

ILLICIT “ECSTASY” TABLETS IN SOUTHERN POLAND: A TWO-YEAR REVIEW

Piotr ADAMOWICZ, Ewa CHUDZIKIEWICZ, Wojciech LECHOWICZ

Institute of Forensic Research, Cracow

ABSTRACT: Clandestinely manufactured ecstasy tablets contain varying concentrations of main ingredients. 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) is the major component of illicit tablets, but other substances may also be present. One hundred and ninety nine ecstasy tablets confiscated by the Polish police in 2001 and 2002 were sent to the Institute of Forensic Research in Cracow for analysis. Tablets were screened using thin layer chromatography and gas chromatography/mass spectrometry and the main components were quantified by high performance liquid chromatography with diode array detection.

KEY WORDS: Ecstasy; Illicit tablets; Ingredients; MDMA.

Problems of Forensic Sciences, vol. LVI, 2003, 98–106

Received 7 October 2003; accepted 12 November 2003

INTRODUCTION

An increase in the availability of illicitly manufactured tablets known as “ecstasy” on the Polish narcotics market has recently been observed [10]. The main ingredient of these tablets is MDMA.

3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) is a synthetic analogue of amphetamine. It was synthesised for the first time in 1912 by the German pharmaceutical company E. Merck and patented in 1914 [8]. MDMA became a popular recreational drug amongst young people in the 1980’s and 1990’s, due to its euphoric action

MDMA is classified as a so-called “club drug” due to its abuse during “rave parties” and discotheques. It is available in various forms on the drug market, mainly as tablets, capsules or powder, all known by the term “ecstasy”. Due to its relatively simple chemical structure, MDMA can be manufactured in clandestine laboratories working in fairly primitive conditions [9].

Ecstasy tablets sometimes contain other amphetamine analogues, such as p-methoxyamphetamine (PMA) and other psychoactive substances including dextromethorphan (DXM). Ecstasy pills have different colours and logos and commonly contain other substances, e.g. caffeine, ephedrine, amphetamine and adulterants. Tablets containing PMA are known in Poland

as "UFO". Many deaths in the USA [5], Canada [4], Australia [3] and also Poland [2, 6] have been attributed to tablets containing PMA and sold as "ecstasy".

The most common routes of administration are oral and nasal, although it can be smoked or injected as well.

Oral doses of MDMA range from 40 to 200 mg (2 mg per kilogram of body weight). MDMA causes an increased release of catecholamines and blocks reuptake of serotonin. MDMA shares the same properties as other amphetamines and hence produces hyperadrenergic symptoms [1]. MDMA is a monoamine oxidase inhibitor, reduces appetite and increases body performance.

Toxic manifestations after MDMA ingestion appear mainly in the central nervous system, but also in the gastrointestinal and circulatory systems. Typical symptoms include headaches and dizziness, sleep problems, lack of appetite, rapid eye movement, psychomotor excitation, hallucination, and blushing due to increased arterial blood pressure. In some cases, at high doses, it can cause convulsions, loss of consciousness, coma, hyperthermia, paralysis of the breathing system, tachycardia, the possibility of arrhythmias and also shock [7].

MATERIALS AND METHODS

Reagents and standards

MDMA, MDEA and PMA standards were purchased from Radian (Austin, TX, USA); ninhydrine, amphetamine and ephedrine were bought from Sigma (St. Louis, MO, USA), and acetone, phosphoric acid, and sodium hydroxide from POCh (Gliwice, Poland). Solvents such as water, acetonitrile and methanol were purchased from Merck (Darmstadt, Germany).

Sample preparation

The investigated tablets were sent to the Institute of Forensic Research as evidence. They were seized by the police in Southern Poland in the years 2001–2002. The diameter, thickness and weight of the tablets were measured before analysis. They were also described in terms of imprinted logo and colour, and – if possible – were scanned from three different angles.

Tablets were pulverised and two 10 mg samples were weighed out. The first was dissolved in 2 ml of acetonitrile (solution R1). After centrifugation, the upper layer was transferred to a glass vial and diluted 5 times (solution R2). The second 10 mg sample was dissolved in 200 μ l of 0.5 M NaOH solu-

tion and extracted with 1 ml of ether diethyl (solution R3). The centrifuged solutions of R2 and R3 were analysed directly by GC/MS.

Quantitation of psychoactive components was achieved by analysis of a 10 mg sample dissolved in 10 ml mixture of methanol and water (1:1). After centrifugation, it was diluted 50 times using 0.01% phosphoric acid in aqueous solution (solution R4).

Identification and quantitation of psychoactive components

Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was applied for identification of psychoactive components. The instrument used was a Varian/Finnigan MAT, Magnum version, equipped with an ion trap. Electron impact ionisation was applied. Separation was achieved on a DB-5MS column (J & W Scientific, USA). The injection volume of solution (R1, R2, R3) was 1 μ l. The temperature program was as follows: 0 min – 75°C, 1 min – 75°C, 20 min – 275°C, 25 min – 275°C.

Identification was achieved by comparison of retention time and mass spectra with reference standards and library data. In parallel with GC/MS analysis, the R1 solution was screened by thin layer chromatography (TLC). The developing system consisted of methanol : acetone (60:40) mixture, and then plates (Merck Type G) were coloured with ninhydrine and heated. Furthermore, plates were bathed in Marquis reagent.

High performance liquid chromatography with diode array detection (HPLC-DAD) was applied for quantitation of psychoactive components. Solution R4 was used and the procedure was carried out on Merck LaChrom D-7000 apparatus. Separation was performed on a Merck LiChroCART column (125 \times 4 mm) with LiChrospher RP select B filling. The flow rate was 1 ml/min. The gradient elution used was as follows: 0 min – 0%(A)/100%(B); 10 min – 50%/50%; 11 min – 0%(A)/100%(B); 17 min – 0%(A)/100%(B). The injection volume was 20 μ l. The mobile phase was a mixture of acetonitrile and 0.01% phosphoric acid in water. Identification was accomplished by comparison of retention time and UV spectra with reference standards.

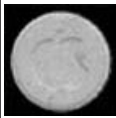




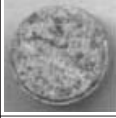



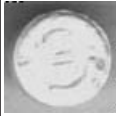


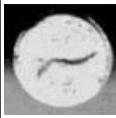


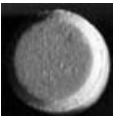
RESULTS AND DISCUSSION


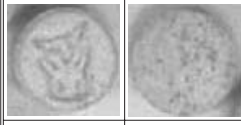
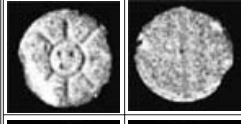
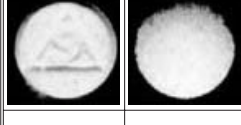
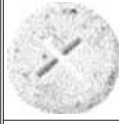


The Institute of Forensic Research in Cracow received and analysed 199 tablets illicitly manufactured in clandestine laboratories and seized by police in 2001 and 2002 (Table I). The total weight of these tablets was 50.3 g. Additionally, the Institute received 2.3 g of fragmented tablets.

One hundred and ninety one pills (96%) contained MDMA as the main ingredient. Eight (4%) contained PMA and other amphetamine analogues. Other identified ingredients were as follows: ephedrine, amphetamine,

methylenedioxyethylamphetamine (MDEA) and p-methoxymethamphetamine (PMMA) and also substances such as caffeine or acetylsalicylic acid.

TABLE I. TABLETS SEIZED BY POLICE AND SENT TO THE INSTITUTE OF FORENSIC RESEARCH IN CRACOW

Front	Back	Name	Dimensions	Weight	Colour	Composition
	No image	Apple	0.60 × 0.38 cm	120 mg	White	MDMA
		Apple	0.61 × 0.40 cm	140 mg	Grey	MDMA – 9.4%
		Diamond	0.53 × 0.35 cm	190 mg	Purple	MDMA – 25.3%
		Dolphin	0.53 × 0.45 cm	310 mg	Purple	MDMA – 21.0%
		E	0.70 × 0.51 cm	217 mg	White	PMA – 15.0% Ephedrine – 6.0%
No image	No image	Einstein	0.53 × 0.47 cm	310 mg	Beige	MDMA – 23.0%
		Euro	0.53 × 0.49 cm	240 mg	White	MDMA – 20.0% Caffeine – 6.5%
	No image	Euro	0.82 × 0.38 cm	240 mg	White	MDMA – 21.0% Caffeine – 7.3%
		Fish	0.71 × 0.42 cm	200 mg	Beige	MDMA – 32%
		Mitsubishi	0.70 × 0.50 cm	229 mg	Beige	PMA – 16.0% Ephedrine – 4.0% Amphetamine – 1.0%

	Pikachu	0.80 × 0.40 cm	240 mg	Beige	MDMA – 19% MDEA – 2.0%	
	Pikachu	0.70 × 0.50 cm	250 mg	Dark beige	MDMA – 29.0%	
	Sun	0.81 × 0.45 cm	268 mg	Blue	MDMA – 20.6% Caffeine – 3.2%	
	Triangle	0.81 × 0.36 cm	210 mg	White	MDMA – 38.0%	
No image	No image	Truncated cone	0.80 × 0.48 cm	280 mg	Yellowish white	MDMA – 11.5%
	No image	–	–	290 mg	Yellowish white	MDMA – 9.4%
	No image	(Plain)	0.53 × 0.51 cm	300 mg	White	MDMA – 21.0%
	(Split)	1.30 × 0.52 cm	320 mg	Yellowish white	MDMA – 20.0%	

Ecstasy tablets contained MDMA at concentrations of 9.4% – 38.0% (13.6–79.8 mg). The average was 21.3% (53.4 mg). Two batches of PMA tablets contained 14.7% and 16% (31.9 mg and 36.6 mg) of this compound. Some analysed tablets also contained 3.2–7.3% caffeine, 4.0% –6.0% ephedrine, 1.0% amphetamine and 2.0% MDEA.

References:

1. Abbott A., Concar D., A trip into the unknown, *New Scientist* 1992, vol. 1836, pp. 30–34.
2. Błachut D., Szukalski B., Siwińska-Ziółkowska A. [in.], Application of the fluorescence polarization immunoassay and chromatographic methods for determination of p-methoxyamphetamine (PMA) and p-methoxymeth-

- amphetamine (PMMA) in urine and non-biological material, *Alkoholizm i narkomania* 2002, t. 15, s. 13–25.
3. Byard R. W., Gilbert J., James R. V. [et al.], Amphetamine derivative fatalities in South Australia: Is "ecstasy" the culprit?, *American Journal of Forensic Medicine and Pathology* 1998, vol. 19, pp. 261–265.
 4. Cimbura G., PMA deaths in Ontario, *Canadian Medical Association Journal* 1974, vol. 110, pp. 1263–1267.
 5. Felgate H. E., Felgate P. D., James R. A. [et al.], Recent para-methoxyamphetamine death, *Journal of Analytical Toxicology* 1998, vol. 22, pp. 169–172.
 6. Lechowicz W., Chudzikiewicz E., Janowska E. [i in.], p-methoxyamphetamine (PMA) and other phenylalkylamine intoxications. Case reports, *Alkoholizm i narkomania* 2002, t. 15, s. 29–36.
 7. Parfitt K., Martindale. The complete drug reference, Pharmaceutical Press, Taunton 1999.
 8. Patentschrift Nr 274350, 1914.
 9. Shulgin A., Shulgin N., PIHKAL. A chemical love story, part I, Transform Press, Berkeley 1995.
 10. Sierosławski J., Bukowska B., Jabłoński P. [et al.], National report 2001 Poland, http://www.welfare.gov.it/puntofocale/download/NRPoland_2001.pdf

TABLETKI „ECSTASY” NA RYNKU NARKOTYKOWYM POŁUDNIOWEJ POLSKI W LATACH 2001–2002

Piotr ADAMOWICZ, Ewa CHUDZIKIEWICZ, Wojciech LECHOWICZ

WPROWADZENIE

W ostatnich latach na polskim rynku narkotykowym zaobserwowano wzrost dostępności nielegalnie sprzedawanych tabletek nazywanych „ecstasy” [10]. Głównym ich składnikiem jest MDMA.

3,4-metylenodioksymetamfetamina (MDMA) jest syntetycznym analogiem amfetaminy otrzymanym po raz pierwszy w 1912 r. przez niemiecką firmę farmaceutyczną E. Merck i opatentowanym dwa lata później [8]. Środek ten zdobył znaczną popularność wśród młodzieży w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku ze względu na swoje specyficzne działanie euforyzujące.

MDMA, zaliczana do tzw. *club drugs*, jest często przyjmowana podczas różnego rodzaju imprez „techno” określanych jako *rave parties*, jak również na dyskotekach. Występuje na rynku narkotykowym w wielu postaciach, głównie jako różnego kształtu tabletki, kapsułki lub proszek, wszystkie określane potoczną nazwą „ecstasy”. Z uwagi na niezbyt skomplikowaną strukturę możliwe jest otrzymywanie tej substancji w nielegalnych laboratoriach pracujących w dość prymitywnych warunkach [9].

Zdarza się, że nazwą „ecstasy” określa się również tabletki zawierające inne analogi amfetaminy, np. p-metoksamfetaminę (PMA) oraz inne substancje psychoaktywne, np. dekstrometorfan (DXM). Tabletki „ecstasy” posiadają różne barwy oraz loga i często zawierają także takie substancje, jak np. kofeina, efedryna, amfetamina oraz rozcińczacze. W Polsce tabletki zawierające PMA określane były nazwą UFO. Stały się one przyczyną wielu zgonów m.in. w Stanach Zjednoczonych [5], Kanadzie [4], Australii [3], a także w Polsce [2, 6].

„Ecstasy” jest przyjmowane drogą doustną lub przez nos. Znacznie mniej znanym sposobem jest jej palenie lub wstrzykiwanie.

Doustna dawka MDMA wynosi od 40 do 200 mg (2 mg na kilogram masy ciała). Powoduje ona zwiększone uwalnianie z neuronów katecholamin, w tym serotoniny. Dodatkowo blokuje wychwyty zwrotny serotoniny, zwiększając jej stężenie. MDMA posiada cechy amfetamin, a więc wywołuje związane z tym symptomy hiperadrenergiczne [1], jest inhibitorem monoaminooksydazy, znosi uczucie głodu i zwiększa wydolność fizyczną.

Objawy toksycznego działania tego związku występują głównie ze strony centralnego układu nerwowego, ale także ze strony przewodu pokarmowego i układu krążenia. Typowe objawy po przyjęciu MDMA to bóle i zawroty głowy, bezsenność, brak łaknienia, szybkie ruchy gałek ocznych, pobudzenie psychoruchowe, halucynacje oraz zaczerwienienie skóry twarzy na skutek wzrostu ciśnienia tętniczego krwi. W niektórych przypadkach, po przyjęciu większych dawek, wystąpić mogą drgawki, utrata przytomności, śpiączka, hipertermia, porażenie ośrodko-

wego, tachykardia, możliwość wystąpienia zaburzeń rytmu pracy serca, a także wystąpienia wstrząsu [7].

MATERIAŁY I METODY

Odczynniki i wzorce

Wzorce MDMA, MDEA i PMA zakupiono w firmie Radian (Austin, TX, Stany Zjednoczone), ninhydrynę, amfetaminę i efedrynę w firmie Sigma (St. Louis, Stany Zjednoczone), natomiast aceton, kwas ortofosforowy i wodorotlenek sodu w POCh (Gliwice, Polska). Rozpuszczalniki – wodę, acetonitryl oraz metanol – zakupiono w firmie Merck (Darmstadt, Niemcy).

Przygotowanie próbek

Badane tabletki były dowodami rzeczowymi nadesłanymi przez policję do Instytutu Ekspertyz Sądowych. Zabezpieczono je w latach 2001–2002, głównie na terenie południowej Polski. Przed przystąpieniem do analizy tych tabletek wykonywano pomiar ich średnicy, grubości oraz masy. Dokonywano również opisu tabletki pod kątem wytłoczonego logo i barwy oraz – jeżeli to było możliwe – tabletki skanowano w trzech rzutach.

W celu przygotowania materiału do badań tabletki rozcierano w moździerzu, a odważoną próbkę (10 mg) rozpuszczano w 2 ml acetonitrylu (roztwór R1). Po odwirowaniu osadu supernatant rozcieńczano pięciokrotnie (roztwór R2). Ponadto kolejną naważkę (10 mg) alkaliczono za pomocą 200 μ l 0,5 M wodnego roztworu NaOH, a następnie ekstrahowano 1 ml eteru dietylowego (roztwór R3). Po odwirowaniu roztwory (R2 i R3) analizowano bezpośrednio metodą GC/MS.

Dla oznaczania składników psychoaktywnych naważkę (10 mg) rozpuszczano w 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1). Po odwirowaniu roztwór rozcieńczano pięćdziesięciokrotnie 0,1% wodnym roztworze kwasu ortofosforowego (roztwór R4).

Identyfikacja i oznaczanie składników psychoaktywnych

Identyfikacja składników psychoaktywnych dokonywana była metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC/MS). Użyto aparatu firmy Varian/Finnigan MAT w wersji Magnum wyposażonego w pułapkę jonową. Stosowano elektronowy rodzaj jonizacji (EI). Rozdział prowadzono na kolumnie DB-5 MS (J & W Scientific, Stany Zjednoczone). Objętość wstrzykiwanego roztworu wynosiła 1 μ l (R2 i R3). Zastosowano następujący program temperaturowy: 0 min – 75°C, 1 min – 75°C, 20 min – 275°C, 25 min – 275°C.

Identyfikację substancji prowadzono na podstawie czasu retencji oraz jej widma masowego. Równoległe z analizą metodą GC/MS wykonywano badanie metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Do tego celu użyto roztworu R1. Stosowano układ rozwijający metanol : aceton (60:40), a następnie płytki (typ G firmy Merck) wybarwiano ninhydryną, po czym je wygrzewano. Ponadto płytki wybarwiano przez zanurzenie w odczynniku Marquisa.

Oznaczenie składników psychoaktywnych prowadzono metodą wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną przy użyciu detek-

tora szeregu diod (HPLC-DAD). Do tego celu użyto roztworu R4. Stosowano aparat LaChrom D-7000 firmy Merck. Rozdział prowadzono na kolumnie LiChroCART (125 × 4 mm) z wypełnieniem LiChrospher RP select B firmy Merck. Natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło 1 ml/min. Stosowano elucję gradientową: 0 min – 0%(A)/100%(B); 10 min – 50%/50%; 11 min – 0%(A)/100%(B); 17 min – 0%(A)/100%(B).

Wstrzyknięcia dokonywane były przez automatyczny podajnik próbek. Objętość wstrzykiwanej próbki wynosiła 20 µl. Fazę ruchomą stanowiły: A – acetonitryl, B – woda z dodatkiem stężonego kwasu ortofosforowego w ilości 100 µl/l.

Identyfikacja substancji czynnej prowadzona była na podstawie jej czasu retencji oraz widma spektrofotometrycznego.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

W latach 2001–2002 (tabela I) Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie otrzymał do analizy 199 tabletek pochodzących z nielegalnych wytwórni narkotyków o łącznej masie 50,3 g. Wśród nadesłanych dowodów znajdowały się również fragmenty tabletek o łącznej masie 2,3 g.

191 tabletek (96%) zawierało MDMA jako główny składnik. 8 (4%) tabletek zawierało PMA oraz inne analogi amfetaminy. Prócz MDMA i PMA pozostałymi zidentyfikowanymi w tabletkach składnikami były efedryna, amfetamina, metylenodioksyetylamfetamina (MDEA) oraz p-metoksymetamfetamina (PMMA), a także kofeina i kwas acetylosalicylowy (Tabela I).

Tabletki „ecstasy” zawierały MDMA w stężeniu od 9,4% do 38,0% (13,6–79,8 mg). Średnia zawartość MDMA w tabletkach wynosiła 21,3% (53,4 mg). Tabletki, w których głównym składnikiem było PMA, zawierały ten związek w stężeniu 14,7% i 16% (31,9 mg i 36,6 mg). W niektórych badanych tabletkach stwierdzono zawartość kofeiny w stężeniu od 3,2% do 7,3%, efedryny w stężeniu 4,0% i 6,0%, amfetaminy w stężeniu 1,0% oraz MDEA w stężeniu 2,0%.