



## **1-(3-CHLOROPHENYL)PIPERAZINE (mCPP) – A NEW DESIGNER DRUG THAT IS STILL A LEGAL SUBSTANCE**

Roman STANASZEK, Dariusz ZUBA

*Institute of Forensic Research, Krakow, Poland*

### **Abstract**

1-(3-chlorophenyl)piperazine (mCPP) is a synthetic derivative of piperazine. In most countries mCPP is not a controlled substance listed as an intoxicating or psychotropic substance; however, this compound has been detected in ecstasy tablets seized on the illegal drugs scene. This substance exhibits stimulating and hallucinogenic activity similar to 3,4-methylenedioxyamphetamine (MDMA), and its abuse and detection in biological material should be taken into consideration in the course of routine toxicological analyses. The aim of this paper was to develop an analytical procedure for detecting and determining mCPP in materials (tablets, capsules, and powders) seized by the police in narcotics cases. Gas chromatography coupled with mass spectrometry and high performance liquid chromatography were used for identification. Differentiation between two isomers: meta- and para-chlorophenylpiperazine, i.e. 1-(3-chlorophenyl)piperazine (mCPP) and 1-(4-chlorophenyl)piperazine (pCPP) was carried out on the basis of spectrophotometric spectra in the ultraviolet range. The HPLC method was also used to determine the mCPP content in the studied material. The concentration of mCPP in tablets was on average 13.4%, ranging from 6.4% to 19.4%. The concentration of mCPP in powder was 2.2%, but amphetamine was also detected in it at a concentration of 8.1%. In one of the tablets, besides mCPP, metoclopramide was also detected. In spite of the fact that mCPP is not on the list of controlled substances regulated by the Act of 29 July 2005 on Counteracting Drug Addiction, it fulfils the statutory definition of a so-called a substitute substance.

### **Key words**

mCPP; Designer drugs; HPLC.

*Received 10 November 2006; accepted 28 December 2006*

### **1. Introduction**

1-(3-chlorophenyl)piperazine (mCPP) is a synthetic derivative of piperazine. Derivatives of piperazine were initially used in veterinary practice, amongst other things to combat parasitic infection of poultry. Research was also carried out into their usefulness as agents that dilate blood vessels and inhibit the growth of cancerous tumours. However, they did not fulfil expectations in this field, but they did make it onto the narcotics market, as they have an effect that is similar to MDMA: stimulation (in small doses) and hallucinogenic (at higher doses) [1]. The most

well-known and widespread representative of this group of narcotics is benzylpiperazine (BZP), also known as Legal E, which, similarly to amphetamine, stimulates the central nervous system, but is about ten times weaker [2]. Another derivative of N-benzylpiperazine encountered on the narcotics market is trifluoromethylphenylpiperazine (TFMPP), also known as club drug Molly or Legal X, which is also sometimes used in the form of a mixture with BZP in the proportion 1:2. Some drug addicts use modified narcotics from the group of derivatives of piperazine together with gamma-hydroxybutyric acid (GHB). After introduction of a ban on sale and distribution of

TFMPP on the narcotics market, a structural analog appeared 1-(3-chlorophenyl)piperazine, known by the acronym mCPP (where m denotes the meta position defining the place at which the chlorine atom is attached to the phenyl ring), 3-CPP or 3Cl-PP (Figure 1). Effects engendered by this compound are gentler, which is why many persons buy it. Besides BZP, TFMPP and mCPP, the following: 1-(3,4-methylenedioxybenzyl)piperazine (MDBP), 1-(4-methoxyphenyl)piperazine (MeOPP) and 1-(4-chlorophenyl)piperazine (PPPP), amongst others, have been synthesised and introduced onto the narcotics market [3].

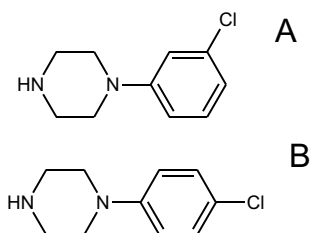


Figure 1. Chemical structure of: A – 1-(3-chlorophenyl)piperazine (mCPP), B – 1-(4-chlorophenyl)piperazine (pCPP).

The mechanism of the pharmacological action of mCPP consists in interaction of this substance with various serotonin receptors, as well as adrenergic and dopaminergic receptors, which leads to secretion of serotonin [4]. It is analogical to the action of MDMA, hence on the narcotics market, mCPP is usually distributed in the form of tablets imitating ecstasy tablets. mCPP is also an active metabolite that is formed as a result of the metabolism of antidepressant drugs in the organism: trazodone, enziprazole and nefazodone, and also the analgesic mepiprazole [5].

Consumption of mCPP leads to broad neuroendocrinological, physiological and psychological effects described by Murphy and others [6]. This compound is mainly taken due to its stimulating properties, although accounts by persons using this substance in quantities of about 25 mg also contained descriptions of a “pleasant state of intoxication” and other effects, including headache with accompanying panic attacks and feeling bad. In laboratory studies, persons who had previously taken “ecstasy” tablets stated that after administration of from 17.5 to 52.5 mg mCPP they had feelings of stimulation and hallucination similar to those that occur after taking of MDMA. In contrast to MDMA, however, an increase in blood pressure and heart rate was not observed. Other studies confirmed these results in persons in groups taking “ecstasy” and addicted to cocaine [7]. Consumption of derivatives of piperazine is also accompanied by tachycardia,

hypertonia and elevated temperature, and higher doses engender hallucinations, tremors and depression of the respiratory system. mCPP also engenders unwanted feelings of anxiety and panic attacks, oversensitivity to light and sound and sleepiness.

In most countries (except Denmark and Greece), including Poland, mCPP is a legal substance, available on the market; however, in Europe, studies are being conducted on assessing risk linked to its consumption and its possible inclusion on lists of controlled psychotropic substances due to the fact that this compound is increasingly frequently detected in ecstasy tablets that have been seized and sent to forensic and police laboratories for analysis. There have also been reports of overdosing and poisoning. In connection with the fact that new substances, previously unknown mixtures of substances, and substances containing high concentrations of earlier known drugs have started to appear on the narcotics market, an Early Warning System has been set up under the auspices of the European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (EMCDDA), in order to react appropriately to new compounds and phenomena on the narcotics market and assess risks linked to them. Its main aim is to monitor new trends linked to use of narcotics, including methods of taking and dosing the substance in question and the various ways of combining it with other substances, and also the frequency of taking it and psychological, physical, social etc problems linked with this. Information Centres for Narcotics and Drug Addiction The European Information Network on Drugs and Drug Addiction (Reitox) National Focal Points constitute elements of the mentioned system in particular countries of the European Union. There is such a centre in Poland attached to the National Bureau for Drug Prevention. Collected data are sent to appropriate agencies of the European Union, which then takes a decision as to whether a given substance should be legally controlled and included on the list of psychotropic substances or intoxicating drugs. In the years 2005–2006, altogether 5 cases were recorded at the Institute of Forensic Research, in which mCPP was detected in material seized by the police on the narcotics market. In most countries of Europe, mCPP appeared on the narcotics market during this period – in large amounts in some of them.

The aim of this study was to develop an analytical procedure for detecting and determining mCPP in powders and tablets seized by the police in narcotics cases.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Narcotics samples

Real narcotic samples were obtained from evidential material seized by the police. In the year 2005, 2 cases were directed to the Institute of Forensic Research, and in 2006 3 cases in which mCPP was detected. These cases originated from various regions of the country, i.e. from Krakow, Lublin, Bolesławiec and Gryfów. 53 tablets of average mass 0.28 g and diameter 8 mm, usually cream coloured, with localised coloured stains (spots, "freckles") constituted the evidential material containing mCPP. On most of them there was an imprinted logo showing a "little windmill", "crocodile" or "heart"; however, it was not solely characteristic for tablets containing mCPP, since tablets containing MDMA or other derivatives of amphetamine were also marked with the same logos. Crumbs of tablets and heterogeneous powder of mass 0.15 g (Figure 2) also constituted evidence material containing mCPP. Besides mCPP, in the above cases, material seized from suspects also encompassed dried plant matter in the form of hemp, glass cigarette-holders for smoking, powder containing amphetamine, but also tablets containing caffeine, alprazolam and metoclopramide.



Figure 2. Seized tablets and powder containing mCPP.

### 2.2. Standard substances

Standard substances: 1-(3-chlorophenyl)piperazine chloride and 1-(4-chlorophenyl)piperazine dichloride were bought at Sigma Aldrich (USA) in the form of solid substances.

### 2.3. Basic chemical reagents

Acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$  Gradient Grade for HPLC) and methanol (Analytical Grade) were bought at Merck (Germany).

### 2.4. Identification and determination of mCPP content in narcotics samples

From tablets and powders sent in for analysis, appropriate portions of mass 0.01 g were weighed out in order to prepare samples for analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) and high performance liquid chromatography with diode detection (HPLC-DAD). In the first case, solid samples of narcotics were dissolved in 0.5 ml methanol, and then subjected to centrifugation. In the second case, narcotics were dissolved in 10 ml of a mixture of methanol:water (1:1, v/v), and then diluted 50 fold with water with addition of 85% orthophosphoric acid (100 l/litre of water).

Firstly, the prepared samples were subjected to analysis using gas chromatography coupled with mass spectrometry with use of gas chromatograph series HP 6890 GC System coupled with mass spectrometer (Agilent 5973 Network Mass Selective Detector, which is a quadruple mass analyser) by Agilent Technologies (United States). The gas chromatograph was equipped with a split/splitless injector maintained at a temperature of 280°C. Splitless injection of the sample (1 l) was carried out automatically by the system. Separation of components of the sample occurred on a HP-5MS capillary column (Agilent Technologies, United States; length: 30 m, inner diameter 0.25 mm, film thickness 0.25  $\mu\text{m}$ ). The carrier gas was helium, whose flow rate through the column was 1.0 ml/min. The temperature programme of the column was composed of 3 segments. The initial temperature of the column (75°C) was maintained for 1 min, then increased linearly at a rate of 20°C/min up to 275°C and then for 9 min remained constant. The mass detector was operating in positive electron ionisation mode (EI), and the electron beam energy was 70 eV. The mass detector worked in scanning mode, encompassing the whole range of masses from 40 to 600 m/z.

Additionally, for the purposes of identification and confirmation, infrared spectrometry using FTS 40 Pro apparatus with a Digilab UMA 500 microscope attachment, and the transmission technique in standard conditions and also the X-ray fluorescence method using ED 2000 apparatus by Oxford Instruments Ltd were used.

Determination of mCPP in samples of tablets and powders was carried out using HPLC-DAD. HPLC Lachom D-7000 System by Merck-Hitachi (Germany) was used. Separation of components of samples was carried out on a LiChroCART 125 4 column with Lichrospher 60 RP-Select B filler, 5  $\mu$ m (Merck, Germany), thermostated at 30°C. The mobile phase was made up of a mixture of re-distilled water with addition of orthophosphoric acid (100  $\mu$ l/litre) and also acetonitrile. The flow of the mobile phase was 1 ml/min. Elution took place under the following gradient conditions: 0 min: 100% AcCN, 10 min: 50% AcCN, 11 min: 100% AcCN, 20 min: 100% AcCN. Injection took place via an autosampler, and its volume was 20  $\mu$ l. The detector collected spectrophotometric spectra in the wavelength range 200–400 nm.

### 3. Results and discussion

When applying the GC/MS method, chromatograms (Figure 3 A) were obtained in which the mass spectrum (Figure 3B) with main ions  $m/z$  154, 196, and 139 corresponded to the main chromatographic peak (retention time 10.7 min). Comparing the obtained mass spectrum with libraries of spectra (NIST98, Pflieger Maurer), the best match was obtained for a compound named 1-(4-chlorophenyl)piperazine. However, identification of the unknown substance required further steps, since the above mentioned data base of mass spectra did not contain the isomer 1-(3-chlorophenyl)piperazine. Analysis of standard substances by the GC/MS method did not yield a solution since both compounds eluted at practically the same retention time and their mass spectra were almost identical.

The performed analysis by infrared spectrometry and X-ray fluorescence confirmed the presence of a chlorine atom in the compound, and the presence of polysaccharides in the tablet mass itself.

Next, analysis of tablets and powders by the HPLC method was undertaken together with standard substances mCPP and pCPP with the aim of unambiguously differentiating them and quantitating the identified compound. It was shown that although retention times for both compounds did not differ practically in the applied conditions, mass spectra of these two sub-

stances were different and allowed unambiguous identification of components of samples of narcotics (Figures 4 and 5).

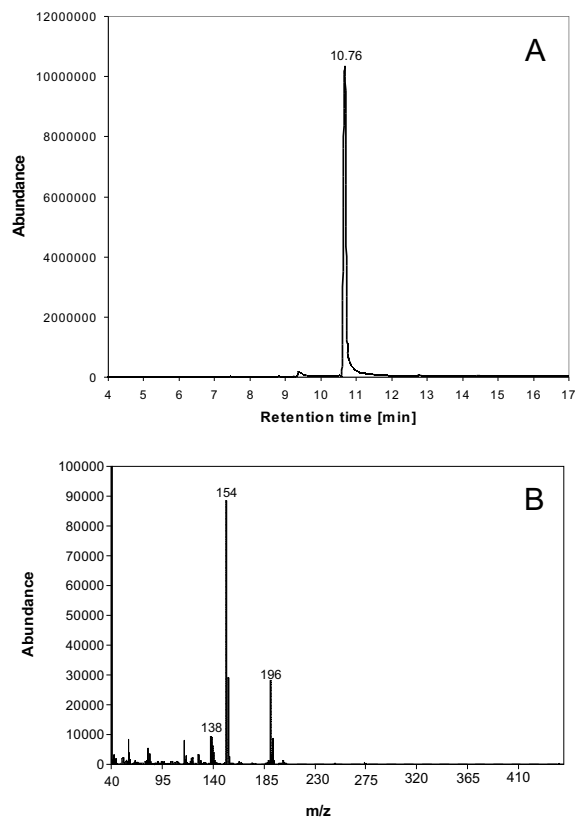


Figure 3. A – GC/MS total ion current of the components of the analysed tablet; B – Mass spectrum of the main component of the tablet.

For the purposes of quantitative analysis, the external standard method was applied. Analysis showed, in 53 studied tablets, the following concentrations of mCPP: 18.0%; 8.8%; 6.4%; 7%; 19.4%; 15.0%; 16.7%; 16% (average 13.4%, range: 6.4–19.4%). In one tablet in which mCPP was detected, a medicine named metoclopramide that exhibited anti-emetic activity and normalised the motor activity of the digestive tract was also found. Additionally, in one of the cases, this medicine was also detected in other tablets that were secured at the crime scene. Analysis of heterogeneous powder partly containing components whose colour resembled tablets containing mCPP revealed in it the presence of mCPP at a concentration of 2.2% and additionally amphetamines at a concentration of 8.1%. Besides tablets and powders containing mCPP in the described cases, cannabis hemp, amphetamine, caffeine and glass cigarette holders for smoking cannabis were also seized.

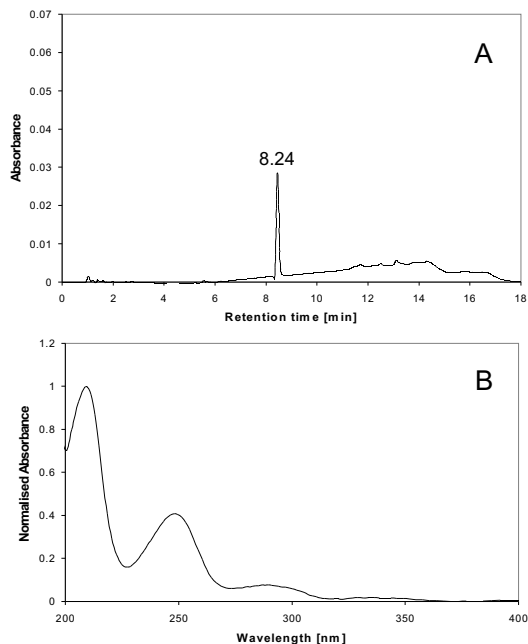


Figure 4. A – HPLC separation; B – UV spectrum of the active compound.

#### 4. Summary

In the years 2005–2006, substances (tablets and powders) appeared on the Polish narcotics market, containing in their composition 1-(3-chlorophenyl)piperazine. Gas chromatography coupled with mass spectrometry and HPLC-DAD were applied to the identification and quantitative analysis of the above mentioned compounds. As a result of the performed study it was shown that application of just the GC/MS method does not allow unambiguous differentiation of mCPP from its isomer pCPP. It is necessary to apply the HPLC method together with parallel analysis of standard substances. Spectrophotometric spectra in the UV range of these two isomers obtained in these conditions differ in a way that allows their unambiguous identification. The average concentration of mCPP in the studied tablets was 13.4% (range: 6.4–19.4%). Additionally, in some tablets metoclopramide was detected, and amphetamine was found in powder together with mCPP. Tablets containing mCPP are most probably distributed on drug scene as ecstasy tablets containing MDMA, hence this compound should be taken into account when performing toxicological analysis of biological material in the course of routine analyses. In spite of the fact that mCPP is not on the list of controlled substances by the Act of 29 July 2005 on Counteracting Drug Addiction with later amendments, it fulfils the statutory definition of a “substitute substance”, in other words a “substance

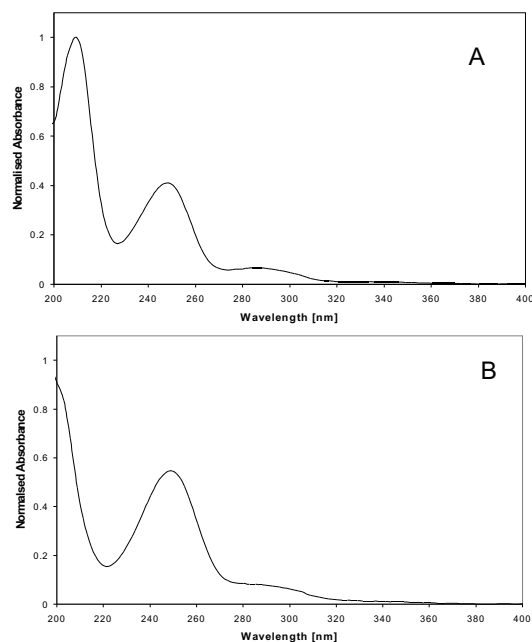


Figure 5. UV reference spectra of : A – mCPP, B – pCPP.

in each physical state, which is a poison or harmful substance, used instead of or for the same purposes other than medical as an intoxicant or a psychotropic substance”. Data relating to frequency of occurrence of mCPP and its detection in biological material in persons will be used through the Early Warning System and the European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (EMCDDA) to estimate the risk linked to this compound and possible inclusion on the list of substances controlled by law. Currently, this substance, in spite of demonstrated psychotropic properties, is still legal in most countries, although work is in progress in the European Union to ban it.

#### References

1. Piccard G. E., Rea M. A., TFMPP, a 5HT<sub>1B</sub> receptor agonist, inhibits light-induced phase shift of the circadian activity rhythm and c-fos expression in the mouse suprachiasmatic nucleus, *Neuroscience Letters* 1977, 231, 95–98.
2. Wikstrom M., Holmgren P., Ahlner J., A2 (N-Benzylpiperazine) a new drug of abuse in Sweden, *Journal of Analytical Toxicology* 2004, 28, 67–70.
3. Szukalski B., Pochodne piperazyny, pirolidyny, benzimidazolu i tryptaminy – nowe narkotyki zmodyfikowane, *Problemy Kryminalistyki* 2005, 249, 9–15.
4. Fiorella D., Hellsley S., Rabin R. A. [et al.], 5-HT<sub>2C</sub> receptor-mediated phosphoinositide turnover and stimulus

- effects of m-chlorophenylpiperazine, *Psychopharmacology* 1995, 122, 237–243.
5. de Boer D., Bosman I., Hidvegi E. [et al.], Piperazine-like compounds: a new group of designer drug-of-abuse on the European market, *Forensic Science International* 2001, 121, 47–56.
  6. Murphy D. L., Lesch K. P., Aulach C. S. [et al.], Serotonin-selective arylpiperazines with neuroendocrine, behavioral, temperature and cardiovascular effects in humans, *Pharmacological Reviews* 1991, 43, 527–552.
  7. Tencer M. E., Johnson C. E., The subjective effects of MDMA and mCPP in moderate MDMA users, *Drug and Alcohol Dependence* 2001, 65, 97–101.

---

**Corresponding author**

Roman Stanaszek  
Instytut Ekspertyz Sądowych  
ul. Westerplatte 9  
PL 31-033 Kraków  
e-mail: rstanaszek@ies.krakow.pl

---

## 1-(3-CHLOROFENYLO)PIPERAZYNA (mCPP) – NOWY NARKOTYK SYNTETYCZNY BĘDĄCY WCIAŻ LEGALNĄ SUBSTANCJĄ

### 1. Wprowadzenie

1-(3-chlorofenylo)piperazyne (mCPP) jest syntetyczną pochodną piperazyne. Pochodne piperazyne początkowo wykorzystywano w weterynarii, m.in. do zwalczania pasożytniczej infekcji drobiu. Prowadzono również prace badawcze nad ich przydatnością jako środków rozszerzających naczynia krwionośne oraz hamujących wzrost guzów nowotworowych. Nie spełniły one jednak oczekiwań w tym zakresie, za to trafiły na rynek narkotykowy, ponieważ wywołują działanie podobne do MDMA: stymulujące (w małych dawkach) i halucynogenne (w większych dawkach) [1]. Najbardziej znanym i rozpowszechnionym związkiem z tej grupy narkotyków jest benzylopiperazyne (BZP), znana także jako tzw. Legal E, która, podobnie jak amfetamina, wykazuje działanie stymulujące centralny układ nerwowy, lecz jest około dziesięciokrotnie od niej słabsza [2]. Inną pochodną N-benzylopiperazyne spotykaną na rynku narkotykowym jest trifluorometylofenylopiperazyne (TFMPP), znana też jako narkotyk klubowy Molly lub Legal X, która również bywa używana w postaci mieszaniny z BZP w proporcji 1:2. Niektórzy narkomani stosują narkotyki zmodyfikowane z grupy pochodnych piperazyne razem z kwasem gamma-hydroksymasłowym (GHB). Po wprowadzeniu zakazu sprzedaży i dystrybucji TFMPP, na rynku narkotykowym pojawił się jej analog strukturalny 1-(3-chlorofenylo)piperazyne, znana pod akronimem mCPP (gdzie m oznacza pozycję meta określającą miejsce, w którym atom chloru jest przyłączony do pierścienia fenylowego), 3-CPP lub 3Cl-PP (rycina 1). Wywoływane przez ten związek efekty są łagodniejsze i dlatego znajduje on wielu nabywców. Oprócz BZP, TFMPP i mCPP, zsyntetyzowano i wprowadzono na rynek narkotykowy m.in. 1-(3,4-metylenodiodoksybenzylo)piperazyne (MDBP), 1-(4-metoksyfenylo)piperazyne (MeOPP) oraz 1-(4-chlorofenylo)piperazyne (PPPP) [3].

Mechanizm farmakologicznego działania mCPP polega na interakcji tej substancji z różnymi receptorami serotoniny, jak również z receptorami adrenergicznymi i dopaminergicznymi, co prowadzi do wydzielenia serotoniny [4]. Jest ono analogiczne do działania MDMA, stąd na rynku narkotykowym mCPP jest zazwyczaj rozprowadzane w postaci tabletek imitujących tabletki „ecstasy”. mCPP jest także aktywnym metabolitem powstałym w wyniku przemian w organizmie leków antydepresyjnych: trazodonu, enziprazolu i fefazodonu, a także środka przeciwbólowego – mepirazolu [5].

Zażycie mCPP prowadzi do szerokich neuroendokrynologicznych, fizjologicznych i psychologicznych efek-

tów opisanych przez Murphy’ego i in. [6]. Związek ten jest przyjmowany głównie ze względu na swoje właściwości stymulujące, jakkolwiek relacje osób używających tej substancji w ilości około 25 mg zawierały także opisy „przyjemnego stanu intoksykacji” i innych, w tym bólu głowy z towarzyszącymi napadami paniki oraz złego samopoczucia. W badaniach laboratoryjnych osoby wcześniej przyjmujące tabletki „ecstasy” stwierdzały po podaniu im od 17,5 do 52,5 mg mCPP, że mają odczucia pobudzenia i halucynacji, podobne do tych, jakie występują po przyjęciu MDMA. W przeciwieństwie do MDMA, nie zaobserwowano jednak wzrostu ciśnienia krwi i rytmu pracy serca. Inne badania potwierdziły te wyniki u osób z grup przyjmujących „ecstasy” i uzależnionych od kokainy [7]. Zażywanym pochodnych piperazyne towarzyszy także tachykardia, hipertonia i podwyższona temperatura, a wyższe dawki wywołują halucynacje, drgawki i depresję układu oddechowego. mCPP wywołuje także niepożądane uczucia niepokoju i ataki paniki, nadwrażliwość na światło i dźwięk oraz senność.

W większości krajów (z wyjątkiem Danii i Grecji), w tym także w Polsce, mCPP jest substancją legalną, dostępną w handlu, jednakże w Europie trwają prace nad oszacowaniem ryzyka związanego z jej przyjmowaniem i ewentualnym wpisaniem mCPP na listę kontrolowanych substancji psychotropowych ze względu na fakt, iż związek ten jest coraz częściej wykrywany w tabletkach „ecstasy” zabezpieczanych i przysyłanych do laboratoriów sądowych i policyjnych w celu zanalizowania. Znanne są także raporty dotyczące przedawkowania i zatrucia. W związku z tym, że na rynku narkotyków zaczęły się pojawiać nowe substancje, nieznanie wcześniej mieszaniny substancji oraz środki zawierające wysokie stężenia wcześniej znanych narkotyków, w celu odpowiedniego reagowania na nowe związki i zjawiska na rynku narkotykowym, a także oszacowania związanego z tym ryzyka, powołano w ramach Europejskiego Centrum Monitorowania Narkotyków i Narkomanii (EMCDDA) system wczesnego ostrzegania (Early Warning System). Jego głównym celem jest monitorowanie nowych trendów związanych ze stosowaniem narkotyków, w tym sposobów przyjmowania i dawkowania takiego środka oraz różnego rodzaju łączenia go z innymi substancjami, a także częstotliwości jego przyjmowania i wiążących się z tym problemów psychicznych, fizycznych, społecznych itp. Elementami wspomnianego systemu są w poszczególnych krajach Unii Europejskiej Centra Informacji o Narkotykach i Narkomanii (National Focal Point). Takie centrum działa w Polsce przy Krajowym Biurze ds. Przeciwdziałania Narkomanii. Zgromadzone

dane trafiają do odpowiednich agencji Unii Europejskiej, która następnie podejmuje decyzję o objęciu kontrolą danej substancji i wpisaniu jej na listę substancji psychotropowych lub środków odurzających. W latach 2005–2006 zarejestrowano w Instytucie Ekspertyz Sądowych 5 przypadków, w których wykryto mCPP w materiale zabezpieczonym przez policję na rynku narkotykowym. W większości państw Europy mCPP pojawiała się na rynku narkotykowym właśnie w tych latach, w niektórych krajach w dużych ilościach.

Celem tej pracy było opracowanie procedury analitycznej wykrywania i oznaczania mCPP w proszkach i tabletkach zabezpieczonych przez policję w sprawach związanych z narkotykami.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Próbkki narkotyków

Próbki narkotyków stanowił materiał dowodowy zabezpieczony przez policję. W roku 2005 do Instytutu Ekspertyz Sądowych wpłynęły 2 sprawy, a w roku 2006 3, w których wykryto mCPP. Badane przypadki pochodziły z różnych regionów kraju, tj. z Krakowa, Lublina, Bolesławca oraz Gryfowa. Materiał dowodowy zawierający mCPP stanowiły łącznie 53 tabletki o średniej masie 0,28 g i średnicy 8 mm, z reguły kremowego koloru, z miejscowymi kolorowymi przebarwieniami (plamki, „piegi”). Na większości z nich znajdowało się odcisnięte logo przedstawiające „wiatraczek”, „krokodyla” lub „serce”, jednakże nie było ono charakterystyczne dla tabletek zawierających mCPP, ponieważ takimi samymi logo oznacza się tabletki zawierające MDMA lub inne pochodne amfetaminy. Materiał dowodowy zawierający mCPP stanowiły także okruchy tabletek oraz niejednorodny proszek o masie 0,15 g (rycina 2). W powyższych sprawach materiał zabezpieczony u podejrzanych stanowił także, oprócz mCPP, susz roślinny w postaci ziela konopi, szklane lufki do palenia, proszek zawierający amfetaminę oraz tabletki zawierające kofeinę, alprazolam i metoklopramid.

### 2.2. Substancje wzorcowe

Substancje wzorcowe: chlorowodorek 1-(3-chlorofenylo)piperazyny oraz dichlorowodorek 1-(4-chlorofenylo)piperazyny zostały zakupione w firmie Sigma Aldrich (Stany Zjednoczone) w postaci stałych substancji.

### 2.3. Podstawowe odczynniki chemiczne

Acetonitryl (CH<sub>3</sub>CN Gradient Grade for HPLC) oraz metanol (analytical grade) zakupiono w firmie Merck (Niemcy).

### 2.4. Identyfikacja i wyznaczanie zawartości mCPP w próbkach narkotyków

Z nadesłanych do badań tabletek i proszków pobrano odpowiednie naważki o masie 0,01 g w celu przygotowania próbek do analizy metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) i wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej z detekcją diodową (HPLC-DAD). W pierwszym przypadku stałe próbki narkotyków rozpuszczono w 0,5 ml metanolu, a następnie poddano odwirowaniu. W drugim przypadku narkotyki rozpuszczono w 10 ml mieszaniny metanol:woda (1:1, v/v), a następnie rozcieńczono (w stosunku 1:50) wodą z dodatkiem 85% kwasu ortofosforowego (100 µl/litr wody).

W pierwszej kolejności przygotowano próbki poddane analizie, stosując metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas i wykorzystując chromatograf gazowy serii HP 6890 GC System sprzężony ze spektrometrem mas (Agilent 5973 Network Mass Selective Detektor będący kwadrupolowym analizatorem mas) firmy Agilent Technologies (Stany Zjednoczone). Chromatograf gazowy wyposażony był w dozownik typu split/splitless utrzymywany w temperaturze 280°C. Nastrzyku próbki (1 µl) dokonywano automatycznie systemem bez podziału. Rozdział składników próbki nastąpił na kolumnie kapilarnej HP-5MS (Agilent Technologies, Stany Zjednoczone; długość: 30 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm, grubość filmu 0,25 µm). Gazem nośnym był hel, którego przepływ przez kolumnę wynosił 1,0 ml/min. Program temperaturowy kolumny składał się z 3 segmentów. Temperatura początkowa kolumny (75°C) była utrzymywana przez 1 min, następnie wzrastała liniowo z szybkością 20°C/min do 275°C i przez 9 min nie zmieniała swojej wartości. Detektor masowy pracował w trybie pozytywnej jonizacji elektronowej (EI), a energia wiązki bombardujących elektronów wynosiła 70 eV. Detektor masowy pracował w trybie skanowania całego zakresu mas od 40 do 600 m/z.

Dodatkowo w celach identyfikacyjnych i potwierdzających zastosowano metodę spektrometrii w podczerwieni z użyciem aparatu FTS 40 Pro z przystawką mikroskopową UMA 500 firmy Digilab, techniką transmisyjną w warunkach standardowych oraz metodę fluorescencji promieniowania rentgenowskiego z użyciem aparatu ED 2000 firmy Oxford Instruments Ltd.

Oznaczanie mCPP w próbkach tabletek i proszków przeprowadzono, stosując metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej detekcją diodową (HPLC-DAD). Użyto aparatu HPLC Lachom D-7000 System Merck-Hitachi (Niemcy). Rozdział składników próbek był prowadzony na kolumnie LiChroCART 125 4 z wypełnieniem Lichrospher 60 RP-Select B, 5 µm (Merck, Niemcy) termostatowaną w temperaturze 30°C. Faza ruchoma składała się z mieszaniny wody redestylowanej z dodat-



kiem kwasu ortofosforowego (100 µl/litr) oraz acetonitrylu. Przepływ fazy ruchomej wynosił 1 ml/min. Elucja następowała w następujących warunkach gradientowych: 0 min: 100% AcCN, 10 min: 50% AcCN, 11 min: 100% AcCN, 20 min: 100% AcCN. Nastrzyk odbywał się poprzez automatyczny podajnik próbek, a jego objętość wynosiła 20 µl. Detektor zbierał widmo spektrofotometryczne w zakresie długości fal 200–400 nm.

### 3. Wyniki i dyskusja

Przy zastosowaniu metody GC-MS uzyskano chromatogramy (rycina 3 A), w których zasadniczemu pikowi chromatograficznemu (czas retencji 10,7 min) odpowiadało widmo masowe (rycina 3 B) z głównymi jonami m/z 154, 196, 139. Porównując uzyskane widmo masowe z bibliotekami widm (NIST98, Pflieger Maurer), najlepsze dopasowanie uzyskano dla związku o nazwie 1-(4-chlorofenyl)piperazyna. Jednakże identyfikacja nieznanej substancji wymagała dalszych kroków, gdyż wspomniane bazy widm masowych nie zawierały izomeru 1-(3-chlorofenyl)piperazyny. Analiza wzorcowych substancji metodą GC-MS nie przyniosła rozstrzygnięcia gdyż oba związki praktycznie eluowały w tym samym czasie retencji, a ich widma masowe były niemal identyczne.

Przeprowadzana analiza metodą spektrometrii w podczerwieni i fluorescencji promieniowania rentgenowskiego potwierdziły obecność w cząsteczce atomu chloru, a w samej masie tabletkowej obecność wielocukrów.

Następnie przystąpiono do analizy tabletek i proszków metodą HPLC wraz z substancjami wzorcowymi mCPP i pPPP w celu ich jednoznacznego rozróżnienia i oznaczenia ilościowego zidentyfikowanego związku. Wykazano, że co prawda czasy retencji dla obu związków nie różniły się praktycznie w zastosowanych warunkach, ale widma masowe tych dwóch substancji były różne i pozwalały na jednoznaczną identyfikację składników próbki narkotyków (ryciny 4 i 5).

W celu dokonania analizy ilościowej zastosowano metodę wzorca zewnętrznego. Analiza wykazała w 53 badanych tabletkach następujące stężenia mCPP: 18,0%; 8,8%; 6,4%; 7%; 19,4%; 15,0%; 16,7%; 16% (średnia 13,4%, zakres: 6,4–19,4%). W jednej tabletkę, w której wykryto mCPP, wykryto także lek przeciwwymiotny i normalizujący czynność motoryczną przewodu pokarmowego o nazwie metoklopramid. Dodatkowo podczas badań dotyczących jednej ze spraw wykryto ten lek także w innych tabletkach, które zabezpieczono na miejscu zdarzenia. Analiza niejednorodnego proszku, w którego skład wchodziły częściowo składniki przypominające kolorem tabletki zawierające mCPP, wykazała w nim obecność mCPP w stężeniu 2,2% oraz dodatkowo amfetaminy w stężeniu 8,1%. Obok tabletek i proszków zawierających mCPP, w opisywanych przypadkach zabez-

pieczano także, jak już wspomniano, ziele konopi, amfetaminę, kofeinę oraz szklane lufki służące do palenia ziela konopi.

### 4. Podsumowanie

W latach 2005–2006 na polskim rynku narkotykowym pojawiły się substancje (tabletki i proszki) zawierające w swoim składzie 1-(3-chlorofenyl)piperazynę. Do identyfikacji i analizy ilościowej tego związku zastosowano metody chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją diodową. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że zastosowanie jedynie metody GC-MS nie pozwala na jednoznacznie rozróżnienie mCPP od jego izomeru pCPP. Konieczne jest zastosowanie metody HPLC wraz z równoległą analizą substancji wzorcowych. Widma spektrofotometryczne z zakresie UV wspomnianych dwóch izomerów w uzyskane tych warunkach różnią się w sposób pozwalający na ich jednoznaczną identyfikację. Średnie stężenie mCPP w badanych tabletkach wynosiło 13,4% (zakres: 6,4–19,4%). Dodatkowo w niektórych tabletkach wykryto metoklopramid, a w proszku wraz z mCPP stwierdzono amfetaminę.

Tabletki zawierające mCPP są najprawdopodobniej rozprowadzane na rynku narkotykowym jako tabletki „ecstasy” zawierające MDMA, stąd związek ten powinien być brany pod uwagę w trakcie analizy toksykologicznej materiału biologicznego w trakcie rutynowych analiz. Pomimo tego, że mCPP nie znajduje się na liście substancji kontrolowanych przez Ustawę z dnia 29 lipca 2005 roku o przeciwdziałaniu narkomanii (z późniejszymi zmianami), to spełnia ona ustawową definicję środka zastępczego, czyli „substancji w każdym stanie fizycznym, która jest trucizną lub środkiem szkodliwym, używaną zamiast lub w takich samych celach innych niż medyczne jako środek odurzający lub substancja psychotropowa”. Dane dotyczące częstości występowania mCPP oraz jego wykrywania w materiale biologicznym u ludzi będą poprzez system wczesnego ostrzegania oraz Europejskie Centrum Monitorowania Narkotyków i Narkomanii (EMCDDA) wykorzystane do szacowania ryzyka związanego z użyciem tego związku i ewentualnego wpisania go na listy substancji kontrolowanych przez prawo. Obecnie substancja ta, pomimo wykazanych właściwości psychotropowych, jest wciąż legalna w większości krajów, choć w Unii Europejskiej trwają prace nad jej delegalizacją.