

POSITIVE READINGS ON EVIDENTIAL BREATH ANALYSERS IN CASES OF PRESENCE OF ACETONE IN EXHALED AIR

Paweł PAPIERZ, Jarosław BERENT, Stefan SZRAM

Chair and Department of Forensic Medicine, Medical Academy, Łódź, Poland

Abstract

In the paper a case of a driver is described, in whom 0.28‰ alcohol was (indirectly) determined in blood by analysing exhaled air using an Alcomat v. 5.4, whereas the presence of alcohol was not ascertained as a result of direct analysis of blood by the GC method. The divergence in results originating from the two methods and the statement of the driver about the possibility of the influence of metabolites linked with a fast he had undertaken for medical reasons on the day of the accident and also the lack of information in the literature of the subject describing similar cases, necessitated performance of additional research. The research consisted in (collecting and) analysing blood samples and exhaled air. In order to exclude the effect of elimination of alcohol, exhaled air was studied just after collecting blood. Ethanol was not ascertained in any of the samples of blood collected from the driver; only various concentrations of acetone were determined (from 30 mg% to 50 mg%). However, all measurements of exhaled air gave a positive result at the level of about 0.2‰ ethanol.

Key words

Breath analyser; Ethanol; Acetone.

Received 28 July 2006; accepted 27 December 2006

1. Introduction

The biochemical process leading to the formation of acetone in the human organism is, amongst other things, heightened oxidation of fatty acids (ketogenesis), which is characteristic of a state of fasting and diabetes. Under certain metabolic conditions linked with great intensification of oxidation of fatty acids, the liver creates significant quantities of acetoacetate and β -hydroxybutyrate. Acetoacetate undergoes continuous and spontaneous decarboxylation, giving acetone [6, 10]. About 37% of acetoacetate synthesised during fasting is converted to acetone [7, 8]. Large amounts of acetone in blood are removed mainly in unchanged form together with exhaled air through the lungs and with urine through the kidneys [5].

Synthesis of acetone in the process of ketogenesis is presented in Figure 1.

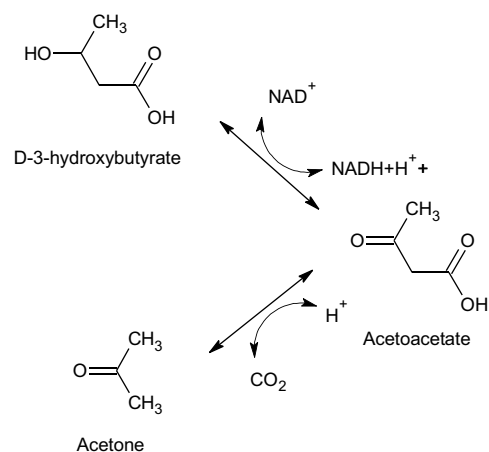


Fig. 1. The synthesis of acetone.

2. Case description

A road accident took place in autumn 2005. Police used an Alcomat v 5.4 to test the driver for alcohol in exhaled air at the scene of the accident. This test showed at 13:56 – 0.28‰; at 13:58 – 0.28‰, and at 14:15 – 0.27‰ alcohol in exhaled air. At 14:55 blood was taken from the driver, analysis of which by the gas chromatography method gave a negative result.

Guidelines of the Supreme Court at 28 February 1975 [11] defined the amount of elimination of alcohol from the organism in the average person as being in the range from 0.1 to 0.2‰/h. It should, however, be noted that these values may be higher, e.g. 0.6‰ or lower, e.g. 0.05‰ and deviate significantly from those given in the guidelines. Taking into account intra- and inter-individual variability, it can be stated that in the period of time that has passed from analysis of exhaled air to collection of blood, complete elimination of alcohol from the organism of the driver may have taken place.

The divergence in results obtained between analysis of exhaled air and the chromatographic method and also the theory that the selectivity of infrared detection is not absolute, necessitated the performance of additional analyses, which were carried out in a way decided on by experts.

3. Material and methods

In the course of studies, exhaled air and the blood of the driver were analysed. Experts from the Department of Forensic Medicine in Łódź participated in all studies.

Two instruments were used for analysis of exhaled air: Alkometr A 2.0 and Alcomat v. 5.4. All measurements were performed several minutes after collecting blood in stable conditions of temperature and air humidity. Blood was collected from the ulnar vein, and samples were analysed by the gas chromatography method with use of the headspace technique [9] under the following parameters of the applied apparatus: temperature of the FID detector – 200°C, BAC1 column thermostated at a temperature of 80°C, temperature of the injection port – 150°C, internal standard 2-butanone, time of analysis – 180 s.

Results obtained using gas chromatography were confirmed by the ADH method.

4. Results of studies

The first measurement of exhaled air and collection of blood was performed before the studied person undertook the fast. These analyses were carried out with the aim of ascertaining whether compounds that give positive values may be formed or be present in the organism of the driver in a period of full nourishment. Analysis of blood samples by the gas chromatography method for the presence of ethanol gave a negative result and other volatile compounds were not revealed in the above analytical conditions.

Analysis of exhaled air also gave a negative result. The next day the subject began a fast. On the seventh day of the fast, blood was collected from him twice, 1 hour apart, and exhaled air was also analysed twice (also with an interval of 1 hour). The obtained results are presented in Table I. On the eleventh day of the fast, blood was collected from him and exhaled air was analysed (each one time). The obtained results are presented in Table II. After the subject had finished the fast, analyses were carried out again, which gave a negative result for both methods.

TABLE I. RESULTS OF MEASUREMENTS OF ETHANOL IN EXHALED AIR AND IN BLOOD OBTAINED ON THE 7th DAY OF THE FAST OF THE DRIVER

Material and method	Time	Result [‰]
Blood, GC and ADH	11:14	0.00
Air, Alkometr A 2.0	11:15	0.19
Air, Alcomat v. 5.4	11:43	0.22
Blood, GC and ADH	12:12	0.00
Air, Alkometr A 2.0	12:18	0.19
Air, Alcomat v. 5.4	12:23	0.19

TABLE II. RESULTS OF MEASUREMENTS OF ETHANOL CONCENTRATION IN EXHALED AIR AND IN BLOOD OBTAINED ON THE 11th DAY OF THE FAST OF THE DRIVER

Material and method	Time	Result [‰]
Blood, GC and ADH	8:30	0.00
Air, Alkometr A 2.0	8:35	0.25

5. Discussion of results

For the needs of criminal proceedings, a state of in-sobriety can be defined by studying blood and exhaled air. According to currently binding regulations, this stems directly from Article 115 § 16 of the Criminal Code [4], and previously from the content of the Resolution of the Supreme Court, which stated that "content of alcohol in blood may be established both by chemical analysis and other proven methods, e.g. analysis of concentration of alcohol in exhaled air by «Alcomat» apparatus or other similar appliances" [12].

Both analytical methods, direct and indirect, are widely used by prosecuting bodies. Comparison of results obtained during laboratory analysis of blood with values obtained in the course of analysis of exhaled air indicates that they are to a greater or lesser extent similar; however, one should not expect complete consistency in each case [1].

In the 1980s in Great Britain studies were carried out using analysers of exhaled air [2] that confirmed the presence of ethanol in persons subjected to the long-term action of solvent vapours. At the same time analysis of blood samples of these persons carried out by specific methods gave negative results.

An example of a lack of correlation between analysis of exhaled air and the gas chromatography method, and also the influence of other volatile compounds, besides ethanol, on the positive reactions of detectors is cases noted in the "sniffers" group, in other words persons inhaling solvent vapours. Concentrations of ethanol above 3‰ were observed in them on the basis of analysis of exhaled air, alongside a lack of this compound in a blood sample [3].

In his monograph [1], W. Gubała stated that although infrared detection (Alcomat v. 5.4, Alkometr A 2.0) is specific for ethanol and skips (is not influenced by) most substances whose presence in exhaled air could give a positive reading, it is a good idea to be aware of the fact that this selectivity is not absolute. Analysers were originally designed to take measurements under conditions where, in principal, the presence in exhaled air of volatile substances other than ethanol was not predicted. The detector should thus ignore, e.g. the presence of acetone or methanol (lack of a methanol group in particles of these compounds) [1, 2].

The research presented in this paper indicates that this may not always be the case. Acetone is a volatile compound, which does not contain the mentioned group; however, infrared detection gives a positive result in the case of the permanent presence of certain quantities of this compound in exhaled air.

An additional confirmation of this thesis is an event which took place during the last test with participation of the driver, when his organism was already nourished. In order to achieve certainty as to whether the presence of acetone can indeed be the cause of confirmation of the presence of ethanol, he proposed a test, which was to consist in moistening of the oral cavity with pure acetone. However, the studied driver swallowed about 1 ml of this liquid. Analysis carried out using an Alkometr A 2.0 analyser first indicated the presence of residual alcohol, and then a moment later, during the second measurement, a concentration equaling 0.1‰ ethanol, in spite of the fact that 10–20 minutes earlier the same appliance showed 0.0‰ ethanol in his exhaled air.

6. Summary

The results of the performed experiment clearly show that the presence of acetone in exhaled air can also be a cause of confirmation of the presence of ethanol, if analyses are carried out using analysers Alkometr A 2.0 and Alcomat v. 5.4. It thus seems that it is essential to check the current state of knowledge concerning selectivity of infrared spectrophotometric detection and the possibilities of use of instruments based on this method by prosecuting bodies.

References

1. Gubała W., Toksykologia alkoholu, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków 1997.
2. Gubała W., Gut W., Przypadek sprzeczności między wynikiem badania trzeźwości za pomocą Alcomatu a wynikiem laboratoryjnej analizy próby krwi, *Archiwum medycyny sądowej i kryminologii* 1994, 44, 203–205.
3. Kijewski H., Sprung R., Eggert A., Zur Verfälschung der Messung der Atemalkoholkonzentration. Ein experimenteller und Kasuistischer Beitrag, *Blutalkohol* 1991, 38, 243–252.
4. Kodeks karny. Ustawa z dnia 06.06.1997 r., Dz. U. 1997, nr 88, poz. 553 [z późniejszymi zmianami].
5. Labert S., Ethanol, izopropanol, methanol and ethylene glycol poisoning, critical care, *Nurse* 2000, 20, 41.
6. Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A. [i in.], *Biochemia Harpera*, PZWL, Warszawa 1994.
7. Owen O., E. Trapp V. E., Scutches C. L., Metabolism during diabetic ketoacidosis, *Diabetes* 1982, 31, 242.
8. Reichard G. A. [et. al], Plasma acetone metabolism in fasting human, *Journal of Clinical Investigation* 1979, 63, 619.

9. Restek Corporation, Columns for blood alcohol analysis, *Restek Advantage* 1994, 2, 1-2.
10. Stryer L., *Biochemia*, PWN, Warszawa 2003.
11. Uchwała całej Izby Karnej Sądu Najwyższego z dnia 20.02.1975 r., VKZP 2/74, OSNKW 1975, nr 3-4, poz. 33
12. Uchwała całej Izby Karnej Sądu Najwyższego z dnia 15.02.1989 r., VI KZP 10/88, OSNKW 1989, nr 3-4, poz. 19.

Corresponding author

Paweł Papierz
Katedra i Zakład Medycyny Sądowej
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi
ul. Sędziowska 18a
PL 91-304 Łódź
e-mail: pawelpapierz@wp.pl

POZYTYWNA ODPOWIEDŹ DOWODOWYCH ANALIZATORÓW W PRZYPADKU OBECNOŚCI ACETONU W WYDYCHANYM POWIETRZU

1. Wprowadzenie

Biochemicznym procesem prowadzącym do powstania acetonu w organizmie człowieka jest m.in. wzmożone utlenianie kwasów tłuszczowych (ketogeneza), które jest charakterystyczne dla stanu głodzenia i cukrzycy. W pewnych warunkach metabolicznych związanych z dużym natężeniem utleniania kwasów tłuszczowych, wątroba wytwarza znaczne ilości acetoocetanu i β -hydroksymaślanu. Acetoocetan ulega ciągłej i samoistnej dekarboksylacji, dając aceton [6, 10]. Około 37% acetoocetanu syntetyzowanego w czasie głodówki jest konwertowane do acetonu [7, 8]. Duże ilości acetonu we krwi usuwane są głównie w postaci niezmienionej wraz z wyдыхanym powietrzem przez płuca oraz z moczem przez nerki [5].

Synteza acetonu w procesie ketogenezy została przedstawiona na rycinie 1.

2. Opis przypadku

Jesienią 2005 r. miał miejsce wypadek drogowy. Na miejscu zdarzenia policjanci poddali kierowcę analizie na zawartość alkoholu w wyдыхanym powietrzu z wykorzystaniem Alcomatu v 5.4. Badanie to wykazało o godzinie 13:56 – 0,28‰, o godzinie 13:58 – 0,28‰, a o godzinie 14:15 – 0,27‰ alkoholu w wyдыхanym powietrzu. O godzinie 14:55 od kierowcy pobrano krew, której analiza metodą chromatografii gazowej dała wynik ujemny.

Wytyczne Sądu Najwyższego z dnia 28 lutego 1975 r. [11] określiły wielkość eliminacji alkoholu z organizmu u przeciętnej osoby w przedziale od 0,1 do 0,2‰/h. Należy jednak zaznaczyć, że wartości te mogą być wyższe, np. 0,6‰ lub niższe, np. 0,05‰ i odbiegać znacząco od podanych w wytycznych. Uwzględniając wewnątrz- i międzypersonalną zmienność, można stwierdzić, że w odstępie czasu, jaki upłynął od analizy powietrza do pobrania krwi, mogła nastąpić całkowita eliminacja alkoholu z organizmu kierowcy.

Rozbieżność w wynikach uzyskanych z analizy powietrza wyдыхanego i metody chromatograficznej oraz teoria, że selektywność detekcji w podczerwieni nie jest absolutna, spowodowały konieczność wykonania dodatkowych badań, które prowadzono w sposób ustalony przez biegłych.

3. Materiał i metody

W toku badań analizowano powietrze wyдыхane oraz krew kierowcy. We wszystkich badaniach uczestniczyli biegli z Zakładu Medycyny Sądowej w Łodzi.

Do analizy powietrza wyдыхanego wykorzystano dwa urządzenia: Alkometr A 2.0 i Alcomat v. 5.4. Wszystkie pomiary były wykonane kilka minut po pobraniu krwi w stałych warunkach temperatury i wilgotności powietrza. Krew była pobierana z żyły łokciowej, a próbki analizowane metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem techniki *headspace* [9] przy następujących parametrach zastosowanej aparatury: temperatura detektora FID – 200°C, kolumna typu BAC1 termostatowana w temperaturze 80°C, temperatura portu nastrzykowego – 150°C, standard wewnętrzny 2-butanon, czas analizy – 180 s.

Wyniki uzyskane za pomocą chromatografu gazowego były potwierdzane metodą ADH.

4. Wyniki badań

Pierwszego pomiaru powietrza wyдыхanego i pobrania krwi dokonano jeszcze przed zastosowaniem przez badanego głodówki. Badania te wykonano w celu stwierdzenia, czy w organizmie kierowcy w okresie pełnego odżywiania mogą powstawać lub być obecne związki dające podczas analizy wartości dodatnie. Badanie próbki krwi metodą chromatografii gazowej na obecność etanolu dało wynik ujemny i w powyższych warunkach analitycznych nie wykazano obecności innych związków lotnych.

Analiza powietrza wyдыхanego również dała wynik ujemny. Następnego dnia badany rozpoczął głodówkę. W siódmym dniu głodówki pobrano od niego w odstępie godziny dwukrotnie krew i również dwukrotnie w odstępie godziny dokonano analizy powietrza wyдыхanego. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli I. W jedenastym dniu głodówki jednorazowo pobrano krew od niego i wykonano pomiar powietrza wyдыхanego. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli II. Po zakończeniu głodówki wykonano ponownie badania, które dla obu metod dały wynik ujemny.

5. Dyskusja wyników

Dla potrzeb postępowania karnego stan nietrzeźwości może być określony przez badanie krwi oraz powierza

wydychanego. Według obecnie obowiązujących przepisów, wynika to wprost z art. 115 § 16 kodeksu karnego [4], a poprzednio z treści uchwały Sądu Najwyższego, która mówiła, że „zawartość alkoholu we krwi może być ustalona zarówno analizą chemiczną, jak i innymi sprawdzonymi metodami, np. analizą stężenia alkoholu w wydychanym powietrzu urządzeniem «Alcomat» lub innym o podobnym działaniu” [12].

Obie metody analityczne, bezpośrednia i pośrednia, są powszechnie wykorzystywane przez organa ścigania. Porównanie wyników uzyskanych podczas laboratoryjnego badania krwi z wartościami uzyskanymi w trakcie analizy powietrza wydychanego wskazuje, że są one bardziej lub mniej zbliżone, jednakże nie należy oczekiwać w każdym przypadku ich pełnej zgodności [1].

W latach 80. dwudziestego wieku w Wielkiej Brytanii wykonano przy użyciu analizatorów powietrza wydychanego badania [2], które potwierdziły obecność etanolu u osób poddanych długotrwałemu działaniu par rozpuszczalników. Jednocześnie analiza próbek krwi tych osób przeprowadzona metodami specyficznymi dała wyniki ujemne.

Jednym z przykładów braku korelacji między analizą powietrza wydychanego a metodą chromatografii gazowej i wpływem innych związków lotnych, poza etanolem, na dodatnią reakcję detektora, były przypadki odnotowane w grupie „wacaczy”, czyli osób narkotyzujących się parami rozpuszczalników. Obserwowano u nich stężenia etanolu wynoszące powyżej 3‰, wykazane dzięki analizie powietrza wydychanego, przy braku tego związku w próbce krwi [3].

W swojej monografii [1] W. Gubała stwierdził, że chociaż detekcja w podczerwieni (Alcomat v. 5.4, Alkometr A 2.0) jest specyficzna dla etanolu i pomija większość substancji, których obecność w powietrzu wydychanym mogłaby dawać pozytywną odpowiedź, to jednak należy mieć świadomość, że selektywność ta nie jest absolutna. Analizatory w założeniu przystosowane zostały do pomiarów, w których w zasadzie nie przewidywano obecności w powietrzu wydychanym innych substancji lotnych niż etanol. Detektor powinien zatem zignorować np. obecność acetonu bądź metanolu (brak grupy metylenowej w cząsteczkach tych związków) [1, 2].

Zaprezentowane w niniejszej pracy badania wskazują, że może stać się inaczej. Aceton jest związkiem lotnym, który wprawdzie nie zawiera wspomnianej grupy, ale detekcja w podczerwieni daje wynik pozytywny w przypadku stałej obecności pewnych ilości tego związku w wydychanym powietrzu.

Dodatkowym potwierdzeniem tej tezy jest zdarzenie, które miało miejsce podczas ostatniego badania z udziałem kierowcy, kiedy jego organizm był już normalnie odżywiony. Dla uzyskania pewności, czy faktycznie obecność acetonu może stać się przyczyną potwierdzenia obecności etanolu, zaproponował on próbę, która miała

polegać na zwilżeniu jamy ustnej czystym acetonem. Jednak badany kierowca połknął ok. 1 ml tego płynu. Analiza wykonana za pomocą analizatora Alkometr A 2.0 najpierw wykazała obecność alkoholu zalegającego, a po chwili, podczas drugiego pomiaru, stężenie wynoszące 0,1‰ etanolu, mimo że kilkanaście minut wcześniej to samo urządzenie wykazało w jego powietrzu wydychanym 0,0‰ etanolu.

6. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonego doświadczenia wskazują wyraźnie, że obecność acetonu w powietrzu wydychanym może stać się również przyczyną potwierdzenia obecności etanolu, jeśli badanie wykonywano za pomocą analizatorów Alkometr A 2.0 i Alcomat v. 5.4. Wydaje się więc, że konieczna jest weryfikacja dotychczasowej wiedzy dotyczącej selektywności detekcji spektrofotometrycznej w podczerwieni oraz możliwości wykorzystywania przez organa ścigania urządzeń działających w oparciu o tę metodę.