

Röntgen-fluoreszcens (XRF) spektroszkópia alkalmazási lehetőségének tanulmányozása marihuána és hasis minták összehasonlító vizsgálatához

BALÁZS Tímea^a, CSESZTREGI Tamás^a, NAGY Júlia^a,
SZOLDÁN Zsolt^a, VAKLI Katalin^b és VERESS Tibor^{a*}

^aBűnügyi Szakértői és Kutatóintézet, Pf.: 314/4, 1903 Budapest, Magyarország

^bJoó Katalin Kft., Alkotmány utca 7, 2131 Göd (Alsógöd), Magyarország

1. Bevezetés

A marihuána nevű kábítószer a legegyszerűbb és legkönnyebben hozzáférhető kábítószernek számít, mivel az alapanyagául szolgáló kender növényhez mind természetes szabadföldről vagy ipari termesztési területről való gyűjtés, illetve célzatos, akár beltéri termesztés útján is könnyen hozzá lehet jutni. A növény marihuána része a szár- és gyökérmentes szárítmány, amelyen belül a kábítószer-hatóanyag, a THC (delta-9-tetrahidrokannabinol) a virágzó és termő ágvégződésekben lévő gyantás részekben van a legnagyobb mennyiségben. A növény gyantás része különválasztva pl. hasisként is ismert a kábítószer-piacon. A kender növénynek (*Cannabis sp.*) több – vadon termő, ipari célokra, illetve kábítószer előállításához nemesített – változata ismeretes, amelyek botanikai jellemzőkben is, de alapvetően a THC-tartalomban különböznek egymástól. A kábítószer előállítására nemesített kender a tenyésztés előrehaladtával növekvő mértékben produkálja a bioszintézis útján – hajtásvégekre vonatkoztatva akár 30-50 %-ot is elérő – THC-tartalmat, míg a vadon termő és ipari célokra nemesített típusok viszonylag kevés THC-t, viszont sok – ugyancsak bioszintézisből származó – kannabidiolt (CBD-t) tartalmaznak. A CBD kábítószer-élvezeti szempontból hatástalan, azonban megfelelő szakértelem és felszerelés rendelkezésre állása esetén THC kábítószer-hatóanyaggá alakítható. Az előzőekben vázoltak magyarázatul szolgálnak arra, hogy a marihuána illetve annak különféle feldolgozott változata (pl. hasis, hasis olaj) miért számít világszerte – és így hazánkban is – a legelterjedtebb kábítószernek. A hasis olaj marihuánából vagy hasisból készített oldószeres extraktum bepárlási maradéka.

A marihuánával kapcsolatos, hatósági engedély nélküli cselekmények – beleértve a termesztést, át- és eladást, tartást, fogyasztást, stb. – büncselekménynek számítanak a világ országainak túlnyomó részében, köztük Magyarországon is. Hazánkban a marihuánával kapcsolatos büncselekmények jogi szempontból való súlyosság szerinti minősítésben döntő szerepe van az ügyel összefüggésbe hozható marihuána mennyiség THC-tartalmának, melynek pontos megállapítására a kérdéses anyag lefoglalása, majd azt követő műszeres elemzése útján van lehetőség. A kábítószer-készítmények hatóanyag-tartalom alapján való minősítésén kívül esetenként – különösen bünelkövetők, illetve büncselekmények közötti kapcsolatok feltárásához – nagy jelentősége van különböző lefoglalásokból származó készítmények közös vagy eltérő származási eredetének megállapításának. Pl. kérdéses

lehet, hogy fogyasztó személyektől lefoglalt marihuánák származhatnak-e ugyanazon kereskedő készletéből lefoglalt nagyobb tételből. Mindezek megállapításához hasznos információként szolgál a kérdéses készítmények kémiai összetétele, amely egyszerűbb esetben a hatóanyag (THC) és az azt kísérő jellegzetes rokonvegyületek – mint pl. CBD, kannabinol (CBN), kannabigerol (CBG), kannabikromén (CBC), valamint ezek sav-származékai – abszolút és relatív mennyiségéből áll, illetve az említett adatok kiegészíthetők a készítmények elemi összetételével is, amely összefüggésben van az előállításához használt kender növény termő-területével is. Az említetteken kívül további hasznos paraméter az összehasonlításhoz a biomátrixot alkotó szövetek természetes izotóp összetétele, amelyhez pl. hasznosítható az izotóparány mérő tömegspektrometria is. Az elemi összetétel meghatározásának egyik korszerű lehetősége a röntgen-fluoreszcens spektroszkópia (XRF), amely roncsolás-mentes vizsgálat útján lehetővé teszi további, csak maradandó változtatás alkalmazásával kivitelezhető – egyébként az említett célokra hasznos információt adó – vizsgálatok elvégzését pl. kromatográfia és/vagy tömegspektrometria alkalmazásával. Kémiai összetételen alapuló összehasonlító vizsgálat nyilvánvalóan nem lehet kategorikus megállapításra feljogosító, mert az összes létező készítmény tulajdonsága nem áll rendelkezésre, azonban a hasonlóság mértéke jelentősen súlyozódik azáltal, hogy az a kérdéses készítmények milyen számú paraméterére terjed ki. Néhány egyszerű példát felhozva lehetséges, hogy két marihuána azonos kannabinoid összetételt mutat, azonban jelentősen különbözik azok elemi összetétele pl. a króm-, mangán- és vastartalom tekintetében, ami alapján azok közös tételből való származása kizárható. De előfordulhat az is, hogy az egyező kannabinoid összetételt tíz-tizenöt elem hasonló arányokkal való jelenléte kíséri az összehasonlítandó mintákban. Nyilvánvaló, hogy a jogi szempontból döntést hozók is figyelembe veszik a természettudományos vizsgálatokon alapuló eredményeknél, hogy azok hányféle jellemző egyezésén vagy eltérésén alapulnak.

A kender kannabinoid tartalma alapján sorolható be kábítószerként (drug type) vagy ipari alapanyagként (fiber type).^{1,2} A növény hatóanyagon kívüli többi kannabinoid komponensének relatív és abszolút mennyisége alapján következtetni lehet a kábítószer-forrás növény fajtájára, a minta földrajzi eredetére.³ Dános és munkatársai⁴ részletes vizsgálatnak vetettek alá mesterséges körülmények között termesztett vad-, ipari- és hasiskendereket. Megállapításra került, hogy több olyan jellemző (pl. magméret, ezer mag

* e-mail: veress@orfk.police.hu

súly, cisztolitszörök egységnyi felületen lévő száma, stb.) vizsgálható viszonylag egyszerű eszközökkel, amelyek hasznos eredményeket szolgáltatnak összehasonlító vizsgálatokhoz.

Hurley és munkatársai⁵ különböző eredetű marihuának hidrogén és deutérium, illetve a szén 13-as és 12-es tömegszámú izotópjai arányát vizsgálták izotóparány mérő tömegspektrometria alkalmazásával. Mind a hidrogén, mind a szén izotópok esetében összefüggést találtak izotóparányok és a földrajzi eredet között.

Coffman és Gentner⁶ a termőtalaj és a benne termelt kender levelének elemösszetételét vizsgálták XRF és atomspektroszkópiás módszerekkel. Eredményeik szerint a növényi anyag elemösszetétele összefüggésben van a termőtalajéval. Hasonló eredményeket kaptak lengyel kutatók⁷ akik közel száz marihuána elemösszetételét határozták meg atomemissziós, valamint atomabszorpciós spektroszkópia alkalmazásával. Az adatok kemometriai módszerekkel való feldolgozása lehetővé tette a vizsgált minták földrajzi származási terület alapján való csoportosítását.

2. A vizsgálatra alkalmazott módszer: röntgen-fluoreszcens (XRF) spektroszkópia

A röntgen-fluoreszcenciás (XRF) analízis roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer. Rövid idő alatt el lehet vele végezni anyagminták minőségi és mennyiségi elemzését. A kibocsátott sugárzás intenzitása az elem mennyiségével arányos. Könnyű elemeket tartalmazó mátrix hatása miatt, a kapott intenzitás értékek csak megfelelő mátrixú referenciaanyag birtokában számíthatók át tömegszázalékos koncentrációkra. Az előzőekből következik, hogy a módszer – megfelelő referenciaanyag birtokában – attól függetlenül használható minőségi és mennyiségi elemzésre, hogy a vizsgálandó anyagot alkotó elemek milyen vegyületként vannak jelen. Mivel a megvizsgált marihuána illetve hasis mintákban a mátrix – a mérési technika szempontjából – azonosnak tekinthető, a különböző mintákban kapott intenzitás értékek (kalibráció nélkül) közvetlenül is összehasonlíthatók az egyes elemekre. A mérés többször is elvégezhető, amivel a pontosságot növelni lehet, illetve a vizsgálatot új szempontok szerint – pl. különböző szűrőrendszerek alkalmazásával – másképpen is, pl. bizonyos elemcsoportokra célirányosan is végre lehet hajtani.

3. Célkitűzés

Jelen munkában célul tűztük ki annak vizsgálatát, hogy különböző bűncselekmények kapcsán lefoglalt marihuána és hasis minták XRF módszerrel való vizsgálata alapján a marihuának, illetve hasisok elemösszetételében van-e olyan különbség, illetve hasonlóság, amelyek értékelése alapján azok közös vagy eltérő származási eredetére vonatkozóan megbízható megállapítást lehet tenni. További – eddig nem ismert – információ tárható fel arra vonatkozóan is, hogy a hasis és marihuána elem-összetétele között van-e számottevő különbség. A vizsgálat alá vont minták részletéből előzőleg nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) módszerrel kábítószer hatóanyag-tartalom (THC) mennyiség

meghatározás történt, amely adatok, valamint az XRF vizsgálatból kapott elem-összetétel adatok felhasználásával a hatóanyag-koncentráció valamint elemösszetétel jellemzők közötti összefüggés vizsgálatára is van lehetőség.

4. Kísérleti rész

4.1. Vizsgált anyagok

A vizsgálatokhoz használt marihuána és hasis minták részben csempész-forgalomból, részben egyéb bűncselekmények kapcsán, a rendőrség által kerültek lefoglalásra. A lefoglalt készítmények igazságügyi szakértői vizsgálatára a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézetben került sor. Az igazságügyi szakértői vizsgálat elsődlegesen arra irányult, hogy a kérdéses készítményekben van-e THC (a kenderben képződő kábítószer-hatóanyag), illetve ha van, milyen mennyiségben. Az előző kérdés megválaszolása vékonyréteg kromatográfiás vizsgálat (TLC) alkalmazásával, illetve a második kérdését fordított fázisú nagyhatékonyságú kromatográfiás vizsgálat (RP-HPLC) alkalmazásával kapott eredmények alapján történt. A THC-tartalom meghatározásnak alávetett marihuának közül 61 mintát, a hasisok közül 5 mintát vizsgáltunk XRF módszerrel.

4.2. Eszközök, készülékek, segédanyagok

A minták őrléséhez Microton MB 550 típusú elektromos őrlőgépet (KINEMATIKA AG, D) használtunk.

Az XRF vizsgálatot Ag anódú Epsilon 3 XL (PANalytical B.V., NL) típusú asztali, energiadisperzív XRF analizátoron végeztük, melynek maximális teljesítménye 15 W. Az adatgyűjtés során a mérőcellát 6.0 minőségű (Messer Gmb.H., A), szobahőmérsékletű 0,5 l/perc áramlási sebességű héliummal öblítettük. A mérések értékelése OMNIAN programcsomaggal történt, amely az egyes mintákra a detektált elemek jelének intenzitás értékei alapján számított megoszlást (intenzitásarányt) szolgáltatja eredményül. Az így kapott eredmény nem azonos a koncentrációval, azonban azzal korrelációban van és így minőségi szempontból a mintában – a kimutatósi határnál nagyobb koncentrációban – jelenlévő elemek azonosítására, illetve a különböző minták elemarányok alapján való összehasonlítására alkalmas. A továbbiakban – az egyszerűség kedvéért – az elemösszetétel fogalom használata minden esetben a detektált elemek %-os intenzitásaránya alapján történik és nem közvetlen koncentráció megadását célozza, hanem a mintát alkotó, azonosított elemek megadására, illetve a minták közötti elemarányok számszerűsítésére szolgál. A készülék által szolgáltatott adatok (intenzitás és energiaszintek) megbízhatóságának biztosítása egy Al-Cu komponensekből álló beépített ötvözet összetételének óránkénti automatikus ellenőrzésével, illetve a kapott adatok alapján a szükséges vezérlési korrekciók meghozatalával történt. A minták pontos, koncentrációkban megadott elemösszetétele hiteles standard-sorozatok felhasználásával, az adott mátrixból mért intenzitás és a hozzá tartozó ismert koncentráció adatpárokhoz konstruált mérőgörbe alkalmazásával lenne kivitelezhető.

A készülék a FINGERPRINT programcsomag – amely opcionálisan rendelhető a készülékhez – alkalmazásával

képes arra, hogy a vizsgált minták elemzése során keletkezett adatok felhasználásával egy könyvtár-szerű adatbázist hozzon létre, amely a továbbiakban ismeretlen eredetű minták adatbázisban lévő alkotókkal való hasonlóság szempontjából történő értékelésére használható.

4.2. Minta-előkészítés

A marihuána és hasis mintákat szobahőmérsékleten légszáraz állapotúra szárítottuk, majd azokat elektromos őrlőgépen 0,5 mm-nél kisebb szemcseméretűre aprítottuk. Az aprított mintákból 100-300 milligramm mennyiségeket töltöttünk henger alakú normál (belső átmérő 27 mm, magasság 27 mm) vagy mini (belső átmérő 10 mm, magasság 27 mm) teflon mintatartó edényekbe, melyeket XRF vizsgálatokhoz rendszeresített poliészter (PETP) 3,6 μm vastag fóliával lefedtünk és a készülék 10 minta befogadására alkalmas karusszelébe helyeztük.

4.3. XRF vizsgálatok paramétereinek beállítása

Az adatgyűjtés során a mintatartó – a homogenitás biztosítása érdekében – folyamatosan forgatva volt, amelyet a készülék beépített speciális egysége (spinner) tett lehetővé.

4.3.1. Alkalmazott szűrők

A vizsgált energia-tartomány lefedéséhez 500 μm vastagságú réz, 50 μm , illetve 200 μm vastagságú alumínium, valamint 100 μm vastagságú ezüst fólia szűrőket használtunk.

4.3.2. Adatgyűjtési idő hatásának vizsgálata

Egy kiválasztott minta esetében vizsgáltuk a kapott elemösszetétel alakulását 100, 200 és 600 másodperc adatgyűjtési idők alkalmazásával.

A vizsgálatok során a különböző szűrők esetében, automatikus áramerősség optimalizálás történt.

4.3.3. Ismételhetőség vizsgálata

Mini mintatartó edények alkalmazásával ugyanazon mintából öt független mintavételből azonos mennyiségeket (100 \pm 10 milligramm) töltöttünk normál mintatartó edényekbe és vizsgáltuk az elem-intenzitásokat.

4.3.4. Mintatartó cella méret (geometria) hatásának vizsgálata

Ugyanazon mintából azonos mennyiségeket (100 \pm 10 milligramm) töltöttünk normál, ill. mini teflon mintatartó edényekbe, amelyek így különböző rétegvastagságokban vannak jelen a kétféle mintatartóban. Mivel a gerjesztő sugár mindegyik mintatartó teljes felületén (27 mm, illetve 10 mm átmérőjű körökön), behatol a minta belsejébe és a mintatartó átmérőjétől függetlenül ugyanazon mélységtartományban gerjeszt, valamint az emittált sugarat a detektor a minta teljes felületéről érzékeli, a különböző mintatartókkal kapott eredmények a különböző gerjesztési térfogatok, illetve ezen keresztül a minta esetleges inhomogenitásának hatását tükrözik.

4.3.5. A minta mennyiség hatásának vizsgálata

Mini mintatartó edények alkalmazásával ugyanazon mintából különböző mennyiségeket (100 \pm 10 és 200 \pm 20 milligramm) töltöttünk mintatartó edényekbe a mintamennyiség hatásának tanulmányozásához.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. XRF vizsgálatok paramétereinek hatás-vizsgálata

5.1.1. Adatgyűjtési idő és szűrők hatása

A vizsgált energia-tartományban az ötféle adatgyűjtés esetén a következő adatgyűjtési idők beállítását találtuk megfelelőnek:

1. Táblázat. Marihuána minta elemösszetétel meghatározásának ismételhetőségére kapott eredmények 100 milligramm névleges mennyiségű minta, mini mintatartó cella és öt párhuzamos vizsgálat alkalmazásával

Elem	Intenzitásarány (%)					Átlag	Relatív szórás (%)
	No.1.	No.2.	No.3.	No.4.	No.5.		
Mg	2,630	2,630	2,590	2,630	2,630	2,620	0,65
Si	4,290	4,290	4,290	4,280	4,270	4,290	0,17
P	2,750	2,760	2,760	2,750	2,760	2,750	0,11
S	2,060	2,070	2,070	2,080	2,070	2,070	0,35
Cl	2,690	2,690	2,690	2,690	2,690	2,690	0,13
K	23,650	23,700	23,710	23,690	23,730	23,690	0,13
Ca	59,380	59,340	59,380	59,350	59,340	59,360	0,03
Ti	0,130	0,129	0,130	0,133	0,129	0,130	1,26
Mn	0,153	0,151	0,151	0,149	0,150	0,153	0,98
Fe	1,860	1,840	1,850	1,840	1,840	1,850	0,40
Cu	0,032	0,033	0,031	0,032	0,032	0,032	2,21
Zn	0,147	0,146	0,146	0,145	0,143	0,147	1,04
Br	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,00
Rb	0,008	0,009	0,009	0,009	0,008	0,008	6,37
Sr	0,133	0,132	0,131	0,132	0,130	0,133	0,87

50 kV Ag szűrő 200 sec;
 50 kV Cu-500 200 sec;
 20 kV Al-200 600 sec;
 12 kV Al-50 600 sec;
 5 kV szűrő nélkül 200 sec.

5.1.2. Ismételhetőség vizsgálata

Mini mintatartó cella alkalmazásával 100 milligramm névleges mennyiségű marihuána 5 párhuzamos vizsgálatával kapott értékeket, valamint azokból számított átlagokat és relatív szórásokat az 1. táblázatban tüntettük fel.

Az 1. táblázatban bemutatott adatokból kitűnik, hogy azon elemek esetében, amelyek 0,2 %-ot meghaladó %-os intenzitásarányban vannak jelen az ismételhetőség szórása többnyire néhány tized % körül van, de a nyomokban lévő elemek – mint pl. Cu, Rb, ill. Ti – esetében sem haladja meg a 7 %-ot.

5.1.3. Mintatartó cella méret (geometria) hatása

Ugyanazon minta 100-100 milligramm névleges tömegű mennyiségeinek normál, ill. mini teflon mintatartó edényekben végzett vizsgálata – amikor a mintavételi

felület, valamint gerjesztési térfogat tekintetében van lényeges különbség a mérési paraméterekben – a kapott eredmények közötti ingadozás a 0,2 %-nál nagyobb %-os intenzitásarányal lévő elemek esetében 4 % alatt maradt, de a nyomokban lévő elemek esetében sem haladta meg a 15 %-ot. A kapott eredményekből az tűnik ki, hogy az alkalmazott minta-előkészítési (apritási) módszer nem eredményez olyan inhomogenitást, amely a rendelkezésre álló mintatartó edények esetében számottevően érzékelhető különbségeket okozna a mért paraméterekben.

5.1.4. A minta mennyiség hatása

Mini mintatartó edények alkalmazásával ugyanazon mintából 100, illetve 200 milligramm névleges mennyiségek vizsgálata során kapott %-os intenzitásarány ingadozás a 0,2 %-nál nagyobb %-os intenzitásarányban lévő elemek esetében 1 % alatt, a nyomokban lévő elemek esetében 5 % alatt maradt.

5.2. Marihuána és hasis minták elemösszetételére kapott eredmények

A kétféle kábítószer-készítmény elemösszetételére kapott néhány tipikus eredmény példaként a 2. táblázatban látható.

2. Táblázat. Néhány marihuána és hasis minta XRF vizsgálattal kapott elemösszetétele

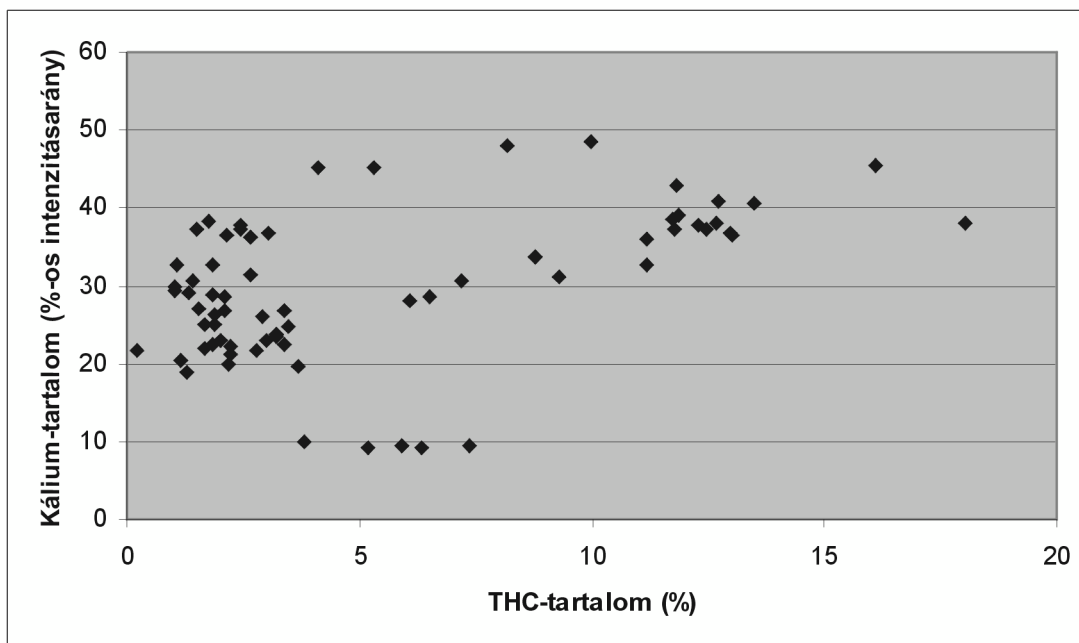
Elem	Intenzitásarány (%)									
	Marihuánák					Hasisok				
	M1	M2	M3	M4	M5	H1	H2	H3	H4	H5
Mg	2,046	3,019	3,596	2,494	1,707	1,365	0,948	0,991	1,018	0,923
Al	0,383	-	-	-	-	1,283	0,926	0,937	1,044	1,131
Si	3,764	2,713	1,819	2,672	3,091	8,232	6,033	6,162	6,502	6,929
P	6,407	3,829	3,578	5,898	5,653	0,934	0,956	0,93	0,929	0,95
S	3,557	4,561	3,502	3,205	3,394	0,768	0,649	0,643	0,665	0,687
Cl	2,349	6,677	6,527	3,463	2,938	1,985	2,047	2,067	2,049	2,058
K	33,689	36,548	32,678	45,157	38,564	9,917	9,563	9,443	9,16	9,275
Ca	41,229	39,674	45,867	35,878	42,344	68,411	70,113	70,332	69,699	68,761
Ti	0,334	0,074	0,037	0,035	0,071	0,728	0,712	0,701	0,716	0,787
V	0,007	-	0,002	-	-	0,018	0,021	0,018	0,022	0,023
Mn	1,007	1,115	0,833	0,417	0,808	0,485	0,568	0,557	0,478	0,492
Fe	4,758	0,731	0,545	0,556	1,074	5,448	6,94	6,747	7,141	7,439
Ni	0,024	-	-	-	-	0,009	-	-	0,011	-
Cu	0,085	0,547	0,716	0,016	0,068	0,017	0,025	0,021	0,022	0,026
Zn	0,272	0,23	0,153	0,141	0,202	0,051	0,052	0,05	0,055	0,058
Br	0,006	0,196	0,015	0,011	0,024	0,037	0,035	0,029	0,033	0,032
Rb	0,012	0,008	0,004	0,011	0,014	0,015	0,016	0,015	0,018	0,017
Sr	0,049	0,07	0,103	0,045	0,046	0,223	0,292	0,272	0,331	0,301
Y	0,004	-	-	-	-	0,002	-	-	-	-
Zr	0,006	0,001	0	0,001	0,002	0,019	0,015	0,015	0,023	0,022
Sn	-	-	0,023	-	-	0,035	0,055	0,044	0,053	0,06
Os	-	0,001	0,001	-	-	-	-	-	-	-
Cr	0,013	0,005	-	-	-	-	0,022	0,018	0,021	0,021
As	-	-	0,002	-	-	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002
Re	-	-	-	-	-	0,003	0,005	0,005	0,004	0,003
Pb	-	-	-	-	-	0,004	0,005	0,003	0,003	0,004
Hg	-	-	-	-	-	0,001	-	-	-	-

A 2. táblázatban megfigyelhető, hogy mind a marihuánában, mind a hasisban legnagyobb mennyiségben a kalcium és kálium van jelen, azonban az előbbi a hasisban közel másfélszerese a marihuánában mértnek. A marihuána kálium-tartalma mintegy háromszorosa a hasisban tapasztaltnak. A hasisban tapasztalt nagy kalcium-tartalom nagy valószínűséggel a növényi részek felületén lévő ún. cisztolit-szőrökből származik, amelyek kalcium-karbonát kristályokat tartalmazó képződmények. A hasist a virágzó ágvégek gyantájának különválasztásával nyerik és így valószínű, hogy a gyantával együtt az említett cisztolit-szőrök is feldúsulnak benne. A marihuána a hasishoz (gyantához)

képest sok – mintegy ötszörös mennyiségű – foszfort és kén tartalmaz, amelyek a növényi mátrix alkotórészei.

A vizsgált készítmények elemösszetétele és kábítószer hatóanyag-tartalma (THC) között egyik alkotóelem esetében sem találtunk korrelációt. Az 1. ábrán tipikus példaként megfigyelhető a vizsgált marihuánák THC-koncentráció függvényében – a %-os intenzitásarány értékekkel – ábrázolt kálium-tartalma, amely meglehetősen sztochasztikus összefüggést mutat.

Az összes többi elem esetében az 1. ábrán bemutatotthoz hasonló véletlenszerű összefüggést tapasztaltunk.



1. Ábra. Marihuána minták %-os intenzitásarányban megadott kálium-tartalma a kábítószer hatóanyag- tartalma (THC) függvényében

5.2.1. Összehasonlítás szempontjából releváns elemek

A nagyszámú valós minta elemzésével kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgálat során 15 elem (Ca, K, Si, P, Cl, Fe, S, Mg, Mn, Ti, Cu, Zn, Sr, Br, Rb) minden minta esetében értékelhető intenzitású jelet szolgáltatott, valamint több mint 10 mintában volt mérhető további 8 elem (Al, Sn, Ni, Zr, V, Cr, Pb, As).

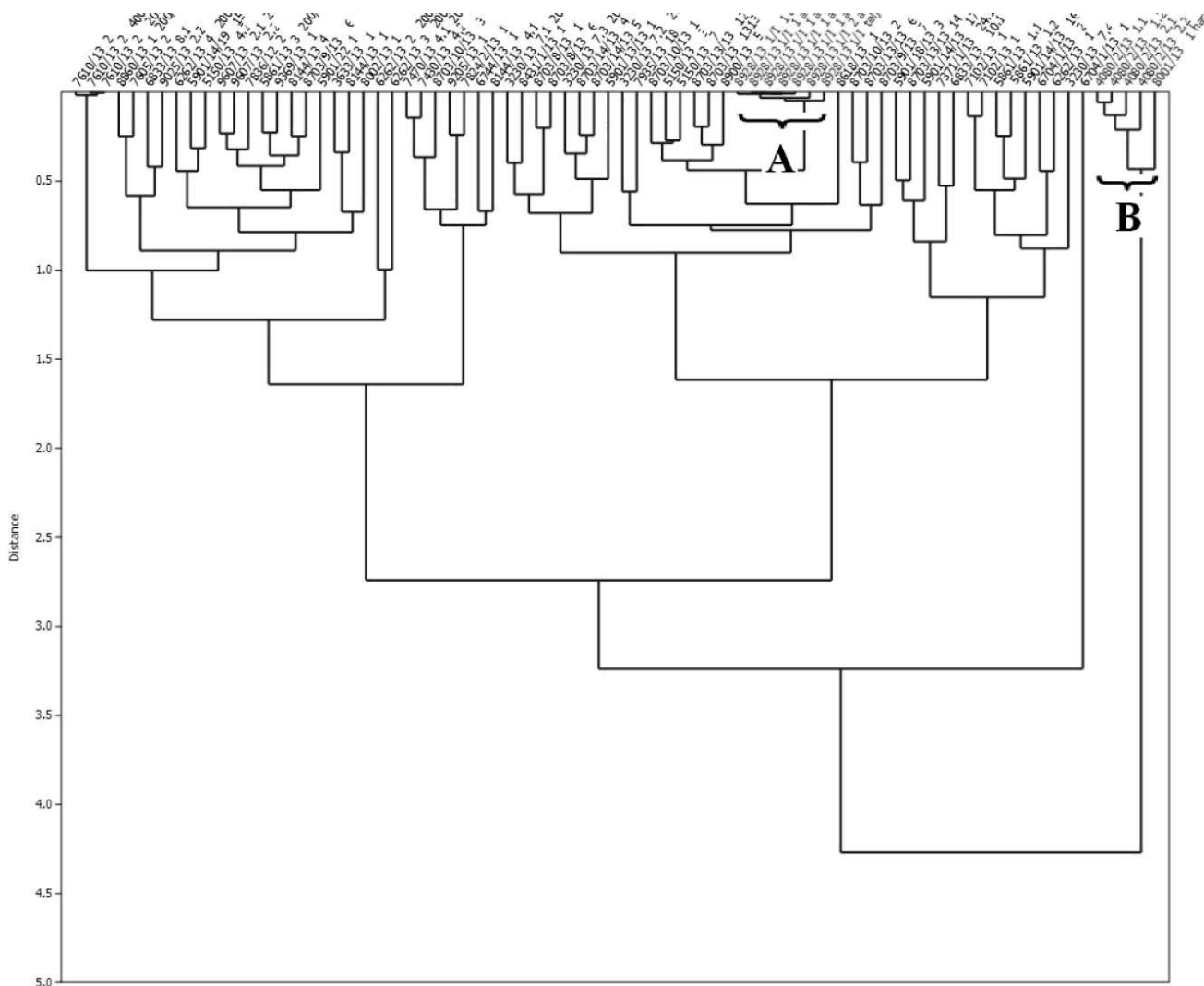
Nagyszámú minta összehasonlítása esetén, az értékelés szempontjából azok az elemek kiemelt jelentőségűek, amelyek a valós minták többségében jelen vannak, és változatos koncentrációkban, széles koncentrációtartományban fordulnak elő. A közös eredet igazolása szempontjából különös jelentőséggel bírnak még azok az elemek, amelyek a valós minták többségében tapasztalt koncentrációtól markánsan eltérő mennyiségben vannak jelen a kérdéses mintákban, mivel ezek jelenléte vagy koncentrációja egyedi jellemzőként, markerként értékelhetők az adott esetben.

A valós minták mérési eredményei alapján, a mintákban általánosan, nagy mennyiségben jelenlévő elemeknek a Ca, K, Si, Cl, P, Mg tekinthetők, amelyek intenzitásaránya egy nagyságrendnél szűkebb tartományban mozog. Ezek közül a Ca az, ami a nagyon szűk tartomány miatt kevés érdemi információt hordoz az összehasonlítás szempontjából. A

„megkülönböztető erő” szempontjából előnyös, általánosan előforduló, egy nagyságrendnél nagyobb tartományban változó eredményű elemeknek a Ti, Cu, Br, Rb, Mn, Fe és Sr tekinthetők.

5.2.2. Eredmények értékelése többváltozós statisztikai módszerrel

A minták hasonlósága – a mért komponensek eredményei alapján – többváltozós matematikai módszerekkel értékelhető. Az értékelés során az egyes változók a különböző elemek, a változók értékei az adott elemre mért intenzitásarány. A minták hasonlóságát a komponensek intenzitásarányainak hasonlósága alapján értékeljük. Az értékelés menete 3 változó (3 mért komponens, pl. Mg, Si, P) esetén, 3 dimenziós koordináta rendszerben szemléletesen bemutatható. A koordináta-rendszer egyes tengelyei a változóknak felelnek meg (pl. x: Mg, y: Si, z: P). A koordináta-rendszerben minden minta esetében egy pontot rajzolunk, úgy, hogy a minta pontjának x koordinátája a Mg, y koordinátája a Si, a z koordinátája pedig a P elemre kapott intenzitásarány érték. A különböző minták pontjai a térben annál közelebb vannak egymáshoz, minél közelebb esnek a különböző elemekre mért intenzitásarányok. Több változó, azaz több vizsgált elem esetében a sokdimenziós koordináta-rendszerben történő „ábrázolás” csak elvont



2. Ábra. A vizsgált minták XRF analízise alapján készített dendrogram. Az „A”-val jelölt adat-köteg az ismételhetőséget célzó mérések eredményeit jelöli, a „B”-vel jelölt adat-köteg a hasis mintákra vonatkozó adatokat jelzi.

értelemben, matematikai leírás alapján lehetséges. A vizsgálatok során kiválasztott 14 elemre kapott értékeket például egy 14 dimenziós koordináta-rendszerben kellene „ábrázolni”, ami a 2 dimenziós síkban és 3 dimenziós térben gondolkodó emberi agy számára nehezen képzelhető el. A hasonlóságok szemléltetésére több módszer áll rendelkezésre, melyek közül az egyik, a hasonlóságok dendrogramon történő ábrázolása. A dendrogram – az egyik elterjedten alkalmazott algoritmus szerint – úgy nyerhető, hogy a minták közül kiválasztjuk azt, amelyek között a legnagyobb a hasonlóság (a fenti koordináta-rendszerben legkisebb a távolság). A kiválasztott minták jeleit az ábra tetejére felírjuk, és a függőleges tengely mentén (2. ábra, „Distance” tengelye) olyan vonallal kötjük össze, amelynek csatlakozása a két pont távolságának megfelelő helyre esik. A további lépések során ezt a két pontot azok átlagával helyettesítjük, és ismét megkeressük a pontok között a két legközelebbi pontot. Amennyiben valamely pont már korábbi pontok „átlagát” leíró adat, úgy az ábrán az összekötést a két eredeti pont összekötő csatlakozásából kiindulva rajzoljuk meg. Ezt az eljárást addig folytatjuk, míg a pontjaink el nem fogynak. A kapott ábrán a különböző mintákat, mintacsoportokat összekötő vonalak csatlakozási pontjának helyzete szemléletesen mutatja a hasonlóság mértékét.

Megjegyzendő, hogy a távolság jellemzésére a Pitagorasztétel alapján számított Euklideszi-távolság mellett számos metrika alkalmazható, ezek közül a kábítószerek összehasonlító vizsgálataiban az úgynevezett Manhattan-távolság az egyik gyakran használt távolságszámítási módszer. Marquis és munkatársai⁸ extasy-tabletták fizikai tulajdonságai (pl. méretek, tömeg) alapján végeztek eredet-meghatározásra irányuló statisztikai vizsgálatokat a Manhattan-távolság felhasználásával. A Manhattan (vagy „city-block”) távolság az egyes koordináták mentén mért eltérések abszolút értékének összege.

Az előzőekben vázolt értékelési módszer kivitelezésére több programcsomag (pl. STATISTICA,⁹ PAST¹⁰) alkalmas. Jelen esetben kapott mérési eredmények értékelése a PAST programcsomag alkalmazásával történt.

A 2. ábrán a mintahalmazon elvégzett klaszter analízis dendrogramja látható, ahol a minták hasonlósági viszonyainak jellemzése Manhattan-távolságuk alapján történt.

Az ismételhetőségre vonatkozóan végzett mérések eredményei az „A”-val jelölt adat-köteggel, míg a hasis

mintákra kapott eredmények a „B”-vel jelzett adat-köteggel kerültek megjelölésre. Az ábrán látható, hogy a hasis minták jól elkülönülnek a marihuána mérési eredményektől, míg a kiválasztott marihuána minta ismételt mérési adatai koherens csoportot alkotnak.

5. Összefoglalás

A marihuána nevű kábítószer a legegyszerűbb és legkönnyebben hozzáférhető kábítószernek számít, mivel az alapanyagául szolgáló kender növényhez pl. természetes szabadföldről vagy ipari termesztési területéről való gyűjtés, illetve célzatos, akár beltéri termesztés útján is könnyen hozzá lehet jutni. Bizonyos bűnügyekben – különösen bűnelkövetők, illetve bűncselekmények közötti kapcsolatok feltárásához – nagy jelentősége van különböző lefoglalásokból származó készítmények közös vagy eltérő származási eredetének megállapításának. Ilyen esetekben hasznos információként szolgál a kérdéses készítmények kémiai összetétele, amelyen belül egyszerűbb esetben a kábítószer-hatóanyag (THC) és az azt kísérő jellegzetes rokonvegyületek (kannabinoidok) mennyiségét veszik figyelembe, illetve az említett adatok kiegészíthetők a készítmények elemi összetételével is, amelyek együttesen megbízhatóbb megállapítást alapoznak meg. Az elemi összetétel meghatározásának egyik korszerű lehetősége a röntgen-fluoreszcens spektroszkópia (XRF).

Jelen munka keretében nagyszámú, ismert kábítószer-hatóanyag-tartalmú kendereredetű kábítószer – 61 marihuána és 5 hasis – minta XRF elemzését végeztük el. A vizsgált készítmények elemösszetétele mindegyik minta esetében egyedi. A minták kábítószer-hatóanyag-tartalma, valamint elemösszetétele között egyik elem esetében sem volt korreláció fellelhető. A kapott eredményekből az tűnt ki, hogy mind a marihuánában, mind a hasisban legnagyobb mennyiségben a kalcium és kálium van jelen, azonban az előbbi a hasisban a marihuánához képest mintegy másfélszeres, az utóbbi viszont csak mintegy harmadnyi mennyiségben van jelen. A hasis – marihuánához képest – jelentősebb kalcium-tartalma feltehetően a kalcium-karbonát tartalmú ún. cisztolit-szörök nagyobb arányából adódik, ami a hasis előállítás eljárás eredménye. A marihuána a hashishoz (gyantához) képest sok – mintegy ötszörös mennyiségű – foszfort és kén tartalmaz, amelyek a növényi mátrix alkotórészei.

A marihuána és hasis minták XRF analízise útján kapott elemösszetétel eredmények mintánként specifikusak, amely alapján – mintegy kémiai ujjlenyomatként – összehasonlító vizsgálatokhoz hasznosítható jellemzőként értékelhetők, egyéb – pl. botanikai, illetve szerves kémiai analitikai – módszerekkel kapott tulajdonságok mellett. Összehasonlító vizsgálatok esetén annál megbízhatóbb megállapítás tehető a minták eltérő vagy közös származási eredetére, minél több jellemző vizsgálatán alapul az értékelés.

Az XRF vizsgálat egyszerű minta-előkészítést igényel, a vizsgálat néhány perc alatt minimális rendszeres költségvonzattal kivitelezhető és a vizsgált minta maradandó változás nélkül, további – akár roncsolással járó – vizsgálatok céljára is rendelkezésre áll. Mindezek figyelembevételével

az XRF analízis mindenképpen hasznos vizsgálati technika lehet a kábítószer-igazságügyi szakértői vizsgálatára alkalmazott módszerek palettáján.

Hivatkozások

1. Lopes de Oliveira, G.; Voloch, M. H.; Sztulman, G. B.; Neto, O. N.; Yonamine, M. *Forensic Toxicol.* **2008**, *26*, 31-35.
2. Laboratory and Scientific Section United Nations Office on Drugs and Crime Vienna *Recommended Methods for the Identification and Analysis of Cannabis and Cannabis Products*, UNITED NATIONS: New York, **2009**.
3. West, J. B.; Hurley, J. M.; Ehleringer, J. R. *J. Forensic Sci.* **2009**, *54*, 84-89.
4. Dános, B.; Szántó J.; Veress T. *Kábítószer tartalmú ipari növények botanikai és fitokémiai vizsgálata*, BM Könyvkiadó: Budapest, **1986**.
5. Hurley, J. M.; West, J. B.; Ehleringer, J. R. *Science and Justice* **2010**, *50*, 86-93.
6. Coffman, C. B.; Gentner, W.A. *Agronomy Journal* **1975**, *67* (July-August), 491-497.
7. Kuras, M.J.; Wachowicz, M.J. *J. Forensic Sci.* **2011**, *56*, 1250-1255.
8. Marquis, R.; Weyermann, C.; Delaporte, C.; Esseiva, P.; Aalberg, L.; Besacier, F.; Bozenko Jr., J. S.; Dahlenburg, R.; Kopper, C.; Zrcek, F. *Forensic Sci. Int.* **2008**, *178*(1), 34-39.
9. Hammer, Ø.; Harper, D. A. T.; Ryan, P. D. *Paleontologia Electronica* **2001**, *4*(1), 1-9.
10. StatSoft, Inc. *STATISTICA for Windows (computer program manual)*, StatSoft. Inc.: Tulsa, OK, **2000**.

Study of applicability of X-ray fluorescence spectroscopy for analysis of marijuana and hashish samples for comparative purposes

Marijuana is the most easily obtainable drug since its source plant, the hemp can be collected from both natural areas and agricultural fields and its in-door cultivation is also possible. In some cases – especially in order to reveal connections between criminal offenders or criminal offences, respectively – the establishment of common or different origins of the seized cannabis preparations is of great significance. In these cases the chemical composition of the questioned preparations serves useful information for comparative purposes. The comparison might be based on quantities of THC and related cannabinoid compounds and the supplemental elemental composition can also be taken into consideration, which allows more reliable statements regarding the common or different sources. A sophisticated possible way of the determination of elemental analysis is X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

In this paper XRF analysis of 61 marijuana and 5 hashish samples with known cannabinoid composition has been studied.

The elemental compositions of the investigated preparations have been found individual for each sample. No correlation could be observed between cannabinoid and elemental contents.

According to results for both marijuana and hashish the most dominant elements are calcium and potassium. However, the quantity of calcium in hashish is one and half times greater than in marijuana, while the quantity of potassium is one third that one of in marijuana.

The higher calcium content of hashish to marijuana can be explained with the higher ratio of cystolith hairs in hashish to that of marijuana which is result of the production procedure of hashish when the resin is separated from herbal parts. (Cystolith hairs consist of mainly calcium carbonate, which are enriched during

the preparation of hashish.) Phosphorous and sulphur is five times more in marijuana than in hashish. The two elements mentioned are basic constituents of the plant matrix.

The elemental composition obtained by XRF analysis are specific for individual samples and serves additional information, like a chemical fingerprint beside other features obtained by botanical and organic analysis. For comparative analysis the more investigated

features the more reliable statements regarding the common or different origin of samples.

Sample preparation of XRF analysis is very simple. The analysis can be performed within a few minutes with minimal cost and samples can be used for additional analysis with other method because XRF is non-destructive. According to the aforesaid point of views the XRF analysis is a useful technique on the palette of analytical methods applied for forensic analysis of illicit drug preparations.