



Co-funded by the Prevention of and Fight
against Crime Programme of the European Union

Primerjave kokaina v praksi

Dr. Tomaž Gostič

Nacionalni forenzični laboratorij, 28. in 29. september 2016



Proizvodnja kokaina

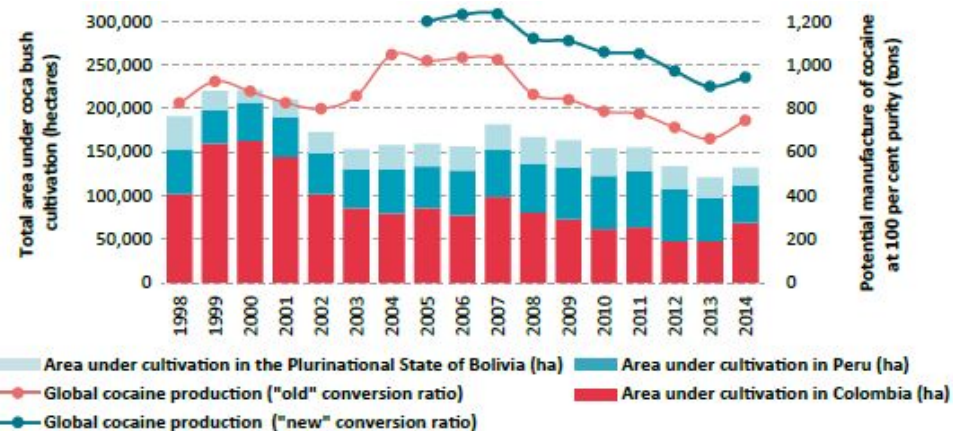
Kokain je naravna droga. Pridobivajo ga iz listov grma "koka". Listi koke vsebujejo od 0,5 % do 2 % alkaloidov, med katerimi je največ kokaina (do 80 %). Rastlina uspeva skoraj izključno v goratih predelih in s pragozdovi poraščeni severno-zahodni Južni Ameriki.



Kolumbija je po letu 2014 zopet največja proizvajalka kokaina, sledijo ji Peru, Bolivija in Čile. Nekaj manjših nasadov in proizvodnje je še v Ekvadorju in Venezueli.

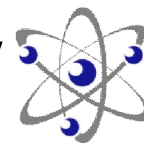


Globalno gojenje grmov rastline koka in proizvodnja kokaina v obdobju 1998-2014, vir UNODC.

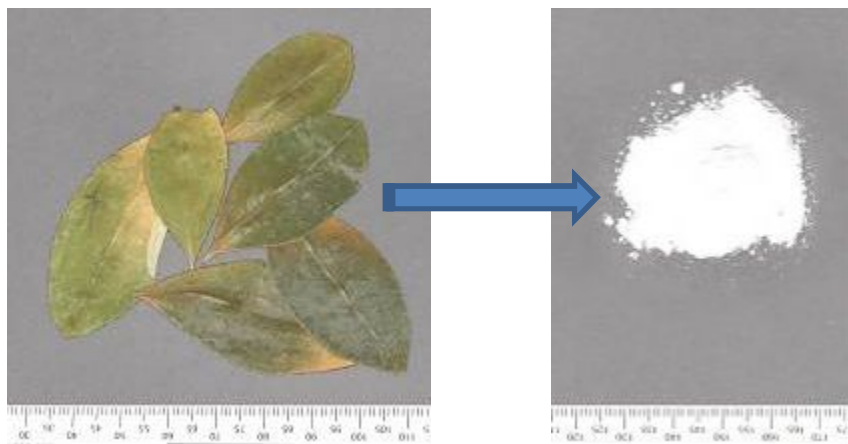


Opomba: količina proizvedenega kokaina se izračunava na dva načina (stari in novi način pretvorbe iz površin nasadov).

Proizvodnja kokaina - variacije postopkov



EUROPEAN PROJECT
RESPONSE
to challenges in forensic drugs analyses



Slika: Posušeni listi koka rastline in izoliran kokain.

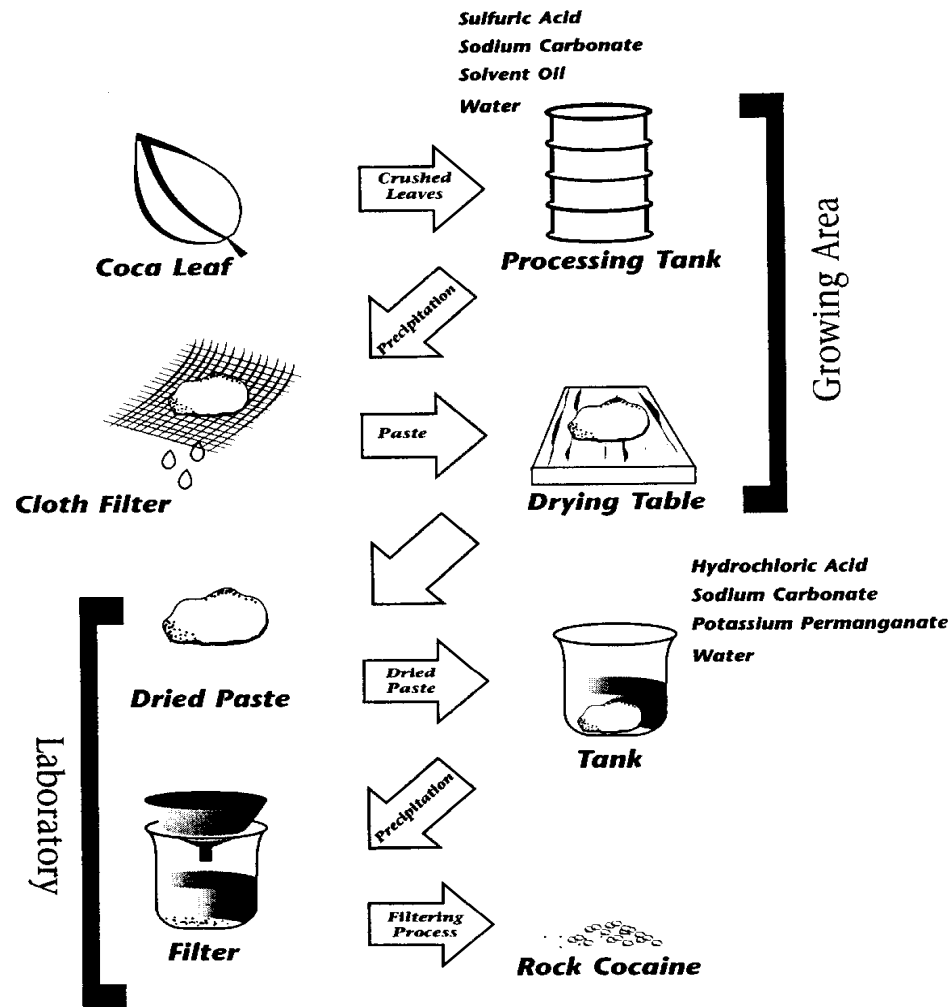
Proizvodnja (izolacija) kokaina iz listov običajno poteka v treh osnovnih zaporednih procesih. Prvi je pridobivanje kokain paste iz listov koke, sledi izolacija kokaina v obliki proste baze in na koncu pretvorba kokaina iz proste baze v obliko soli hidroklorida.

Posamezni koraki postopka se med različnimi regijami nekoliko razlikujejo, vendar gre vedno za enako tehniko pridobivanja, ki temelji na principih ekstrakcije, oksidacije in obarjanja.

Tipični naftni derivati za ekstrahiranje koka listov: motorni bencin - Kolumbija, mešanica kerozin/dizel - Bolivija, kerozin-Peru.

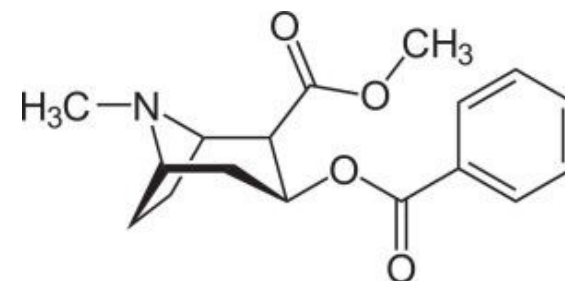
Večino kokain baze v ilegalnih laboratorijih pretvorijo v obliko hidroklorida. Postopek pretvorbe vključuje uporabo solne kisline in topil. Tipična uporaba komercialnih topil: etilacetat (92%), n-propil acetat (80%), izobutil acetat (73%), aceton (61%), 2-butanon (51%) dietileter (45%) itd. (Vir: ocena glede na pogostost zaznanih ostankov topil v NFL preiskovanih vzorcih).

SHEMA: Postopek proizvodnje kokaina (baze).



Ulični kokain = kokain + primesi

Ulični kokain vedno vsebuje primesi, ki jih zaznamo z instrumentalnimi analizami. Glede na izvor lahko primesi v kokainskih mešanicah razvrstimo v tri kategorije, in sicer: naravne primesi, namenoma dodane primesi in nečistoče iz postopkov pridobivanja.



Naravne primesi

- Med naravne primesi štejemo tiste, ki se ekstrahirajo pri postopku izolacije kokaina iz listov rastline koka. V vzorcih nezakonitega kokaina se pogosto pojavljajo s kokainom ko-ekstrahirani alkaloidi, med katerimi prevladujejo truksilini (11 izomer, njihova skupna vsebnost je glede na spojino kokain tudi do 10 %). Razmerje in vsebnost alkaloidov sta edinstvena in odvisna od sorte rastlin, pogojev gojenja, geografskega področja rasti in deloma tudi od načina postopka izolacije kokaina iz listov koke.

Namenoma dodane primesi

- Običajno se na ilegalnem trgu kokainu dodajajo primesi zaradi večjega zaslužka (povečanje mase snovi), pa tudi zaradi iskanja novih učinkov (modificirano delovanje osnovne droge). Tovrstne primesi delimo na neaktivne in aktivne dodatke. Večina aktivnih dodatkov se popolnoma legalno uporablja v farmacevtskih pripravkih. Poleg lokalnih anestetikov, ki pri uživalcih simulirajo anestetične lastnosti kokaina, lahko med aktivne dodatke uvrstimo tudi stimulanse (enako kot kokain stimulirajo centralni živčni sistem). Kot neaktivni dodatki se pogosto uporabljajo predvsem ogljikovi hidrati (npr. laktoza, glukoza, saharoza, manitol, redkeje pa škrob) in druge snovi (npr. snovi na bazi karbonatov).

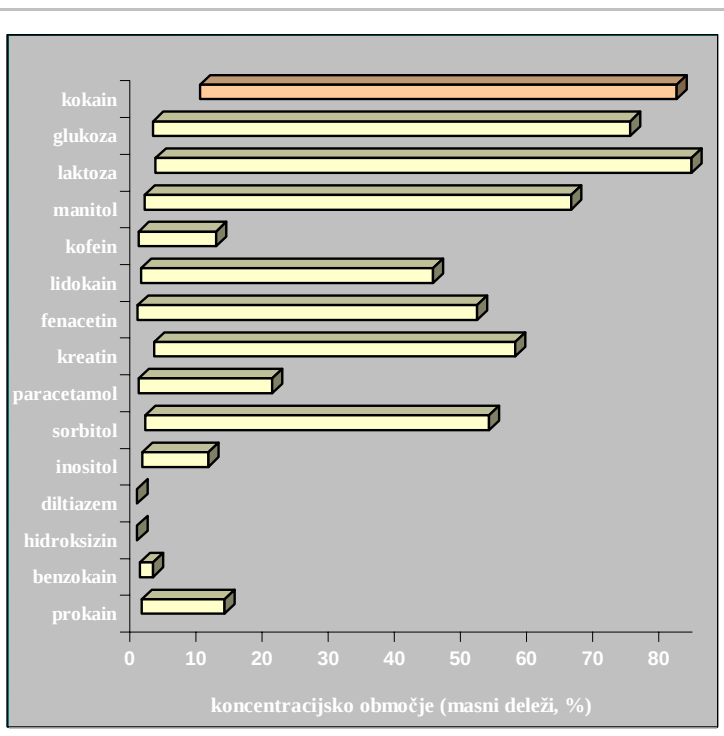
Nečistoče iz postopka izolacije kokaina

- V vzorcih lahko dokažemo ostanke nekaterih topil (dietil eter, aceton, metil etil keton, etil acetat, heksan, toluen, diklorometan...), ujetih v kristalni strukturi kokaina, ter sledi anorganskih snovi in mikroelementov, ki izvirajo tako iz osnovnih surovin kot tudi iz reagentov, ki so jih uporabili v postopku pridobivanja.

Ulični kokain = kokain + primesi

Koncentracijsko območje vsebnosti dodatkov (masni %) v zaseženih kokainskih mešanica v Sloveniji za obdobje 2004-05.

spojina	število vz. in delež pojavljanja		konc. območje	
	N_d^*	N_d/N_s^{**} (%)	min (%)	max (%)
kokain	190	100	9,5	72
glukoza	117	61,6	2,4	72,1
laktoza	79	41,6	2,8	81
manitol	60	31,6	1,1	64,5
kofein	54	28,4	0,2	11,7
lidokain	43	22,6	0,6	44,1
fenacetin	42	22,1	0,1	51,3
kreatin	41	21,6	2,6	54,5
paracetamol	12	6,3	0,2	20,2
sorbitol	10	5,3	1,2	52,0
inozitol	9	4,7	0,8	10,0
diltiazem***	8	4,2	-	-
hidroksizin***	7	3,7	-	-
benzokain	6	3,2	0,4	2,0
prokain	5	2,6	0,7	12,5



* N_d pomeni število vzorcev, v katerih smo določili posamezno spojino.

** N_d/N_s pomeni delež analiziranih vzorcev, v katerih je bila prisotna posamezna spojina.

***Diltiazem in hidroksizin sta bila le kvalitativno določena.

Tipične zaznane hlapne primesi v vzorcih kokaina, zaseženih v obdobju okt 2014 -feb 2016.

Compound name	Possible origin(s) of compound	Frequency of appearance (%) of the target peaks
CH ₃ Cl	by-product in cocaine production	100,00
methyl ethyl ether	unknown source (most likely by-product)	96,10
CH ₃ CH ₂ Cl	by-product in cocaine production	92,20
methyl <i>i</i> -propyl	component in oxygenate solvent	9,80
ethanol	solvent or by-product in cocaine production	96,10
diethyl ether	oxygenate solvent	45,10
2-chloropropane	by-product in cocaine production	9,80
methyl propyl ether	solvent (used as an alternative to diethyl ether)	33,30
acetone	oxygenated solvent	51,00
isopropanol	oxygenated solvent	49,00
methyl acetate	by-product in cocaine production	84,30
CH ₂ Cl ₂	solvent	60,80
methyl pentan	petroleum ether	78,40
<i>i</i> -butyl methyl eter	component in oxygenated solvent	11,80
hexane	petroleum ether	80,40
<i>n</i> -propanol	oxygenated solvent	35,30
2-butanone (MEK)	oxygenated solvent	51,00
ethyl acetate	oxygenated solvent	92,20
CHCl ₃	solvent	13,70
methyl hexane	petroleum ether	76,50
benzene	solvent	94,10
<i>i</i> -propyl acetate	component in solvent (thinner)	68,60
heptan	petroleum ether	76,50
Me-cyclohexane	petroleum ether	76,50
<i>n</i> -propyl acetate	thinner, oxygenated solvent	80,40
toluene	solvent, thinner, gasoline, petroleum distillate	100,00
<i>i</i> -butyl acetate	thinner, solvent	72,50
mesityl oxide	component in oxy. solvent (e.g. acetone)	33,30
butyl acetate	component in oxygenated solvent	23,50
<i>i</i> -propyl butanoate	component in oxygenated solvent	7,80
ethyl isovalerate	unknown origin (solvent impurity)	5,80
ethylbenzene	solvent, thinner, gasoline, petroleum distillate	100,00
<i>p</i> / <i>m</i> -xylenes	solvent, thinner, gasoline, petroleum distillate	100,00
propyl butanoate	component in oxygenated solvent	2,00
methyl palmitate	coca plant or production impurities	17,60
decane	often detected	43,10
ethyl palmitate	coca plant or production impurities	88,20
trimethylbenzene	the most abundant C ₃ -alkyl benzen	100,00
<i>i</i> -propyl palmitate	coca plant or production impurities	27,50
propyl palmitate	coca plant or production impurities	41,20
methyl benzoate	from cocaine decomposition	92,20
butyl palmitate	coca plant or production impurities	39,20
ethyl benzoate	production impurities	80,40

Medsebojna kemijska primerjava dveh vzorcev kokaina

Uporaba različnih priprav vzorcev in instrumentalnih tehnik (npr. FT-IR, GC-MS)

Rezultati analiz in ugotovitve (skrajna primera):

1. primer: vzorca iz zadev A in B imata različno kemijsko sestavo;

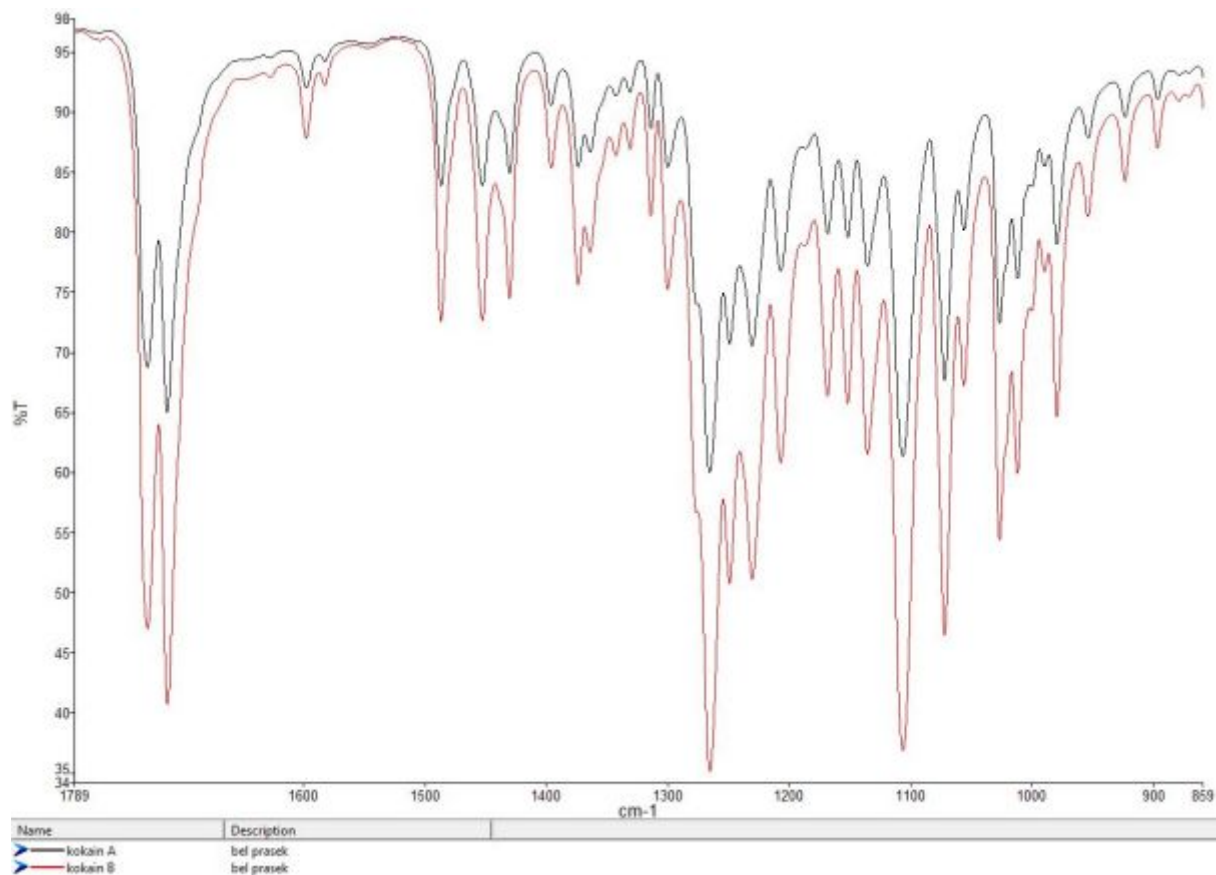
2. primer: med vzorcema iz zadev A in B nismo opazili razlik v kemijski sestavi. Podobnost ni statistično ovrednotena (ocenjena je na podlagi kvalitete ujemanja spektrov in izkušenj izvedenca).

Vzorca z enako kemijsko sestavo:

neposredna povezava vzorcev (preprodaja vzorcev) **ali** posredna povezava (vzorca iz zadev A in B nista neposredno povezana, ampak izvirata od skupnega proizvajalca).

Vzorca z različno kemijsko sestavo:

čeprav imata vzorca iz zadev A in B drugačni splošni kemijski sestavi, ni nujno, da nimata skupnega izvora (eden od vzorcev je bil lahko pred preprodajo rečen z dodatki, osnovni profil vzorcev je enak).



Slika: Primerjava FT-IR spektrov kokaina

Karakterizacije vzorcev kokaina - profiliranje

- možnost prepoznavne in identifikacije primesi kokaina
- povezave ("linkanje") vzorcev
- vzpostavitev korelacije med različnimi zasegi in klasificiranje vzorcev v skupine sorodnih vzorcev
- določevanje profila v odvisnosti od geografskega izvora proizvodnje

Uporaba informacij za dokazne (sodne) namene ali za operativne namene za prepoznavanje skupnega izvora ali zgodovine vzorcev.

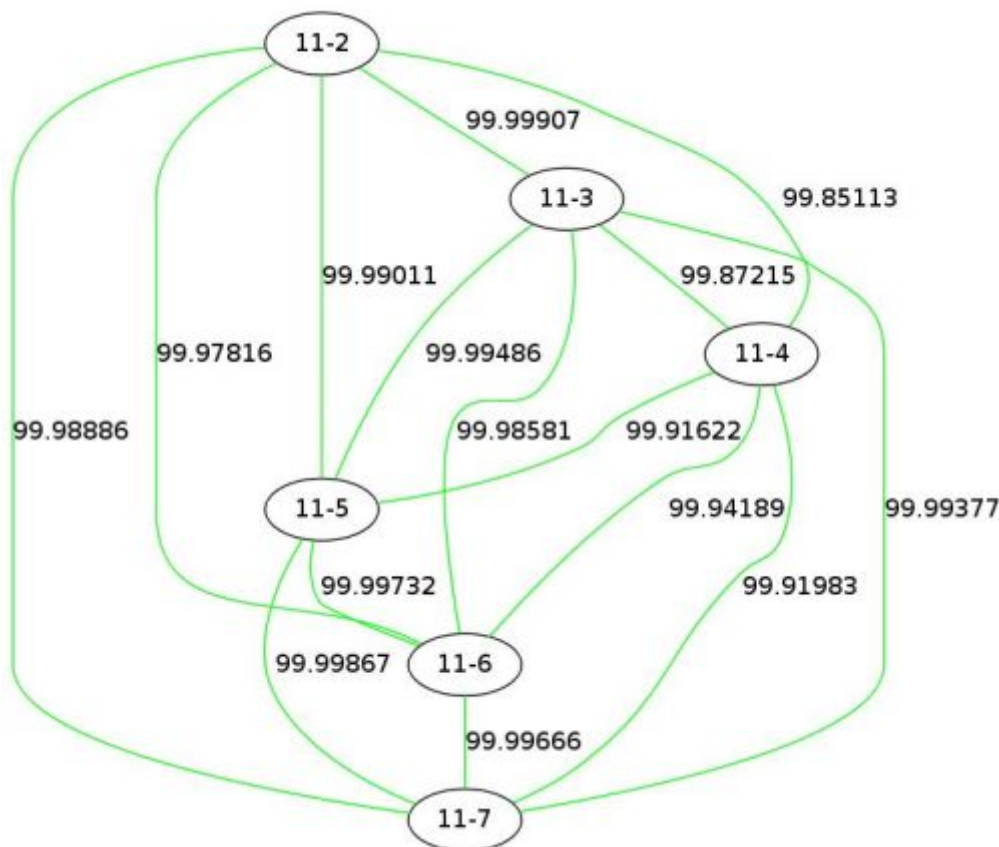
Karakterizacija kokaina - profiliranje primesi kokaina. Pri postopku izolacije se poleg kokaina izločijo še nekateri spremljajoči alkaloidi kokaina, stranski produkti, ostanki topil in drugih reagentov, ki jih je mogoče dokazati v zaseženih vzorcih.

Postopek profiliranja primesi kokaina

Celokupna primerjava zaznanih primesi (z izjemo namenoma dodanih primesi za redčenje droge ali modificiranega psihoaktivnega delovanja) in določevanje medsebojnih razmerij intenzitet izbranih (tarčnih) primesi.

Določitev povezanosti vzorcev za dokazne namene

Pozitivna korelacija ne more temeljiti zgolj na podlagi rezultatov ene same metode. V teh primerih se priporoča uporaba dodatne, po možnosti neodvisne metode.



Postopek profiliranja vzorcev kokaina

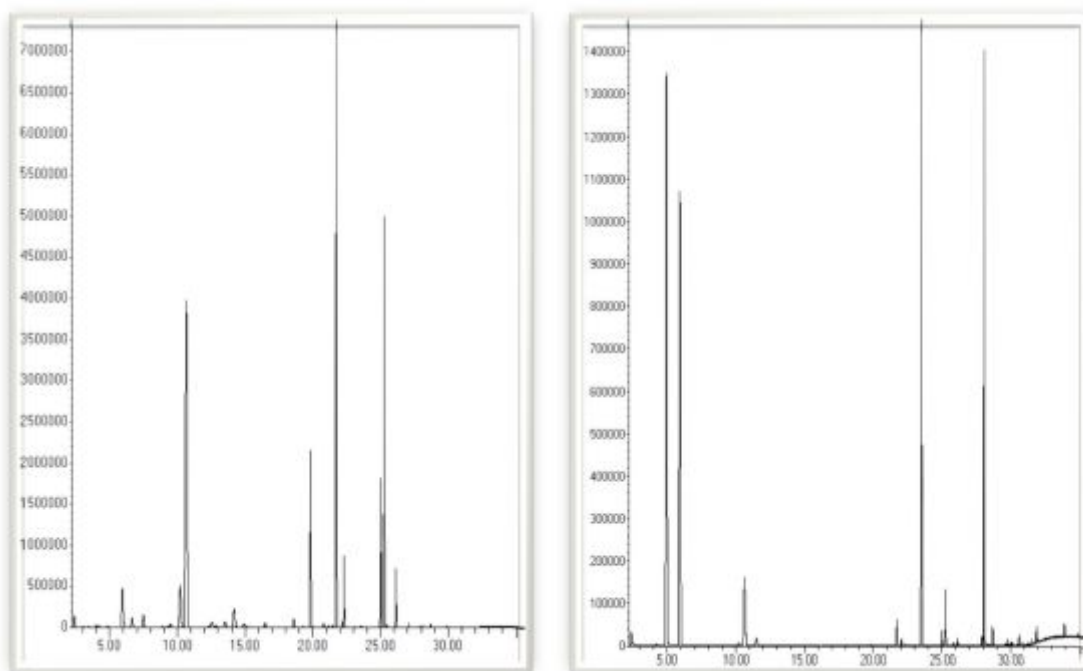
Določevanje razmerij kromatografskih površin ostankov topil, uporabljenih pri proizvodnji kokaina iz listov koka (analiza s Headspace-GC-MS).

- Primerjavo osnovnega kemijskega profila vzorcev po primerjalni analizi z GC-MS opravimo s kemometrično obdelavo ploščin ter razmerij kromatografskih vrhov spojin osnovnega kemijskega profila. Za primerjavo so pomembna razmerja med ploščinami kromatografskih vrhov merjenih (tarčnih) spojin.

- Ploščine kromatografskih vrhov posameznih spojin se določijo z originalno programsko opremo MSD Chemstation.

- Za primerjavo osnovnih kemijskih profilov vzorcev smo izračunali Pearsonove korelacijske koeficiente, ki so matematična in statistična številska mera, ki je merilo za podobnost med vzorci. Za izračune uporabljamo matematični algoritem, ki smo ga izdelali s programsko opremo (Microsoft Office Excel).

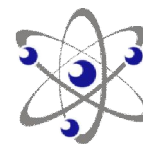
- Pearsonov korelacijski koeficient z vrednostjo 1 kaže na popolno enakost primerjanih osnovnih kemijskih profilov vzorcev. Manjši kot je korelacijski faktor, manjša je podobnost med osnovnimi kemijskimi profili primerjanih vzorcev.



Slika: TIC kromatograma vzorcev kokaina (HS-GC-MS analiza)

Opomba: Z analizo ostankov ujetih topil je teoretično mogoče govoriti o regiji proizvodnje kokaina hidroklorida in nikakor ne o območju gojenja rastline koka.

Izdelava baze profiliranih vzorcev kokaina



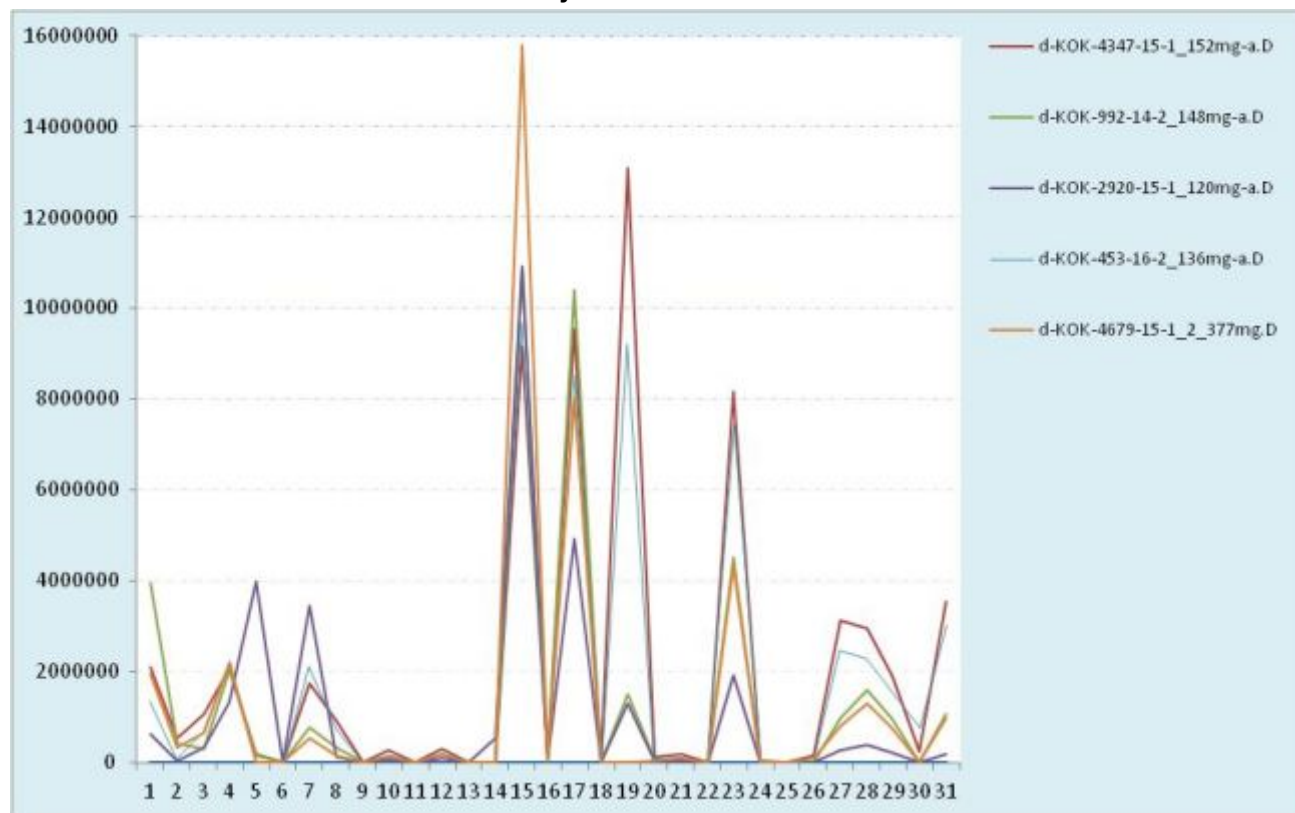
EUROPEAN PROJECT
RESPONSE
to challenges in forensic drugs analyses

Trenutna NFL zbirka
zaseženih vzorcev
kokaina (masa nad 5 g):

- 61 vzorcev različnega izvora
- večje število vzorcev istega izvora (npr. zasegi večjega števila paketov identičnega kokaina)

Izdelava profila z
uporabo 31-ih izbranih
spojin, ki izvirajo iz
naftnih derivatov in/ali iz
komercialnih topil.

Primerjave izbranih vzorcev



Določitev mejne vrednosti korelacije za povezane vzorce

Mejna vrednost korelacije je določena na podlagi 422-ih korelacij med povezanimi vzorci in 1830-ih korelacij med nepovezanimi vzorci.

“Pozitivna korelacija” – vrednost korelacijskega koeficienta je enaka ali večja od 99.070.

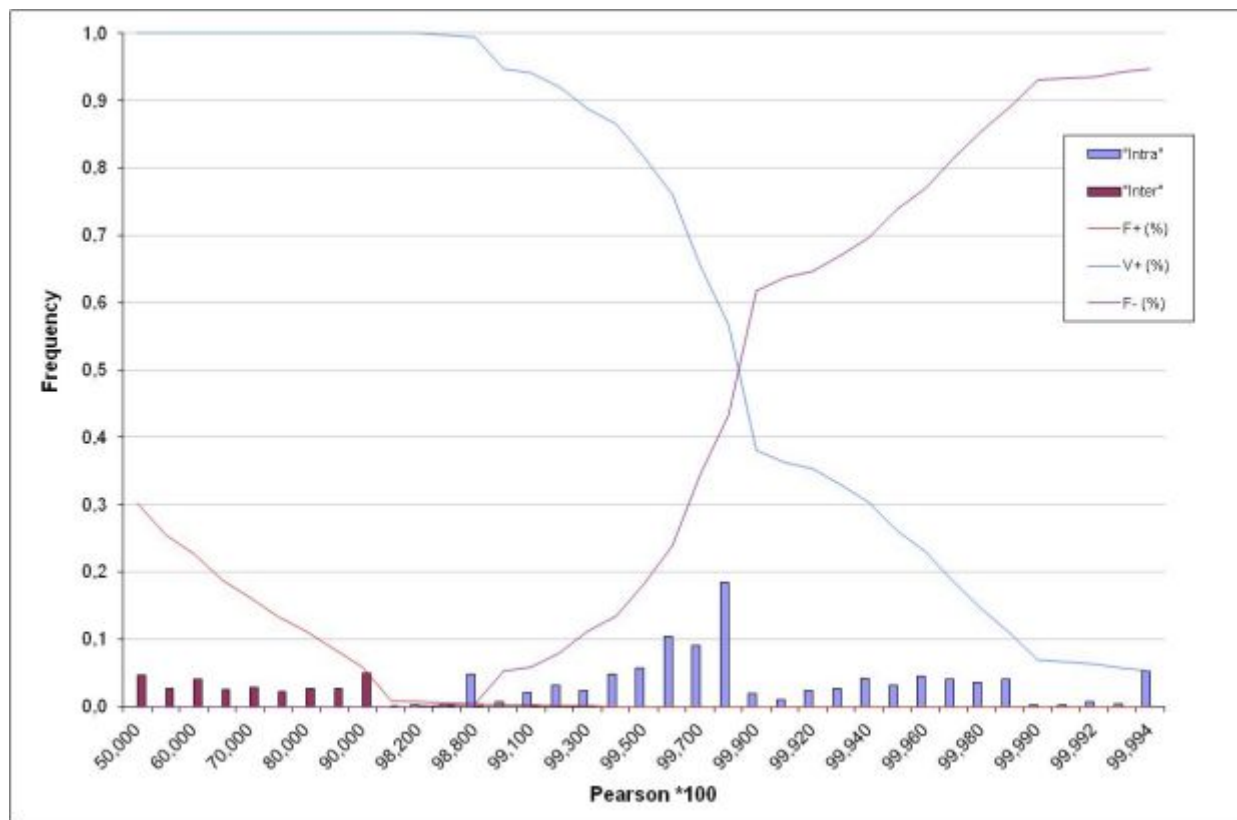
Pri vrednosti 99.070 je verjetnost lažno pozitivnega rezultata < 0,3% in lažno negativnega rezultata cca. 5 %.

Dosedanja določitev povezanosti med različnimi zasegi:

- 2x povezanost vzorcev iz dveh različnih zasegov

- 1x povezanost vzorcev iz treh različnih zasegov

Opomba: enakost/povezanost vzorcev smo preverili še z dodatno metodo (s primerjavo razmerij alkaloidov kokaina) in/ali potrdili z operativnimi informacijami (ista kriminalna združba, ista oseba itd.)



Slika: histogrami Pearsonovih korelacij nepovezanih in povezanih vzorcev

*Hvala za
pozornost*

