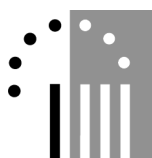


# Chemische profilering van afvalstoffen uit de clandestiene productie van drugs

DR-01-046

PROGRAMMATORISCHE  
FEDERALE OVERHEIDSDIENST  
WETENSCHAPSBELEID



KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN  
LABORATORIUM VOOR TOXICOLOGIE EN  
BROMATOLOGIE

*Eindverslag*

Mei 2008

FEDERAAL WETENSCHAPSBELEID



De studie kadert binnen het "Onderzoeksprogramma ter ondersteuning van de Federale Beleidsnota Drugs", in opdracht van en gefinancierd door de POD Wetenschapsbeleid.

# Inhoudstafel

---

<b>Uitleg bij het lezen van dit verslag .....</b>	<b>3</b>
<b>Inleiding.....</b>	<b>4</b>
1. Algemeen .....	4
2. MDMA en amfetamine .....	5
2.1. Inleiding .....	5
2.2. Geschiedenis synthese en gebruik.....	6
2.3. De werking van amfetamine en MDMA .....	8
2.4. Farmacokinetiek .....	10
<b>Probleemstelling.....</b>	<b>12</b>
<b>Doelstellingen .....</b>	<b>13</b>
<b>Methodologie .....</b>	<b>14</b>
1. Algemeen .....	14
2. Verzameling van stalen .....	15
3. Chemische analyse .....	16
3.1. Algemeen .....	16
3.2. Staalvoorbereiding.....	17
3.3. Gaschromatografie-massaspectrometrie (GC/MS).....	20
4. Verwerken van de resultaten .....	23
<b>Resultaten, situering en interpretatie .....</b>	<b>24</b>
1. Classificatie van de gehanteerde parameters naargelang reactietype .....	24
1.1. Synthese van de precursoren: benzylmethylketon en piperonylmethylketon.....	24
1.2. Productie van het amfetamine eindproduct .....	27
1.3. Beschrijving van de parameters .....	29
2. Profilering .....	39
2.1. MDMA-gerelateerde stalen.....	42
2.2. Amfetamine-gerelateerde stalen.....	49
2.3. Andere .....	71
3. HSPME.....	72
<b>Conclusie .....</b>	<b>75</b>
<b>Glossarium.....</b>	<b>84</b>
<b>Literatuurlijst.....</b>	<b>88</b>
<b>Appendix .....</b>	<b>92</b>

## Uitleg bij het lezen van dit verslag

---

De **inleiding** is geschreven voor een breed publiek en verschaft interessante achtergrondinformatie omtrent het onderwerp.

De hoofdstukken “**Probleemstelling**” en “**Doelstellingen**” geven een kijk op de bestaande problematiek en brengen de vragen naar voren waarop we antwoorden proberen te zoeken in het vervolg van dit werk.

Het hoofdstuk “**Methodologie**” behandelt de gevolgde werkwijze. In de omkaderde en cursief gedrukte tekst wordt telkens op het einde van elk onderdeel een eenvoudige samenvatting gegeven.

“**Resultaten, situering en interpretatie**” heeft als doel de verkregen resultaten te beschrijven en te interpreteren binnen het kader van de huidige wetenschappelijke kennis. Deze tekst is voornamelijk geschreven voor een doelpubliek met een (analytisch) scheikundige basis en kan als praktisch begeleidingsdocument gebruikt worden op de werkvloer.

De uiteindelijke vertaling van de resultaten voor het brede publiek wordt beschreven in de **conclusie**.

Moeilijke woorden, aangeduid met een asterix, worden verklaard in het **glossarium**.

De **appendix** bevat de belangrijkste chromatogrammen.

# Inleiding

---

## 1. Algemeen

Het feit dat grote winsten kunnen gehaald worden met de handel in illegale drugs is al lang geen geheim meer. Zo bijvoorbeeld kan, met één liter van sommige belangrijke precursoren\*, amfetamine\* verwante stimulerende middelen met een straatwaarde van meer dan 500.000 euro vervaardigd worden [1]. Dit heeft er deels toe geleid dat de georganiseerde misdaad zichzelf een sleutelrol heeft toebedeeld in het domein. Op internationaal vlak “genieten” de Lage Landen een zekere faam voor de illegale productie van vooral MDMA\* [2]. De chemische, veelal toxische afvalproducten van zulke laboratoria worden vaak gedumpt in bossen, natuurreservaten of rioleringen. Dit gaat gepaard met enerzijds een zeer ernstige vorm van milieuvervuiling en anderzijds het vernietigen van bewijsmateriaal. Om deze problemen op te vangen proberen politionele en justitiële diensten uit zowel binnen- als buitenland bewijzen te verzamelen en linken te leggen tussen enerzijds de clandestiene laboratoria onderling en anderzijds de clandestiene laboratoria en de dumpingplaatsen. Eén manier richt zich hierbij op het gebruik van wetenschappelijke argumenten. Chemische profilering van in beslag genomen drugs, synthetische precursoren\* en chemisch afval kan hierbij een belangrijke positie innemen in het oprollen van een criminele organisatie. In deze chemische profilering tracht men chemische parameters te identificeren die toelaten een betrouwbare link te leggen tussen clandestiene stortingsplaatsen enerzijds en tussen stortplaats en productiesites anderzijds. Aangezien het merendeel van de in beslag genomen designer drugs in België amfetamine en MDMA (“XTC”) omvatten, zal de nadruk van het onderzoek gelegd worden op de chemische profilering van deze beide stoffen. In deze chemische profilering is het van belang te kijken naar de gebruikte synthesesewegen. Bepaalde stoffen kunnen immers wijzen op bepaalde synthesesewegen. Wanneer deze echter reeds verschillen, is de kans dat de in beslag genomen drugs van hetzelfde illegale laboratorium afkomstig zijn zeer klein. Elk

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

clandestien laboratorium heeft immers zijn eigen werkwijze en “recept” waar zelden of nooit van afgeweken wordt.

Een ander belangrijk gegeven in deze chemische profilering zijn de precursoren, stoffen die dienen als voorloper van de eigenlijke designer drugs, waaruit de betreffende drugs aangemaakt kunnen worden. Vele van deze precursoren zijn veelal commercieel verkrijgbaar omdat ze tevens gebruikt worden in allerlei legale productieprocessen. Zo bijvoorbeeld is safrol\* een mogelijke precursor van MDMA, maar is het ook terug te vinden als hoofdbestanddeel in vele etherische oliën. Deze precursoren bevatten echter specifieke onzuiverheden afhankelijk van de fabrikant/ het fabricageproces. In de chemische profilering kunnen deze specifieke onzuiverheden van belang zijn om eventuele linken te leggen tussen verschillende laboratoria en/of dumpingsites. Enige opmerking hierbij moet echter gemaakt worden dat grote ladingen precursoren soms illegaal het land binnenkomen en pas daarna verdeeld worden onder de verschillende clandestiene laboratoria. In deze gevallen zal de chemische profilering gebruik makend van typische onzuiverheden afkomstig van precursoren geen uitweg bieden aangezien de gebruikte precursoren afkomstig zijn van dezelfde fabrikant en waarschijnlijk hetzelfde lot waardoor de onzuiverheden ook dezelfde zullen zijn.

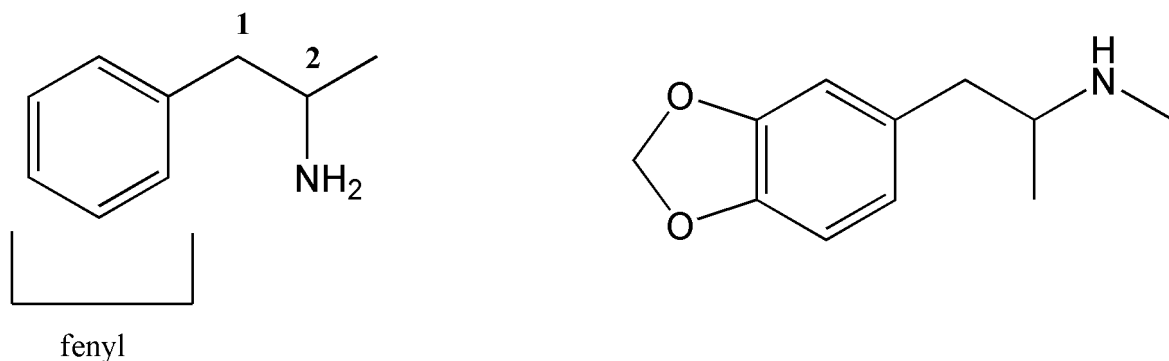
## **2. MDMA en amfetamine**

### **2.1. Inleiding**

Amfetamine, ook wel speed\* genoemd, is een synthetisch product dat in de medische wereld oorspronkelijk gebruikt werd omwille van stimulerend effect en als eetlustremmer. Amfetamine en afgeleiden (vb. MDMA) omvatten een aantal fenylethylamines\* als open keten verbindingen. Voor de centrale werkzaamheid is het belangrijk dat tussen de fenylkern en het stikstofatoom een afstand van twee koolstofatomen bestaat.

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg



**Figuur 1: structuur van amfetamine (links) en MDMA (rechts)**

**Amfetamines** komen meestal voor als zout in poedervorm al worden ze ook aangetroffen als pil of in vloeibare vorm. Het wordt voornamelijk gesnoven, soms ook geïnjecteerd of oraal\* ingenomen.

**MDMA** komt meestal voor in pilvorm. Deze kunnen verschillende kleuren en vormen hebben. Vaak worden symbolen of merktekens ingedrukt aan een zijde van de tablet. Meestal worden deze oraal ingenomen maar ze kunnen, omwille van de oplosbaarheid in water, eveneens gedronken of geïnjecteerd worden. Deze laatste zijn echter minder gebruikelijk.

## 2.2. Geschiedenis synthese en gebruik

Amfetamine wordt vandaag de dag door de meesten direct in een clandestiene context geplaatst. De productie ervan gebeurt ondergronds, de handel op de zwarte markt, het gebruik in een louche sfeer. Dit was echter ooit anders. In 1933 werd amfetamine op de markt gebracht onder de merknaam Bazedrine door het toenmalige Smith, Kline and French (SKF), dat vandaag als GlaxoSmithKline door het leven gaat. Bazedrine werd verkocht als decongestivum\* onder de vorm van inhalator. De werking van amfetamine was enkele jaren voordien ontdekt door de Amerikaanse farmacoloog Gordon Alles, maar deze had amfetamine enkel als

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

zoutvorm gepatenteerd. Door Benezdrine als vrije base op de markt te brengen omzeilde SFK de patentwetten.

Benezdrine werd oorspronkelijk op de markt gebracht als decongestivum, maar dat men het ook voor andere doeleinden kon gebruiken geraakte als snel bekend. Enerzijds is er het recreatieve luik, maar meer belangrijk ook het farmaceutisch-industriële facet. Benezdrine werd als snel het nieuwe wondermiddel dat men kon gebruiken voor alles, van cafeïneverslaving tot hooikoorts. Hier speelden talrijke kleine farmaceutische firma's op in die trachtten een graantje mee te pikken maar tegelijkertijd probeerden om de patentwetgeving te omzeilen. Zo was amfetamine bijvoorbeeld een populair vermageringsmiddel. Het Amerikaanse leger gebruikte amfetamine ook voor haar troepenmacht tijdens WOII. Men spreekt over 185 miljoen doses voor de oorlogsperiode. Conservatieve schattingen spreken over een consumptie van 1 miljoen doses amfetamine per dag in de VS aan het einde van WOII. De VS riep officiële quota in het leven in 1971 omdat de productieaantallen alarmerende niveau's bereikte (12 miljard doses in 1971). De officiële productie werd aan banden gelegd, de ondergrondse productie ging er van start.

De VS was echter niet het eerste land om de amfetamineproductie in te dijken. In het naoorlogse Japen waren veel amfetaminegebruikers, vooral ex-soldaten. Het probleem was groot genoeg voor de Japanse regering om in 1955 campagne te voeren tegen amfetaminegebruik. Men schat dat er toen ongeveer 2 miljoen gebruikers waren. In Zweden besliste men in 1968 dat amfetamine enkel op streng gecontroleerd voorschrift kon verkregen worden. In 1942 nog kreeg 3% van de Zweden amfetamine voorgeschreven, hoewel het voor de overgrote meerderheid slechts een éénmalig gebruik betrof [3-5].

Het verhaal van MDMA verloopt gans anders. De stof werd voor het eerst vermeld in een patent uit 1912 dat toegekend werd aan de Duitse firma Merck (24 december 1912), maar men vindt geen farmacologische data tot in de jaren 1970. Alexander Shulgin, beter bekend als de auteur van PIHKAL, werd er door een jonge chemiestudente, genaamd Merrie Kleinman, op attent gemaakt dat MDMA interessante psychoactieve werkingen vertoonde. Na enkele experimenten op zichzelf uitgevoerd te hebben introduceerde hij de psychiater Leo Zeff tot de effecten van de drug. Leo Zeff stond op het punt zijn pensioen aan te vangen, maar was zo overdonderd door de effecten van MDMA dat hij zijn plannen liet varen en de VS

begon rond te reizen om collega's bekend te maken met het gebruik van MDMA. Begin de jaren 1980 dook MDMA echter ook op als recreatieve drug en kende een sterke opmars bij het ontstaan van de zogenaamde rave parties. Ibiza, ook gekend als XTC Island, wordt hier dikwijls aangehaald. De VS plaatste MDMA in Schedule I\* in 1986. Voor België was dit 1988 [5, 6].

### **2.3. De werking van amfetamine en MDMA**

Het zenuwstelsel is het orgaansysteem dat een coördinerende rol speelt in alle handelingen (vb. het aansturen van spieren, het verwerken van zintuiglijke prikkels) en in emotionele en cognitieve\* processen. Het kan worden onderverdeeld in het centraal zenuwstelsel en het perifere zenuwstelsel. Het centrale deel omvat de hersenen en het ruggenmerg. Het perifere deel bestaat uit cellen, de zenuwcellen, die met elkaar verbonden zijn door zenuwuitlopers. Deze uitlopers kunnen, ondanks het feit dat ze elkaar niet raken, signalen opnemen en doorgeven. Deze signaaloverdracht wordt mogelijk gemaakt door actieve stoffen, de neurotransmitters\*, die worden vrijgezet in de ruimte tussen de zenuwuitlopers, de synaps\*. Enkele belangrijke neurotransmitters zijn (nor)adrenaline\*, dopamine\*, acetylcholine\* en serotonine\*.

Zowel MDMA als amfetamine werken op het dopaminergisch, serotoninerigisch als noradrenergisch systeem.

#### **a) de werking op het noradrenergisch systeem**

Amfetamine en MDMA zullen aan het zenuwuiteinde noradrenaline\* vrijzetten en de heropname bemoeilijken. Daarbij komt nog eens dat de enzymen die zorgen voor de afbraak van noradrenaline, de zogenaamde MAO-enzymen\*, zullen geïnhibeerd worden door zowel amfetamine en MDMA. Hierdoor zal de concentratie aan noradrenaline stijgen met een sterk opwekkende werking tot gevolg.

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg



## **b) werking op het dopaminergisch systeem**

Amfetamine heeft een structurele verwantschap met dopamine en kan diens werking mimeren en/of de vrijzetting ervan bevorderen.

Dopamine heeft functies ter hoogte van de grote hersenen, waar het een rol kan spelen in het selectief richten van de aandacht, met daarbij inhibitie van de aandacht voor andere signalen. Ter hoogte van de overgang van de tussenhersenen en de grote hersenen liggen de integratie- en regulatiecentra van de emotionele belevenissen en het psychoaffectieve gedrag. Dopamine kan door zijn werking hierop aanzienlijke karakterveranderingen en ongemotiveerde woede- of angstaanvallen veroorzaken.

Aangezien dopamine een precursor is van (nor)adrenaline, zal deze ook een grote rol spelen in het ervaren van genot, blijdschap en welzijn.

## **c) werking op het serotoninerigisch systeem**

Bij hoge dosissen treden ook serotonerge effecten op. Serotonine is een neurotransmitter die betrokken is bij stemming, zelfvertrouwen, slaap, emoties, seksuele activiteit en eetlust.

Als gevolg van deze aangrijpingspunten kunnen onder andere volgende symptomen verwacht worden: uitgesproken euforie, toegenomen bewustzijnshelderheid, zelfvertrouwen en besluitvaardigheid, gevoel van verhoogde alertheid, verhoogd libido en seksualiteit, verminderde behoefte aan slaap en verdwijning van het hongergevoel. Er zijn echter ook uitgesproken risico's voor de gezondheid van de gebruiker: verhoogde bloeddruk en polsslag, oververhitting, uitdroging en verhoging van de spierspanning wat zich uit in tandengeknars en motorische problemen. Andere bijwerkingen die kunnen voorkomen zijn misselijkheid, braken, slapeloosheid, trillen, droge mond, wazig zicht, hoofdpijn en zweten. Tot zelf enkele dagen na de inname kan de gebruiker zich moe, angstig of depressief voelen en kunnen er concentratiestoornissen optreden.

Op lange termijn kan echter ook afhankelijkheid optreden. De karakteristieken van deze afhankelijkheid omvatten onder andere het verlangen of de behoefte om het product verder te gebruiken en de neiging tot het gebruik van stijgende hoeveelheden ter verkrijging van intenser stimulerende of euforische effecten.

Complicaties, die mogelijk letale gevolgen hebben, kunnen optreden ter hoogte van de lever, het hart- en vaatstelsel en de hersenen [7-10]. Levertoxiciteit kan leiden tot geelzucht, een vergrote en broze lever en acuut falen van de leverfuncties. De cardiovasculaire toxiciteit is te wijten aan de verhoogde concentratie (nor)adrenaline. Deze is verantwoordelijk voor een verhoogde bloeddruk en een verhoogd of verstoord hartritme. Hierbij treden zeer ernstige risico's als interne bloedingen en hartfalen op. Toxiciteit in de hersenen is gelinkt aan vochtverlies als gevolg van de verhoogde lichaamstemperatuur en de verhoogde fysische activiteit [8]. Hierdoor zal men veel meer gaan drinken wat resulteert in de verdunning van het bloed en een tekort aan natrium. Dit leidt op zijn beurt, als gevolg van osmotische krachten, tot een zwelling van de hersenen met kans op epilepsie-achtige aanvallen.

## **2.4. Farmacokinetiek**

### **Amfetamine**

Amfetamine kan medisch gebruikt worden voor allerlei aandoeningen als hypotensie\*, narcolepsie\* en obesitas\*. Voor dit doeleinde wordt veelal het sulfaat-zout oraal toegediend in een enkele dosis van 5-15 mg. Bij misbruik van amfetamine kan de dosis echter oplopen tot 2000 mg per dag! Piekconcentratie na orale inname wordt bereikt na 2 uur. De halfwaardetijd\* bedraagt 11 tot 13 uur [11]. Amfetamine wordt grotendeels geïnactiveerd door het metabolisme waarbij het omgezet wordt tot fenylaceton en geëxcreteerd als benzoëzuur. Een klein deel wordt echter omgezet tot norefedrine. Dit laatste is farmacologisch actief en kan, vooral bij chronisch gebruik, bijdragen tot de effecten van de drug. In de meeste gevallen wordt de volledige dosis geëlimineerd via de urine. Bij een enkele dosis van 20 mg wordt een concentratie van minder dan 4,5 mg/ml teruggevonden in de urine.

### **MDMA**

MDMA of 3,4-methyleendioxyamfetamine wordt oraal ingenomen in dosissen gaande van 30 mg tot soms meer dan 200 mg. Piekconcentraties worden bereikt na 1 uur en de totale werking kan 3 tot 5 uur duren. De halfwaardetijd bedraagt ongeveer 7 uur

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

[11]. MDMA wordt gemetaboliseerd naar MDA. Dit is de enige metaboliet die terug te vinden is in het bloed en plasma. MDA wordt verder omgezet naar HHA (3,4-dihydroxyamfetamine) en HMA (4-hydroxy-3-methoxyamfetamine). MDMA kan echter ook omgezet worden in HHMA (3,4-dihydroxymethamfetamine) en HMMA (3-hydroxy-4-methoxymethamfetamine). Beide worden eerst geconjugeerd alvorens in de urine uitgescheiden te worden.

## Probleemstelling

---

De grote vraag naar wettelijk gereguleerde producten als amfetamine, methamfetamine en MDMA (3,4-methyleendioxy-N-methylamfetamine) zorgt ervoor dat de georganiseerde misdaad zich prolifereert in de clandestiene productie van deze stoffen. Op internationaal vlak “genieten” de Lage Landen een zekere faam voor de illegale productie van vooral MDMA [2]. De clandestiene syntheseomstandigheden enerzijds en de betrokkenheid van (soms internationaal vertakte) criminele organisaties anderzijds, brengt verschillende problemen met zich mee voor politionele en justitiële overheidsdiensten. In het geval van chemische profilering van alles wat rond de clandestiene synthese van gereguleerde substanties valt, zijn het de technieken van de forensische scheikunde die ter hulp kunnen geroepen worden.

Een van de problemen die clandestiene sluiklaboratoria met zich meebrengen is de “afvalverwerking”. Deze is meestal beperkt tot het dumpen van grote hoeveelheden toxisch chemisch afval in waterlopen of in natuurgebieden. Dit heeft natuurlijk negatieve gevolgen voor het leefmilieu, maar kan op langere termijn ook nefaste gevolgen hebben voor de mens. Denken we bijvoorbeeld maar aan de lozing van grote hoeveelheden kwikzouten in de natuur. Deze gestorte producten kunnen ook informatie geven over de chemische activiteiten van de sluiklaboratoria. De syntheseonzuiverheden die de criminele organisaties immers kwijt willen, geven ons de nodige informatie om te achterhalen welke gereguleerde stof ze aanmaken en volgens welke procedure ze dit doen. Het kan echter eveneens van belang zijn om verschillende stortplaatsen aan elkaar te linken, of om één of meerdere stortplaatsen in verband te brengen met dezelfde productiesite. Het is in het kader van dit belang dat het huidige project wordt voorgesteld.

# Doelstellingen

---

De onderzoeksgroep tracht een antwoord te vinden op de volgende vragen:

- Is het mogelijk om via chemische analyse van clandestiene stortplaatsen van syntheseafval al dan niet een verband te leggen tussen verschillende stortplaatsen enerzijds, en/of tussen stortplaats en productiesite anderzijds?
- Indien ja, welke parameters kunnen dan daarvoor gebruikt worden en hoe kan men deze parameters automatiseren?
- Welk is de waarde van een chemische profilering van clandestien gedumpte syntheseafvalstoffen voor justitie?

Op deze vragen tracht de onderzoeksgroep via wetenschappelijke weg een antwoord te vinden. Aangezien de problematiek in België vooral toegespitst is op amfetamine (meestal Leuckart reductieve aminatie) en MDMA (o.a. platinum(IV) oxide gekatalyseerde reductieve aminatie), zal het leeuwendeel van het onderzoekswerk zich hier op concentreren. Anderzijds zal de onderzoeksgroep zich niet beperken tot deze twee producten indien er indicaties zijn voor de productie van andere amfetamines (bv. methamfetamine of 4-methoxyamfetamine) of illegale synthetische drugs.

# Methodologie

---

## 1. Algemeen

In een eerste fase werden, in samenwerking met de Federale Politie en mits toestemming van de betrokken onderzoeksrechter, stalen van zowel dumpingen als ontmantelde laboratoria verzameld. Deze werden vervolgens overgebracht naar het Laboratorium voor Toxicologie aan KULeuven waar ze werden ingeschreven in een logboek. In afwachting tot de chemische analyse werden ze afgeschermd van licht en vocht bewaard (glazen, gesloten potten). Bij de bewaring werden enkele problemen vastgesteld zoals het aantasten en “bol staan” van metalen deksels.

In een tweede fase werden de stalen voorbereid voor de chemische analyse. Dit heeft als doel de te onderzoeken stoffen te concentreren en te scheiden van de matrix waarin ze voorkomen. Dit zal leiden tot een meer betrouwbare meting. Voor deze staalvoorbereiding werden twee standaardmethoden gebruikt: “solid-phase extractie” (SPE\*) voor de algemene opzuivering/concentratie van de stalen en “headspace solid-phase microextraction” (HSPME\*) waarin alleen de vluchtige en semi-vluchtige bestanddelen worden geconcentreerd.

In een derde fase werd de scheiding en analyse gedaan aan de hand van gaschromatografie\* gekoppeld aan massaspectrometrie\*. Dit leidde tot de uiteindelijke chemische profilering.

In een vierde fase werden de bekomen profielen vergeleken en werd er nagegaan of er chemische markers kunnen gevonden worden die kunnen gebruikt worden voor het al dan niet linken van de dumpingplaatsen onderling of dumpingplaatsen met de clandestiene laboratoria.

De uiteindelijke beoordeling van de juridische waarde van de chemische profilering zal afhangen van de bekomen resultaten van dit onderzoek.

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

## 2. Verzameling van stalen

Zowel dumpingen als clandestiene labo's werden ons gemeld via de Federale Politie. Vervolgens werd er steeds schriftelijke toestemming gevraagd aan de betrokken onderzoeksrechter. Mits toestemming werd staalname in alle gevallen gedaan in een verwerkingsbedrijf uitgezonderd G, hier gebeurde de staalname bij de politie zelf. Staalname ter plaatse van de betrokken dumping of laboratoria was dus, veelal omwille van veiligheidsredenen, niet mogelijk.

In het geval van dumpingen werden steekproeven genomen van vaten met vermoedelijk verschillende inhoud. Dit werd ingeschat op basis van de kleur, geur en eventuele aanwezige nummering van de vaten. Bij ontmantelde laboratoria, waar het beschikbare materiaal veelal bestond uit synthesemateriaal als kolven, verwarmingsmantels en mengmateriaal, werden vaak spoelingen gedaan met water en/of methanol om eventuele resten te kunnen detecteren.

De genomen stalen werden overgebracht naar het laboratorium voor Toxicologie aan de KULeuven waar verder onderzoek verricht werd.

In totaal zijn stalen van 9 dumpingen en 5 laboratoria onderzocht. Hierbij dient opgemerkt te worden dat zowel de dumpingen als de laboratoria zich voornamelijk concentreren aan de grens met Nederland.

<b>Dumping</b>	<b>Aantal vaten</b>	<b>Aantal staalnames</b>
BH	40	17
H	59	30
HA	48	8
HZ	24	10
K	39	7
M	55	11
N	8	6
NP	1	1
ZV	99	13

**Tabel 1: Overzicht van de ontdekte dumpingen, het aantal aangetroffen vaten en het aantal staalnames.**

Laboratorium	Aantal staalnames
A	7
G	9
L1	20
L2	27
T	6

**Tabel 2: Overzicht van de ontmantelde laboratoria en het aantal staalnames voor het onderzoek.**

Volledige informatie betreffende de inbeslagnames is vertrouwelijk en kan bijgevolg niet in dit verslag opgenomen worden.

### **3. Chemische analyse**

#### **3.1. Algemeen**

De chemische profilering van afvalstoffen uit de clandestiene productie van drugs is onder te verdelen in twee stadia. Eerst is een staalvoorbereiding nodig teneinde de te onderzoeken stoffen te scheiden van de matrix waarin ze zich bevinden alsook de stoffen te concentreren. Vervolgens volgt de scheiding en detectie van de verschillende componenten aan de hand van gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie.

De protocols gebruikt voor zowel de staalvoorbereiding als de uiteindelijke scheiding en detectie werden opgesteld aan de hand van een voorafgaande literatuurstudie. De beschreven werkwijzen van het Europees project CHAMP (“Collaborative Harmonisation of Methods for Profiling of Amphetamine Type Stimulants”) werden als standaard genomen in de ontwikkeling van de protocols. Proefondervindelijk werden vervolgens enkele parameters aangepast [12-17]. Zo hebben we bijvoorbeeld de voorkeur gegeven aan nonadecaan 100 µl/ml in plaats van tetracosaan 50 µl/ml. Ook werd het eluens, bekomen door ethylacetaat over de SPE kolom te laten lopen,



opgevangen in 1 fractie in plaats van de beschreven 3 fracties die elk afzonderlijk geanalyseerd werden in het CHAMP project. Ethylacetaat werd als eluens verkozen voor toluen omdat deze laatste theoretisch te verwachten is als onzuiverheid in de synthese van amfetamines. Deze methode werd gevalideerd aan de hand van enkele standaarden en getest op herhaalbaarheid. Een massaspectrometrische bibliotheek werd aangelegd.

## 3.2. Staalvoorbereiding

### “solid-phase extractie” (SPE)

SPE is een extractietechniek om de te analyseren stoffen te concentreren en/of te scheiden van de matrix waarin ze voorkomen. De gebufferde\* vloeistof (dumpingsafval of synthaseresten in dit geval) wordt over een kolom met adsorbens geleid waarop de te analyseren verbindingen (onzuiverheden) achterblijven [18]. Deze worden na “wassen” van de kolom gespoeld met een oplosmiddel en vervolgens geanalyseerd.

Het soort adsorbens dat wordt gebruikt is afhankelijk van de eigenschappen van de te analyseren stof:

- “reversed phase” (omgekeerde fase) voor apolaire\* tot matig polaire\* analyten in een waterige matrix. Hiervoor werd een Strata™-X kolom gebruikt.
- “normal phase” voor polaire analyten in apolaire anorganische matrix. Hiervoor werd een Strata™-Si-1 kolom gebruikt.
- “ion exchange” (ionenwisselaar) voor geladen analyten in een waterige of niet-polaire organische matrix. Hierin bestaan 2 soorten (anion of kation uitwisselaar) afhankelijk van de lading van het analyt (negatief of positief). Als anion uitwisselaar werd een Strata™-X-AW kolom en als kation uitwisselaar een Strata™-X-C kolom gebruikt.

Ten einde een zo volledig mogelijk profiel van het te analyseren mengsel te bekomen, werd in dit project elk staal 4 keer geanalyseerd gebruik makend van de 4 soorten SPE kolommen. In de interpretatie van de stalen wordt eenzelfde staal met een andere kolomvoorbereiding afzonderlijk vermeld en meegenomen in de

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

statistische interpretatie teneinde het aantal factoren te verhogen. Hierdoor wordt de factor toeval tot een minimum herleid.

Praktisch werd het volgende protocol gevolgd:

- 1 ml staal + 5 ml TRIS buffer (pH 7,9)
- 30 minuten laten schudden
- Breng hele mengsel op een geconditioneerde kolom
- Was de kolom 2 keer met 1ml water
- Droog de kolom 5 minuten onder vacuüm
- Voeg 3 keer 200 µl ethylacetaat toe aan de kolom en vang het eluaat op in een proefbuis met 100 µg/ml inwendige standaard nonadecaan

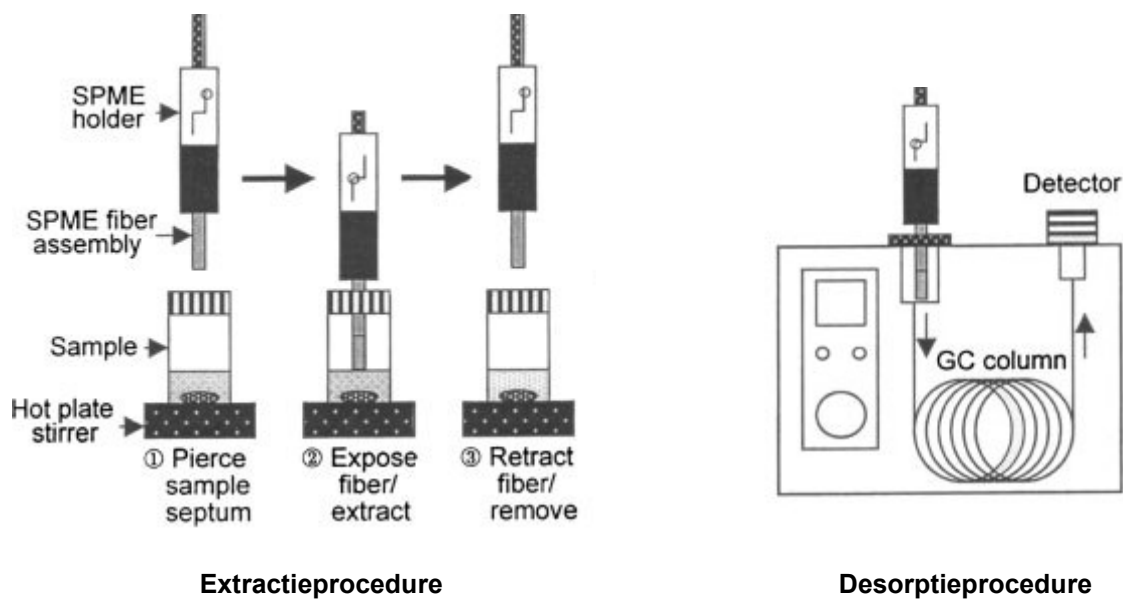
*“solid-phase extractie” is een manier om de verzamelde stalen op te zuiveren en te concentreren. Dit is nodig voor de verdere analyse.*

#### **“headspace solid-phase microextraction” (HSPME)**

HSPME is een techniek waarbij een “vezel” (fiber) gecoat met een absorberende stof in contact wordt gebracht met de bovenstaande gasfase van een vloeistof of vaste stof waarmee ze in evenwicht staat. Vluchtige solventen\* zullen terug te vinden zijn in die bovenstaande gasfase en geabsorbeerd worden op de vezel (extractieprocedure). Deze wordt vervolgens in het verwarmde injectieblok van het GC/MS toestel gebracht waardoor de vluchtige en semi-vluchtige stoffen vrijkomen en geanalyseerd kunnen worden (desorptieprocedure)[19, 20].

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg



**Figuur 2: Extractie- en desorptieprocedure van de head-space solid phase microextractie techniek.**

Afhankelijk van het soort coating (absorbens) zullen er andere stoffen geabsorbeerd worden. Enkele testen werden uitgevoerd teneinde het meest geschikte absorbens te selecteren:

- *Polyethyleenglycol (PEG):*

Polair coating en dus absorptie van polaire stoffen.

Deze coating werd niet goed bevonden omdat er storende afbraakprodukten (zoals tetrahydrofuraan) van de fiber werden teruggevonden.

- *Divinylbenzeen/polydimethylsiloxane (DVB/PDMS):*

matig polaire coating

Deze coating gaf problemen met carry-over\* (stoffen als fenyl-2-propanon bleven ook na de desorptiefase op de fiber waardoor het volgende staal gecontamineerd werd)

- *Polydimethylsiloxane (PDMS):*

niet polaire coating

Dit is een zeer algemeen gebruikte coating die voldoende stabiel is. Verdere analyse werd met dit type uitgevoerd.

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

Praktisch werd een blanco (“zuivere”) fiber gedurende 2 minuten in contact gebracht met de bovenstaande gasfase van het te onderzoeken staal. Vervolgens werd het gedurende een 3-tal minuten in het verwarmde injectieblok van de gaschromatograaf gebracht om de desorptieprocedure te volledig te laten verlopen.

Een probleem dat vastgesteld werd bij enkele stalen was het aantasten van de fiber bij stalen met een hoge zuurtegraad (pH 1).

*“Headspace solid-phase microextractie”\* is een methode om de vluchtige componenten in de verzamelde stalen te isoleren en te concentreren. Dit is een voorbereidende stap voor de uiteindelijke analyse met gaschromatografie.*

### **3.3. Gaschromatografie-massaspectrometrie (GC/MS)**

Als scheidingsmethode werd gaschromatografie gebruikt. Hierbij worden het te analyseren mengsel door verhitting in een gasmengsel omgezet waarna het op een kolom gescheiden wordt volgens het principe dat gelijkaardige componenten elkaar aantrekken. Door deze scheiding zullen de verschillende componenten van het te analyseren mengsel één na één van de kolom komen waarna het massaspectrum\* van elke component afzonderlijk kan bepaald worden. Dit massaspectrum maakt het mogelijk de componenten te identificeren aan de hand van standaarden.

De stalen (vloeibaar) afkomstig van “solid-phase extractie” werden geïnjecteerd in een GC/MS met volgende eigenschappen:

- GC: Agilent technologies 6890N
- Kolom: Varian FactorFour VF-35 ms kolom
- Draaggas: Helium gas met debiet 41cm/s
- Injectie: 1µl splitless met autoinjector, 60ml/min (gas saver 20ml/min na 1,5 min)
- Temperatuur: injector 250°C  
Oven 90 °C (1 min), 8 °C/min, 300 °C (10min)
- Retentietijd\* van de inwendige standaard (nonadecaan) vastgelegd op 15,00 min (= retention time locking of RTL).

---

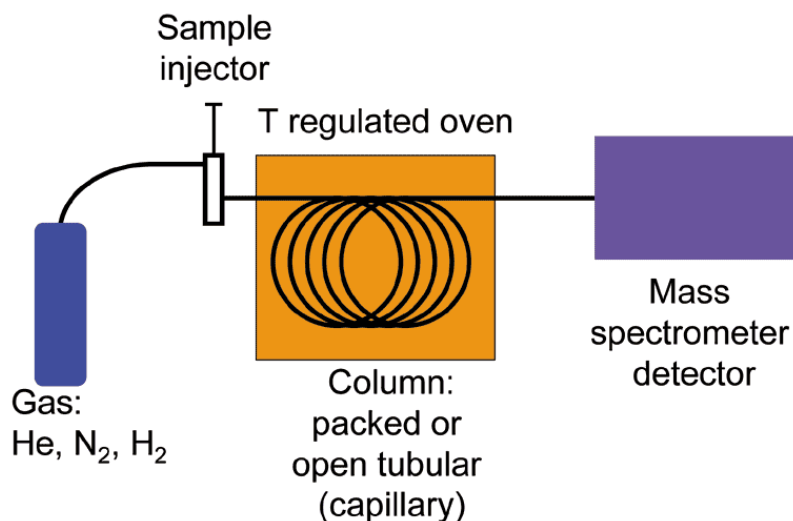
\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

Vluchtige componenten, geconcentreerd op de fiber (headspace solid-phase microextractie) werden geïnjecteerd door een desorptie te induceren. Dit was mogelijk door de fiber rechtstreeks in het verwarmde injectieblok van het GC/MS toestel te brengen. Hierdoor zullen de vluchtige componenten van de fiber (door hitte) rechtstreeks in het GC/MS toestel terecht komen.

Voor deze “indirecte” injectie werden de volgende eigenschappen aangepast om de vluchtige verbindingen optimaal te kunnen meten:

- Gebruik maken van een voor HSPME geoptimaliseerde liner\* met een interne diameter van slechts 0,75 mm;
- Oventemperatuur bij 40°C laten beginnen en traag laten toenemen tot 250°C, dit over een tijdsperiode van 54 min;
- Massaspectrometer meet in het massagebied 26 – 400 amu, zonder gebruik te maken van solvent delay time\*.

Deze aanpassingen t. o. v. de standaard analysemethode (voor directe injectie) hebben tot gevolg dat resultaten verkregen met de HSPME-techniek enerzijds en via directe injectie van het opgezuiverde staal (via SPE) anderzijds, niet volledig vergelijkbaar maar wel complementair zijn. Om een zekere compatibiliteit betreffende de chromatografische karakteristieken te behouden werd er geopteerd om hetzelfde kolomtype te gebruiken, nl. VF-35MS.



***Figuur 3: Schematische voorstelling van de gaschromatograaf gekoppeld aan de massadetector.***

*Gaschromatografie is een methode om de verschillende componenten in de opgezuiverde stalen te scheiden op basis van hun chemische eigenschappen. Dit is nodig om de verschillende stoffen te kunnen detecteren en analyseren met behulp van massaspectrometrie.*

*Massaspectrometrie is een techniek waarmee de verschillende componenten kunnen worden geïdentificeerd aan de hand van hun massa/lading verhouding.*

*Het resultaat van gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie leidt tot een chromatogram\* en massaspectrum. Een verzameling van “pieken” waaruit de identificatie van een stof is af te leiden.*

Ook bij de ontwikkeling van de HSPME-methode werd de noodzaak van het gebruik van retention time locking\* ingezien. Dit zal op een makkelijke en gegarandeerde wijze toelaten dat op een gestandaardiseerde manier alle HSPME-resultaten met elkaar kunnen vergeleken worden. Daarnaast is het gebruik van *RT locking* aangewezen indien men de resultaten van verschillende laboratoria wil vergelijken. Als doelcomponent voor de *RT locking* methode werd *m*-methylbenzotrifluoride (CAS 401-79-6) gekozen. Deze stof geeft een passend GC/MS profiel bij de gebruikte instellingen: een perfect symmetrische piek zonder tailing\*, specifieke massaspectrometrische ionen en een retentietijd tussen vluchtige (bijvoorbeeld toluen, ethylacetaat) en semi-vluchtige (bijvoorbeeld 1-fenyl-2-propanon, amfetamine) componenten in. Daarnaast heeft deze stof geen breed industrieel toepassingsgebied, waardoor de kans dat deze stof reeds aanwezig is in het te onderzoeken staal geminimaliseerd wordt. De retentietijd van *m*-methylbenzotrifluoride werd vastgelegd op 5,50 min.

*Retention time locking is een manier om de analyse te standaardiseren. Hierbij wordt een inwendige standaard toegevoegd aan de te onderzoeken stalen. De tijd die deze stof nodig heeft om de kolom, waarop de verschillende componenten gescheiden worden, te verlaten (= retentietijd) wordt daarbij vastgelegd. Zodoende zullen in alle*

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

*chromatogrammen dezelfde componenten dezelfde retentietijd hebben. Dit laat toe de chromatogrammen van verschillende laboratoria te vergelijken.*

#### 4. Verwerken van de resultaten

De resultaten werden verwerkt gebruik makend van Microsoft Excel. De Pearson\*-correlatie\* werd gebruikt als statistische evaluatie. Hiermee werden de verschillende stalen met elkaar vergeleken en nagegaan of er een verband bestaat tussen de verschillende stalen x en y. Om de invloed van grote pieken te vermijden werd voor het uitvoeren van de Pearson test het absolute piekoppervlak genormaliseerd tot de som van alle piekoppervlakken en verder gestandaardiseerd door van deze genormaliseerde waarde de vierkantswortel te nemen.

Praktisch werd de volgende formule gebruikt:

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

Met  $\bar{x}$  en  $\bar{y}$  de gemiddelde van de waarden in reeks x en y.

Hierdoor bekomt men een waarde tussen -1 en 1 die de mate van de lineaire samenhang tussen de twee te onderzoeken stalen aangeeft. Hierbij staat -1 voor een negatieve correlatie en 1 voor een positieve correlatie. Deze waarden werden omgezet naar waarden tussen 0 (negatieve correlatie) en 100 (positieve correlatie).

*Om een idee te hebben van een mogelijk verband tussen 2 (groepen) stalen, wordt gebruik gemaakt van een statistische parameter: de Pearson-correlatiecoëfficiënt. Deze wordt vervolgens omgezet in percentages welke een maat zijn voor de gelijkheid van de onderzochte stalen.*

---

\* Zie glossarium voor een verklarende uitleg

# Resultaten, situering en interpretatie

---

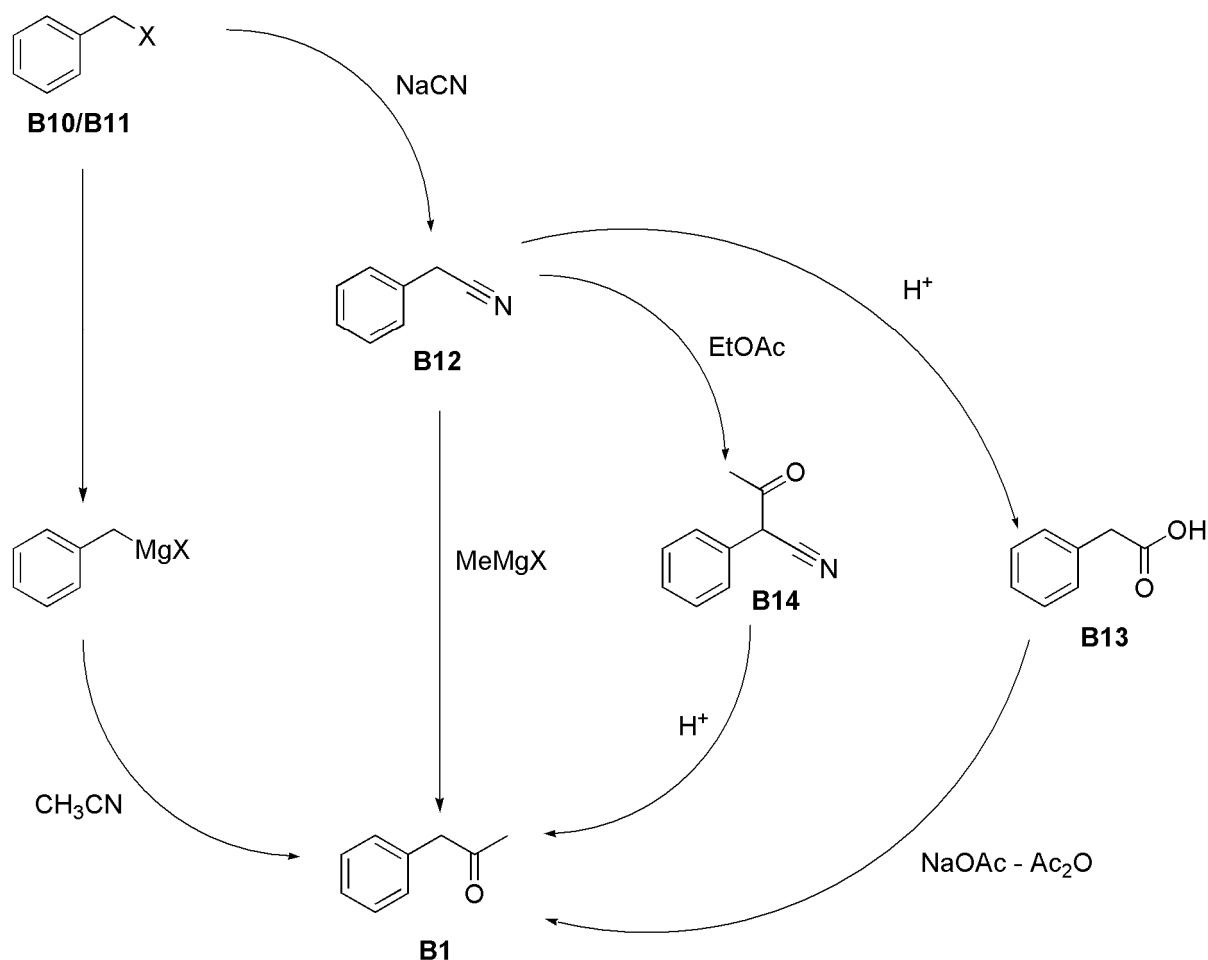
## 1. Classificatie van de gehanteerde parameters naargelang reactietype

### 1.1. Synthese van de precursoren: benzylmethylketon en piperonylmethylketon

#### **Benzylmethylketon**

Benzylmethylketon (BMK, fenyl-2-propanon, **B1**) is de belangrijkste precursor voor amfetamine, vooral dan in de Leuckart reactie. De literatuur vermeldt vele synthesesmogelijkheden, maar hiervan zijn er slechts enkele geschikt voor de “hobby-chemicus”. De belangrijkste routes gaan uit van benzylocyanide, of afgeleiden ervan:





Initieel reageert men benzylchloride of -bromide (respectievelijk **B10** en **B11**) met NaCN ter vorming van benzylcyanide (**B12**) [21]. Van hieruit zijn er drie relatief makkelijke routes – ook op grote schaal – naar **B1**. Men kan bijvoorbeeld **B12** reageren met een organomagnesiumverbinding van een methylhalogenide (typisch MeI), gevolgd door hydrolyse van het intermediaire iminiumzout. Verder bestaat er de mogelijkheid om  $\alpha$ -fenylacetoacetonitrile (**B14**) te vormen via Claisen condensatie van **B12** met ethylacetaat. [22] Het gevormde  $\beta$ -ketonitrile **B14** wordt vervolgens gehydrolyseerd en gedecarboxyleerd ter vorming van **B1** [23]. Een derde mogelijkheid vertrekkende vanuit **B12** is zuurgekatalyseerde hydrolyse tot fenylazijnzuur **B13**, gevolgd door reactie met een mengsel azijnzuuranhydride/natriumacetaat [24]. Het is niet strikt noodzakelijk om **B10/B11** om te zetten naar **B12**. Het is eveneens mogelijk om de organomagnesium van **B10/B11** te reageren met CH<sub>3</sub>CN ter vorming van **B1**. Een nevenproduct dat hier gevormd wordt is bibenzyl (**B25**), het Wurtz-koppelingsproduct.

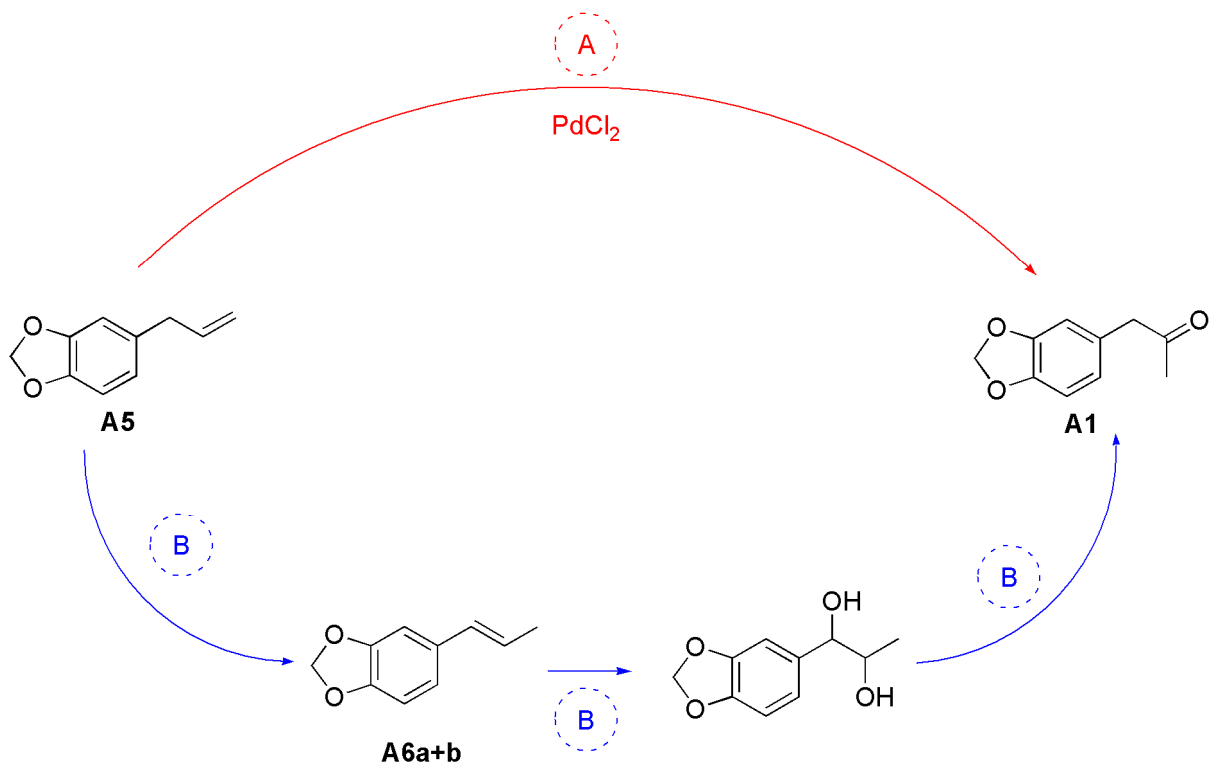
De chemische stoffen die hier aangehaald worden kennen een wijdverspreid gebruik in de chemische industrie. **B10**, **B11** en **B12** zijn algemene precursoren voor vele producten, vooral in de farmaceutische industrie. **B13** en afgeleide esters kennen een breed toepassingsgebied in de parfumindustrie. Dit bemoeilijkt nauwe controle van deze precursoren.

### **Piperonylmethylketon**

Piperonylmethylketon (PMK, MDP2P, **A1**) is een van de meest voor de hand liggende precursoren van MDMA. Men kan deze op relatief makkelijke wijze synthetiseren vanuit safrol (**A5**) via verschillende reactiewegen. Twee van de makkelijkste synthesesewegen verlopen volgens de Wacker-oxidatie (A) en volgens de perzuuroxidatie (B).

De Wacker-oxidatie (A), genoemd naar het Duitse chemiebedrijf Wacker Chemie AG alwaar het proces initieel ontwikkeld werd, is de oxidatie van olefines naar de corresponderende ketonen via katalytische hoeveelheden Pd(II) [25]. De industriële toepasbaarheid van de Wacker-oxidatie van **A5** is al een tijdje gekend [26, 27] en ook in de forensische literatuur staat het procédé beschreven [28].

Een beter gekend (of bekend?) proces bestaat uit de perzuuroxidatie (B) van isosafrol. Hiertoe gaat men **A5** isomeriseren tot een mengsel van *cis*-isosafrol (**A6a**) en *trans*-isosafrol (**A6b**) (maar hoofdzakelijk **A6b** wegens thermodynamische redenen). Dit zal via een perzuuroxidatie worden omgezet naar het corresponderende *vic*-glycol en vervolgens worden gedehydrateerd tot **A1**. Vooral op kleine schaal is dit een interessante syntheseseweg: weinig “moeilijke” scheikunde, makkelijk toegankelijke reagentia, maar wel een niet te onderschatten risico op een explosief reactieverloop bij het gebruik van grote hoeveelheden reagentia. De populariteit bij de “hobbychemicus” is niet ver te zoeken [29].



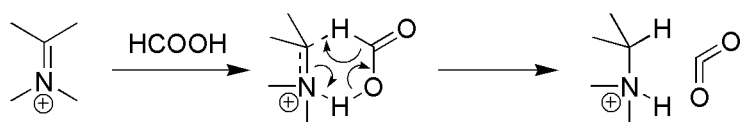
Safrol **A5** is een component in verschillende essentiële oliën. De bekendste is de olie uit *Sassafras albidum*, maar makkelijkere alternatieven zijn de essentiële olie verkregen uit de Braziliaanse plant *Ocotea pretiosa* en kamferolie waaruit men (industriële) kamfer verwijderd heeft [30].

## 1.2. Productie van het amfetamine eindproduct

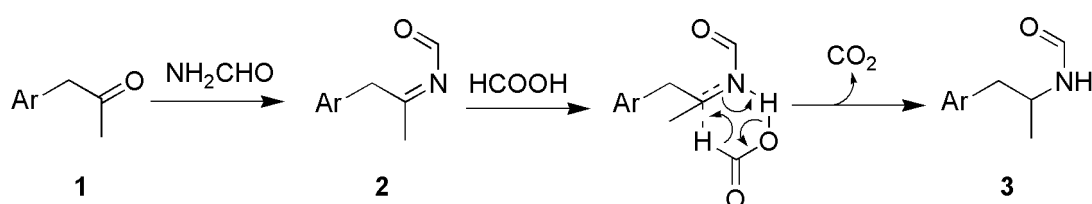
De reacties waarvan men meestal gebruik maakt zijn *reductieve aminaties*. Voor MDMA betekent dit reactie van piperonylmethylketon (PMK, **A1**) met methylamine en reductie van het intermediaire imine. Bij amfetamine zien we hoofdzakelijk, zelfs uitsluitend in dit onderzoekswerk, de Leuckart reactie van benzylmethylketon (BMK, **B1**) terugkeren.

### Leuckart reactie

De Leuckart reactie (soms ook Leuckart-Wallach reactie genoemd) is een syntheseseweg om aldehyden of ketonen reductief om te zetten naar de corresponderende amines met mierenzuur als reductans:



Een intermediair iminium-ion vormt samen met HCOOH een energetisch gunstige cyclische transitietoestand. Het imine wordt gereduceerd en mierenzuur geoxideerd tot CO<sub>2</sub>. In de praktijk wordt deze reactie uitgevoerd totdat de ontwikkeling van CO<sub>2</sub> gestopt is (gasbelontwikkeling). Toegepast op **A1** of **B1** kan men zich de reactie voorstellen als volgt:



Men reageert **1** met formamide ter vorming van intermediair **2**, hetwelk door HCOOH via een cyclische transitietoestand gereduceerd wordt tot het corresponderende *N*-formylamine **3**. Amfetamine wordt hoofdzakelijk via deze weg gemaakt: hydrolyse van *N*-formylamfetamine (**3**, Ar = fenyl) geeft immers amfetamine.

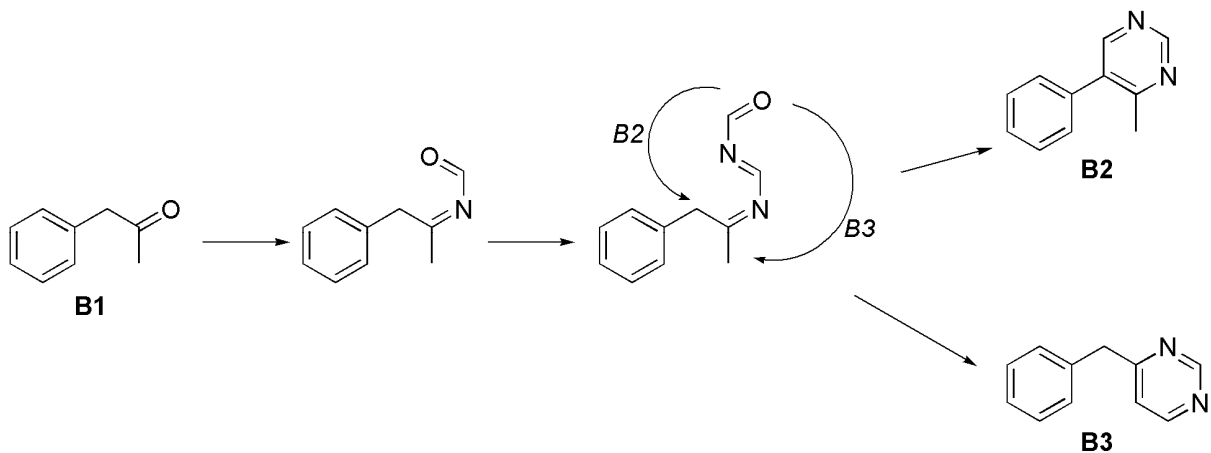
Er bestaan enkele variaties die vergelijkbare eindresultaten geven: formamide alleen, een mengsel van formamide/mierenzuur en tenslotte ook ammoniumformiaat. Blachut e.a. hebben de invloed van het amineringsreagens op het onzuiverheidsprofiel bestudeerd voor 4-methoxyamfetamine (PMA) [31].

### 1.3. Beschrijving van de parameters

#### 1.3.1. Amfetamine

##### Leuckart pyrimidines

Tijdens de Leuckart synthese van amfetamine worden er twee specifieke onzuiverheden gevormd met een pyrimidine basisstructuur, nl. 5-fenyl-4-methylpyrimidine (**B2**) en 4-benzylpyrimidine (**B3**):

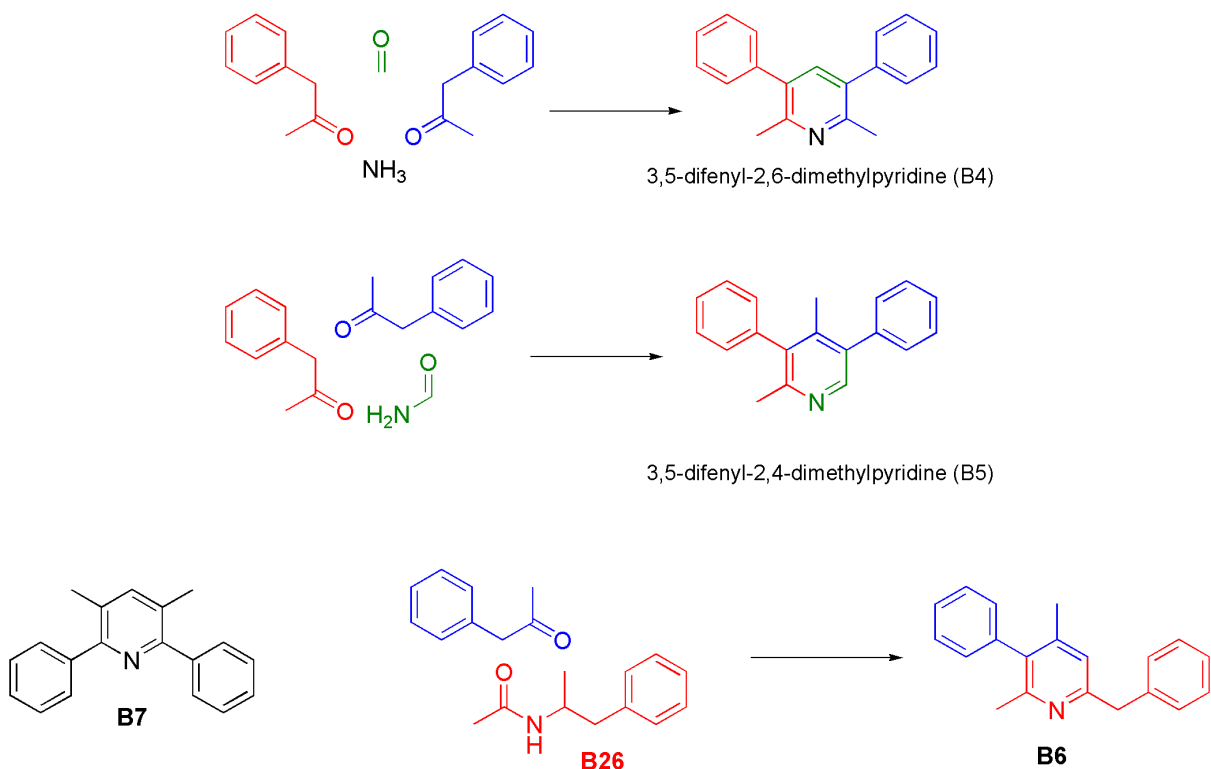


Beide stoffen worden op analoge wijze gevormd vanuit eenzelfde intermediaire precursor: **B1** reageert tweemaal met formamide tot een instabiel intermediair dat via een aldol-type reactie een ringsluiting zal ondergaan ter vorming van een stabiel heteroaromatisch systeem. **B2** wordt gevormd indien ringsluiting plaatsvindt op de benzylicke koolstof. **B3** daarentegen zal gevormd worden indien ringsluiting op de terminale methylkoolstof gebeurt. De waterstoffen op de benzylicke koolstof zijn echter zuurder, waardoor een aldol-type reactie makkelijker zal opgaan op deze plaats in tegenstelling tot de terminale methylkoolstof. In praktijk zien we inderdaad dat de relatieve hoeveelheid **B2** >> **B3**. Beide pyrimidines zijn heel specifiek voor de Leuckart reactie van **B1**. De vorming van deze onzuiverheden is heel algemeen en treedt eveneens op bij andere precursoren, bijvoorbeeld MDA en 4-methoxyamfetamine [32, 33].

## Leuckart pyridines

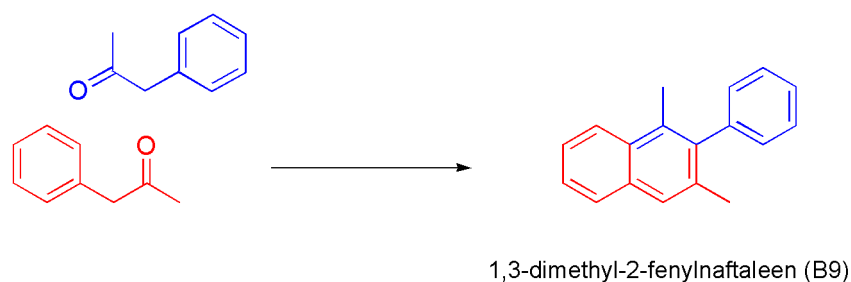
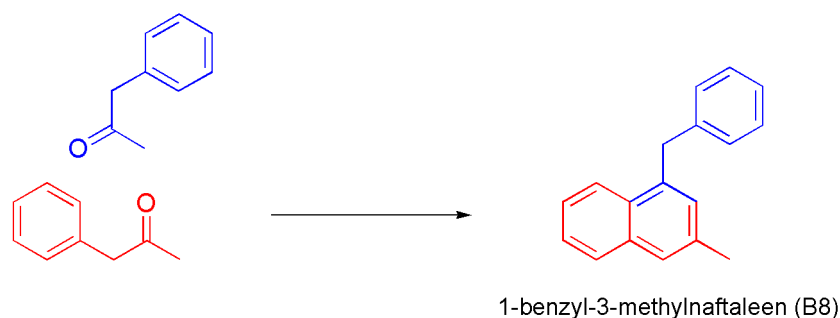
Naast de typische Leuckart onzuiverheden **B2** en **B3**, vindt men dikwijls nevenproducten met een pyridine basisstructuur. De best beschreven onzuiverheden zijn 3,5-difenyl-2,6-dimethylpyridine (**B4**) en 3,5-difenyl-2,4-dimethylpyridine (**B5**). De vorming ervan kan gezien worden als een niet-gecontroleerde multi-component reactie. In beide gevallen zijn er twee moleculen **B1** betrokken. Ter vorming van **B4** zullen deze condenseren met ammonia en formaldehyde, terwijl de condensatie met een molecule formamide kan leiden tot **B5**.

De vorming van pyridine **B6** is minder goed beschreven. Men zou zich eventueel kunnen voorstellen dat het gevormd wordt door condensatie van **B1** met *N*-acetylamfetamine (**B26**). Verder vindt men vaak sporenhoeveelheden aan **B7**, welk misschien gevormd wordt uit propiofenon.



## Naftalenen

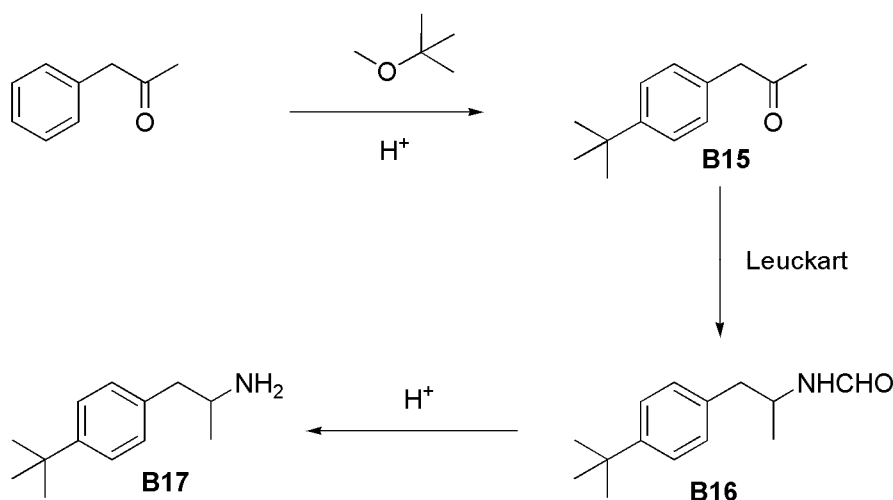
Dikwijls vindt men gesubstitueerde naftalenen terug, namelijk 1-benzyl-3-methylnaftaleen (**B8**) en 1,3-dimethyl-2-fenylnaftaleen (**B9**). Beide naftaleenderivaten kunnen gevormd worden door homocondensatie van **B1**. In theorie zijn deze naftalenen niet specifiek voor de Leuckart reactie, gezien ze gevormd kunnen worden in meerdere reacties waarin men amfetamine tracht te maken uit **B1**. Het is echter zo dat deze reactie vooral zal optreden bij hogere temperaturen, waardoor ze bij de Leuckart reactie zo goed als zeker zal voorkomen (Leuckart: meer dan 150°C). Gezien de benzylicke protonen van **B1** zuurder zijn dan die van de eindstandige methylkoolstof, verwacht men dat de relatieve hoeveelheid **B9** > **B8**, wat men ook in praktijk terugziet (vergelijk de vorming van de Leuckart pyrimidinebasen **B2** en **B3**).



## 4-*tert*-Butylamfetamine, precursoren en afgeleiden

Een opmerkelijke onzuiverheid die men sinds enkele jaren terugziet in clandestien verhandelde **B1** is het corresponderende fenyl-gesubstitueerde *tert*-butyl analoog **B15**. Waarschijnlijk wordt deze onzuiverheid gevormd tijdens de synthese van **B1** zelf. Een mogelijke verklaring is de aanwezigheid van MTBE in het reactiemengsel. In zuur midden zal MTBE immers als een bron van *tert*-butyl carbocation dienen en als dusdanig andere producten in het reactiemengsel (o.a. **B1**) kunnen alkyleren. Zoals men kan verwachten zal **B15** eveneens de Leuckart reactie ondergaan en het

corresponderende *p*-*tert*-butyl-*N*-formylamfetamine (**B16**) en *p*-*tert*-butylamfetamine (**B17**) vormen [34]. Daarnaast zal alkylering niet uitsluitend in de *p*-positie optreden maar eveneens *ortho*. Dit geeft aanleiding tot *o*-*tert*-butylfenyl-2-propanon en zal tijdens de Leuckart reactie omgezet worden naar o.a. *o*-*tert*-butylamfetamine **B17b** [35]. Alkylering zal om sterische redenen echter preferentieel para gebeuren en men ziet dan ook dat de relatieve hoeveelheid **B17** > **B17b** (~ verhouding 9:1)

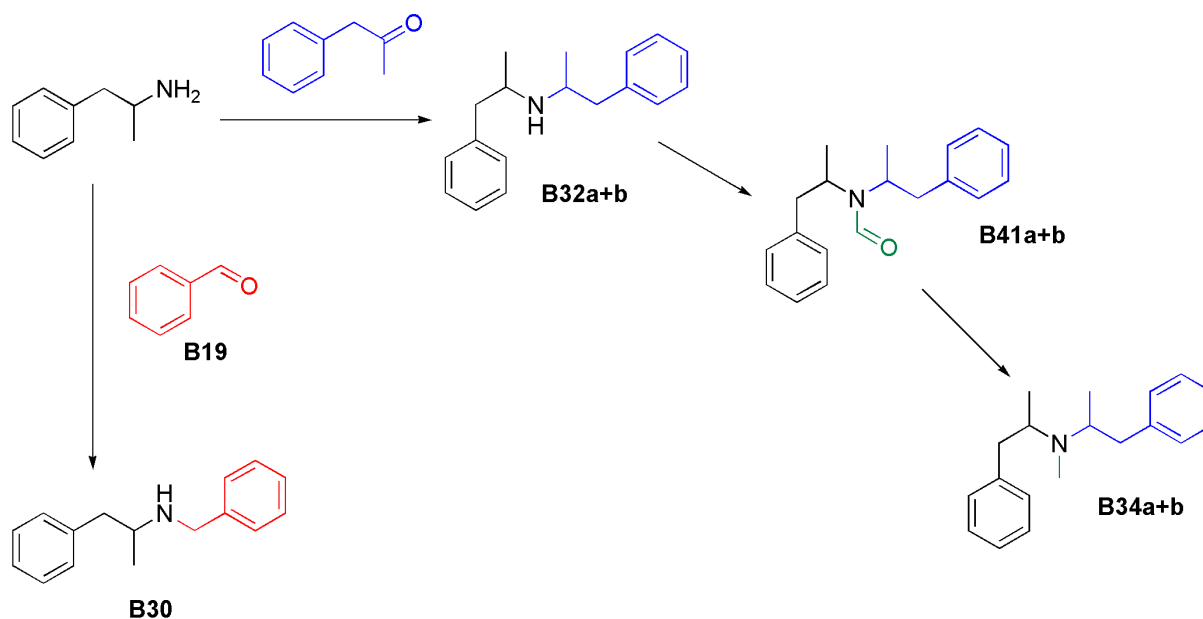


### Afgeleiden van amfetamine

Amfetamine kan relatief gemakkelijk verder reageren in de Leuckart reactie. Zo kan amfetamine bijvoorbeeld condenseren met benzaldehyde (**B19**) ter vorming van *N*-benzylamfetamine (**B30**) na reductie van het resulterende imine. Een welgekende nevenreactie – maar spijtig genoeg geen specifieke – is de condensatie van amfetamine met **B1** ter vorming van **B32a** en **B32b**, dit na reductie van het imine. Deze “amfetamine dimeren” kunnen echter geformyleerd worden ter vorming van **B41a** en **B41b**. Reductie van de formyl functionele groep zal dan aanleiding geven tot de vorming van **B34a** en **B34b**, de *N*-methyl analogen van **B32a** en **B32b**.

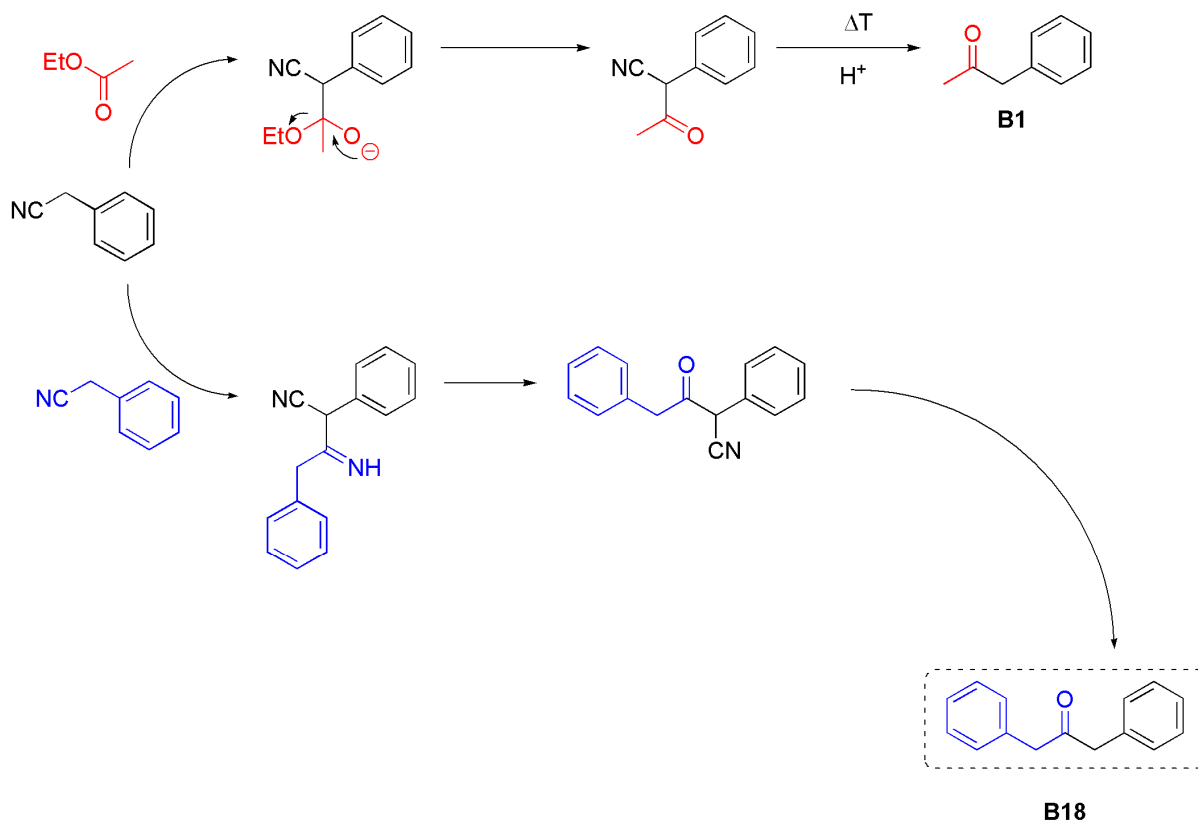
**B32a+b** zijn niet selectief voor de Leuckart reactie, maar wel indicatief voor een proces dat een reductieve aminatie omvat. **B41a+b** en **B34a+b** daarentegen zijn veel selectiever voor de Leuckart-reactie, tenzij men getracht heeft methamfetamine te synthetiseren via *N*-formylering van amfetamine en  $LiAlH_4$ -reductie van het amide – een nogal onwaarschijnlijke keuze voor een niet-academisch syntheticus.





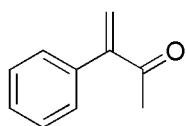
### 1,3-Difenyylaceton en afgeleiden

1,3-Difenyylaceton (**B18**) is een vaak voorkomende onzuiverheid en de vorming ervan kan op meerdere manieren verklaard worden. Meestal ziet men **B18** als een indicatie voor synthesesweg **B13** → **B1** [36]. Dit hoeft echter niet noodzakelijk zo te zijn. Bij de synthese van **B1** uit benzylcyanide via Claisen-condensatie met ethylacetaat bestaat immers de mogelijkheid dat benzylcyanide zal condenseren met zichzelf ter vorming van een  $\beta$ -iminonitrile – dit is in feite de Thorpe-reactie - wat zal hydrolyseren tot het corresponderende  $\beta$ -ketonitrile. Zure hydrolyse en decarboxylatie zullen dan uiteindelijk leiden tot **B18**.

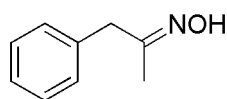


## Varia

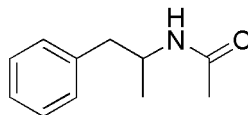
Component **B23** (3-fenyl-3-buten-2-on) is een recent beschreven contaminant [35]. Het kan gezien worden als het condensatieproduct van **B1** en formaldehyde. Oxime **B24** is reeds vaak beschreven in de forensische literatuur. Het N-acetylamfetamine (**B26**) heeft een onduidelijke oorsprong. Men gaat er van uit dat de vorming ervan te wijten is aan het gebruik van formamide gecontamineerd met acetamide. Deoxybenzoïne (**B29**) is eveneens een onzuiverheid die vaak vermeld wordt in de forensische literatuur, maar over de herkomst ervan blijft men dikwijls vaag. Een mogelijke verklaring ligt misschien in contaminatie van fenylazijnzuur met benzoëzuur.



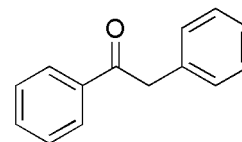
**B23**



**B24**



**B26**

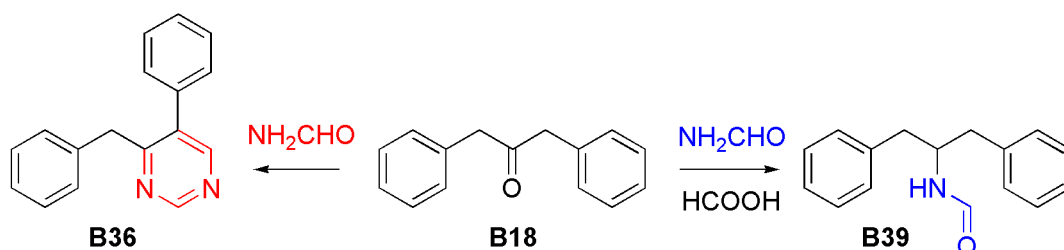


**B29**

## Onbekenden

Van enkele parameters is de structuur niet gekend, maar men heeft gemerkt dat ze veelvuldig voorkomen, hoewel soms in kleine hoeveelheden, in amfetamine geproduceerd volgens Leuckart. Uit de literatuur hebben we volgende onbekenden overgenomen: Unknown 155 (**B28**), Unknown A2 (**B35**), Unknown A4 (**B37**), Unknown B2 (**B38**), Pyridine 7 + 14 (**B40**) [35, 37].

Volgend op onderzoek gevoerd in het laboratorium hebben we twee onbekende componenten toegevoegd aan de lijst van parameters, namelijk Unknown GM-20070925-1 (**B36**) en Unknown GM-20070925-2 (**B39**). Het betreft in beide gevallen afgeleiden van **B18**. Waarschijnlijk komt **B36** overeen met het pyrimidine gevormd uit **B18** en formamide. **B39** zou dan *N*-formyl-1,3-difenyl-2-aminopropaan kunnen zijn. Experimentele data en massaspectra kan men vinden in bijlage. De identiteit kunnen we pas bevestigen na synthese van de onbekenden via een onafhankelijke weg.



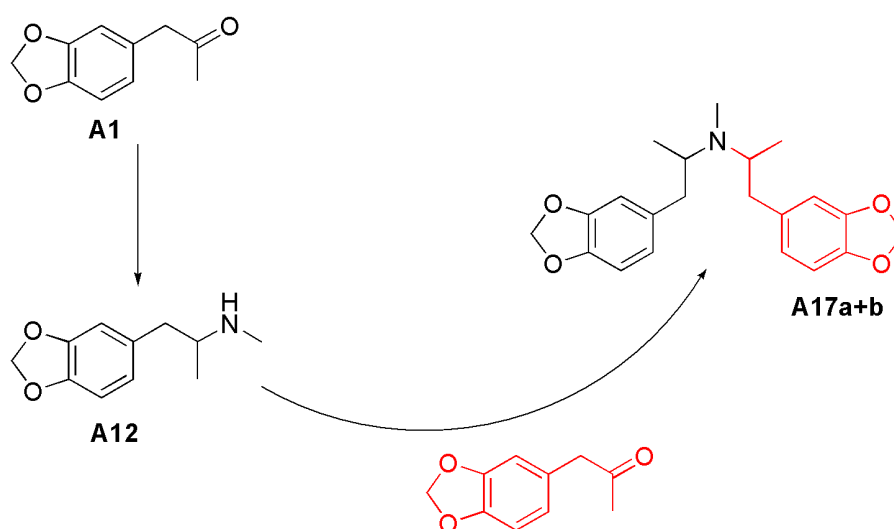
### 1.3.2. MDMA

#### Aminatieproducten

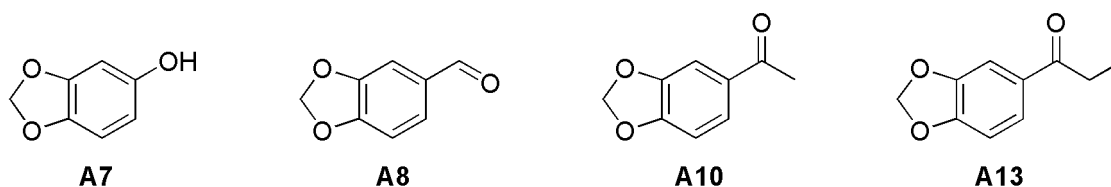
Door reductieve aminatie van **A1** met methylamine bekomt men MDMA (**A12**). Er zijn meerdere manieren om deze reactie te bewerkstelligen, bijvoorbeeld NaBH<sub>4</sub>, geamalgameerd aluminium of PtO<sub>2</sub>. Elk van deze reactiepaden heeft voor- en nadelen. Het gebruik van Al(Hg) is gemakkelijk omdat zowel aluminium (folie) als HgCl<sub>2</sub> probleemloos te verkrijgen zijn. Het is echter een “vuile” reactie met de productie van veel afval onder vaste vorm. De reductieve aminatie met behulp van NaBH<sub>4</sub> is in dat opzicht makkelijker. Deze zogenaamde “koude methode” wordt dikwijls uitgevoerd in diepvriezers om de temperatuur laag te houden. Dit verhindert niet alleen de mogelijkheid tot een oncontroleerbare exotherme reactie, maar minimaliseert tevens nevenreacties zoals de reductie van **A1** tot 1-(3,4-methylenedioxyfenyl)-2-propanol (**A11**). Verder kan men ook nog PtO<sub>2</sub>-katalyse

toepassen. Dit is waarschijnlijk de makkelijkste manier om op grote schaal MDMA te synthetiseren, maar  $\text{PtO}_2$  is een pyrofoor product indien het droog komt te staan en ontploffingsgevaar, zeker in combinatie met het gebruik van waterstofgas, is een reële bekommernis.

Eén van de onzuiverheden die tijdens de reductieve aminatie gevormd worden is het dimeer **A17a** (of **A17b**). Dit is niet moeilijk te begrijpen, gezien **A1** eveneens reductief geamineerd kan worden met **A12** in plaats van met methylamine. Hoewel **A17a** en **A17b** typerend zijn voor een reductief aminatieprocedé, zijn deze parameters niet specifiek voor een bepaald gevolgde syntheseroute.



## Oxidatieproducten

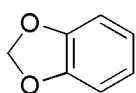


De omzetting van (iso)safrol naar **A1** is een oxidatief proces. Enkele onzuiverheden kunnen hier gevormd worden, namelijk piperonal (**A8**), 3,4-methyleendioxyacetofenon (**A10**) en 3,4-methyleendioxypropiofenon (**A13**). Deze parameters staan dikwijls vermeld in de relevante forensische literatuur [38], maar dit is niet het geval voor sesamol (**A7**). Het is thans niet geheel duidelijk waar deze

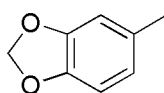
contaminant vandaan komt. Eén mogelijkheid is de aanwezigheid ervan als natuurlijke component in sassafras olie. Een andere mogelijkheid is de vorming uit heliotropine (**A8**) bij perzuuroxidatie reactiecondities, analoog aan de vorming van 4-methoxyfenol uit 4-anijsaldehyde zoals beschreven voor de perzuuroxidatie van anethol [33, 39].

### Varia

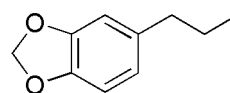
Componenten **A5**, **A6a** en **A6b** kunnen gezien worden als precursoren van **A1**. In principe is **A6b** > **A6a** (~9:1). In de literatuur meldt men dat **A2** en **A3** contaminanten van sassafrasolie kunnen zijn [40], maar hier zou moeten opgemerkt worden dat **A3** eveneens kan bekomen worden via reductie van **A8** (katalytische hydrogenatie). Ook reductief gevormd is onzuiverheid **A4** (dihydrosafrol).



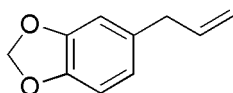
**A2**



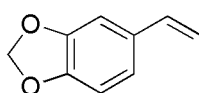
**A3**



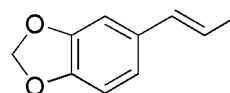
**A4**



**A5**



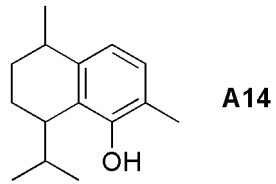
**A6a**



**A6b**

### Onbekenden

Van meerdere parameters is de exacte structuur nog niet opgehelderd. De toepassing van Unknown 178 (**A22**) en Unknown 218 (**A20**) staat beschreven in de literatuur [41, 42]. Daarnaast hebben we tijdens het onderzoek verschillende componenten opgemerkt waarvan we de identiteit niet kennen, maar welke wel telkens terugkwamen in de analyses. Deze werden verder gebruikt als marker en benoemd als "Unknown". Van alle parameters die we op deze manier gecreëerd hebben, kunnen we ons enkel een idee van structuur vormen voor Unknown 175-218 (**A14**), welke misschien 2,5-dimethyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydro- $\alpha$ -naftol is, mogelijks verwant aan 1,6-dimethyl-4-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydronaftaleen, eerder beschreven als een onzuiverheid aanwezig in commercieel beschikbare **A1** [43].



Zie lijst 1 voor een overzicht van de onbekenden. De massaspectra zijn toegevoegd als bijlage.

## 2. Profilering

De screening naar chemische parameters werd geautomatiseerd via het gebruik van Retention Time Locking. Niet alle stoffen die men kan terugvinden en identificeren in de stalen komen hiervoor in aanmerking. Vooral de stabiliteit van bepaalde parameters is belangrijk. Zo komen bijvoorbeeld de imines gevormd uit amfetamine en **B1** of **B19** niet in aanmerking, gezien hun beperkte stabiliteit. Het is beschreven dat dit een negatieve invloed kan hebben bij het vergelijken van onzuiverheidsprofielen [44]. Van andere onzuiverheden is de exacte structuur nog niet bekend, maar empirisch onderzoek heeft hun waarde als marker in het verleden al aangetoond. Om RTL-screening mogelijk te maken werd een massaspectrometrische bibliotheek samengesteld (GM\_MSLIB), welke informatie over nuttige massaspectra en samengaannde retentietijden bevat. Deze bibliotheek bevat 190 ingaven.

De markers die men aangewend heeft om eventuele verbanden te berekenen voor MDMA-gerelateerde stalen zijn samengevat in lijst 1 de parameters gebruikt om relaties aan te tonen tussen amfetamine-gerelateerde stalen kan men vinden in lijst 2.

De parameters aangewend bij MDMA zijn hoofdzakelijk gebaseerd op werk verschenen in de literatuur [28, 38, 40-42, 45, 46] en op de onzuiverheidsprofielen van de door ons geanalyseerde stalen zelf. Lijst 1 bevat geen contaminanten typisch voor de Leuckart reductieve aminatie van **A1**, maar er waren dan ook geen indicaties voor het gebruik van dit proces aanwezig in de door ons behandelde stalen.

	RT
methyleendioxybenzeen ( <b>A2</b> )	4,37
3,4-methyleendioxytolueen ( <b>A3</b> )	5,78
dihydrosafrol ( <b>A4</b> )	8,63
safrol ( <b>A5</b> )	8,72
<i>cis</i> -isosafrol ( <b>A6a</b> )	9,64
sesamol ( <b>A7</b> )	9,82
<i>trans</i> -isosafrol ( <b>A6b</b> )	10,28
piperonal ( <b>A8</b> )	10,43
piperonylamine ( <b>A9</b> )	10,71
3,4-methyleendioxyacetofenon ( <b>A10</b> )	11,98
3,4-methyleendioxyfenyl-2-propanol ( <b>A11</b> )	12,40
3,4-methyleendioxyfenyl-2-propanon ( <b>A1</b> )	12,62

MDMA ( <b>A12</b> )	12,72
3,4-methyleendioxypropiofenon ( <b>A13</b> )	13,32
IS C19	15,00
Unknown 175-218 (MDMA) ( <b>A14</b> )	16,26
Unknown 69-115 (MDMA) ( <b>A15</b> )	17,70
Unknown 326-135 ( <b>A16</b> )	27,10
di-[1-(3,4-methyleendioxyfenyl)-2-propyl]methylamine ( <b>A17a</b> )	27,60
di-[1-(3,4-methyleendioxyfenyl)-2-propyl]methylamine ( <b>A17b</b> )	28,10
Unknown 338-145 (A) ( <b>A18a</b> )	28,10
Unknown 340-205 ( <b>A19</b> )	28,20
Unknown 218 ( <b>A20</b> )	28,36
Unknown 338-203 (A) ( <b>A21a</b> )	29,00
Unknown 338-203 (B) ( <b>A21b</b> )	29,43
Unknown 338-145 (B) ( <b>A18b</b> )	29,90
Unknown 178 ( <b>A22</b> )	30,05
Unknown 261-84 (A) ( <b>A23</b> )	32,40

**Lijst 1: Parameters gebruikt om verbanden te leggen tussen MDMA-gerelateerde stalen.**

De parameters gebruikt voor het zoeken naar verbanden bij amfetamine-gerelateerde stalen, zijn hoofdzakelijk gebaseerd op de literatuur [34, 35, 37]. Twee parameters, namelijk **B36** en **B39**, zijn het resultaat van onderzoek uitgevoerd binnen het kader van dit project.

Verder moet er een belangrijke opmerking gemaakt worden over de toepassingstermijn van **B15**, **B17** en **B17b**. De vorming van deze onzuiverheden hangt samen en is afhankelijk van het productieproces van **B1**. Het voorkomen van deze onzuiverheden is echter een recent fenomeen en het is goed mogelijk dat ze binnen afzienbare tijd niet meer voorkomen [34].

	RT
3-fenyl-3-buten-2-on ( <b>B23</b> )	7,83
fenyl-2-propaanoxime 1 ( <b>B24a</b> )	9,06
fenyl-2-propaanoxime 2 ( <b>B24b</b> )	9,18
2-t-butylamfetamine ( <b>B17b</b> )	10,05
4-t-butylamfetamine ( <b>B17</b> )	10,72
4-t-butyl-P2P ( <b>B15</b> )	11,21
4-methyl-5-fenylpyrimidine ( <b>B2</b> )	11,96
bibenzyl ( <b>B25</b> )	12,51
4-benzylpyrimidine ( <b>B3</b> )	12,68
N-acetylamfetamine ( <b>B26</b> )	12,97
N-formylamfetamine ( <b>B27</b> )	13,21
Unknown 155 ( <b>B28</b> )	13,96
IS C19	15,00
1,2-difenylethanon ( <b>B29</b> )	16,40
N-benzylamfetamine ( <b>B30</b> )	16,70
1,3-difenylaceton ( <b>B18</b> )	16,80



1,3-difenyl-2-propylamine (B31)	16,95
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)amine 1 (B32a)	17,41
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)amine 2 (B32b)	17,50
N-(2-fenethyl)amfetamine (B33)	17,80
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)-N-methylamine 1 (B34a)	19,05
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)-N-methylamine 2 (B34b)	19,10
Unknown A2 (B35)	19,98
1-benzyl-3-methylnaftaleen (B8)	20,07
Unknown GM-20070925-1 (B36)	20,60
1,3-dimethyl-2-fenylnaftaleen (B9)	20,78
Unknown A4 (B37)	20,80
Unknown B2 (B38)	21,19
3,5-difenyl-2,6-dimethylpyridine (B4)	21,56
3,5-difenyl-2,4-dimethylpyridine (B5)	21,64
Unknown GM-20070925-2 (B39)	21,90
Pyridine 7 + 14 (B40)	22,19
2,4-dimethyl-3-fenyl-6-(fenylmethyl)pyridine (B6)	22,27
2,6-difenyl-3,4-dimethylpyridine (B7)	23,11
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)formamide 1 (B41a)	23,30
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)formamide 2 (B41b)	23,65

**Lijst 2: Parameters gebruikt om verbanden te leggen voor amfetamine-gerelateerde stalen.**

Om eventuele verbanden tussen stalen afkomstig van dezelfde of verschillende locaties met elkaar te vergelijken, hebben we gebruik gemaakt van de Pearson-correlatiecoëfficiënt. Om de invloed van de heel grote pieken te verminderen, werd de piekoppervlakte genormaliseerd tot de totaalsom van alle piekoppervlaktes en vervolgens gestandaardiseerd door de vierkantswortel ervan te nemen. De bekomen waarden werden onderworpen aan de Pearson-test, resulterende in een waarde tussen -1 en 1. Om interpretatie te vergemakkelijken werd de Pearson-correlatiecoëfficiënt herrekend naar een waarde tussen 0 en 100%, waarbij 100% overeenstemt met een volledige match en 50% met geen overeenkomst (Pearson-correlatiecoëfficiënt 0). In de literatuur draait men de berekening soms om: 0% betekent een volledige match en 50% geen overeenkomst. De Pearson-correlatiecoëfficiënt werd eveneens toegepast in andere projecten om eventuele verbanden tussen monsters aan te tonen. [35], [41], [42] Alle statistische berekeningen werden uitgevoerd in MS Excel.

## 2.1. MDMA-gerelateerde stalen

Stalen afkomstig van drie verschillende dumpinglocaties werden in verband gebracht met de productie van MDMA: NP, HZ en HA. De chromatogrammen vertoonden op het eerste zicht een sterke overeenkomst en de gevonden onzuiverheden waren in alle stalen gelijkaardig. Ze duiden telkens op het gebruik van een reductieve aminatie, maar niet de Leuckart-reactie.

### 2.1.1. Frequentie van voorkomen

In totaal werden 76 analyses uitgevoerd die we hebben gerelateerd aan de productie van MDMA. Gezien elk staal in viervoud geanalyseerd is (voor de vier verschillende SPE-kolommen), komt dit neer op een totaal van 19 stalen. Van de dumping HZ werden 10 stalen geanalyseerd, van de dumping HA waren dit er 8. Daartegenover werd er van NP slechts 1 staalname gemeten, omdat het hier een vat van 1 m<sup>3</sup> betrof. Een overzicht van de gevonden componenten vindt men in Tabel I.

	NP	HZ	HA	som	voorkomen
methyleendioxybenzeen (A2)	1	13	11	25	32,89%
3,4-methylenedioxytolueen (A3)	3	26	24	53	69,74%
dihydrosafrol (A4)	4	36	31	71	93,42%
safrol (A5)	0	0	0	0	0,00%
cis-isosafrol (A6a)	4	27	22	53	69,74%
sesamol (A7)	3	9	8	20	26,32%
trans-isosafrol (A6b)	4	31	24	59	77,63%
piperonal (A8)	3	24	24	51	67,11%
piperonylamine (A9)	0	0	0	0	0,00%
3,4-methylenedioxyacetofenon (A10)	3	10	5	18	23,68%
3,4-methylenedioxyfenyl-2-propanol (A11)	2	28	25	55	72,37%
3,4-methylenedioxyfenyl-2-propanon (A1)	4	36	32	72	94,74%
MDMA (A12)	3	35	32	70	92,11%
3,4-methylenedioxypropiofenon (A13)	4	28	25	57	75,00%
IS C19	4	40	32	76	100,00%
Unknown 175-218 (MDMA) (A14)	4	33	30	67	88,16%
Unknown 69-115 (MDMA) (A15)	4	36	32	72	94,74%
Unknown 326-135 (A16)	4	33	31	68	89,47%
di-[1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-propyl]methylamine (A17a)	2	17	12	31	40,79%
di-[1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-propyl]methylamine (A17b)	2	3	3	8	10,53%
Unknown 338-145 (A) (A18a)	4	36	29	69	90,79%
Unknown 340-205 (A19)	4	35	28	67	88,16%
Unknown 218 (A20)	3	24	21	48	63,16%

Unknown 338-203 (A) ( <b>A21a</b> )	4	36	29	69	90,79%
Unknown 338-203 (B) ( <b>A21b</b> )	0	28	27	55	72,37%
Unknown 338-145 (B) ( <b>A18b</b> )	4	36	28	68	89,47%
Unknown 178 ( <b>A22</b> )	3	29	20	52	68,42%
Unknown 261-84 (A) ( <b>A23</b> )	0	9	9	18	23,68%

**Tabel 1: Overzicht van de aan MDMA-gerelateerde componenten, hun voorkomen per dumpinglocatie en procentueel gezien t.o.v. het totaal.**

Op het eerste zicht is het opmerkelijk dat **A5** in 0% van de stalen terug te vinden is. In de literatuur vindt men waarden van 11% [41] en zelfs 100% [42] voor MDMA tabletten. Bij gericht zoeken naar **A5** kunnen we echter dikwijls wel minieme hoeveelheden terugvinden die de geautomatiseerde screening over het hoofd ziet. Het grote probleem echter is dat er een piekoverlap optreedt met **A4** (retentietijden: 8,63 min (**A4**) en 8,72 min (**A5**)). Gezien in de door ons onderzochte stalen steeds **A4** >> **A5** is het moeilijk om een ongecontamineerd massaspectrum te bekomen. Daarnaast is de relatieve hoeveelheid steeds heel laag t.o.v. **A6a** en **A6b**. Zo bedraagt bijvoorbeeld de verhouding **A5:A6a:A6b** voor HA4 0,44:5,77:93,78.

Eveneens opmerkelijk is de verhouding **A17a:A17b**. Men verwacht een verhouding van ongeveer 50:50 maar ziet 80:20. Ook dit is te wijten aan de relatief lage concentraties van **A17a** en **A17b** enerzijds en aan piekoverlap van **A17b** met **A18a** anderzijds (beide componenten hebben dezelfde retentietijd). Gezien in de door ons onderzochte stalen steeds **A18a** >> **A17b** is het moeilijk om via geautomatiseerde screening betrouwbare resultaten te bekomen voor **A17b**. Ook gericht zoeken naar deze parameter verloopt niet probleemloos. De verhouding **A17a:A18a** is meestal 10:90 – 5:95.

De identiteit van de teruggevonden stoffen wijst in de richting van een reductieve aminatie

### 2.1.2. Pearson correlatiecoëfficiënt

Om te zoeken naar een eventueel verband tussen de verschillende dumpinglocaties werden de Pearson-correlatiecoëfficiënten vergeleken. Hiervoor werden de analyseresultaten van NP, HZ en HA per SPE-kolom vergeleken met elkaar. Daarna werd gekeken in welke gevallen de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% en 95% bedroeg voor elke SPE-kolom. De resultaten staan samengevat in volgende tabellen:

**Tabel II: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor MDMA-gerelateerde dumpingen geanalyseerd met SPE kolomtype Strata™-X.**

HA8	HA7	HA6	HA5	HA4	HA3	HA2	HA1	HZ10	HZ9	HZ8	HZ7	HZ6	HZ5	HZ4	HZ3	HZ2	HZ	NP1	X
																			NP1
																		93,61	HZ
																	98,60	90,19	HZ2
																96,96	98,21	93,63	HZ3
															95,37	96,93	97,60	95,77	HZ4
														96,99	99,17	97,98	99,35	93,95	HZ5
													99,04	96,71	99,56	97,31	98,55	93,58	HZ6
												97,98	96,43	95,14	97,58	96,46	96,55	92,00	HZ7
											98,55	99,60	99,03	97,31	99,30	97,61	99,02	94,80	HZ8
										48,21	47,52	47,90	47,81	46,60	48,82	46,71	47,80	48,86	HZ9
									53,14	67,57	70,06	67,11	70,12	73,85	66,22	75,98	70,55	63,45	HZ10
								65,53	48,69	99,39	99,32	99,00	97,50	95,68	98,77	96,09	97,53	94,27	HA1
							96,54	60,44	48,25	94,60	96,68	95,06	91,45	87,56	94,75	91,50	91,62	84,09	HA2
						89,00	96,74	72,32	46,93	98,33	95,58	97,66	98,65	98,47	97,14	97,46	99,20	95,35	HA3
					97,69	91,04	96,68	75,28	47,41	97,99	96,96	97,73	98,86	96,14	97,73	98,56	98,55	91,11	HA4
				98,64	97,93	93,73	98,32	72,95	46,78	99,22	98,46	99,15	98,90	97,53	98,78	98,60	98,49	93,04	HA5
			99,38	98,94	98,62	90,09	96,78	74,95	46,60	98,48	96,74	98,14	99,24	98,30	97,83	98,65	98,87	93,87	HA6
		98,02	97,76	96,67	99,19	90,03	97,66	66,37	48,43	98,89	95,79	98,34	98,69	98,12	98,14	96,20	98,62	97,13	HA7
	85,85	91,90	91,05	91,88	88,66	81,94	85,17	83,91	47,25	87,79	87,28	87,75	89,84	89,25	87,47	95,06	90,46	77,63	HA8

Tabel III: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor MDMA-gerelateerde dumpingen geanalyseerd met SPE kolomtype Strata™-X-AW.

HA8	HA7	HA6	HA5	HA4	HA3	HA2	HA1	HZ10	HZ9	HZ8	HZ7	HZ6	HZ5	HZ4	HZ3	HZ2	HZ	NP1	XAW	
																			NP1	
																		97,42	HZ	
																	99,12	95,80	HZ2	
																96,01	97,84	98,25	HZ3	
															94,28	98,30	97,84	95,02	HZ4	
															97,41	98,67	98,05	99,26	98,41	HZ5
													99,14	96,70	99,16	97,71	98,58	97,37	HZ6	
												95,45	95,95	92,69	95,27	95,13	94,90	94,96	HZ7	
												96,30	99,26	99,25	95,34	99,16	97,30	98,47	97,83	HZ8
										49,55	49,82	49,53	48,95	47,04	49,64	48,82	49,45	49,76	HZ9	
									47,68	98,25	94,04	97,83	97,75	95,06	97,39	96,67	98,18	96,11	HZ10	
								97,20	49,95	99,01	95,58	98,44	97,63	94,15	98,62	96,48	97,48	97,04	HA1	
							93,58	89,44	49,16	90,37	85,60	89,44	85,95	81,64	89,49	86,94	86,78	85,74	HA2	
						85,37	97,10	97,39	48,03	98,46	95,88	98,89	99,40	98,25	98,06	97,88	98,58	97,71	HA3	
				96,29	83,80	94,22	94,45	48,13	95,50	95,93	95,12	96,45	95,71	94,18	96,45	96,12	96,94		HA4	
			95,45	98,43	88,31	97,43	96,81	48,31	97,85	95,56	97,80	98,00	97,48	96,27	97,92	97,75	96,24		HA5	
		99,05	96,66	98,82	85,15	96,39	97,12	47,90	97,43	95,35	97,52	98,62	98,68	95,86	98,77	98,88	96,56		HA6	
	96,78	96,10	94,74	98,47	86,28	97,37	97,82	48,68	98,57	94,85	98,59	99,03	95,69	99,10	96,87	98,81	97,61		HA7	
83,48	91,66	89,40	87,52	87,44	73,44	83,28	84,55	48,70	83,79	84,69	85,66	86,64	93,45	81,26	93,32	89,70	82,92		HA8	

Tabel IV: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor MDMA-gerelateerde dumpingen geanalyseerd met SPE kolomtype Strata™-X-C.

HA8	HA7	HA6	HA5	HA4	HA3	HA2	HA1	HZ10	HZ9	HZ8	HZ7	HZ6	HZ5	HZ4	HZ3	HZ2	HZ	NP1	XC	
																			NP1	
																		97,20	HZ	
																	98,72	95,23	HZ2	
																95,78	96,20	96,82	HZ3	
															89,90	95,98	96,25	93,22	HZ4	
															97,56	92,55	97,09	98,04	95,21	HZ5
													95,68	96,52	96,71	97,22	97,39	96,76	HZ6	
												95,71	88,46	88,02	95,96	91,85	91,09	91,89	HZ7	
											93,58	96,19	96,51	92,67	97,11	95,32	96,89	98,25	HZ8	
										55,93	54,81	52,91	52,19	49,82	54,25	53,42	53,34	54,02	HZ9	
									49,18	98,05	92,68	96,72	94,78	92,61	96,96	95,12	96,68	97,60	HZ10	
								87,78	58,38	88,05	95,28	93,04	84,09	86,05	90,99	87,84	87,36	88,30	HA1	
							87,63	81,09	54,42	80,22	92,27	84,87	72,97	76,62	85,17	78,90	78,93	80,88	HA2	
						73,16	87,17	93,67	48,93	93,39	89,38	96,30	97,62	97,60	91,44	96,67	96,00	91,70	HA3	
					94,02	70,63	77,51	91,88	49,55	94,27	85,21	91,76	98,32	94,67	89,61	93,79	94,99	92,93	HA4	
				96,20	97,78	76,25	84,74	92,41	49,77	94,00	91,20	95,79	97,28	96,72	92,04	95,78	94,78	91,87	HA5	
			98,97	97,15	98,31	74,13	83,79	92,27	49,34	93,65	88,40	95,35	98,52	98,55	89,66	95,19	95,24	92,08	HA6	
		95,10	94,87	92,51	97,68	76,82	88,32	95,96	51,04	95,15	90,40	97,14	96,93	96,41	95,19	99,21	98,69	95,24	HA7	
91,51	91,59	90,42	87,33	90,59	69,19	75,00	82,07	51,43	82,63	78,03	87,58	90,00	93,96	80,46	92,27	89,29	84,06	HA8		

Tabel V: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor MDMA-gerelateerde dumpingen geanalyseerd met SPE kolomtype Strata™-Si-1.

HA8	HA7	HA6	HA5	HA4	HA3	HA2	HA1	HZ10	HZ9	HZ8	HZ7	HZ6	HZ5	HZ4	HZ3	HZ2	HZ	NP1	SI														
																			NP1														
																		93,16	HZ														
																	98,23	92,72	HZ2														
																95,66	94,91	92,75	HZ3														
															86,90	91,16	93,99	90,36	HZ4														
															74,85	70,81	71,54	71,35	81,34	HZ5													
															73,19	93,70	96,04	98,09	97,72	95,45	HZ6												
															96,13	73,79	85,75	95,03	94,46	91,50	94,65	HZ7											
															96,25	96,72	64,51	87,77	96,88	95,47	95,16	92,30	HZ8										
															60,99	56,15	57,26	49,50	48,58	67,02	54,29	55,91	56,95	HZ9									
															54,78	74,84	71,36	82,08	83,83	87,96	78,07	79,02	84,00	82,79	HZ10								
															77,95	60,58	97,08	97,85	97,90	72,29	89,73	96,14	95,20	94,84	94,00	HA1							
															91,00	58,18	55,90	91,16	96,61	89,67	66,64	76,41	90,49	89,83	84,86	89,61	HA2						
															78,73	92,61	89,82	51,02	89,89	89,45	95,77	80,15	94,53	89,03	93,51	93,80	90,22	HA3					
															90,49	94,90	96,27	70,49	52,63	96,59	97,91	96,73	68,86	88,99	92,79	96,25	93,99	93,13	HA4				
															88,38	95,20	76,75	92,65	83,51	51,89	91,32	88,09	92,99	66,96	89,75	88,76	90,90	90,63	83,83	HA5			
															95,48	94,83	97,56	83,83	95,41	86,32	50,51	94,81	92,71	98,01	73,08	96,43	91,80	95,81	96,56	93,41	HA6		
															93,21	93,43	86,92	93,65	78,45	91,03	86,73	52,52	88,69	86,90	93,57	74,88	91,57	92,18	95,14	95,37	87,91	HA7	
															94,47	93,70	90,78	91,68	91,38	83,78	91,63	78,25	54,01	92,32	89,24	95,76	64,76	89,35	92,60	97,93	96,01	88,22	HA8

HA8	HA7	HA6	HA5	HA4	HA3	HA2	HA1	HZ10	HZ9	HZ8	HZ7	HZ6	HZ5	HZ4	HZ3	HZ2	HZ	NP1	90%
																			NP1
																			HZ
																			HZ2
																			HZ3
																			HZ4
																			HZ5
																			HZ6
																			HZ7
																			HZ8
																			HZ9
																			HZ10
																			HA1
																			HA2
																			HA3
																			HA4
																			HA5
																			HA6
																			HA7
																			HA8

Tabel VI: Vergelijking van de Pearson-correlatiecoëfficiënten voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. Een zwart ingekleurde kader betekent dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% is voor elk SPE kolomtype. Voor de wit ingekleurde kaders is minstens één Pearson-correlatiecoëfficiënt bij minstens één SPE kolomtype minder dan 90%.



95%	NP1	HZ	HZ2	HZ3	HZ4	HZ5	HZ6	HZ7	HZ8	HZ9	HZ10	HA1	HA2	HA3	HA4	HA5	HA6	HA7	HA8
NP1																			
HZ																			
HZ2																			
HZ3																			
HZ4																			
HZ5																			
HZ6																			
HZ7																			
HZ8																			
HZ9																			
HZ10																			
HA1																			
HA2																			
HA3																			
HA4																			
HA5																			
HA6																			
HA7																			
HA8																			

**Tabel VII: Vergelijking van de Pearson-correlatiecoëfficiënten voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. Een zwart ingekleurde kader betekent dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 95% is voor elk SPE kolomtype. Voor de wit ingekleurde kaders is minstens één Pearson-correlatiecoëfficiënt bij minstens één SPE kolomtype minder dan 95%.**

## 2.2. Amfetamine-gerelateerde stalen

Het leeuwendeel aan onderzochte stalen had betrekking op de productie van amfetamine, dit via de Leuckart reductieve aminatie. Meerdere dumpinglocaties

werden onderzocht: ZV, N, K, BH, H (I, II en III) en A. Daarnaast werden ook stalen van ontmantelde laboratoria onderzocht: B, G, T en L.

### 2.2.1. Frequentie van voorkomen

De volgende tabel geeft een overzicht van de gevonden componenten per dumpinglocatie en laboratorium, eveneens het procentuele voorkomen ten opzichte van het totaal:

	B	ZV	N	G	K	BH	T	H	A	L	som	%
benzaldehyde (B19)	0	0	0	19	11	22	1	72	0	9	134	32,52
acetofenon (B20)	0	11	3	16	7	16	3	63	0	20	139	33,74
amfetamine (B21)	9	21	15	16	11	33	4	72	0	20	201	48,79
fenylacetone (B1)	4	41	8	27	17	42	4	103	3	24	273	66,26
propiofenon (B22)	2	9	0	11	2	13	4	56	0	5	102	24,76
benzylcyanide (B12)	4	23	0	4	10	4	4	71	0	15	135	32,77
3-fenyl-3-buten-2-on (B23)	2	8	0	4	2	12	2	32	0	0	62	15,05
fenyl-2-propaanoxime 1 (B24a)	2	8	4	7	0	0	4	31	0	7	63	15,29
fenyl-2-propaanoxime 2 (B24b)	2	8	0	4	0	0	4	31	0	7	56	13,59
2-t-butylamfetamine (B17b)	0	10	0	0	1	0	0	10	0	2	23	5,58
4-t-butylamfetamine (B17)	0	16	0	0	2	7	1	17	3	7	53	12,86
4-t-butyl-P2P (B15)	1	9	0	0	7	0	0	22	0	3	42	10,19
4-methyl-5-fenylpyrimidine (B2)	4	24	8	18	11	41	4	101	4	24	239	58,01
bibenzy (B25)	4	11	7	7	0	5	4	61	0	11	110	26,70
4-benzylpyrimidine (B3)	4	17	4	14	6	31	4	74	2	20	176	42,72
N-acetylamfetamine (B26)	4	15	11	17	6	19	4	71	5	15	167	40,53
N-formylamfetamine (B27)	4	16	1	17	6	30	4	71	7	17	173	41,99
Unknown 155 (B28)	0	8	0	0	1	4	0	19	2	3	37	8,98
IS C19	24	52	24	32	28	68	24	112	14	34	412	100,00
1,2-difenyethanon (B29)	0	8	0	14	3	9	3	65	0	2	104	25,24
N-benzylamfetamine (B30)	4	10	0	18	5	4	4	60	1	9	115	27,91
1,3-difenyliceton (B18)	1	18	0	11	1	4	4	80	1	11	131	31,80
1,3-difenyl-2-propylamine (B31)	3	14	0	8	2	12	0	41	2	8	90	21,84
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)amine 1 (B32a)	6	24	9	24	11	34	6	100	8	28	250	60,68
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)amine 2 (B32b)	6	24	8	24	6	21	6	100	8	28	231	56,07
N-(2-fenethyl)amfetamine (B33)	4	5	0	1	0	4	4	25	1	5	49	11,89
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)-N-methylamine 1 (B34a)	4	5	0	2	0	4	3	21	4	6	49	11,89
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)-N-methylamine 2 (B34b)	4	5	0	1	0	4	3	21	4	6	48	11,65
Unknown A2 (B35)	0	14	3	11	0	9	3	51	0	8	99	24,03
1-benzyl-3-methylnaftaleen (B8)	3	12	8	13	0	4	4	69	4	15	132	32,04
Unknown GM-20070925-1 (B36)	0	4	0	0	0	0	0	9	0	3	16	3,88
1,3-dimethyl-2-fenylnaftaleen (B9)	3	12	8	27	9	21	4	84	5	17	190	46,12
Unknown A4 (B37)	2	3	4	13	0	4	0	50	1	9	86	20,87
Unknown B2 (B38)	2	17	7	15	1	4	4	64	2	11	127	30,83
3,5-difenyl-2,6-dimethylpyridine (B4)	4	12	3	15	5	20	4	76	3	9	151	36,65
3,5-difenyl-2,4-dimethylpyridine (B5)	4	11	0	11	0	4	4	72	3	9	118	28,64
Unknown GM-20070925-2 (B39)	0	7	0	1	1	10	0	18	0	3	40	9,71
Pyridine 7 + 14 (B40)	4	16	7	19	11	21	4	85	5	16	188	45,63
2,4-dimethyl-3-fenyl-6-(fenylmethyl)pyridine (B6)	2	5	0	6	0	3	4	48	4	3	75	18,20

2,6-difenyl-3,4-dimethylpyridine ( <b>B7</b> )	4	12	1	9	1	4	4	56	3	8	102	24,76
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)formamide 1 ( <b>B41a</b> )	4	19	8	19	0	6	4	88	5	17	170	41,26
N,N-di( $\beta$ -fenylisopropyl)formamide 2 ( <b>B41b</b> )	4	19	8	18	0	6	4	86	5	17	167	40,53

**Tabel VIII: Overzicht van componenten teruggevonden in stalen gerelateerd aan de productie van amfetamine via Leuckart reductieve aminatie**

In totaal werden 412 analyses uitgevoerd van stalen die gerelateerd werden aan de productie van amfetamine, allen via de Leuckart reductieve aminatie. De meeste stalen werden geanalyseerd via vier verschillende SPE kolomtypes. Enkele stalen van H en A werden slechts via twee SPE kolomtypes (XC en XAW) geanalyseerd. In Tabel VIII vindt men een overzicht van de componenten die via geautomatiseerde screening werden teruggevonden en tevens hun procentuele voorkomen.

### 2.2.2. Pearson correlatiecoëfficiënt

Gezien het relatief grote aantal stalen dat geïnterpreteerd moest worden, zagen we de noodzaak in om een andere benadering voor de vergelijking van de Pearson-correlatiecoëfficiënten te zoeken. We hebben daarom de analyseresultaten eerst opgedeeld in groepen welke zuiver gebaseerd zijn op de chromatogrammen:

- FL: intermediair N-formylamfetamine. Staal waar **B27** de hoofdcomponent was.
- S: Solventafval. Weinig of geen componenten detecteerbaar.
- P2P: Afval van de precursor fenyl-2-propanon. Staal waar **B1** de hoofdcomponent was, zonder aanwezigheid van contaminanten afkomstig van verdere reactie naar amfetamine.
- AL: Staal waar amfetamine één van de belangrijkste componenten is, maar niet noodzakelijk de hoofdcomponent. Het betreft voornamelijk stalen die bekomen worden na hydrolyse van **B27**.
- AL2: Sterk verdunde versie van AL. Deze werden in een aparte groep gezet om de Pearson-correlatiecoëfficiënt niet kunstmatig te verhogen. Dit zou immers een verkeerd beeld geven.

We hebben enkel de stalen binnen deze groepen met elkaar vergeleken, dit telkens voor al de gebruikte SPE kolomtypes. Gezien de lage relevantie hebben we geen Pearson-correlatiecoëfficiënten berekend voor de resultaten die tot de groepen S en

AL2 behoren. Omwille van dezelfde reden hebben we ook geen Pearson-correlatiecoëfficiënten berekend voor stalen die tot verschillende groepen behoren.

### Groep P2P

De volgende tabel geeft de berekende Pearson-correlatiecoëfficiënten weer voor de stalen die we in groep P2P geplaatst hebben:

<b>X/P2P</b>	<b>ZV1</b>	<b>ZV12</b>	<b>K XIII/7</b>	<b>HI/30</b>	<b>HII/10</b>
ZV1		73,82	65,21	74,20	77,39
ZV12			91,27	91,78	57,11
KXIII/7				76,77	48,09
HI/30					73,05
HII/10					

<b>XAW/P2P</b>	<b>ZV1</b>	<b>ZV12</b>	<b>K XIII/7</b>	<b>HI/30</b>	<b>HII/10</b>
ZV1		75,54	67,58	75,25	66,19
ZV12			90,65	92,79	81,47
KXIII/7				77,20	67,20
HI/30					90,80
HII/10					

<b>XC/P2P</b>	<b>ZV1</b>	<b>ZV12</b>	<b>K XIII/7</b>	<b>HI/30</b>	<b>HII/10</b>
ZV1		76,41	69,02	73,70	67,81
ZV12			92,70	88,83	82,40
KXIII/7				74,21	69,02
HI/30					95,04
HII/10					

<b>SI/P2P</b>	<b>ZV1</b>	<b>ZV12</b>	<b>K XIII/7</b>	<b>HI/30</b>	<b>HII/10</b>
ZV1		74,27	71,15	72,93	68,27
ZV12			94,75	60,32	55,01
KXIII/7				75,12	69,79
HI/30					88,70
HII/10					

**Tabel IX: Pearson-correlatiecoëfficiënten van de analyseresultaten van stalen uit groep P2P.**

Bij combineren van de resultaten zien we dat enkel ZV12-KXIII/7 bij de vier gebruikte SPE kolomtypes een Pearson-correlatiecoëfficiënt van meer dan 90% heeft.

### Groep AL

Volgende tabellen geven een overzicht weer van de berekende resultaten voor AL:

Tabel X: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep AL, SPE kolomtype Strata™-X.

L2/15	L2/5	Topl	BH V/1	BH II/3	BH II/1	BH I/4	BH I/2	K XV/1	G10	G4	G3	N3	1G	ZV9	ZV8	ZV5	ZV4	HI/1	HI/36	HI/18	HI/11	HI/8	HI/3	X/AL
																								HI/3
																							63,04	HI/8
																						97,34	67,29	HI/11
																					99,96	97,29	67,97	HI/18
																				99,30	99,45	97,35	63,64	HI/36
																			90,08	93,48	93,17	88,35	76,84	HI/1
																		82,92	89,05	89,77	90,07	91,26	59,27	ZV4
																	92,57	79,81	86,99	87,43	87,94	88,21	57,14	ZV5
																96,25	95,01	83,88	92,22	91,54	92,11	91,37	55,80	ZV8
															95,10	94,61	94,92	79,44	86,10	86,08	86,60	84,12	59,95	ZV9
														93,19	94,90	90,93	94,57	81,59	90,45	89,69	90,53	89,36	55,66	1G
													83,24	81,87	80,67	80,65	81,50	83,19	88,35	88,43	88,59	85,92	62,11	N3
												89,44	88,89	85,50	90,14	84,67	87,06	86,45	98,51	97,12	97,28	94,94	59,28	G3
											85,92	89,92	73,02	71,99	72,71	72,21	80,40	76,01	84,80	84,64	84,23	88,41	59,76	G4
									93,73	94,18	96,49	84,46	80,95	83,61	80,97	83,71	83,91	93,87	92,53	92,70	92,94	61,89	G10	
									84,92	72,91	88,23	86,44	93,75	90,93	90,36	83,59	88,61	83,03	87,45	86,82	87,56	82,88	57,33	K XV/1
								97,20	89,19	78,44	90,92	90,68	95,95	92,69	90,68	85,71	91,70	83,82	90,15	89,50	90,14	86,17	57,61	BH I/2
							99,55	96,00	89,58	80,65	91,16	89,82	96,12	92,90	90,68	85,71	93,61	84,63	90,84	90,46	90,97	88,00	59,11	BH I/4
						94,03	91,40	89,49	85,41	84,46	85,44	82,28	90,00	87,21	84,49	79,30	93,07	77,44	85,27	85,19	85,36	86,97	59,06	BH II/1
					98,12	87,48	83,71	80,81	81,61	85,27	79,82	76,60	82,51	80,35	77,66	72,57	89,30	71,97	79,93	79,83	79,75	83,58	57,72	BH II/3
				73,44	80,86	87,88	88,53	87,52	82,59	73,71	87,40	81,68	94,84	88,58	95,38	93,96	92,29	81,27	89,31	89,25	89,95	90,84	54,57	BH V/1
			89,91	83,45	90,92	97,39	97,03	94,72	82,84	71,05	89,54	82,06	98,48	93,75	93,14	87,60	93,45	82,72	90,37	89,77	90,50	86,84	57,22	Topl
		97,89	91,33	84,86	91,81	97,54	97,56	96,98	88,00	76,42	92,99	86,84	97,10	94,40	95,57	89,26	94,20	86,93	93,68	93,12	93,67	90,35	59,24	L2/5
	90,37	86,41	78,70	83,80	87,68	86,30	85,47	88,28	74,14	66,75	78,95	75,41	84,14	84,75	83,78	79,38	86,03	85,32	81,22	83,88	83,83	79,38	69,57	L2/15
97,95	90,38	86,75	79,39	88,37	90,83	87,92	85,95	87,04	77,59	73,46	80,51	77,70	84,79	84,18	84,10	79,29	89,42	89,17	83,34	86,44	86,21	83,59	70,06	L2/17

Tabel XI: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep AL, SPE kolomtype Strata™-X-AW.

L2/15	L2/5	Topl	BH V/1	BH II/3	BH II/1	BH I/4	BH I/2	K XV/1	G10	G4	G3	N3	1G	ZV9	ZV8	ZV5	ZV4	III/1	HI/36	HI/18	HI/11	HI/8	HI/3	XAW/AL	
																								HI/3	
																							46,33	HI/8	
																						93,96	69,57	HI/11	
																					99,07	95,68	71,69	HI/18	
																				99,06	99,14	96,00	66,77	HI/36	
																			98,12	97,55	98,10	92,46	69,57	III/1	
																		91,13	90,36	89,96	90,10	91,27	61,08	ZV4	
																	93,94	89,30	88,13	88,00	87,42	86,90	60,37	ZV5	
																97,02	97,26	94,43	93,17	91,77	92,08	91,13	58,87	ZV8	
															96,88	96,25	96,29	90,59	87,68	86,78	88,48	84,58	62,45	ZV9	
														95,22	95,75	91,45	96,74	93,66	90,36	88,84	90,03	88,26	59,22	1G	
													95,70	92,61	94,25	90,24	92,64	97,71	96,24	95,42	96,62	90,70	65,22	N3	
												95,90	90,33	87,58	92,25	86,69	89,72	96,24	98,73	96,99	97,35	94,43	62,54	G3	
											95,69	92,41	87,88	83,17	87,75	83,49	88,02	90,31	94,39	93,02	92,75	94,78	60,81	G4	
										97,57	96,87	96,03	90,10	84,91	90,13	85,06	87,66	95,11	96,95	95,06	95,31	94,49	63,88	G10	
									88,32	85,57	90,07	94,15	97,04	93,59	92,82	87,04	92,69	93,20	89,43	87,74	90,40	83,22	60,97	K XV/1	
								98,25	90,91	87,94	91,13	97,02	97,95	94,17	93,34	88,07	93,83	93,93	90,35	88,78	91,30	85,10	60,44	BH I/2	
							98,90	98,89	88,69	85,99	90,25	94,94	97,16	93,68	92,82	87,37	92,60	93,53	89,40	87,65	90,28	82,95	59,76	BH I/4	
						52,77	51,42	53,45	54,32	62,55	54,63	47,52	54,67	51,78	46,94	59,73	50,37	53,74	54,42	53,16	66,10	54,18		BH II/1	
					83,00	84,35	86,26	84,32	82,69	86,00	81,78	83,17	88,03	83,28	81,90	76,41	88,74	80,89	80,92	80,49	81,23	87,28	58,75	BH II/3	
				79,12	47,90	92,28	92,75	92,78	88,04	86,70	90,31	92,83	96,45	93,75	97,53	94,76	96,71	92,44	91,21	90,17	89,99	89,38	57,71	BH V/1	
				94,02	84,25	48,77	96,07	97,42	96,02	87,06	82,76	89,73	95,75	97,64	95,25	94,55	89,89	94,45	94,00	90,16	88,48	91,03	85,18	59,33	Topl
		97,96	95,41	86,34	54,18	97,77	97,91	97,76	92,15	89,30	94,28	97,31	98,12	95,76	96,84	91,57	96,06	97,07	94,67	93,13	94,85	90,20	62,20	L2/5	
	88,68	84,73	81,66	84,08	68,90	89,07	85,57	89,21	75,59	74,86	79,36	82,11	86,55	85,48	83,24	80,45	86,15	85,55	81,22	83,53	83,59	78,87	71,51	L2/15	
59,14	90,91	87,34	84,05	86,13	68,47	91,14	88,44	91,77	77,70	77,33	81,47	84,38	89,01	86,38	84,74	80,43	88,44	86,68	82,83	84,60	85,02	80,51	68,59	L2/17	

Tabel XII: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep AL, SPE  
kolomtype Strata™-X-C.

L2/15	L2/5	TopI	BH V/1	BH II/3	BH III/1	BH I/4	BH I/2	K XV/1	G10	G4	G3	N3	1G	ZV9	ZV8	ZV5	ZV4	HI/1	HI/36	HI/18	HI/11	HI/8	HI/3	XC/AL	
																								HI/3	
																							46,44	HI/8	
																						96,39	67,68	HI/11	
																					99,79	96,45	69,06	HI/18	
																				99,57	99,70	96,71	65,20	HI/36	
																			98,40	98,07	98,62	94,51	67,51	HI/1	
																		89,84	88,55	88,26	89,35	92,19	60,23	ZV4	
																	91,76	89,78	89,16	89,76	90,48	89,76	61,11	ZV5	
																96,47	94,54	94,83	93,44	92,70	94,17	92,99	58,74	ZV8	
															86,45	84,09	91,13	85,02	80,71	80,86	82,22	80,62	69,49	ZV9	
														87,68	92,55	88,88	93,94	87,39	85,65	85,09	86,43	89,09	56,82	1G	
													92,38	79,13	90,08	85,54	84,36	92,50	91,88	91,78	92,41	88,82	67,89	N3	
												92,32	86,15	78,95	90,67	84,40	86,63	96,27	97,34	96,06	96,45	94,40	61,60	G3	
											94,84	87,35	85,98	80,11	90,46	87,17	89,84	92,97	96,02	94,73	95,26	95,43	56,98	G4	
										89,34	92,71	93,00	84,17	72,65	79,93	75,88	78,90	88,61	89,95	89,17	88,67	88,90	66,31	G10	
									67,37	66,62	66,37	61,94	71,38	61,67	64,82	60,34	69,31	61,60	65,07	64,07	63,79	78,05	51,04	K XV/1	
								68,15	80,26	84,49	89,36	92,94	94,03	85,94	95,79	88,60	90,77	92,15	89,95	89,07	90,86	89,05	60,06	BH I/2	
								98,68	73,59	83,19	85,17	89,98	94,08	94,70	81,99	94,88	88,36	89,80	91,78	90,36	89,68	91,05	91,62	61,36	BH I/4
						57,26	52,67	93,71	61,07	56,10	56,13	49,38	56,99	59,13	49,33	47,00	55,71	51,38	53,96	53,73	52,52	65,41	56,34	BH II/1	
					81,04	91,96	87,94	93,33	78,17	80,29	82,31	81,19	87,75	76,70	84,63	78,58	84,54	80,87	81,93	80,99	81,68	90,60	58,59	BH II/3	
				78,09	46,15	87,87	89,19	60,10	76,29	91,71	85,79	84,40	92,60	88,28	95,28	94,29	97,02	89,97	89,34	89,20	90,40	90,27	54,76	BH V/1	
			91,41	85,40	47,88	95,53	96,54	65,06	72,77	84,84	87,51	86,32	89,12	83,61	96,83	90,77	91,40	92,32	90,13	89,11	91,09	89,32	58,18	TopI	
		97,44	92,28	88,06	55,22	96,45	97,80	69,16	81,40	89,23	92,19	90,89	92,58	88,93	98,02	91,93	93,77	96,26	94,40	93,53	94,97	93,58	61,51	L2/5	
	97,00	95,81	87,57	83,82	53,09	93,17	95,69	64,95	71,82	79,62	85,13	85,11	88,07	88,57	93,73	89,08	89,16	91,31	88,10	88,00	89,41	86,19	61,77	L2/15	
98,88	97,03	94,85	86,37	84,20	55,21	93,10	95,49	65,50	74,57	80,09	86,15	86,92	88,20	90,09	92,97	87,95	88,68	92,33	88,88	88,89	90,14	86,61	66,36	L2/17	

**Tabel XIII: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor anfetamine-gerelateerde stalen, groep AL, SPE kolomtype Strata™ - Si-1.**

L2/15	L2/5	TopI	BH V/1	BH II/3	BH III/1	BH I/4	BH I/2	K XV/1	G10	G4	G3	N3	1G	ZV9	ZV8	ZV5	ZV4	HI/1	HI/36	HI/18	HI/11	HI/8	HI/3	SI/AL	
																							HI/3		
																							60,57	HI/8	
																						96,69	63,37	HI/11	
																					99,78	96,86	62,99	HI/18	
																				99,69	99,65	97,05	62,56	HI/36	
																			98,40	97,95	98,56	94,83	64,46	HI/1	
																		93,90	89,92	90,88	92,12	89,94	64,35	ZV4	
																	96,26	91,58	89,41	90,59	91,38	90,04	59,68	ZV5	
																97,98	96,56	95,09	92,64	92,98	93,97	91,96	58,49	ZV8	
															92,66	91,74	95,11	92,39	86,52	87,85	88,97	84,41	73,75	ZV9	
														94,01	96,18	93,75	96,27	93,43	89,50	89,91	90,84	90,37	58,80	1G	
													79,53	79,07	83,13	81,00	80,90	87,32	86,99	87,04	87,17	83,77	59,36	N3	
												80,61	81,61	80,99	86,09	82,05	83,31	93,15	96,51	95,63	95,34	91,95	60,10	G3	
											94,98	87,07	88,58	86,25	92,18	90,22	91,82	96,82	97,77	97,01	97,43	95,90	62,43	G4	
										94,13	86,57	95,01	79,92	79,73	84,41	81,94	83,43	91,52	91,45	90,02	90,76	89,16	63,67	G10	
									81,84	85,36	82,93	84,71	93,89	92,50	93,05	88,18	91,48	91,91	87,57	87,95	88,97	83,99	60,25	K XV/1	
								97,16	85,96	88,68	84,12	88,61	95,18	95,33	93,72	89,99	93,51	94,50	89,81	90,37	91,31	86,67	61,34	BH I/2	
								99,94	96,91	86,09	89,08	84,49	88,50	95,21	95,39	93,97	90,31	93,65	94,61	89,98	90,51	91,47	86,79	60,94	BH I/4
						50,61	51,28	59,54	54,76	54,17	60,11	52,67	50,68	53,10	51,51	49,09	51,16	56,16	56,44	55,60	55,33	54,71	75,97	BH II/1	
					53,90	98,95	99,02	96,92	86,25	89,13	83,95	88,82	94,90	96,56	93,66	91,22	94,67	94,80	89,83	90,83	91,74	87,07	64,32	BH II/3	
				92,93	49,88	92,38	92,26	91,05	83,48	92,42	82,86	81,32	97,14	91,74	96,94	96,74	97,79	93,32	90,50	91,23	92,30	91,17	59,11	BH V/1	
			94,20	97,16	47,49	97,24	97,13	94,72	79,59	88,30	84,14	79,20	97,18	97,36	94,59	91,98	95,60	94,47	89,38	90,20	91,25	86,78	60,64	TopI	
		96,27	93,35	95,78	55,86	96,91	96,91	96,73	83,59	90,04	87,84	84,61	96,98	93,31	96,48	91,70	93,05	95,80	93,10	93,04	93,64	90,57	60,07	L2/5	
	96,84	95,36	90,64	95,04	63,13	94,78	94,99	95,39	77,10	84,02	81,77	79,47	95,13	95,36	92,11	88,43	91,65	91,93	87,09	87,75	88,55	83,69	70,00	L2/15	
97,29	97,07	98,45	92,36	97,09	52,92	96,88	97,00	95,68	78,67	85,90	83,00	81,25	96,26	96,71	93,55	90,65	93,53	93,50	89,04	90,21	90,96	85,90	64,37	L2/17	



Tabel XIV: Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% voor de vier gebruikte kolomtypes, groep AL

L2/15	L2/5	TopI	BH V/1	BH II/3	BH II/1	BH I/4	BH I/2	K XV/1	G10	G4	G3	N3	1G	ZV9	ZV8	ZV5	ZV4	HI/1	HI/36	HI/18	HI/11	HI/8	HI/3	AL 90%	
																								HI/3	
																									HI/8
																									HI/11
																									HI/18
																									HI/36
																									HI/1
																									ZV4
																									ZV5
																									ZV8
																									ZV9
																									1G
																									N3
																									G3
																									G4
																									G10
																									K XV/1
																									BH I/2
																									BH I/4
																									BH II/1
																									BH II/3
																									BH V/1
																									TopI
																									L2/5
																									L2/15
																									L2/17

L2/15	L2/5	TopI	BH V/1	BH II/3	BH II/1	BH I/4	BH I/2	K XV/1	G10	G4	G3	N3	1G	ZV9	ZV8	ZV5	ZV4	HI/1	HI/36	HI/18	HI/11	HI/8	HI/3	AL 95%	
																								HI/3	
																									HI/8
																									HI/11
																									HI/18
																									HI/36
																									HI/1
																									ZV4
																									ZV5
																									ZV8
																									ZV9
																									1G
																									N3
																									G3
																									G4
																									G10
																									K XV/1
																									BH I/2
																									BH I/4
																									BH II/1
																									BH II/3
																									BH V/1
																									TopI
																									L2/5
																									L2/15
																									L2/17

Tabel XV: Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 95% voor de vier gebruikte kolomtypes, groep AL

<b>XAW/AL</b>	<b>HI/28</b>	<b>HII/11</b>	<b>HII/15</b>	<b>HII/16</b>	<b>HIII/1</b>	<b>HIII/1v</b>
<b>HI/3</b>	63,61	68,43	61,91	62,00	68,53	66,86
<b>HI/8</b>	97,42	93,69	94,26	91,99	94,86	92,36
<b>HI/11</b>	98,07	98,96	98,13	92,89	97,57	96,98
<b>HI/18</b>	98,14	98,73	97,32	92,58	97,29	96,03
<b>HI/36</b>	99,42	99,33	99,05	93,59	97,69	96,90
<b>HII/1</b>	96,65	99,00	98,22	94,93	98,20	98,64
<b>ZV4</b>	89,71	88,47	92,43	97,14	94,96	94,51
<b>ZV5</b>	86,56	87,69	90,70	94,41	92,17	92,20
<b>ZV8</b>	92,02	92,65	95,46	97,32	95,94	96,48
<b>ZV9</b>	85,98	87,31	90,77	95,08	93,25	94,06
<b>1G</b>	89,41	89,69	93,62	97,68	95,49	96,35
<b>N3</b>	94,98	96,58	97,52	95,42	97,61	98,18
<b>G3</b>	98,63	97,65	98,50	92,97	96,55	95,56
<b>G4</b>	95,42	91,76	93,48	89,61	92,32	89,48
<b>G10</b>	97,11	95,83	96,14	90,85	94,57	93,63
<b>K XV/1</b>	87,46	89,21	92,29	93,66	92,95	94,78
<b>BH I/2</b>	89,07	90,40	93,38	94,69	94,17	95,77
<b>BH I/4</b>	87,81	89,52	92,53	93,74	92,88	94,58
<b>BH II/1</b>	58,35	49,07	49,94	52,73	53,94	49,45
<b>BH II/3</b>	83,56	77,76	80,74	84,53	84,82	82,62
<b>BH V/1</b>	89,63	90,39	94,52	98,48	95,31	95,66
<b>TopI</b>	88,77	90,66	93,75	96,08	95,16	97,08
<b>L2/5</b>	93,34	94,42	96,79	97,11	97,39	98,31
<b>L2/15</b>	84,77	43,11	49,89	64,73	69,67	43,65
<b>L2/17</b>	82,51	82,38	81,94	84,02	86,07	85,72
<b>HI/28</b>		98,25	98,29	92,74	96,86	95,47
<b>HII/11</b>			98,66	92,91	97,43	97,22
<b>HII/15</b>				96,44	98,54	98,32
<b>HII/16</b>					98,19	97,73
<b>HIII/1</b>						99,27

**Tabel XVI: Pearson-correlatiecoëfficiënten voor stalen HI/28-HIII/1v, behorende tot groep AL, geanalyseerd met SPE kolomtype Strata™-X-AW.**

<b>XC/AL</b>	<b>HI/28</b>	<b>HII/11</b>	<b>HII/15</b>	<b>HII/16</b>	<b>HIII/1</b>	<b>HIII/1v</b>
<b>HI/3</b>	61,45	66,70	60,55	61,23	67,44	60,65
<b>HI/8</b>	97,03	94,91	95,39	93,94	94,86	94,47
<b>HI/11</b>	98,82	99,18	98,70	94,16	97,60	97,18
<b>HI/18</b>	98,28	98,77	97,66	92,84	96,71	95,95
<b>HI/36</b>	99,42	99,14	98,69	93,14	96,66	97,30
<b>HII/1</b>	98,04	99,42	98,22	94,03	97,82	97,78
<b>ZV4</b>	88,68	88,26	90,84	96,48	93,27	91,87
<b>ZV5</b>	88,13	89,66	91,11	94,55	93,85	91,07
<b>ZV8</b>	93,84	94,44	96,29	97,17	97,55	95,89
<b>ZV9</b>	79,25	80,72	82,13	89,59	86,50	86,37
<b>1G</b>	86,11	85,39	88,26	93,54	90,49	88,17
<b>N3</b>	91,30	92,22	91,91	88,43	91,93	89,47
<b>G3</b>	97,91	96,52	96,55	90,13	93,17	95,40
<b>G4</b>	96,66	93,61	95,87	93,06	92,05	96,12
<b>G10</b>	89,81	88,32	86,35	79,92	83,20	85,41
<b>K XV/1</b>	67,62	60,98	62,68	65,60	63,02	62,16
<b>BH I/2</b>	90,44	91,04	93,02	93,38	94,75	91,59
<b>BH I/4</b>	91,33	91,22	92,72	93,13	94,62	90,71
<b>BH II/1</b>	55,34	49,36	48,86	51,82	49,35	50,76
<b>BH II/3</b>	84,05	80,06	82,02	84,77	83,75	81,23
<b>BH V/1</b>	89,17	89,22	92,68	98,03	94,06	93,48
<b>TopI</b>	91,10	91,98	94,38	95,43	96,51	93,56
<b>L2/5</b>	94,62	95,06	96,36	96,10	97,65	95,95
<b>L2/15</b>	87,27	89,51	90,22	91,63	93,77	90,12
<b>L2/17</b>	87,87	89,91	90,26	91,04	93,71	90,17
<b>HI/28</b>		98,72	99,01	93,33	96,19	97,63
<b>HII/11</b>			98,75	93,35	97,72	97,44
<b>HII/15</b>				96,20	97,96	98,72
<b>HII/16</b>					97,72	96,61
<b>HIII/1</b>						97,78

**Tabel XVII: Pearson-correlatiecoëfficiënten voor stalen HI/28-HIII/1v, behorende tot groep AL, geanalyseerd met SPE kolomtype Strata™- X-C.**

90%	HI/28	HII/11	HII/15	HII/16	HIII/1	HIII/1v
HI/3						
HI/8						
HI/11						
HI/18						
HI/36						
HII/1						
ZV4						
ZV5						
ZV8						
ZV9						
1G						
N3						
G3						
G4						
G10						
K XV/1						
BH I/2						
BH I/4						
BH II/1						
BH II/3						
BH V/1						
TopI						
L2/5						
L2/15						
L2/17						
HI/28						
HII/11						
HII/15						
HII/16						
HIII/1						

**Tabel XVIII: Overzicht van de Pearson-correlatiecoëfficiënten voor HI/28 t.e.m. HIII/1v. Een zwart ingekleurde kader betekent een overeenkomst van minstens 90% voor beide gebruikte SPE kolomtypes.**

95%	HI/28	HII/11	HII/15	HII/16	HIII/1	HIII/1v
HI/3						
HI/8	■					
HI/11	■	■	■		■	■
HI/18						
HI/36	■	■	■		■	■
HII/1	■	■	■		■	■
ZV4				■		
ZV5						
ZV8			■	■	■	■
ZV9						
1G						
N3						
G3	■	■	■			■
G4	■					
G10						
K XV/1						
BH I/2						
BH I/4						
BH II/1						
BH II/3						
BH V/1				■		
TopI				■	■	■
L2/5			■	■	■	■
L2/15						
L2/17						
HI/28		■	■		■	■
HII/11			■		■	■
HII/15				■	■	■
HII/16					■	■
HIII/1						■

**Tabel XIX: Overzicht van de Pearson-correlatiecoëfficiënten voor HI/28 t.e.m. HIII/1v. Een zwart ingekleurde kader betekent een overeenkomst van minstens 95% voor beide gebruikte SPE kolomtypes.**

De meeste stalen behorende tot de groep AL werden geanalyseerd door gebruik te maken van vier SPE kolomtypes, maar enkelen werden enkel via twee kolomtypes (XAW en XC) geanalyseerd.

De Pearson-correlatiecoëfficiënten van de stalen welke geanalyseerd werden via de vier SPE kolomtypes staan samengevat in tabellen X tot en met XIII.

Tabel XIV biedt een overzicht van de stalen voor welke er bij elk van de vier gebruikte SPE kolomtypes een Pearson-correlatiecoëfficiënt van minstens 90% berekend is.

Tabel XV geeft een gelijkaardig overzicht maar voor een Pearson-correlatiecoëfficiënt van minstens 95%.

Indien men de Pearson-correlatiecoëfficiënten van minstens 90% in beschouwing neemt, kan men meerdere verbanden aanduiden voor stalen behorende tot groep AL. Zo merkt men een connectie tussen stalen afkomstig van dumpingsites H (I en II), ZV, BH en N, en laboratoria G, L en T. Enkel voor dumpinglocatie K lijkt er geen enkel verband te zijn met de andere sites. Bij vernauwing naar 95% overeenkomst voor de vier gebruikte SPE kolomtypes ziet men een overeenkomst tussen stalen uit laboratorium G en dumpingsite H (I) en eveneens tussen stalen afkomstig van dumpinglocaties BH en ZV en laboratorium L.

Enkele stalen van dumpingsite H werden enkel met SPE kolomtypes XAW en XC geanalyseerd: HI/28, HII/1, HII/15, HII/16, HIII/1 en HIII/1v. De Pearson-correlatiecoëfficiënten van deze stalen met de andere monsters uit groep AL kan men terugvinden in tabellen XVI en XVII. Daarnaast biedt

Tabel XVIII een overzicht van de relaties waarbij voor zowel SPE kolomtype Strata™-X-AW als X-C de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% bedraagt.

Tabel XIX doet hetzelfde, maar voor minimaal 95%. Indien men kijkt naar de verbanden waar de Pearson-correlatiecoëfficiënten minstens 90% bedraagt in beide gevallen, dan merkt men overeenkomsten op tussen dumpingsites H (I, II en III), ZV, N en BH en laboratoria G, T en L. Verengt men de overeenkomst tot 95%, dan merkt men nog steeds een relatie tussen dumpingsites H (I, II en III), ZV, N en BH en laboratoria G, T en L.

## **Groep FL**

Tabellen XX t.e.m. XXV geven een overzicht van de Pearson-correlatiecoëfficiënten die berekend werden voor groep FL:

**Tabel XX: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep FL, SPE kolomtype Strata™-X.**

BH IV/1	BH III/2	BH III/1	BH II/2	K IX/2	ZV7	HI/26	HI/25	HI/24	HI/22	HI/21	HI/20	HI/17	HI/16	HI/10	HI/1	X/FL
																HI/1
															80,67	HI/10
														63,18	72,32	HI/16
													60,46	82,26	75,27	HI/17
												50,01	72,25	74,02	66,52	HI/20
											65,05	82,81	69,45	85,95	97,69	HI/21
										70,33	74,07	60,85	99,62	64,99	73,30	HI/22
									48,67	77,71	45,58	98,34	48,34	80,42	69,07	HI/24
								98,81	54,16	85,47	50,87	98,68	53,69	85,50	77,35	HI/25
							57,25	48,46	91,82	81,64	78,24	59,49	91,60	68,74	84,87	HI26
						60,29	99,38	98,07	56,43	86,39	49,94	98,98	55,92	83,43	79,28	ZV7
					94,82	77,04	92,77	87,51	67,39	94,35	58,38	91,91	66,63	84,41	91,16	K IX/2
				88,34	98,09	50,40	98,52	99,60	52,42	77,75	45,50	98,99	52,00	80,58	69,71	BH II/2
			98,40	92,88	99,04	61,95	98,79	97,95	61,83	84,33	52,69	99,75	61,34	83,68	76,91	BH III/1
		99,26	99,65	89,62	98,69	53,90	98,90	99,46	55,16	80,13	46,44	99,55	54,86	80,86	71,90	BH III/2
	99,68	98,33	99,67	86,34	97,21	50,05	97,76	99,29	53,92	76,26	44,54	98,90	53,65	79,09	67,88	BH IV/1
69,20	73,64	79,81	70,34	92,46	80,70	91,78	78,23	69,77	79,78	96,10	69,16	77,65	78,94	81,09	95,22	L/28



**Tabel XXI: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep FL, SPE kolomtype Strata™-X-AIW.**

BH IV/1	BH III/2	BH III/1	BH II/2	K IX/2	ZV7	HI/26	HI/25	HI/24	HI/22	HI/21	HI/20	HI/17	HI/16	HI/10	HI/1	XAW/FL
																HI/1
															66,63	HI/10
														75,77	72,91	HI/16
													55,21	46,94	84,23	HI/17
												46,75	79,65	96,53	68,41	HI/20
											71,42	76,73	74,46	70,30	98,20	HI/21
										74,15	76,86	56,43	99,11	73,24	72,65	HI/22
									48,88	77,06	46,14	98,90	48,26	46,60	84,49	HI/24
								99,64	51,56	81,54	49,28	98,39	51,18	49,46	88,24	HI/25
							57,91	48,84	91,51	84,37	83,89	51,57	92,03	78,62	81,40	HI26
						67,06	97,56	96,11	62,33	88,56	56,63	95,55	61,90	55,04	94,30	ZV7
					69,37	77,11	61,63	59,04	74,46	72,11	65,70	61,43	74,05	58,36	75,67	K IX/2
				62,31	95,53	50,86	98,52	99,03	55,24	76,26	45,07	99,90	53,95	45,18	84,00	BH II/2
			99,76	60,41	96,27	51,95	99,14	99,49	54,61	77,72	47,57	99,76	53,64	47,95	85,12	BH III/1
		99,81	99,95	60,21	95,11	49,64	98,51	99,14	54,15	75,57	44,37	99,88	52,89	44,85	83,22	BH III/2
	52,42	50,41	53,14	60,56	51,64	51,23	48,63	49,14	64,37	52,09	46,82	54,65	62,84	44,75	51,31	BH IV/1
50,44	46,08	49,29	46,88	66,92	65,88	92,15	54,34	49,06	76,75	87,60	85,94	47,88	78,54	83,34	81,73	L/28

**Tabel XXII: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep FL, SPE kolomtype Strata™-X-C.**

BH IV/1	BH III/2	BH III/1	BH II/2	K IX/2	ZV7	HI/26	HI/25	HI/24	HI/22	HI/21	HI/20	HI/17	HI/16	HI/10	HI/1	XC/FL
																HI/1
															63,65	HI/10
														67,34	60,20	HI/16
													54,78	44,55	83,21	HI/17
												46,05	68,37	87,61	71,31	HI/20
										80,92	61,79	62,41	73,67	91,21		HI/21
										75,07	78,08	53,58	95,53	72,90	71,50	HI/22
									48,80	63,47	46,92	99,24	47,89	44,61	84,55	HI/24
								99,65	51,38	68,84	50,28	98,60	48,81	47,32	88,24	HI/25
							57,37	48,63	92,88	86,17	87,31	49,63	80,27	75,34	80,21	HI26
						49,80	94,87	99,09	54,00	61,57	44,69	99,94	55,09	43,55	83,16	ZV7
					63,41	63,01	54,88	56,26	77,49	56,84	49,57	62,79	84,75	56,21	60,46	K IX/2
				65,33	99,94	50,76	94,30	98,57	55,82	61,55	44,67	99,82	57,21	43,65	83,07	BH II/2
			99,74	61,78	99,89	49,65	95,19	99,32	53,36	61,68	44,90	99,84	54,06	43,95	83,25	BH III/1
		99,93	99,93	63,75	99,98	50,00	94,86	99,05	54,30	61,69	44,77	99,92	55,38	43,76	83,24	BH III/2
	99,83	99,96	99,58	60,24	99,82	48,86	95,48	99,58	51,91	61,60	44,88	99,81	52,40	43,77	83,19	BH IV/1
50,44	51,56	51,24	52,02	63,12	51,19	96,11	59,99	50,42	86,97	85,56	77,18	50,59	72,99	65,48	82,34	L/28

**Tabel XXIII: Pearson-correlatiecoëfficiënt voor amfetamine-gerelateerde stalen, groep FL, SPE kolomtype Strata™-Si-1.**

BH IV/1	BH III/2	BH III/1	BH II/2	K IX/2	ZV7	HI/26	HI/25	HI/24	HI/22	HI/21	HI/20	HI/17	HI/16	HI/10	HI/1	SI/FL
																HI/1
															72,80	HI/10
														42,55	67,68	HI/16
													68,15	58,56	81,42	HI/17
												65,58	49,29	61,71	80,79	HI/20
											83,76	77,50	54,70	74,94	94,77	HI/21
										73,39	76,91	80,37	54,81	65,81	71,93	HI/22
									48,36	53,72	46,86	64,80	99,29	42,48	67,57	HI/24
								99,67	50,37	59,06	50,06	66,84	98,94	45,67	72,38	HI/25
							57,88	49,12	86,49	87,85	88,31	77,52	50,86	73,63	89,76	HI26
						92,01	57,67	50,33	75,39	89,40	80,55	88,89	50,81	69,86	91,54	ZV7
					75,76	72,73	58,22	54,74	75,85	69,07	59,10	81,05	57,74	69,61	74,42	K IX/2
				72,71	65,31	51,31	48,32	49,17	71,72	54,48	46,57	87,60	54,29	46,02	51,63	BH II/2
			53,16	55,99	48,83	47,31	98,14	99,66	50,00	51,84	44,45	66,41	99,52	41,50	65,25	BH III/1
		53,16	100,00	72,71	65,31	51,31	48,32	49,17	71,72	54,48	46,57	87,60	54,29	46,02	51,63	BH III/2
	56,86	99,67	56,86	57,92	49,75	48,74	97,35	98,99	53,95	51,79	44,17	69,09	99,46	41,86	64,97	BH IV/1
77,57	48,26	77,79	48,26	67,45	85,94	87,11	86,26	79,89	71,29	87,09	78,28	80,49	79,74	64,90	95,94	L/28

BH IV/1	BH III/2	BH III/1	BH II/2	K IX/2	ZV7	HI/26	HI/25	HI/24	HI/22	HI/21	HI/20	HI/17	HI/16	HI/10	HI/1	FL 90%
																HI/1
																HI/10
																HI/16
																HI/17
																HI/20
																HI/21
																HI/22
																HI/24
																HI/25
																HI26
																ZV7
																K IX/2
																BH II/2
																BH III/1
																BH III/2
																BH IV/1
																L/28

**Tabel XXIV: Vergelijking van de Pearson-correlatiecoëfficiënten van groep FL voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. Een zwart ingekleurde kader betekent dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% is voor elk SPE kolomtype. Voor de wit ingekleurde kaders is minstens één Pearson-correlatiecoëfficiënt bij minstens één SPE kolomtype minder dan 90%.**

BH IV/1	BH III/2	BH III/1	BH II/2	K IX/2	ZV7	HI/26	HI/25	HI/24	HI/22	HI/21	HI/20	HI/17	HI/16	HI/10	HI/1	FL 95%
																HI/1
																HI/10
																HI/16
																HI/17
																HI/20
																HI/21
																HI/22
																HI/24
																HI/25
																HI26
																ZV7
																K IX/2
																BH II/2
																BH III/1
																BH III/2
																BH IV/1
																L/28

**Tabel XXV: Vergelijking van de Pearson-correlatiecoëfficiënten van groep FL voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. Een zwart ingekleurde kader betekent dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 95% is voor elk SPE kolomtype. Voor de wit ingekleurde kaders is minstens één Pearson-correlatiecoëfficiënt bij minstens één SPE kolomtype minder dan 95%.**

Als men

Tabel XXIV in beschouwing neemt, dan merkt men op dat er enige overeenkomst is tussen stalen van dumpinglocaties H en BH indien men de Pearson-correlatiecoëfficiënten bekijkt die men berekend heeft voor de vier gebruikte SPE kolomtypes.

95-Si	HI/1	HI/10	HI/16	HI/17	HI/20	HI/21	HI/22	HI/24	HI/25	HI/26	ZV7	K IX/2	BH II/2	BH III/1	BH III/2	BH IV/1	L/28
HI/1																	
HI/10																	
HI/16																	
HI/17																	
HI/20																	
HI/21																	
HI/22																	
HI/24																	
HI/25																	
HI/26																	
ZV7																	
K IX/2																	
BH II/2																	
BH III/1																	
BH III/2																	
BH IV/1																	
L/28																	

**Tabel XXVI: Vergelijking van de Pearson-correlatiecoëfficiënten van groep FL voor SPE kolomtypes Strata™-X, X-AW en X-C. Een zwart ingekleurde kader betekent dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 95% is voor elk van deze kolomtypes. Voor de wit ingekleurde kaders is minstens één Pearson-correlatiecoëfficiënt bij minstens één SPE kolomtype minder dan 95%.**

Indien men kolomtype Strata™-Si-1 niet zou betrekken in de vergelijking, dan zou de overeenkomst tussen stalen van H, BH maar ook ZV veel groter zijn.

Tabel XXVI geeft dit weer voor deze stalen waarbij de Pearson-correlatiecoëfficiënt minimaal 95% voor de drie andere SPE kolomtypes (Strata™-X-C, Strata™-X-AW en Strata™-X) is.

### 2.3. Andere

Hoewel alle stalen die het project bestreek konden ingedeeld worden in ofwel gerelateerd aan MDMA ofwel aan amfetamineproductie, zijn er twee monsternames die speciale aandacht verdienen omdat ze ook andere, niet direct verwachte componenten bevatten.

Ten eerste zijn er de stalen afkomstig van het ontmantelde laboratorium T, waaruit bleek dat er amfetamine volgens de Leuckart reductieve aminatie geproduceerd werd. In twee stalen hebben we naast de klassieke amfetamine-gerelateerde componenten eveneens cocaïne teruggevonden. De duidelijke aanwezigheid van residu's van een extractiesolvent doet ons vermoeden dat iemand getracht heeft om versneden cocaïne op te zuiveren. Het was niet mogelijk een idee te vormen over de schaal waarop dit gebeurd is. De retentietijd van cocaïne is 22.53 min.

Daarnaast hebben we gemerkt dat er in monsters afkomstig uit laboratorium B, hetwelk eveneens betrokken was bij de productie van amfetamine volgens het Leuckart proces, restanten aanwezig waren van mCPP (meta-chlorofenylpiperazine). Deze stof is samen met de twee regio-isomeren een gecontroleerde substantie in België sinds het in voege treden van een KB van 22.10.2006. Het is niet mogelijk een uitspraak te doen over het exact gevolgde productieproces. Er is trouwens een reële mogelijkheid dat men mCPP als farmaceutische grondstof het land heeft binnengesmokkeld om tenslotte enkel de base neer te slaan als zout (typisch het hydrochloride of dihydrochloride). Er waren meerdere onzuiverheden aanwezig, maar enkel *meta* en *para*-chloroaniline hebben we bevestigd op basis van retentietijd en massaspectrum. De retentietijden van *meta* en *para*-chloroaniline zijn respectievelijk 7.95 min en 8.03 min.

### 3. HSPME

Naast analyse via directe injectie omvat het project ook een luik over de analyse van vluchtige verbindingen via GC-HSPME/MS. De resultaten worden hier apart behandeld omdat ze niet gebruikt zijn om te zoeken naar eventuele verbanden tussen de stalen.

Tabel XXVII geeft een overzicht van de parameters die geselecteerd werden om een geautomatiseerde screening uit te voeren op het analyseresultaat:

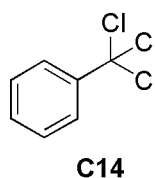
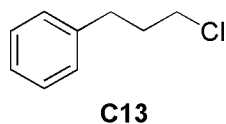
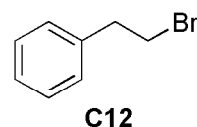
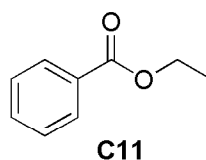
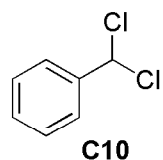
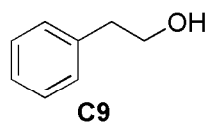
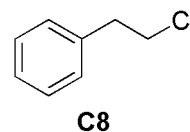
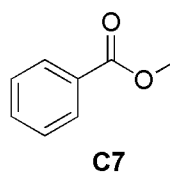
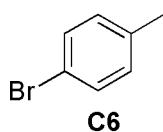
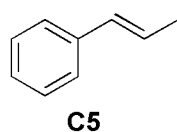
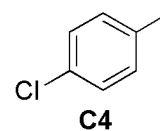
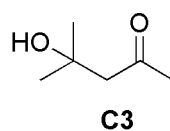
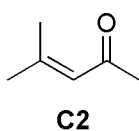
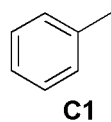
RT		som	voorkomen
4,58	tolueen (C1)	75	85,23
5,50	IS	88	100,00
6,72	mesityloxyde (C2)	21	23,86
9,30	diacetonolcohol (C3)	17	19,32
13,82	p-chlorotolueen (C4)	19	21,59
16,12	benzaldehyde (B19)	55	62,50
17,00	trans- $\beta$ -methylstyreen (C5)	36	40,91
17,27	1,2-methyleendioxybenzeen (A2)	20	22,73
17,72	benzylchloride (B10)	74	84,09
18,05	p-bromotolueen (C6)	0	0,00
20,62	acetofenon (B20)	75	85,23
21,15	methylbenzoaat (C7)	19	21,59
21,42	3,4-methyleendioxytolueen (A3)	23	26,14
21,60	2-chloroethylbenzeen (C8)	58	65,91
22,28	2-fenylethanol (C9)	1	1,14
23,00	$\alpha,\alpha$ -dichlorotolueen (C10)	12	13,64
23,17	fenyl-2-propanon (B1)	45	51,14
23,88	ethylbenzoaat (C11)	12	13,64
24,70	benzylcyanide (B12)	81	92,05
25,13	2-bromoethylbenzeen (C12)	20	22,73
25,33	3-chloro-1-fenylpropanon (C13)	1	1,14
25,60	$\alpha,\alpha,\alpha$ -trichlorotolueen (C14)	0	0,00
45,97	1-(3,4-methyleendioxyfenyl)-2-propanon (A1)	18	20,45

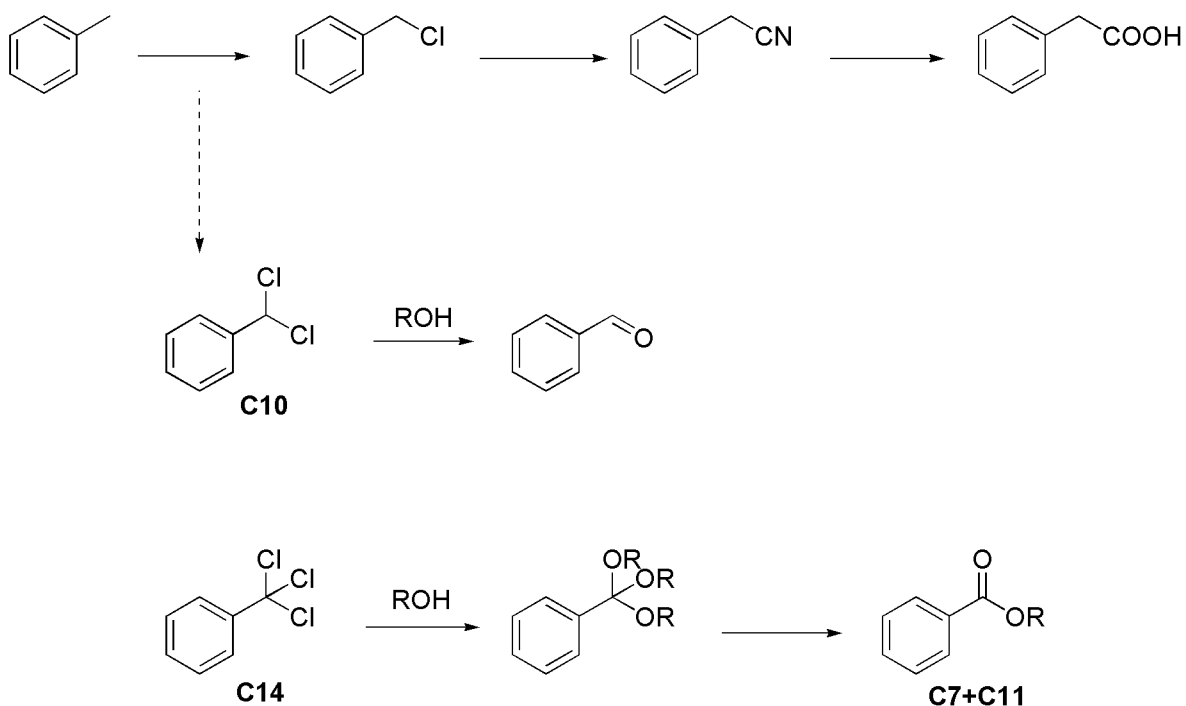
**Tabel XXVII: Overzicht van de parameters met retentietijd en hun procentuele voorkomen.**

Tijdens de analyses deden er zich enkele complicaties voor. Sterk zure matrices (bijvoorbeeld base opgelost in solvent verzadigd met zoutzuurgas) tastten de integriteit van de fiber aan. Verder bleken de resultaten moeilijk interpreteerbaar of waren de gevonden componenten weinig specifiek voor een gevolgde reactieweg. Mesityloxyde (C2) en diacetonolcohol (C3) wijzen allebei in de richting van het gebruik van aceton, maar de aanwezigheid is sterk afhankelijk van zuur of base in het mengsel, maar ook van de tijd.



Stoffen als **B19**, **B20** en **B12** hebben vanuit theoretisch standpunt een plaats in de synthese van amfetamine. Wij zagen **B10** als verre precursor voor **B1**. Men kan **B10** produceren vertrekkende uit toluen (**C1**). Dit zal onder andere  $\alpha,\alpha$ -dichlorotolueen (**C10**) en  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trichlorotolueen (**C14**) als nevenproducten geven. Hydrolyse van **C10**





zal leiden tot benzaldehyde (**B19**), waartegenover **C14** zal leiden tot benzoëzuur of esters ervan (**C7** en **C11**).

Tabel XXVII geeft aan dat we deze stoffen inderdaad teruggevonden hebben in bepaalde stalen. Wat ons echter verbaasde was dat stoffen als **B12** en **B20** via HSPME ook terug te vinden waren in stalen die MDMA-gerelateerd waren. De reden(en) hiervoor is ons niet bekend. Het terugvinden van 4-chlorotolueen (**C4**) is eveneens een interessante ontdekking. Deze component is in 21,59% van de onderzochte stalen teruggevonden en is mogelijk een nevenproduct uit de synthese van **B10**. Interessant alleszins is dat deze stof eveneens als contaminant vermeld werd voor een industriële bereiding van **B12** [47].

Gebaseerd op de ervaring die wij opgedaan hebben tijdens het project, kunnen we besluiten dat GC-HSPME/MS een interessante techniek is om meer informatie te vergaren over de identiteit van de gebruikte solventen. Ook om onderzoek te verrichten op de vluchtige componenten gevormd tijdens de productie is dit een aantrekkelijke techniek. Daartegenover staat dat de methode niet dezelfde rijkdom aan informatie kan verschaffen als directe injectie.

## Conclusie

---

In dit deel wordt een kort overzicht gegeven van de gebruikte methoden en resultaten alsook een algemene interpretatie van de bevindingen.

Voor de staalvoorbereiding werd gebruik gemaakt van vier verschillende types SPE-kolom:

- Strata™-X kolom: “reversed phase” voor apolaire tot matig polaire analyten in een waterige matrix.
- Strata™-Si-1: voor polaire analyten in apolaire anorganische matrix.
- Strata™-X-AW: anion uitwisselaar voor geladen analyten in een waterige of niet-polaire organische matrix.
- Strata™-X-C: kation uitwisselaar voor geladen analyten in een waterige of niet-polaire organische matrix.

Om eventuele verbanden aan te tonen tussen dumpingsites en/of ontmantelde laboratoria onderling, hebben we gebruik gemaakt van de Pearson-correlatiecoëfficiënt. Deze analysemethode gaf bevredigende resultaten in analoge projecten [35, 37, 42]. We hebben de Pearson-correlatiecoëfficiënten berekend voor stalen die met een bepaald SPE kolomtype behandeld werden. Om interpretatie van de gegevens te vergemakkelijken, werden de analyseresultaten vooraf in categoriën ingedeeld:

- MDMA
- Amfetamine:
  - S: weinig of geen componenten aantoonbaar
  - AL: amfetamine geproduceerd volgens Leuckart
  - AL2: sterk verdunde versie van AL
  - P2P: fenyl-2-propanon, precursor van amfetamine
  - FL: N-formylamfetamine, bekomen na Leuckart reactie van fenyl-2-propanon

Enkel de stalen behorende tot een bepaalde categorie werden met elkaar vergeleken. Er rekening mee houdende dat een staal eveneens via vier verschillende SPE kolomtypes geanalyseerd werd, betekent dit dat men per staal vier Pearson-correlatiecoëfficiënten berekent. Deze vier resultaten werden naast elkaar gelegd. Als algemene richtlijn geeft men aan dat er vanaf 90% een sterke positieve associatie aanwezig is tussen de Pearson-correlatiecoëfficiënten. We hebben deze resultaten met elkaar vergeleken waarbij voor alle gebruikte kolomtypes de Pearson-correlatiecoëfficiënt meer dan 90% en meer dan 95% bedroeg.

## **MDMA**

We hebben drie dumpingsites onderzocht die gerelateerd werden aan de productie van MDMA, namelijk HA, HZ en NP. In totaal werden 76 analyses uitgevoerd die we hebben gerelateerd aan de productie van MDMA. De politie vermoedde dat er een verband was tussen de dumpinglocaties HA en HZ. De analyseresultaten kan men terugvinden in tabel I. Voorbeelden van chromatogrammen vindt men in bijlage.

Een lijst van parameters (lijst 1) werd opgesteld om eventuele verbanden tussen de analyseresultaten aan te tonen. De Pearson-correlatiecoëfficiënten werden berekend per gebruikt SPE kolomtype. Een overzicht van deze berekeningen kan men terugvinden in de tabellen II tot en met V.

Daarna werd vergeleken in welke gevallen de Pearson-correlatiecoëfficiënt meer dan 90% bedroeg voor elk van de vier gebruikte SPE kolomtypes. Dit wordt gevisualiseerd in tabel VI. Men merkt dat er een zekere associatie is tussen stalen van HA, HZ en NP, zowel met stalen afkomstig van dezelfde locatie als van andere locaties. Bij het verstrengen van het criterium van 90% naar 95% zien we nog steeds bepaalde associaties opduiken. Dit wordt aangetoond in tabel VII. Opvallend is misschien dat er nog wel overeenkomsten zijn tussen stalen van HA en HZ onderling maar niet meer met NP. In het geval van NP echter hadden we de indruk dat het een “mengvat” betrof waarin men afval van verschillende stadia in de productie van MDMA had samengevoegd.

## **Amfetamine**

In het totaal werden 412 analyses gecategoriseerd als amfetamine-gerelateerd. Zoals beschreven werden de resultaten ingedeeld per gebruikt SPE kolomtype maar ook op basis van de inhoud: betreft het eindproduct (AL), solventafval (S), intermediair N-formylamfetemine (FL), sterk verdund eindproduct (AL2) of afval van de precursor fenyl-2-propanon (P2P). We hebben geen stalen uit de groepen AL2 en S met elkaar vergeleken wegens de lage relevantie hiervan.

Van de overige groepen was P2P de kleinste. De Pearson-correlatiecoëfficiënten kan men terugvinden in tabel IX. Uit deze resultaten kan men afleiden dat er slechts twee stalen zijn waarbij voor de vier gebruikte SPE kolomtypes de correlatiecoëfficiënt steeds meer dan 90% bedraagt: K XIII/7 en ZV12. Ze halen echter niet het 95% criterium.

Groep AL is een relatief grote categorie. Men kan de berekende Pearson-correlatiecoëfficiënten terugvinden voor de vier gebruikte SPE kolomtypes in tabel X tot en met XIII. De berekende waarden worden met elkaar vergeleken: tabel XIV geeft een overzicht van deze AL-stalen voor dewelke de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% bedraagt voor alle vier gebruikte SPE kolomtypes. Tabel XV verengt dit criterium tot 95%. Indien we enkel naar het 90%-criterium kijken, dan zien we meerdere verbanden verschijnen: stalen van H I en II tonen een sterke verwantschap met elkaar, maar ook met stalen van dumpinglocatie ZV en labo G. Enkel voor dumpinglocatie K lijkt er geen enkel verband te bestaan met de andere onderzochte stalen. Bij de verenging van het criterium naar 95% verdwijnen de meeste van de mogelijke verbanden, maar zien we nog steeds een sterke correlatie tussen dumpinglocatie H I en laboratorium G. Ook tussen dumpingsites BH en ZV kan men een correlatie aantonen.

Enkele stalen van dumpingsites H I, II en III werden met slechts twee kolomtypes geanalyseerd, namelijk Strata™-X-AW (tabel XVI) en Strata™-X-C (tabel XVII). De Pearson-correlatiecoëfficiënten werden met elkaar vergeleken. Dit wordt gevisualiseerd in tabel XVIII voor 90% overeenkomst en in tabel XIX voor 95% overeenkomst voor de twee gebruikte kolomtypes. Ook hier zien we vergelijkbare resultaten: sterke verwantschap voor stalen afkomstig van H I, II en III met elkaar, maar eveneens met dumpingsite ZV en laboratorium G. Eveneens is er een zekere correlatie met dumpinglocatie BH en laboratoria T en L.

Vervolgens is er nog groep FL. De Pearson-correlatiecoëfficiënten berekend voor de stalen die tot deze groep behoren zijn samengevat in tabellen XX tot en met XXIII. In Tabel XXIV kan men zien voor welke stalen de correlatiecoëfficiënt meer dan 90% voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. Tabel XXV maakt dezelfde vergelijking maar verengt het criterium tot 95%. Voor beide criteria zien we enkele overeenkomsten voor stalen van H I en BH. Indien we kolomtype Si-1 niet in rekening brengen, ziet men veel meer mogelijke verbanden verschijnen, vooral dan tussen H I en BH. Ook ziet men een mogelijke relatie met dumpingsite ZV. Dit wordt aangetoond in tabel XXVII.

De resultaten van deze drie groepen worden samengevat in tabel XXVIII en tabel XXIX. In tabel XXVIII wordt een overzicht gegeven van deze dumpingsites en laboratoria waarvoor een relatie aangetroffen werd. Hier hield men er rekening mee dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt minstens 90% moest zijn voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. In tabel XXIX wordt een eenzelfde overzicht gegeven maar met het criterium verhoogd tot 95%. Indien we ons beperken tot het 90% criterium, dan zien we dat er verbanden kunnen aangetoond worden tussen H I en BH voor zowel groep FL als AL. Bij aanpassen van het criterium tot 95% is er geen enkele dumpinglocatie of laboratorium waar voor meer dan één groep verbanden kunnen aangetoond worden. Dit overzicht moet echter met de nodige voorzichtigheid benaderd worden. Beide tabellen houden geen rekening met het aantal stalen dat aan een bepaalde groep is toegewezen per locatie. Gezien we enkel stalen aan groep P2P hebben gekoppeld uit ZV, K en H (I en II), is het logisch dat men geen verband kan leggen tussen B en T voor deze groep. Daarnaast hebben we bijvoorbeeld één staal uit ZV tot groep FL gerekend, terwijl er dit vier waren uit BH. Dit kan men niet terugvinden in deze tabellen.

## **HSPME**

De resultaten verkregen via GC-HSPME/MS worden als niet-conclusief beschouwd. De techniek geeft interessante informatie over o.a. het gebruik van welbepaalde solventen, maar de waarde als geautomatiseerde methode voor het verkrijgen van positioneel strategische informatie is beperkt. De identiteit van de gevonden parameters laat weinig differentiatie tussen de geanalyseerde stalen toe, wat het zoeken naar betrouwbare verbanden bemoeilijkt.

<b>P2P: 90%</b>	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

<b>AL: 90%</b>	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

<b>FL: 90%</b>	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

<b>SOM: 90%</b>	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

Tabel XXVIII: Overzicht van de stalen waarvoor een relatie gevonden is. Zwart = relatie aanwezig; wit = geen relatie gevonden. De laatste tabel (SOM) geeft een vergelijking voor de groepen P2P, AL en FL. Zwart = relatie gevonden in alle drie de groepen,; donkergrijs = relatie gevonden in twee van de drie groepen; lichtgrijs = verband aangetroffen in slechts één groep. Deze tabel houdt rekening met een minimale Pearson-correlatiecoëfficiënt van 90% voor de alle geanalyseerde SPE kolomtypes.

P2P: 95%	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

AL: 95%	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

FL: 95%	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

SOM: 95%	HI	HII	HIII	ZV	K	BH	L	B	G	T	N	A
HI												
HII												
HIII												
ZV												
K												
BH												
L												
B												
G												
T												
N												
A												

Tabel XXIX: Overzicht van de stalen waarvoor een relatie gevonden is. Zwart = relatie aanwezig; wit = geen relatie gevonden. De laatste tabel (SOM) geeft een vergelijking voor de groepen P2P, AL en FL. Zwart = relatie gevonden in alle drie de groepen,; donkergrijs = relatie gevonden in twee van de drie groepen; lichtgrijs = verband aangetroffen in slechts één groep. Deze tabel houdt rekening met een minimale Pearson-correlatiecoëfficiënt van 95% voor de alle geanalyseerde SPE kolomtypes.



## **Interpretatie van de correlatiecoëfficiënten**

Een belangrijke vraag die we ons moeten stellen is hoe de Pearson-correlatiecoëfficiënten moeten geïnterpreteerd worden. Voorzichtigheid is immers geboden om geen verkeerde causale verbanden te leggen. Men kan op basis van de correlatiecoëfficiënten een indicatie verkrijgen over het causale verband tussen de onderzochte stalen, maar de oorzaken die aanleiding geven tot het verband zijn niet altijd met zekerheid bepaald.

Beschouwen we bijvoorbeeld de relatie gevonden tussen K XIII/7 en ZV12, beide amfetamine-gerelateerde stalen uit groep P2P (tabel IX). Voor de vier SPE kolomtypes berekenen we telkens een correlatie van meer dan 90%. Maar wat betekent dit? Zijn beide fenyl-2-propanonstalen volgens dezelfde methode gesynthetiseerd? Betrokken beide laboratoria (er van uitgaande dat het verschillende laboratoria zijn natuurlijk) hun precursoren van dezelfde bron? Of is het toeval?

Dezelfde vragen moet men zich bij de andere analyses eveneens stellen, bijvoorbeeld bij de vergelijking van BH III/1 met HI/25, beide stalen uit groep FL (tabel XXV). De stalen vertonen een correlatiecoëfficiënt van meer dan 95% voor de vier gebruikte SPE kolomtypes. Maar wat betekent deze correlatie? Is het afval afkomstig uit hetzelfde labo? Betreft het verschillende laboratoria die dezelfde precursoren gebruiken? Of is het toeval? Deze informatie kan men niet afleiden uit het gebruik van de correlatiecoëfficiënten.

Het grootste probleem bij het zoeken naar verbanden in synthetisch afval is de hoge variabiliteit die men aantreft van staal tot staal. Zo kunnen de producenten het afval verkregen uit meerdere syntheses samenvoegen en op deze manier een vertekend beeld geven. Als dusdanig kan het al moeilijk zijn om relaties tussen stalen van dezelfde locatie met elkaar in relatie te brengen, laat staan met stalen afkomstig van andere locaties. En indien men verbanden kan terugvinden tussen stalen van verschillende locaties, dan nog moet rekening houden met de redenen waarom dit zou kunnen zijn en of het geen toeval is. Door echter gebruik te maken van vier verschillende SPE kolomtypes hebben we getracht de factor "toeval" te verminderen. Toch blijft de interpretatie van de resultaten een moeilijk onderdeel.

Als dusdanig besluiten wij dat het voorspellend karakter van de analyse van synthetisch afval met de nodige wetenschappelijke voorzichtigheid moet geïnterpreteerd worden. Anderzijds is de chromatografische analyse van het syntheseafval zeker niet waardeloos. Hoewel het misschien moeilijk is om vooraf de

verbanden te voorspellen, is het een interessante techniek om met gedetailleerde kennis achteraf de resultaten in wetenschappelijk perspectief te zetten. Daarnaast kan de analyse van syntheseafval informatie verschaffen over veranderingen in de productiemarkt hetgeen als wetenschappelijke meerwaarde kan gezien worden inzake de problematiek van de clandestiene productie van drugs in onze maatschappij. In dit opzicht willen we bijvoorbeeld de stoffen **B15** en **B17** vermelden.

Tot slot willen we antwoorden formuleren op de in de doelstellingen gestelde vragen:

- Is het mogelijk om via chemische analyse van clandestiene stortplaatsen van syntheseafval al dan niet een verband te leggen tussen verschillende stortplaatsen enerzijds, en/of tussen stortplaats en productiesite anderzijds?

*Het wetenschappelijk onderzoek rond de chemische analyse van clandestiene stortplaatsen en syntheseafval kan nuttig zijn wanneer er terugkoppeling mogelijk is. Indien er reeds vermoedens zijn van mogelijke verbanden tussen stortplaats en laboratorium of tussen stortplaatsen onderling, dan kan dit wetenschappelijk onderzoek, gebaseerd op de reeds bestaande vermoedens, een ondersteunende en eventueel bevestigende rol spelen. Wij raden echter niet aan om de resultaten van het onderzoek als alleenstaand gegeven te beschouwen als een mogelijk bewijs van verbanden.*

- Indien ja, welke parameters kunnen dan daarvoor gebruikt worden en hoe kan men deze parameters automatiseren?

*Aangezien de resultaten van het onderzoek op zichzelf onvoldoende sterk staan om met zekerheid verbanden aan te tonen tussen verschillende stortplaatsen enerzijds en/of tussen stortplaats en productiesite anderzijds, is de gestelde vraag niet meer van toepassing.*

*Toch kunnen de parameters, welke gebruikt werden in de geautomatiseerde GC/MS screening (lijst 1, lijst 2, tabel XXVII), gebruikt worden bij verder onderzoek in dit domein.*

- Welk is de waarde van een chemische profilering van clandestien gedumpte syntheseafvalstoffen voor justitie?

*Aangezien finaal werd besloten dat dit wetenschappelijk onderzoek op zichzelf niet kan leiden tot het met zekerheid vaststellen van verbanden tussen dumpingsplaatsen en/of laboratoria, zagen wij geen toegevoegde waarde in het aanstellen van een jurist om de waarde voor justitie te bepalen. Verder onderzoek is vereist in dit domein alvorens de justitiële waarde van zulk onderzoek te valoriseren.*

# Glossarium

---

(Nor)adrenaline	Een in het lichaam voorkomende neurotransmitter of hormoon, die een sterk opwekkende werking heeft. Het komt voor ter hoogte van de hersenen en in de zenuwuiteinden.
Acetylcholine	Neurotransmitter die voornamelijk tussenkomt in de prikkeloverdracht van zenuw naar skeletspier.
Amfetamine	Amfetamine is een synthetische drug met een stimulerend en eetlustremmend effect. Het gebruik is verslavend en gewenning kan opreden.
Apolair	Niet geladen. Apolaire verbindingen zijn niet oplosbaar in water.
Buffer	Een zuurteregelaar. Deze houdt de zuurtegraad van een andere stof onder controle.
Carry-over	Overdracht van componenten van het eerder geanalyseerde staal naar het volgende geanalyseerde staal.
Chromatogram	Hierin zijn de chemische stoffen als een piek weergegeven. Elke piek in een chromatogram staat voor een andere stof; de oppervlakte van de piek is een maat voor de hoeveelheid van die stof.
Cognitief	Verstandelijk
Decongestivum	Middel dat een overvloedige bloedtoevoer naar een orgaan vermindert.
Dopamine	Stof die fungeert als neurotransmitter op verschillende plaatsen in het lichaam. Het vormt ook de precursor van de hormonen adrenaline en noradrenaline. Dopamine speelt een rol in het ervaren van genot, blijdschap en welzijn.
Fenylethylamine	Stof met molecuulformule is $C_8H_{11}N$ . Dit is een lichaamseigen stof die ook synthetisch kan aangemaakt worden. Ze is ook te vinden in chocolade, kaas en rode wijn.
Gaschromatografie	Scheidingsmethode voor gas- en dampmengsels. De verdeling van de componenten tussen de stationaire en de

	<p>mobile fase treedt op doordat de mobiele fase (het draaggas) over de stationaire fase stroomt. De componenten verdelen zich dan over de verschillende fasen volgens het principe dat gelijkaardige componenten elkaar aantrekken.</p>
Halfwaardetijd	De tijd waarna van de oorspronkelijke hoeveelheid nog precies de helft over is.
HSPME	“headspace solid-phase microextraction”. Dit is een techniek waarbij de bovenstaande gasfase van een vaste stof of vloeistof in contact wordt gebracht met een absorberende vezel. Hierbij worden de vluchtige componenten op de vezel geconcentreerd.
Hypotensie	Lage bloeddruk (onderdruk onder 50 mmHg)
Liner	Glazen buis (5-10 cm) als onderdeel van de gaschromatograaf waarin het staal wordt gespoten. Het dient als tussenreservoir voor het staal op de kolom terecht komt.
MAO-enzymen	Monoamineoxidase-enzymen. Dit zijn stoffen die zorgen voor de afbraak van noradrenaline
Massaspectrometrie	Bij massaspectrometrie worden moleculen in de gasfase geïoniseerd en vervolgens versneld in een elektrisch veld. De ionen worden gescheiden op basis van hun verhouding massa/lading (m/z). Elk molecuul heeft een typische fragmentatie en kan zo herkend worden.
Massaspectrum	Resultaat van massaspectrometrie. Het is een verzameling van pieken waaruit de identiteit van een stof kan afgeleid worden aan de hand van de retentietijd en de verhouding massa/lading.
MDMA	staat voor 3,4-methyleendioxyamfetamine. Dit is de actieve stof in XTC tabletten welke een euforisch effect veroorzaakt en het prestatievermogen verhoogt. Bij regelmatig gebruik kan gewenning en verslaving optreden.
Narcolepsie	Een neurologische afwijking die gekenmerkt wordt door onweerstaanbare perioden van slaap en slaapproblemen in het algemeen.
Neurotransmitter	molecuul dat wordt gebruikt voor de signaaloverdracht tussen zenuwcellen
Obesitas	Overgewicht, zwaarlijvigheid

Orale toediening	Toediening via de mond
Pearson coëfficiënt	Uit een steekproef wordt een schatting van de correlatiecoëfficiënt verkregen door de Pearson-correlatiecoëfficiënt. Deze varieert van 0 (geen relatie) tot +1 (perfect positief verband) of -1 (perfect negatief verband). Hoe verder deze verwijderd is van 0, hoe nauwkeuriger men de uitslag van de ene variabele kan voorspellen op grond van de uitslag van de andere variabele.
Polair	Geladen. Polaire verbindingen zijn oplosbaar in water.
Precursor	Een stof die dient als voorloper van een andere stof. Van hieruit start de reactie
Retentietijd	De tijd die componenten nodig hebben om de kolom te verlaten, de tijd die verloopt tussen het inbrengen van het mengsel en het verschijnen van een piek in het chromatogram. Deze tijd is afhankelijk van de chemische structuur en de daaruit voortvloeiende chemische eigenschappen van de stof.
Safrol	Chemische formule $C_{10}H_{10}O_2$ . Het kan worden gevonden in onder andere nootmuskaat, kaneel, anijs en zwarte peper. Het is een typisch aroma dat vroeger gebruikt werd in bieren, thees, zepen en parfums. Vandaag staat de stof vooral gekend als basisgrondstof voor de synthese van MDMA.
Schedule I	Dit is een lijst van gereguleerde drugs in de Verenigde Staten van Amerika. Deze lijst bevat substanties met een hoog risico op misbruik alsook de substanties niet aanvaard voor medisch gebruik.
Serotonine	Neurotransmitter die betrokken is bij stemming, zelfvertrouwen, slaap en emoties. Ook heeft het een belangrijke rol in de verwerking van pijnprikkels.
Solvent delay time	De tijd nodig voor het solvens om van de GC te komen. Na deze tijd wordt de massaspectrometer gestart. Deze wordt ingesteld om te voorkomen dat het solvens in de massaspectrometer terechtkomt.
Solvent	Oplosmiddel
SPE	“solid-phase extractie”. Dit is een opzuiveringsmethode waarbij het te onderzoeken staal over een vaste fase wordt geleid en waarbij bepaalde stoffen (gelijkaardig aan de vaste fase) vastgehouden worden.

Speed	Straatnaam voor (meth)amfetamine.
Synaps	Ruimte in de verbinding tussen zenuwcellen
Tailing	In een chromatogram kan een bepaalde piek tailing vertonen. Hierbij wordt de staart van de piek langer uitgerekt, waardoor de piek niet meer symmetrisch is.

## Literatuurlijst

---

1. Europese Commissie Belastingen & Douane-Unie, *Een cruciale slag in de strijd van de EU tegen drugs*. 2006.
2. Europol, *The "dirty" and dangerous side effects of synthetic drugs production*. Microgram, 2003. **April**.
3. Courtwright, D.T., *Forces of Habit: Drugs and the Making of the Modern World*, Cambridge: Harvard University Press.
4. Rasmussen, N., *Making the first anti-depressant: amphetamine in American medicine, 1929-1950*. J Hist Med Allied Sci, 2006. **61**(3): p. 288-323.
5. Perrine, D.M., *The Chemistry of Mind-Altering Drugs*. 1996, Washington: American Chemical Society.
6. Stolaroff, M.J., *The Secret Chief Revealed*. 2004, USA: Multidisciplinary Association for Psychedelic Studies (MAPS).
7. Cadet, J.L., et al., *Neurotoxicity of substituted amphetamines: molecular and cellular mechanisms*. Neurotox Res, 2007. **11**(3-4): p. 183-202.
8. Muntan, C.D. and V. Tuckler, *Cerebrovascular accident following MDMA ingestion*. J Med Toxicol, 2006. **2**(1): p. 16-8.
9. Sauvageau, A., *Death from a possible anaphylactic reaction to ecstasy*. Clin Toxicol (Phila), 2008. **46**(2): p. 156.
10. Schifano, F., *A bitter pill. Overview of ecstasy (MDMA, MDA) related fatalities*. Psychopharmacology (Berl), 2004. **173**(3-4): p. 242-8.
11. Baselt, R.C., *Disposition of toxic drugs and chemicals in man*. Vol. 5th edition. 2000, Foster City, California.
12. Andersson, K., et al., *Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines III. Development of the gas chromatographic method*. Forensic Sci Int, 2006, **169**(1): p. 50-53.
13. Andersson, K., et al., *Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines IV. Optimisation of sample preparation*. Forensic Sci Int, 2006, **169**(1): p. 64-76.



14. Lock, E., et al., *Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines V Determination of the variability of the optimised method.* Forensic Sci Int, 2006, **169**(1): p. 77-85.
15. Andersson, K., et al., *Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines VI Evaluation of methods for comparison of amphetamine.* Forensic Sci Int, 2006, **169**(1): p. 86-99.
16. Aalberg, L., et al., *Development of a harmonized method for the profiling of amphetamines. I. Synthesis of standards and compilation of analytical data.* Forensic Sci Int, 2005. **149**(2-3): p. 219-29.
17. Aalberg, L., et al., *Development of a harmonized method for the profiling of amphetamines. II. Stability of impurities in organic solvents.* Forensic Sci Int, 2005. **149**(2-3): p. 231-41.
18. Rashed, A.M., R.A. Anderson, and L.A. King, *Solid-phase extraction for profiling of ecstasy tablets.* J Forensic Sci, 2000. **45**(2): p. 413-7.
19. Ulrich, S., *Solid-phase microextraction in biomedical analysis.* J Chromatogr A, 2000. **902**(1): p. 167-94.
20. Vas, G. and K. Vekey, *Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis.* J Mass Spectrom, 2004. **39**(3): p. 233-54.
21. Adams, R. and A.F. Thal, *Benzyl cyanide*, in *Organic Syntheses*. 1922. p. 9.
22. Julian, P.L., et al., *a-Phenylacetonitrile*, in *Organic Syntheses*. 1938. p. 66.
23. Julian, P.L. and J.J. Oliver, *Methyl Benzyl Ketone (B) From a-Phenylacetoacetonitrile*, in *Organic Syntheses*. 1938. p. 54.
24. Hurd, C.D. and C.L. Thomas, *Preparation of Dibenzyl Ketone and Phenylacetone.* J. Am. Chem. Soc., 1936. **58**(7): p. 1240.
25. Kürti, L. and B. Czakó, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis.* 2005: Elsevier. 758.
26. Nakai, M. and T. Enomiya, *Process for Producing Phenylacetones.* 1987, Ube Industries, Ltd., Ube: Japan. p. 1-36.
27. Tsuji, J., *Synthetic Applications of the Palladium-Catalyzed Oxidation of Olefins to Ketones.* Synthesis, 1984(5): p. 369-384.
28. Cox, M. and G. Klass, *Synthesis by-products from the Wacker oxidation of safrole in methanol using r-benzoquinone and palladium chloride.* Forensic Sci. Int., 2006. **164**(2-3): p. 138-147.

29. Trachsel, D. and N. Richard, *Psychedelische Chemie*. 2000: Nachtschatten Verlag. 430.
30. Teuscher, E., *Medicinal Spices*. 2006: CR Press.
31. Błachut, D., K. Wojtasiewicz, and Z. Czarnocki, *Some pyridine derivatives as "route-specific markers" in 4-methoxyamphetamine (PMA) prepared by the Leuckart method* *Studies on the role of the aminating agent in their distribution in the final product*. *Forensic Sci. Int.*, 2005. **152**(2-3): p. 157-173.
32. Błachut, D., K. Wojtasiewicz, and Z. Czarnocki, *Identification and synthesis of some contaminants present in 4-methoxyamphetamine (PMA) prepared by the Leuckart method*. *Forensic Sci. Int.*, 2002. **127**(1-2): p. 45-62.
33. Waumans, D., N. Bruneel, and J. Tytgat, *Anise oil as para-methoxyamphetamine (PMA) precursor*. *Forensic Sci. Int.*, 2003. **133**(1-2): p. 159-170.
34. Poortman-van der Meer, A. and E. Lock, *Identification of 4-tert-Butylamphetamine In Clandestine Amphetamine Samples*. *J. Clandestine Lab. Invest. Chem. Assoc.*, 2006. **16**(2): p. 23-27.
35. Dujourdy, L., et al., *Drug intelligence based on organic impurities in illicit MA samples*. *Forensic Sci. Int.*, 2008. **177**(2-3): p. 153-161.
36. Forbes, I.J. and K.P. Kirkbride, *The Origin of Alkenes in Illicit Amphetamine: An Examination of the Illicit Synthesis of Phenyl-2-Propanone*. *J. Forensic Sci.*, 1992. **37**(5): p. 1311-1318.
37. Andersson, K., et al., *Development of a Harmonised Method for the Profiling of Amphetamines VI. Evaluation of Methods for Comparison of Amphetamine*. *Forensic Sci. Int.*, 2007. **169**(1): p. 86-99.
38. Gimeno, P., et al., *A study of impurities in intermediates and 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) samples produced via reductive amination routes*. *Forensic Sci. Int.*, 2005. **155**(2-3): p. 141-157.
39. Waumans, D., et al., *A Rapid and Simple GC/MS Screening Method for 4-Methoxyphenol in Illicitly prepared 4-Methoxyamphetamine (PMA)*. *Microgram Journal*, 2003. **1**(3-4): p. 184-189.
40. Gimeno, P., et al., *A contribution to the chemical profiling of 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) tablets*. *Forensic Sci. Int.*, 2002. **127**(1-2): p. 1-44.

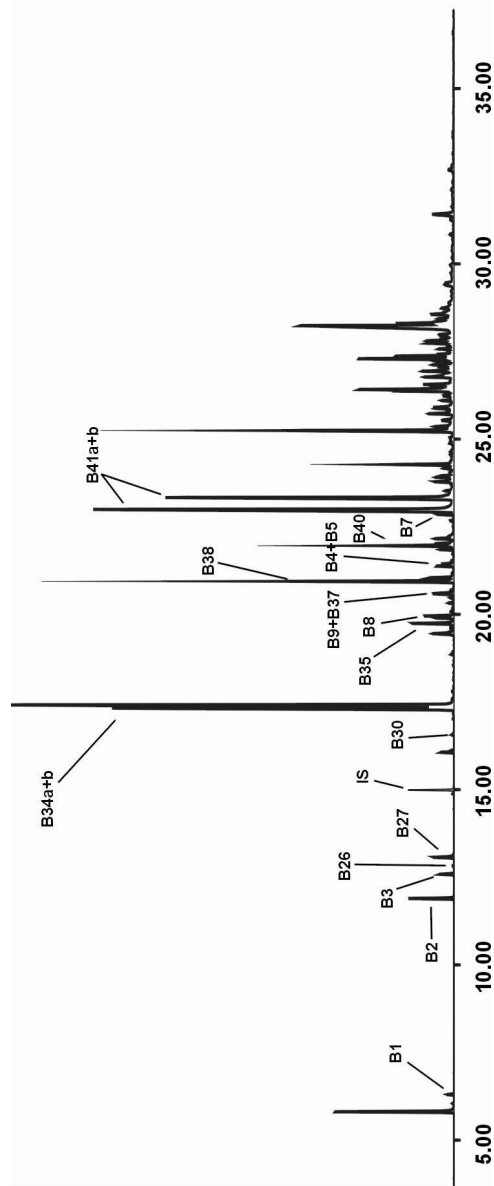
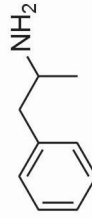
41. van Deursen, M.M., E.R.A. Lock, and A.J. Poortman-van der Meer, *Organic impurity profiling of 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) tablets seized in the Netherlands*. *Sci. Justice*, 2006. **46**(3): p. 135-152.
42. Devuyst, E., S. Lamping, and A. Verstraete, *Profileren van ecstasycapletten*. Wetenschap en maatschappij. 2007: Academia Press. 149.
43. Verweij, A.M.A. and A.G.A. Sprong, *A note about some impurities in commercially available piperonylmethylketone*. *Microgram*, 1993. **26**(9): p. 209.
44. Aalberg, L., et al., *Development of a Harmonised Method for the Profiling of Amphetamines II. Stability of Impurities in Organic Solvents*. *Forensic Sci. Int.*, 2005. **149**(2-3): p. 231-241.
45. Świst, M., J. Wilamowski, and A. Parczewski, *Determination of synthesis method of ecstasy based on the basic impurities*. *Forensic Sci. Int.*, 2005. **152**(2-3): p. 175-184.
46. Świst, M., J. Wilamowski, and A. Parczewski, *Basic and neutral route specific impurities in MDMA prepared by different synthesis methods. Comparison of impurity profiles*. *Forensic Sci. Int.*, 2005. **155**(2-3): p. 100-111.
47. Ostrovskaya, Y.A., et al., *Secondary processes in the reaction for the preparation of benzyl cyanide*. *Pharm. Chem. J.*, 1975. **9**(1): p. 29-31.

# Appendix

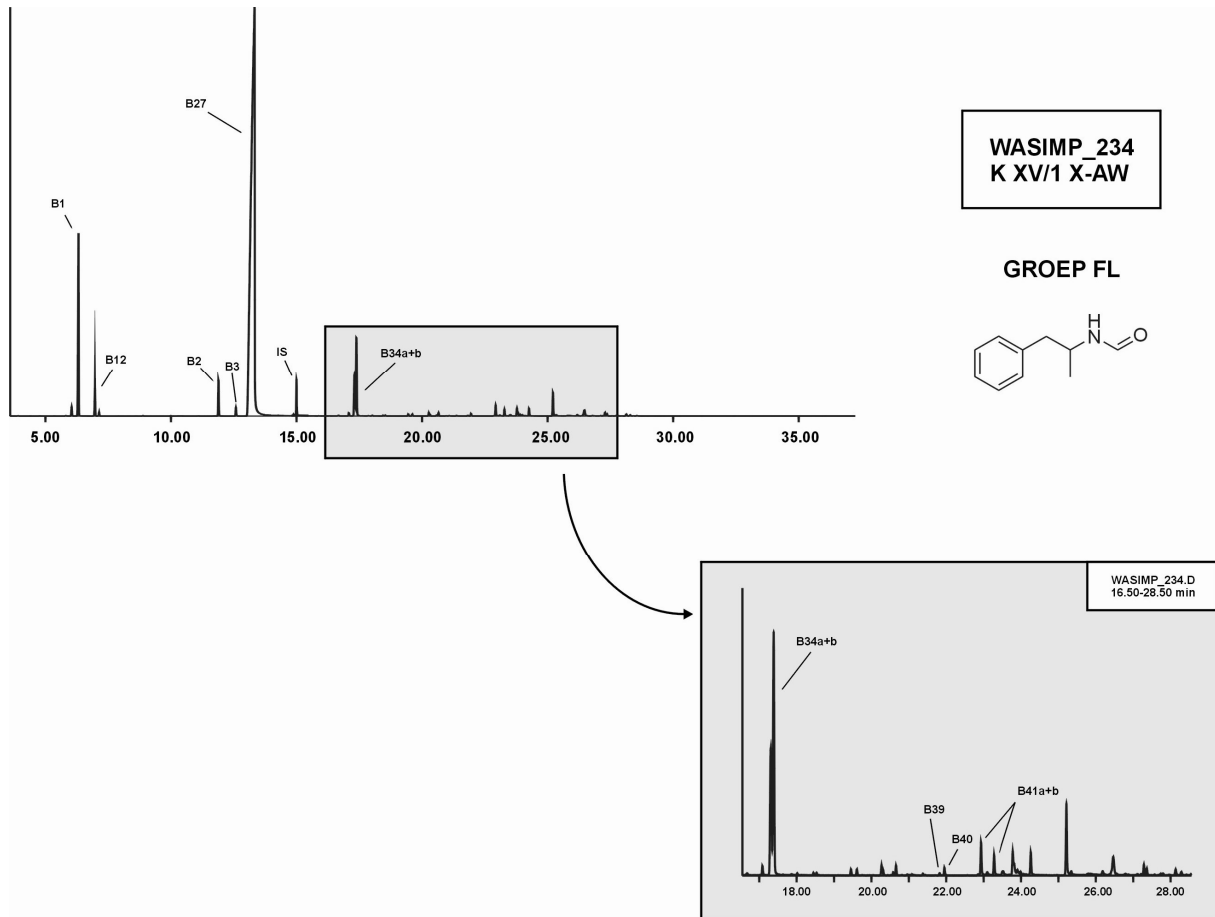
---

WASIMP\_277  
BH I/4 X

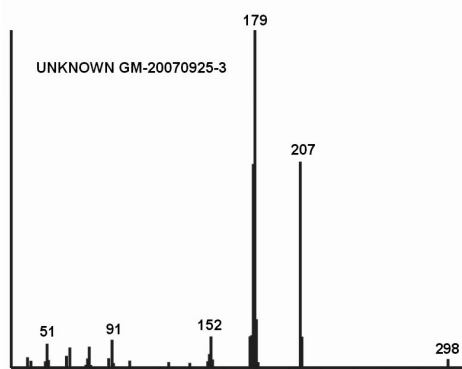
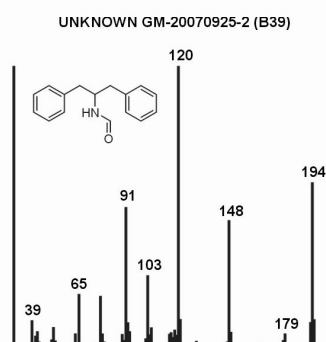
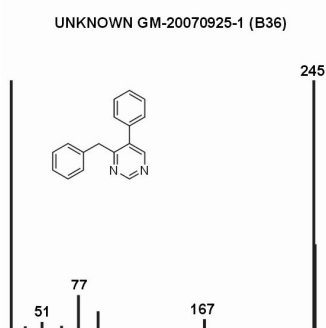
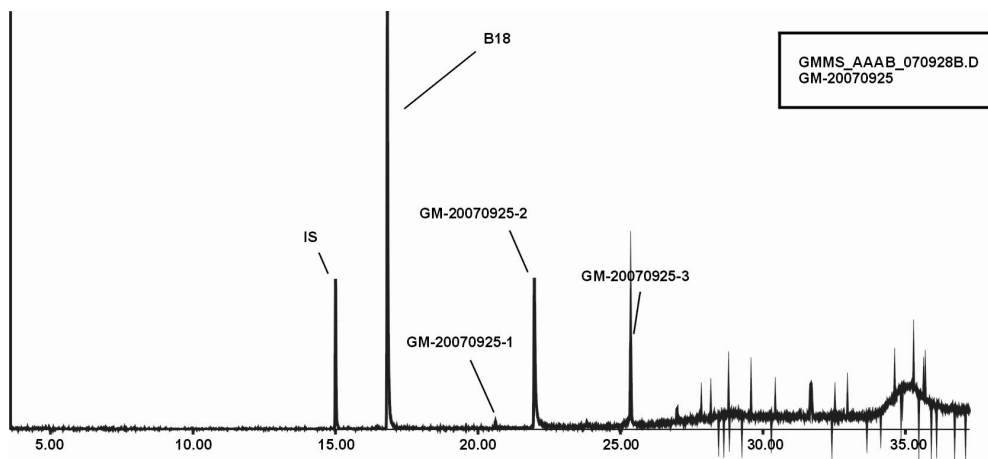
GROEP AL



Voorbeeld van een chromatogram dat gecategoriseerd werd onder de groep AL (amfetamine Leuckart).



Voorbeeld van een chromatogram dat gecategoriseerd werd onder de groep FL (N-formylamfetamine Leuckart).



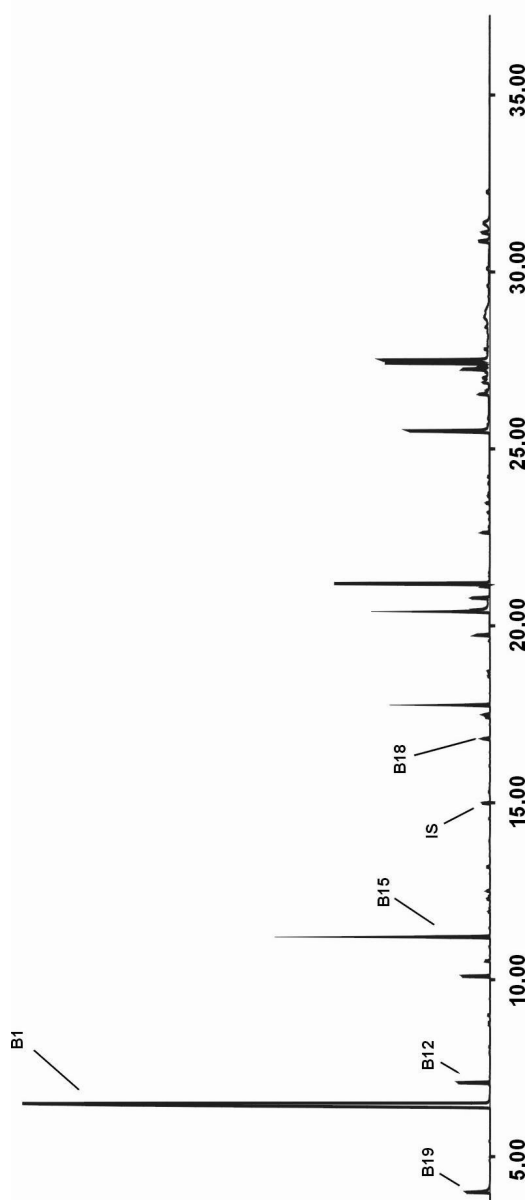
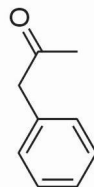
In een 10mL RB brengt men 1mL **B18** en 1mL formamide. Men verwarmt op zandbad tot 180°C met magnetisch roeren. Na 5h30 reactietijd laat men afkoelen tot kamertemperatuur. Men bekomt een donkerbruine olie die geanalyseerd wordt via GC-MS (GMMS\_AAAB\_070928B).



Chromatogram en massaspectra bekomen na de Leuckart reductieve aminatie van 1,3-difenylaceton. Van de onbekenden wordt indien mogelijk een tentatieve structuur gegeven.

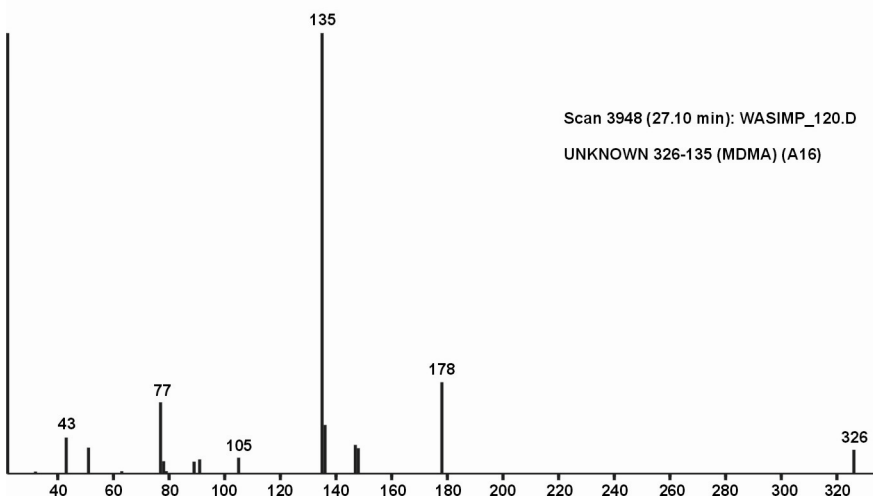
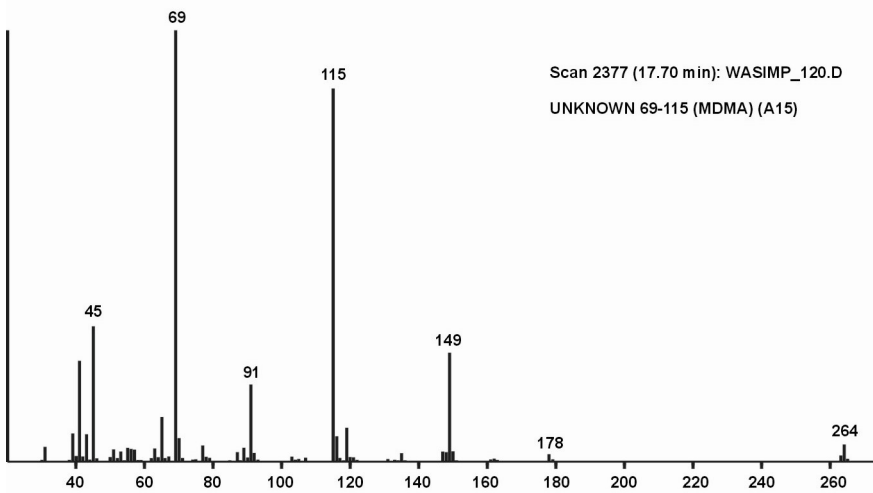
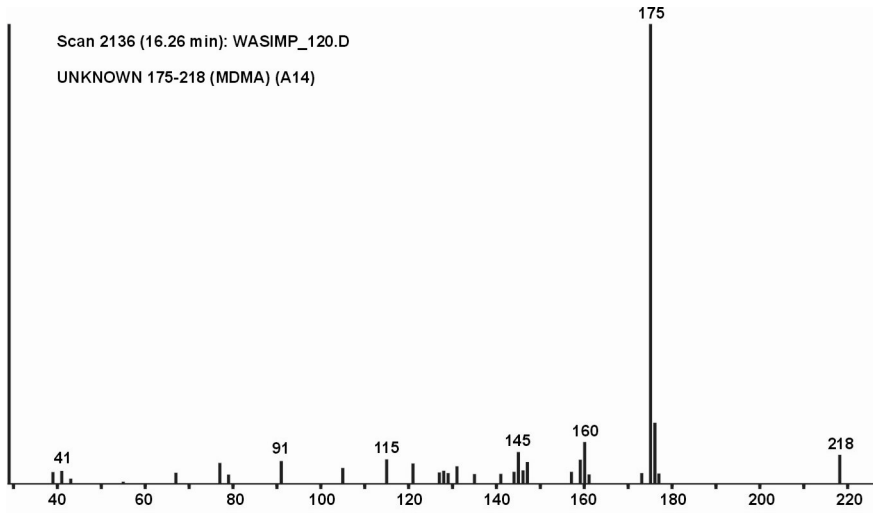
WASIMP\_376  
HI/30 Si-1

GROEP P2P

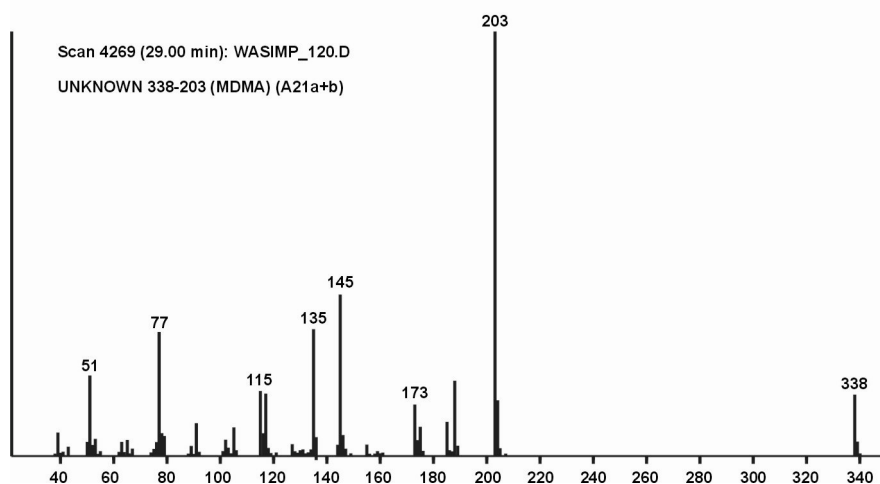
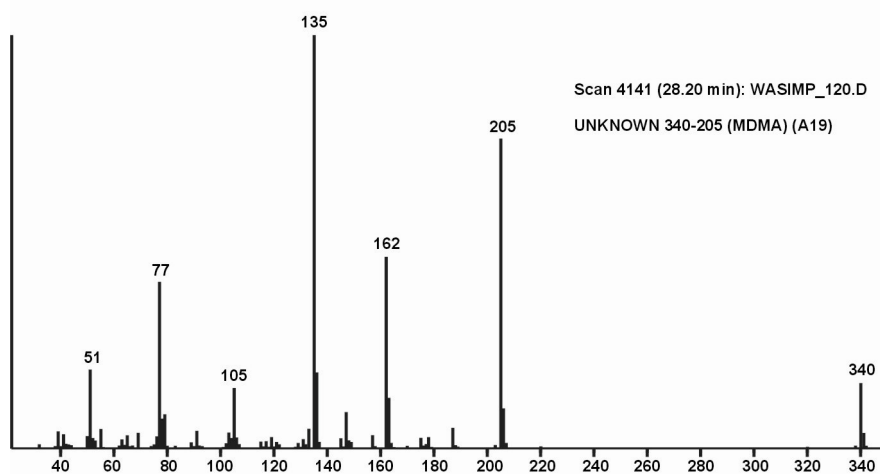
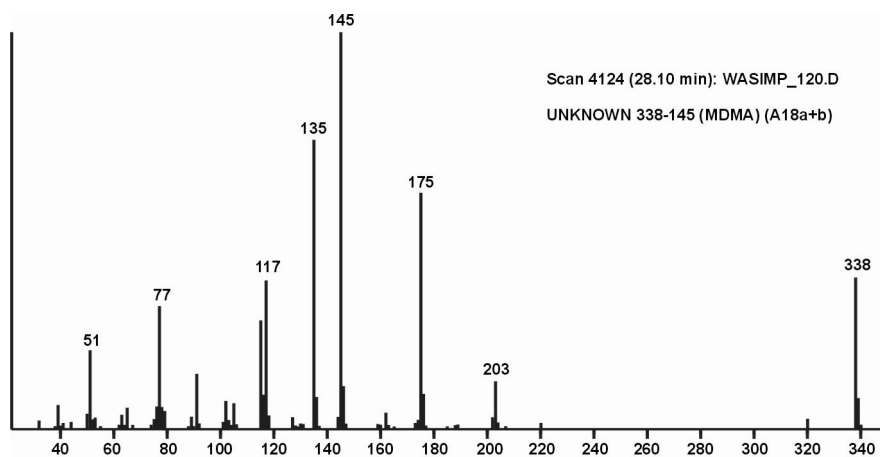


Voorbeeld van een chromatogram dat gecategoriseerd werd onder de groep P2P (fenyl-2-propanon)

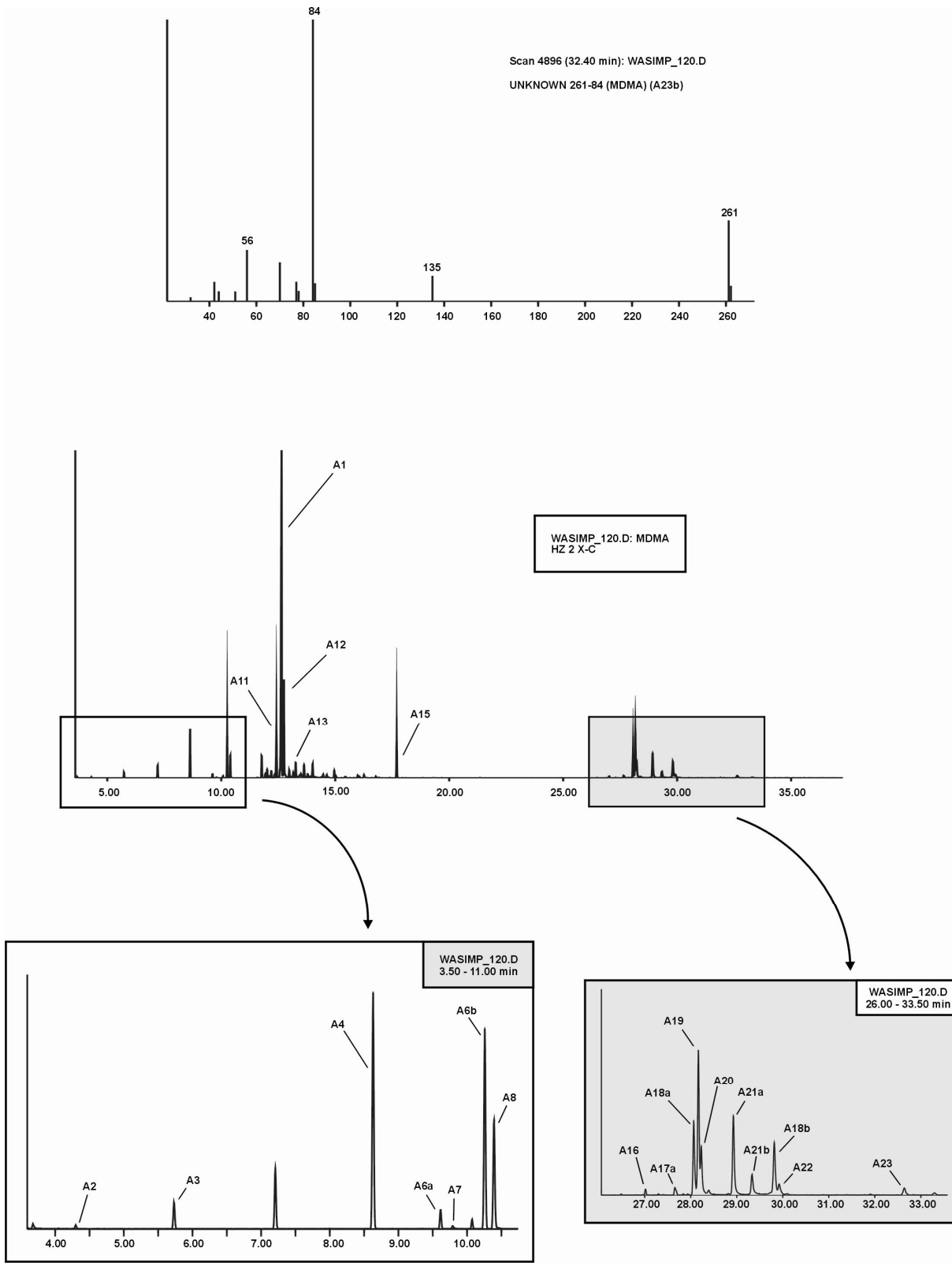




Massspectra van onbekenden uit de MDMA-synthese.



Massspectra van onbekenden uit de MDMA-synthese.



Massaspectrum van Unknown 261-84 uit de MDMA-synthese en voorbeeld van een typisch chromatogram bekomen na analyse van een MDMA-gerelateerd staal.

