

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN VON HEROINPROBEN

(Aktualisierte Kurzfassung)

H. NEUMANN (BKA, Wiesbaden)

Die Rauschgiftsituation in der Bundesrepublik Deutschland ist seit der 2. Hälfte der 70er Jahre durch einen dramatischen Anstieg der Heroinsicherstellungen gekennzeichnet (1). Um dieser Herausforderung zu begegnen, wurde von der Bundesregierung ein Programm initiiert, das u.a. die Gewinnung neuer und vertiefter Informationen aus den chemischen und physikalischen Analysendaten sichergestellter Heroinproben und durch deren Vergleich zum Ziel hatte. Diese Vergleichsuntersuchungen sollten neue Ansätze für Ermittlungen, beweis erhebliche Befunde für Gerichtsverfahren sowie Aussagen zur Herkunft des Heroins aus bestimmten Grossregionen ermöglichen.

Als Hauptmethode zur Charakterisierung von Heroinproben wurde im Bundeskriminalamt die Gaschromatographie (GC), d.h. eine der wichtigsten Analysenmethoden des forensischen Chemikers (2) ausgewählt und mit gepackten Säulen u.a. erfolgreich bei der Stabilitätsprüfung illegaler Proben eingesetzt (3). Um Verbesserungen bezüglich Auftrennung und Empfindlichkeit zu erreichen, begannen wir bereits 1979 Kapillarsäulen zu verwenden, da diese hochauflösende Technik für aussagekräftige Vergleichsuntersuchungen eindeutige Vorteile bietet (4). Die hohe Selektivität des entwickelten Kapillar-GC-Verfahrens mit Silylierung der Proben zeigte sich u.a. daran, dass auch komplexe Gemische von Opiumalkaloiden und -derivaten, Verschnittstoffen mit Wirkstoffcharakter sowie Inertstoffen (Zucker u. a.) in einem Analysenlauf getrennt und damit eindeutig charakterisiert und bestimmt werden können. Unabhängige Forschungsarbeiten in anderen Laboratorien belegen die hohe Aktualität der Kapillar-GC in diesem Bereich der Betäubungsmittelanalytik (5 - 8). Die Methode ist auch gut zur Bestimmung der Alkaloide in Opium und Rohmorphin geeignet (9).

Mit Hilfe des Kapillar-GC-Verfahrens zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile wurden über viele Jahre im Routinebetrieb vergleichbare Analysendaten von Heroinsicherstellungen gewonnen und ausgewertet. Dabei wurden sowohl Beispiele für erfolgreiche Anwendungen im direkten Probenvergleich im Bundeskriminalamt wie auch überregional zwischen verschiedenen Laboratorien von Bund und Ländern (10) aufgezeigt. Ebenso war eine Klassifizierung der Proben bezüglich der Herkunft aus Grossregionen (Nah-/Mittelost, Südostasien etc.) aufgrund der gewonnenen Analysendaten möglich (11). Eine unabhängige Arbeit des britischen nationalen Zoll-Laboratoriums bestätigt diese Erkenntnisse (12).

Weitere Arbeiten, die z.T. in Kooperation mit Kollegen des hessischen Landeskriminalamtes durchgeführt wurden, beschäftigten sich mit der Identifizierung (13) sowie der chromatographischen Bestimmung (14, 15) von 3-O- und 6-O-Acetylmorphin insbesondere bei Herstellung und Zersetzung von Heroin. Vergleichbare Befunde erhielt auch der Kollege Huizer in den Niederlanden (16).

Als zweites unabhängiges Verfahren zum Heroinvergleich neben der Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile haben wir seit 1981 basierend auf Vorarbeiten der amerikanischen Drug Enforcement Administration (17) eine "Profiling (Fingerprinting)"-Methode zum detaillierten Studium der Spurenverunreinigungen mit Hilfe der Kapillar-GC entwickelt (18). Bei dieser sehr spezifischen Methode werden die Verunreinigungen aus der Heroinprobe mit Toluol extrahiert, der Extrakt wird derivatisiert und anschliessend mit Kapillar-GC untersucht. Die hohe Trennkraft der Kapillarsäule ist notwendig, um ein komplexes chromatographisches Profil zu erhalten, das charakteristisch für die gegebene Probe ist. Konventionelle gepackte Säulen (17) bzw. HPLC-Methoden (19, 20) sind zwar teilweise in kürzerer Zeit durchführbar, zeigen aber infolge mangelnder Auftrennung viele Spurenbestandteile nicht an. Vergleichbare Resultate zur Reproduzierbarkeit, Spezifität und Verlässlichkeit des Kapillar-GC-Verfahrens wurden auch in anderen kriminaltechnischen Laboratorien gewonnen (21 - 23). Es hat sich bei vielen Heroinvergleichsanalysen und bei herkunftsbezogenen Fragestellungen bewährt.

In ausgezeichneter internationaler Zusammenarbeit mit dem Special Testing and Research Laboratory der Drug Enforcement Administration, USA, wurden viele der Einzelkomponenten in den chromatographischen Profilen identifiziert (22). Als Isolierungsmethode wurde die HPLC eingesetzt (24) und bei hochreinen Proben wird der Einsatz eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) empfohlen (25). Die Mehrzahl der Spurenverunreinigungen besteht aus Nebenprodukten der Acetylierung der Opiumalkaloide Thebain, Narcotin, Morphin, Codein und Norlaudanolin, die vielfach im Rohmorphin enthalten sind. Bemühungen zur Ausweitung des Verfahrens auf andere Rauschgifte sind im Gange (9).

Diese Zusammenfassung hat gezeigt, dass viele Fortschritte bei der vergleichenden Heroinanalyse in den letzten Jahren erreicht worden sind. Die Forschungsanstrengungen im Bundeskriminalamt fügen sich dabei nahtlos in internationale Bemühungen auf diesem hochaktuellen Gebiet der Forensischen Chemie ein.

Literatur

- (1) Butke, H.: Drogenmissbrauch und illegaler Drogenhandel weltweit verschärft.
Deutsche Apoth.-Ztg 123, 569 - 573 (1983).

- (2) Manura, J.J., Chao, J.M. und Saferstein, R.:
The Forensic Identification of Heroin.
J. Forensic Sci. 23, 44 - 56 (1978).
- (3) Gloger, M., Neumann, H.:
Untersuchungen zur Stabilität illegaler Heroinproben.
Arch. Kriminol. 166, 89 - 98 (1980).
- (4) Gloger, M., Neumann, H.:
Analyse von Heroinproben mit der Kapillargaschromatographie. Vergleiche von Glaskapillartrennsäule und gepackter Säule.
Forensic Sci. Int. 22, 63 - 74 (1983).
- (5) Demedts, P., Van den Heede, M., J. Van der Verren und Heyndrickx, A.:
Combined Use of Fused Silica Capillary Columns and Nitrogen-Phosphorus Detection for the Toxicological Analysis of Illicit Heroin Samples.
J. Anal. Toxicol. 6, 30 - 33 (1982).
- (6) Chiarotti M., Carnevale, A. und De Giovanni, N.:
Capillary Gas Chromatographic Analysis of Illicit Diamorphine Preparations.
Forensic Sci. Int. 21, 245 - 251 (1983).
- (7) Plotczyk, L.L., Larson, P.:
Advances in Fused-Silica Column Technology for the Analysis of Underivatized Drugs.
J. Chromatogr. 257, 211 - 226 (1983).
- (8) Barni Comparini, I., Centini, F. und Pariali, A.:
High Resolution Gas Chromatography: Simultaneous Detection of Narcotics, Adulterants, and Diluents in Street Samples.
HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 7, 140 - 141 (1984).
- (9) Neumann, H.:
Analysis of Opium and Crude Morphine Samples by Capillary Gas Chromatography. Comparison of Impurity Profiles.
J. Chromatogr. 315, 401 - 411 (1984).
- (10) Müller, E.M., Neumann, H., Fritschi, G., Halder, T. und Schneider, E.:
Vergleichende gaschromatographische Untersuchungen von Heroinproben. Ergebnisse eines Pilotprojektes in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1982.
Arch. Kriminol. 173, 29 - 35 (1984).

- (11) Neumann, H.:
Herkunftsbezogene Erkenntnisse beim Heroin-Analyse-Programm für die Jahre 1978 - 1983.
KT-Material-Information (nur für den Dienstgebrauch),
Ausgabe 3, 89 - 92, Wiesbaden, Juli 1984.
- (12) O'Neill, P.J., Baker, P.B. and Gough, T.A.:
Illicitly Imported Heroin Products: Some Physical and
Chemical Features Indicative of Their Origin.
J. Forensic Sci., 29, 889 - 902 (1984).
- (13) Neumann, H., Vordermaier, G.:
Anwendung der NMR-Spektrometrie zur schnellen Identifizierung von 3-O- und 6-O-Monoacetylmorphin in Heroinproben.
Arch. Kriminol. 167, 33 - 42 (1981).
- (14) Bernhauer, D., Fuchs, E.F., Gloger, M. und Neumann, H.:
Zum Auftreten von 0³-Monoacetylmorphin in Heroinproben.
Reaktionsablauf der Diacetylmorphinherstellung aus Morphin-Hydrochlorid und Morphin-Base sowie quantitative Bestimmung von 0³-Monoacetylmorphin in Heroinproben des illegalen Handels.
Arch. Kriminol. 168, 139 - 148 (1981).
- (15) Bernhauer, D., Fuchs, E.F. und Neumann, H.:
Nachweis von 3-O-Acetylmorphin als Zersetzungsprodukt des Diacetylmorphins (Heroin) mit HPLC und Capillar-GC.
Reaktionsablauf der Heroinzersetzung und Bedeutung der Zersetzungsprodukte für die Charakterisierung von illegalen Heroinproben.
Fresenius Z. Anal. Chemie 316, 501 - 504 (1983).
- (16) Huizer, H.:
Analytical Studies on Illicit Heroin I. The Occurrence of 3-O-Monoacetylmorphine.
J. Forensic Sci. 28, 32 - 39 (1983).
- (17) Allen, A.C., Cooper, D.A., Harper, C. and Moore, J.M.:
Unveröffentlichte Ergebnisse.
Drug Enforcement Administration, Mc Lean, VA, USA,
(1980).
- (18) Neumann, H., Gloger, M.:
Profiling of Illicit Heroin Samples by High-Resolution Capillary Gas Chromatography for Forensic Application.
Chromatographia 16, 261 - 264 (1982).

- (19) Huizer, H.:
Analytical Studies on Illicit Heroin II. Comparison of Samples.
J. Forensic Sci. 28, 40 - 48 (1983).
- (20) Law, B., Joyce, J.R., Bal, T.S., Goddard, C.P. Japp, M. and Humphreys, I.J.:
Characterisation and Comparison of Illicit Heroin by Gas Chromatography and High-Performance Liquid Chromatography.
Anal. Proc.-(London) 20, 611 - 613 (1983);

Law, B., Goddard, C.P., Japp, M. and Humphreys, I.J.:
The Characterisation of Illicit Heroin by the Analysis of Impurities Using High-Performance Liquid Chromatography.
J. Forensic Sci. Soc. 24, 561 - 567 (1984).
- (21) Najam, A.R., Bower, T.D. and Angelow, N.:
Comparison of Impurities in Illicit Heroin Samples by Capillary Gas Chromatography.
Interner Bericht U.S. Army Criminal Investigation Laboratory Europe, Frankfurt/Main, April 1984.
- (22) Allen, A.C., Cooper, D.A., Moore, J.M. Gloger, M. and Neumann, H.:
Illicit Heroin Manufacturing Byproducts: Capillary Gas Chromatographic Determination and Structural Elucidation of Narcotine - and Norlaudanosine - Related Compounds.
Anal. Chem. 56, 2940 - 2947 (1984).
- (23) Clark, C.C., Romano, A.:
Comparative Analyses.
Vortrag bei American Chemical Society, 189th National Meeting, Miami Beach, Florida, USA, 28. April - 03. Mai, 1985.
- (24) Lurie, I.S., Allen, A.C.:
Isolation, Separation and Detection via High-Performance Liquid Chromatography of Acidic and Neutral Acetylated Rearrangement Products of Opium Alkaloids.
J. Chromatogr. 317, 427 - 442 (1984).
- (25) Moore, J.M., Allen, A.C. and Cooper, D.A.:
Determination of Manufacturing Impurities in Heroin by Capillary Gas Chromatography with Electron Capture Detection after Derivatization with Heptafluorobutyric Anhydride.
Anal. Chem. 56, 642 - 646 (1984).