

ANALYSIS OF ALCOHOLIC PRODUCTS AT THE INSTITUTE OF FORENSIC RESEARCH

Zofia CHŁOBOWSKA, Ewa CHUDZIKIEWICZ, Czesława ŚWIEGODA
Institute of Forensic Research, Cracow

ABSTRACT: In order to identify alcoholic products it is necessary to carry out the following research: determine the kind of volatile impurities using the gas chromatographic method, determine the ethanol content, study the dry residue obtained after evaporation of 50–100 ml of the liquid, as well as estimate its organoleptic features such as fragrance and flavour. These procedures allow us to distinguish between commercial alcohol produced by fermentation, and products obtained by primitive methods (moonshine). Moreover, on the basis of these studies it is possible to affirm whether it is alcohol for consumption, or alcohol that has been contaminated or designated for industrial purposes. It can also be established with high probability if it is alcohol from domestic (commercial) production or has been illegally imported.

KEY WORDS: Alcoholic beverages; Impurities; Dry residue; Concentration; Analysis; Gas chromatography.

Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. XLI, 2000, 52–61
Received 6 March 2000; accepted 19 May 2000

INTRODUCTION

In recent years an increase in the number of expert opinions concerning illegal import of alcohol from foreign countries, especially from Germany, Slovakia and Ukraine has been noted at the Institute of Forensic Research. This alcohol is most frequently transported in plastic containers without any label, or in plastic or glass bottles without labels, or with the following labels: “Prima Feinsprit 96% vol.”, “Royal Prima Feinsprit 96%”, and possibly “Royal American Spirits 95% vol.” Sometimes alcohol in originally sealed commercial bottles (with tucked protection ring), bearing the original commercial vodka label, is delivered for expert examination, having aroused suspicion because of a lack of licence to sell alcoholic drinks.

The most frequently asked questions included in court orders, which concern the composition and origin of requisitioned liquids, are as follows:

- What is the composition of the questioned liquids?
- Is production of the liquids commercial – domestic or foreign – or primitive (home-made)?

- In what way and from what kind of raw materials have they been made?

In order to find answers to these kinds of questions it is necessary to carry out chemical and physicochemical research on the questioned liquids [1, 2, 3].

METHODS USED IN EXAMINATION OF ALCOHOLIC BEVERAGES

In order to identify the questioned liquids and to give answers to the questions above it is necessary to carry out the following research:

- perform qualitative analysis of the liquids using gas chromatography;
- evaporate 50–100 ml of the liquid in order to gain dry residue;
- determine the concentration of ethyl alcohol.

Chromatographic analysis is carried out with the use of a gas chromatograph with flame-ionisation detector (FID). Separation and identification of components in the investigated liquids is performed in two chromatographic systems: on a packed column with polar stationary phase – 20% Carbowax 1000 on Diatomit CAW, thermostated at a temperature of 80°C, and separately on a column with adsorption stationary phase – Porapak Q, heated at a temperature of 150°C. The flow rate of the carrier gas (nitrogen) in both systems equals 50 ml/min. This allows us to determine the qualitative composition of the liquid, and hence to detect – beside ethyl alcohol – methanol, ethyl acetate, and higher alcohols. Moreover, organic solvents like chlorinated hydrocarbons (chloroform) and aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene) that are used to contaminate ethyl alcohol assigned for laboratory and industrial purposes can also be detected.

The worked out method allows determination of by-products of fermentation in flavoured and home-made vodkas at a concentration level of about 1 mg/ml. The fusel content can only be determined as a total in unflavoured vodkas and spirits using the colorimetric method with salicylic aldehyde and sulphuric acid. In order to detect these components in unflavoured vodkas and spirits using the gas chromatographic method, different attempts at “thickening” like salting out, distillation or extraction were checked in the Institute, but they did not give the desired results.

In the identification tests it is necessary to measure the so-called dry residue obtained after evaporation of a fixed sample volume. This value is standardised for commercial products and amounts to 0.01g/l for spirits and 0.035 g/l for unflavoured vodkas. Dry residues of investigated spirits and vodkas often significantly exceed these values, which suggests that they are not original commercial products. These untypical dry residues are then further investigated at the Institute of Forensic Research with gas chromatog-

raphy, gas chromatography coupled with mass spectrometer as well as spectrophotometry in the infrared region.

Determination of ethyl alcohol concentration in the investigated liquid and a comparison with the value declared on the label play an important role in the assessment of alcoholic beverages. These determinations are performed strictly according to the standard procedures of the Polish Committee of Measures and Quality (Polski Komitet Miar i Jakości) [4, 5]. The strength of spirits and unflavoured vodkas is determined directly with the use of an alcoholometer or pycnometer, whilst that of flavoured vodkas only after re-distillation. Measurement is carried out at a defined temperature. Acceptable variations of determined concentrations from those declared on the label amount to $\pm 0.2\%$ in most products manufactured by Polmos. It is not recommended to determine ethanol concentration using gas chromatography because the necessity of dilution of the analysed sample at least 100 times can lead to high errors.

RESULTS AND POSSIBILITIES OF INTERPRETATION

A characteristic feature of Polish alcoholic beverages is the presence of trace amounts of methyl alcohol. The following kinds of rectified spirit are distinguished according to degree of purity:

- technical spirit, alcohol content 95% vol., which contains 0.1 g of methanol in 100 ml of 100% spirit;
- normal spirit, alcohol content 96% vol., which also contains 0.1 g of methanol in 100 ml of 100% spirit;
- luxury spirit, alcohol content 96.5% vol., which contains 0.03 g of methanol in 100 ml of 100% spirit.

In imported “Royal” type spirits the content of methanol is about 500 times lower than in domestic commercial spirits which are available on the market. Such a low content of methanol in the imported spirits is a result of their production from molasses or other raw materials like corn or potatoes, using technology which is not used in Poland. It allows complete withdrawal of methanol from the spirit. These technologies are still at the research stage in Poland.

The gas chromatographic method or colorimetric method with chromotropic acid is recommended in determination of methanol. Methanol was determined in different vodkas produced by Polmos using the gas chromatographic method. The concentrations varied and amounted to (mg/l): Bielska – 42; Bols – 17; Cherry Cordial – 121; Dziegielówka – 71; Krakus – 27; Krupnik – 66; Luksusowa – 46; Łańcut – 23; Mohastyrka – 376; Orzechówka – 125; Prymat – 31; Starka Krakowska – 147; Winiak Luksu-

sowy – 275; Wyborowa – 28; Złoty Kłos – 51; Żołądkowa – 87; Żubrówka – 21; Żytnia Extra – 53 [1].

Home-made alcoholic beverages, so-called moonshine, are also investigated. These beverages contain as impurities higher alcohols, ethyl acetate and methanol. The quality, and to a certain extent quantity, of these impurities depend on the kind of raw material used in production. The highest concentration of ethyl acetate is found in products obtained from apples. Beverages obtained from sugar do not contain methanol, because methanol is produced from pectins, which are found in plants.

Similar impurities are also present in cognacs, brandies and flavoured vodkas which are produced by fermentation of fruits and plants (Figures 1, 2). Because of the use of special production technologies they do not have organoleptic features like bad smell and taste, which are characteristic of home-made products. Distinguishing home-made products from commercially produced beverages is not difficult because, beside the characteristic fragrance and flavour, they possess acid reaction and sometimes they are contaminated with material used in production like yeast or starch. Moreover, the content of ethanol in these beverages differs from the content of ethanol in commercial alcoholic beverages; this is especially true of spirits.

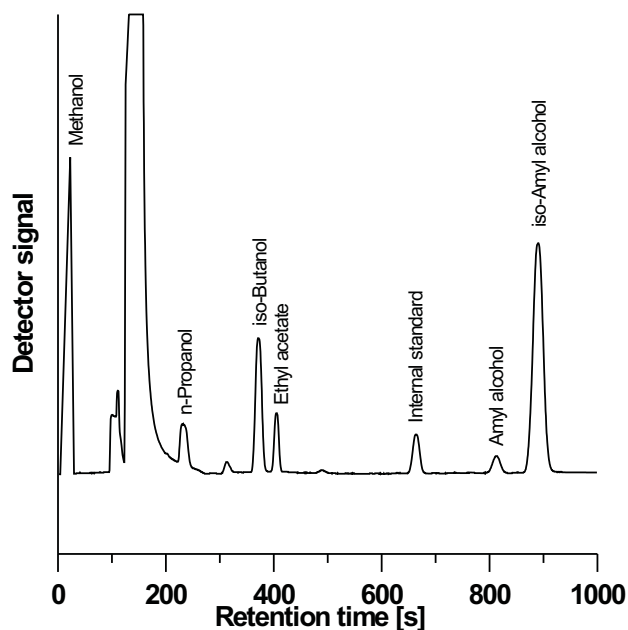


Fig. 1. Chromatogram of cognac “Napoleon V.S.O.P Courriere” (36°).

In the nineties researchers at the Institute of Forensic Research received for analysis home-made beverages which had a high ethyl alcohol content (up to 89%), but which was lower than that of rectified spirits produced by

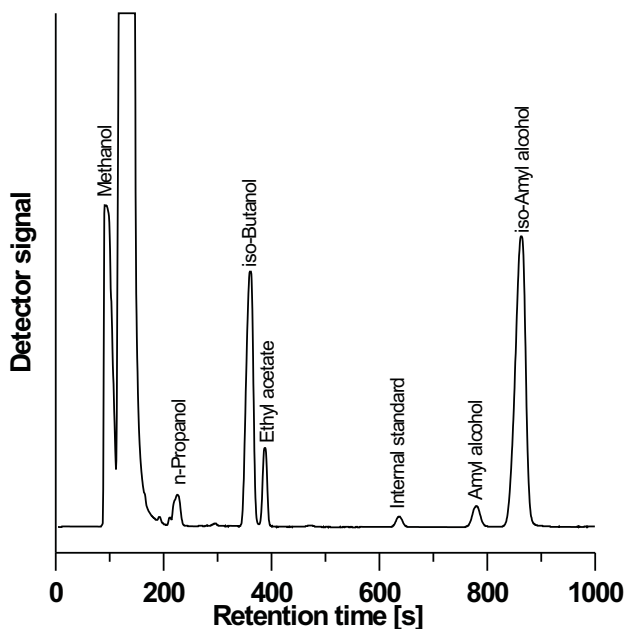


Fig. 2. Chromatogram of "Śliwowica Łącka".

Polmos. These beverages were also contaminated by trace amounts of isoamyl alcohol – which exists in the highest concentrations in these home-made brews (relative to other impurities). Moreover organoleptic features like taste and a very weak smell of yeast showed that these alcohols were not commercially produced.

A great number of cases examined at the Institute concern identification of alcoholic products that have been illegally imported. These are products with high alcohol content (spirits), or vodkas which are prepared by dilution of spirits. As mentioned in the introduction section, they do not contain methanol, and ethanol content in these products is somewhat lower than in domestic rectified spirits.

Alcohol (spirit) illegally imported as dyed blue window cleaner, which should contain ethyl alcohol (produced during chemical synthesis), was also analysed at the Institute. According to data included in the files it was de-coloured in Poland by oxidation and sold illegally as alcohol for consumption. Both the coloured and colourless alcohol was delivered for analysis. The aim of the expert opinion was to show that the colourless alcohol had in the past contained the same dye as the coloured one. Firstly, chromatographic analysis of both liquids was carried out, indicating that they contained only ethyl alcohol without any impurities. Then the presence of trace amounts of blue dye in the colourless alcohol was revealed after evaporation of 200 ml of this liquid. Thanks to spectrophotometric measurement it was shown that it was the same dye as in the questioned blue alcohol.

The analysis of dry residues after evaporation of liquids is also an important step in the assessment of investigated alcoholic beverages. Sometimes esters of higher fatty acids and alcohols e.g. diethyl phthalate were detected in fat residue obtained from spirits. Most probably it was contamination originating from plastic containers from which phthalates are eluted by ethanol. In other cases the presence of monoterpene hydrocarbon (limonene), which is the main ingredient of lemon flavouring, was ascertained in fat residue after evaporation of spirit. This compound can probably be used, similarly to e.g. thymol or vitamin C, to mark spirits manufactured by a given factory.

In the case of unflavoured vodkas, the enlarged dry residue usually contains carbonates and chlorides; this is a result of "home-made" dilution of imported spirit with drinking water which is rich in mineral salts. The low mineral salt content in commercial vodkas is the result of using distilled or demineralised water in the production process.

Sometimes the questioned vodkas are sweetened or coloured with caramel or tea. Then sugar or caffeine can be detected in the dry residue.

SUMMARY

The worked out procedure of alcoholic beverages identification allows us to ascertain whether it has been commercially produced or by primitive methods. This is done on the basis of results of gas chromatographic analysis, ethanol determination in the liquid, results of dry residue investigation and checking of organoleptic features. Furthermore, the procedure also allows us to assess with high probability whether the questioned liquid is a domestic product or whether it originates from illegal import.

References:

1. Zuba D., Chłobowska Z., Parczewski A., Identification of alcoholic beverages on the basis of quantitative analysis of impurities, *Z Zagadnień Nauk Sądowych* 1997, z. XXXV, s. 42–53.
2. Bonte W., Begleitstoffe alkoholischer Getränke, Verlag Max Schmidt-Romhild, Lübeck 1987.
3. Bonte W., Decker J., Busse J., Begleitsubstanzen hochprozentiger alkoholischer Getränke, *Blutalkohol* 1978, Bd. 15, S. 323–333.
4. Polska Norma PN 89/A 79531.
5. Polska Norma PN 80/A 79529.
6. Polska Norma PN 74/A 79522.

ANALIZA PRODUKTÓW ALKOHOLOWYCH W PRAKTYCE INSTYTUTU EKSPERTYZ SĄDOWYCH

Zofia CHŁOBOWSKA, Ewa CHUDZIKIEWICZ, Czesława ŚWIEGODA

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich kilku lat w Instytucie Ekspertyz Sądowych zanotowano znaczny wzrost liczby spraw związanych z podejrzeniem o nielegalny import alkoholu z zagranicy, zwłaszcza z Niemiec, Słowacji i Ukrainy. Alkohol ten przewożony jest najczęściej w kanistrach z tworzyw sztucznych bez jakichkolwiek oznaczeń lub plastikowych albo szklanych butelkach bez etykiety lub z etykietą „Prima Feinsprit 96% obj.”, „Royal Prima Feinsprit 96%”, ewentualnie „Royal American Spirits 95% obj.” Czasem do ekspertyzy dostarczany jest alkohol w butelkach monopolowych oryginalnie zamkniętych (z podwiniętym pierścieniem zabezpieczającym) z autentyczną etykietą wódki monopolowej zakwestionowany ze względu na brak koncesji na sprzedaż alkoholu.

Najczęściej powtarzające się pytania zawarte w postanowieniach, a dotyczące składu i pochodzenia zabezpieczonych płynów, są następujące:

- Jaki jest skład zakwestionowanych płynów?
- Czy pochodzą one z produkcji fabrycznej, krajowej lub zagranicznej czy prymitywnej (domowej)?
- W jaki sposób i z jakich surowców zostały wyprodukowane?

Aby udzielić odpowiedzi na tego typu pytania, konieczne jest przeprowadzenie badań chemicznych i fizykochemicznych zakwestionowanych płynów [1, 2, 3].

METODY STOSOWANE W BADANIACH NAPOJÓW ALKOHOLOWYCH

Celem zidentyfikowania zakwestionowanych płynów i udzielenia odpowiedzi na przedstawione wyżej pytania, należy wykonać następujące badania:

- dokonać analizy jakościowej płynów metodą chromatografii gazowej;
- odparować 50–100 ml płynu celem uzyskania suchej pozostałości;
- oznaczyć stężenie alkoholu etylowego.

Analiza chromatograficzna wykonywana jest przy zastosowaniu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Rozdział i identyfikację składników zawartych w badanych płynach przeprowadza się w dwóch układach chromatograficznych na kolumnie pakowanej z wypełnieniem polarnym – 20% Carbowax 1000 na Diatomicie CAW, termostatowanej w temperaturze 80°C i oddzielnie na kolumnie z wypełnieniem adsorpcyjnym – Porapak Q ogrzewanej w temperaturze 150°C. Przepływ gazu nośnego (azotu) w obu układach wynosi 50 ml/min. Pozwala to na ustalenie składu jakościowego płynu, a więc wykrycie – oprócz alkoholu etylowego – metanolu, octanu etylu, alkoholi wyższych, a ponadto rozpuszczalników organicznych: węglowodorów chlorowanych (chloroformu) oraz węglowodorów aromatycznych (benzenu, toluenu, ksylenu) stosowanych do skażania alkoholu etylowego przeznaczonego do celów laboratoryjnych lub przemysłowych.

Opracowana metoda pozwala na oznaczenie ubocznych produktów fermentacji w wódkach gatunkowych i samogonach na poziomie stężeń około 1 µg/ml. W wódkach czystych i spirytusach zawartość fuzli możliwa jest do wykrycia jedynie sumarycznie metodą kolorymetryczną z aldehydem salicylowym i kwasem siarkowym. Celem wykrycia tych składników w wódkach czystych i spirytusie metodą chromatografii gazowej, stosowano w Instytucie różne próby zagęszczenia fuzli przez wysalanie, destylacje i ekstrakcje, ale próby te nie dały pożądaných rezultatów.

Przy badaniach identyfikacyjnych napojów niezbędne jest określenie tzw. suchej pozostałości otrzymanej po odparowaniu określonej objętości próbki. Dla spirytusów monopolowych wartość ta jest znormalizowana i wynosi nie więcej niż 0,01 g/l spirytusu, a dla wódek czystych 0,035 g/l. Często sucha pozostałość otrzymana z dostarczonych do badań spirytusów i wódek znacznie przekracza tę wartość, co sugeruje, że nie są to oryginalne produkty monopolowe. Te nietypowe suche pozostałości poddaje się w Instytucie Ekspertyz Sądowych dalszym badaniom metodą chromatografii gazowej, chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym lub spektrofotometrii w podczerwieni.

Istotne znaczenie dla dokonania oceny produktu alkoholowego ma oznaczenie stężenia alkoholu etylowego w badanym płynie i porównanie z zadeklarowaną wartością na etykiecie (o ile to jest możliwe). Takie oznaczenia wykonywane są ściśle według norm Polskiego Komitetu Miar i Jakości [4, 5]. Moc spirytusu i wódek czystych oznacza się bezpośrednio przy użyciu alkoholomierza lub piknometru, a wódek kolorowych dopiero po ich przedestylowaniu. Pomiar wykonuje się w określonej temperaturze. Dopuszczalne odstępstwa oznaczonych stężeń od deklarowanych na etykiecie wynoszą w większości wyrobów produkowanych przez Polmos $\pm 0,2\%$ objętości. Oznaczanie stężenia etanolu metodą chromatografii gazowej nie jest zalecane, ponieważ obarczone jest dużym błędem wynikającym z konieczności co najmniej 100-krotnego rozcieńczenia analizowanej próbki.

OTRZYMANE WYNIKI I MOŻLIWOŚCI ICH INTERPRETACJI

Charakterystyczną cechą polskich napojów alkoholowych jest obecność w nich śladowych ilości alkoholu metylowego. W zależności od stopnia oczyszczenia, rozróżnia się następujące gatunki spirytusu rektyfikowanego:

- techniczny o mocy 95% obj. zawierający 0,1 g metanolu na 100 ml spirytusu 100%;
- zwykły o mocy 96% obj. zawierający również 0,1 g metanolu na 100 ml spirytusu 100%;
- luksusowy o mocy 96,5% obj. zawierający 0,03 g metanolu na 100 ml spirytusu 100% [6].

W spirytusach zagranicznych typu Royal zawartość metanolu jest około 500 razy mniejsza niż w spirytusach monopolowych krajowych dostępnych w handlu. Tak niska zawartość metanolu w spirytusach importowanych wynika z tego, że są one produkowane z melasy lub innych surowców (zboże, ziemniaki) technologią nie stosowaną w Polsce, a pozwalającą na całkowite usunięcie metanolu ze spirytusu. Takie technologie w kraju znajdują się dopiero na etapie opracowywania.

Do oznaczania zawartości metanolu zalecana jest metoda chromatografii gazowej lub metoda kolorymetryczna z kwasem chromotropowym. Przykładowo oznaczone metodą chromatografii gazowej zawartości metanolu w wódkach produkowanych przez Polmos są zróżnicowane i wynoszą (mg/l): Bielska – 42; Bols – 17; Cherry Cordial – 121; Dziegielówka – 71; Krakus – 27; Krupnik – 66; Luksusowa – 46; Łańcut – 23; Mohastyрка – 376; Orzechówka – 125; Prymat – 31; Starka Krakowska – 147; Winiak Luksusowy – 275; Wyborowa – 28; Złoty Kłos – 51; Żołądkowa – 87; Żubrówka – 21; Żytnia Extra – 53 [1].

Przedmiotem badań są także napoje alkoholowe produkcji pokątnej, tzw. samogony. Napoje te zawierają zanieczyszczenia w postaci alkoholi wyższych, octanu etylu i metanolu. Jakość i w pewnym mierze i ilość tych zanieczyszczeń zależy od surowców użytych do produkcji. Najwięcej octanu etylu znajduje się w samogonie otrzymywanym z jabłek. Samogon otrzymywany z cukru nie zawiera metanolu, bowiem powstaje on z pektyn znajdujących się w surowcach roślinnych.

Podobne zanieczyszczenia występują także w koniakach, winiakach i wódkach gatunkowych, które otrzymywane są na drodze fermentacji owoców i innych produktów roślinnych (ryciny 1, 2). W wyniku zastosowania specjalnej technologii produkcji nie mają one cech organoleptycznych charakterystycznych dla samogonów, jakimi jest ich zły smak i zapach. Odróżnienie samogonów od napojów produkcji przemysłowej nie powoduje trudności, ponieważ oprócz charakterystycznej woni i smaku, posiadają one często kwaśny odczyn, a niekiedy śladowo zanieczyszczone są surowcem użytym do produkcji (drożdże, skrobia); ponadto zawartość etanolu w nich odbiega od stężenia etanolu w napojach alkoholowych produkcji przemysłowej. Dotyczy to przede wszystkim spirytusu.

W latach dziewięćdziesiątych pracownicy Instytutu Ekspertyz Sądowych otrzymali do analizy samogony o dużej zawartości alkoholu etylowego (do 89%), mniejszej jednak niż w spirytusie rektyfikowanym produkowany przez Polmos i zanieczyszczone w śladowych ilościach alkoholem izo-amyłowym, którego (w stosunku do innych zanieczyszczeń) w samogonach jest najwięcej. Ponadto cechy organoleptyczne, takie jak smak i bardzo słaba woń drożdży, wskazywały, że nie jest to alkohol konsumpcyjny produkcji monopolowej.

Duży liczbą wykonywanych w Instytucie ekspertyz dotyczy identyfikacji produktów alkoholowych pochodzących z nielegalnego importu. Są to produkty o wysokiej zawartości etanolu (spirytusy) lub wódki sporządzane przez ich rozcieńczenie. Jak wspomniano we wstępie, nie zawierają one metanolu, a zawartość etanolu w nich jest nieco niższa niż w spirytusie rektyfikowanym produkcji polskiej.

W Instytucie badany był także alkohol (spirytus) nielegalnie sprowadzany do kraju jako płyn do mycia szyb, zabarwiony na kolor niebieski, który miał zawierać alkohol etylowy otrzymywany na drodze syntezy chemicznej. Według danych zawartych w aktach, w kraju był on odbarwiany przez utlenianie i sprzedawany nielegalnie jako alkohol konsumpcyjny. Do analizy otrzymano alkohol bezbarwny i zabarwiony. Celem ekspertyzy było wykazanie, że alkohol bezbarwny był uprzednio zabarwiony tym samym barwnikiem, co alkohol zabarwiony. Analiza chromatograficzna płynów wykazała, że zawierają one tylko alkohol etylowy bez jakichkolwiek zanieczyszczeń. Obecność śladowych ilości niebieskiego barwnika ujawniono w bezbarwnym alkoholu, odparowując do sucha 200 ml tego płynu. Dzięki badaniom spektrofotometrycz-

nym wykazano, że jest to ten sam barwnik, co w zakwestionowanym alkoholu zabarwionym na kolor niebieski.

Analiza suchych pozostałości po odparowaniu płynów jest także ważnym elementem oceny badanych napojów alkoholowych. Kilkakrotnie w tłustej pozostałości otrzymanej ze spirytusu wykryto estry wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi, np. ftalan dwuetylu. Najprawdopodobniej było to zanieczyszczenie pochodzące z plastikowych kanistrów, z których ftalany są wmywane przez alkohol. W innych przypadkach w tłustej pozostałości po odparowaniu spirytusu stwierdzano obecność monoterpenu węglowodoru – limonenu, będącego głównym składnikiem aromatu cytrynowego. Przypuszczalnie związek ten, podobnie jak np. tymol czy witamina C, może być stosowany do znakowania spirytusu produkowanego przez dany zakład przemysłowy.

W przypadku wódek czystych zwiększona sucha pozostałość zawierała zwykle węglany i chlorki, co wynika z rozcieńczania importowanego spirytusu sposobem domowym – wodą pitną bogatą w sole mineralne. Niska zawartość soli mineralnych w wódkach monopolowych jest efektem stosowania do ich produkcji wody destylowanej lub odmineralizowanej.

Czasem kwestionowane wódki są słodzone lub zabarwione karmelem albo herbatą – wówczas w suchej pozostałości wykrywa się cukier lub kofeinę.

PODSUMOWANIE

Opracowana metoda identyfikacji produktów alkoholowych pozwala wykazać na podstawie wyników analizy chromatograficznej, oznaczenia zawartości etanolu w płynie, wyników badania suchej pozostałości oraz sprawdzenia cech organoleptycznych, czy zakwestionowany płyn jest alkoholem konsumpcyjnym i pochodzi z produkcji przemysłowej, czy prymitywnej – pokątnej. Pozwala także stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, czy jest to produkt krajowy, czy też pochodzi z nielegalnego importu.