

PROFILOVÁNÍ DROG NA KRIMINALISTICKÉM ÚSTAVU PČR – HEROIN (ČÁST DRUHÁ)

PROFILING OF DRUGS IN INSTITUTE OF CRIMINALISTICS POLICE OF THE CZECH REPUBLIC – HEROIN (SECOND PART)

LUKÁŠ FRANĚK, MICHAEL ROMAN

Institute of Criminalistics, Police of The Czech Republic, Strojnická 27, pošt. schr. 62/KÚ, 170 89 Prague 7, The Czech Republic.

Abstrakt: Tento článek je druhou částí trilogie věnující se problematice profilování metamfetaminu, heroinu a kokainu na oddělení chemie Kriminalistického ústavu PČR. Druhá část přibližuje čtenářům problematiku profilování heroinu na našem oddělení, která se zaměřuje na reálné možnosti profilování této psychotropní látky v současné době. Dále se tento článek věnuje výsledkům zkoumání, tedy jaké výsledky lze od tohoto profilování očekávat a naopak které nelze.

Klíčová slova: *profilování omamných a psychotropních látek; Kriminalistický ústav; heroin*

ÚVOD

Sledování distribuční sítě omamných a psychotropních látek (dále také „OPL“) od výrobců ke spotřebitelům je technicky, personálně i odborně velmi náročná činnost, kterou provádějí operativní složky bojující s organizovaným zločinem. Jednou z úloh forenzně chemických laboratoří, které jsou začleněny v tomto řetězci boje proti drogám, je poskytování analyticko-chemických služeb, jejichž výsledky mohou napomáhat či blíže porovnávat jednotlivé vzorky drog mezi sebou v procesu jejich distribuce. Předpoklad pro poskytování takových laboratorních služeb je obeznámení forenzních chemiků s výrobou

kontrolovaných substancí a manipulací s těmito látkami.

„Historie“ reálného vzorku OPL od začátku svého zrodu až do konečného produktu připraveného k prodeji prochází určitým komplexním procesem, který zanechává na vzorku OPL profil jeho „nečistot“. Podrobná analýza těchto příměsí doprovázejících konkrétní vzorek vyrobené OPL vytváří tzv. profil OPL a může za určitých okolností poskytnout informace sloužící k podpoře nebo vyvrácení podezření na určitou přepravní a distribuční cestu. Důležité je seznámit se s nečistotami, které vznikají tvorbou obsahových látek a dalších doprovodných látek při je-

jich biosyntéze v různých zeměpisných lokalitách u látek přírodního charakteru. U syntetických látek se jedná o nečistoty dané typem a znečištěním použitých vstupních surovin a u látek polosyntetických se jedná o kombinaci výše popsaných faktorů.

Heroin patří mezi typické polosyntetické drogy. Jeho výroba je založena na acetylaci klíčové látky, morfinu.

Morfin je možné vyrobit plně synteticky, první syntéza morfinu byla popsána Gatesem v roce 1952. Následovali další autoři, nicméně jejich postupy v podstatě vychází z publikované syntézy Gatesovy¹. Jedná se o proces velmi složitý a ekonomicky náročný. Proto je morfin získáván z opia, což je proces mnohem jednodušší, levnější a lze jej provádět i v nezákonných laboratořích. Izolace morfinu pro nezákonné účely se provádí přímo v místech, ve kterých se sběr opia provádí.

Je tedy potřeba začít sběrem opia.

OPIUM

je zaschlá mléčná šťáva (latex), která vzniká při poranění rostliny mák setý (*Papaver somniferum* L.). Rostlina se tak snaží zajistit poranění proti vniknutí patogenů. Přestože rostlina takto reaguje na poranění ve své jakékoliv části, pro sběr opia se využívají nezralé (zelené) tobolky, obsahující semena (makovice). Sběr opia začíná mezi čtrnáctým až dvacátým dnem po odkvetu a opadu korunních plátků květů. Ke sběru se používá speciální nástroj, kterým se makovice nařezávají řadou paralelních řezů. Následně se po zaschnutí původně bílé latexové šťávy opium, které je poté barvy tmavohnědé až černé, z makovic seškrabuje. Z jedné tobolky je tak možné získat až 50 mg opia. Takto získané opium, je nazýváno surovým opiem a obsahuje mimo žádaných morfinanových alkaloidů řadu dalších látek, pryskyřice, triterpenoidy, mastné kyseliny, polysacharidy a další alkaloidy fenantrenové skupiny. Dále obsahuje úlomky rostlinných pletiv. Opium je považováno za velmi komplexní přírodní drogu.

Následně je takto sebrané opium lisováno do „bochníků“ o hmotnosti 0,5 až 1 kg a dále odváženo do ilegálních laboratoří k dalšímu zpracování.

Pokud je z jedné rostliny získáno kolem 50 mg surového opia, pak jeden tento „bochník“ o hmotnosti 1 kg představuje opium z cca. 20 tisíc rostlin. Toto množství rostlin pochází z poměrně značné osevní plochy a je tudíž zcela logické, že na těchto osevních plochách budou mít rostliny rozdílné podmínky, co do slunečního osvětlení, vláh i složení půdy. To vše se projeví ve složení opia i přítomností dalších látek. Surové opium poté obsahuje mimo jiné alkaloidy přibližně 10 % hmotnostních morfinu.

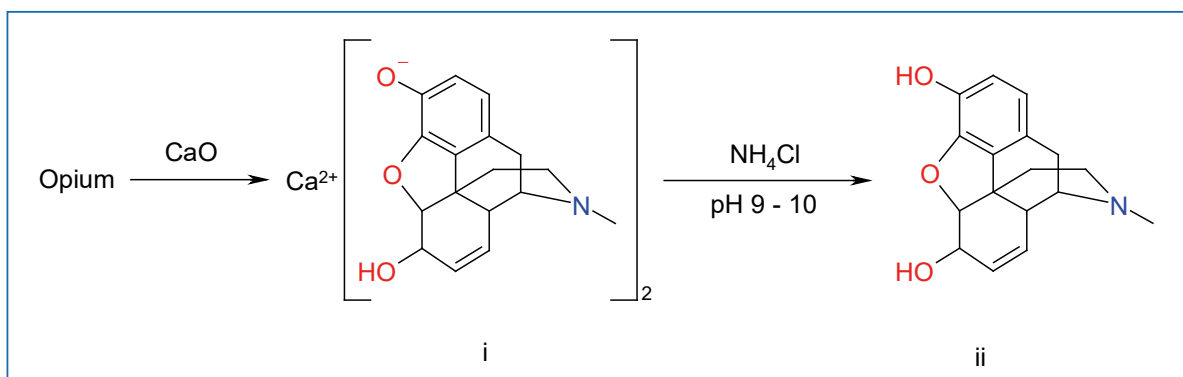
MORFIN

Následně je z opia izolován morfin v ilegálních laboratořích. K izolaci morfinu je využívána metoda založená na Thiboumery – Mohrově procesu, jednoduše nazývaným metoda s páleným vápnem.²

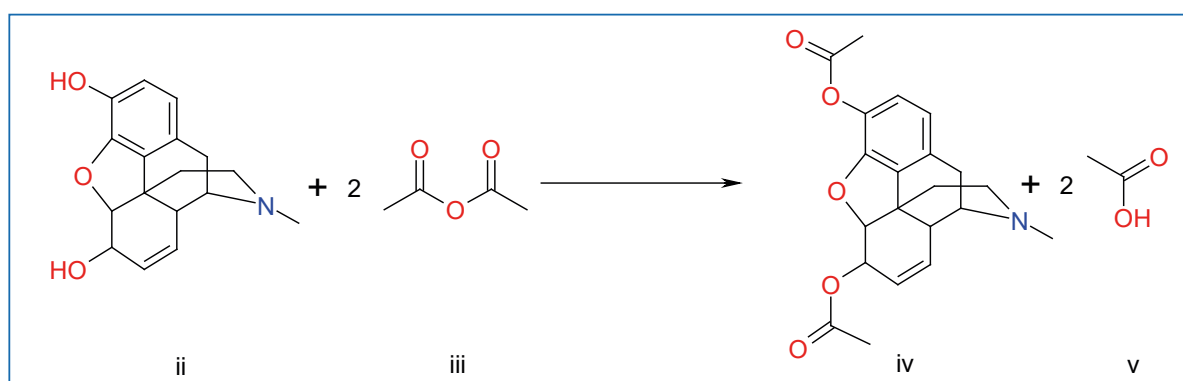
Opium je rozpuštěno v horké vodě, přibližně v trojnásobku hmotnosti zpracovávaného opia, a nerozpustné podíly jsou odfiltrovány. Nerozpuštěný podíl je opět extrahován vroucí vodou a poté jsou filtráty spojeny. K filtrátu se za horka přidá pálené vápno (CaO), přičemž vzniká morfinan vápenatý (viz Obr. 1, struktura i). Poté se odfiltrují nerozpuštěné podíly, které se opětovně promyjí vroucí vodou. Spojené filtráty se odpaří na asi dvojnásobek hmotnosti původně zpracovávaného opia a za horka opět filtrují. Čirý filtrát obsahuje již poměrně čistý morfinan vápenatý.

Jelikož hodnota pK_a (záporný dekadický logaritmus disociační konstanty) morfinu se rovná 9,9 (20°C)³, je nyní zapotřebí ustanovit hodnotu pH v intervalu 9-10. K vroucímu roztoku morfinanu vápenatého je následně přidáván chlorid amonný (NH₄Cl), při chladnutí roztoku dochází k frakční precipitaci báze morfinu (viz Obr. 1, struktura ii).

Takto získaná morfinová báze je odfiltrována a vysušena. Pro účely přípravy ilicitní výroby heroínu již není čištěna.



Obr. 1 – Reakční schéma izolace morfinu z opia (Zdroj: autor)



Obr. 2 – Reakční schéma výroby heroínu acetylací morfinu (Zdroj: autor)

DIACETYLMORFIN (HEROIN)

Diacetylmorfin začal být komerčně vyráběn farmaceutickým výrobcem Bayer v roce 1898. Pro výrobu byl využit proces acetylace morfinu za použití přebytku acetanhydridu jakožto acetylačního činidla. Tento proces je využíván v ilegálních laboratořích dodnes.

K morfinu (viz Obr. 2, struktura ii), získaném v předchozím kroku, je přidán molární přebytek acetanhydridu (viz Obr. 2, struktura iii). Směs je pak zahřívána, aby se odpařil přebytek acetanhydridu i vzniklá kyselina octová (viz Obr. 2, struktura v). Získaným produktem je báze diacetylmorfinu (viz Obr. 2, struktura iv), kterou lze dále přechistit, ale pro účely ilegální produkce je tento krok vynechán a takto získaný surový heroin je dále distribuován.

K acetylaci mohou být využita i jiná acetylační činidla, zejména acetylchlorid nebo 1,1-ethandiol

diacetát; vzhledem k dostupnosti těchto látek však zůstává acetanhydrid jako nejčastěji užívané acetylační činidlo.

Výtěžek produkce je přibližně následující: z 10 kg opia se získá kolem 1 kg morfinové báze a tato je převedena na asi 1 kg ilegálního heroínu.

Podíváme-li se na molekulu morfinu z hlediska chemického, pak zjistíme, že tato molekula obsahuje dvě hydroxy- skupiny v poloze 3 a v poloze 6. Tyto skupiny však nejsou ekvivalentní a tudíž jejich reaktivita k ataku acetanhydridem je rozdílná.

Hydroxy- skupina v poloze 3 má charakter fenolu, skupina v poloze 6 má charakter alkoholu. Pokud se v heroínu nachází 3 - monoacetylmorfin jako vedlejší produkt, pak tento vzniká v průběhu acetylace buďto nedostatečným přebytkem acetanhydridu, nebo použitím nekvalitního acetanhydridu, částečně rozloženého na kyselinu octovou. Acetylace v poloze 3 probíhá méně ochotně než

v poloze 6. Naopak, acetyl v poloze 6 je mnohem více náchylný k hydrolyze, tudíž přítomnost 6 - monoacetylmorfinu ve vzorku indikuje například nevhodné skladování heroínu v průběhu transportu, ředění a podobně.

ALKALOIDOVÉ NEČISTOTY VE VZORCÍCH HEROINU

Ve vzorcích pouličního heroínu se vyskytují nečistoty pocházející z přípravy z morfinu, izolovaného z opia. Jde zejména o acetylkodein a 6-monoacetylmorfin, které mohou představovat až 0,5 %, v porovnání s heroínem. Dalšími, dominantními alkaloidy, jsou noskapiin, papaverin, kodein, 3-monoacetylmorfin, meconin, thebaol a acetylthebaol, hydrocotarnin a další. Vzorky pouličního heroínu dále obsahují neutrální nečistoty související s acetylací surového morfinu, zejména acetylované cukry (polyacetyl, sacharosu, manosu a podobně).

Mohou však existovat vzorky, které tyto doprovodné složky neobsahují. Takové vzorky byly vyrobeny z morfinu farmaceutické kvality, převážně izolovaného z farmaceutických preparátů s obsahem morfinu.

ZDROJE NEČISTOT V ILEGÁLNÍCH VZORCÍCH HEROINU.

Zdroje nečistot v ilegálních vzorcích heroínu lze rozdělit na:

1) Samotný proces přípravy. Jak již bylo uvedeno výše, 1 kg opia je sebrán přibližně z 20 000 rostlin máku. Tyto rostliny vnáší do vzorků opia nestejně složení. Následná izolace surového morfia není prováděna zvlášť z každého „bochníku“. Skupiny nákupčích nakupují opium, sklizené v různých regionech, a předávají ke zpracování. Ilegální zpracovatelé opia pracují tudíž s velkou variabilitou vstupní suroviny, pocházející z poměrně rozsáhlého území, a tedy rovněž nestejně složení. Následně je opium pomocí páleného vápna zpracováváno na surový morfin. Rovněž toto

pálené vápno pochází z místních zdrojů, aby se snížily náklady na transport. Je tedy zřejmé, že vápence, ze kterých se pálené vápno vyrábí, budou vnášet do vzorků morfinu zejména stopové prvky, lišící se od ložiska k ložisku. Nezanedbatelným zdrojem nečistot, zejména v oblasti kovů, mohou být i samotná výrobní zařízení, ve kterých se veškeré procesy, tedy zpracování opia, morfinu a jeho acetylace, provádí. Velmi často se nejedná o profesionální zařízení, varné kotle jsou pořizovány z dostupných materiálů, starých barelů a podobně. Používané chemikálie (pálené vápno, chlorid amonný či acetanhydrid) jsou silně korozivní. Lze tedy předpokládat, že kovy z používaných nádob mohou být rovněž kontaminanty finálního heroínu.

2) Proces přípravy pro účely obchodu je tvořen převážně ředěním připravených OPL diluenty a adulteranty. Heroin je často ředěn kofeínem a acetaminofenem (paracetamolem), methorfanem či griseofulvinem. Pokud jsou k ředění použity např. paracetamolové tablety, mohou být ve vzorku přítomny další složky, pocházejících z těchto tablet.

Zjištěné chemické podobnosti, rozdíly mezi vzorky a informace získané při studiích charakterizování OPL mohou být použity k nalezení odpovědi na 4 hlavní otázky:

- Existuje spojení mezi záchyty dvou nebo více OPL?
- Je možné podle příbuzností vzorků usuzovat na spojení např. mezi dealerem OPL a spotřebitelem?
- Poskytuje vztah mezi vzorky nějakou užitečnou informaci vztahující se k místnímu, národnímu, regionálnímu nebo mezinárodnímu zdroji OPL nebo distribuční síť?
- Jaký je původ vzorku?

PROFILOVÁNÍ HEROINU NA KRIMINALISTICKÉM ÚSTAVU

Heroin, zneužívaný v České republice, pochází z více než 99 % ze zahraničí. Lze se sice v několi-

ka málo případech setkat s „domácí“ výrobou této látky, nicméně v České republice pěstovaný mák je nízkomorfinový, a tudíž jeho využití pro výrobu heroinu je velmi problematické. Pokud je v našich podmínkách heroin vyráběn, jedná se spíše o výrobu z farmaceutických preparátů s obsahem morfinu, např. preparátu Vendal. Jak již bylo uvedeno výše, takové vzorky heroinu jsou velmi dobře rozpoznatelné, protože farmaceutický morfin není zatížen ostatními morfinanovými alkaloidy.

K profilování heroinu je využívána metoda vzájemného porovnání neutrálních a kyselých složek⁴. Příprava vzorku vyžaduje, aby tyto látky byly ve všech vzorcích v přibližně shodné koncentraci. Proto je nezbytné u vzorku stanovit nejprve koncentraci báze heroinu a následně tuto koncentraci zohlednit při přípravě vzorků tak, aby každý připravený vzorek obsahoval cca 20 mg čistého heroinu. V praxi tedy, pokud např. zkoumaný vzorek má koncentraci báze heroinu pouze 50 %, je pak k analýze zapotřebí navážit 40 mg vzorku k dalšímu zpracování. Dále se ukázalo, že vzorky heroinu, jejichž koncentrace je menší než cca 20 % jsou touto metodou již neprofilovatelné. Nízká koncentrace původního heroinu a jeho naředění způsobí, že profil je překryt doprovodnými látkami z ředících látek (kofein, paracetamol).

PROFILACE ORGANICKÝCH LÁTEK

V minulosti byla problematika profilování heroinu řešena v grantových projektech KÚ Praha (Profilování drog). Je nutné podotknout, že všechny tyto projekty byly zaměřeny na látky organické povahy. Příprava vzorků byla zjednodušena a původní instrumentální technika plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem byla nahrazena plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Výsledkem bylo stanovení souboru 36 látek (viz tabulka č.1), které pochází z výroby heroinu a vypracování metodiky jejich separace a analýzy. Bohužel, ne všechny látky se podařilo zcela

identifikovat, ale vycházíme z filozofie, že pokud látka má shodnou retenci na stejném typu kolony a shodné MS spektrum, pak se nutně jedná o tutéž látku, byť její plnou identitu (vzorec) neznáme. Z tohoto důvodu tabulka č.1 obsahuje pracovní názvy charakteristických nečistot, přičemž některé jsou specifikovány jednotkou Da (Dalton - unifikovaná atomová hmotnostní jednotka, nepatřící do soustavy SI, ale běžně používaná v hmotnostní spektrometrii).

Bohužel samotnou profilaci, v tom smyslu, jak bylo původně zamýšleno, se doposud nepodařilo úplně realizovat. Původní záměr totiž počítal s tím, že hodnoty koncentrací relevantních nečistot se dále statistickými procesy zpracují tak, aby konečným výsledkem byla matematická hodnota, tedy číslo, které by bylo možno jako individuální profil každého vzorku vložit do databáze a s touto databází dále pracovat. Jak však vyplývá z níže popsaných skutečností, původní smysl či záměr profilovat drogy s cílem propojit cestu výrobce a konečného uživatele se stává v podmínkách ČR při profilaci heroinu neefektivní, a ne zcela použitelný pro operativní pracovníky.

Projekty řešené na oddělení chemie Kriminálního ústavu PČR však vedly k vývoji metod a praktickému ověření jejich vhodnosti a použitelnosti pro vzájemné porovnávání současně existujících vzorků v rámci záchytu heroinu. Nejedná se tedy o profilování v pravém slova smyslu, ale spíše o vzájemné porovnání. Existují-li vzorky současně, lze provést jejich vzájemné porovnání, a tak pomoci orgánům činným v trestním řízení prokázat jejich souvztažnost. V rámci akce „PALETA“, při které bylo orgány PČR zadrženo více než 150 ks kostek heroinu z Afganistánu, každá o váze asi 1 kg, bylo provedeno srovnání asi 50 náhodně vybraných vzorků. Při tom bylo zjištěno, že profil těchto kostek navzájem nekoresponduje. Což je opět možno vysvětlit tím, že takové množství heroinu není vyrobeno v jednom místě a v jednom „varu“, ale jedná se o materiál, posbíraný k distribuci na značném území nákupčími,

kteří následně zajišťují transport do cílové země (Evropy).

Nadále ale platí, že disponujeme silným nástrojem pro vzájemné porovnávání současně existujících vzorků v řetězci dealer – uživatel.

PROFILACE ANORGANICKÝCH LÁTEK

Od roku 2019 řeší Kriminální ústav projekt v rámci programu bezpečnostního výzkumu České republiky pod názvem Metodika zjištění chemické profilace drog. V tomto projektu se zabýváme profilováním látek metamfetaminu, heroinu a kokainu pomocí instrumentálních technik indukčně vázaného plazmatu ve spojení s hmotnostní spektrometrií (ICP-MS)^{5,6} a vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením (HPLC/QTOF). Jedním z úkolů tohoto projektu bylo vytvořit metodu profilování heroinu pomocí instrumentální metody ICP-MS. Bylo identifikováno 26 prvků, jež jsou významné pro určování profilu. Jedná se o izotopy prvků Na (23), Mg (24), Al (27), K (39), Ca (44), V (51), Cr (52), Mn (55), Fe (56), Co (59), Ni (60), Cu (63), Zn (66), As (75), Se (78), Mo (95), Ag (107), Cd (111), Sb (121), Ba (137), La (139), Ce (140), Tl (205), Pb (206), Pb (207), Pb (208), Th (232) a U (238). Tyto prvky charakterizují kompletní historii výroby heroinu. Tedy od vypěstování máku na poli, jelikož rostlina již přijímá tyto prvky z půdy, přes nádoby až po chemikálie používané při výrobním procesu. Vzájemný poměr těchto prvků pak v konečném důsledku vytváří anorganický profil heroinu.

Je nutné podotknout, že tato metoda opět není profilací v pravém slova smyslu, ale že se jedná spíše o vzájemné porovnávání. Dále bylo zjištěno, že tato metoda není vhodná pro srovnávání čistý vs. ředěný vzorek, jelikož se nejedná o separační metodu (na rozdíl od metody plynové chromatografie s hmotnostním detektorem) a ředící látky tak významně ovlivňují výsledný profil heroinu. Z tohoto důvodu je nutné srovnávat mezi sebou pouze čisté vzorky, anebo vzorky o stejném obsa-

Tab. 1 – Charakteristické látky využívané k profilování heroinu (Zdroj: autor)

Profilované látky
Meconin
Isobenzofuran-1,3-dion, 4,5-dimethyl
Apionol acetát
Myo-inositol, hexaacetát
Mannitol hexaacetát
Longibornen 277 Da
3,6-DiMeO-4,5-epoxyfenanthren
Fenanthren 261 Da
Antracén 312 Da
Antracén 280 Da
Acetát 159 Da
Hexitol 263 Da
Thebaol
4-O-Acetylthebaol
Fenazin 240 Da
4,6-DiAc-3-methoxyfenanthren
Fenanthren 310 Da
Fenanthren 282 Da
Fenanthren 264 Da
Sacharóza oktaacetát
Griseofulvin
Chinolin
Isochinolin
Naftalen
Fenanthren
Imidazol
6-O,N-Diacetylnorkodein
Chinolin
Acetyl-Thebaol II.
Fenantrolol
Fenantrolin
Fenanthren triacetyl
3-O,6-O,N-Triacetylnormorfin
Akridin 1
Akridin 2
Unknown

hu ředících látek, maximálně však do koncentrace 20 % heroinu. Proto je tato metoda vhodná spíše pro mezinárodní spolupráci při srovnávání pašovaných zásilek heroinu ve formě lisovaných kvádrů apod.

ZÁVĚR

Závěrem bychom chtěli konstatovat, že současné vzájemné porovnání mezi vzorky heroinu představuje špičkovou metodu, náročnou na instrumentaci, chemikálie a v neposlední řadě i pracovní čas. Samotnému porovnání totiž musí nutně předcházet řada dalších kvalitativních a kvantitativních analýz. Teprve poté je možno rovněž vzájemné porovnání předložených vzorků. K provedení všech těchto zkoumání je potřebné určitě množství vzorku. Není tedy možné provést vzájemné srovnání, pokud množství každého z porovnávaných vzorků nedosáhne minimálně 2 gramů, optimální množství je alespoň 4 gramy. Je pochopitelné, že se v daném případě jedná o individuální srovnávání, proto není možné dosáhnout tohoto množství například sesypáním malých množství (např. několika „psaníček“). Jak vyplývá z logiky věci, porovnání by v takovém případě zcela ztratilo smysl. K porovnání uvedenými metodami lze použít pouze pevné substance, nikoliv například roztoky v injekčních stříkačkách, stěry, obaly a podobně. I přes tato všechna úskalí se však domníváme, že vzájemné porovnání vzorků může přinést výborné výsledky jak pro orgány operativy, tak orgány činné v trestním řízení, kdy může jednoznačně prokázat vazby mezi pachateli, prodávajícím a kupujícím. Vzájemné srovnávání koexistujících vzorků je ale zapotřebí s ohledem na výše uvedené používat v odůvodněných případech.

Dedikace: Tento článek vznikl za podpory projektu „Metodika zjištění chemické profilace drog“ (identifikační kód „VI20192022131“), který byl podpořen Ministerstvem vnitra ČR v rámci Programu bezpečnostního výzkumu České republiky v letech 2015 – 2022 (BV III/1 – VS).

Corresponding authors: pplk. RNDr. Michael Roman, CSc., e-mail: michael.roman@pcr.cz, pplk. Ing. Lukáš Franěk, e-mail: lukas.franek@pcr.cz

Kriminalistický ústav PČR, Strojnická 27, pošt. schr. 62/KÚ, 170 89 Praha 7.

Abstract: This article is the second part of a trilogy devoted to the issue of profiling methamphetamine, heroin and cocaine at the Department of Chemistry in Institute of Criminalistics, Police of The Czech Republic. In the second part we would like to introduce the readers to the issue of heroin profiling in our department, where we would like to describe what are the real possibilities for profiling this psychotropic substance at present. We would also like to state what results can be expected from this profiling and, conversely, which can not.

Keywords: profiling of addictive substances; Institute of Criminalistics; heroin

LITERATURA:

1. Gates, M.; Tschudi, G. The synthesis of morphine. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74 (4), 1109–1110.
2. Heumann, W. R. The manufacture of alkaloids from opium. *Bull. Narcotics.* **1957**, 9 (2), 34–40.
3. Moffat, A. C.; Osselton, M. D.; Widdop, B. *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons, 3rd ed.*; Pharmaceutical Press: London, 2004.
4. Neumann, H.; Gloger, M. Profiling of illicit heroin samples by high-resolution capillary gas chromatography for forensic application. *Chromatographia.* **1982**, 16 (1), 261–264.
5. Liu, C.; Hua, Z.; Bai, Y.; Liu, Y. Profiling and classification of illicit heroin by ICP-MS analysis of inorganic elements. *Forensic Sci. Int.* **2014**, 239, 37–43.
6. Chan, K.W.; Tan, G.H.; Wong, R.C.S. Investigation of trace inorganic elements in street doses of heroin. *Sci. Justice.* **2013**, 53 (1), 73–80.