

Utvrđivanje podrijetla opija pomoću apsorpcijske spektrofotometrije u ultravioletu

Grlić, Lj.; Petričić, J.

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1956, 12, 422 - 432**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:276156>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



FARMACEUTSKI GLASNIK

Glasiilo Farmaceutskog društva Hrvatske

GOD. XII.

ZAGREB, DECEMBAR 1956.

BR. 12.

NAUČNO-PRAKTIČNI DIO

Lj. Grlić i J. Petričić:

Utvrđivanje podrijetla opija pomoću apsorpcijske spektrofotometrije u ultravioletu

1. Saopćenje. Razlikovanje sirova opija iz nekih krajeva Jugoslavije

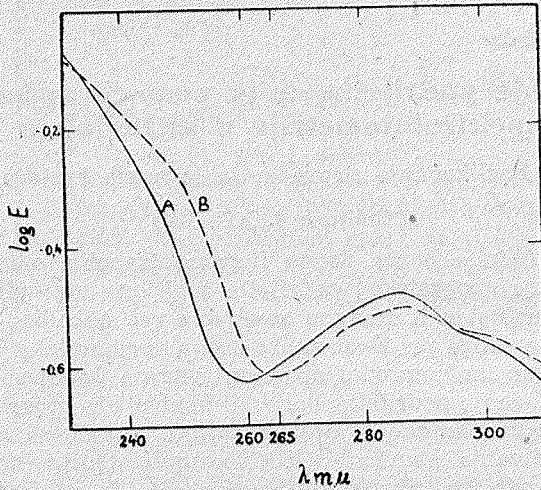
(Primljeno 4. XII. 1956.)

Radi što uspješnije borbe protiv ilegalne trgovine opijem, pitanje mogućnosti utvrđivanja geografskog podrijetla zaplijenjenog opija, namijenjenog toksikomaniji, aktualno je u mnogim zemljama već nekoliko desetaka godina. Komisija za opojne droge pri Ekonomsko-socijalnom savjetu OUN sastavila je 1949. godine opsežan međunarodni program rada na izradi naučnih metoda za ispitivanje i utvrđivanje podrijetla opija. U okviru tog programa Sekretarijat OUN objavio je do danas oko 30 dokumenata, u kojima su izneseni rezultati sistematskih istraživanja kemičara OUN i drugih stručnjaka iz 20 različitih zemalja. U toku ovih ispitivanja ustanovljeno je, da variranja u kemijskim i fizikalnim svojstvima opija iz različitih geografskih područja pružaju realne mogućnosti za prepoznavanje podrijetla droge, i da podaci o sadržaju kodeina, porfiroksin-mekonidina, morfina, narkotina, mekonske kiseline, tebaina i papaverina, i o sastavu pepela, mogu pokazati geografsko podrijetlo mnogih uzoraka opija u ilegalnoj trgovini (1). Osobito su značajne rezultate postigli kanadski autori Barlet i Farmilo (2), koji su određivanje podrijetla droge bazirali na detaljnom određivanju mineralnih sastavina, služeći se metodama spektrografije, spektrofotometrije pomoću plamena i kolorimetrije. No i unatoč ovako široko organiziranim i opsežnim radovima, čini se, da se nijedna od metoda, kojima danas raspolažemo, ne može smatrati potpuno sigurnom u svim slučajevima, iako se kombiniranjem podataka o sadržaju nekoliko sastavina može s velikom vjerojatnošću zaključiti o podrijetlu droge. Imajući pred očima svu složenost i dugotrajnost postupaka, može se ustvrditi, da je određivanje podrijetla opija ostalo i do danas složen i težak posao, koji ne dovodi uvijek do željenih rezultata.

U ovom smo radu pokušali ispitati, mogu li se za utvrđivanje podrijetla opija iskoristiti razlike u apsorpcijskom UV-spektru, koje pokazuju jako razrijeđene vodene iscrpine sirove droge, pa ovdje iznosimo rezultate ispitivanja nekih uzoraka jugoslavenskog opija, koji nam je bio najpristupačniji. U literaturi nismo našli podataka o apsorpcijskom spektru različitih vrsta opija, ni o primjeni ove jednostavne metodike u prepoznavanju geografskog podrijetla droge.

Eksperimentalni dio

U ispitivanjima smo se služili sa 20 različitih primjeraka jugoslavenskog opija, od kojih je 12 bilo iz Makedonije, 3 iz Slavonije i 5 iz okolice Zagreba. Velik dio uzoraka potječe iz zbirke Zavoda za farmakognoziju Farmaceutskog fakulteta u Zagrebu.*) Nismo nažalost raspolagali primjercima iz drugih naših krajeva, gdje je također bilo pokušaja proizvodnje opija. Za 18 uzoraka bio nam je poznat kotar, odakle potječu, a za 2 uzorka (makedonska) nismo znali uže geografsko podrijetlo. Starost ispitanih uzoraka bila je vrlo različita (proizvodnja od god. 1890.—1956.).



Sl. 1. Karakteristične krivulje apsorpcijskog UV-spektra za dvije geografske grupe jugoslavenskog opija (razrjeđenje 1 : 25.000, pH 3,6).
Fig. 1. Typical curves of UV absorption spectra of the two geographical groups of Yugoslavian opium (dilution 1 : 25,000, pH 3.6).

Vodenim iscrpinama uzoraka određen je spektar apsorpcije u području od 230—310 mμ. Mjerenja su vršena na elektronskom spektrofotometru »Marron« tvornice Jobin-Yvon, u kivetama širine 1 cm.

Ustanovili smo, da su za ova mjerenja potrebna vrlo velika razrjeđenja (1 dio droge na 25.000 dijelova vode).

Iako su svi uzorci pokazali približno slična obilježja spektra (maksimum apsorpcije na 286 mμ i minimum između 260 i 265 mμ), ipak su opažene jasne razlike u krivulji apsorpcije između uzoraka iz NR Hrvatske (grupa A) s jedne strane i makedonskih (grupa B) s druge (slika 1.). Razlike su bile najizrazitije u području minimuma apsorpcije. Ovaj se u svih uzoraka grupe A nalazio na području od 260—262 mμ, ne pokazujući vidljivo skretanje s variranjem pH vrijednosti između 2 i 7. S druge strane, minimum apsorpcije svih uzoraka grupe B nalazio se blizu pH 7 na području oko 262 mμ pokazujući u kiselu mediju (od pH 2—5,5) jasno izraženo batokromno skretanje za 2—3 mμ. Zato su i razlike između dvije grupe bile izrazitije u kiselu mediju, negoli u neutralnom.

*) Zahvaljujemo prof. dru. Branki Akačić za podatke o nekim uzorcima, a prof. dru. F. Benzingeru za nekoliko ustupljenih primjeraka droge.

Razlike u apsorpciji između dvije grupe uzoraka postaju lako uočljive mjerenjem ekstinkcije na dvije valne dužine blizu područja minimalne apsorpcije: na 260 i 265 m μ . Za grupu uzoraka A vrijedi, da je $E_{260} < E_{265}$, dok je u grupi B $E_{260} > E_{265}$. Prema tome je kvocijent $\frac{E_{260}}{E_{265}}$ u grupi A uvijek manji, a u grupi B veći od 1.

U tablici 1. donosimo rezultate dobivene mjerenjem ekstinkcije vodenih iscrpina uzoraka jugoslavenskog opija u području od 260—265 m μ , pri pH 3,6 (uz acetatni pufer). Uzorci su poredani prema dobivenim vrijednostima za kvocijent $\frac{E_{260}}{E_{265}}$ od nižih vrijednosti prema višima.

Kako se iz tablice vidi, uzorci iz NR Hrvatske jasno se razlikuju po karakterističnoj apsorpciji u navedenom dijelu spektra od makedonskih uzoraka. Omjer $\frac{E_{260}}{E_{265}}$ u svim uzorcima iz grupe A kretao se od 0,951—0,985, dok je u grupi B bio uvijek iznad 1 (od 1,041—1,170).

Tablica 1 — Table 1

Karakteristike apsorpcijskog spektra razrijeđene vodene iscrpine uzoraka jugoslavenskog opija pri pH 3,6 — Absorption spectral characteristics of diluted water extracts of Yugoslave opium at pH 3,6.

Uzorak — Sample			Osobine spektra Spectral characteristics	
Geografska grupa Geographical group	Kotar District	Starost Age	$\frac{E_{260}}{E_{265}}$	λ min m μ
A	Slav. Požeга	1928	0,951	260
A	Dakovo	1932	0,959	260,5
A	Zagreb	1941	0,960	260
A	Zagreb	1941	0,965	260,5
A	Valpovo	1890	0,971	260,5
A	Zagreb	1941	0,982	261,5
A	Zagreb	1941	0,982	262
A	Zagreb	1941	0,985	261,5
B	Kavadar	1951	1,041	264,5
B	Kočane	1923	1,048	263,5
B	Veles	1951	1,066	264
B	Radoviš	1926	1,070	264,5
B	Prilep	1926	1,085	264,5
B	Strumica	1926	1,087	264
B	nepoznat unknown	?	1,094	264,5
B	nepoznat unknown	1956	1,095	264
B	Kumanovo	1951	1,096	264
B	Kočane	1951	1,113	264,5
B	Štip	1926	1,117	265
B	Veles	1923	1,170	265

Diskusija i zaključak

Prema dobivenim apsorpcijskim spektrima za dvije grupe uzoraka nemoćuće je zaključiti, koje kemijske komponente u drogi uzrokuju ove razlike. Isto je tako teško utvrditi, da li su te razlike posljedica različitih klimatskih uvjeta, obrade ili sastava tla, varijeteta biljke, načina sabiranja ili sušenja droge. Iz tablice je međutim jasno, da starost opija nema utjecaja na rezultat ovih mjerenja.

S obzirom da 5 uzoraka iz okoline Zagreba (od kojih neki potječu od različitih varijeteta makedonskog maka) pokazuju jednaku apsorpciju kao i 3 uzorka iz Slavonije, moguće je ipak, da je klimatski faktor najvjerojatniji uzrok zapaženim razlikama.

U ovom nas radu međutim prvenstveno zanima mogućnost empirijske primjene nađenih razlika za utvrđivanje podrijetla droge. Na temelju dosadašnjih ispitivanja smatramo, da bi se nađene razlike u apsorpcijskom UV-spektru između dvije skupine uzoraka mogle u praksu iskoristiti za razlikovanje makedonskog opija od opija iz nekih sjevernih krajeva naše zemlje. Najprikladniji postupak za određivanje podrijetla jugoslavenskog opija bio bi, prema dosadašnjem iskustvu, ovaj: oko 10 mg uzorka rastrija se s malo acetatnog pufera (pH 3,6), filtrira i dopuni istim puferom do 250 ccm, te se izmjeri ekstinkcija prema čistom puferu na 260 i 265 m μ , u kivetama širine 1 cm. Omjer $\frac{E_{260}}{E_{265}}$ iznad 1 govori u prilog makedonskom opiju, a ispod 1 opiju iz NR Hrvatske.

Međutim zbog ograničenog broja uzoraka, kojima smo raspolagali, nemamo potpune slike o tom, s kolikom se sigurnošću tom metodom može prepoznati geografsko podrijetlo našeg opija, iako je razlika između dvije grupe uzoraka statistički signifikantna. No na temelju činjenice, da od 20 dosada ispitanih uzoraka nismo našli nijednog izuzetka od zapaženog pravila, možemo smatrati, da će procent vjerojatnost biti visok.

Osim velike brzine i jednostavnosti, znatna je prednost ove metode za ispitivanje podrijetla opija i minimalna količina potrebnog uzorka, što može biti od velikog značenja za kriminalistička istraživanja. Praktički se to mjerenje može izvesti i otapanjem 0,2 mg uzorka u 5 ccm pufera, što omogućuje analizu i najmanjih tragova opija. Važno je pritom istaći, da zbog izuzetno visoke apsorpcije samog opija, različita slučajna onečišćenja praktički ne mogu utjecati na rezultat mjerenja. Pokušima smo utvrdili, da najtanji izvanjski sloj, skinut sa same površine opijske mase, pokriven pljesni, listovima maka i drugim mehaničkim onečišćenjima, daje iste rezultate kao i brižljivo homogenizirani uzorak, težak nekoliko grama.

Vjerojatno je, da izložena metoda za jednostavno razlikovanje zasada samo jugoslavenskih vrsta opija ne će u ovom okviru naći neku širu primjenu u borbi protiv ilegalne trgovine ovom opojnom drogom. U toku su međutim sistematska ispitivanja s inozemnim uzorcima opija. Ako bi se sličnim postupkom zapazile stalne i karakteristične razlike u pojedinim vrstama opija stranog podrijetla, mogla bi ova metoda, osobito zbog malene količine potrebnog uzorka, znatno pridonijeti uspješnijem otkrivanju podrijetla i izvora ilegalne trgovine opijem u različitim zemljama.

Izvod

Određivanjem apsorpcijskog UV-spektra vrlo razrijeđenih vodenih iscrpina jugoslavenskog opija zapažene su jasne razlike između 12 uzoraka iz Makedonije i 8 uzoraka iz nekih sjevernih područja FNRJ. Vrijednost za E_{260} , uz pH 3,6 bila je u makedonskih primjeraka uvijek viša, a u primjeraka iz Slavonije i okoline Zagreba niža od vrijednosti za E_{265} . Nađena razlika može se iskoristiti za utvrđivanje geografskog podrijetla našeg opija. Za određivanje su dovoljne minimalne količine uzorka (0,2 mg).

(Iz Zavoda za ispitivanje i kontrolu lijekova u Zagrebu.)

Determination of the origin of Opium by means of Ultraviolet Absorption Spectrophotometry I.

Differentiation between crude Opium of some regions of Yugoslavia

By Lj. Grljić and J. Petričić

Summary

By determining the ultraviolet absorption spectra of diluted water extracts of opium (1 : 25.000) from two different parts of Yugoslavia, significant differences have been found. Absorption spectra of 12 samples from Macedonia (group B), compared with 8 samples from some northern parts of Yugoslavia (group A), showed a typical bathochromic shift, more evident in acid medium (at pH 2 — 5.5), especially over the range of the absorption minimum (260 — 265 m μ). It has been found that the extinction readings at 260 m μ in samples of group A were lower, while those of group B were higher than extinction values at 265 m μ .

On basis of the obtained spectral differences a simple and rapid method for the determination of the origin of Yugoslave opium has been proposed. The determination consists in measuring extinctions of the buffered water extracts (pH 3.6) at two wavelenghts only (260 and 265 m μ). The quotient $\frac{E_{260}}{E_{265}}$ higher than 1 indicates the Macedonian origin of the drug, while that lower than 1 indicates opium from the northern parts of Yugoslavia. The proposed empiric method is a very sensitive one, and extremely small amounts of the sample are required (0,2 mg).

The authors believe, that the climate factor could be the cause of the difference obtained.

Systematic examinations on similar basis with opium samples from other countries are being carried out.

(From the Institute for the Control of Drugs, Mlinarska 38, Zagreb, Croatia.)

Literatura — References

- (1) Bulletin on Narcotics, V, 1, 8—14 (1953); VIII, 2, 38—39 (1956).
- (2) J. C. Bartlet, C. G. Farmilo, Nature 174, 407—8 (1954); Canadian Journal of Technology, 33, 134—151 (1955).