

Zur Morphinbestimmung in Kopfhaaren

E. Klug

Institut für Rechtsmedizin der Freien Universität Berlin, Hittorfstr. 18, D-1000 Berlin 33

Determination of Morphine in Human Hair

Summary. Detectable amounts of morphine are apparently deposited in the hair of the head after long-term abuse. In 10 of 20 drug-induced deaths investigated it was possible to determine morphine values between 0.1—1 mg/100 g of hair with the appropriate preparation and application of sensitive, specific techniques. The method is suitable to prove prolonged abuse of morphine or heroin.

Key words: Morphine, determination in human hair – Abuse, morphine – Hair of the head, morphine

Zusammenfassung. Morphin lagert sich offensichtlich bei längerem Mißbrauch in den Kopfhaaren in nachweisbaren Mengen ab. Durch entsprechende Aufarbeitung und Anwendung empfindlicher, spezifischer Verfahren konnten in 10 von 20 untersuchten Drogentodesfällen Morphinwerte zwischen 0,1—1 mg/100 g Haare erhalten werden. Die Methode ist geeignet, einen längeren Mißbrauch von Morphin bzw. Heroin aufzudecken.

Schlüsselwörter: Morphin, Nachweis in Kopfhaaren – Vergiftungen, Morphin – Kopfhaare, Morphin

Haare spielen als Untersuchungsmaterial in der toxikologischen Chemie nur eine recht begrenzte Rolle beim Nachweis von Schwermetall- bzw. Metalloid-Vergiftungen, von denen Thallium und Arsen die wichtigsten Vertreter sind. Durch Anwendung entsprechend empfindlicher Verfahren und der Untersuchung einzelner Zonen der Haare kann man unter Umständen Hinweise auf mehrmalige Vergiftungen, den Zeitpunkt der Giftaufnahme usw. erhalten [2]. Neben diesen kriminalistisch wichtigen werden auch umweltrelevante Metalle wie Blei, Cadmium und Quecksilber in den Haaren abgelagert und können über ihre Bestimmung Hinweise auf eine Belastung durch Giftstoffe liefern [1].

Eine forensische Anwendung hat Machbert mitgeteilt: Er konnte aufgrund von Bromidbestimmungen in Haarsträhnenabschnitten zeigen, daß bei einer Täterin zu einem etwa 1 Jahr zurückliegenden Zeitpunkt kein Abusus bromhaltiger Medikamente vorgelegen hatte [5].

Über eine neuartige Möglichkeit des Morphinnachweises zur Abklärung eines Drogenmißbrauches wurde kürzlich aus den USA berichtet:

Jones, Baumgartner u. Baumgartner in Los Angeles konnten danach Morphin in Haarproben von Mäusen, denen Morphin i.v. zugeführt worden war, mittels RIA nachweisen. Sie ermittelten Konzentrationen von 1—10 ng Morphin/mg Mäusehaare. Auch bei Patienten einer Entzugsklinik waren durchweg Heroin-Metabolite zu finden, während konventionelle Urinanalysen lediglich in 30% dieser Fälle positiv verliefen [6].

Angaben über die Herstellung der Haarextrakte, der Empfindlichkeit und Spezifität der Analytik sind uns nicht zugängig geworden. Es erscheint jedoch wichtig, das Morphin auch mit anderen Methoden zu identifizieren, da das verwendete enzymunologische Verfahren lediglich gruppenspezifisch ist.

Wir haben uns gleichfalls längere Zeit mit dem Nachweis von Morphin in Kopfhaaren beschäftigt, um bei Todesfällen durch Rauschmittel abzuklären, ob eine länger währende Sucht oder ein kurzfristiger Mißbrauch der Drogen vorlag.

Methodik

1. Aufbereitung

Zunächst müssen die Haarproben in eine extrahierbare Form gebracht und evtl. gebundenes Morphin hydrolysiert werden. Als günstigste Methode ergab sich kurzfristiges Erhitzen der Haare mit 3%iger Natronlauge und anschließende Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure. 1 g Haare werden in 20 ml 3%iger Natronlauge durch Erwärmen gelöst und anschließend mit 6 ml konzentrierter Salzsäure 20—30 min im offenen Erlenmeyer zum Sieden erhitzt. Das Hydrolysat wird anschließend mit festem Natriumbicarbonat-Carbonatpuffer gesättigt und bei pH 9,1 mit 30 ml Amylacetat extrahiert. Das durch Zentrifugieren geklärte Lösungsmittel wird mit 4 ml n-HCl reextrahiert und die Salzsäure zur Trockne eingedunstet [4].

2. Dünnschichtchromatographie

Absorptionsmittel: Kieselgel GF. Laufmittel: Chloroform-Isopropanol-Diäthylamin (180/20/10). Das System ist gegen Verunreinigungen sehr unempfindlich und erlaubt eine sichere Trennung von Morphin, Codein und den anderen Opiaten. Nach dem üblichen Trocknen wird mit Dragendorff's Reagenz angefärbt und eine fluorimetrische Bestimmung und Identifizierung des Morphins angeschlossen. Diese Bestimmung wird auch dann durchgeführt, wenn visuell kein Morphin (Mengen unter 2—3 µg Morphin) sichtbar ist. (h Rf Morphin 12, Codein 61 [4].)

3. Identifizierung und Bestimmung

Fluorimetrie des bei 70° mit konz. Schwefelsäure umgesetzten Morphin. Anregungswellenlänge 390, Fluoreszenzwellenlänge 414 nm.

4. Störungen

Zahlreiche Haarproben von sicher drogenfreien Personen wurden entsprechend aufgearbeitet und das Kieselgel an der für Morphin charakterisierten Stelle fluorimetrisch untersucht. Es fanden sich dabei niemals Störungen durch irgendwelche Eiweißabbauprodukte oder andere Haarinhaltsstoffe.

Tabelle 1. Positive Haarbefunde bei Drogentoten

Nr.	Alter	Haare mg/ 100 g	Vorgeschichte	Leichenbefunde	Sonstige chem. Befunde mg Gesamtmorphin/ 100 ml
1	18	1,0	unbekannt	Narbenbahnen	
2	27	0,4	seit 3 Jahren süchtig	Narbenbahnen	Galle 3,3 Harn 7,2
3	23	Spur	unbekannt	Narbenbahnen	Galle 5,3
4	22	0,1	unbekannt	ältere u. frische Einstichspuren	Harn 6,0
5	29	0,2	längere Zeit süchtig	ältere u. frische Einstichspuren	Blut 0,02 BA 1,0% Harn 0,02 HA 1,5%
6	24	0,2	seit 7 Jahren süchtig	Narbenbahnen	Galle 1,0
7	33	0,3	Heroin- händler	frische Einstichspuren	Harn 25,0
8	29	0,4	seit 13 Jahren süchtig	Narbenbahnen	Galle 6,0 Harn 0,3
9	30	0,1	lange Zeit abhängig	Einstichspuren	Harn 5,5
10	23	0,1	angeblich nicht süchtig	Narben an Arm u. Handgelenk	Harn 1,1 Galle 3,4

Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt wurden Haare von 20 Drogentodesfällen in der beschriebenen Weise untersucht. Im Harn bzw. in der Gallenflüssigkeit konnte durchweg Morphin in Mengen bis zu 25 mg/100 ml nachgewiesen werden. In 10 der Fälle verliefen auch die Untersuchungen in den Haarproben positiv. Es wurden Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 mg/100 g Haare festgestellt. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 0,5 µg Morphin/g Haare.

Die positiven Fälle sind in der Tabelle aufgelistet. Wie ersichtlich, wiesen stets Narbenbahnen sowie ältere und frischere Einstichspuren gleichfalls auf einen längeren Mißbrauch der Mittel hin. Auch die zum Teil bekannt gewordenen Vorgeschichten bestätigen stets eine lange währende Abhängigkeit.

Die praktische Anwendung der Methode soll an drei Beispielen erläutert werden:

1. Im Fall 1 wurde ein unbekannter junger Mann im bewußtlosen Zustand in ein Krankenhaus eingeliefert und verstarb dort nach 3 Tagen ohne eine sichere Diagnose. Chemische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt und entsprechende Asservate nicht zurückbehalten. Nachdem bei der Obduktion der Verdacht auf einen Heroin-Mißbrauch aufgekommen war, konnten wir bei der gezielten Untersuchung der Haare 1 mg/100 g Morphin in diesen Proben nachweisen und so die Vermutung bestätigen.

2. Im Fall 7 wurde ein 33jähriger Mann bewußtlos in ein Krankenhaus eingeliefert und verstarb dort mit unklaren Symptomen. Bei der Obduktion wurden im Mageninhalt 16 Packungen eines Heroin-Koffein-Gemisches gefunden, von denen 3 sich geöffnet hatten. Die unklare Symptomatik war offensichtlich auf die gleichzeitige Überdosierung von Heroin und Koffein zurückzuführen. Im Harn wurden 25 mg% Gesamtmorphin nachgewiesen [7]. Bei der Abklärung, ob zudem eine Abhängigkeit vorgelegen hatte, wurden die Kopfhaare untersucht. Die Morphinkonzentration von 0,3 mg/100 g zeigte, daß es sich um einen Drogenabhängigen gehandelt hatte.

3. Im Fall 10 war ein junger Mann nach Angaben seiner Verwandten nach der ersten Spritze Heroin gestorben. Durch Haaruntersuchungen konnte auch in diesem Fall gezeigt werden, daß ein längerer Morphinmißbrauch vorgelegen haben mußte.

Nebenbefunde

1. In allen Haarproben konnte Nikotin in Mengen bis zu 10 mg/100 g Haare eindeutig identifiziert und bestimmt werden. Dieses Nikotin konnte durch intensives, successives Waschen der Haare mit Seifenlösung, Aceton und Äther nur zum geringen Teil beseitigt werden, was zeigt, daß Nikotin gleichfalls in die Haare eingelagert worden ist.

2. In den Haaren einer 20jährigen Frau, die drei Tage in einem Krankenhaus in bewußtlosem Zustand behandelt worden war, konnten über die ganze Haarlänge hinweg hohe Konzentrationen an Lidocain gefunden werden. Durch intensives Waschen der Proben wurden diese jedoch fast völlig entfernt. Es war somit eine Ausscheidung mit dem Schweiß und Anlagerungen an die Haare anzunehmen. Rückfragen im Krankenhaus ergaben in diesem Fall, daß über 3 Tage hinweg Xylocain zugeführt worden war.

Welche Bedeutung die Ausscheidung von Morphin mit dem Schweiß hat, läßt sich aufgrund der Analysen nicht völlig klären. Schonendes Waschen der Haare mit Seifenlösung, Aceton und Äther, führten lediglich in einigen Fällen zu einer Verringerung des gemessenen Morphingehaltes, die jedoch stets innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens lag. Weinig u. Mitarbeiter, die sich intensiv mit dem Nachweis von Medikamenten im Schweiß befaßt haben, konnten lediglich Barbiturate, Aminophenazon und Abbauprodukte sowie Chinin nachweisen. Opiate und synthetische Analgetika wurden nach therapeutischer Dosierung nicht gefunden, möglicherweise, weil durch dieses Mittel die Schweißabsondierung gehemmt wird [8]. Ishiyama u. Mitarbeiter konnten dagegen nach der Zufuhr von 10 mg Morphinhydrochlorid im Schweiß mittels des Emit-Verfahrens und Bestätigung durch GC/MS das Opiat eindeutig nachweisen [3].

Literatur

1. zB Chattopadhyay A, Roberts TM, Jervis RE (1977) Scalp hair as a monitor of community exposure to lead. Arch Envir Health 32:226
2. Henke G, Bohn G (1969) Zum Nachweis einer zweimaligen Thalliumvergiftung durch aktivierungsanalytische Untersuchung von Haaren und Nägeln. Arch Toxikol 25:48
3. Ishiyama I, Nagai To, Nagai, Ta, Komuro E, Momose T, Akimori N (1979) The significance of drug analysis of sweat in respect to rapid screening for drug abuse. Z Rechtsmed 82:251

4. Klug E (1972) Die Fluorimetrie als Hilfsmittel beim Morphinnachweis. Beitr Gerichtl Med 29:157
5. Machbert G (1971) Ausschluß eines Mißbrauchs von bromhaltigen Medikamenten zur Tatzeit nach mehreren Monaten durch Haaruntersuchungen. Arch Kriminol 148:33
6. nach: Maugh TH (1978) Hair: A diagnostic tool to complement blood serum and urine. Science 202:1271
7. Schneider V, Klug E (1979) Tödlicher Heroinschmuggel. Dtsch Med Wochenschr 104: 1282
8. Weinig E, Schmidt G (1954) Über die Ausscheidung von Arzneimitteln im Schweiß und deren Nachweis in Körperwäsche. Kriminalwissenschaft 1 in Kriminalistik
9. Weinig E, Jahn G (1954) Die kriminalistische Bedeutung der Ausscheidung von Arzneimitteln im Schweiß. Dtsch Z Gericht Med 43:370

Eingegangen am 18. Juli 1979