

Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Bonn
(Direktor: Prof. Dr. med. H. ELBEL)

**Über den gaschromatographischen Nachweis
flüchtiger Substanzen im Blut nach Aufnahme
durch die Atemwege***

Von

U. JANITZKI

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1961)

Die Auftrennung und Bestimmung flüchtiger Stoffe aus kleinen Mengen von Blut oder Urin ist immer noch mit Schwierigkeiten und großem Zeitaufwand verbunden. Die Gaschromatographie scheint nun in idealer Weise die Forderungen zu erfüllen, die an einen sicheren Nachweis zu stellen sind: höchste Genauigkeit, Spezifität, einfacher und schneller Arbeitsgang, Auftrennung auch innerhalb einer Stoffklasse.

Im Folgenden berichten wir über erste Ergebnisse, die wir mit dieser Methode erhalten haben. Unsere Untersuchungen wurden mit einem Beckman-GC-2-Gas-Chromatographen durchgeführt. Bisher werden flüchtige Stoffe meist mittels fraktionierter Destillation aus Blut oder Urin gewonnen. Diesen verhältnismäßig langwierigen Arbeitsgang versuchten wir durch ein einfaches Ausschüttelungsverfahren zu verkürzen (von WEINIG und LAUTERBACH als „extraktive Destillation“ bezeichnet). Hierzu war es zunächst notwendig, ein indifferentes, nicht störend in Erscheinung tretendes Lösungsmittel zu finden. Von 18 unter den verschiedensten Bedingungen untersuchten organischen Flüssigkeiten war die große Mehrzahl durchaus brauchbar. Welches Lösungsmittel letztlich gewählt wird, hängt davon ab, welche Substanz zur Untersuchung gelangt.

Bei unseren Versuchen gingen wir in Anlehnung an DIETZE so vor, daß wir Blut oder Urin mit einer entsprechenden Menge n-Propylacetat versetzten und etwas calciniertes Kaliumcarbonat zur Wasserentziehung hinzugaben. Nach kräftigem Umschütteln und Zentrifugieren kann die obenstehende organische Phase direkt zur gaschromatographischen Untersuchung verwendet werden.

Die Gaschromatographie ist eine Trennmethode, bei welcher zu trennende Komponente auf zwei Phasen verteilt werden, von denen die

* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin vom 12.—15. Oktober 1960 in Graz.

eine Phase — stationäre Phase — in einer Säule gelagert ist und die andere — mobile Phase — die Säule durchläuft. Die stationäre Phase setzt sich zusammen aus einer inerten Trägersubstanz, auf welche eine Flüssigkeit in Form eines dünnen Filmes aufgegeben ist. Die Zusammensetzung der Trennsäule ist für die Trennleistung wesentlich, sie ist nach KAISER „das Herz der gaschromatographischen Apparatur“.

Die Trennung eines Stoffgemisches kann auf Grund der verschiedenen Siedepunkte vorgenommen werden, indem man entsprechend der Polarität der Stoffe eine stationäre Phase mit gleicher oder ähnlicher Polarität verwendet. Die Auf trennung nach Siedepunkten ist aber praktisch nur innerhalb einer Stoffgruppe möglich. Bei Vorliegen von Stoffen mit fast gleichen Siedepunkten ist eine stationäre Phase mit entgegengesetzter Polarität zu wählen oder ein Flüssigkeits film mit unterschiedlicher Lösungsfähigkeit für diese Stoffe.

In Vorversuchen setzten wir Substanzen verschiedener chemischer Konstitution zu Blut und Urin zu: Alkohole, Acetate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, einfache aliphatische Kohlenwasserstoffe, Äther usw. Blut oder Urin wurde in der oben beschriebenen Weise mit n-Propylacetat ausgeschüttelt, und von der organischen Phase Mengen von 0,005 ml in den Gaschromatographen eingespritzt. Wir arbeiteten bei einer Temperatur von 40° oder 70°, als Trägergas verwendeten wir Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 40—80 ml/min.

Die Überprüfung von fünf verschiedenen Säulen der Firma Beckman ergab äußerst unbefriedigende Ergebnisse. Wir gingen daher dazu über, eigene Säulenfüllungen herzustellen. Eine nur ungenügende Trennung erhielten wir mit einer Säulenfüllung aus Paraffinöl auf Silicagel. Besonders störend wirkten sich die nicht unerheblichen Schwanzbildung der einzelnen Banden aus. Ebensowenig brauchbar zeigte sich eine Zusammensetzung aus Äthylenglykol mit einer Spur NH₃ auf Firebrick. Bei beiden Säulen war besonders störend, daß trotz der Zugabe von calciniertem Kaliumcarbonat immer noch Spuren von Wasser in den Proben enthalten waren. Das Wasser erschien in sehr breiten und vor allem sehr lang ausschweifenden Banden.

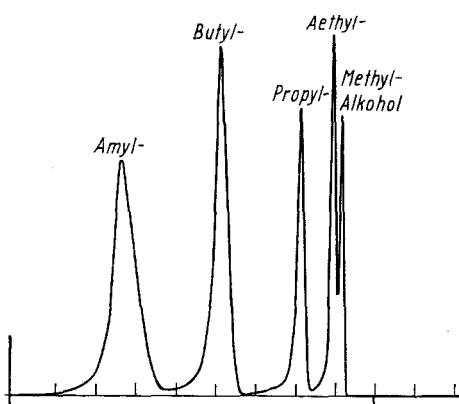


Abb. 1. Trennung von Alkoholen. Säulenfüllung: Polyglykol 4000 und Dinonylphthalat auf Firebrick; Säulentemperatur 70°; Trägergas: Wasserstoff, Strömungsgeschwindigkeit 80 ml/min

Sehr viel bessere Resultate erhielten wir mit Säulenfüllungen aus Polyglykol 4000 auf Firebrick oder aus Dinonylphthalat auf Firebrick.

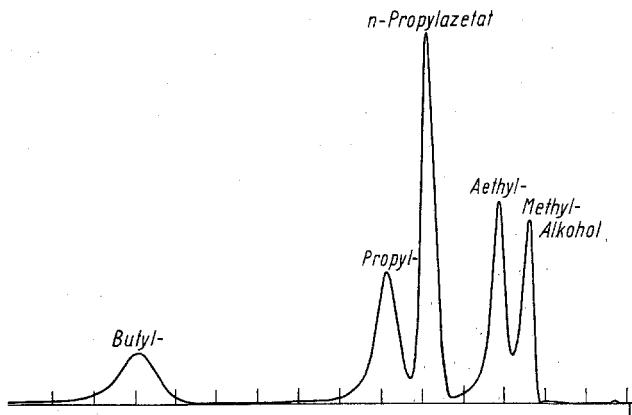


Abb. 2. Trennung von aus Blut mit n-Propylacetat extrahierten Alkoholen. Säulenfüllung: Polyglykol 4000 und Dinonylphthalat auf Firebrick; Säulentemperatur 70°; Trägergas: H_2 ; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml/min

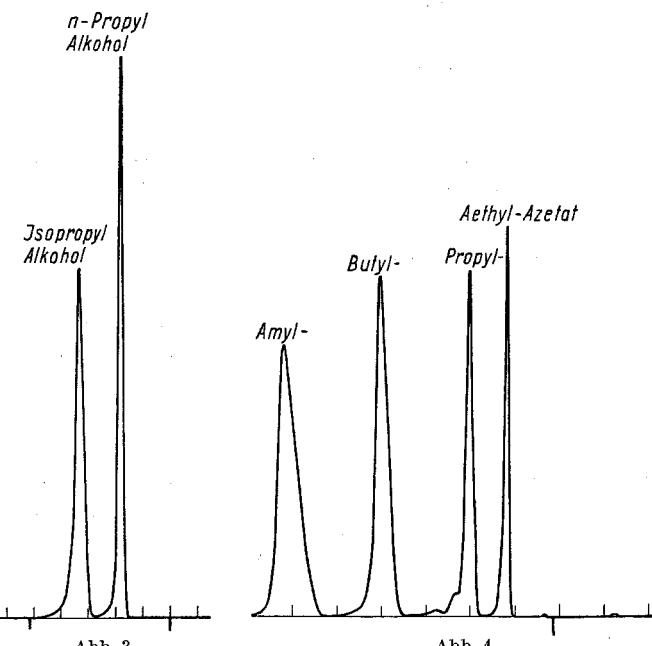


Abb. 3. Trennung von Isopropanol und n-Propanol. Gleiche Arbeitsbedingungen wie bei Abb. 1 beschrieben

Abb. 4. Trennung von Acetaten. Arbeitsbedingungen wie bei Abb. 1 beschrieben

Aber erst die Verbindung dieser beiden letzten Säulen, nämlich von Polyglykol 4000 und Dinonylphthalat auf Firebrick, ergab eine befriedi-

gende Auftrennung der von uns untersuchten flüchtigen Substanzen ähnlicher wie auch verschiedener chemischer Konstitution. Auch n-Propylacetat als Extraktionsflüssigkeit trat nicht störend in Erscheinung. Wir bringen anschließend einige Beispiele unserer Ergebnisse.

Abb. 1 zeigt die Auftrennung fünf verschiedener Alkohole. Hier wurde die Alkoholmischung direkt eingespritzt.

n-Propylacetat

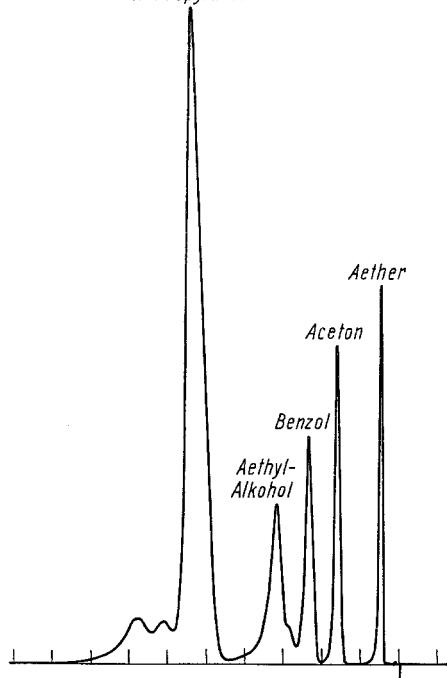


Abb. 5

Abb. 5. Trennung von aus Blut mit n-Propylacetat extrahierten Äther, Aceton, Benzol und Äthylalkohol. Arbeitsbedingungen wie bei Abb. 2 beschrieben

Aether

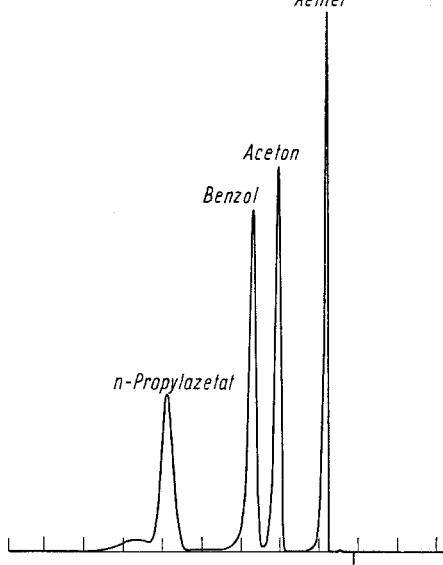


Abb. 6

Abb. 6. Trennung von Äther, Aceton und Benzol nach Extraktion aus Blut mit n-Propylacetat. Arbeitsbedingungen wie bei Abb. 2 beschrieben

Aus Abb. 2 ist der Bandenverlauf von Alkoholen zu ersehen, die aus Blut mit n-Propylacetat extrahiert wurden. Die Form der Zacken und der Austritt der Alkohole ist hier im Verhältnis zu Abb. 1 durch eine langsamere Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases zwar etwas anders, jedoch erscheinen die Alkohole in gleicher Reihenfolge entsprechend ihrer Siedepunkte. n-Propylacetat mit einem K_p von 101 tritt dagegen vor dem niedriger siedenden Propylalkohol (K_p 97) aus.

Selbst die Auftrennung chemisch so naher verwandter Stoffe wie Iso-Propanol und n-Propanol ist ohne weiteres möglich (Abb. 3).

Abb. 4 zeigt die Auftrennung von vier verschiedenen Acetaten.

In Abb. 5 sind Äther, Aceton und Benzol neben Äthylalkohol, sowie dem zur Extraktion verwendeten n-Propylacetat dargestellt. Zu beachten ist hier der Austritt des Benzols (K_p 80) vor dem Äthylalkohol (K_p 78). Abb. 6 entspricht in der Zusammensetzung der Abb. 5, jedoch fehlt hier der Zusatz von Äthylalkohol.

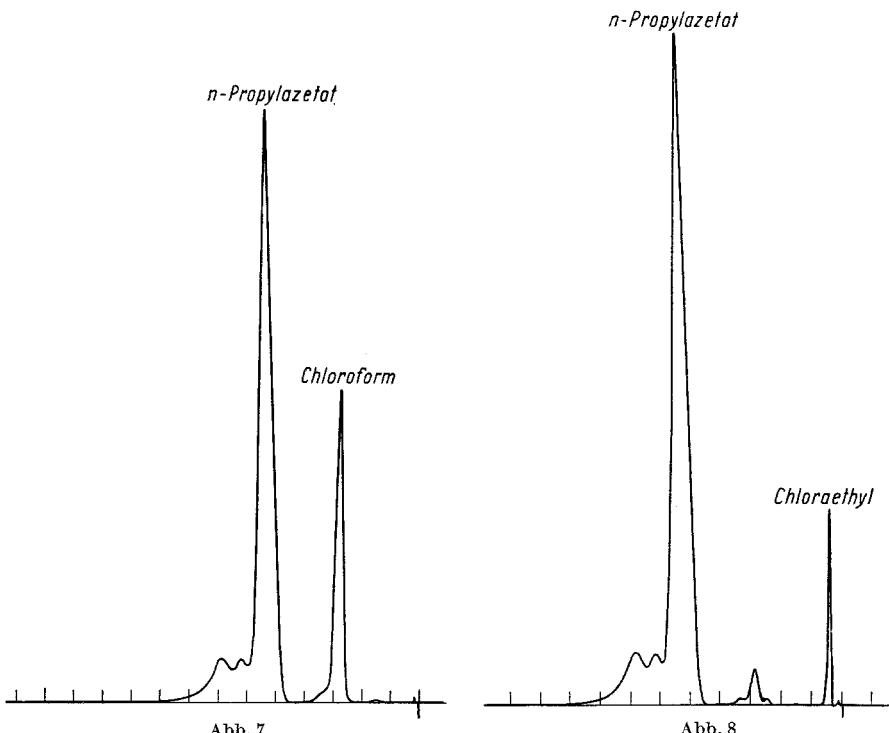


Abb. 7. Darstellung von Chloroform nach Extraktion aus Urin mit n-Propylacetat.
Arbeitsbedingungen wie bei Abb. 2 beschrieben

Abb. 8. Darstellung von Chloräthyl nach Extraktion aus Urin mit n-Propylacetat.
Arbeitsbedingungen wie bei Abb. 2 beschrieben

Abb. 7 und 8 zeigen die Gewinnung von Chloroform und Chloräthyl aus Urin. Chloroform mit einem K_p von 61 tritt erst kurz nach dem erheblich höher siedenden Benzol (K_p 80) aus.

Diese, auf ersten orientierenden Vorversuchen beruhenden Ergebnisse weisen unserer Ansicht nach bereits auf den hohen Wert und die Vorteile der Gaschromatographie hin. Sie ist ausgezeichnet durch schnellen und einfachen Arbeitsgang, große Trennfähigkeit, Spezifität, gleichzeitige qualitative und quantitative Bestimmungsmöglichkeiten, geringes

Ausgangsmaterial. Als empfindliche und schnelle Mikromethode ist die Gaschromatographie vor allem auch für Routineuntersuchungen geeignet.

Literatur

- DREITZE, S.: Gaschromatographische Bestimmung von Äthylalkohol im Blut. Beckman Report 4, 6 (1959).
- KAISER, R.: Diskussionsbeitrag auf dem ersten Symposium der Arbeitsgemeinschaft Gas-Chromatographie der DDR, Leipzig 1958.
- WEINIG, E., u. L. LAUTERBACH: Die Gaschromatographie als neue Methode in der forensischen Toxikologie und Kriminalistik. Arch. Kriminol. 122, 11 (1958).

Dr. U. JANITZKI,

Institut für Gerichtliche Medizin der Universität,
Bonn, Wilhelmsplatz 7