



## **DETECTION AND IDENTIFICATION OF TRACES OF LACHRYMATORY INCAPACITATING AGENTS – CASE STUDIES**

Rafał BORUSIEWICZ

*Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

### **Abstract**

The detection and identification of irritating compounds – the active ingredients of “pepper sprays”, also called “tear gases” – are common types of analysis conducted in forensic laboratories. The tear gases available on the market contain, as active ingredients, natural capsaicinoids extracted from pepper (OC), the synthetic capsaicinoid PAVA (pelargonic acid vanillylamide), CS (chlorobenzylidenemalononitrile) or, very rarely, CN (2-chloroacetophenone).

Because of differences in volatility, different methods are used to separate irritants from samples. CS and CN are volatile; therefore, the best method of separation is adsorption from the headspace of a sample. Capsaicinoids are not volatile enough, and they must be extracted with a solvent. Separated compounds are analysed using gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS).

The aim of this paper is to present an effective procedure which is used in the analyses of irritants. This procedure is explained in detail based on the examples of four real cases.

To detect and identify CS and CN, passive adsorption from the headspace was conducted on Tenax TA tubes, with subsequent thermal desorption and GC-MS analysis (Case 1 and 3). Traces of CS were detected on the clothes of the suspect two weeks after the incident (Case 1). CN was identified as the active ingredient of grey powder, which was found in the car of the victim and in the garage belonging to the suspected person (Case 3).

PAVA and natural capsaicinoids (OC) were effectively separated by solvent extraction with methanol (Case 2 and 4). In Case 2, PAVA – the active ingredient identified in the spray secured from the suspect – was also found on the clothes of the victim. In Case 4, the available information about the samples (clothes of the victim) was that they might have been sprayed with OC or CS spray; therefore a two-step procedure was applied. Headspace analysis was conducted as the first step, to check for the presence of CS as well as solvents and other volatile ingredients of formulations. The second step was solvent extraction of pieces cut from the clothes of the victim. As a result, traces of OC spray were found and, on the basis of the profile of natural capsaicinoids, one out of two sprays was identified as the one which was probably used.

The cases described in this paper show that the presented procedure enables detection of all irritating compounds which may be found in tear gases available on the market.

### **Keywords**

Pepper spray; Tear gas; Capsaicin; CS; PAVA; Headspace; Tenax TA.

*Received 6 December 2018, accepted 26 February 2019*

### **1. Introduction**

Self-defence sprays in the form of hand-held pressurized containers with nozzles, containing a solution of irritating compounds, are commonly called “tear gases” or “pepper sprays”. In many countries, such

devices can be legally purchased without permission. They should be utilized for self-defence only, but are often used by criminals to attack and incapacitate their victims. Evidence connected with these kinds of cases, such as containers, the clothes of victims or suspects, or traces of substances found on the crime scene, are

delivered to the forensic laboratory to be analysed. The purpose of the analysis is most often to identify the components of the preparation, especially active agents, and to compare the traces found on items originating from the victim or the crime-scene with traces found on items connected with the suspect.

The main components of self-defence sprays are active compounds, solvents, and propellants.

Capsaicinoids, either natural (extracted from paprika, *oleoresin capsicum*, OC) or synthetic (pelargonic acid vanillylamide, PAVA), are most often used as the active ingredients in such formulations, but sprays containing CS (2-chlorobenzalmalononitrile) are also available on the market. Sprays containing CN (alpha-chloroacetophenone) are uncommon, but this compound can be found in smoke grenades used by police forces (Ditter, Heal, 2004). Tear gases made in Russia and Ukraine may contain MPK (N-nonanoylmorpholine). This agent is not used in formulations produced in other countries and very little can be found in the literature about its properties and toxicity (Bettencourt da Silva, Silveira, Camões, Borges, Salgueiro, 2014).

The active components must be dissolved in organic solvents as, in a pure form and under normal conditions, they are not gases, as the common name of the devices might suggest, but solids (PAVA, CS, CN) or viscous liquids (OC; Olajos, Stopford, 2004). Solvents commonly found in such formulations are ethanol, 1,2-propanediol, 2-propanol and ethyl acetate (Olajos, Stopford, 2004; Olajos, Lakoski, 2004).

Propellants are added to the cans to pressurize the content and propel the formulation. Propane-butane, compressed CO<sub>2</sub> or nitrogen are most often used for this purpose (Van Vaerenbergh, 2011).

Besides the main components, other ingredients may also be added to the formulation to obtain the desired physical properties. If the preparation consists solely of the active compound and volatile organic solvents, the content of the can is discharged in the form of an aerosol. From the user point of view, the advantage of these kinds of devices is that they do not have to be aimed precisely to take effect. The disadvantage is that the effective range is comparatively short. Additionally, if the device is used indoors, all the people inside the room may be affected and if it is used outdoors against the wind, the user themselves may be affected, instead of the target.

To overcome these disadvantages, many self-defence sprays are offered in the form of gel or foam. Additional ingredients, e.g. polyethylene glycol (PEG), are added to the formulation to obtain the desired consistency, which, together with appropriate

construction of the nozzle, enables the user to shoot a stream of gel or foam.

Though different compounds used as active ingredients of self-defence sprays differ in physical and biochemical properties (e.g. volatility, toxicity), they have a similar influence on the human body. They are irritants, affecting peripheral sensors and causing local sensations of pain and burning of the eyes, mucous membranes, respiratory system and sensitive parts of the skin. They also provoke involuntary reflexes like closing of the eyes (blepharospasm), tearing, coughing and sneezing, secretion of mucus and nausea. An individual exposed to these compounds is therefore incapacitated (Olajos, Stopford, 2004).

In some cases, containers (spray cans) are sent in for analysis to answer questions about the chemical composition of the content, whether and what kind of an irritating compound is present, and what its properties are. Such analyses are pretty straightforward as some residues of the original mixture can always be recovered, either by pressing the trigger or after cutting open the container.

Analysis of objects which might have been sprayed or might have had contact with incapacitating agents, like clothes of the victim or suspect, are much more challenging. The difficulties result from the fact that small amounts of analytes are dispersed on large and, in most cases, porous objects. In such cases, proper preparation of the samples, consisting of the separation and concentration of the analytes, becomes crucial. Active components of self-defence sprays differ in volatility. CS and CN are volatile enough to be separated from the matrix using adsorption from the headspace, while capsaicinoids and MPK are not volatile and must be separated using solvent extraction (Spicer, Almirall, 2005; Van Vaerenbergh, 2011; Cavett, Waninger, Krutak, Eckenrode, 2004).

An important advantage of headspace analysis is that a whole item (e.g. trousers or jacket) can be placed in a gas-tight container and analysed, while with solvent extraction only small pieces of clothes can be extracted and analysed. The pieces to be cut off for extraction should be chosen on the basis of information as to which parts of clothes might have been in contact with tear gas. Pieces from near the face should be chosen from the clothes of the sprayed person, while in the case of the clothes of the person who used the tear gas, samples from inside the pockets or ends of the sleeves should be cut off.

The aim of this paper is to present the procedure used in the analysis of traces of irritant compounds, based on examples of real cases, presenting some interesting features.

## 2. Materials and methods

Samples were analysed using gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). One of two GC-MS systems was used: Auto System XL and Turbo Mass Gold (Perkin Elmer; Waltham, MA, USA) coupled with an Automated Thermal Desorber (Turbo Matrix ATD; Perkin Elmer), or GC 7890B/MS 5977B (Agilent; Palo Alto, CA, USA) coupled with Thermal Desorber TD-100 (Markes International; Llantrisant, UK). Both chromatographs were equipped with a DB5-MS UI column (30 m, i.d. 0.25 mm, film 0.5  $\mu\text{m}$ ; J&W Scientific; Folsom, CA).

Preparation of the samples and the temperature program of the GC analysis depended on the nature of the sample and available information about the circumstances of the event, as described below.

### Analysis of the content of spray cans

If the content of a spray can is to be analysed, it is introduced into the analytical system via an injector heated to a temperature of 300°C and analysed according to the following temperature program: 40°C hold for 10 min; increase 7%/min to 120°C; increase 15%/min to 300°C; 300°C hold for 5 min. If the sample is too viscous to be injected with a microsyringe it must be diluted prior to the analysis with an appropriate organic solvent. Methanol is most often used to this end. Such an analysis enables you to identify all the ingredients of the preparation (product): not only the active component/s, but also solvents, additives and, sometimes, a propellant.

### Analysis of traces of low-volatile irritating compounds (OC, PAVA, MPK)

If items from the victim, suspect or crime-scene are provided and it is known that a preparation containing capsaicinoids or MPK was used, solvent extraction must be performed. Swabs or pieces of clothes cut out of places which might have been in contact with the spray are extracted with methanol, using an ultrasonic bath (30 min) (Sonorex RK 100H by Bandelin; Berlin, Germany); the extract is concentrated by solvent evaporation, cleaned by centrifugation (Centrifuge 5415D by Eppendorf; Hamburg, Germany) and introduced into the GC-MS system via an injector heated to 300°C. The following temperature program is utilized: 100°C hold for 1 min; increase 20%/min to 325°C; 325°C hold for 5 min.

### Analysis of traces of volatile irritating compounds (CN, CS)

Samples analysed for the presence of volatile irritating compounds such as CN and CS are prepared by passive adsorption of volatile substances from the headspace with subsequent thermal desorption and GC-MS analysis. The analytical procedure is as follows: analysed items (e.g. clothes of the victim or suspect person) are placed in gas-tight bags (Kapak FireDebris by ProAmpac; Royston, UK). Two adsorption tubes containing Tenax TA are placed in each of the bags, which are then thermally sealed and placed in a laboratory oven at 75°C for 4 hours. After cooling down, the adsorption tubes are taken out of the bags, and placed on the tray of the thermal desorber where the analytes are desorbed at 300°C and transferred by a stream of carrier gas (helium) to the GC-MS. The following temperature program is used: 40°C hold for 10 min; increase 7%/min to 120°C; increase 15%/min to 300°C; 300°C hold for 5 min.

### Analysis of traces of “unknown” irritating compounds.

If items collected from the victim, suspect or crime-scene are delivered for analysis and the only information available is that an incapacitating agent might have been used, the analysis is carried out as a two-step process. The first step is analysis for volatile irritating compounds (CS, CN) with passive adsorption from the headspace, subsequent thermal desorption, and GC-MS analysis, as described above. If nothing is found, solvent extraction is carried out and the extract is analysed with GC-MS to check for non-volatile irritant compounds, i.e. capsaicinoids and MPK.

### Case 1

A woman was attacked, sprayed with some irritating substance and robbed. A spray can was found at the crime-scene, containing, according to the description printed on it, CS gas. A sample of the liquid from the can was obtained by spraying it into a beaker. 1  $\mu\text{l}$  of an undiluted sample was analysed using GC-MS. The results confirmed that the active ingredient of the formulation was CS. The other identified ingredients of the formulation were 2-propanol and ethyl acetate, as well as propane-butane, which was used as a propellant (Fig. 1). About two weeks later, 6 items secured from the suspect – i.e. articles of clothing, backpack, shoes, and cap – were sent in to be analysed. Each of the items was packed separately in a polyethylene

bag. The question was if traces of the same active compound as found in the can were present on some of the items belonging to the suspect. Items were analysed using passive adsorption from the headspace, as described in the “materials and methods” section. In one out of the 6 items (jacket), traces of CS agent were found. Though the signal from CS was very small and is hardly visible on the total ion current (TIC) chromatogram among numerous peaks coming from other volatile compounds normally present in used clothes, it is clearly visible on the Extracted Ion Current (EIC) chromatogram for  $m/z = 188$ ; this is when signals of compounds generating the CS molecular ion are displayed (Fig. 2). The identification of CS was carried out by comparison of the MS spectrum and retention time with those obtained for the CS standard.

The results of the analyses showed that the suspect had recently been in contact with the same irritating compound as the active component of the spray which was used to attack the victim, thus supporting the hypothesis that he, in fact, committed the crime.

### Case 2

A man working in a jewellery shop was attacked, sprayed with some irritating substance and incapacitated. The shop was robbed. On the basis of CCTV

records, the alleged perpetrator was identified and his apartment was searched. A half-empty container (can) of pepper spray was found. This container and clothes of the victim were secured by the police and sent to the laboratory to be analysed. The clothes – a shirt, pullover, and jeans – were packed in paper bags. The following questions were asked: What is the composition of the preparation in the container? Are traces of the compounds found in the container also present on the clothes of the victim?

The content of the can (clear, colourless liquid) was injected into the GC/MS system and analysed according to the parameters described in the section “Analysis of the content of spray cans”. The analyses showed that the active component of the spray is a synthetic capsaicinoid – PAVA, and it is dissolved in a mixture of ethanol and ethyl acetate (Fig. 3). The analysis was repeated with a shorter temperature program, intended for the analyses of non-volatile compounds, as described in the section “Analysis of traces of low-volatile irritating compounds (OC, PAVA, MPK)” and a consistent result was obtained (Fig. 3).

In the case of clothes belonging to the victim, the samples for solvent extraction were taken from places which might have been sprayed. Pieces of fabric from the neckline of the pullover, the collar of the shirt and the upper (thigh) part of the trousers were cut out and

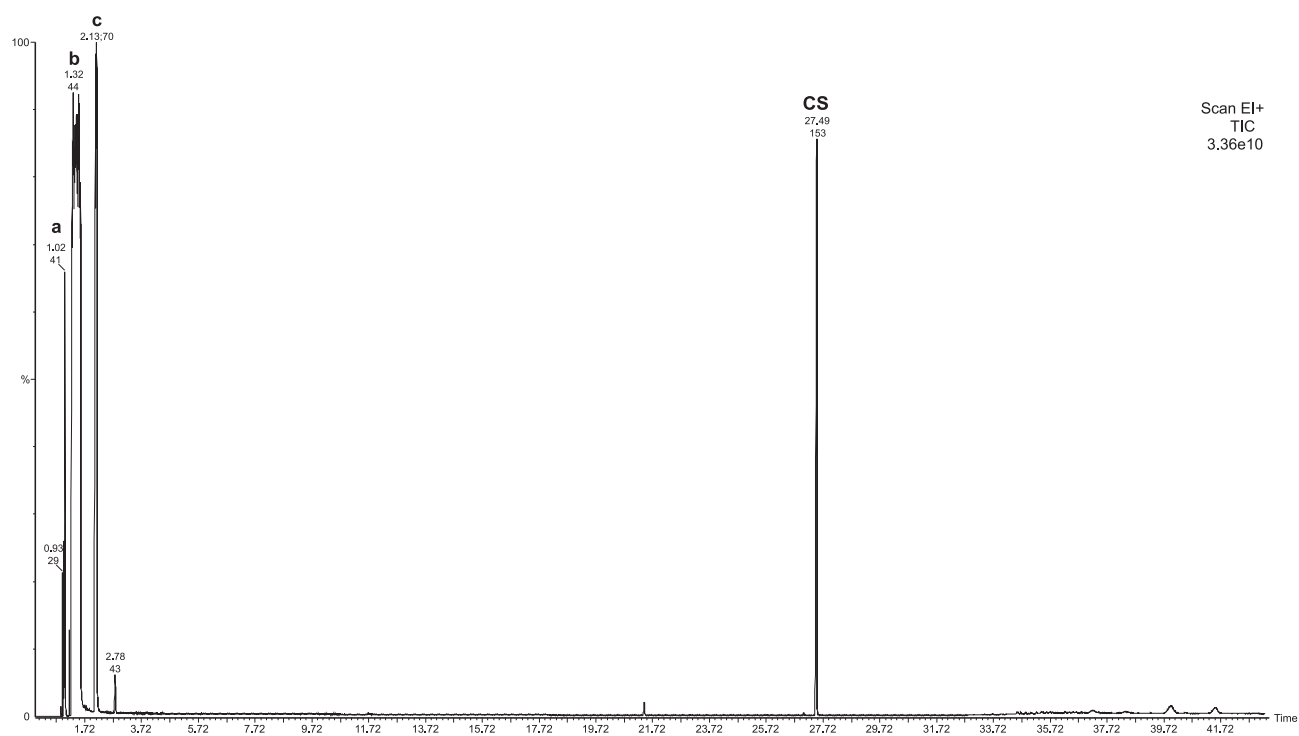


Fig. 1. TIC chromatogram obtained for the CS preparation from the can. **a**: butane; **b**: 2-propanol; **c**: ethyl acetate.

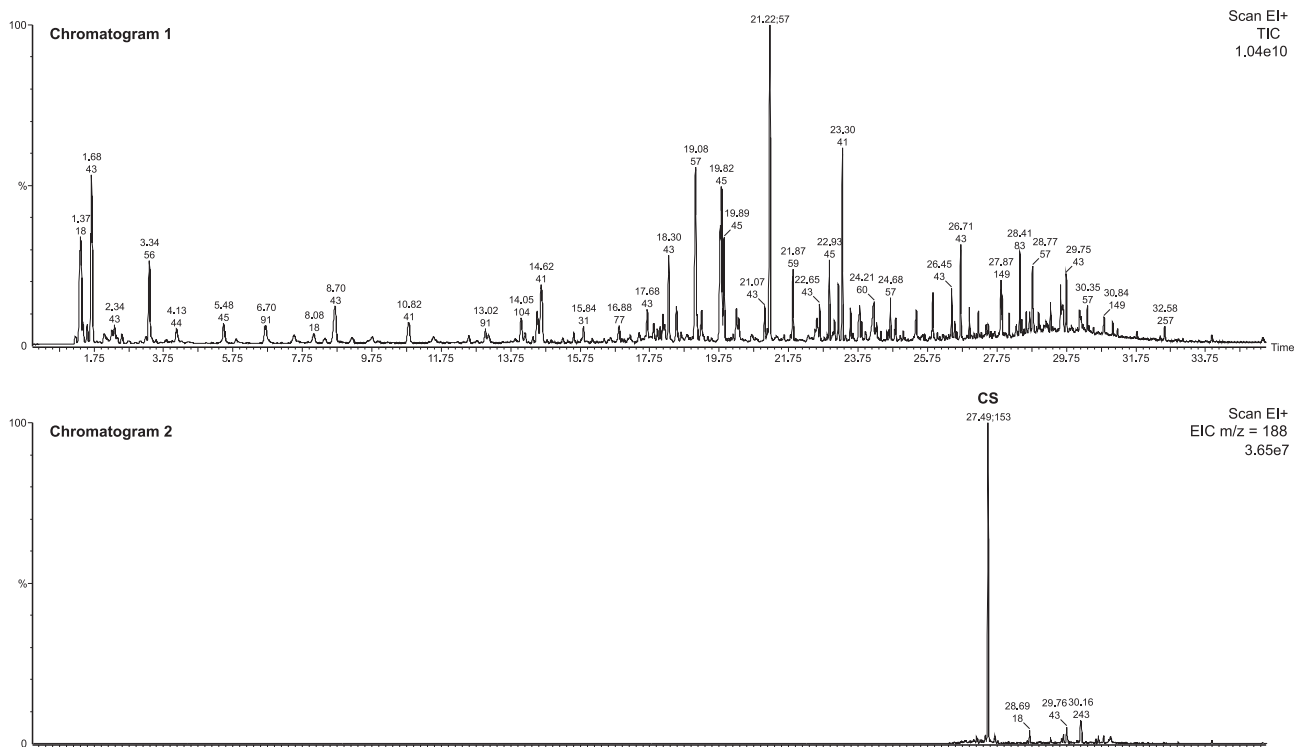


Fig. 2. Results obtained for the jacket of the suspected person. The sample was prepared by passive adsorption from the head-space. Chromatogram 1 – TIC; chromatogram 2 – EIC for 188, this is a molecular ion of CS.

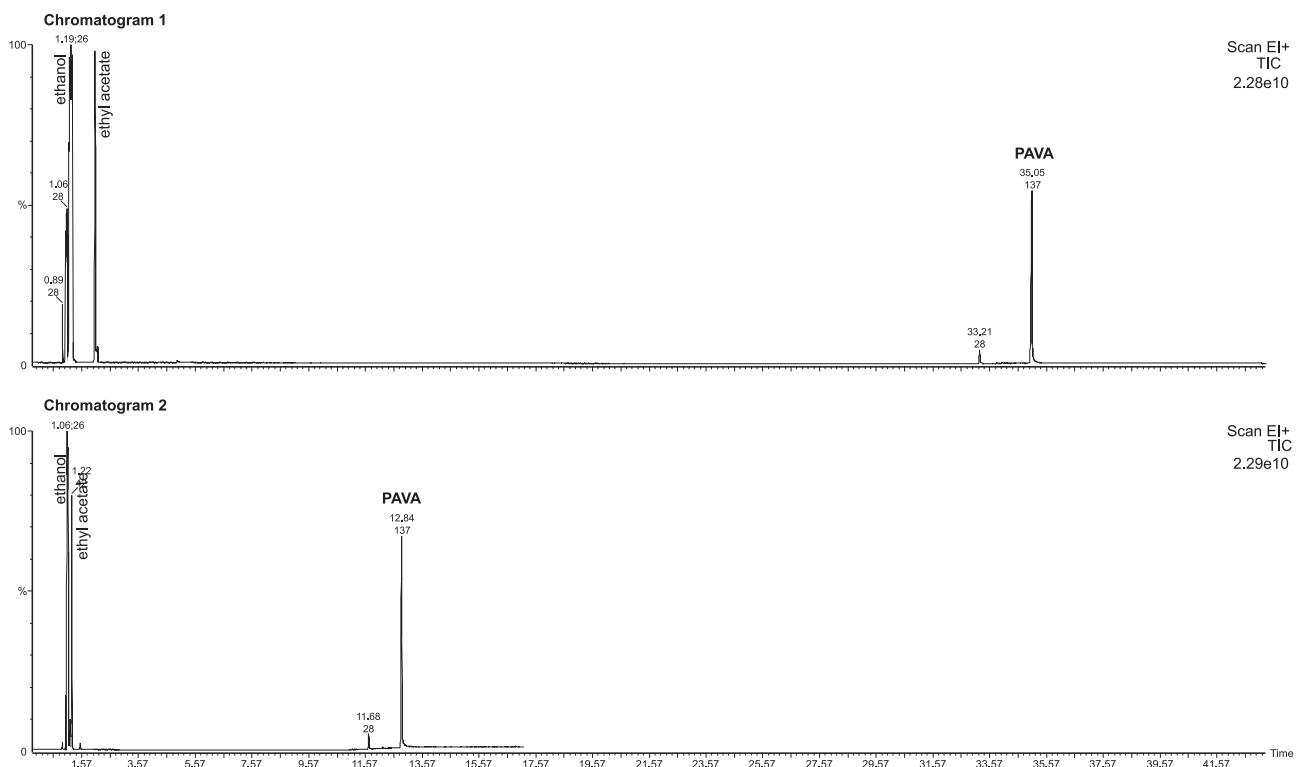


Fig. 3. TIC chromatograms obtained for the PAVA preparation from the can. Chromatogram 1 was obtained for the following program: 40°C hold for 10 min; 7%/min to 120°C; 15%/min to 300°C; 300°C hold for 5 min. Chromatogram 2 was obtained for the program: 100°C hold for 1 min; 20%/min to 325°C; 325°C hold for 5 min.

extracted with methanol, and then the extracts were analysed.

The result for the trousers was negative, but in the samples taken from the pullover and shirt, PAVA was detected. The amount of PAVA found in the sample from the pullover was high and a strong signal was visible even on the TIC chromatogram (Fig. 4, Chromatogram 1). The amount of PAVA found in the sample on the shirt collar was smaller, but visible on the EIC chromatogram displayed for the molecular ion ( $m/z = 293$ ; Fig. 5).

Among self-defence sprays available on the market, pepper sprays constitute the biggest group, but most of them contain the natural pepper extract (OC) as an active ingredient and very few contain the synthetic capsaicinoid PAVA. Finding this kind of spray in the possession of the suspect and detecting PAVA on the clothes of the victim strongly supported the hypothesis that the suspect did in fact commit the crime he was accused of.

### Case 3

The owner of a car noticed that there was some grey powder inside the car near the outlet of the ventilation system, causing coughing and irritation of the

eyes. The police were called and a sample of the powder was secured. It was suspected that somebody had intentionally placed it inside the car. A suspect was identified and his garage was searched. As a result, a small amount of grey powder was found.

The sample of powder from the car and the sample collected from the suspect's premises were sent to be analysed. The aim of the analysis was to identify and compare the powders and to determine whether they are the same substance or not.

During initial evaluation of the evidence, it was found that the irritating influence of the powders was clearly perceptible after opening the containers in which they were sent, attesting to the fact that the active component of the samples is volatile. Therefore it was decided to start the analysis with passive adsorption of the volatile compounds from the headspace. Samples were processed as described in the section "Analysis of traces of volatile irritating compounds (CN, CS)." The chromatograms obtained for the powder from the car (Chromatogram 1) and powder from the garage (Chromatogram 2) are presented in Fig. 6. The analysis showed that the composition of volatile compounds in both samples is the same. The most intensive peak was obtained for the active ingredient – chloroacetophenone (CN). CN is rarely used in the

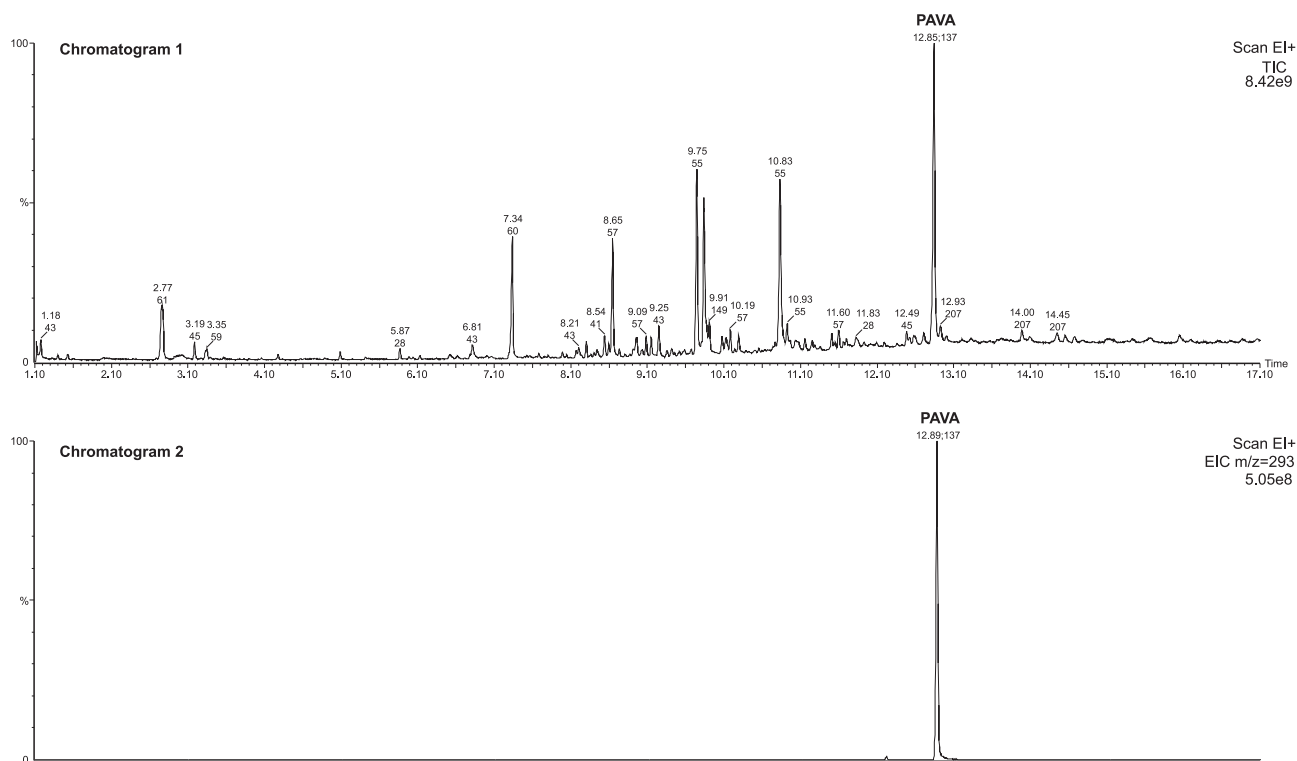


Fig. 4. Results obtained for the pullover of the sprayed person. Chromatogram 1 – TIC; Chromatogram 2 – EIC for 293 this is a molecular ion of PAVA.

formulations found in self-defence sprays as it is more toxic than CS, PAVA or OC (Smith, Greaves, 2002; Hu, Christiani, 1992; Recer, Johnson, Gleason, 2002; Schep, Slaughter, McBride, 2015; Olajos, Salem, 2001), but it is still used in smoke grenades and similar devices used by the military or police forces (Pacanti et al., 2009). Such smoke grenades are filled with pyrotechnic mixtures containing CN. After initiation, the mixture burns and CN sublimates, creating a cloud of smoke. It was suspected that the grey powder found in the car and in the garage was obtained by dismantling a device of this type. To confirm the suspicion an experiment was conducted – a small amount of powder was placed on an evaporation dish under a fume hood and lit with a propane-butane torch. After initiation it burned by itself, creating lots of smoke, thus confirming the hypothesis.

Case 4

A 25-year-old man was stopped by the police. According to police officers, because of his aggressive behavior he had to be restrained by force. The arrested person was immobilized, handcuffed and shot several times with a Taser. At the police station, the arrested person lost consciousness and died. A toxicological analysis found that the deceased had been under the influence of several psychoactive compounds: amphetamine, methamphetamine, tramadol and synthetic cathinones. Excited delirium was found to be the probable cause of death and, according to the literature, exposure to tear gases may be a contributing factor to the sudden death of individuals who are restrained due to excited delirium (Stratton, Rogers, Brickett, Gruzinski, 2001; Pollanen, Chiasson, Cairns, Young, 1998; Steffee, Lantz, Flannagan, Thompson, Jason, 1995). According to some papers, exposure to irritating compounds may even be the main cause of death (Toprak, Ersoy, Hart, Clevestig, 2015). As the circumstances and causes of death were unclear, and it was suspected that tear gas might also have been used by the police, the clothes of the deceased were secured and sent to be analysed. Also, 3 cans of tear gases which might have been used by the police officers were sent as comparative samples. According to the information on the labels, two of the gases contained OC and one CS. The question was whether traces of tear gas were present on the clothes of the deceased and, if so, if they may be traces of one of the gases sent as comparative samples.

colological analysis found that the deceased had been under the influence of several psychoactive compounds: amphetamine, methamphetamine, tramadol and synthetic cathinones. Excited delirium was found to be the probable cause of death and, according to the literature, exposure to tear gases may be a contributing factor to the sudden death of individuals who are restrained due to excited delirium (Stratton, Rogers, Brickett, Gruzinski, 2001; Pollanen, Chiasson, Cairns, Young, 1998; Steffee, Lantz, Flannagan, Thompson, Jason, 1995). According to some papers, exposure to irritating compounds may even be the main cause of death (Toprak, Ersoy, Hart, Clevestig, 2015). As the circumstances and causes of death were unclear, and it was suspected that tear gas might also have been used by the police, the clothes of the deceased were secured and sent to be analysed. Also, 3 cans of tear gases which might have been used by the police officers were sent as comparative samples. According to the information on the labels, two of the gases contained OC and one CS. The question was whether traces of tear gas were present on the clothes of the deceased and, if so, if they may be traces of one of the gases sent as comparative samples.

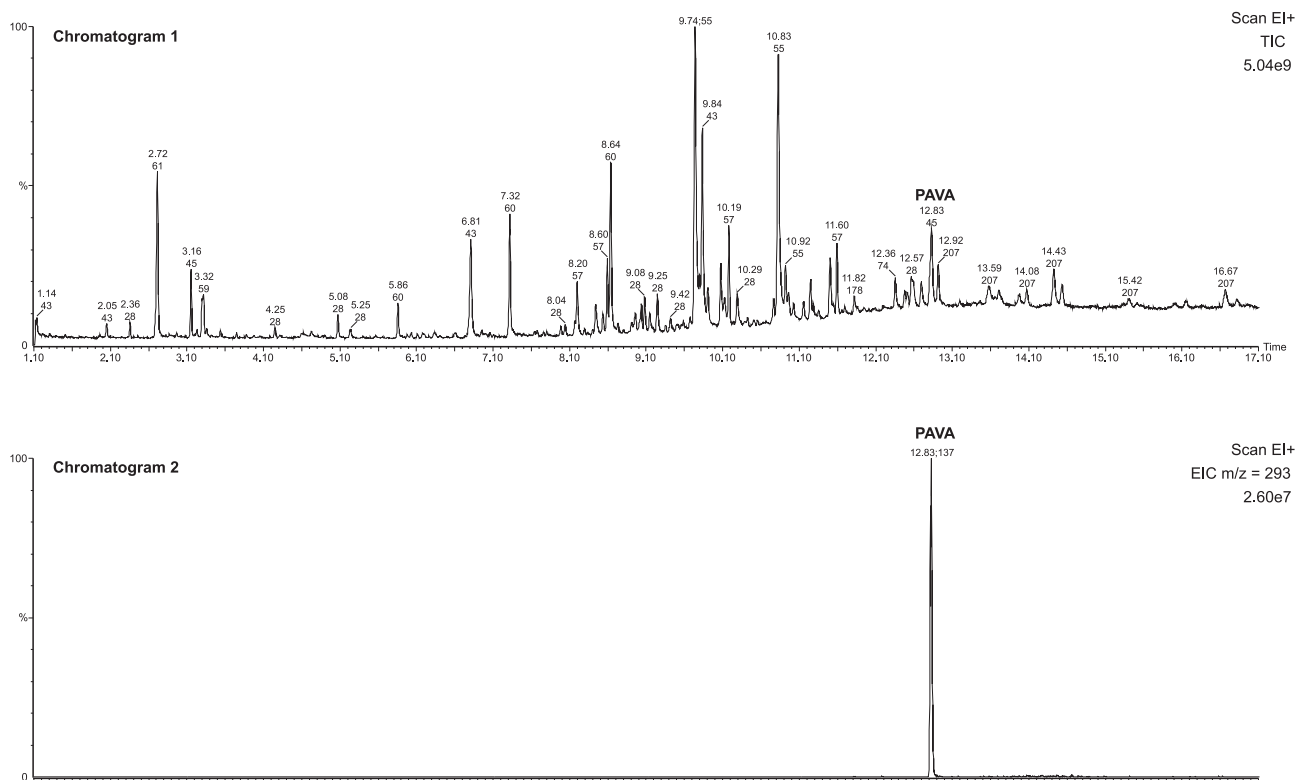


Fig. 5. Results obtained for the shirt collar of the sprayed person. Chromatogram 1 – TIC; Chromatogram 2 – EIC for 293 this is a molecular ion of PAVA.

Samples of the preparations from the cans were chromatographically analysed, both introducing samples by direct injection and preparing samples by passive adsorption from the headspace.

Samples for injection were obtained by spraying gases into beakers. For alleged OC sprays, brownish liquids were obtained, and for CS gas a white powder was deposited on the inner surface of the beaker, which was subsequently dissolved in methanol. Undiluted samples of OC sprays and the methanolic solution of CS spray were analysed as was described in the section "Analysis of the content of spray cans".

For the headspace analysis of OC sprays, about 2 µl of the preparations obtained by spraying into the beakers were transferred using the tip of a Pasteur pipette into gastight bags. CS gas was directly sprayed into a gastight bag. Samples were processed as described in the section "Analysis of traces of volatile irritating compounds".

The aim of the analysis of the preparations from the cans was to identify all the components of the preparations and to check which of them can be detected with passive adsorption and which require solvent extraction.

A comparison of exemplary chromatograms obtained by injection and adsorption from the headspace

for each of the three analysed gases is presented in Fig. 7–9.

The obtained results confirm that capsaicinoids can only be detected by solvent extraction from the sprayed material, while solvents from the OC formulations and the active compound of CS gases can be detected using adsorption from the headspace. An interesting thing to note is that the main component on the chromatogram of CS prepared by headspace adsorption is not CS itself but a product of its degradation, i.e. 2-chlorobenzaldehyde (Kluchinsky, Sheely, Savage, Smith, 2002). This indicates that CS decomposes during adsorption (75°C, 4h) or thermal desorption (300°C, 5 min), which is surprising taking into account that CS is used as an ingredient of pyrotechnic mixtures, e.g. in smoke grenades (Ditter, Heal, 2004), and is supposed to sublime when heated, without decomposition.

Pieces of the clothes of the deceased were analysed as described in the section "Analysis of traces of 'unknown' irritating compounds." First, passive adsorption from the headspace with subsequent thermal desorption and GC-MS analysis was conducted, and later pieces of the clothes were cut out and extracted with methanol, and then the extracts were analysed.

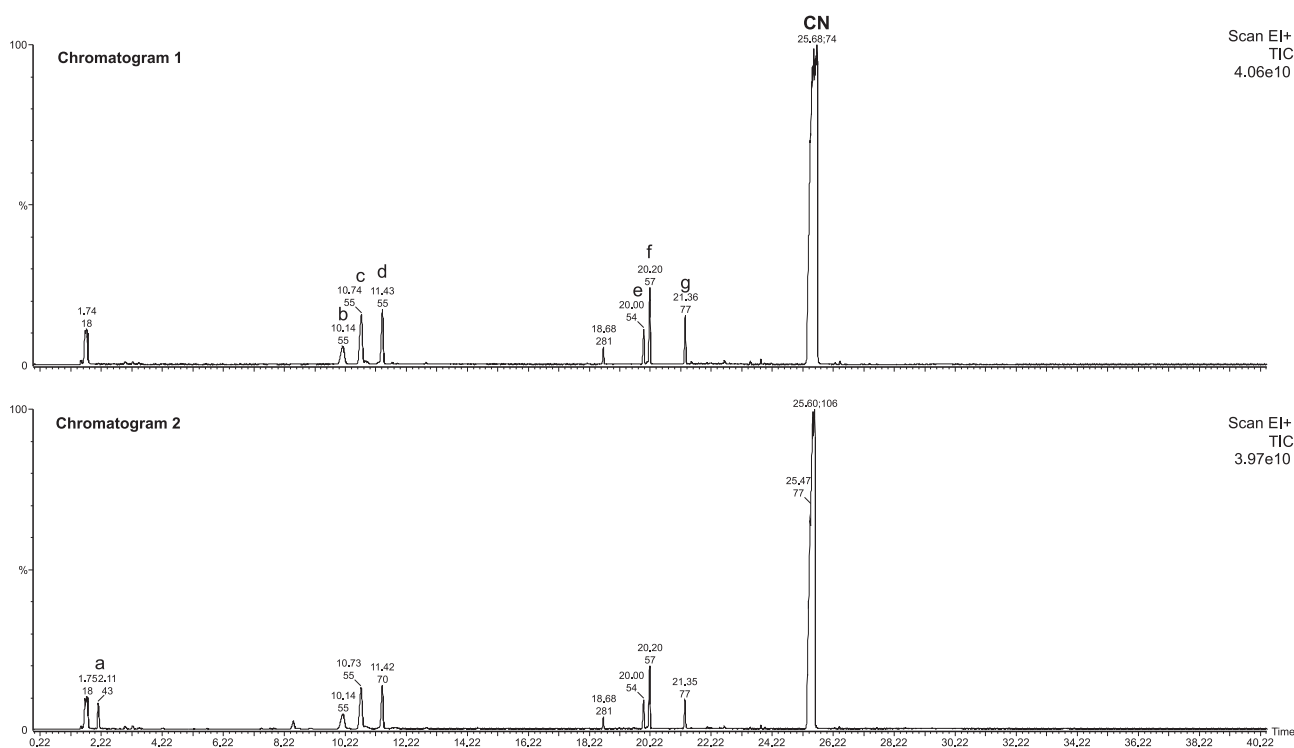


Fig. 6. Chromatograms obtained for the headspace analysis of the powder from the car (Chromatogram 1) and powder found in the garage of the suspect person (Chromatogram 2). **a**: acetone; **b**: 3-ethyl-3-hexene; **c**: 4-octene; **d**: 2-ethyl-1-hexene; **e**: 4-cyanocyclohexane; **f**: 2-ethyl-1-hexanol; **g**: acetophenone.



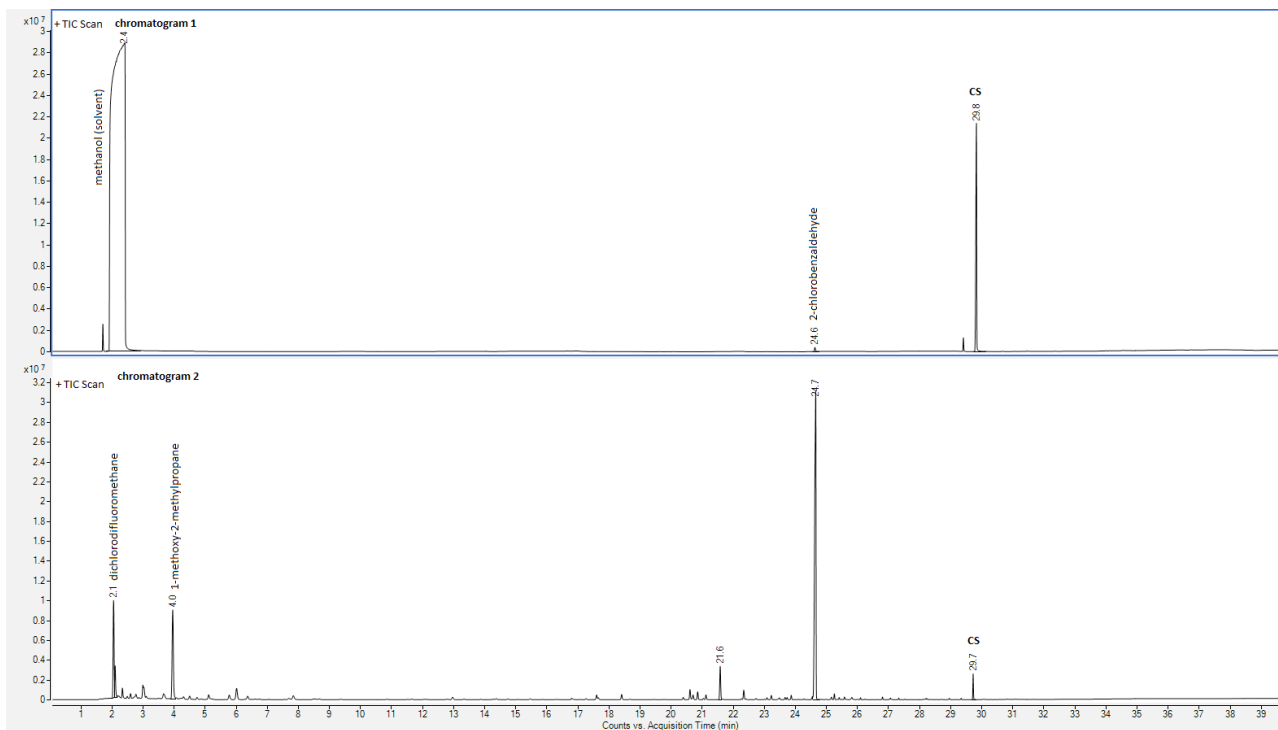


Fig. 7. Chromatograms obtained for CS gas by injection of the methanolic solution (Chromatogram 1) and passive adsorption from the headspace (Chromatogram 2).

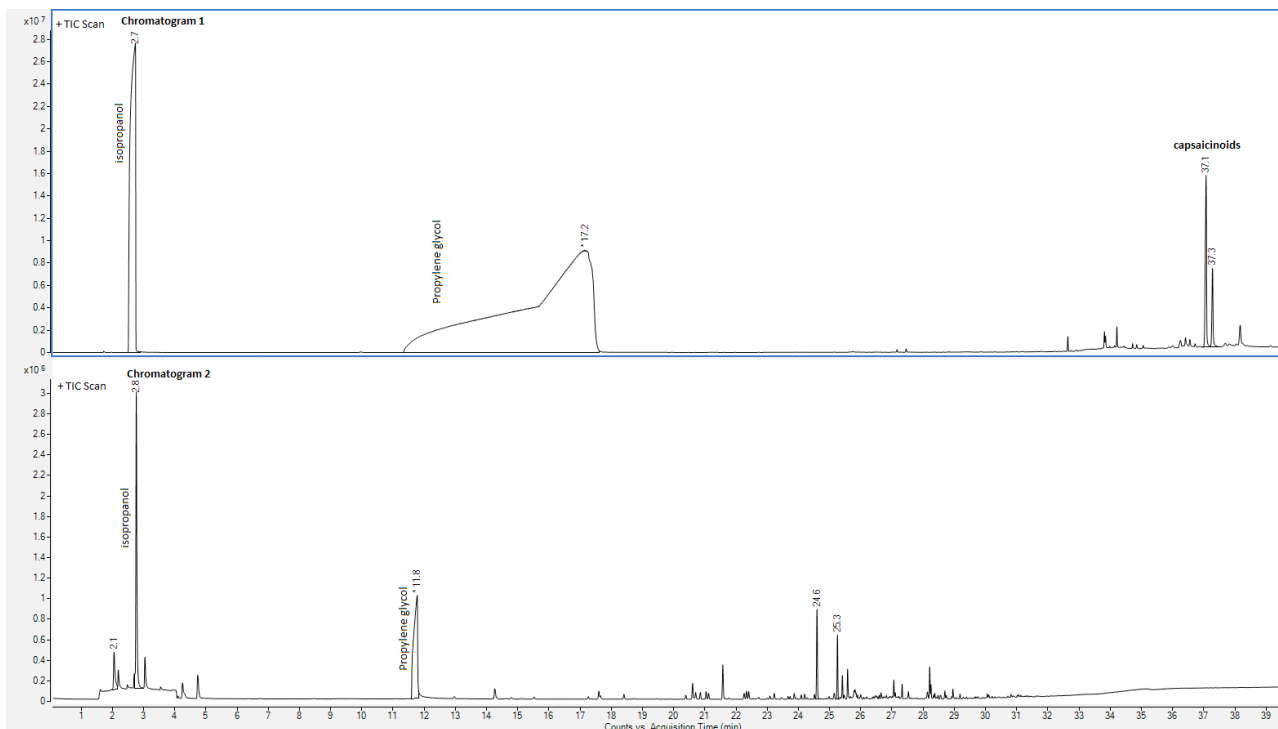


Fig. 8. Chromatograms obtained for the first pepper spray (OC 1) by injection (Chromatogram 1) and passive adsorption from the headspace (Chromatogram 2).

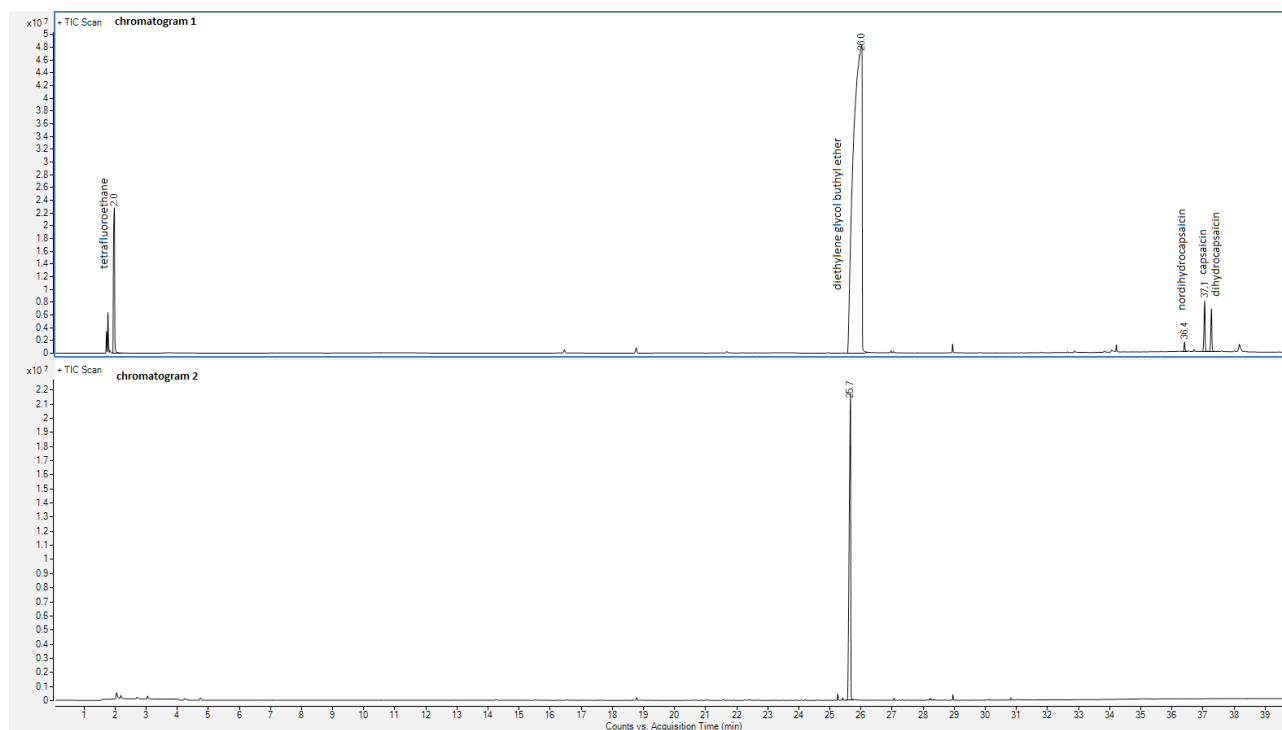


Fig. 9. Chromatograms obtained for the second pepper spray (OC 2) by injection (Chromatogram 1) and passive adsorption from the headspace (Chromatogram 2).

Results of the headspace analysis were negative – no traces of irritating compounds were found. Results of the extracts analysis were positive for one of the samples. In the material cut out from the neckline of the sweater, nordihydrocapsaicin, capsaicin, and dihydrocapsaicin were detected, indicating that OC spray was used against the deceased man.

A comparison of the profiles of capsaicinoids found on the sweater and in the OC sprays sent in as comparative samples shows that if you assume that only one of those sprays could have been used, then it must have been OC2 (Fig. 10).

### 3. Conclusions

The analytical approach described in this paper enables detection of the active compounds of tear gases (CN, CS, PAVA, and natural capsaicinoids) as well as other components of such formulations; the approach has been presented, giving examples of real cases.

CN and CS are volatile enough to be separated from samples by passive adsorption from the headspace and they can be effectively adsorbed on Tenax

adsorption tubes. Though CS is comparatively volatile, traces of it can be detected on the clothes of a suspect even 2 weeks after an incident (Case 1).

PAVA and natural capsaicinoids from OC are not volatile and must be separated by solvent extraction. If clothes are to be analysed, parts which might have been in contact with the spray must be selected and cut out. A benefit of low volatility is that capsaicinoids may be detected months after an incident, even if items were not packed hermetically (e.g. in paper bags). The drawback is that only small parts of larger objects, such as clothes, may be analysed, so if these parts have not been appropriately chosen for extraction (i.e., from places which have had contact with the irritant agent), traces of capsaicinoids may remain undetected.

Profiles (ratios) of capsaicinoids present in OC sprays differ because of the natural differences in the plant material they are extracted from (Reilly, Crouch, Yost, 2001; Reilly, Crouch, Yost, Andrenyak, 2002; Spicer, Almirall, 2005). These differences may be used to determine, by comparison of OC formulations and traces extracted from items, which of several OC sprays has probably been used in an incident, as was shown in Case 4.



Fig. 10. Chromatograms obtained by the injection of the extract from the sweater (Chromatogram 1), preparation from the first pepper spray, marked as OC1 (Chromatogram 2) and preparation from the second pepper spray, marked as OC2 (Chromatogram 3).

## References

- Bettencourt da Silva, R. J. N., Silveira, D. M., Camões, M. F. G. F. C., Borges, C. M. F., Salgueiro, P. A. S. (2014). Validation, uncertainty, and quality control of qualitative analysis of tear gas weapons by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical Letters*, 47(2), 250–267. <http://doi.org/10.1080/00032719.2013.832274>.
- Cavett, V., Waninger, E. M., Krutak, J. J., Eckenrode, B. A. (2004). Visualization and LC/MS Analysis of Colorless Pepper Sprays. *Journal of Forensic Sciences*, 49(3), 1–8.
- Ditter, J. M., Heal, C. S. (2004). Application and use of riot control agents. (In) E. J. Olajos, W. Stopford (Eds.), *Riot control agents issues in toxicology, safety, and health* (pp. 17–24). Boca Raton: CRC Press LLC.
- Hu, H., Christiani, D. (1992). Reactive airways dysfunction after exposure to teargas. *The Lancet*, 339(8808), 1535. [http://doi.org/10.1016/0140-6736\(92\)91296-K](http://doi.org/10.1016/0140-6736(92)91296-K).
- Kluchinsky, T. A., Sheely, M. V., Savage, P. B., Smith, P. A. (2002). Formation of 2-chlorobenzylidenemalononitrile (CS riot control agent) thermal degradation products at elevated temperatures. *Journal of Chromatography A*, 952(1–2), 205–213. [http://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00096-1](http://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00096-1).
- Olajos, E. J., Lakoski, J. M. (2004). Pharmacology/toxicology of CS, CR, CN, formulations, degradation products, carriers/solvents, and propellants. (In) E. J. Olajos, W. Stopford (Eds.), *Riot control agents issues in toxicology, safety, and health* (pp. 79–122). Boca Raton: CRC Press LLC.
- Olajos, E. J., Salem, H. (2001). Riot control agents: Pharmacology, toxicology, biochemistry and chemistry. *Journal of Applied Toxicology*, 21, 355–391. <http://doi.org/10.1002/jat.767>.
- Olajos, E. J., Stopford, W. (2004). Introduction and historical perspectives. (In) E. J. Olajos, W. Stopford (Eds.), *Riot control agents issues in toxicology, safety, and health* (pp. 1–15). Boca Raton: CRC Press LLC.
- Pacenti, M., Dugheri, S., Gagliano-Candela, R., Strisciullo, G., Franchi, E., Degli Esposti, F., Perchiazzi, N., Boccalon, P., Arcangeli, G., Cupelli, V. (2009). Analysis of 2-chloroacetophenone in air by multi-fiber solid-phase microextraction and fast gas chromatography-mass spectrometry. *Acta Chromatographica*, 21(3), 379–397. <http://doi.org/10.1556/ACHrom.21.2009.3.3>.
- Pollanen, M. S., Chiasson, D. A., Cairns, J. T., Young, J. G. (1998). Unexpected death related to restraint for excited delirium: A retrospective study of deaths in police custody and in the community. *Canadian Medical Association Journal*, 158(12), 1603–1607.

11. Recer, G. M., Johnson, T. B., Gleason, A. K. (2002). An evaluation of the relative potential public health concern for the self-defense spray active ingredients oleoresin capsicum, o-chlorobenzylidene malononitrile, and 2-chloroacetophenone. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 36, 1–11. <http://doi.org/10.1006/rtp.2002.1569>.
12. Reilly, C. A., Crouch, D. J., Yost, G. S. (2001). Quantitative analysis of capsaicinoids in fresh peppers, oleoresin capsicum and pepper spray products. *Journal of Forensic Sciences*. <http://doi.org/10.1520/JFS14999J>.
13. Reilly, C. A., Crouch, D. J., Yost, G. S., Andrenyak, D. M. (2002). Detection of pepper spray residues on fabrics using liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 47(1), 37–43.
14. Schep, L. J., Slaughter, R. J., McBride, D. I. (2015). Riot control agents: The tear gases CN, CS and OC – a medical review. *Journal of the Royal Army Medical Corps*, 161(2), 94–99. <http://doi.org/10.1136/jramc-2013-000165>.
15. Smith, J., Greaves, I. (2002). The use of chemical incapacitant sprays: a review. *The Journal of Trauma Injury, Infection and Critical Care*, 52(3), 595–600.
16. Spicer, O., Almirall, J. R. (2005). Extraction of capsaicins in aerosol defense sprays from fabrics. *Talanta*, 67, 377–382. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.05.031>.
17. Steffee, C. H., Lantz, P. E., Flannagan, L. M., Thompson, R. L., Jason, D. R. (1995). Oleoresin capsicum (pepper) spray and “in-custody deaths”. *American Journal of Forensic Medicine and Pathology*, 16(3), 185–192. <http://doi.org/10.1097/00000433-199509000-00001>.
18. Stratton, S. J., Rogers, C., Brickett, K., Gruzinski, G. (2001). Factors associated with sudden death of individuals requiring restraint for excited delirium. *American Journal of Emergency Medicine*, 19(3), 187–191. <http://doi.org/10.1053/ajem.2001.22665>.
19. Toprak, S., Ersoy, G., Hart, J., Clevestig, P. (2015). The pathology of lethal exposure to the riot control agents: Towards a forensics-based methodology for determining misuse. *Journal of Forensic and Legal Medicine*. <http://doi.org/10.1016/j.jflm.2014.11.006>.
20. Van Vaerenbergh, G. (2011). Analyzing aerosol defence pepper spray residues on clothing and analysis by GC-MS. *LC-GC Europe*, November, 568–575.

---

**Corresponding author**

Dr Rafał Borusiewicz  
Institute of Forensic Research  
ul. Westerplatte 9  
PL 31-033 Krakow  
e-mail: rborusiewicz@ies.krakow.pl

---

## WYKRYWANIE I IDENTYFIKACJA ŚLADÓW ŁZAWIĄCYCH ŚRODKÓW OBEZWŁADNIAJĄCYCH – STUDIUM PRZYPADKÓW

### 1. Wprowadzenie

Ręczne miotacze gazów to przeznaczone do samoobrony urządzenia w postaci ciśnieniowych pojemników z dyszą. Zawierają one roztwór środków drażniących i nazywane są powszechnie „gazami łzawiącymi” lub „gazami pieprzowymi”. W wielu krajach są dostępne w sprzedaży i można je kupić bez zezwolenia. Powinny być stosowane wyłącznie do samoobrony, ale w praktyce są często używane przez przestępców, którzy za ich pomocą atakują i obeszwałniają ofiary. Dowody związane z przestępstwami tego typu, takie jak pojemniki, odzież poszkodowanych lub podejrzanych albo ślady substancji zabezpieczonych na miejscu zdarzenia, są dostarczane do laboratoriów kryminalistycznych do analizy, której celem jest najczęściej zidentyfikowanie składników preparatu, w szczególności składnika aktywnego, a także porównanie śladów zabezpieczonych od poszkodowanego lub z miejsca zdarzenia ze śladami zabezpieczonymi od podejrzanego. Głównymi składnikami gazów łzawiących są związki aktywne, rozpuszczalniki i środek sprężający zawartość pojemnika.

Obecnie najczęściej stosowanymi środkami aktywnymi gazów pieprzowych są kapsaicynoidy. Mogą to być związki pochodzenia naturalnego uzyskiwane z ekstraktów z papryki (gazy typu OC) lub związek syntetyczny (*pelargonid vanilloylaminu*, PAVA).

Na rynku dostępne są także miotacze zawierające środek CS (2-chlorobenzylidenomalononitryl). Nie spotyka się ręcznych miotaczy zawierających środek CN (2-chloroacetofenon), ale jest on stosowany w granatach dymnych, używanych przez policję (Ditter, Heal, 2004). Miotacze pochodzące z Rosji i Ukrainy mogą zawierać związek oznaczany jako MPK (*N-nonanoylmorpholine*). Związek ten nie jest stosowany w miotaczach produkowanych w innych krajach, a informacje w fachowej literaturze na temat jego właściwości i toksyczności są bardzo ograniczone (Bettencourt da Silva, Silveira, Camões, Borges, Salgueiro, 2014).

Związki aktywne obecne w preparatach zawartych w miotaczach mają postać roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, ponieważ w czystej postaci i w normalnych warunkach są one ciałami stałymi (PAVA, CS, CN) albo lepkiemi cieczkami (OC; Olajos, Stopford, 2004). W charakterze rozpuszczalników najczęściej stosuje się etanol, 1,2-propanediol, 2-propanol i octan etylu (Olajos, Stopford, 2004; Olajos, Lakoski, 2004).

Składnikiem preparatów zawartych w miotaczach są także gazy sprężające. Dodaje się je, aby uzyskać w pojemniku odpowiednie ciśnienie pozwalające na wyrzu-

cenie zawartości po naciśnięciu spustu. W tej roli najczęściej stosowane są propan-butan, sprężony dwutlenek węgla lub azot (Van Vaerenbergh, 2011).

Oprócz wymienionych głównych składników do preparatu mogą być także dodane i inne celem uzyskania określonych właściwości fizykochemicznych. Jeśli preparat składa się tylko ze środka aktywnego i lotnego rozpuszczalnika, jego zawartość jest uwalniana w postaci aerozolu. Z punktu widzenia użytkownika zaletą takich miotaczy jest to, że nie musi się celować dokładnie w twarz napastnika, by znalazł się on w obszarze działania chmury aerozolu. Wadą tego rozwiązania jest stosunkowo niewielki zasięg. Dodatkowo, jeśli miotacz tego typu zostanie użyty w pomieszczeniu, jego działanie mogą odczuć wszystkie znajdujące się tam osoby, jeśli natomiast zostanie użyty na zewnątrz, pod wiatr, może zadziałać na samego użytkownika zamiast na napastnika.

Ze względu na wymienione wyżej wady większość preparatów oferowana jest w postaci „żelu” (lepkiej cieczy) lub piany. Preparaty te zawierają dodatkowe składniki, np. glikol polietylenowy (PEG), które dodaje się celem uzyskania odpowiedniej konsystencji, co – przy odpowiedniej konstrukcji dyszy – umożliwi miotanie strumienia lepkiej cieczy lub piany.

Chociaż związki używane jako składniki aktywne w ręcznych miotaczach gazów różnią się co do właściwości fizycznych i biochemicznych (np. lotności, toksyczności), to mają one podobne działanie na ludzkie ciało. Są to środki działające drażniąco na receptory w skórze i błonach śluzowych, co skutkuje wrażeniem bólu i pieczenia wrażliwych fragmentów skóry, oczu i układu oddechowego. Ich działanie wywołuje także odruchowe reakcje, takie jak zamknięcie oczu (*blepharospasm*), łzawienie, kaszel i kichanie, wydzielanie śluzu z nosa i nudności. W efekcie osoba narażona zostaje obeszwałniona (Olajos, Stopford, 2004).

W niektórych przypadkach do badania przysyłane są miotacze, zaś wykonujący ekspertyzę mają odpowiedzieć na pytanie o skład chemiczny zawartości, a także o to, jaki jest środek aktywny i jakie są jego właściwości. Takie analizy są stosunkowo łatwe, ponieważ zwykle udaje się uzyskać ilość preparatu wystarczającą do przeprowadzenia analizy przez naciśnięcie spustu bądź poprzez rozcięcie pojemnika.

Znacznie większe wyzwanie stanowią analizy przedmiotów, które mogły zostać spryskane środkiem łzawiącym albo mieć z nim kontakt, takich jak odzież poszkodowanego lub podejrzanego. Trudność wynika z faktu, że niewielka ilość analitu jest rozproszona na dużym i najczęściej porowatym przedmiocie. W tych wypadkach naj-

ważniejsze jest właściwe przygotowanie próbek umożliwiające wyosobnienie i zateżenie analitów. Składniki aktywne pochodzące z ręcznych miotaczy gazów różnią się lotnością. CS i CN są dostatecznie lotne, by mogły być wyosobnione z próbki z zastosowaniem adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej, podczas gdy kapsaicynoidy i MPK są nielotne i wymagają zastosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej (Spicer, Almirall, 2005; Van Vaerenbergh, 2011; Cavett, Waninger, Krutak, Eckenrode, 2004). Ważną zaletą analizy fazy nadpowierzchniowej jest to, że całe duże przedmioty, jak spodnie czy kurtka, można umieścić w szczelnym opakowaniu i poddać je analizie, podczas gdy metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej można analizować tylko niewielkie ich wycinki. Fragmenty do wycięcia i ekstrakcji powinny zostać wybrane na podstawie informacji o tym, które części ubrania mogły mieć kontakt z gazem łzawiącym. Z odzieży osoby spryskanej gazem należy wybrać fragmenty, które znajdowały się blisko twarzy, podczas gdy z odzieży osoby, która go użyła, należy wyciąć fragmenty z wnętrza kieszeni czy też końcówki rękawów.

Celem niniejszej publikacji jest zaprezentowanie procedury analizy środków drażniących na przykładach rzeczywistych spraw.

## 2. Materiały i metody

Próbki analizowano metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS), stosując jeden z dwóch systemów GC-MS: Auto System XL i Turbo Mass Gold (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) sprzężony z desorberem termicznym Turbo Matrix ATD firmy Perkin Elmer albo GC 7890B/MS 5977B (Agilent; Palo Alto, CA, USA) sprzężony z desorberem termicznym TD-100 firmy Markes International; Llantrisant, UK. Obydwa chromatografy były wyposażone w kolumny DB5-MS UI (30 m, 0,25 mm, 0,5  $\mu$ m) firmy J&W Scientific; Folsom, CA.

Sposób przygotowania próbek i program temperaturowy analizy był uzależniony od charakteru próbki i dostępnych informacji na temat okoliczności zdarzenia, jak opisano poniżej.

### Analiza składu preparatów z miotaczy

Jeśli przedmiotem analizy jest zawartość miotacza, preparat wprowadza się przez iniektor o temperaturze 300°C i analizuje zgodnie z następującym programem temperaturowym: 40°C utrzymywane przez 10 min; przyrost z gradientem 7°/min do 120°C; przyrost z gradientem 15°/min do 300°C; 300°C utrzymywane przez 5 min. Jeśli badany preparat jest zbyt lepki, by móc go wprowadzić przy użyciu mikrostrzykawki, sporządza się jego roztwór w rozpuszczalniku organicznym, najczę-

ściej w metanolu. Analiza przeprowadzona w ten sposób umożliwia identyfikację wszystkich składników preparatu; nie tylko składnika aktywnego, ale także rozpuszczalników, dodatków, a czasem także gazów użytych do sprężenia zawartości.

### Analiza śladów nielotnych środków drażniących (OC, PAVA, MPK)

Jeśli przedmiotem analizy są materiały zabezpieczone od poszkodowanego, podejrzanego lub z miejsca zdarzenia, i wiadomo, że użyty został preparat zawierający kapsaicynoidy lub MPK, należy przeprowadzić ekstrakcję rozpuszczalnikową. Wymazówki albo wycinki z odzieży pobrane z miejsc, które mogły mieć kontakt z preparatem, poddaje się ekstrakcji z użyciem metanolu z zastosowaniem łaźni ultradźwiękowej przez 30 min. W niniejszej analizie ekstrakcję prowadzono z zastosowaniem łaźni Sonorex RK 100H firmy Bandelin; Berlin, Niemcy. Ekstrakt zateża się przez odparowanie rozpuszczalnika, oczyszcza z cząstek stałych przez ich odwirowanie (wirówka 5415D firmy Eppendorf; Hamburg, Niemcy) i wprowadza do systemu GC-MS przez iniektor o temperaturze 300°C. Stosuje się następujący program temperaturowy: 100°C utrzymywane przez 1 min; przyrost 20°/min do 325°C; 325°C utrzymywane przez 5 min.

### Analiza śladów lotnych środków drażniących (CN, CS)

Próbki badane na obecność lotnych związków drażniących, tj. CN i CS, przygotowuje się metodą pasywną adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej z następującą później termiczną desorpcją związków i analizą GC-MS. Procedura analityczna przedstawia się następująco: badane próbki, np. odzież poszkodowanego lub podejrzanego, wkłada się do gazoszczelnych worków (Kapak Fire-Debris firmy ProAmpac; Royston, UK), w z nich umieszcza się po dwie rurki adsorpcyjne zawierające Tenax TA, następnie worki są szczelnie zamykane poprzez zgrzanie i umieszczane w piecu laboratoryjnym w temperaturze 75°C na 4 godziny. Po wystygnięciu rurki wyciąga się z worków i układa na podajniku desorbera termicznego, w którym w wyniku działania wysokiej temperatury (300°C) związki są desorbowane i transportowane przez gaz nośny (hel) do chromatografu. Stosuje się następujący program temperaturowy analizy: 40°C utrzymywane przez 10 min; przyrost 7°/min do 120°C; przyrost 15°/min do 300°C; 300°C utrzymywane przez 5 min.

## Analiza na obecność „nieznanych” środków drażniących

Jeśli do analizy dostarczane są próbki zabezpieczone od uszkodzenia, podejrzanego lub z miejsca zdarzenia i jedyną dostępną informacją jest, że mógł zostać użyty ręczny miotacz gazu, analizę prowadzi się jako proces dwuetapowy. Pierwszym etapem jest analiza na obecność lotnych środków drażniących (CS, CN) z adsorpcją pasywną z fazy nadpowierzchniowej, termodesorpcją i analizą GC-MS, jak opisano powyżej. Jeśli adsorpcja da wynik ujemny, przeprowadza się ekstrakcję rozpuszczalnikową. Ekstrakt jest analizowany chromatograficznie celem wykrycia nielotnych związków drażniących, tj. kapsaicynoidów i MPK.

### Przypadek 1

W opisywanym przypadku doszło do ataku na kobietę, użyto w nim ręcznego miotacza gazu. Kobieta została obrabowana. Na miejscu zdarzenia znaleziono miotacz zawierający, zgodnie z nadrukowaną na nim informacją, gaz CS. Przez prysnięcie do zlewki pobrano próbkę preparatu. 1  $\mu$ l nierozcieńczonej próbki poddano analizie GC-MS. Wyniki analizy potwierdziły, że składnikiem aktywnym preparatu był środek CS, pozostałymi składnikami były: 2-propanol, octan etylu oraz propan-butan pełniący funkcję środka sprężającego (rys. 1). Około 2 tygodni później do analizy dostarczono przedmioty zabezpieczone od podejrzanego, tj. odzież, plecak, buty i czapkę. Każdy z tych przedmiotów zabezpieczono osobno w polietylenowym worku. Celem analizy było stwierdzenie, czy na rzeczach pochodzących od podejrzanego znajdują się ślady tego samego środka aktywnego. Przedmioty analizowano metodą pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej, tak jak opisano w rozdziale „Materiały i metody”. W jednym z 6 przesłanych przedmiotów, tj. w kurtce, wykryto ślady środka CS. Chociaż sygnał środka CS jest bardzo mały i na chromatogramie TIC (*Total Ion Current*) słabo widoczny wśród innych licznych pików pochodzących od związków normalnie obecnych na odzieży, to jest on wyraźnie widoczny na chromatogramie EIC (*Extracted Ion Current*) dla jonu  $m/z = 188$ , tj. jonu molekularnego środka CS (rys. 2). Środek CS zidentyfikowano na podstawie porównania widma masowego i czasu retencji z czasem retencji i widmem wzorca.

Wyniki analizy dowiodły, że podejrzany miał kontakt z takim samym środkiem drażniącym, jak środek aktywny preparatu z miotacza użytego w zdarzeniu, wspierając tym samym hipotezę, że to on dopuścił się tego czynu.

### Przypadek 2

Mężczyzna pracujący w sklepie jubilerskim został zaatakowany przy użyciu ręcznego miotacza gazu

i obezwładniony, a sklep został obrabowany. Na podstawie zapisu z kamery bezpieczeństwa wytypowano podejrzanego i przeszukano jego mieszkanie. Znaleziono częściowo opróżniony miotacz gazu, który, wraz z odzieżą uszkodzoną, został zabezpieczony przez policję i przysłany do analizy. Odzież (koszula, sweter, dżinsowe spodnie) była zapakowana w papierowe worki. W postanowieniu zadano następujące pytania: Jaki jest skład preparatu stanowiącego zawartość miotacza? Czy ślady związków pochodzących z miotacza są także obecne na odzieży uszkodzonej?

Zawartość pojemnika (bezbarny, klarowny płyn) poddano analizie chromatograficznej zgodnie z parametrami opisanymi w rozdziale „Analiza składu preparatów z miotaczy”. Wyniki analizy wykazały, że składnikiem aktywnym preparatu jest syntetyczny kapsaicynoid – PAVA, który jest rozpuszczony w mieszaninie etanolu i octanu etylu (rys. 3). Analizę powtórzono z zastosowaniem krótszego programu temperaturowego przeznaczonego do analizy nielotnych środków drażniących, jak opisano w rozdziale „Analiza śladów nielotnych środków drażniących (OC, PAVA, MPK)” i uzyskano zgodne wyniki (rys. 3). Z odzieży uszkodzonej pobrano próbki do ekstrakcji rozpuszczalnikowej z miejsc, które mogły zostać spryskane. Wycięto fragmenty materiału ze swetra, ze ściągacza swetra wokół szyi, z kołnierzyka koszuli i ze spodni na wysokości ud. Fragmenty te poddano ekstrakcji metanolem, a uzyskane ekstrakty analizowano chromatograficznie. Analiza ekstraktu z fragmentów spodni dała wynik negatywny, natomiast w ekstraktach z fragmentów swetra i koszuli wykryto PAVA. Ilość PAVA w ekstrakcie ze swetra była na tyle duża, że jego sygnał był widoczny na chromatogramie TIC (rys. 4, chromatogram 1). Ilość PAVA w próbce z kołnierza koszuli była mniejsza, ale jego sygnał był widoczny na chromatogramie EIC dla jonu molekularnego ( $m/z = 293$ ; rys. 5). Wśród miotaczy dostępnych w sprzedaży największą grupę stanowią gazy pieprzowe, których składnikiem aktywnym są naturalne kapsaicynoidy pochodzące z ekstraktu z papryki (OC, *oleoresin capsicum*). Rzadko spotykane są gazy pieprzowe zawierające syntetyczny kapsaicynoid (PAVA), zatem znalezienie takiego gazu u podejrzanego i wykrycie jego śladów na odzieży uszkodzonej mocno wspiera hipotezę, że podejrzany rzeczywiście dopuścił się przestępstwa.

### Przypadek 3

Właściciel samochodu zauważył, że w jego wnętrzu, przy wylocie system wentylacyjnego, znajduje się szary proszek wywołujący kaszel i podrażnienie oczu. Powiadomiono policję, która zabezpieczyła próbkę wspomnianego proszku. Zaszło podejrzenie, że ktoś go celowo umieścił w samochodzie. Wytypowano podejrzanego i przeszukano jego garaż. W wyniku przeszukania ujawni-

niono niewielką ilość szarego proszku o podobnych właściwościach do tego, który znaleziono w samochodzie.

Próbki proszku z samochodu uszkodowanego i z garażu podejrzanego przysłano do analizy celem identyfikacji zabezpieczonych substancji i stwierdzenia, czy są to takie same preparaty.

Podczas wstępnych oględzin po otwarciu pojemników, w których przysłano próbki, stwierdzono, że wyraźnie wyczuwalne jest ich drażniące działanie, co świadczy o tym, że zawarty w nich środek drażniący jest lotny. W związku z tym zdecydowano przeprowadzić analizę metodą pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej. Próbki przygotowano i analizowano w taki sposób, jak opisano w rozdziale „Analiza śladów lotnych środków drażniących (CN, CS)”. Chromatogramy uzyskane dla proszku pochodzącego z samochodu (chromatogram 1) i proszku znalezione w garażu (chromatogram 2) przedstawiono na rys. 6. Analiza wykazała, że skład lotnych związków w obydwu próbkach jest taki sam. Najbardziej intensywny pik uzyskano dla składnika aktywnego – chloroacetofenonu (CN). CN jest rzadko stosowany w preparatach stanowiących zawartość ręcznych miotaczy gazu, ponieważ jest bardziej toksyczny niż CS, PAVA czy OC (Smith, Greaves, 2002; Hu, Christiani, 1992; Recer, Johnson, Gleason, 2002; Schep, Slaughter, McBride, 2015; Olajos, Salem, 2001), ale jest on ciągle używany w granatach dymnych i podobnych urządzeniach stosowanych przez wojsko i policję (Pacenti i in., 2009). Granaty takie są wypełnione mieszaniną pirotechniczną zawierającą CN. Po inicjacji mieszanina spala się, a CN sublimuje, w wyniku czego powstaje chmura gryzącego dymu. Zastąpiło podejrzenie, że szary proszek znaleziony w samochodzie i w garażu został uzyskany z rozmontowania urządzenia tego rodzaju. Żeby potwierdzić to podejrzenie, przeprowadzono eksperyment: niewielką ilość proszku umieszczono na parownicy pod dygestorium i podpalono z użyciem palnika propan-butan. Po podpaleniu proszek spalał się, wydzielając duże ilości dymu, potwierdzając w ten sposób wspomniane podejrzenie.

#### Przypadek 4

25-letni mężczyzna został zatrzymany przez policję. Zgodnie z zeznaniami policjantów zachowywał się agresywnie, co zmusiło ich do użycia środków przymusu bezpośredniego. Zatrzymany został unieruchomiony, skuty kajdankami i kilkakrotnie porażony paralizatorem elektrycznym. Po przewiezieniu na posterunek policji zatrzymany zmarł. Analiza toksykologiczna wykazała, że zmarły był pod wpływem kilku środków psychoaktywnych: amfetaminy, metamfetaminy, tramadolu i syntetycznych katynonów. Za prawdopodobną przyczynę śmierci uznano *excited delirium*, a zgodnie z informacjami literaturowymi narażenie na działanie gazów łzawiących może być czynnikiem zwiększającym prawdopo-

dobieństwo śmierci osób znajdujących się w tym stanie (Stratton, Rogers, Brickett, Gruzinski, 2001; Pollanen, Chiasson, Cairns, Young, 1998; Steffee, Lantz, Flannagan, Thompson, Jason, 1995). Według niektórych publikacji narażenie na działanie środków drażniących może być nawet główną przyczyną śmierci (Toprak, Ersoy, Hart, Clevestig, 2015). Ponieważ okoliczności i przyczyna śmierci nie zostały do końca wyjaśnione i zaistniało podejrzenie, że policjanci mogli użyć wobec zatrzymanego również ręcznych miotaczy gazów, odzież zmarłego została zabezpieczona i przysłana do analizy. Do analizy przysłano także, jako próbki porównawcze, trzy ręczne miotacze gazu, które mogły zostać użyte przez policjantów. Zgodnie z opisami na etykietach miotaczy dwa z nich były gazami pieprzowymi typu OC, zaś trzeci zawierał środek CS. Wymienione dowody przesłano celem stwierdzenia, czy na odzieży zmarłego znajdują się ślady gazu łzawiącego, a jeżeli tak, to czy mogą być to ślady któregoś z gazów przesłanych jako próbki porównawcze.

Preparaty pochodzące z miotaczy poddano analizie chromatograficznej, zarówno wprowadzając je bezpośrednio przez iniektor, jak i przygotowując próbki metodą pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej. Próbki preparatów z miotaczy uzyskano, przyskajając nimi do zlewki: domniemane gazy OC skropliły się jako brązowe płyny, podczas gdy gaz CS na wewnętrznych ściankach zlewki osadził się w postaci białego proszku. Z proszku tego sporządzono roztwór w metanolu. Nierozcieńczone próbki gazów OC oraz metanolowy roztwór gazu CS analizowano w sposób opisany w rozdziale „Analiza składu preparatów z miotaczy”.

Próbki gazów OC do analizy metodą adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej przygotowano w ten sposób, że na końcówkę pipety Pasteura pobrano ze zlewki po ok. 2 µl uzyskanych preparatów i przeniesiono je do gazoszczelnych worków. Gazem CS prysnięto bezpośrednio do gazoszczelnego worka. Próbki analizowano w taki sposób, jak to opisano w rozdziale „Analiza śladów lotnych środków drażniących (CN, CS)”.

Celem analizy preparatów z miotaczy była identyfikacja wszystkich ich składników i określenie, które z nich mogą być wykryte metodą pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej, a dla których konieczne jest zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

Zestawienie chromatogramów uzyskanych przez bezpośrednie dozowanie do iniektora oraz metodą pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej dla każdego z analizowanych gazów przedstawiono na rys. 7–9.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że kapsaicynoidy mogą być wykryte tylko po przeprowadzeniu ekstrakcji rozpuszczalnikowej spryskanego materiału, podczas gdy rozpuszczalniki z preparatów typu OC oraz składnik aktywny gazów CS mogą być wykryte z użyciem pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej. Należy zauważyć,



że na chromatogramie uzyskanym dla preparatu CS przygotowanego do analizy metodą adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej główny sygnał nie pochodzi od CS, lecz od produktu jego rozkładu, tj. 2-chlorobenzaldehydu (Kluchinsky, Sheely, Savage, Smith, 2002). Oznacza to, że środek CS rozkłada się podczas adsorpcji (75°C, 4h) albo desorpcji termicznej (300°C, 5 min), co jest zaskakujące, jeśli weźmie się pod uwagę, że CS jest stosowany jako składnik mieszanin pirotechnicznych, np. w granatach dymnych (Ditter, Heal, 2004), i w wyniku ogrzewania powinien sublimować bez rozkładu.

Odzież zmarłego była analizowana w taki sposób, jak opisano w rozdziale „Analiza na obecność ‘nieznanych’ środków drażniących”. W pierwszym etapie przeprowadzono pasywną adsorpcję z fazy nadpowierzchniowej z późniejszą termodesorpcją i analizą GC-MS. W etapie drugim pobrano wycinki z odzieży, które ekstrahowano metanolem, a uzyskane ekstrakty analizowano chromatograficznie.

Wynik analizy fazy nadpowierzchniowej był negatywny – nie znaleziono śladów środków drażniących. Analiza ekstraktów dała pozytywny wynik dla jednej z próbek. W wycinkach z okolicy dekoltu swetra wykryto nordihydrokapsaicynę, kapsaicynę i dihydrokapsaicynę, co świadczy o tym, że wobec zmarłego został użyty gaz typu OC.

Porównanie profilów kapsaicynoidów wykrytych we fragmentach swetra z profilami kapsaicynoidów w preparatach pochodzących z przysłanych gazów porównawczych wykazało, że przy założeniu, iż mógł być użyty tylko jeden z tych gazów, był to gaz OC2 (rys. 10).

### 3. Wnioski

Procedura analityczna opisana w niniejszej publikacji umożliwia wykrycie składników aktywnych gazów łzawiących (CN, CS, PAVA, naturalne kapsaicynoidy), co zostało zaprezentowane na przykładzie rzeczywistych spraw.

CN i CS są dostatecznie lotne, by mogły być wyosobnione z próbki metodą pasywnej adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej, i są one efektywnie adsorbowane na rurkach adsorpcyjnych zawierających Tenax TA. Chociaż CS jest stosunkowo lotny, jego ślady można wykryć na odzieży podejrzanego nawet w 2 tygodnie po zdarzeniu (przykład 1).

PAVA i naturalne kapsaicynoidy z gazów OC są nielotne i muszą być wyosobnione z próbek metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Jeśli przedmiotem analizy jest odzież, konieczne jest wytypowanie miejsc, które mogły mieć kontakt z preparatem, i pobranie wycinków do ekstrakcji. Zaletą małej lotności kapsaicynoidów jest to, że można je wykryć kilka miesięcy po zdarzeniu, nawet jeśli próbki nie zostały zapakowane szczelnie (np. w papie-

rowe worki), zaś jej wadą – że w przypadku większych obiektów (np. odzieży) można analizować tylko małe ich fragmenty (wycinki). Jeśli zatem nie zostaną one wybrane właściwie – z miejsc, które miały kontakt ze środkiem drażniącym – środek ten może pozostać niewykryty.

Stosunki ilościowe poszczególnych kapsaicynoidów obecnych w gazach typu OC różnią się ze względu na naturalne zróżnicowanie materiału roślinnego, z którego są ekstrahowane (Reilly, Crouch, Yost, 2001; Reilly, Crouch, Yost, Andrenyak, 2002; Spicer, Almirall, 2005). Porównując profil kapsaicynoidów w ekstraktach z próbek z profilami kapsaicynoidów w preparatach z miotaczy, które mogły być użyte, można stwierdzić, który z tych miotaczy został prawdopodobnie użyty w zdarzeniu. Taką sytuację przedstawiono w opisie przypadku 4.