

Nachweis von γ -Hydroxybutyrat (GHB), γ -Butyrolacton (GBL) und 1,4-Butandiol (BD) in Getränken

Markus Schläpfer und Michael Bovens

Wissenschaftlicher Dienst, Stadtpolizei Zürich, Zeughausstrasse 11, CH-8004 Zürich

Zusammenfassung

Eine rasche Identifikation von sichergestelltem GHB, GBL und BD aus Getränkerestflüssigkeiten von Vergewaltigungsdelikten mit Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie in Totalreflexion (ATR FTIR) wird vorgestellt. Durch einfache Flüssigextraktion mit Ethylacetat lassen sich die Wirkstoffe – sofern sie in der üblichen, wirksamen Konzentration vorliegen – noch in 1 ml Restflüssigkeit problemlos nachweisen (Erfassungsgrenze bei 0.1% (w/w) GHB bzw. 0.1% (w/w) GBL).

Einleitung

γ -Hydroxybutyrat (GHB, "Liquid Ecstasy", 4-Hydroxybutyrat) ist ein effizienter Unterdrücker des zentralen Nervensystems und ein wirksames Schlafmittel trotz seiner geringen Potenz. Da GHB in flüssiger Form praktisch geruchs- und geschmackslos ist, wird es gelegentlich auch als sogenannte "date rape drug" oder "knock-out drops" kriminell verwendet. In Experimenten wurde GHB therapeutisch schon bei Narkolepsie eingesetzt und in den 60er Jahren als Schmerz- und Narkosemittel geprüft. Es ist in der Schweiz seit der letzten Änderung der Betäubungsmittelverordnung-Swissmedic vom 31.12.2001 dem Betäubungsmittelgesetz unterstellt. Juristisch nicht restlos geklärt ist die Lage beim γ -Butyrolacton (GBL), das zwar weder in der Betäubungsmittel- noch in der Vorläuferverordnung-Swissmedic explizit aufgeführt wird, über den Gesetzestext, der auch Salze und Ester der gelisteten Betäubungsmittel miteinschliesst, aber chemisch eindeutig subsummiert werden kann. Anders verhält es sich beim 1,4-Butandiol (BD), das in der Verordnung in keiner Art und Weise aufgeführt wird.

Metabolismus

Die Substanzen GBL und BD werden bekanntlich im Körper rasch zu GHB metabolisiert [7] und zeigen auch dementsprechend Wirkung. Die Drogenszene hat sich nach der Unterstellung des GHB unter das Betäubungsmittelgesetz sofort angepasst, sodass heute vorwiegend GBL gehandelt wird. Juristisch wird diesem Faktum kaum Rechnung getragen, denn betäubungsmittelrechtlich sei für das Strafmass jeweils der Ausgangsstoff massgebend.

Wirkung

Eine Dosis von 10 mg/kg GHB führt zu einer kurzzeitigen Amnesie, 20-30 mg/kg verursachen Schläfrigkeit, und 50-70 mg/kg induzieren Schlaf und Hypotonie. GHB wird rasch, aber unvollständig aus dem Gastrointestinaltrakt resorbiert. Die Wirkung tritt nach etwa 15 Minuten ein. Die Wirkdauer wird mit 4-6 Stunden angegeben [4].

Analytik

In der Literatur sind diverse Farb-Schnelltests beschrieben, die aber für ein derart einfaches Molekül kaum spezifisch sein können. [1,2,3,8]. Zudem sind viele Schnelltests auf Urin-Untersuchungen ausgelegt – Getränkeinhaltsstoffe wie Zucker und andere können die Analyse stören [1]. Für die rasche forensisch-chemische Beurteilung bzw. Nachweis von Asservaten von fraglichen „date rape assaults“ wurde deshalb eine einfache, schnelle und spezifische Alternativmethode gesucht und in der Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) gefunden. Basierend auf den Arbeiten von Chappell et al [5] wurde die Extraktion von GHB, GBL und BD aus diversen Getränken überprüft und vereinfacht.

Methoden und Material

1-3 ml der Probelösung werden mit 1M HNO₃ auf einen pH-Wert von ca. 3 gebracht (Überprüfung mit pH-Streifchen). Bei pH 3 ist das Verteilungsgleichgewicht für GHB (pK_a 4.71) auf der Seite der freien Säure, aber die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktionen zwischen der freien Säure und GBL sind vernachlässigbar klein [5, 9]. Innert 6 Tagen bei Raumtemperatur konnte mit dieser Vortestmethode keine signifikante Umsetzung von GBL bzw. GHB festgestellt werden. Beide Analyten konnten auch nach 6 Tagen in Redbull™ (pH ca. 3.4) bzw. Coca Cola Light™ (pH ca. 3.0) noch uneingeschränkt nachgewiesen werden. BD verhält sich betreffend pH-Wert indifferent.

Für die flüssig/flüssig Extraktion wird Ethylacetat verwendet. Die Probelösung wird mit 1 ml Lösungsmittel während 30 Sekunden kräftig geschüttelt und anschliessend zur Phasentrennung stehen gelassen (nötigenfalls zentrifugiert). Die überstehende, organische Phase wird mit einer Pasteurpipette in ein zweites Gefäss transferiert und bei milden Temperaturen (60°C) mit Luft oder Stickstoff abgeblasen, bzw. eingedampft. Der Rückstand wird in einem Tropfen Ethylacetat aufgenommen und für die FTIR-Analyse auf der ATR-Diamant-Zelle (Goldengate) verwendet.

Für stark matrixbelastete Proben wird - falls möglich - eine Blindprobe als Referenz mitaufgearbeitet. Das Probenspektrum wird vor der Auswertung mit der Spektrendatenbank durch subtrahieren des Blindprobenspektrums "gesäubert". Dies war bei unseren Untersuchungen aber nur für Proben mit DB notwendig. Alternativ kann das Getränk vor der Extraktion eingengt werden um eine bessere Effizienz zu erzielen.

Resultate

Sowohl GBL, als auch GHB konnten aus allen untersuchten Getränken mit einer einfachen Ethylacetat-Extraktion isoliert und mit FTIR untersucht werden. BD kann nach Spektrensabtraktion des Blindspektrums ebenfalls identifiziert werden (Abb. 1-6). Zur Erfassungsgrenzenbestimmung wurden Coca Cola™ Proben auf 0.1% (w/w) GHB bzw. 0.1% (w/w) GBL gestellt und erfolgreich getestet. Der gleiche Versuch wurde auch mit einer 0.01% (w/w) MDMA haltigen Probe durchgeführt. Die gleiche Versuchsreihe wurde mit Orangensaft, Henkel Trocken™, Coca Cola™, Coca Cola light™, Rivella™ und Wasser erfolgreich getestet.

Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere GBL und GHB aus diversen Getränken (Rivella™, Coca Cola™, Coca Cola light™, Henkel Trocken™, Orangensaft, Red Bull™) mit Ethylacetat mit geringem Aufwand extrahiert werden können. Etwas schwieriger ist die Situation im Fall von BD, das in Wasser ausgezeichnet löslich ist und sich nur zu geringen Anteilen im verwendeten Extraktionsmittel verteilt. Durch mehrfache Extraktion mit Ethylacetat kann die Extraktionseffizienz nicht entscheidend gesteigert werden. Auch Aussalzen der Extraktionslösung brachte nicht die entscheidende Wirkung. Möglich ist das Abblasen oder Abdampfen der wässrigen Phase und Aufnehmen des Rückstands in Ethylacetat. Die Siedepunkte liegen bei allen 3 Verbindungen deutlich über 100 °C (Smp. Na-GHB: 146-149 °C ; Sdp. GBL: 201 °C ; Sdp. BD: 230 °C).

Die Analyse mittels FTIR ist für GHB und GBL problemlos, im Fall von BD muss sonst vor allem für tiefkonzentrierte Proben vor der Identifikation mittels FTIR eine Spektrensabtraktion mit der extrahierten Matrix vorgenommen werden.

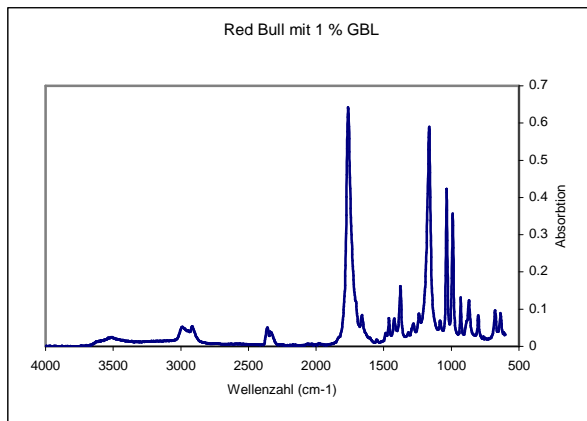


Abb. 1: Red Bull™ mit 1 % GBL versetzt

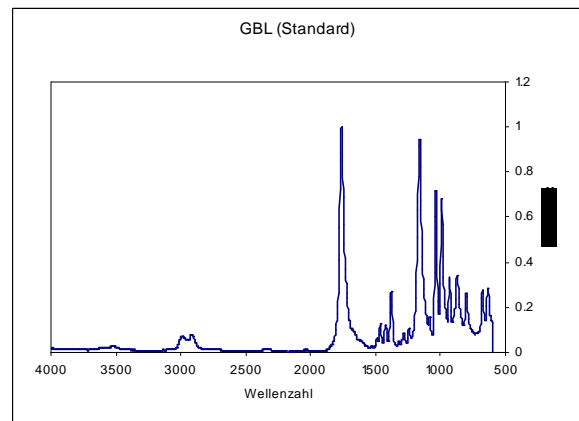


Abb. 2: GBL Referenzsubstanz

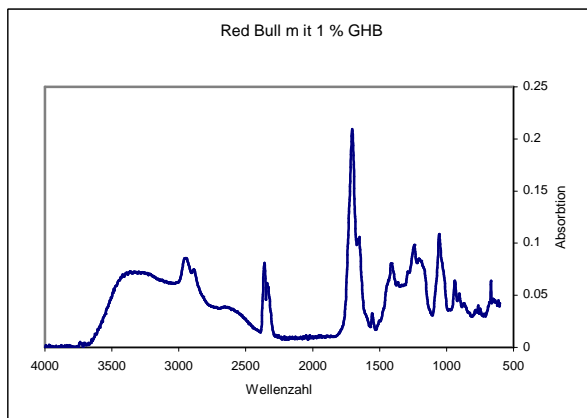


Abb. 3: Red Bull™ mit 1 % GHB versetzt

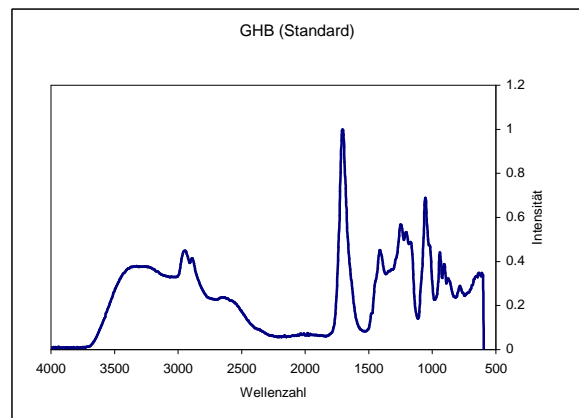


Abb. 4: GHB Referenzsubstanz

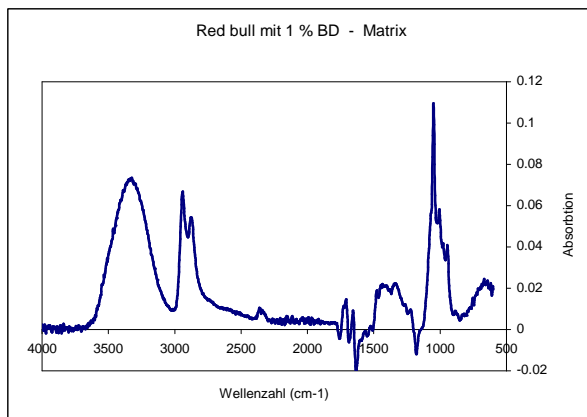


Abb. 5: Red Bull™ mit 1 % BD versetzt

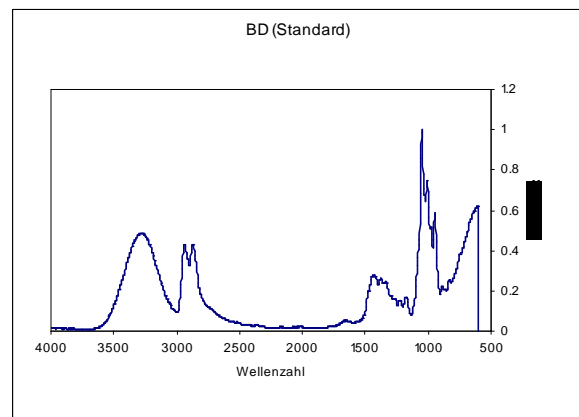


Abb. 6: BD Referenzsubstanz

Abb. 1 – 6: Untersuchungen mit Red Bull™ und zugesetztem GBL, GHB und BD in "sinnvollen" Konzentrationen.

Mit dieser Methode ist somit eine einfache und rasche Alternative zu den herkömmlichen Farb-Schnelltests und eine Ergänzung zu der etwas aufwändigeren GC-MS Analyse gegeben.

Literatur

- [1] Alston II WC, Ng K, Rapid colorimetric screening test for γ -hydroxybutyric acid (liquid X) in human urine, *Forensic science international* 126(2002) 114-117
- [2] Morris JA, Application of the hydroxamic acid test for presumptive GBL detection, *CLIC Journal* 15(2005)3: 7-8
- [3] Meyers JE, Almirall JR, A study of the effectiveness of commercially available drink test coasters for the detection of "date rape" drugs in beverages, *J.Anal. Toxicol.* 28(2004): 685-688

- [4] Kupferschmidt H, Akute Intoxikationen mit Drogen, Therapeutische Rundschau 60(2003)6: 341-346
- [5] Chappell JS, Meyn AW, Ngim KK, The extraction and infrared identification of gamma-hydroxybutyric acid (GHB) from aqueous solutions, J Forensic Sci 49(2004)1: 1-8
- [6] Iten PX, Oestreich A, Lips R, Brabetz M, Eine neue Droge erreicht die Schweiz: Koma nach Einnahme von GHB, Schweiz Med Wochenschr 130(2000): 356-361
- [7] Couper FJ, Marinetti LJ, γ -Hydroxybutyrate (GHB) – Effects on Human Performance and Behavior, Forensic science review Vol. 14 No. 01/02 (Jan 2002):101 ff
- [8] Bell SC, Oldfield LS, Shakleya DM, Petersen JL, Mercer JW – Chemical Composition and Structure of the Microcrystals Formed Between Silver(I) and γ -Hydroxybutyric Acid and γ - Hydroxyvaleric Acid, J Forensic Sci, 51(2006)4:808-811
- [9] Ciolino LA, Mesmer MZ, Satzger RD, Machal AC, McCauley HA, Mohrhaus AS; The Chemical Interconversion of GHB and GBL: Forensic Issues and Implications; J Forensic Sci 2001;46(6):1315-1323

Stellenausschreibung

Am Institut für Rechtsmedizin des Universitätsklinikum Bonn, ist voraussichtlich ab dem 01.05.2007 die zunächst auf 2 Jahre befristete Stelle einer/eines

**Naturwissenschaftlerin/Naturwissenschaftlers (Chemie/Pharmazie)
bzw.**

Chemieingenieurin/Chemieingenieurs

zu besetzen.

Das Einsatzgebiet liegt im Bereich der **forensischen Toxikologie**. Vorausgesetzt werden Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik, insbesondere in den Bereichen Gaschromatographie / Massenspektrometrie sowie Hochleistungsflüssigkeitschromatographie / Massenspektrometrie, eingehende Kenntnisse aller modernen Untersuchungsmethoden und im Qualitätsmanagement sowie eine anerkannte wissenschaftliche Qualifikation (i.d.R. Promotion). Die/der Stelleninhaber/er ist in die studentische Lehre eingebunden und sollte Interesse an einer wissenschaftlichen Tätigkeit sowie ausgezeichnete Organisationsqualitäten besitzen.

Die Vergütung erfolgt bis Verg.Gr. IIa BAT. Das Universitätsklinikum Bonn strebt einen höheren Anteil von Frauen im Wissenschaftsbereich an, deshalb bitten wir qualifizierte Wissenschaftlerinnen nachdrücklich, sich zu bewerben. Schwerbehinderte werden bei gleicher Eignung bevorzugt.

Wenn Sie sich für diese Position interessieren, senden Sie bitte umgehend Ihre **vollständigen und aussagekräftigen** Bewerbungsunterlagen an das Institut für Rechtsmedizin, z.Hd. Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Mußhoff, Stiftsplatz 12, 53111 Bonn. Telefonische Anfragen werden nicht entgegen genommen.