

PROFILOVÁNÍ DROG NA KRIMINALISTICKÉM ÚSTAVU PČR - KOKAIN (ČÁST TŘETÍ)

PROFILING OF DRUGS IN INSTITUTE OF CRIMINALISTICS POLICE OF THE CZECH REPUBLIC - COCAINE (THIRD PART)

LUDMILA KOMOROUSOVÁ

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 třetí částí trilogie věnující se problematice profilování metamfetaminu, heroinu a kokainu na oddělení chemie Kriminalistického ústavu PČR. Třetí část se věnuje základním informacím o kokainu, jeho výrobě, způsobu vzniku charakteristických nečistot a popisuje obecnou problematiku profilování kokainu. Dále jsou zde uvedeny reálné možnosti profilování kokainu v současné době na pracovišti KÚ PČR, jaké výsledky lze od tohoto typu zkoumání očekávat a naopak, které nelze.

Klíčová slova: profilování; kokain, truxillin

ÚVOD

Profilování kokainu, které se ve forenzních laboratořích provádí, poskytuje orgánům činným v trestním řízení informace o chemických (případně i fyzických) vlastnostech zajištěných vzorků kokainu. Provádí se pomocí statistického srovnání chemických profilů, což umožňuje prokázat, zda-li mezi předloženými vzorky existuje určitá míra podobnosti. Potvrzení nebo vyloučení podobnosti chemického složení (obsah nečistot) porovnávaných vzorků kokainu z jednotlivých záchytů může poskytnout důležité strategické a operativní informace, umožňující lépe bojovat proti nezákonné výrobě drog a obchodu s nimi.

Obecné principy profilování byly popsány již v předešlých článcích o profilování metamfetaminu a heroinu.^{1, 2} Z tohoto důvodu je zde věnována pozornost především výrobě kokainu a vzniku charakteristických nečistot, které je možné dále vzájemně porovnávat - profilovat.

KOKAIN

Kokain je alkaloid, jež je obsažen v jihoamerickém keři rudodřev koka (*Erythroxylon coca*). Tato rostlina byla poprvé vyšlechtěna ve střední Amazonii, dnes se však pěstuje ve velkém na úpatí And v Peru, Bolívii a Kolumbii (viz Obr. 1). Kokain a další alkaloidy obsažené v keři koka lze odvodit od pyrrho-



Obr. 1 – výskyt kokainu v Jižní Americe (Zdroj: Mallette, Jennifer & Casale, John & Jordan, James & Morello, David & Beyer, Paul. (2016). Geographically Sourcing Cocaine's Origin – Delineation of the Nineteen Major Coca Growing Regions in South America. *Scientific Reports*. 6. 1-10. 10.1038/srep23520.

lidin-piperidinového bicyklického skeletu, a to od jeho A-methylderivátu, nazývaného tropan. Celkový obsah všech alkaloidů v kokainovníku je 0,2-0,8 %, přičemž obsah kokainu činí zpravidla 90 %.

Zmínky o využívání koky spadají již do období před naším letopočtem, kdy byla koka součástí magicko-náboženských obřadů. Její vliv na lidský organismus byl velmi výrazně vnímán především domorodými kmeny v Jižní Americe, jimiž byla považována za posvátnou rostlinu se stimulačními účinky a byla mezi nimi využívána také jako platidlo. Koku též používali k léčbě nevolností, k potlačení horské nemoci a utišení hladu. Dnes je nutné rozlišovat tradiční žvýkání listů koky, které se v Evropě prakticky nevyskytuje, a vlastní zneužívání kokainu, který je extrahován z keře koky a je hlavním obchodním produktem.

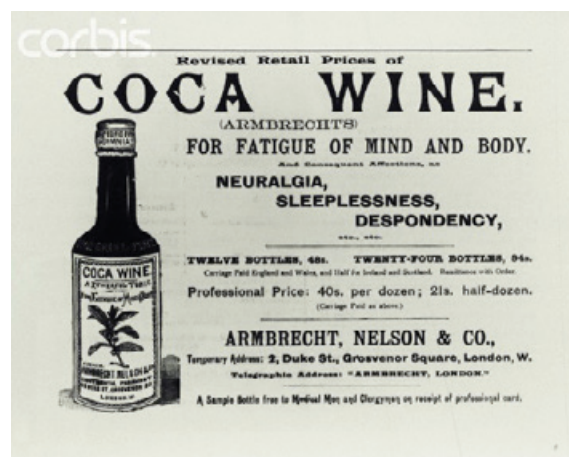
Kokain byl poprvé izolován německým chemikem Albertem Niemannem v roce 1860.³ O dva roky později byl již vyráběn průmyslově. Využíván

byl především v lékařství jako lokální anestetikum při prvních operacích, případně lék na smutek, depresi, alkoholismus, zažívací potíže a také k léčbě astmatu. Dokonce se objevila snaha léčit kokainem závislost na morfiu. Avšak pro jeho silnou návykovost byl nakonec nahrazen bezpečnějšími syntetickými přípravky (např. prokainem). Své uplatnění našel také v potravinářském průmyslu. V roce 1886 byl kokain přidáván do různých nápojů např. Coca-Cola (viz Obr. 2).

Většina objemu koky, který se dnes z Jižní Ameriky vyváží, se používá nelegálně za účelem izolace kokainu.

Zneužívání kokainu vede k vyvolání stavu euforie, projevující se pocitem blaženosti a spokojenosti. Projevuje se touha po pohybu a zvýšeném výkonu, přičemž zároveň vzniká závislost.

Čistý kokain je bílý lesklý prášek, často křídového nebo krystalově šupinovitého vzhledu – záleží na metodě, kterou byl krystalizovaný. Typická je jeho hořká chuť a znecitlivující účinek na jazyku či dásni. Nejběžnějším způsobem zneužívání je tzv. šňupání, ale může být užíván i nitrožilně. Volná báze kokainu, která může být tmavě hnědá nebo i lehce zbarvena do béžova, jež je vyráběna z kokainu a alkalického činidla (soda, vápno, prášek do pečiva), je označována jako Crack a užívá se výhradně kouřením.



Obr. 2 – nápoj s obsahem kokainu (Zdroj: *The illustrated medical news - London, April 27, 1889*)



Obr. 3 – Zpracování listů koky - první krok při výrobě kokové pasty (Zdroj: Rodrigo ABD - COLOMBIA COCA PASTE PHOTO GALLERY)

ILEGÁLNÍ VÝROBA KOKAINU

Pro pochopení profilování kokainu je nutná znalost postupu výroby drogy a původu majoritních i minoritních sloučenin obsažených ve vzorku kokainu.

Extrakce kokainu z listů rostliny probíhá v ilegálních laboratořích s nesofistikovanými výrobními podmínkami, kde i jednoduchá extrakce alkaloidních sloučenin z rostlinného materiálu nemá definované podmínky a liší se způsobem provedení i použitými chemikáliemi. Taktéž následné čištění produktu je provedeno nedostatečně či neúplně, což v konečné fázi vede k přítomnosti mnoha hlavních a vedlejších rostlinných alkaloidů či jejich fragmentů ve výsledném produktu. Vzhledem k různým podmínkám výroby kokainu je kromě přítomnosti různých alkaloidů ovlivněna též koncentrace těchto látek, čehož je využíváno pro vzájemné porovnávání vzorků.

Výroba nezákonného přírodního kokainu zahrnuje tři kroky:

- 1) extrakce surové kokové pasty z kokových listů;
- 2) čištění kokové pasty na kokainovou bázi;
- 3) přeměna kokainové báze na hydrochlorid kokainu.

Je důležité si uvědomit, že pro získání pasty z koky, kokainové báze nebo hydrochloridu kokainu neexistuje jediná metoda. Objevují se četné procedurální odchylky různých laboratoří, zejména v náhradě alternativních chemikálií. Tyto odlišnosti ve výrobě se zaměřením na geologický původ vzorků kokainu jsou pro profilování velmi užitečné.

Základní kroky zpracování kokainu však zůstávají společné pro všechny varianty výroby:

- 1) Extrakce surové kokové pasty z kokových listů
V současné době existují dva obecné způsoby zpracování listů koky na pastu koky, a to extrakce rozpouštědlem a extrakce kyselinou. Rozpouštědlová technika (tradiční metodologie) byla přímo odvozena z jednoho z původních komerčních procesů vyvinutých na počátku 20. století⁴ a zůstává nejběžněji používanou metodou v Peru, Kolumbii a Ekvádoru. Kyselá technika (mnohem nověji vyvinutá metodologie) je podstatně pracnější postup, který je také přímo odvozen od dalšího, ještě staršího komerčního procesu.⁵ Tato technika vyžaduje relativně málo organického rozpouštědla a je v současnosti nejběžněji používanou metodou v Bolívii.

- a) Technika extrakce rozpouštědlem

Listy koky jsou rozmělněny (obvyklá je mechanizace procesu – viz Obr. 3), macerovány, smíchány s anorganickou bází (obvykle vápnem nebo uhličitanovou solí), navlhčeny minimálním množstvím vody a umístěny do maceračních jámy (plastový sud, kovové koryto, jáma vyložená odolným plastem). Do této směsi z listů koky se přidá organické rozpouštědlo nemísitelné s vodou (obvykle petrolej, méně často motorová nafta nebo benzín) a směs se buď intenzivně míchá několik hodin, nebo se nechá stát za občasného míchání až 3 dny, čímž se extrahuje volná báze kokainu do rozpouštědla.

Po dokončení extrakčního postupu se rozpouštědlo ze směsi odstraní lisováním, filtrací, vypuštěním zátkou, sifonem nebo jinými podobnými prostředky a obvykle je získán zcela organický roztok.

K organickému rozpouštědlu s obsahem volné báze kokainu je přidána zředěná kyselina sírová. Směs je intenzivně míchána po dobu 2 až 10 minut a poté se nechá usadit. Přídavkem kyseliny volná báze kokainu přechází na sulfát

kokainu, který je rozpustný ve vodné vrstvě. Organické rozpouštědlo se poté oddělí a zůstane pouze zředěný roztok kyseliny sírové se sulfátem kokainu. Tento žlutohnědý roztok je běžně označován jako „agua rica“. Oddělené organické rozpouštědlo se obvykle znovu používá pro další extrakci.

V konečné fázi izolace pasty z koky se k roztoku „agua rica“ za míchání pomalu přidává přebytek zásady (vápno, uhličitán nebo louh), která neutralizuje kyselinu sírovou a kokain sulfát zpět přechází do formy volné báze, jež se z roztoku vysráží jako gumovitá nažloutlá pevná látka. Tato pevná látka je pasta z koky, která se filtruje, suší, balí a odesílá k dalšímu zpracování.

Obsah kokainu v kokové pastě vytvořené technikou extrakce rozpouštědlem se pohybuje od 30 do 80 %. Obsahuje také mnoho dalších složek včetně dalších kokainových alkaloidů a anorganických látek.

b) Technika extrakce kyseliny

Listy koky se umístí přímo do macerační jámy obsahující zředěnou kyselinu sírovou v takovém množství, aby zakryla listy. Směs listů a zředěné kyseliny sírové je intenzivně macerována obvykle pracovníky, kteří v jámě 1 až 2 hodiny dusají listy. Kyselina zajišťuje přechod volné báze kokainu v listech na sulfát kokainu, který se rozpouští ve vodném roztoku. Po dokončení extrakce se rostlinná hmota oddělí od kyselého roztoku filtrací přímo do samostatné dekantační jámy. V tomto okamžiku se do izolovaného zředěného roztoku kyseliny sírové přidá přebytek vápna nebo uhličitánu, čímž je neutralizována zbývající kyselina sírová a následně vysrážena velmi hrubá pasta. Sražená koková pasta v roztoku není izolována jako taková, ale je zpětně extrahována s přídatkem petroleje. Směs je důkladně míchána po dobu 2 až 10 minut a nechá se odstát, aby došlo k oddělení organické vrstvy od vodné (dojde k ustanovení fázového rovnováhy). Následně je již pracováno pouze

s petrolejovou frakcí, která je dále zpracována stejným způsobem jako v rozpouštědlové technice.

Koka pasta vytvořená kyselou technikou je v podstatě ekvivalentní pastě vyrobené rozpouštědlovou metodou a podobně obsahuje 30 až 80 % kokainu. Výhodou techniky kyselina versus rozpouštědlo je použití minimálního objemu organického rozpouštědla; je však podstatně pracnější. Tato varianta je široce používána v celé Bolívii, kde je osobní držení velkých objemů (více než 50 litrů) organických rozpouštědel (např. petrolej) v oblastech pěstování koky nezákonné.

2) Čištění kokové pasty na kokainovou bázi

V další fázi výroby dochází k vyčištění kokové pasty a je získána báze kokainu. Jak bylo již uvedeno výše, úroveň čistoty kokainu v pastě koky se pohybuje v rozmezí 30–80 % v závislosti na technice extrakce, odrůdě koky a šikovnosti výrobců. Zbytek je tvořen anorganickými solemi a různými alkaloidními nečistotami, zejména *cis-* a *trans-*cinnamoylkokain, které jsou koextrahovány z listů. Neodstranění těchto nečistot má za následek výsledný produkt horší kvality s ohledem na obsah kokainu a zejména barvu a vzhled.

Koka pasta se nejprve znovu rozpustí v malém množství zředěné kyseliny sírové. K tomuto roztoku je přidáván koncentrovaný roztok manganistanu draselného, silného oxidačního činidla. Roztok manganistanu draselného je intenzivní purpurový roztok, který reaguje s oxidovatelnými alkaloidními nečistotami v kokové pastě a sám je redukován na oxid manganičitý (nerozpustná, hnědočerná pevná látka), který se vysráží z roztoku. Pokud je roztok stále zbarvený, pokračuje se v přidávání roztoku manganistanu, dokud není roztok nakonec bezbarvý. Nadměrné nebo příliš rychlé přidávání manganistanu vede k rozkladu a ztrátě kokainu, takže výrobci pečlivě tento pozvolný proces dodržují.

Vysrážený oxid manganičitý je z roztoku odstraněn a k výslednému bezbarvému, mírně kyselému roztoku se za míchání přidá roztok zásady, obvykle zředěný amoniak. Přídavkem roztoku amoniaku dochází jednak k neutralizaci zbyvající kyseliny sírové a zároveň je vysrážena kokainová báze, která se filtruje, suší a připravuje na závěrečnou fázi výroby kokainu hydrochloridu. V současné době je zcela běžné, že se oba předchozí kroky tedy extrakce rozpouštědlem nebo kyselinou a následná výroba kokainové báze spojují do jednoho kroku. Při tomto způsobu výroby kokainu není koková pasta nikdy izolována. Neoxidovaný vodný roztok získaný zpětnou extrakcí petrolejového roztoku se filtruje, upraví se pH na vyšší (je-li to žádoucí) uhličitánem případně hydrogenuhličitánem a pak se zpracuje přímo roztokem manganistanu draselného. Jedná se o zkrácenou techniku přímo převádějící list koky na kokainovou bázi a nabízí několik výhod provozovatelům ilegálních laboratoří. Jednak je nižší spotřeba anorganické báze i kyseliny sírové a zároveň odpadají obtíže spojené se špatnou skladovatelností pasty z koky, jež je mnohem méně stabilní než kokainová báze a výrobci tak ušetří kromě chemikálií také spoustu času.

Obsah kokainu v kokainové bázi je v rozmezí 80–95 %. Vzhledem k tomu, že oxidace manganistanem draselným má tendenci odstraňovat jak cinnamoylkokain, tak i jiné barevné nečistoty, které se typicky vyskytují v pastě koky, je kokainová báze obvykle mnohem světlejší, mění se od světle hnědé po bílou.

Je-li použito příliš malé množství manganistanu draselného, mohou si jednotlivé šarže kokainové báze uchovat významné hladiny obou izomerů cinnamoylkokainu. V případě nesprávného míchání, špatné kontroly pH nebo přebytku manganistanu, může být samotný kokain oxidován na N-formylkokain, který může být dále hydrolyzován na N-norkokain.^{6,7,8,9} Ten může také podstoupit intramolekulární transaminační

reakci za vzniku methylesteru N-benzoylnorkogoninu.^{8,10,11} Nesprávné provedení oxidace manganistanem draselným tedy přímo přispívá ke vzniku značného množství různých nečistot nacházející se v kokainové bázi a případně ve výsledném hydrochloridu kokainu.

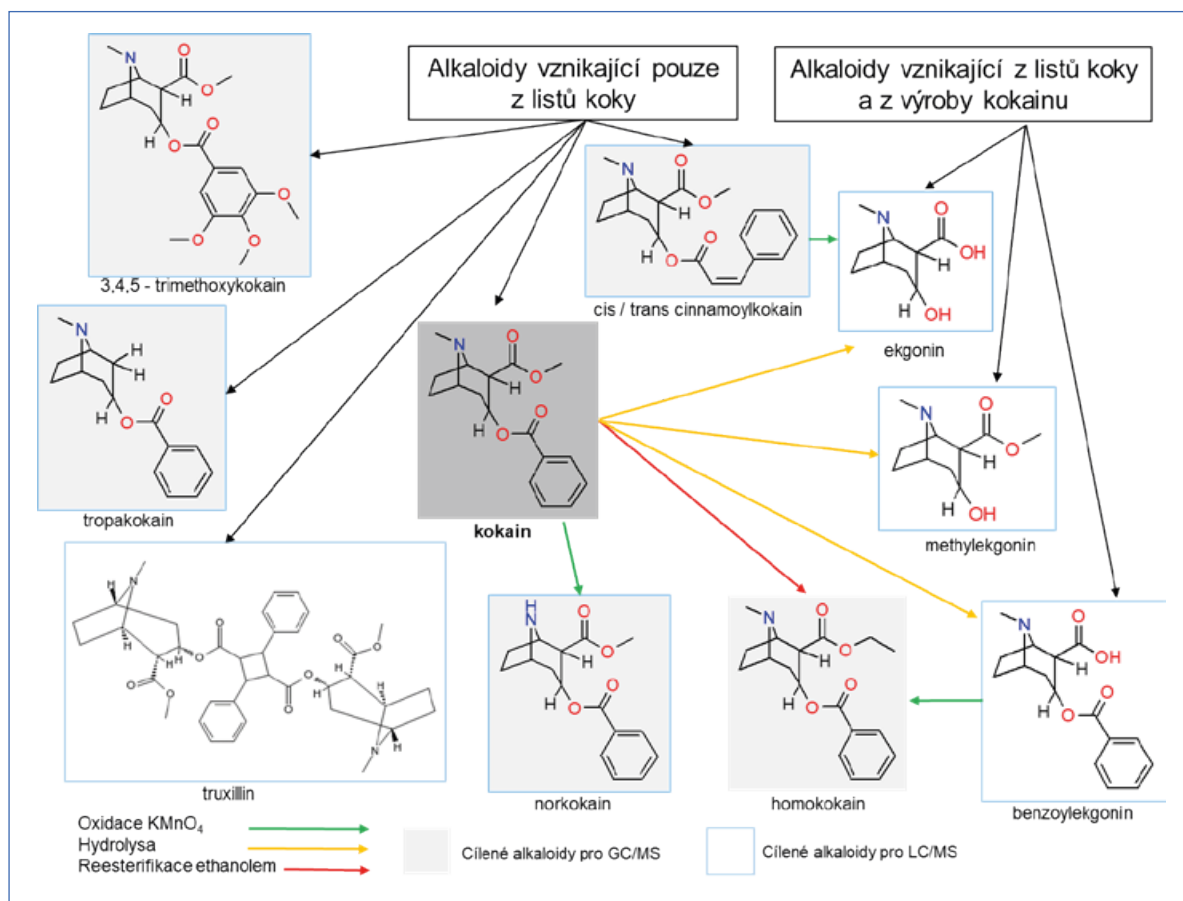
Ačkoli je manganistan draselný nejoblíbenějším oxidačním činidlem (především kvůli své snadné dostupnosti a změně barvy spojené s jeho použitím), můžou být použita i alternativní oxidační činidla.

3) Přeměna kokainové báze na hydrochlorid kokainu

Poslední fáze výroby spočívá v přeměně vzniklé kokainové báze na hydrochlorid kokainu, což je cílová forma kokainu určená k distribuci a následně k prodeji koncovým uživatelům. Nelegální výroba hydrochloridu kokainu není řešena ve velkých sériích, ale spíše jako velmi velké množství malých šarží. Téměř všechny operace probíhají v 1 kg dávce (výjimečně se v některých laboratořích pohybuje dávka až do 5 kg).

Kokainová báze je nejprve rozpuštěna v diethyletheru. V případě výskytu nerozpustných nečistot je vzniklý roztok filtrován nebo dekantován. Následně se k němu přidá alikvotní podíl acetonu obsahujícího stechiometrické množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové, čímž báze kokainu přechází na jeho hydrochloridovou formu, která se z roztoku vysráží v podobě leskle bílých vločkovitých krystalů. Krystalizace probíhá po dobu 3 až 6 hodin a výsledný produkt je následně odfiltrován, sušen, lisován, balen a expedován do distribučních sítí. Použitá rozpouštědla se obvykle recyklují, buď na místě, nebo v samostatném recyklačním zařízení.

Tento popsáný postup je do značné míry variabilní, a to s ohledem na použitá rozpouštědla. Klasickou kombinací rozpouštědel pro proces krystalizace je diethylether/aceton v poměru 1:1. Vzhledem k současným obtížím při získávání acetonu a diethyletheru v Jižní Americe je však použití alternativních rozpouštědel nebo



Obr. 4 – vznik charakteristických nečistot ve vzorcích kokainu (Zdroj: autorka)

směsí rozpouštědel pro výše uvedený postup zcela běžné.

Čistota tímto způsobem získaného hydrochloridu kokainu se obecně pohybuje v rozmezí 80–97 % čistoty a může se lišit ve vzhledu od špinavě bílého prášku po bílé krystaly prakticky vizuálně nerozeznatelné od farmaceutického kokainu. Je však jasné, že většina alkaloidních nečistot přítomných ve výchozí kokainové bázi prochází procesem krystalizace a objevuje se v konečném produktu, a to je podstata pro vzájemné porovnávání - profilování vzorků kokainu.

CÍLOVÉ SLOUČENINY PRO PROFILOVÁNÍ

Látky přítomné v ilicitních vzorcích kokainu lze rozdělit do tří skupin.^{12,13}

a. Alkaloidy pocházející z extrakce kokového listu, jejichž obsah je dán způsobem extrakce a použitou surovinou (listy koky). Do této skupiny patří

kokain, tropakokain, 3,4,5-trimethoxykokain, truxilliny a oba isomery *cis/trans*-cinnamoyl-kokainu.

- b. Alkaloidy pocházející z čištění surové kokové pasty oxidací manganistanem draselným v kyselém prostředí, kam patří jednak norkokain a dále sloučeniny vzniklé hydrolyzou v reakčním prostředí (ekgonin, benzoylekgonin, methylekgonin a homokokain, pokud se čištění provádí v přítomnosti ethanolu).
- c. Třetí skupinu tvoří aduleranty a diluenty, tedy látky užívané ke zředování čistého kokainu z různých důvodů (např. zvýšení množství hmoty před prodejem etc.). Pro tyto účely je nejběžněji používán např.: fenacetin, levamisol, kofein, manitol, laktosa, benzokain, lidokain, prokain.

Pro vzájemné srovnání vzorků je podstatný vzájemný poměr látek ze skupiny a) a b), neboť ten-

to poměr již adulterací vzorků nelze ovlivnit. Ve výrobním procesu jednou ustanovený vzájemný poměr zůstává konstantní, ředěním se sice sníží absolutní koncentrace těchto látek, nicméně relativní koncentraci nelze již tímto způsobem ovlivnit. Schéma hlavních alkaloidů a jejich původ znázorňuje obrázek 4.

ANALYTICKÉ METODY PROFILOVÁNÍ

Prakticky veškeré tyto nečistoty obsažené v nelegálním přírodním kokainu je možné snadno detekovat chromatografickými a spektrometrickými technikami. Zásadní otázkou je výběr vhodné metody a výběr sloučeniny, které budou nejlépe charakterizovat chemický profil vzorků kokainu. Kromě již zmíněných alkaloidních látek je možné pro stanovení chemických profilů použít i přítomnost rozpouštědel, anorganických sloučenin nebo poměr izotopů.

Od první chromatografie vzorku kokainu v roce 1962, kterou provedl Brochmann-Hanssen¹⁴, bylo za účelem analýzy chemického profilu kokainu a v rostlinném materiálu nebo v práškovém kokainu a porozumění jeho výrobě testováno mnoho různých technik. Na začátku sedmdesátých let byl Moore první, kdo detekoval a popsal jiné tropanové alkaloidy než kokain metodou plynové chromatografie.^{15,16} Moore a Casale zveřejnili analýzu kokainu a jeho prekurzorů.¹⁵ Důležitým novým zlomem ve zkoumání tropanových alkaloidů bylo použití derivatizačního činidla pro přípravu vzorku v 80. letech, kdy popis výroby a vznik minoritních složek ve vzorcích kokainu zaznamenal velký vývoj. S rozvojem instrumentace dochází také k rozšiřování použitých technik, kdy se např. metody NMR (nukleární magnetické resonance) a IRMS (spektrometrie isotopického poměru hmoty) používají k určování geografického původu kokainu.

Pro profilování založené na alkaloidech je nejběžnější analytickou technikou plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC/MS). Separace za použití plynové chromatografie však vyžaduje před analýzou většinou derivatizaci vzor-

ků, aby byly ochráněny vysoce polární alkaloidy jako je ekgonin, methylester ekgoninu a benzoyl-ekgonin, což výrazně zvyšuje čas na přípravu vzorku a do procesu analýzy vkládá další agresivní chemické činidlo.^{12,18,19} Nevýhodou této metody je však skutečnost, že derivatizací nejsou ochráněny např. velké tropanové alkaloidy – isomery truxillinů, které se rozkládají v nástřiku GC v důsledku vysoké teploty. Zvolením metody kapalinové chromatografie s hmotnostním detektorem (LC/MS) tento problém odpadá.

SOUČASNÉ PROFILOVÁNÍ KOKAINU NA KRIMINALISTICKÉM ÚSTAVU PČR

Profilování kokainu provádí v České republice pouze laboratoř Kriminalistického ústavu PČR. Dožadující orgán vyžádá profilování vzorků kokainu pouze v odůvodněném případě, kdy vzájemné porovnání přinese potřebný výsledek, čímž může být např. propojení mezi jednotlivými záchyty vzorků (zda vzorky pocházejí z jedné „šarže“), příbuznost vzorků mezi dealerem a spotřebitelem, vztahy mezi jednotlivými dealery, případně je možné objasnit a porovnat specifika výroby apod.

V současné době není možné určit původ výroby nelegálního kokainu, tedy specifické geografické regiony. Naprosto nezbytným předpoklad úspěšného určování původu kokainu je získání příslušných vzorků drog získaných ze všech známých zdrojů a vytvoření „geografické autentické databáze“. Tato databáze není na KÚ PČR k dispozici, jelikož získání vzorků kokainu přímo z nelegálních laboratoří v místě růstu koky je obtížný, nebezpečný a nákladný.

Vzorky kokainu, které jsou předloženy na pracoviště KÚ s požadavkem na profilování, jsou nejprve podrobeny kvalitativní analýze, kdy jsou jako první určeny hlavní složky, a to jak tropanové alkaloidy (kokain, tripakokain, norkokain, cynnamoylkokain, ...), tak i ředící příměsi (nejčastěji se vyskytují kofein, paracetamol, lidokain, levamisol, fenacetin, piracetam, kreatin monohydrát, mannitol, ...). Toto zkoumání se provádí metodou infra-

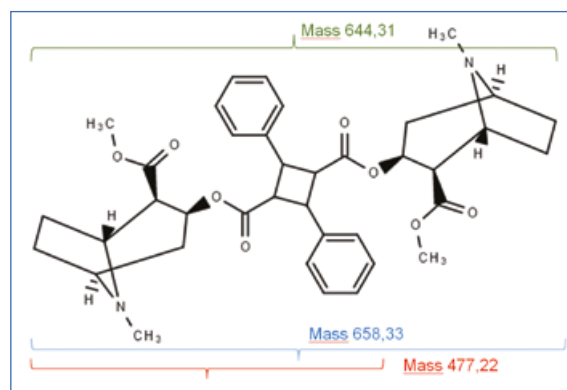
červené spektroskopie (FTIR) a metodou kapilární plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (GC/MS).

Dále je provedena kvantitativní analýza kokainu metodou plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem (GC/FID) s využitím kalibrace na vnitřní standard, jejímž výsledkem je procentuální zastoupení kokainu báze ve vzorku.

Pro následné profilování jsou vyloučeny vzorky s velmi nízkým obsahem kokainu, u kterých lze předpokládat, že obsah nečistot nebude dostatečný pro vzájemné srovnání. Samotné profilování nečistot je prováděno metodou kapilární plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (GC/MS), a to bez předchozí derivatizace. Výhodou této metody je jednoduchá příprava vzorku a poměrně rychlá analýza. Ve vzorcích je sledováno pět významných nečistot: tropakokain, norkokain, homokokain, *Z*-cinnamoylkokain, *E*-cinnamoylkokain, 3,4,5-trimethoxykokain (viz Obr. 4 – sloučeniny označené šedým podbarvením).

Obsah sledovaných nečistot ve vzorku kokainu je vyhodnocen pomocí vícerozměrné statistické analýzy. Je vytvořena zdrojová matice vícerozměrných dat, kde její jednotlivé řádky představují jednotlivé vzorky kokainu a její jednotlivé sloupce představují znaky (vlastnosti), tedy proměnné (v tomto případě plocha píků pěti zvolených nečistot). Zdrojová matice dat je následně zpracována a vyhodnocena určením struktury ve znacích a objektech pomocí analýzy hlavních komponent (PCA) a klasifikací objektů pomocí analýzy shluků (CA). Získané výsledky tak mohou být interpretovány pomocí 3 typů diagramů: rozptylový 2D diagram komponentního skóre, 3D diagram pro první tři hlavní komponenty (faktory) jako výstupy analýzy hlavních komponent a dendrogram objektů dat (Tree diagram) jako výstup analýzy shluků.

Závěry učiněné pomocí jedné analytické metody nemusí být obvykle dostatečné pro důkazní účely, a proto je vhodné použít alespoň druhou metodu, přičemž je každá použitá metoda zaměřená na jiný soubor cílových analytů.



Obr. 5 – tropanový truxillin a jeho fragmentace (Zdroj: autorka)

Z tohoto důvodu byla v rámci programu bezpečnostního výzkumu České republiky pod názvem Metodika zjištění chemické profily drog vyvinuta nová metodika na profilování kokainu za využití instrumentace vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostním detektorem s technologií kvadrupól – Time-of-Flight (LC/QTOF), která patří v současné době mezi jednu z nejcitlivějších metod. Použití hmotnostního detektoru QTOF poskytuje velmi nízké limity detekce (LOD), vysoké rozlišení i selektivitu; využitím detektoru QTOF je dále možné získat velmi přesnou hmotnost molekuly sledované látky, a to v řádu $1.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Další výhodou této metody je skutečnost, že při analýze vzorků kokainu touto instrumentací nedochází k degradačním procesům způsobených vysokou teplotou, které podléhají např. velké tropanové alkaloidy – tropanové truxilliny (jedná se o 10 stereoisomerů esterů truxillinových, tj. difenylcyklobutandikarboxylových kyselin s tropanovými bicykly) a dále např. jejich fragmenty vznikající při výrobě kokainu.

Přítomnost truxillinů v listech koky je výsledkem fotodimerizace *cis a/*nebo *trans* cinnamoylkokainu a tedy jejich koncentrace je přímo úměrná množství cinnamoylkokainu v biomase, které je dle studie Lydona a kol.²⁰ mimo jiné závislé také na působení UV záření. Rostliny vystavené působení UV-A a UV-B záření vykazovaly vyšší obsah cinnamoylkokainu. Koncentrace truxillinů

včetně jejich fragmentů ve výsledném produktu je ovlivněna mnoha dalšími podmínkami při výrobě kokainu. Bylo zjištěno, že jejich obsah je ovlivněn také volbou použitého rozpouštědla (např. aceton, který je používán v oblastech Peru a Bolívií má za následek i řádově nižší koncentrace truxillinu v porovnání s oblastmi v Kolumbii, kde se aceton při čištění kokové pasty běžně nepoužívá²¹). Vliv na jejich koncentraci ve výsledném produktu mají též extrakční a čistící postupy, při nichž dochází k jejich degradaci.

V procesu vytváření metodiky bylo identifikováno 54 vybraných markerů, přičemž většina z nich disponuje strukturou tropanového truxillinu nebo jeho fragmentu (viz Obr. 5). Jedná se zejména o demethylované fragmenty, fragmenty s chybějícím tropanovým bicyklem a tyto fragmenty dále demethylované apod.

Kapalinová chromatografie je použita jako separační stupeň a její úlohou je zabezpečit dostatečné rozdělení jednotlivých markerů. Takto rozseparované látky se po výstupu z kolony detekují hmotnostně - spektrometrickým detektorem QTOF. Vyhodnocení velkého množství dat poté probíhá pomocí výkonného softwaru, který je využíván pro chemometrické zpracování dat z hmotnostního spektrometru. Kromě předběžného zpracování dat (normalizace a transformace rozsahu) obsahuje speciální program řadu statistických nástrojů, pomocí nichž dokáže vyhodnotit statisticky významné rozdíly mezi skupinami vzorků, vyhledat skryté vztahy mezi vzorky a proměnnými nebo vytvořit modely pro klasifikaci porovnávaných vzorků.

ZÁVĚR

Při profilování nečistot obsažených ve vzorku drog je konečným cílem analytika získat profily hlavních a vedlejších komponent a tato data dále použít jako srovnávací nástroj pro účely nalezení a propojení s dalšími vzorky s podobnými profily.

Jak vyplývá z výše uvedeného, vzájemné porovnávání vzorků kokainu není rutinní analytickou

technikou a klade vysoké nároky na instrumentaci, pracovní čas i vědomosti znalce. Je proto nezbytné uvážít opodstatnění požadavku na profilování drog, zda jeho výsledky přinesou očekávaný výsledek např. v operativní činnosti nebo zkvalitnění důkazního jednání u soudu. K provedení všech výše uvedených analýz je optimální množství předložené ke zkoumání minimálně 5 g substance v jednom vzorku.

Navzdory výše uvedeným komplikacím studie profilování drogových nečistot je cenný nástroj jak pro podporu operativního šetření, tak i pro práci orgánů činných v trestním řízení, proto nelze než doporučit a využívat výše uvedené metodiky profilování kokainu.

Konflikt zájmů/Conflict of interest: *Autorka prohlašuje, že v souvislosti s tímto článkem je bez konfliktu zájmů.*

Dedikace: *Tento článek je výsledkem autorského výzkumu v rámci 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).*

Dedication: *This article is the result of the author's research within the project, Methodology for the detection of chemical profiling-drugs (identification code, VI20192022131) which was supported by the Ministry of the Interior of the Czech Republic within the Security Research Program of the Czech Republic in the years 2015-2022 (BV III/1-VS).*

Corresponding author: *pplk. Ing. Ludmila Komorousová, e-mail: ludmila.komorousova@*

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

Abstract: This article is the third part of a trilogy devoted to the issue of methamphetamine, heroin and cocaine profiling at the chemistry department of the Criminalistics Institute of the Czech Republic. The third part is devoted to basic information about cocaine, its production and the method of formation of characteristic impurities, and also describes the general issue of cocaine profiling. The article also focuses on the real possibilities of cocaine profiling at the present time at the KÚ PČR workplace, what results can be expected from this type of investigation and, conversely, which cannot.

Keywords: profiling of NPS; cocaine, truxilline

LITERATURA:

- 1 Franěk, L.; Roman, M. Profilování drog na Kriminalistickém ústavu PČR – Metamfetamin (část první). *Drugs Forensics Bull.* **2022**, 28 (3), 17–23.
- 2 Roman M.; Franěk L. Profilování drog na Kriminalistickém ústavu PČR – Heroin (část druhá). *Drugs Forensics Bull.* **2022**, 28 (4).
- 3 Gootenberg, P. *Cocaine: Global Histories*, 1st ed.; Routledge: California, **1999**.
- 4 Flores Agreda, R. Drug Abuse Problems in Countries of the Andean Subregion. *Bull. Narc.* **1986**, 38 (1–2), 27–36.
- 5 Sperber O. Cocaine manufacture in Peru. *Tropenpflanzer.* **1911**, 15, 684, *Chemical Abstracts* **1912**, 6, 1494.
- 6 Brewer, L. M.; Allen, A. N-Formyl Cocaine: A Study of Cocaine Comparison Parameters. *J. Forensic Sci.* **1991**, 36 (3), 697–707.
- 8 Casale, J. F. N-Acetylnorcocaine: A new cocaine impurity from clandestine processing. I. *J. Clandestine Lab. Investig. Chem. Assoc.* **1991**, 1 (4), 23–26.
- 9 Ensing, J. G.; Hummelen, J. C. Isolation, identification and origin of three previously unknown congeners in illicit cocaine. *J. Forensic Sci.* **1991**, 36 (6), 1666–1687.
- 10 LeBelle, M. J.; Callahan, S. A.; Latham, D. J.; Lauriault, G. Identification and Determination of Norcocaine in Illicit Cocaine and Coca Leaves by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and High-Performance Liquid Chromatography. *Analyst* **1988**, 113 (8), 1213–1215.
- 11 Stenberg, V. I.; Narain, N. K.; Singh, S. P.; Parmar, S. S. An Improved Synthesis of Norcocaine. *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, 13 (2), 363–364.
- 12 Casale, J. F.; Klein, R. F. Illicit Production of Cocaine. *Forensic Sci. Rev.* **1993**, 5 (2), 95–107.
- 13 Locicero, S.; Esseiva, P.; Hayoz, P.; Dujourdy, L.; Besacier, F.; Margot, P. Cocaine Profiling for Strategic Intelligence, a Cross-Border Project between France and Switzerland. *Forensic Sci. Int.* **2008**, 177 (2–3), 199–206.
- 14 Boudreau, D. K.; Casale, J. F. An In-Depth Study of the Peruvian Base Llavada (“Washed Base”) Technique for Purification of Crude Cocaine Base. *Microgram J.* **2008**, 6 (3–4), 72–81.
- 15 Brochmann-Hanssen, E.; Svendsen, A. B. Gas Chromatography of Alkaloids, Alkaloidal Salts, and Derivatives. *J. Pharm. Sci.* **1962**, 51 (11), 1095–1098.
- 16 Moore, J. M. Identification of Cis- and Trans-Cinnamoylcocaine in Illicit Cocaine Seizures. *J. AOAC Int.* **1973**, 56 (5), 1199–1205.
- 17 Moore, J. M. Gas Chromatographic Detection of Ecgonine and Benzoyllecgonine in Cocaine. *J. Chromatogr. A* **1974**, 101 (1), 215–218.
- 18 Moore, J. M.; Casale, J. F. Cocaine Profiling Methodology - Recent Advances. *Forensic Sci. Rev.* **1998**, 10 (1), 13–46.
- 19 United Nations Office on Drugs and Crime. *Methods for impurity profiling of heroin and cocaine*; Vienna, 2005.
- 20 Collins, M.; Huttunen, J.; Evans, I.; Robertson, J. Illicit Drug Profiling: The Australian Experience. *Aust. J. Forensic Sci.* **2007**, 39 (1), 25–32.
- 21 Lydon, J.; Casale, J. F.; Kong, H.; Sullivan, J. H.; Daughtry, C. S. T.; Bailey, B. The Effects of Ambient Solar UV Radiation on Alkaloid Production by *Erythroxylum Novogranatense* Var. *Novogranatense*. *Photochem. Photobiol.* **2009**, 85 (5), 1156–1161.
- 22 Mallette, J. R.; Casale, J. F. Rapid Determination of the Isomeric Truxillines in Illicit Cocaine via Capillary Gas Chromatography/Flame Ionization Detection and Their Use and Implication in the Determination of Cocaine Origin and Trafficking Routes. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1364, 234–240.