

Fallberichte zur Manipulation von Lebensmitteln mit Benzodiazepinen

Daniela Richter

Abstract

The poster describes our strategy of analysing foods, beverages and articles of consumption which are seized in connection with suspected use of so called knock-out-substances. In a case of combined murder and suicide we had to find out, on which way Diazepam reached the body of the victim. Some foods and a drinking cup should be examined. In another case a woman injured a victim with a knife after serving him a cup of bitter tasting cacao. Residues of the cacao were seized on the surface of kitchen utensils with the help of filter paper for coffee. The question was, if the victim was narcotized by some additives in the cacao. In the last case a man was found strongly anesthetized. His formerly woman was suspected to give the man some substances into a drink. We had to analyse the brought in inhibits to clarify how intensive the risks for his health has been.

Different possibilities of extraction methods depending on the kind of the material to be examined are demonstrated. The strategy of determining the exact amount of active substances under quality control conditions are shown on the example of flunitrazepam and diazepam. Diazepam was involved in all three cases, flunitrazepam additionally in the case of the disappointed woman.

1. Erste Falldarstellung

Ein Mann trinkt bei seiner ehemaligen Freundin Kakao, der bitter schmeckt, und schläft ein. Beim Aufwachen bemerkte er an seinem Körper frische Schnittverletzungen. Mit Hilfe eines Kaffeefilters, werden Reste des Kakaos in der Küche aus dem Spülbecken sichergestellt.

Es sollte festgestellt werden, ob an den Anhaftungen des Kakaos am Filter Betäubungsmittel nachweisbar sind. Zu diesem Zweck wurde der Filter mit Ethanol bedeckt und 30 min mit Ultraschall behandelt. Die ethanolische Lösung wurde eingengt und der Rückstand einer Untersuchung mittels GC/MS zugeführt. Das Chromatogramm ist in Abb. 1 dargestellt.

Der Nachweis von Diazepam in geringsten Mengen ist auch im Gemenge mit Kakaoinhaltsstoffe und Anhaftungen von unbekanntem Substanzen aus einem Spülbecken möglich.

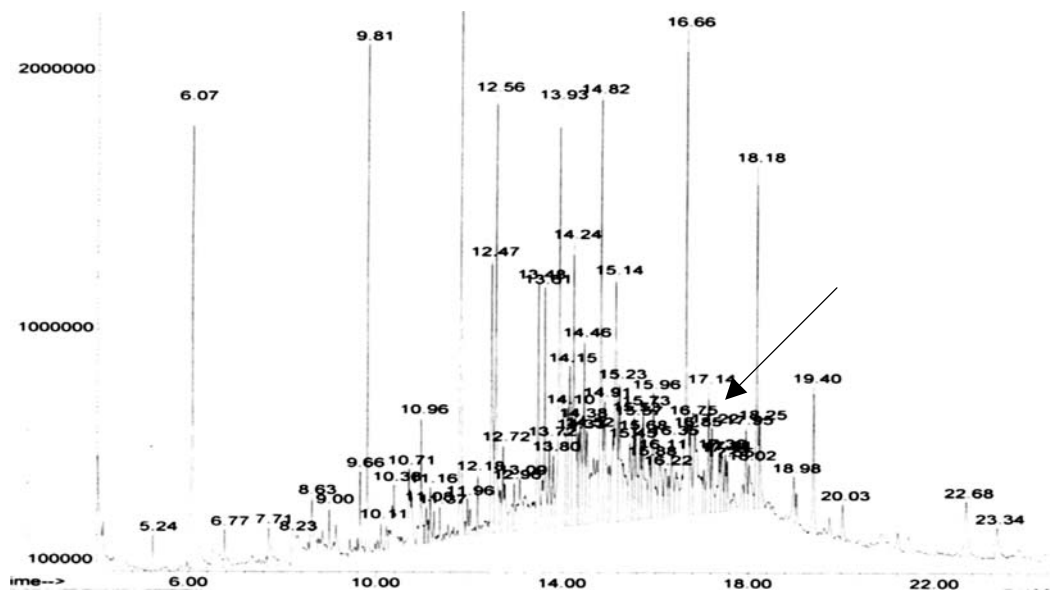


Abb. 1: GC-MS-Untersuchung im Fall 1. Diazepam (Rt 16,89, min) wird im Spurenbereich erfasst.

2. Zweite Falldarstellung

Ein Vater und sein Kind werden mit Schussverletzungen aufgefunden. Im Blut des Vaters weist man eine Diazepam-Konzentration im unteren und in dem der Tochter im oberen therapeutischen Bereich nach. Eine leere Flasche Cola und eine Kaffeetasse, jeweils mit braunen Anhaftungen, eine kaffeearomatische Restflüssigkeit und zwei Stück Kuchen, eines davon angebissen, werden am Tatort sichergestellt.

Es sollte festgestellt werden, ob in den Lebensmitteln oder deren Rückständen Substanzen mit beruhigender Wirkung enthalten sind. Die Trinkgefäße wurden mit CH_2Cl_2 /i-Propanol gespült, die Flüssigkeit an Chem Elut[®] mit CH_2Cl_2 /i-Propanol extrahiert und der Kuchen nach dem Homogenisieren mit CH_2Cl_2 /i-Propanol 30 min am Überkopfschüttler extrahiert und an Florisil[®] entfettet. Von den jeweiligen Extrakten wurden die Lösungsmittel abrotiert und die jeweiligen Rückstände mit Ethanol aufgenommen. Die Untersuchung der Extrakte erfolgte mittels GC/MS.

Die Tasse mit den braunen Anhaftungen enthielt neben Diazepam auch Coffein und diente offenbar zum Dosieren und Zuführen des Medikaments in Kaffee. Am Tatort wurden Diazepam-ratiopharm[®] Tropfen vorgefunden.

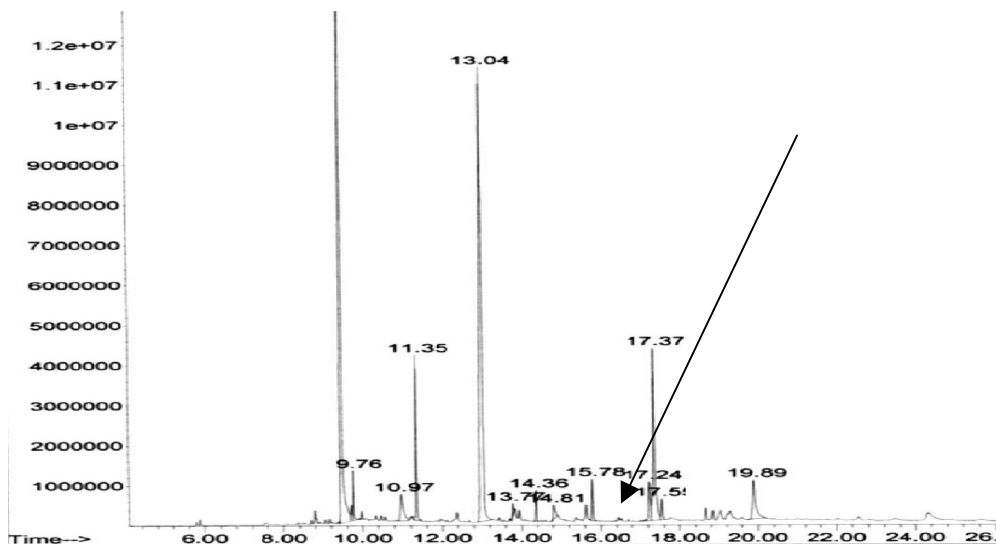


Abb. 2: GC-MS Chromatogramm im Fall 2. An einem der Trinkgefäße war Diazepam als Anhaftung nachweisbar.

3. Dritte Falldarstellung

Ein Mann wird stark betäubt aufgefunden. Das klinische Labor weist eine Beeinflussung durch Benzodiazepine nach. Neben dem Geschädigten wird eine Flasche Selters mit 23,5 ml trüber, blauer Flüssigkeit vorgefunden. Es wurde die Frage gestellt, welcher Wirkstoff aus der Gruppe der Benzodiazepine in der Flüssigkeit nachweisbar ist.

Zunächst wurde die Flüssigkeit qualitativ untersucht. Für eine Untersuchung mittels REMEDI HS Screeningsystem erfolgte eine schrittweise Verdünnung mit spezifischer Pufferlösung.

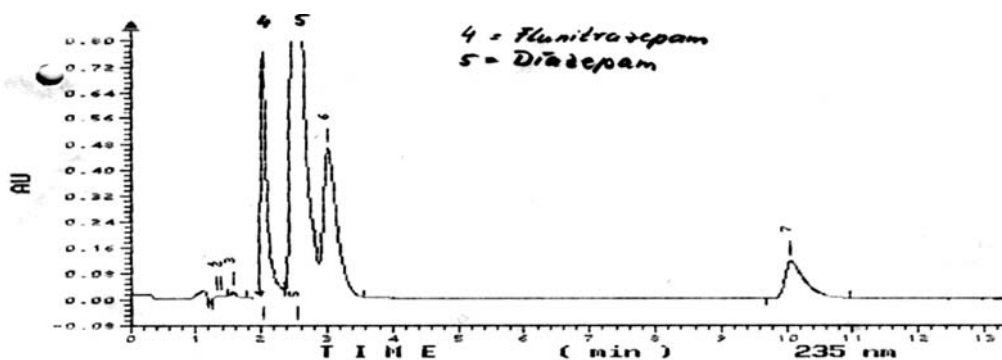


Abb. 3 REMEDI-Screening im Fall 3. In der Flüssigkeit waren Flunitrazepam und Diazepam enthalten.

Analytische Methoden

Für die Quantifizierung der nachgewiesenen Benzodiazepine stand eine HPLC-Anlage der Firma Waters mit einem Diodenarray-Detektor zur Verfügung.

Das Trennmodul W2690/5 arbeitet mit einem Fluss von 1 ml/min und einer Säulentemperatur von 32 °C. Der Detektor 996 PDA misst im Bereich von 190 bis 400 nm bei einer Datenaufnahme von 1 Spektrum/ sec und einer Auflösung von 1,2 nm. Acetonitril (C) und 40 mmol Ammoniumacetat mit einem pH 4 (D) kommen als Eluenten zum Einsatz.

Tab. 1. Gradiententabelle zur HPLC der Benzodiazepine

Time	Flow	% C	% D	Curve
	1,00	25,0	75,0	8
0,10	1,00	25,0	75,0	8
48,00	1,00	35,0	65,0	1
50,00	1,00	35,0	65,0	1
68,00	1,00	35,0	65,0	1
70,00	1,00	25,0	75,0	1
90,00	1,00	25,0	75,0	1

Nach einigen Vorversuchen wurden die Konzentrationen der Standardlösungen festgelegt. Die Einwaagen, Tab. 2 und 3 erfolgten in Messkölbchen und wurden mit Internem Standard, 50 mg Carbaryl in 250 ml Methanol gelöst, aufgefüllt.

Tab. 2. Kalibrationswerte für Flunitrazepam

X	Response	Calc. lue	%
0,02	877680	0,02917	0,597
0,02	880750	0,02927	0,949
0,08	2532111	0,08416	-4,358
0,10	2973055	0,09882	-4,980

Die Daten werden bei 244 nm aufgenommen, linear durch den Nullpunkt kalkuliert und mit einem R^2 von 0,912371 wird die in Abb. 4 dargestellte Kalibrationsgerade erhalten.

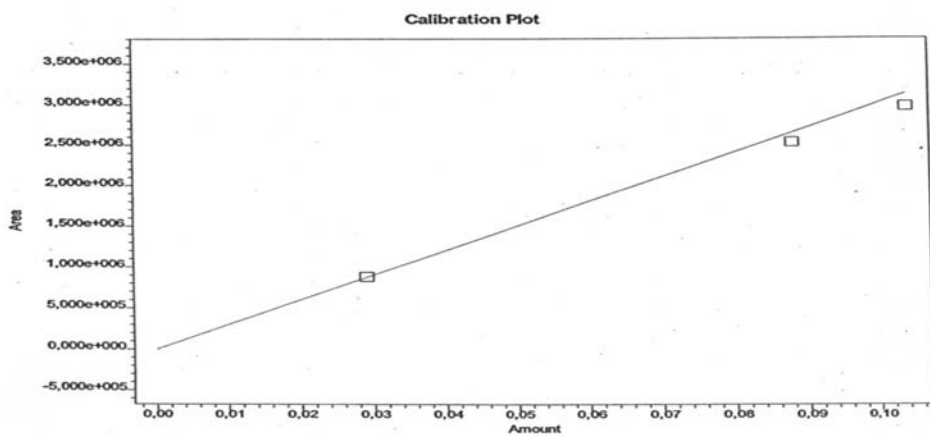


Abb. 4 Kalibrationskurve für Flunitrazepam

Für Diazepam erfolgen die Einwaagen wie oben zum Flunitrazepam beschrieben wurde.

Tab. 3. Kalibrationswerte für Diazepam

X	Response	Calc. Value	% Deviation
0,196	8462286	0,20031	2,198
0,196	8483987	0,20082	2,460
0,298	1250612	0,29603	-0,662
0,407	1710076	0,40479	-0,544
0,493	2080169	0,49239	-0,124

Die Daten werden ebenfalls bei 244 nm aufgenommen, linear durch den Nullpunkt kalkuliert und mit einem R^2 von 0,999229 wird die in Abb. 5 dargestellte Kalibrationsgerade erhalten.

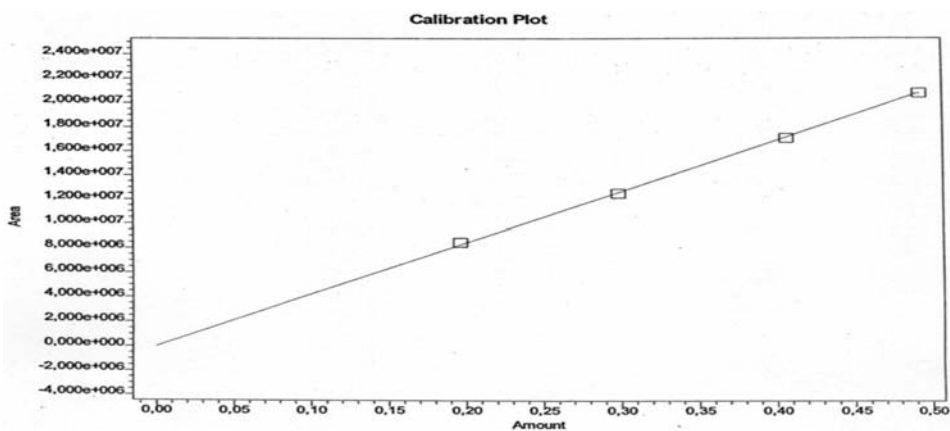


Abb. 5 . Kalibrationskurve für Diazepam

Für die Quantifizierung der Benzodiazepine in der Selters wurde 1 ml der mit Anotop® filtrierten Flüssigkeit mit 1 ml der Internen Standardlösung, 50 mg Carbaryl in 250 ml Methanol gelöst, versetzt. Jeweils zwei Kontrollen für Flunitrazepam und Diazepam im oberen und unteren Bereich der Kalibration wurden mitgeführt.

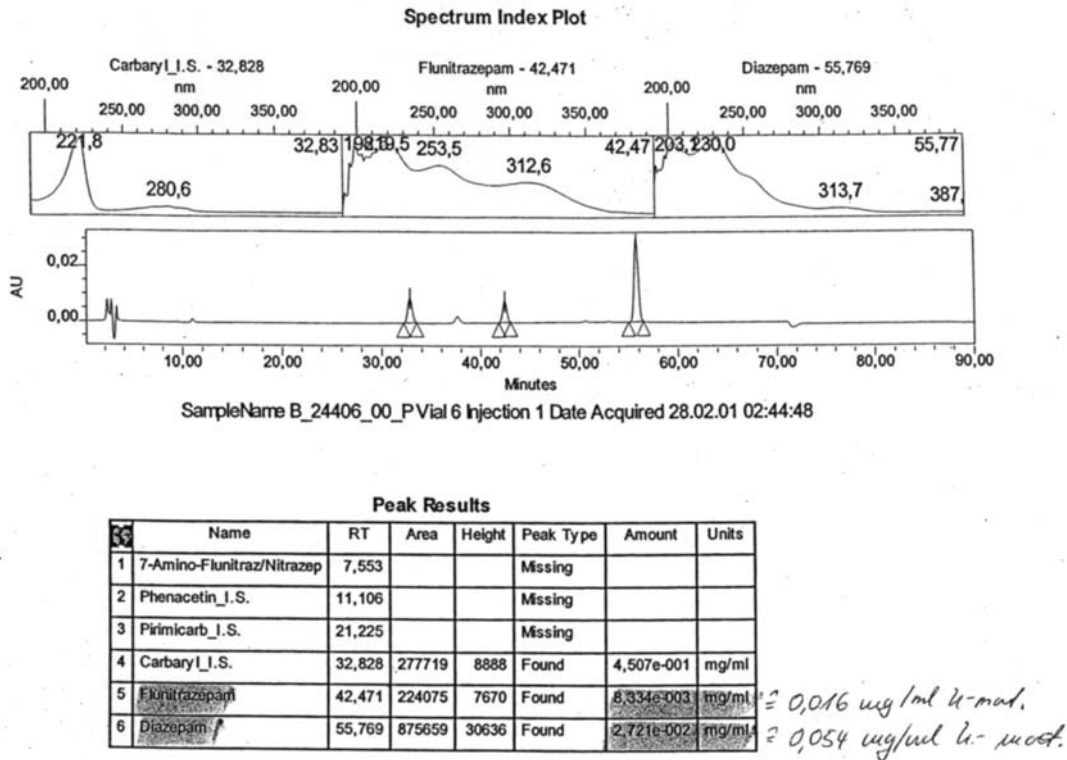


Abb. 6 Chromatogramm, UV-Spektren und Ergebnistabelle der manipulierten Flüssigkeit

Nach Auswertung der Analyse waren in der Restflüssigkeit von 23,5 ml im Fall 3 insgesamt 0,4 mg Flunitrazepam und 1,3 mg Diazepam enthalten. Da das ursprünglich in der Flasche enthaltene Flüssigkeitsvolumen nicht bekannt war, konnte über die Menge der zugesetzten Tabletten nur spekuliert werden.

Daniela Richter
Landeskriminalamt Berlin
Kompetenzzentrum Kriminaltechnik
LKA KT 41
Tempelhofer Damm 12
D-12101 Berlin