



THE STUDIES CONCERNING DENATURED ALCOHOL AT THE INSTITUTE OF FORENSIC RESEARCH

Czesława ŚWIEGODA, Zofia CHŁOBOWSKA

Institute of Forensic Research, Krakow

Abstract

In recent years the number of expert opinions concerning alcoholic beverages prepared from denatured alcohol, which was originally designated for non-beverage purposes, i.e. industrial use and household use, have been increasing. These beverages include raw spirit obtained by initial distillation of the mash, the residues after rectification of the raw spirit and rectified (beverage) spirit denatured when purchasing in the presence of an official from the Tax Office. According to the decree of the Ministry of Agriculture and Rural Development of 11 August 2003, *Register of Laws*, No. 163, item 1582, currently in force, the list of agents used to denature ethyl alcohol encompasses 38 substances. It includes formalin, diethyl ether, butyl and propyl alcohol, phthalates, Bitrex and other substances. Ethyl alcohol intended for industrial or household use is available on the market at a low price. It is often dyed in order to distinguish it from beverage alcohol, and labels contain an appropriate warning about the content of denaturant and its harmfulness in case of consumption. Because of its low price, this type of alcohol is often sold illegally with the denaturing agent and the dye partially or completely removed. The examination of seized alcohol and identification of denaturants do not pose an analytical problem. On the other hand, the interpretation of obtained results is difficult, because the expert has to assess the threat to health or life of persons consuming these alcohols. The concentrations of denaturing agents in the mentioned beverages are low. Therefore one can assume that sporadic consumption of such alcohol is not a threat to health and life. However, frequent consumption may be detrimental to the human body.

Key words

Ethanol; Denaturants; Toxicity; Analytical method.

Received 3 October 2005; accepted 9 December 2005

1. Introduction

1.1. Historical outline

Alcohol abuse in Poland is not a new problem. Its origins can be traced to the 16th century when distillation – the ability to produce alcohol in high concentrations – became popular. In the 1840s, there was even a textbook entitled “Practical distillation” in circulation.

The nobility, burghers and the innkeepers dealt with the production and distribution of alcohol. The introduction at the beginning of the 19th century of so-called “casual money”, which the gentry paid the

peasants for their work on estates, led to an increase in alcohol consumption. For this money, the peasants could only buy goods in the inns owned by their masters. Contemporary moralists deplored this fact, stating that “the peasant’s penny goes back to the master’s pocket through the peasant’s throat”. After the January Revolt (1864) in Russian-annexed territory, the state became a monopolist in alcohol production. Private activity in this field was severely penalised. This decree lowered the incomes of the nobility significantly and ruined the inns.

As spirit was also used for disinfecting, production of cosmetics and other purposes, by the beginning of

the 20th Century, the practice of denaturing by addition of methanol and ether had been started. Such spirit was the cause of many fatal intoxications before World War I. The victims were above all poor people and those on the fringes of society. At the beginning of 1915, people started to dye the spirit with fuchsin, which made it pink. The name of the prepared product was denaturat. Because of the great number of intoxications by denatured spirit, (ineffective) attempts were already being made at that time to purify it by distillation by means of primitive equipment, for example using modified samovars.

Between World War I and World War II, intoxications with denatured spirit ceased. The intoxications resurfaced during World War II, when Germans introduced methanol as a fuel for cars. At the turn of the nineteen seventies and eighties, consumption of ethyl glycol instead of ethyl alcohol began. This was often the cause of deaths. From time to time, denatured alcohol stolen from industrial plants also appeared on the market.

In the eighties, the smuggling of good quality alcoholic beverages to Poland began, including Royal spirit, which, in contrast to the purified spirit of Polish production, did not contain even slight amounts of methanol. These alcohols were sold at a significantly lower price than alcoholic beverages manufactured in Poland.

1.2. Counterfeiting of branded alcoholic beverages

“Counterfeit” alcoholic beverages made from denatured alcohol designated for industrial purposes, and generally available and officially sold spirit preparations (solvents) are currently being introduced onto the market en masse. The mentioned spirit preparations contain ethyl alcohol as the main ingredient and are denatured by various chemical agents of varying toxicity and often dyed in order to distinguish them from beverage alcohol. These preparations are made in Poland or are imported as windscreen washer fluid or window cleaners. The prices of these preparations and the counterfeit vodkas are several times lower than the original vodkas.

Ethyl alcohol is obtained by fermentation of agricultural products, mainly corn and potatoes, and also in smaller amounts from sugar beets and fruits. So-called “raw spirit” is obtained as the result of distillation of fermentation products. This is then rectified in order to obtain beverage alcohol.

The following are used for non-beverage purposes: raw spirit, “waste” spirit, which is a residue after puri-

fication, and also purified spirit. These spirits, including purified spirit, are denatured and often dyed as a warning. In the decree of the Ministry of Agriculture and Food Economy of 1993 concerning conditions of spirit denaturation, the determination of natural losses in production and the storage of spirit, 67 different chemical agents used for this purpose were listed. Methanol, propanol, amyl alcohol, ethyl glycol, ethyl ether, formalin, chlorinated hydrocarbons (chloroform), pyridine bases, ammonia, sodium hydroxide, potassium hydroxide and other agents were on the schedule [2]. In 2002, the new decree of the Ministry of Agriculture and Rural Development came into effect, with a new, modified schedule of permitted agents used to denature spirit, encompassing 71 chemical substances. On the basis of this decree, methanol was withdrawn as a denaturing agent [3]. Currently, the decree of the Ministry of Agriculture and Rural Development of 11 August 2003 on agents permitted to denature ethyl alcohol is legally binding and according to this documents, 38 substances can be used for this purpose [4]. Sulphuric acid, ammonia, pyridine bases, sodium hydroxide and potassium hydroxide have been withdrawn, among others, from use. Formalin, Bitrex, diethyl ether, butyl alcohol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol and phthalates, among others, remained on the schedule¹.

Denatured ethyl alcohol, which is described as a “solvent”, is sold in original bottles with information on the content of denaturing agent and a warning on toxicity on the label. It is often dyed. Nevertheless, because of the low price (twenty times lower in comparison with the price of purified spirit) it is purchased for beverage purposes, especially in rural and poor urban areas. According to Police data published in the press, about 85% of cocktails and drinks served in Polish pubs are prepared from colourless, non-beverage alcoholic preparations. The Institute of Economic Studies states that 37% of alcoholic beverages consumed in Poland come from illegal sources. They are sold in bottles with very good counterfeit labels and screw tops, which are very difficult to distinguish from original vodkas. A lot of vodkas prepared in this way are illegally imported. The Police often uncover the bottling plants of such alcohols in Poland. The most frequent scenario is as follows: a legally operating firm, which

¹ After the article had been submitted for publication, the Directive of the Minister of Agriculture and Rural Development of 2 January 2006 came into force concerning permitted substances for denaturing alcohol (Register of Laws 2006, No 8, item 49). In this directive, the number of denaturants was decreased from 38 to 20; amongst the substances withdrawn was formalin.

is registered as the producer of paints and lacquers, buys purified spirit officially from the Polmos company (the producer of alcohols), allegedly for industrial purposes. Therefore, excise duty is not added. This spirit is denatured on the premises in the presence of an official from the Tax Office. Then it is poured into appropriately prepared bottles and is introduced into circulation by legally operating wholesalers, shops, pubs, etc. Police officers from the Department of Fighting Economic Crimes of one of the regional police headquarters exposed one such criminal group. A production line of denatured spirit worth hundreds of thousands of zloties was found. 8000 litres of denatured alcohol, 150 litres of purified alcohol, hundreds of counterfeit excise bands and 2000 perfectly counterfeited labels of Finlandia, Smirnoff and Sobieski vodkas were seized.

2. Subject of study

Alcoholic beverages originating from illegal trade or production are frequently sent to the Institute of Forensic Research for identification and to assess the threat to health and life of humans if consumed. In recent years, particularly since 2003, the number of such cases has increased. The seized liquids are delivered in bottles with labels of popular alcoholic beverages available on the market, for example purified spirit, Smirnoff, Absolut, Bols, Luksusowa, in plastic mineral water bottles, in plastic canisters, and even in plastic bags. The number of evidences in a given case varies from several to tens of bottles. Moreover, original preparations of industrial spirit are delivered for identification in bottles with labels: "spirit solvent", RFG-2 solvent, Antibacter, Denaturin, Denatural, and Denuraterex. These liquids are colourless, blue or violet. All of them have been seized from persons dealing with the illegal sale of alcohol or from persons transporting solvents or preparations containing alcohol as a main component, which were designated for household or industrial use. In 2004, the number of cases where delivered ethyl alcohol contained, besides a denaturing agent listed in the decree of the Ministry of Agriculture and Rural Development, other additives as well, increased. These additives included glycols: ethylene glycol, propylene glycol and diethylene glycol, which are present in different preparations, including windscreen washers.

In several cases, the data contained in the case files indicated that the delivered liquids had been seized in illegal "laboratories", where the denatured alcohol had been subjected to removal of denaturing agents and

dyes, after which it was put onto the illegal market as beverage alcohol or, after dilution, as vodka.

3. Description of the cases

3.1. Case 1

The police uncovered a very well-equipped "laboratory", where ammonia was removed on a large scale from industrial spirit by precipitation using sulphuric acid in the form of ammonium sulphate. Then it was centrifuged and the separated liquid was filtered. The ethyl alcohol prepared in this way was sold as beverage alcohol. The spirit denatured by ammonia and the purified liquid with trace amounts of ammonia were submitted for examination.

3.2. Case 2

Another case [1] concerned the removal of blue dye by oxidation from window cleaner containing synthetic spirit officially imported from the Czech Republic. The original, dyed liquid and purified, colourless liquid were submitted for examination. Spectrophotometric analysis in the visible region of the dry residue of purified spirit indicated trace amounts of the dye that was present in the original liquid.

3.3. Case 3

The police discovered a "laboratory" where formalin was removed from denatured spirit using activated charcoal. The activated charcoal catalysed the polymerisation process of formaldehyde into paraformaldehyde, which was then adsorbed on the activated charcoal.

3.4. Case 4

This case concerned the denaturation of beverage ethyl alcohol by phenolphthalein, which is not listed in the schedule of agents used to denature ethanol. This compound was used in order to avoid customs duty, which is applied in the case of importation of beverage ethyl alcohol. The alcohol with addition of phenolphthalein was pink in basic solution and ran colourless after addition of acid. It was sold in this form as beverage alcohol.

4. Analytical methods used for examination of alcoholic beverages

In order to determine the qualitative and quantitative composition of the seized alcoholic beverages, they were analysed in the Institute of Forensic Research by means of the following methods:

- for the presence of volatile and semi-volatile organic compounds: the gas chromatographic method using Pye Unicam instrument equipped with flame-ionisation detector. Depending on needs, one or two chromatographic systems were used (5% Carbowax 20 M on Carbopack B, 20% Carbowax 1000 on Diatomit CAW – at 80 C, 10% Fraktonitryl on Diatomit C – at 150 C, Porapak Q – at 150 C);
- for the presence of volatile and semi-volatile organic compounds, which cannot be detected in the manner described above: gas chromatography and mass spectrometry using CG-MS instrument, manufactured by Agilent Technologies, with electron ionisation, on an HP-5MS column;
- for the presence of Bitrex: high-performance liquid chromatographic method using La Chrom D 7000 System instrument (manufactured by Merck-Hitachi) with diode-array detector.

Apart from chromatographic methods, other methods, e.g. spectrometry in the visible region, infrared spectrometry and determination of dry residue were used for the analysis of seized alcoholic beverages.

Spectrometry in the visible region is applied to detection of formaldehyde (the main component of formalin) and to determination of its concentration. Formaldehyde in the presence of concentrated sulphuric acid reacts with chromotropic acid and a violet colour is obtained. This constitutes the basis for spectrophotometric determination.

Determination of dry residue was performed by evaporation of 50 or 100 ml of the examined liquid. The dry residue should be less than 0.01 g/l for rectified spirit [9] and 0.035 g/l for colourless vodkas [7]. In vodkas seized by the police, this value was exceeded by as many as several times. In cases where the dry residue was “greasy” (adhesive), the presence of diethyl phthalate was most often detected by means of the infrared spectrometric method or gas chromatography/mass spectrometry. The diethyl phthalate may originate from the denaturation of spirit or from the plastic containers used for transportation. Cases have even occurred where smuggled spirit was transported and stored in plastic dustbin liners.

The ethyl alcohol content in colourless liquids was determined directly using an alcoholmeter according to the standard procedure of the Polish Committee for

Standardisation of Weights and Measures [8]; in the case of coloured liquids or liquids containing significant amounts of dry residue, determination of ethyl alcohol content was preceded by distillation. Measurement was performed at 20 C.

5. Interpretation of results of analytical examinations

In Table I, data for 2001–2004 concerning the numbers of executed expert opinions, including cases where the presence of additional substances (denaturants and other additives) was detected, are presented, and also the types of these additional substances. Analysis of original preparations prepared on the basis of denatured spirit, which were submitted for examination in bottles with labels e.g. “spirit solvent”, Antibacter, Denaturin, lighting fluid, etc., indicated consistency of qualitative and quantitative composition with the composition given on the label.

The detection and identification of denaturing agents in seized alcohols does not pose problems for the analyst. The problem lies in the interpretation of the obtained results. The aim of an expert opinion is to give an answer to the following questions of the prosecutor or the judge “Is the seized liquid ethyl alcohol?”, “Which agent was used for denaturation?” and “Is its consumption a threat to the health or life of the consumer?”

The determined contents of denaturing agents in spirits were not high and did not exceed the lowest concentrations defined in the decree of the Ministry of Agriculture and Rural Development. One may thus consider that sporadic consumption of alcoholic beverages prepared by dilution of spirit denatured by different agents (except formalin) is not life threatening, or even health threatening. The situation is somewhat different in the case of consumption of alcohol denatured by formalin (30%–50% aqueous solution of formaldehyde). On the one hand, from data in the literature it transpires that in the case of chronic exposure to the action of formaldehyde via the digestive tract, its toxicity is insignificant. On the other hand, there are also data indicating the carcinogenic action of this compound in the case of regular intragastric infusion in rats [5, 6].

Taking into account that beverages prepared from denatured spirit are consumed by persons that drink alcohol often and in excessive amounts, it should be stated that all agents used to denature industrial alcohol in cases of chronic exposure cannot be considered harmless to human health. They negatively influence drinkers’ health to varying extents, depending on the general condition of their organisms.

TABLE I. EXPERT OPINIONS CONCERNING SEIZED ALCOHOLS IN THE PERIOD 2001–2004

	2001	2002	2003	2004
Number of opinions	28	39	56	53
Number of opinions where denaturant or additives were detected	5	8	39	40
Ethanol concentration	82%–98% vol.	34%–96% vol.	40%–96% vol.	28%–96% vol.
Detected denaturants and other additives (number of opinions)	Methanol (2) Methanol, diethyl phthalate (1) Ethylene glycol, is-iso-butyl alcohol, iso-amyl alcohol (1) diethyl phthalate (1)	Methanol (4) Methanol, petrol (3) Diocetyl phthalate (1)	Methanol (3) Formalin (34) Formalin, Diocetyl phthalate (1) Phenolphthalein (1)	Methanol (2) Formalin (21) Formalin, propylene glycol (2) Formalin, iso-propanol (1) Formalin, ethylene glycol, propylene glycol, iso-propanol (2) Iso-propanol (1) Ethylene glycol, iso-propanol (2) Diethylene glycol (1) Bitrex (2) Bitrex, propylene glycol (1) n-Butanol, iso-butanol, iso-butyl acetate, iso-amyl alcohol (5)

References

1. Chłobowska Z., Chudzikiewicz E., Świegoda C., Analysis of alcoholic products at the Institute of Forensic Research, *Problems of Forensic Sciences* 2000, 41, 52–62.
2. *Dz.U.* 1993, nr 121, poz. 542.
3. *Dz.U.* 2002, nr 55, poz. 485.
4. *Dz.U.* 2003, nr 163, poz. 1582.
5. Instytut Medycyny Pracy im. prof. dra med. Jerzego Mehofera „Kryteria zdrowotne środowiska” 1993, t. 83, s. 126–128.
6. Międzyresortowa Komisja do Spraw Aktualizacji Wykazu Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy „Podstawy i metody oceny środowiska pracy” 1995, t. 13, s. 5–29.
7. Polska Norma PN 89/A 79531.
8. Polska Norma PN 80/A 79529.
9. Polska Norma PN 74/A 79522.

Corresponding author

Czesława Świegoda
Instytut Ekspertyz Sądowych
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: cswiegoda@ies.krakow.pl

SKAŻONY ALKOHOL W PRAKTYCE INSTYTUTU EKSPERTYZ SĄDOWYCH

1. Wstęp

1.1. Zarys historyczny

Nadużywanie alkoholu w Polsce nie jest problemem nowym. Jego początków należy dopatrywać się już w XVI wieku, kiedy to destylacja – umiejętność produkowania alkoholu w wysokich stężeniach – stała się popularna. W latach czterdziestych XIX wieku ukazał się nawet podręcznik pt. „Praktyczne gorzelnictwo”. Produkcją i dystrybucją alkoholu zajmowała się szlachta, mieszczenie i karczmarze. W początkach XIX wieku do zwiększenia spożycia alkoholu przez chłopów przyczyniło się wprowadzenie tzw. „pieniądza zdawkowego”, którym wypłacano należność chłopom za ich prace w majątkach szlachty. Za pieniądze te mogli oni nabywać towar tylko w karczmach, które były własnością panów. Ówczesni moralisci ubolewali nad tym faktem, stwierdzając, że „chłopski grosz przez chłopskie gardło wraca do pańskiej kieszeni”. Po powstaniu styczniowym w zaborze rosyjskim państwo stało się monopolistą w produkcji alkoholu, Działalność prywatną w tym zakresie surowo karano. Zarządzenie to gwałtownie obniżyło dochody szlachty i zrujnowało karczmy.

W związku ze stosowaniem spirytusu do odkażania, produkcji kosmetyków i innych celów technicznych, już na początku XX wieku zaczęto skażać spirytus metanolem i eterem. Spirytus ten w okresie przed I wojną światową stał się przyczyną licznych zatrucí śmiertelnych, przede wszystkim wśród ludzi ubogich lub wywodzących się z marginesu społecznego. Na początku 1915 roku zaczęto spirytus ten barwić fuksyną, nadając mu różowe zabarwienie i nazywając denaturatem. Ze względu na dużą liczbę zatrucí skażonym spirytusem już wtedy usiłowano oczyszczać go (bezsukutecznie) przez destylację przy użyciu prymitywnego sprzętu, jakim były na przykład zmodyfikowane samowary.

W okresie międzywojennym zatrucia skażonym spirytusem ustały. Ponownie zatrucia pojawiły się w czasie II wojny światowej, gdy Niemcy wprowadzili metanol jako materiał pędny do samochodów. Na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych zaczęto spożywać glikol etylenowy zamiast alkoholu etylowego; był on często przyczyną śmierci. Od czasu do czasu na rynku pojawiał się alkohol skażony pochodzący z kradzieży w zakładach pracy.

W latach osiemdziesiątych rozpoczął się przemysł do Polski napojów alkoholowych bardzo dobrej jakości, w tym spirytusu Royal, który – w odróżnieniu od spirytusu rektyfikowanego produkcji polskiej – nie zawierał na-

wet nieznaczných ilości metanolu. Alkohole te sprzedawane były po znacznie niższej cenie niż napoje alkoholowe produkcji polskiej.

1.2. Proceder fałszowania markowych napojów alkoholowych

Obecnie na rynek alkoholowy masowo wprowadzane są „fałszowane” napoje alkoholowe otrzymywane ze spirytusu skażonego przeznaczonego do celów przemysłowych oraz ogólnie dostępne, oficjalnie znajdujące się w sprzedaży preparaty spirytusowe (rozpuszczalniki), które jako główny składnik zawierają alkohol etylowy skażony różnymi, mniej lub bardziej toksycznymi środkami chemicznymi i często barwiony dla odróżnienia od alkoholu konsumpcyjnego. Preparaty te produkowane są w Polsce a także nielegalnie sprowadzane są z zagranicy jako płyny do spryskiwania szyb samochodowych lub płyny do mycia szyb. Ceny tych preparatów oraz fałszowanych wódek w porównaniu z oryginalnymi wódkami są kilkakrotnie niższe.

Alkohol etylowy otrzymywany jest przez fermentację produktów rolnych, głównie ze zboża i ziemniaków, a także w mniejszych ilościach z buraków cukrowych i owoców. W wyniku destylacji produktów fermentacji otrzymuje się tzw. spirytus surowy, który poddawany jest rektyfikacji w celu otrzymania spirytusu konsumpcyjnego.

Do celów niekonsumpcyjnych używany jest spirytus surowy, spirytus odpadowy będący pozostałością po rektyfikacji oraz spirytus rektyfikowany. Spirytusy te, w tym również spirytus rektyfikowany, są skażane, a często dla ostrzeżenia barwione. W rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej w sprawie warunków skażania spirytusu oraz ustalania ubytków naturalnych w produkcji i magazynowania spirytusu z roku 1993, wymieniono 67 różnych środków chemicznych służących do tego celu, wśród których był m.in. metanol, propanol, alkohol amyłowy, glikol etylenowy, eter etylowy, formalina, chlorowcówęglowodory (chloroform), zasady pirydynowe, amoniak, wodorotlenek sodu, potasu i inne [2]. W roku 2002 weszło w życie nowe rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi zmieniające rozporządzenie w sprawie środków dopuszczonych do skażania spirytusu, w którym wymieniono 71 substancji chemicznych. Na mocy tego rozporządzenia metanol jako środek skażający został wycofany [3]. Obecnie obowiązuje rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 11 sierpnia 2003 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażania alkoholu etylowego, na podstawie którego do skażania alkoholu etylowego do-

puszczonych jest 38 substancji [4]. Z użycia zostały wycofane m.in. kwas siarkowy, amoniak, zasady pirydynowe oraz wodorotlenek sodu i potasu. Z najczęściej stosowanych środków pozostały między innymi formalina, Bitrex, eter dietylowy, alkohol butylowy, n-propylo-
wy i izopropylowy, a także ftalany¹.

Skażony alkohol etylowy, określony jako „rozpuszczalnik”, sprzedawany jest w oryginalnych butelkach z etykietą zawierającą informacje o zawartości środka skażającego, z ostrzeżeniem o toksyczności, często barwiony. Mimo to, ze względu na niską cenę (dwudziestokrotnie niższą w porównaniu z ceną spirytusu rektyfikowanego), jest nabywany, zwłaszcza w środowiskach wiejskich i ubogich miejskich, do celów konsumpcyjnych. Według danych policyjnych publikowanych w prasie, około 85% koktajli i drinków podawanych w polskich lokalach jest sporządzanych z bezbarwnych niekonsumpcyjnych preparatów alkoholowych. Instytut Studiów Gospodarczych podaje, że 37% spożywanych w Polsce napojów alkoholowych pochodzi z nielegalnych źródeł. Są to tzw. fałszywki, sprzedawane w butelkach z bardzo dobrze podrobioną etykietą i nakrętką zamykającą butelkę, które są trudne do odróżnienia od wódek oryginalnych. Bardzo dużo tak przygotowanych wódek jest nielegalnie przywożonych z zagranicy. Policja często ujawnia rozlewnie takich alkoholi w Polsce. Najczęściej odbywa się to w ten sposób, że legalnie działająca firma zarejestrowana jako producent farb i lakierów oficjalnie kupuje w przedsiębiorstwie Polmos spirytus rektyfikowany rzekomo do celów przemysłowych, czyli bez uiszczenia opłaty akcyzowej. Spirytus ten na miejscu, w obecności pracownika Urzędu Kontroli Skarbowej, jest skażony. Następnie rozlewa się go do odpowiednio przygotowanych butelek i wprowadza do sprzedaży poprzez oficjalnie działające hurtownie, sklepy, bary itp. W jednej z komend policji funkcjonariusze z Wydziału Zwalczania Przemocności Gospodarczej wykryli grupę przestępczą; ujawniono linię produkcyjną fałszowanego alkoholu wartą kilkaset tysięcy złotych. Zakwestionowano 8 tysięcy litrów skażonego alkoholu, 150 litrów spirytusu rektyfikowanego, setki podrobionych banderolek i 2 tysiące idealnie podrobionych etykietek wódek Finlandia, Smirnoff i Sobieski.

2. Przedmiot badań

Napoje alkoholowe pochodzące z nielegalnego handlu lub produkcji często przekazywane są do Instytutu

¹ Po oddaniu artykułu do druku weszło w życie rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 2 stycznia 2006 roku w sprawie środków dopuszczonych do skażenia alkoholu (Dz. U. 2006, nr 8 poz. 49). W rozporządzeniu tym zmniejszono liczbę skaźników z 38 do 20 wycofując między innymi formalinę.

Ekspertyz Sądowych w celu identyfikacji oraz oceny zagrożenia dla zdrowia lub życia człowieka w przypadku ich spożycia. W ostatnich latach, a w szczególności od roku 2003, liczba tych spraw znacznie wzrosła. Zakwestionowane płyny nadsyłane są w butelkach z etykietami napojów alkoholowych dostępnych w handlu, np. spirytus rektyfikowany, Smirnoff, Absolut, Bols, Luksusowa, w butelkach plastikowych po wodzie mineralnej, w kanistrach plastikowych, a nawet w workach foliowych. Liczba dowodów w ekspertyzie waha się od kilku do kilkudziesięciu butelek. Ponadto dostarczane są do identyfikacji oryginalne preparaty spirytusu przemysłowego w butelkach z etykietami: rozpuszczalnik spirytusowy, rozcieńczalnik RFG-2, Antibacter, Denaturin, Denatural, Denuratedex, które są bezbarwne lub barwione na kolor niebieski lub fioletowy. Wszystkie te płyny zakwestionowane były u osób zajmujących się nielegalnym handlem alkoholem lub u osób przewożących rozpuszczalniki lub preparaty zawierające etanol jako podstawowy składnik, a przeznaczone do celów gospodarczych lub przemysłowych. W roku 2004 roku zanotowano wzrost liczby spraw, w których nadesłany do badań alkohol etylowy zawierał oprócz substancji skażającej objętej rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi inne dodatki, między innymi glikole: etylenowy, propylenowy, dwuetylenowy, występujące w różnych preparatach, w tym także w preparatach do mycia szyb.

W kilku przypadkach z danych zawartych w aktach sprawy wynikało, że nadesłane płyny zakwestionowano w nielegalnych „laboratoriach”, gdzie skażony spirytus był poddawany oczyszczaniu z substancji skażających i barwników, a następnie przekazywany do nielegalnego handlu jako spirytus konsumpcyjny lub, po rozcieńczeniu, jako wódka.

3. Opis przypadków

3.1. Przypadek 1

Policja ujawniła bardzo dobrze wyposażone „laboratorium”, gdzie na dużą skalę usuwano amoniak ze spirytusu przemysłowego przez wytrącanie go kwasem siarkowym w postaci siarczanu amonu, który odwirowywano, a oddzielony płyn filtrowano. Tak oczyszczony alkohol etylowy sprzedawano jako konsumpcyjny. Do badań nadesłano spirytus skażony amoniakiem oraz oczyszczony płyn, w którym wykryto śladowe ilości amoniaku.

3.2. Przypadek 2

Inny przypadek [1] dotyczył usuwania niebieskiego barwnika (przez utlenianie go) z płynu przeznaczonego do mycia szyb, sprowadzanego oficjalnie z Czech, a zawierającego spirytus syntetyczny. Do badań nadesłano

płyn oryginalny (barwiony) oraz pozbawiony zabarwienia. Analiza spektrofotometryczna w zakresie widzialnym suchej pozostałości z odbarwionego płynu wykazała śladowe ilości barwnika obecnego w płynie oryginalnym.

3.3. Przypadek 3

Policja ujawniła „laboratorium”, gdzie formalinę ze skażonego spirytusu usuwano za pomocą węgla aktywnego. Węgiel aktywny katalizował proces polimeryzacji formaldehydu do paraformaldehydu, który następnie adsorbował się na węglu aktywnym.

3.4. Przypadek 4

Przypadek dotyczył skażenia konsumpcyjnego alkoholu etylowego fenoloftaleiną, która nie znajduje się na wykazie środków stosowanych do skażenia etanolu. Środka tego użyto w celu uniknięcia opłaty celnej obowiązującej przy wwozie do kraju alkoholu etylowego przeznaczonego do spożycia. Alkohol z dodatkiem fenoloftaleiny w środowisku zasadowym barwił się na kolor różowy, a po zakwaszeniu odbarwiał się i w takim stanie był sprzedawany jako konsumpcyjny.

4. Stosowane metody analityczne do badań napojów alkoholowych

W celu ustalenia składu jakościowego i ilościowego zakwestionowanych napojów alkoholowych poddawano je w Instytucie Ekspertyz Sądowych analizie przy zastosowaniu następujących metod:

- na obecność lotnych i trudno lotnych związków organicznych – metody chromatografii gazowej przy użyciu aparatu firmy Pye Unicam z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, w zależności od potrzeb, w jednym lub kilku układach chromatograficznych (5% Carbowax 20 M na Carbopaku B, 20% Carbowax 1000 na Diatomicie CAW – w temperaturze 80 C, 10% Fraktonitrylu na Diatomicie C – w temperaturze 150 C, Porapak Q – w temperaturze 150 C);
- na obecność lotnych i trudno lotnych związków organicznych niewykrywalnych w wyżej opisany sposób – metody chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas przy użyciu aparatu GC/MS firmy Agilent Technologies na kolumnie HP-5MS z elektronowym rodzajem jonizacji;
- na obecność Bitrexiu – metody wysokosprawnej chromatografii cieczowej, przy użyciu aparatu La Chrom D 7000 System (firmy Merck-Hitachi) z detektorem diodowym.

Oprócz metod chromatograficznych do analizy kwestionowanych napojów alkoholowych stosowano też in-

ne metody – np. spektrometrię w świetle widzialnym, spektrometrię w podczerwieni lub oznaczenie suchej pozostałości.

Spektrometrię w świetle widzialnym wykorzystuje się do wykrywania obecności formaldehydu (głównego składnika formaliny) oraz wyznaczenia jego stężenia. Formaldehyd w środowisku stężonego kwasu siarkowego reaguje z kwasem chromotropowym, przy czym powstaje fioletowe zabarwienie, co stanowi podstawę oznaczenia spektrofotometrycznego.

Oznaczenie suchej pozostałości przeprowadzono, odparowując 50 lub 100 ml badanego płynu. Dla spirytusu rektyfikowanego sucha pozostałość winna wynosić nie więcej niż 0,01 g/l [9], a dla czystych wódek 0,035 g/l [7]. W płynach zakwestionowanych przez policję jako wódki wartość ta często była nawet kilkakrotnie przekroczona. W przypadkach, gdy sucha pozostałość była „tłustawa” (lepka), metodą spektrometrii w podczerwieni lub metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas stwierdzano w niej najczęściej obecność ftalanu dietylu, który może pochodzić ze skażenia nim spirytusu lub z opakowań plastikowych, w których spirytus był przewożony (zdarzają się przypadki, że przemycany spirytus przewożony i przechowywany jest w workach plastikowych przeznaczonych na odpady).

Zawartość alkoholu etylowego w bezbarwnych płynach wyznaczono bezpośrednio przy użyciu alkoholomierza według norm Polskiego Komitetu Miar i Wag [8], a w płynach barwnych lub ze znaczną suchą pozostałością – po ich przedestylowaniu. Pomiar przeprowadzano w temperaturze 20 C.

5. Interpretacja wyników badań analitycznych

W tabeli I przedstawiono dane za lata 2001–2004 dotyczące liczby wykonanych ekspertyz, w tym ekspertyz, w których w zakwestionowanym alkoholu stwierdzono obecność obcych substancji (skaźników oraz innych dodatków), a także ich rodzaj. Analiza oryginalnych preparatów sporządzonych na bazie spirytusu skażonego nadesłanych do badań w butelkach z etykietami np. „Rozpuszczalnik spirytusowy”, Antibacter, Denaturin, „Rozpałka do grilla” itp., wykazała zgodność składu jakościowego i ilościowego ze składem deklarowanym na etykiecie.

Wykrywanie i identyfikacja środków skażających w zakwestionowanych alkoholach nie stanowi dla analityka trudności. Problemem jest natomiast interpretacja uzyskanych wyników. Celem jest bowiem udzielenie odpowiedzi na pytania organu zlecającego badania: „czy zakwestionowany płyn jest alkoholem etylowym, jakim środkiem jest skażony i czy jego spożycie zagraża zdrowiu lub życiu konsumenta”.

Stwierdzone zawartości środków skażających w spirytusie były niewysokie i nie przekraczały najniższego stężenia określonego przez Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Można zatem uznać, że sporadyczne spożywanie napojów alkoholowych sporządzonych przez rozcieńczenie skażonego różnymi środkami (z wyjątkiem formaliny) spirytusu nie stanowi zagrożenia dla życia a nawet zdrowia. Inaczej przedstawia się problem spożywania alkoholu skażonego formaliną (30%–50% wodny roztwór formaldehydu). Z danych zawartych w literaturze przedmiotu wynika, że w przypadku przewlekłego narażenia na działanie formaldehydu drogą pokarmową toksyczność jego jest nieznaczna. Istnieją jednak także dane, które wskazują na rakotwórcze działanie tego związku przy stałym dożołądkowym podawaniu go szczurom [5, 6].

Biorąc pod uwagę fakt, że napoje sporządzone ze spirytusu skażonego spożywają ludzie pijący alkohol często i w dużych ilościach, należy stwierdzić, że wszystkie środki służące do skażenia spirytusu przemysłowego przy długotrwałym narażeniu nie są obojętne dla zdrowia i w zależności od ogólnego stanu organizmu pijących będą miały – w różnym stopniu – ujemny wpływ na stan ich zdrowia.