生労働省医薬局の乱用薬物鑑定マニュアル⁴⁾ に記載されている。しかし、この方法はコカインを定量的に抽出できるものの、使用するコカ葉の量が多く、試料調製も簡易ではない。そこで、本研究では、既存のコカ葉及びコカインの分析方法^{4),5)} を参考に、1.5 ml 容のマイクロチューブで実験系が完結するような小規模でかつ多検体を迅速に定性分析できるような簡便な分析方法の検討を行った。

また、コカインは水に難溶であるが、1 g のコカインは水 600 ml

に溶解する¹⁾。したがって、コカ葉を一定以上の水で抽出することにより、コカインを抽出できると考えられる。その際、コカ葉に含有するコカイン以外の水溶性の物質も抽出されるが、この溶液をさらにクロロホルムを加えて分液し、クロロホルム層を得れば、水に難溶の物質のみ抽出でき、比較的不純物の少ないコカインが抽出できると考えられる。この方法によりコカインを抽出できれば、既存の方法にある pH 調整の過程を省略でき、簡便な方法となるため、この分析方法の検討も行った。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

コカ葉：*Erythroxylon coca* Lam. の葉
(東京都薬用植物園で摘み取った葉を市販のエアーコンディショナーのドライモードにより 2 週間乾燥させたもの：同植物園より譲受)

2.1.2 試 薬

| | |
|--------------|-----------|
| 0.1 mol/l 塩酸 | (特級 和光純薬) |
| 炭酸水素ナトリウム | (特級 和光純薬) |
| クロロホルム | (特級 和光純薬) |
| メタノール | (特級 和光純薬) |
| 塩酸コカイン | (武田薬品) |

* 横浜税関業務部 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区浦島町 2-1-10

2.2 実験方法

2.2.1 試料調製

数枚のコカ葉を乳鉢により粉碎、均一化したものを以下の実験に供した。

2.2.2 亂用薬物鑑定マニュアルの方法を簡略化した抽出

乱用薬物鑑定マニュアルに記載されていた方法を参考に試料溶液の調製を行った。

1.5 ml 容マイクロチューブにコカ葉粉末を 0.02 g 量りとり、0.1 mol/l 塩酸 1 ml 中で 10 分間超音波処理し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した。そのろ液 0.7 ml に炭酸水素ナトリウムを 0.042 g 加え pH 8 に調整し、クロロホルム 0.7 ml で抽出した。クロロホルム層を 0.45 μm メンブレンフィルターに通し、試料溶液とした。以下、これをアルカリ/クロロホルム抽出液という。

2.2.3 メタノール抽出

コカイン検体の試料調製法^{4) 5)} の一つである、コカ葉をメタノールで直接抽出する方法の検討を行った。

1.5 ml 容マイクロチューブにコカ葉粉末を 0.02 g 量りとり、メタノール 1 ml 中で氷上にて 10 分間超音波処理し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、試料溶液とした。以下、これをメタノール抽出液という。

2.2.4 蒸留水/クロロホルムによる液液抽出

1.5 ml 容マイクロチューブにコカ葉粉末を 0.02 g 量りとり、蒸留水 1 ml 中で 10 分間超音波処理し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した。そのろ液 0.7 ml をクロロホルム 0.7 ml で抽出した。クロロホルム層を 0.45 μm メンブレンフィルターに通し、試料溶液とした。以下、これを水/クロロホルム抽出液という。

2.2.5 コカイン標準溶液の調製

1.5 ml 容マイクロチューブに塩酸コカインを 0.01 g 量りとり、0.1 mol/l 塩酸に炭酸水素ナトリウムを加え pH 8 に調整した溶液 1 ml に溶解した。この溶液 0.7 ml をクロロホルム 0.7 ml で抽出した。クロロホルム層を 0.45 μm メンブレンフィルターに通し、これをクロロホルムで 100 倍希釈したものをコカイン標準溶液とした。

2.2.6 ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC-MS) による測定

アルカリ/クロロホルム抽出液、メタノール抽出液及び水/クロロホルム抽出液について、以下の条件で測定した。

また、コカイン標準溶液により、コカインの保持時間とマススペクトルを確認した。

装置 : Agilent 6890N+5973 (Agilent Technologies)

測定条件 : カラム HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

キャリアーガス ヘリウム (He) 1 ml/min

注入量 1 μl

スプリット比 50 : 1

注入口温度 320°C

オープン温度 100°C (3 min) – 15°C/min – 320°C
(10 min)

インターフェース温度 280°C

イオン源温度 230°C (四重極温度 : 150°C)

2.2.7 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による測定

アルカリ/クロロホルム抽出液、メタノール抽出液及び水/クロ

ロホルム抽出液を蒸発・乾固させた後の残留物について KBr 錠剤法により、赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) を FT-IR (装置 : Nicolet FT-IR6700 (Thermo scientific)) により測定した。

また、コカインの IR スペクトルは、コカイン標準溶液を蒸発・乾固させた後の残留物から KBr 錠剤法により得た。

3. 結果及び考察

3.1 GC-MS による測定

アルカリ/クロロホルム抽出液、メタノール抽出液及び水/クロロホルム抽出液について GC-MS の測定を行った (Fig.1)。

これらのトータルイオンクロマトグラム (TIC) において、コカイン標準溶液と同じ、14.1 分にピークが検出された。また、これらのマススペクトルは、コカイン標準溶液のマススペクトルと一致した。

アルカリ/クロロホルム抽出液及び水/クロロホルム抽出液の TIC は同様のクロマトグラムを示した。それぞれ、シンナモイルコカインのピークも検出された。

一方、メタノール抽出液の TIC では、コカイン及びシンナモイルコカイン以外の複数のピークも検出された。検出されたピークはコカアルカロイドであるメチルエクゴニンなどであった。

コカインのピーク強度はアルカリ/クロロホルム抽出液、エタノール抽出液及び水/クロロホルム抽出液で同程度であった。

3.2 FT-IR による測定

アルカリ/クロロホルム抽出液、メタノール抽出液及び水/クロロホルム抽出液を蒸発・乾固させた後の残留物について FT-IR の測定を行った (Fig.2)。

アルカリ/クロロホルム抽出液及び水/クロロホルム抽出液を蒸発・乾固させた後の残留物の IR スペクトルは、コカインの特徴である 1725 cm^{-1} 及び 1710 cm^{-1} に 2 個のカルボニル基に基づく吸収 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1265 cm^{-1} 及び 1108 cm^{-1} にエステル結合に基づく吸収 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)、1027 cm^{-1} 及び 732 cm^{-1} にベンゼン環の吸収 (δ_{CH})⁴⁾ が検出された。また、これらの IR スペクトルはコカインの IR スペクトルとほぼ一致した。

一方、メタノール抽出液を蒸発・乾固させた後の残留物の IR スペクトルは、コカインと全く異なるスペクトルを示した。

3.3 考察

アルカリ/クロロホルム抽出液、メタノール抽出液及び水/クロロホルム抽出液の TIC のピーク強度はほとんど差がないことから、これらの抽出方法はコカインの抽出効率においてほぼ差がないものと考えられる。また、アルカリ/クロロホルム抽出液及び水/クロロホルム抽出液は、GC-MS だけでなく、FT-IR の測定試料としても使用できることが判明した。

水/クロロホルム抽出液はアルカリ/クロロホルム抽出液に比べ、pH 調整の必要もなく、簡便に得られるにもかかわらず、アルカリ/クロロホルム抽出液と同様の不純物の少ないコカイン溶液であった。このことから、コカ葉の粉末を蒸留水で抽出しさらにクロ

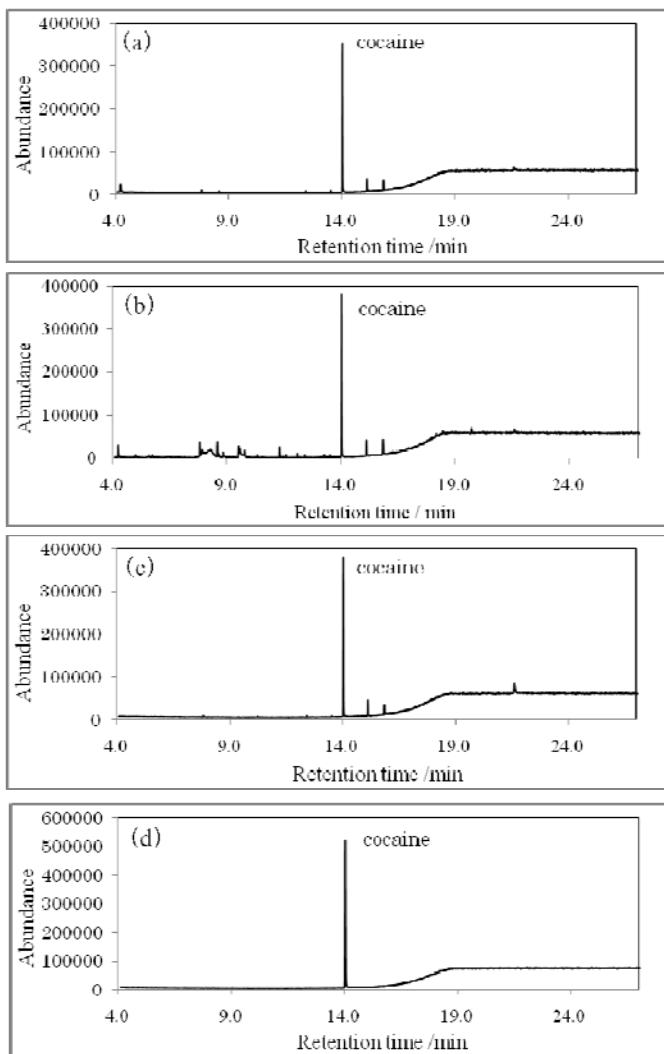


Fig.1 Total ion chromatograms
 (a) Alkali/chloroform extract
 (b) Methanol extract
 (c) Water/chloroform extract
 (d) Standard of cocaine

ロホルムで抽出する方法は、操作が簡便で不純物の少ないコカインを得られる抽出方法であることが判明した。

一方、メタノール抽出液は IR スペクトルの測定による定性はできないものの、簡便な操作で得られ、GC-MS により定性する上で十分のコカイン含有量があった。したがって、コカ葉の粉末を直接メタノールで抽出する方法は、GC-MS における迅速な定性分析に適した抽出方法であることが判明した。

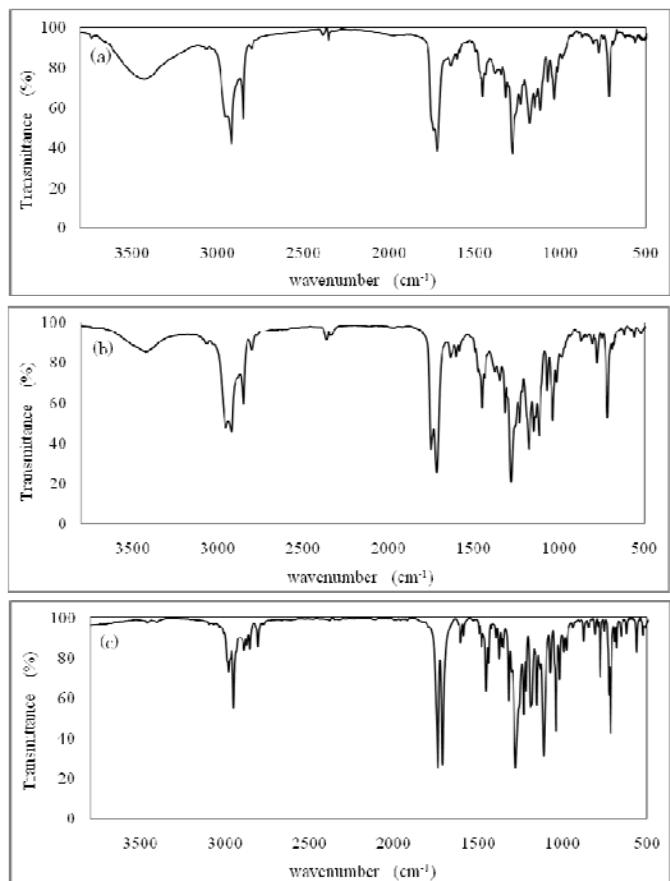


Fig.2 IR spectra
 (a) Alkali/chloroform extract
 (b) Water/chloroform extract
 (c) Standard of cocaine

4. 要 約

既存のコカ葉の分析方法はコカインを定量的に抽出できるが、簡易な方法ではないため、より簡便なコカインの抽出方法を検討した。その結果、コカ葉の粉末を蒸留水で抽出しさらにクロロホルムで抽出する方法とコカ葉の粉末を直接メタノールで抽出する方法とが、優れていることが判明した。前者の方法は、不純物の少ないコカインを効率よく抽出できることから、GC-MS 以外に IR スペクトルの測定にも適用できる点で優れている。後者の方法は、不純物は多いものの簡便な操作でコカインを効率よく抽出できることから、迅速な定性分析ができるという点で優れている。

文 献

- 1) 化学大辞典編集委員会編集：“化学大辞典3 縮刷版”，P.620 (1989)，(共立出版)。
- 2) 秋山ら：“第十三改正 日本薬局方解説書 第一部医薬品各条[あ行]～[さ行]”，P.C-568 (1996)，(廣川書店)。
- 3) 日本薬学会編集：“薬物試験法と注解 2006—分析・毒性・対処法—”，P.142 (2006)，(東京化学同人)。
- 4) 厚生労働省医薬局監視指導・麻薬対策課編集：“乱用薬物鑑定マニュアル 第3版”，P.76 (2003)。
- 5) 依存性薬物情報研究班編集：“依存性薬物情報シリーズ No.4 コカイン(COCAIN)”，P.22 (1990)。