

Lebensmittel auf Hanfbasis und deren forensische Bedeutung

Andreas Alt

Einleitung

Seit der Hanfanbau für gewerbliche Zwecke nurmehr genehmigungspflichtig ist und dadurch eine teilweise Legalisierung erfahren hat [1,2], steigt die Zahl der auf Hanfbasis gefertigten bzw. hergestellten Produkte stetig an. Hierzu zählt eine große Anzahl an Kleidungsstücken, Körperpflegeprodukten und Nahrungsmitteln auf Hanfbasis. Die Erzeugung und Markteinführung des ersten Hanflikörs („Spirit of Hanf“) wurde als Weltneuheit in den einschlägigen Hanfmagazinen und Journals präsentiert. Hanf-Pflegeprodukte, vom Haarshampoo bis zur Duftessenz für Saunaaufgüsse, werden als unverzichtbarer Teil der Körperpflege, besonders bei dermatologischen Problemen angepriesen. Glaubt man den Versprechungen der, inzwischen nicht nur in Großstädten sehr zahlreichen, Hanfhändler und Hanfläden, so gehören Hanfprodukte heute auch als sinnvoller Bestandteil einer gesunden und vollwertigen Ernährung mit auf den Speiseplan. Die Angebotspalette von Lebensmitteln auf Hanfbasis ist sehr vielseitig und wird ständig um neue Produkte erweitert. So umfaßt das gängige Sortiment an Lebensmitteln eines Produzenten unter anderem Speiseöl, Tofu-Pastete, Hanfmüsli- und Fruchtschnitten, Tofu-Crunchy, Mehl, Hanfkörner, Hanfemus und Hanflikör.

Wir sind der Frage nachgegangen, ob in den freiverkäuflichen Lebensmitteln auf Hanfbasis der psychotrope Hauptwirkstoff der Hanfpflanze, Tetrahydrocannabinol (THC), enthalten ist und wenn ja, ob sich bei dem Verzehr dieser Lebensmittel forensisch relevante Konzentrationen in Urin- und Blutproben nachweisen lassen.

Untersuchungsmaterial

Für die Untersuchungen wurden folgende freiverkäufliche Lebensmittel auf Hanfbasis herangezogen:

- Hanföle der Firmen dupetit, HTI (Hemp Trail International), Hanf Dampf, Moerk, Vilstaler Hanföl, Stuttgarter Hanföl und Berliner Hanföl.
- Tofu-Hanf-Crunchy
- Hanf-Tofu-Pastete
- Canna Biss-Hanfschnitte (40 g)

- Bio-Hanfsamenmehl
- Bio-Hanfkörner, der Fa. dupetit, Richelbach
- Hempy Bar, Energie Riegel (35 g) der Fa. Green Machine Ltd, Amsterdam
- Spirit of Hanf, Likör aus Hanfsamen der Fa. A. Kreutner/Sonnen Haus, Tirol/Österreich

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß alle hier untersuchten Produkte freiverkäuflich sind und in der Bundesrepublik in Hanfläden bzw. über einen Hanfproduktversand bezogen werden können.

Qualitative Analysen

Da es sich bei dem Untersuchungsgut um sehr verschiedene Matrices handelt, mußte die Aufarbeitung und Analyse auf die jeweiligen Produkte abgestimmt werden.

Zur qualitativen Analyse wurden von jedem Produkt zwischen 5 g und 10 g eingesetzt. Das Hanföl konnte relativ unproblematisch mit Methanol extrahiert werden. Die Tofu-Pastete wurde mit Essigester versetzt, geschüttelt, über einen Zeitraum von 2 Stunden im Ultraschallbad belassen und anschließend zentrifugiert. Die Hanfkörner und das Hanfmehl wurden mit Methanol versetzt, mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsrührers zerkleinert, 2 Stunden beschallt und danach zentrifugiert.

Die Müslischnitten und Energieriegel wurden analog den Körnern aufgearbeitet. Bei der GC/MS Analyse verklebte jedoch durch den enthaltenen Zucker die Injektionsspritze, so daß auf diese Weise keine Analyse möglich war. Der methanolische Auszug wurde daher mit Essigester versetzt, wobei sich bei den Müslischnitten ein brauner und bei den Energieriegeln ein klumpig weißlicher Niederschlag absetzte. Nach Zentrifugation konnte die Essigesterphase für die weiteren Analysen eingesetzt werden.

Das Crunchy-Produkt wurde vor der Extraktion im Mörser zerkleinert, mit Methanol versetzt, 2 Stunden beschallt und zentrifugiert. Die Extraktion des Hanflikörs erfolgte nach Abdestillieren aus dem Rückstand. Dieser wurde mit Essigester ausgeschüttelt, 2 Stunden beschallt und zentrifugiert. Da sich THC auch ohne Derivatisierung sehr gut chromatographieren läßt, konnten die Lösungen direkt zur GC/MS Analyse eingesetzt werden. Die Massenspektren wurden sowohl im Full-SCAN als auch im SIM-Mode aufgenommen. Die Identifizierung der einzelnen Stoffe erfolgte an Hand von Spektrenbibliotheken [3-5], sowie durch Standard- und deuterierte Standardsubstanzen.

In allen untersuchten Proben konnten Tetrahydrocannabinol und zum Teil auch seine Begleitcannabinoide Cannabinol und Cannabidiol nachgewiesen werden.

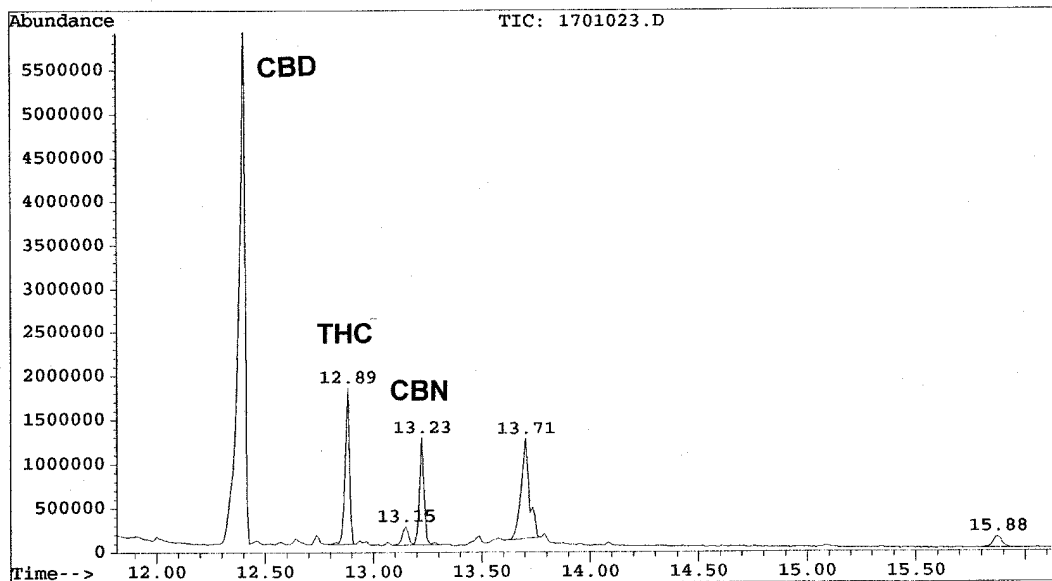


Abb.1: Totalionenchromatogramm der GC/MS Analyse von Hanföl der Fa. HTI

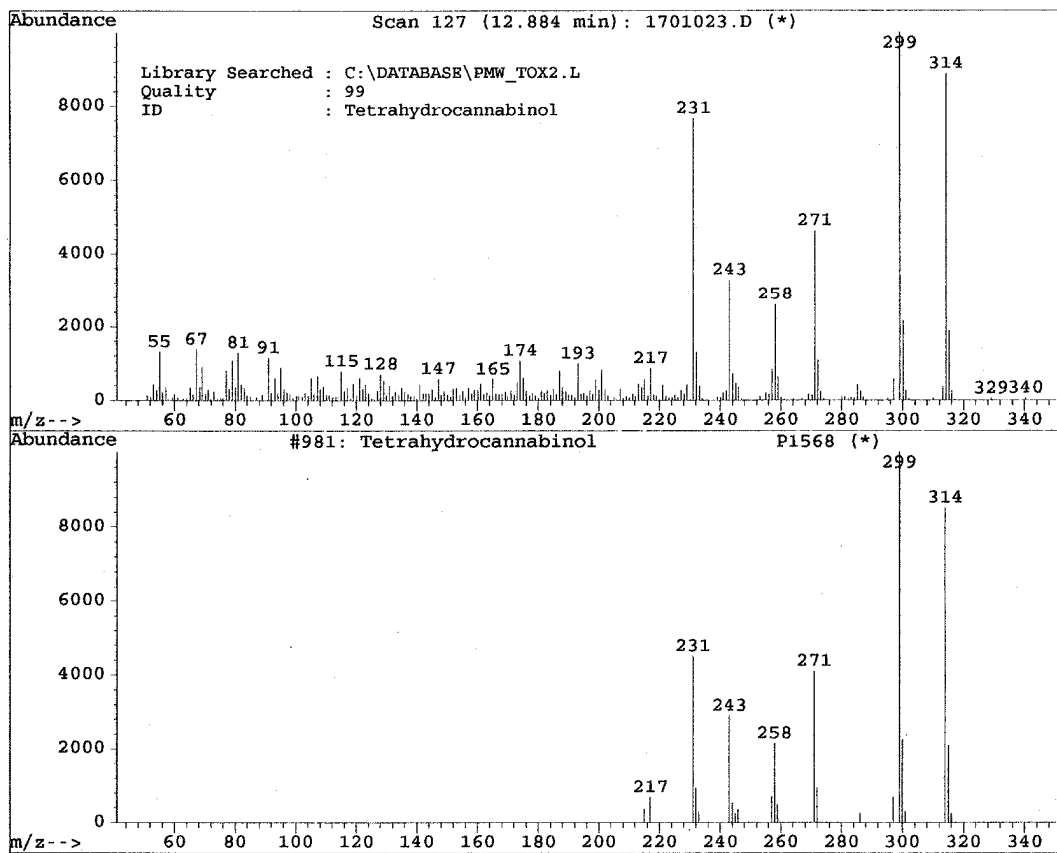


Abb.2: Massenspektrum von THC und Vergleichsspektrum der Datenbibliothek [3-5].

In Abbildung 1 ist das Totalionenchromatogramm der GC/MS Analyse des Hanföls der Fa. HTI, in Abbildung 2 das Massenspektrum von THC bei 12.884 Minuten und zum Vergleich das Literaturspektrum [3-5] dargestellt. Abbildung 3 zeigt das Chromatogramm der Analyse von Hempy-Bar Energie Riegel und das Massenspektrum bei 13.025 Minuten.

File : D:\ANKE\0802\2601034.D
 Operator :
 Acquired : 1 Aug 96 12:02 am using AcqMethod THSCAN
 Instrument : 5971 -Ins
 Sample Name: Hempy Hanf-Schnitte EE Auszug
 Misc Info :
 Vial Number: 26

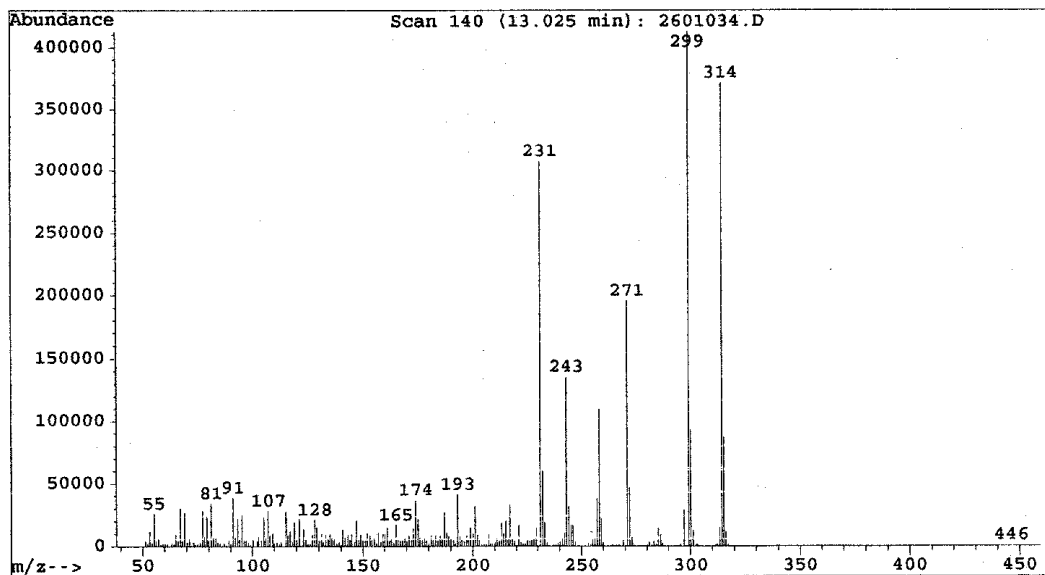
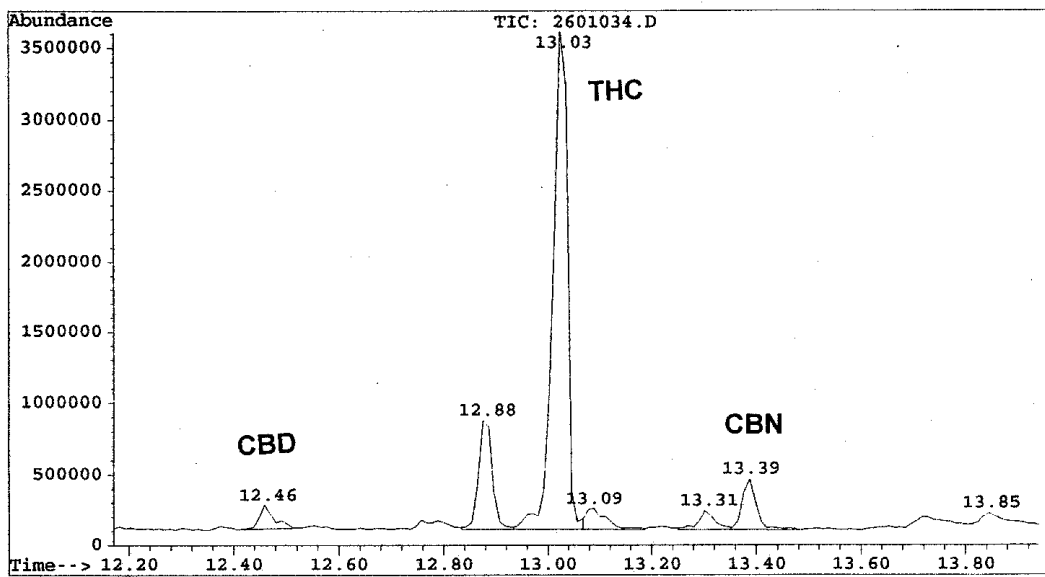


Abb. 3: Totalionenchromatogramm der Analyse von Hempy-Bar Energie Riegel und Massenspektrum bei 13.025 Minuten.

Quantitative Analysen

Die Quantifizierung der THC-Gehalte in den einzelnen Lebensmitteln erfolgte an Hand einer Kalibrationsgeraden mit 5 Eichpunkten zwischen 1 µg und 10 µg bzw. bis 200 µg für die Quantifizierung in Hanföl. Zur Analyse wurde d₃-THC als interner Standard verwendet. Die Identifizierung von THC erfolgte über 4 Massen (299,314,271,243), die Auswertung über die Massen 299 für THC und 302 für d₃-THC. Die Massenspektren wurden im SIM-Mode aufgenommen. Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von THC in den untersuchten Hanflebensmitteln.

Tab. 1: THC Gehalte der untersuchten Hanfspeiseöle

Hanfölsorte	THC-Gehalt in µg/ml
Fa. dupetit	7 - 10
Fa. HTI	142 - 150
Fa. Hanf Dampf	10
Fa. Moerk	143
Vilstaler Hanföl	16
Stuttgarter Hanföl	92
Berliner Hanföl	33

Tab. 2: THC Gehalte der untersuchten Hanflebensmittel

Produkt	THC-Gehalt in µg/g
Tofu-Crunchy	2,5
Tofu-Pastete	0,1
Hanfschnitte	0,6
Energie-Riegel	4,4
Hanfmehl	1,2
Hanfkörner	3,1
Hanflikör	0,02 µg/ml

Urinuntersuchung nach Aufnahme von Hanföl bzw. Hanfschnitten

Zur Klärung der Frage, ob positive Cannabis Befunde in Urinproben durch die Aufnahme von Hanfspeiseölen bzw. anderen Lebensmitteln auf Hanfbasis erklärbar sind, erfolgte eine Studie mit 8 Probanden. Die Versuchspersonen konsumierten zwischen 40 und 90 ml Hanfspeiseöl der Fa. HTI

(Hemp Trail International). Die Aufnahme erfolgte in Form von Salatdressing, mit Joghurt oder zusammen mit Tomaten und Mozzarella Käse. Es wurde darauf geachtet, daß jeweils die gesamte abgemessene Menge Öl vollständig aufgenommen wurde. Danach wurden in unregelmäßigen Abständen Urinproben erhoben und immunchemisch mit dem Cannabinoide Assay [6] im AXSYM® System vermessen. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der immunologischen Untersuchung. Es wurden solange Urinproben erhoben, bis das Ergebnis der immunologischen Untersuchung unterhalb des Cutt-off Wertes lag. Vor der ersten Aufnahme von Hanföl war von jedem Proband ein Leerurin erhoben und ebenfalls immunologisch vermessen worden. Der Leerwert entspricht in den folgenden Graphiken dem Zeitpunkt „Null-Stunden“. Der Cutt-off Wert des verwendeten Assays liegt nach Herstellerangaben bei 25 ng/ml.

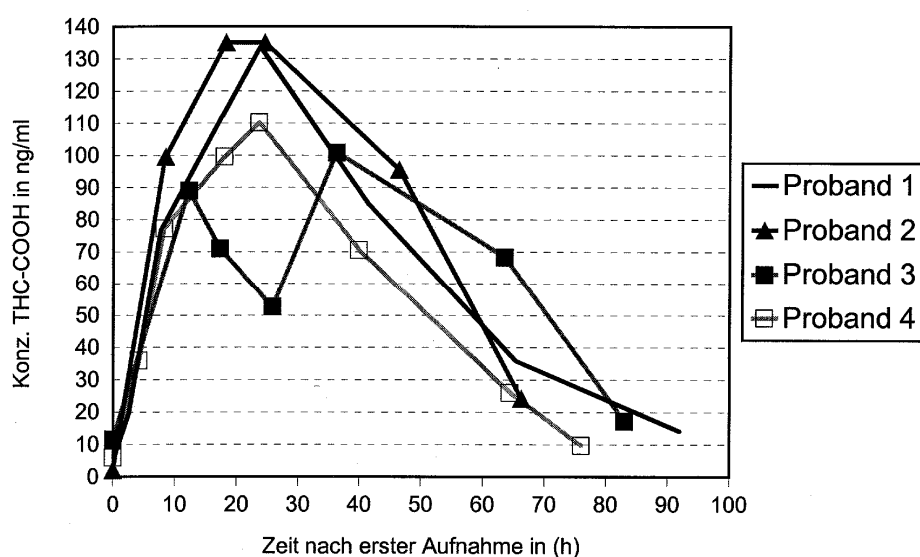


Abb 4: Immunologische Bestimmung von THC-Carbonsäure im Urin (Proband 1-4) mit dem AXSYM®-System. Der Wert bei 0 Stunden entspricht der Konzentration des Leerurins vor der ersten Ölaufnahme.

Den Graphiken ist zu entnehmen, daß bereits wenige Stunden nach der Aufnahme von Hanfseiseöl im Urin immunchemisch THC-Carbonsäure nachgewiesen werden konnte. Bei den Probanden 5-7, bei denen nur eine einmalige Aufnahme stattgefunden hatte, wurde das Maximum nach ca. 12-15 Stunden erreicht, danach fiel die Konzentration an Δ^9 -THC-9-carbonsäure kontinuierlich ab, bis sie nach ca. 60 - 70 Stunden unter dem Cut-off Wert lag. Bei Proband 3 und ähnlich bei Proband 8 ist zu sehen, wie sich nach der Aufnahme von 30 ml Öl ein Maximum aufbaut, dann abfällt und nach erneuter Aufnahme von ca. 30 ml Öl 26 Stunden später ein neues Maximum durchlaufen wird.

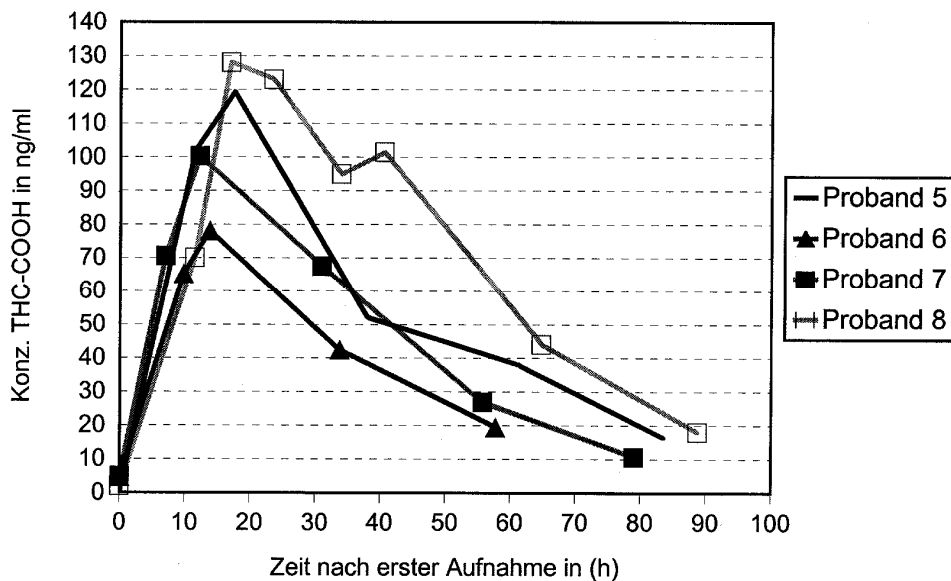


Abb 5: Immunologische Bestimmung von THC-Carbonsäure im Urin (Probanden 5-8) mit dem AXSYM®-System. Der Wert bei 0 Stunden entspricht der Konzentration des Leerurins vor der ersten Ölaufnahme.

Eine Bestätigung des immunchemischen Befundes erfolgte mittels GC/MS. Die Urinproben wurden nach entsprechender Aufbereitung über Festphase extrahiert [7] und nach Derivatisierung mit PFP/PFPA mittels GC/MS im SIM-Mode vermessen. Zur Identifizierung wurden die Massen 459 und 445 herangezogen. Abbildung 6 zeigt das Ionenchromatogramm der Analyse der Urinprobe vom 19.06.96 um 07.15 Uhr von Proband 2.

Weitere 6 Probanden verzehrten innerhalb von 2-3 Stunden zwischen 4 und 6 Hanfschnitten (CannaBiss). Eine Probandin nahm nur die Energie Riegel Hempy Bar zu sich. Dies entspricht einer aufgenommenen THC Menge zwischen 96 und 144 µg für die CannaBiss Schnitten und 770 µg bei den Energie Riegeln.

Nach dem Verzehr der Hanfschnitten (CannaBiss) zeigten alle Probanden einen deutlichen Anstieg der immunchemisch bestimmten Werte für THC-COOH bis knapp unterhalb des Cutt-Off Wertes, der allerdings nicht überschritten wurde. Dies mußte als negativer Befund gewertet werden. Jediglich die Probandin, die 5 Energie Riegel (Hempy Bar) aufgenommen hat, zeigte 6 Stunden nach der letzten Aufnahme bei der immunchemischen Bestimmung einen positiven Wert (33 ng/ml). Dies konnte durch den Nachweis von THC-COOH mittels GC/MS bestätigt werden.

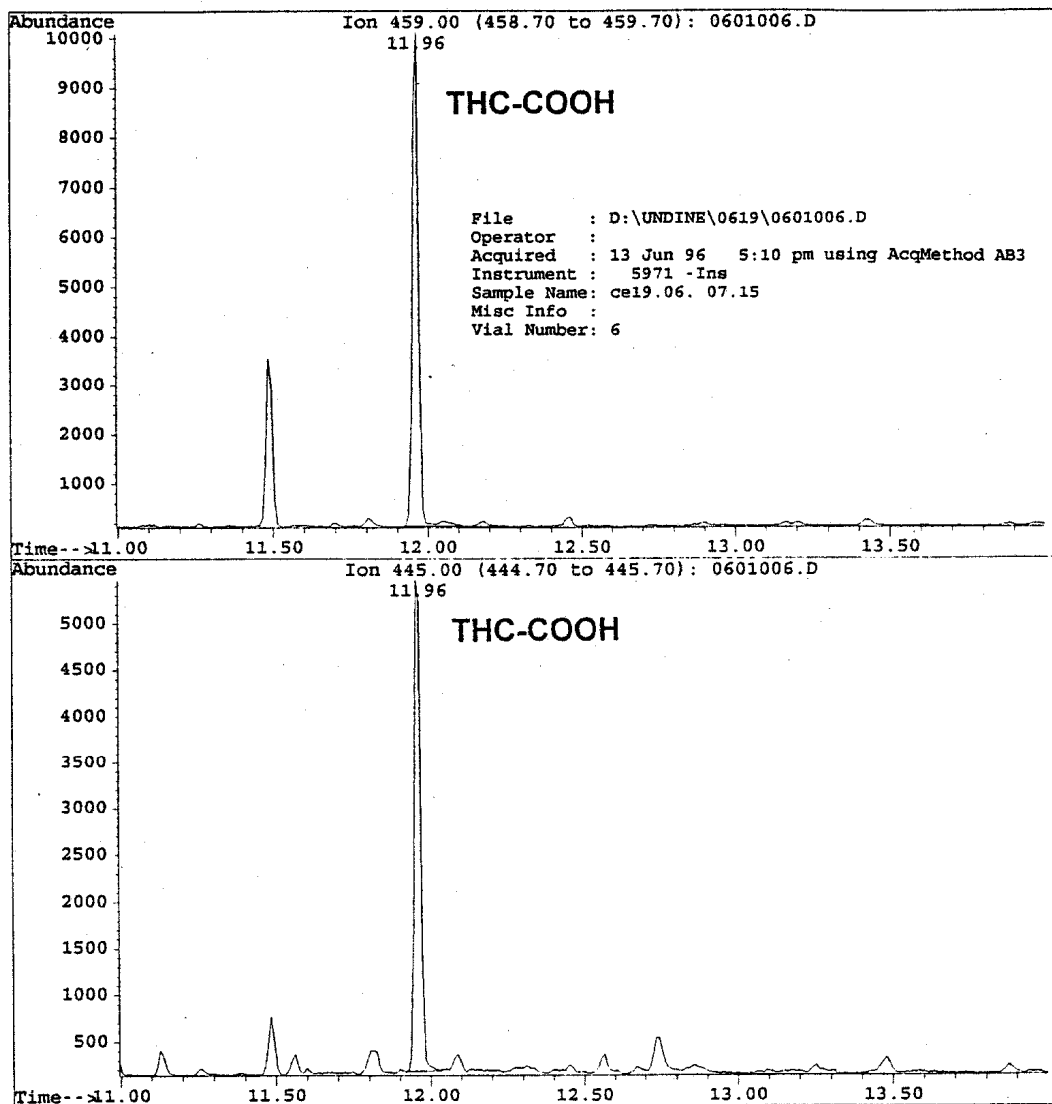


Abb 6: Ionenchromatogramm der Urinanalyse bei Proband 2 (Urinprobe vom 19.06, 07.15 Uhr), Massenspuren 445 und 459.

Untersuchungsergebnisse an Blutproben

Es wurde versucht zu klären, ob durch die Aufnahme eines der Speiseöle auch meßbare THC-Serumspiegel erreicht werden können. Hierfür wurden von 6 Probanden gleichzeitig 40 ml Hanföl der Fa. HTI getrunken. Die Aufnahme erfolgte in einer Mischung aus Fruchtsaft und Mineralwasser.

Unmittelbar vor der Aufnahme wurde bei den Probanden Blut für eine Leerserummessung entnommen. Danach wurden in einem zeitlichen Abstand von 1 Stunde bei den Probanden weitere Blutproben entnommen. Die Proben wurden nach Acetonfällung immunchemisch untersucht und zeigten alle einen deutlichen

Anstieg der gemessenen Werte gegenüber dem Leerserum. Zur Absicherung des immunchemischen Befundes wurden die Blutproben mittels GC/MS untersucht. Hierfür wurde jeweils Serum mit einer Mischung aus Hexan/Essigester (9:1) extrahiert und nach weiterer Aufarbeitung und Derivatisierung mit MSTFA gaschromatographisch-massenspektrometrisch im SIM-Mode vermessen. Zur Identifizierung wurden die Massenspuren 386 und 389 herangezogen. Als interner Standard wurde d_3 -THC verwendet. Abbildung 7 zeigt das Ionenchromatogramm der Blutanalyse von Proband 6, 1 Stunde nach der Aufnahme von 40 ml Hanfsalatöl.

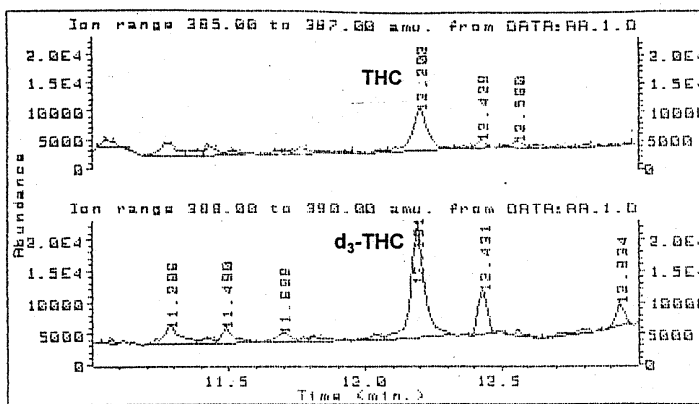


Abb 7:
Ionenchromatogramm der Blutanalyse von Proband 6, 1 Stunde nach Aufnahme des Öls. Massenspuren 386 und 389.

Ergebnisse und Beurteilung

Mehrere frei auf dem Markt verkäufliche Lebensmittel auf Hanfbasis wurden analysiert. Nach Verzehr wurde die Auswirkung auf die Ergebnisse von Urin- und Blutuntersuchungen geprüft. In allen untersuchten Lebensmitteln konnten Tetrahydrocannabinol (THC) und teilweise seine Begleitcannabinoide Cannabinol und Cannabidiol nachgewiesen werden. Die gefundenen THC Gehalte reichten in den 7 untersuchten Hanfölsorten von 7 bis 150 $\mu\text{g}/\text{ml}$ und in den übrigen analysierten Lebensmitteln von 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$ beim Hanflikör bis zu 4.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ bei einem Energie Riegel.

Bei der Untersuchung von Urinproben nach Aufnahme von Hanföl zeigte sich, daß Δ^9 -THC-9-carbonsäure noch bis zu 80 Stunden im Urin nachweisbar war bei einer Aufnahme von nur 2 mal 40 ml, was mit 3-4 Portionen Salat ohne weiteres möglich ist. Im Blut war THC noch mehrere Stunden nach Aufnahme eindeutig nachzuweisen. In Urinproben konnte bei einer Probandin nach Aufnahme von Hanf-Energie-Riegeln ebenfalls THC-COOH nachgewiesen werden.

Durch den Verzehr von Hanflebensmitteln bedingte Cannabis-positive Ergebnisse bei Blut- bzw. Urinuntersuchungen können unter bestimmten Umständen unangenehme Folgen für den Betroffenen haben, da man bislang bei einem positiven Befund von der vorangegangenen Aufnahme von Cannabis, in der Regel

in Form von Haschisch oder Marihuana, ausgehen muß. Nachteilige Folgen könnte dies auch für Personengruppen haben, die eine Drogenabstinenz nachweisen müssen.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesgesetzblatt Jahrgang 1996 , Teil I Nr. 21 (Bonn, 15. April 1996).
- [2] Bundesgesetzblatt Jahrgang 1996, Teil I Nr. 19 (Bonn, 3. April 1996).
- [3] K. Pflieger, H. H. Maurer, A. Weber, Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites. Part 1. *VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992.*
- [4] K. Pflieger, H.H. Maurer, A. Weber, Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites. Part 2. *VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992.*
- [5] K. Pflieger, H.H. Maurer, A. Weber, Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites. Part 3. *VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992.*
- [6] Vorschrift zur Bestimmung von Cannabinoiden in Humanurin. *Beipackzettel, Cannabinoid Assay*, Sept. 1995, Fa. Abbott.
- [7] Instruction Manual Bond Elut Certify™ *Varian*, Harbor City, USA.

Dipl.Chem. Dr. rer. nat. A. Alt
Institut für Rechtsmedizin
Prittwitzstr. 6
89075 Ulm