

# קריטריונים לזיהוי תרכובות אורגניות במעבדה פורנסית

שמאל ציטרין\*

**אחד המקרים המפורסמים של עיוות-דין בתולדות המדע הפורנסי הנו הרשעתם של ששה אירים בפיגועים שהיו בבירמינגהם ב-1974, כתוצאה מזיהוי שגוי של חומר נפץ על ידיהם. הסיפור, המפורט במאמר, משמש נקודת מוצא לדיון בשאלה מהם הקריטריונים שעליהם צריכה להתבסס מעבדה פורנסית על מנת לזהות בוודאות חומר אורגני.**

שדה לגילוי גליצרין טריניטראט ("ניטרולגליצרין") שפותחה על ידו. הבדיקה התבססה על "ראקציית גריס (Griess)" לקביעת יוני ניטריט ( $\text{NO}_2^-$ ) ואותה אתאר בהמשך. אצל שניים מהעצורים נתקבלה תגובה חיובית על אחת מידיהם. בעקבות תוצאות אלה נלקחו החשודים לחקירה אינטנסיבית במקום, שבסופה הודו כמה מהם במעורבות בפיגועים. במקביל נשלחו "ניגובי" אתר (שנלקחו לשם כך) לבדיקות נוספות במעבדה. בדיקת האישור בכרומאטוגרפיה ברובד דק (TLC) הייתה שלילית ולא אישרה את הממצאים מהשטח.

משפטם של השישה מבירמינגהם נערך ביוני 1975. מלבד ההודאות ומעט מאוד ראיות נסיבתיות, התבססה התביעה על תוצאות בדיקות השדה. חשוב להדגיש את החשיבות העצומה שבית המשפט ייחס לבדיקות אלה. שופטים מביאים בחשבון שהודאות ניתן להשיג מחשודים גם באמצעות שימוש בלחץ ואלמות, אולם איזה הסבר תמים אפשר למצוא לנוכחות ניטרולגליצרין על ידיים שעות אחדות לאחר פיגוע?

בנקודה זו אפסיק את סיפור המאורעות של השישה מבירמינגהם ואדון בראקציית הצבע שבה השתמש ד"ר סקיוז בבדיקות השדה שערך.

ראקציות צבע הן מהשיטות העתיקות המשמשות את הכימיה האנאליטית. הן מבוססות על כך שתרכובות כימיות, או קבוצות של תרכובות - מגיבות עם חומרים

בליל ה-21 בנובמבר 1974 התפוצצו מטעני חבלה בשני פאבים בעיר בירמינגהם בבריטניה. בפיגועים אלה נהרגו 21 בני אדם ונפצעו 162. הייתה זו הפעם הראשונה מאז החלה המחלתת האירית (I.R.A.) לפעול, שבה הטרור היכה בבריטניה עצמה. בעוד תמונות הזוועה משודרות בטלוויזיה, הציפו את בריטניה רגשות זעם ותסכול. לנו בישראל מוכרים היטב רגשות אלה, שחשו לאחרונה תושבי ערים רבות בעולם, מבומביי ועד ניו-יורק.

על משטרת בריטניה הופעל לחץ ציבורי אדיר לתפוש את המפגעים. שעות אחדות אחרי הפיגוע עצרה המשטרה חמישה אנשים שיצאו ברכבת מבירמינגהם בדרכם לבלפאסט דקות ספורות אחרי הפיגועים. כל העצורים היו אירים בדרכם ללוויה של טרוריסט אירי שנהרג מספר ימים קודם בניסיון כושל להכין מטען חבלה. לימים נודעו העצורים, יחד עם חבר נוסף שנעצר בבירמינגהם, בשם "השישה מבירמינגהם".

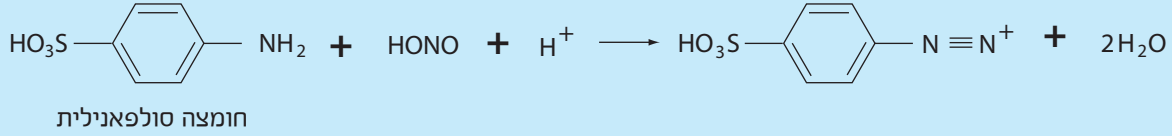
לבית המעצר הוזמן כימאי פורנסי מקומי, ד"ר סקיוז (Skuse), כדי לבדוק נוכחות אפשרית של שרידי חומר נפץ על ידיהם של החשודים. בדיקות מסוג זה, הנעשות בסמוך למקום האירוע ומבוססות בדרך כלל על ראקציות צבע, נקראות "בדיקות שדה" (field tests) וזאת בניגוד לבדיקות במעבדה, המבוססות בדרך כלל על שיטות מכשוריות. ד"ר סקיוז ניגב את ידי העצורים בניירות סינון ספוגים באתר וערך על הניירות בדיקת

\* ד"ר שמאל ציטרין, לשעבר ראש המדור לכימיה וביולוגיה במחלקה לזיהוי פלילי (מז"פ), משטרת ישראל

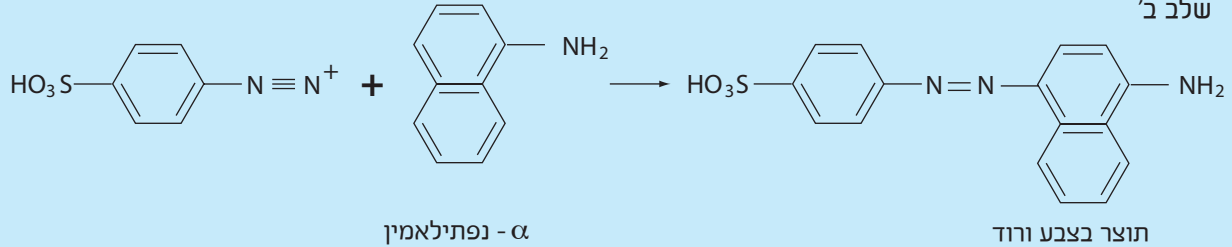


איור מס' 1: ריאקציית גריס לזיהוי יוני ניטריט ( $\text{NO}_2^-$ )

שלב א'



שלב ב'

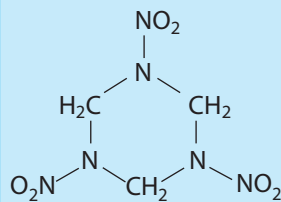


לגלות בדרך זו הם מקבוצת האסטרים הניטראטים (מכילים  $\text{C-O-NO}_2$ ), למשל ניטרוגליצרין (איור 2), או מקבוצת הניטראמינים (מכילים  $\text{C-N-NO}_2$ ), למשל RDX (איור 3). בפעולת בסיס כמו NaOH או KOH על תרכובות מקבוצות אלה נוצרים יוני ניטריט, שאותם ניתן לגלות באמצעות ריאקציית גריס (ראו איור מס' 4). השיטה אינה יכולה להבחין בין חומרי נפץ בודדים מקבוצות האלה, מכיוון שרוב התרכובות השייכות אליהן משחררות יוני ניטריט בסביבה בסיסית. חשובה עוד יותר היא העובדה שלקבוצות האלה משתייכים גם חומרים המשמשים בתחומים שאינם קשורים לחומרי נפץ. הדוגמה הבולטת הנה הפולימר צלולוז ניטראט ("ניטרולולוז"), הנפוץ מאוד בלכות ובחומרי צבע (בנוסף לשימושיו כמרכיב של אבקות שריפה).

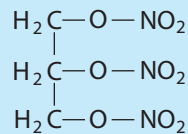
מסוימים כך שתוצרי הריאקציה שמתקבלים הם בעלי צבע.

אחת מריאקציות הצבע הידועות הנה ריאקציית גריס (ראו איור מס' 1). גריס - כימאי גרמני שחי שנים רבות באנגליה - מצא שבהפעלת ריאגנטים מסוימים (למשל  $\alpha$  - נפתילאמין וחומצה סולפאנילית) על יוני ניטריט ( $\text{NO}_2^-$ ), מתפתח צבע ורוד אופייני. הריאקציה רגישה מאוד, כלומר, נקבל תוצאה חיובית גם כאשר יוני הניטריט נמצאים בכמות זעירה. הריאקציה נחשבת ספציפית מאוד ליוני ניטריט, כלומר הצבע הוורוד מתקבל אך ורק בנוכחותם. מכיוון שחומרי נפץ רבים מתפרקים בסביבה בסיסית אגב שחרור יוני ניטריט, ניתן לגלות חומרי נפץ אלה אם נפעיל עליהם בסיס ולאחר מכן את ריאגנט גריס. חומרי הנפץ שניתן

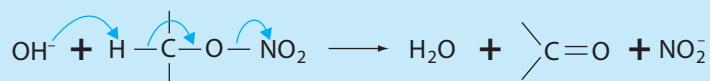
איור מס' 3: RDX



איור מס' 2: גליצרין טרי ניטראט ("ניטרו-גליצרין")



איור מס' 4: יצירת יון הניטריט מחומרי נפץ  
מקבוצת האסטרים הניטראטים (בסביבה בסיסית)



ראקציית גריס היא ספציפית ליוני ניטריט. האם פירוש הדבר שהיא ספציפית לחומרי נפץ? לשם כך חייבים יוני הניטריט להתקבל (בסביבה בסיסית) אך ורק מחומרי נפץ. אך אין זה כך, שהרי ניטרוצלולוז, למשל, שיש לו שימושים רבים שאינם קשורים לחומרי נפץ, משחרר אף הוא יוני ניטריט בסביבה בסיסית.

לסיכום:

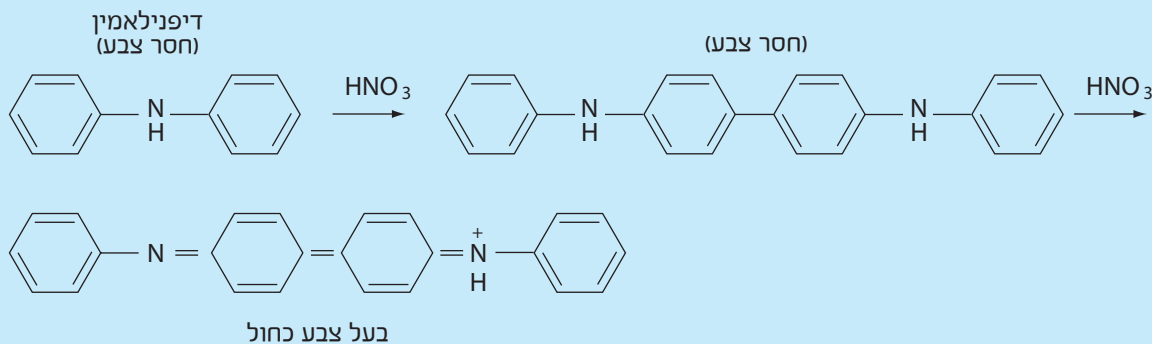
1. ראקציית גריס היא ספציפית ליוני ניטריט.
2. כל התרכובות המסוגלות לשחרר יוני ניטריט בסביבה בסיסית יתנו תגובה חיובית בראקציית גריס.
3. ראקציית גריס אינה יכולה להבחין בין תרכובות בודדות מקבוצת האסטרים הניטראטים והניטראמינים, מכיוון שרוב התרכובות השייכות אליהן משחררות יוני ניטריט בסביבה בסיסית.

המסקנה היא שתוצאה חיובית בבדיקת גריס על ידיים של חשודים אינה מוכיחה שהידיים היו במגע עם חומרי נפץ. יש לראות בראקציית גריס בדיקה ראשונית בלבד, שתוצאותיה תסייענה לחקירה, אך כשלעצמה אין היא יכולה בשום אופן לשמש כראיה בבית המשפט. חובה

מה אפשר לומר על הספציפיות של ראקציות צבע בכלל ועל ראקציית גריס בפרט?

ברצוני להציע אבחנה בין שני סוגים של ראקציות צבע. בסוג הראשון כוללת הראקציה אך ורק מעבר של אלקטרונים – שום אטום מהחומר הנבדק אינו משתלב במבנה הכימי של התוצר הצבוע. דוגמה לראקציות מסוג זה, המוכרות כ"ראקציות חמצון-חיזור", היא החמצון של הריאגנט דיפנילאמין על ידי יוני ניטראט ( $\text{NO}_3^-$ ), שבו מתקבל צבע כחול עמוק (ראו איור מס' 5). כמו כל הראקציות מסוג זה, זו אינה ראקציה ספציפית ליוני הניטראט, הואיל ויונים אחרים מלבדם מסוגלים לחמצן את הדיפנילאמין לתוצר הצבוע. בראקציות מהסוג השני משתלבים אטומים מהחומר הנבדק במבנה התוצר הצבוע. ראקציות מסוג זה הן בדרך כלל בעלות ספציפיות גבוהה (למעט המקרים שבהם האטום העובר הוא פרוטון). על מנת שתתרחש ראקציה מהסוג השני, דרושה נוכחות של אטומים מסוימים בחומר הנבדק. ראקציית גריס שייכת לסוג זה: אטום החנקן שביוני הניטריט יהווה חלק מהתוצר הצבוע ובלי נוכחותו לא יתקבל הצבע הוורוד.

איור מס' 5: חמצון הדיפנילאמין על-ידי יוני ניטראט



לאשר את תוצאותיה בבדיקות מעבדה, לפי קריטריונים מדעיים שעליהם אדון בהמשך.

אחזור עתה לשישה מבירמינגהם ואתייחס לשתי נקודות:

א. כיצד השפיעה התוצאה החיובית בבדיקת השדה שערך ד"ר סקיוז על התנהגותם של חוקרי המשטרה במקום?

ב. עדותו של ד"ר סקיוז בבית המשפט.

מהרגע שהשוטרים בתחנה שמעו "מפי המדען" שזוהי ניטרוגליצרין על החשודים, הרי עבורם המצב השתנה לחלוטין. לא עוד חקירה שגרתית של חשודים אקראיים, אלא חקירה של חשודים שידיהם – כדברי השוטרים – "מכוסות בג'ליג'יט" (סוג של דינמיט), שהרי "היה זה המדען שקבע זאת". האופי האלים שלבשה החקירה מרגע זה היה תוצאה ישירה של בדיקת השדה. חובתו של המומחה שעורך את הבדיקה, להבהיר לחוקרים בצורה שאינה משתמעת לשתי פנים שמדובר בתוצאה של בדיקה ראשונית בלבד, ובשום אופן לא בתוצאה מוסמכת. מטרתן של בדיקות השדה היא אכן לסייע לחוקרים, אך יש לזכור שתוצאותיהן דורשות אישור מעבדתי. ראוי לזכור שעבור שוטרים מן השורה מצטייר המדען כעין "אלוהים", ולכן מוטלת עליו אחריות כפולה ומכופלת להבהיר את המשמעות המוגבלת של התוצאות. ד"ר סקיוז לא נהג כך.

הנקודה השנייה היא עדותו של ד"ר סקיוז בבית המשפט ב-16 ביוני 1975. בתשובה לשאלה השיב ד"ר סקיוז שהוא "בטוח ב-99%" שהחשודים באו במגע עם ניטרוגליצרין. לשאלה ישירה "האם ידוע לך על חומר כלשהו, חומר נפץ או חומר אחר, שיתן אף הוא צבע ורוד?" השיב "לא, לא ידוע לי".

דיון מפורט על העדויות המדעיות במשפט חורג ממסגרת מאמר זה, אך העובדה היסודית ברורה: עדותו נתנה לבית המשפט רושם מוטעה לחלוטין. אציין שהביקורת הקשה על ד"ר סקיוז אינה על כך ששיטתו אינה אמינה מספיק. בצדק אפשר לטעון שאין זה הוגן

לשפוט עבודה שנעשתה ב-1974 ב"עיניים" של שנות האלפיים, ובהתחשב בשיטות האנליטיות המצוינות של ימינו. הביקורת הקשה מתייחסת למצג השקרי שהציג בבית המשפט לגבי הספציפיות המוגבלת של שיטתו וחוסר יכולתה להבחין בין ניטרוגליצרין לבין חומרים שאינם חומרי נפץ.

ששת הנאשמים הורשעו ונדונו למאסר עולם. הערעור שהגישו במרץ 1976 נדחה. במהלך השנים החלו להצטבר פיסות מידע, חלקן ממקורות של ה-I.R.A., שלפיהן לשישה לא היה כל קשר לפיגוע. בבריטניה החל מסע ציבורי לעריכת משפט חוזר, מסע שנוהל על ידי חבר הפרלמנט כריס מולין ועל ידי ערוץ הטלוויזיה "גראנאדה". המסע האינטנסיבי הביא לדיונים נוספים בבית המשפט, ובערעור האחרון, ב-14 במרץ 1991, זוכו השישה ויצאו לחופשי אחרי 16 שנים בבית הסוהר.

מובן שאין דרך לדעת כיום מהו החומר שהביא לתגובה החיובית בראקציית גריס. מכיוון שחלק מהנאשמים שיחקו בקלפים מצופי פלסטיק (המכיל ניטרוצולוז) במהלך נסיעתם ברכבת, יש המשערים שעקבות ניטרוצולוז על ידיהם הביאו ליצירת הצבע הוורוד.

אסיים את סיפור השישה מבירמינגהם באנקדוטה על המעורבות האישית שלי. ב-1985 שודרה תכנית בערוץ הטלוויזיה "גראנאדה" ובה נטען שד"ר סקיוז לא עמד בסטנדרטים הנדרשים ממדען פורנסי מבחינת "מיומנות, ידע ותשומת לב". שנים אחדות לאחר מכן תבע ד"ר סקיוז את ערוץ הטלוויזיה "גראנאדה" בגין הוצאת לשון הרע. במסגרת הגנתם פנו אלי (ולמומחים נוספים) עורכי הדין של גרנדה וביקשו שאכתוב חוות דעת מומחה ואעיד על עבודתו של ד"ר סקיוז. אחרי כשנה של עבודה אינטנסיבית שבה הכנתי חוות דעת מפורטת, ציפיתי בקוצר רוח לתחילת משפט הדיבה (באוקטובר 1994). מה רבה הייתה אכזבתי כשביום הראשון למשפט הודיע ד"ר סקיוז שהוא מסיר את תביעתו...

אשתמש בסיפור השישה מבירמינגהם כנקודת מוצא לנושא המאמר: מהם הקריטריונים הנדרשים לשם זיהוי תרכובות אורגאניות במעבדה פורנסית? זוהי שאלה



חשובה הנוגעת לאנאליזות פורנסיות רבות (סמים, חומרי נפץ, רעלים, חומרים דליקים). יש אמנם דעות שונות באשר לשיטות האנאליטיות הנדרשות, אולם מקובל על כל הקהילה המדעית הפורנסית שאסור לבסס זיהוי כזה על ראקציות צבע בלבד. אחרי כל מה שידוע כיום על השישה מבירמינגהם ועל מקרים אחרים, אפשר לקבוע בוודאות שאף כימאי פורנסי לא יבסס זיהוי של תרכובת אורגנית על ראקציות צבע בלבד.

השאלה כיום אינה נוגעת אפוא לראקציות צבע, אלא למכלול שיטות הידועות בשם "שיטות כרומאטוגרפיות". במקורן נועדו שיטות אלה להפרדה של מרכיבי תערובת באמצעות הנעתם (בעזרת נוזל או גאז), בפאזה נייחת העשויה ממוצק או מנוזל לא נדיף. הפאזה הנייחת יכולה להיות על גבי לוח, או (מה ששכיח יותר בשיטות המודרניות) למלא עמודת הפרדה (קולונה). עקרון ההפרדה מבוסס על כך שמרכיבים שונים ינועו דרך הפאזה הנייחת במהירויות שונות, וכך יופרדו. משנפרדו מרכיבי התערובת, הם פוגשים גלאי הנותן אות (סיגנאל) כאשר התרכובת נכנסת אליו. השיטות הכרומאטוגרפיות המודרניות הן לא רק בעלות כושר הפרדה מצוין, אלא גם כוללות מגוון גלאים שחלקם בעלי רגישות וסלקטיביות גבוהות. סלקטיביות (ספציפיות) גבוהה פירושה שהגלאי מגיב רק לתרכובות מקבוצות כימיות מסוימות, ואין הוא מגיב לתרכובות מקבוצות כימיות אחרות. כך לדוגמה, הגלאי הכמילומיניסצנסי, הידוע גם בשם TEA (Thermal Energy Analyser), מגיב רק לתרכובות המכילות קבוצות ניטרו ( $\text{NO}_2$ ) או ניטרוזו ( $\text{NO}$ ). קבוצות ניטרו נמצאות בחומרי נפץ רבים, ומכאן השימוש הנרחב בגלאי ה-TEA באנאליזה של חומרי נפץ.

שאלה חשובה באנאליזה פורנסית של חומרי נפץ כיום היא הבאה: האם הצירוף של זמן השהייה הכרומאטוגרפית – שהוא הזמן הדרוש לתרכובת מסוימת לעבור (בתנאים ניסיוניים נתונים) את עמודת ההפרדה, יחד עם הגילוי של אותה תרכובת על ידי גלאי ספציפי כמו TEA, מספיק לזיהוי פוזיטיבי של חומר

הנפץ? לדוגמה, אם זמן השהייה של החומר הנבדק – בתנאים ניסיוניים נתונים – הוא 5.2 דקות, וגם זמן השהייה של ניטרוגליצרין (באותם תנאים) הוא 5.2 דקות, ואם הגלאי הוא TEA, האם די בכך כדי לקבוע זיהוי פוזיטיבי של ניטרוגליצרין? כימאים פורנסים רבים מוכנים כיום לענות בחיוב על שאלה זו. המשמעות היא שהם אינם מאמינים שקיימת תרכובת ניטרו אחרת, מלבד ניטרוגליצרין, שתתגלה על ידי גלאי ה-TEA אחר 5.2 דקות (באותם תנאים).

על פי גישה אחרת, מחמירה יותר, שיטות כרומאטוגרפיות בלבד אינן מספיקות לזיהוי פוזיטיבי של תרכובת אורגנית בודדת. על פי גישה זו דרושה שיטה נוספת, הקשורה למבנה המולקולארי של החומר הנבדק באופן עמוק יותר מהשיטות הכרומאטוגרפיות.

השיטה הנחשבת לטובה ביותר הנה ספקטרומטריית מאסות. בשיטה זו מתקבל תרשים ("ספקטרום מאסות") הכולל (ברוב המקרים) את המאסה של המולקולה (משקלה המולקולארי) וכן את המאסה של שברי המולקולה, הנוצרים על ידי הפצצת המולקולה המיוננת בזרם אלקטרוני. באופן פשוט ניתן לדמות את ספקטרום המאסות של המולקולה למעין "טביעת אצבע" שלה. ספקטרומטריית מאסות, בצימוד on-line עם כרומאטוגרפיה גאזית (GC/MS) או כרומאטוגרפיה נוזלית (LC/MS), היא שיטה רגישה ואמינה, ולמעשה היא כיום שיטה מנדטורית בתחומים כמו טוקסיקולוגיה ואנאליזה של סמים.

למרות ששיטת ה-GC/MS היא שיטה אופטימאלית בתחומים רבים של האנאליזה הפורנסית בזכות רגישותה ואמינותה הגבוהות, הרי שבמצבים מסוימים קשה לקבל בה תוצאות. במצבים אלה קשה להיצמד לעקרון שאין לבסס זיהוי פוזיטיבי של תרכובת אורגנית בודדת על שיטות כרומאטוגרפיות בלבד. דוגמה בולטת הנה זיהוי כמויות זעירות של חומרי נפץ בשאריות שאחרי הפיצוץ או על ידיים של חשודים שבאו במגע עם חומרי נפץ. במקרים אלה מעורבות בדרך כלל כמויות זעירות של חומר הנפץ עם כמויות גדולות של מזהמים המתמצים



של גלאים ספציפיים כמו ה-TEA, אינני בטוח כל כך. אני עדיין מאמין שככל שניתן, יש לחתור לזיהוי שאינו מבוסס על שיטות כרומאטוגרפיות בלבד ולביסוס הזיהוי על שיטה מאס-ספקטרוטרית כמו GC/MS או LC/MS.

אבחנה פרקטית מועילה למומחה הפורנסי היא בין תוצאות המוגשות לבית המשפט (למשל, שרידי חומר נפץ על ידיים) ובין תוצאות המשמשות רק כסיוע לחקירה (כמו שקורה לעתים קרובות באנאליזה של חומרי נפץ אחרי הפיצוץ). במקרה הראשון אני עדיין מאמין שיש לאשר את התוצאות של השיטות הכרומאטוגרפיות על ידי שיטה מאס-ספקטרוטרית כמו GC/MS או LC/MS. במקרה השני, גם אם לא אושרו התוצאות של השיטות הכרומאטוגרפיות, יש – בהסתייגות המתאימה – לדווח עליהן לחוקרים.

ביחד עם חומר הנפץ במהלך הטיפול האנאליטי. כך קורה ששיטת ה-GC/MS אינה נותנת תוצאות, ואילו בכרומאטוגרפיה גאזית עם גלאי ה-TEA מצליחים לזהות את חומר הנפץ. כמי שראה ב-GC/MS שיטה הכרחית בתהליך הזיהוי, אני יכול לספר מניסיוני האישי על הרגשת התסכול כאשר אין מצליחים לאשר על ידי GC/MS תוצאות שהתקבלו בשיטות פחות אמינות או על בסיס מידע מודיעיני. בחלק מהפיגועים הנוראים שהיו בארץ בשנים האחרונות הייתה בידינו אינדיקציה לגבי סוג חומר הנפץ אך לא הצלחנו לאשרה ב-GC/MS.

ובכן מהי התשובה? תשובה ברורה קשה לי לתת. בעבר, לפני ששולבו גלאים ספציפיים דוגמת ה-TEA במערכות כרומאטוגרפיות, הייתי נחוש בעמדתי שבשום מקרה אין לבסס זיהוי פוזיטיבי של תרכובת אורגנית בודדת על שיטות כרומאטוגרפיות בלבד. כיום, לאור הזמינות