

AN UNUSUAL CARBON MONOXIDE POISONING WITH INTENTIONAL USE OF THE CHEMICAL REACTION BETWEEN FORMIC ACID AND SULPHURIC ACID – FIRST POLISH CASE REPORT

Rafał SKOWRONEK¹, Joanna NOWICKA¹, Robert NOWAKOWSKI²

¹ *Department of Forensic Medicine and Forensic Toxicology, School of Medicine in Katowice, Medical University of Silesia in Katowice, Katowice, Poland*

² *District Hospital in Chrzanów, Chrzanów, Poland*

Abstract

Carbon monoxide intoxications are among poisonings regularly encountered in forensic medical and toxicological practice. Most often these are accidental poisonings or due to fire gases, less often – suicidal. The aim of this paper is to describe the first – to the authors' best knowledge – Polish case of atypical suicidal poisoning with carbon monoxide with the use of the chemical reaction between formic acid and sulphuric (VI) acid. During the summer, the corpse of a 36-year-old man was found in an apartment. According to the prosecutor's office, he had partially completed chemistry studies. During the forensic inspection of the scene of the event it was determined that the victim's body was lying on the floor in the bathroom. In the apartment, the windows had been sealed and ventilation openings covered. The corpse was in a state of partial decomposition. Carbon monoxide was being emitted from the mixture of chemical substances in the laboratory beaker – as initially established – of sulphuric and formic acids. In the apartment, written warnings were found about the dangerous concentration of carbon monoxide, as well as a closed bottle of sulphuric acid and lime to neutralize it. 0.4‰ ethyl alcohol was found in decomposition (purge) fluid sampled from the corpse. Additional analyses showed a high content of carboxyhaemoglobin HbCO (84%). Ultimately, it was accepted that acute circulatory and respiratory failure in the course of suicidal carbon monoxide poisoning was the cause of the man's death.

Keywords

Carbon monoxide; Fatal poisoning; Suicide; Forensic chemistry.

Received 10 October 2018; accepted 12 December 2018

1. Introduction

Carbon monoxide poisoning is regularly encountered in forensic medical and toxicological practice (Wardaszka, Niemcunowicz-Janica, Janica, Koc, 1999; Wardaszka, Niemcunowicz-Janica, Janica, Koc-Żórawska, 2005). Most often these are accidental poisonings, in which the source of carbon monoxide is household gas heaters in installations that heat water in closed premises, or poisoning by fire gases; less fre-

quently – suicidal poisonings. In suicides, the source of carbon monoxide may be car engine exhaust or other, less frequently used methods (Bolechała, Strona, 2013; Fiedorczuk, 1995; Gubała, 1992; Marek, Jas-trzębski, 1976; Prahlow, Doyle, 2005).

The aim of this paper is to describe the first – to the authors' best knowledge – Polish case of atypical suicidal poisoning with carbon monoxide, using the chemical reaction between formic acid and sulphuric (VI) acid.

2. Description of the case

In the summer of 2017, the body of a 36-year-old man who, according to the Prosecutor's Office, had partially completed studies in chemistry, was found in a flat in a town in the Silesian Voivodeship. During the forensic inspection of the scene where the corpse was found, it was ascertained that the victim's body was lying on the floor in the bathroom; chemical reagents and protective gloves were found next to it (Fig. 1). In the apartment, the windows had been sealed and the ventilation openings covered (Fig. 2). The corpse was in a state of partial decomposition. The mixture of chemical substances – as initially established, sulphuric and formic acids – in a laboratory beaker located in a shower cabin was emitting carbon monoxide (Fig. 1). In the apartment written warnings were found about the dangerous concentration of carbon monoxide, instructions on how to proceed, as well as bottles of sulphuric acid and formic acid and lime for their neutralisation. In the instructions for those who found the corpse, the suicider wrote: "Open all windows and balcony (door). Check the gas concentration with the sensor – insert the battery. After entering, open the ventilation grilles – also tear off the tapes on the air inlets. If the gas concentration is ok, neutralize the remaining acid with lime – the reaction may be violent – so slowly and carefully. Can be disposed of in the toilet after neutralisation. Carry out all activities with gloves. NOTE: ACID VAPOURS – formic and sulphuric acids."

The examination and autopsy of the body of the man were carried out outside the department of forensic medicine. Post-mortem examinations showed advanced putrefactive decomposition, which made morphological evaluation of the corpse much more difficult. However, the body did not show any traumatic or pathological changes which would have explained the cause of death. By use of the headspace gas chromatography with flame ionization detection technique (HS-GC-FID), 0.4‰ ethanol was found in decomposition fluid taken from the corpse. Additional spectrophotometric analyses using the Wolff method showed a high content of carboxyhemoglobin (84%). The chemical tests on the material (physical) evidence sent in for analysis confirmed that the production of carbon monoxide took place as a result of mixing chemical compounds collected at the site where the corpse was found, i.e. concentrated sulphuric (VI) acid and formic acid (Fig. 3), which resulted in a chemical reaction consisting in dehydration of formic acid, the products of which are carbon monoxide and water. Taking into account the findings of investigators, the

results of post-mortem and toxicological examinations, as well as the available data from the case files, including in particular information concerning the circumstances in which the corpse was revealed, it was finally accepted that acute circulatory and respiratory failure in the course of suicidal carbon monoxide poisoning was the cause of death of the man.



Fig. 1. Site of disclosure of corpse with chemical reagents and protective gloves visible. Symptoms of putrefaction are visible on the right shoulder.



Fig. 2. Door with sealed ventilation openings and with chemical danger warnings stuck on.



Fig. 3. Physical evidence sent in for toxicological analysis. The labels bear the inscriptions “sulphuric acid 96% 1 l” and “formic acid”.

3. Discussion

Atypical carbon monoxide poisonings are rarely reported in forensic medical literature (Bolechała, Strona, 2013; Fiedorczuk, 1995; Gubała, 1992; Marek, Jastrzębski, 1976). Amongst atypical and rare circumstances are poisoning with the use of a portable garden grill lit in closed premises, first described in Poland by Bolechała and Strona in 2013. A 65-year-old man used burning carbon briquettes in a typical portable garden grill to poison himself. As in our case, the suicider had previously sealed all gaps and ventilation openings, and left a card at the entrance to warn fellow residents of the presence of gas, which attests to the fact that the incident had been carefully planned. The background to the suicide act in this case was health problems. Suicidal carbon monoxide poisoning using charcoal has become popular, e.g. in Taiwan, where it was used in 33.5% of all suicides in 2006 (Pan, Liao, Lee, 2010).

The method of intentionally making use of formic acid dehydration by concentrated sulphuric (VI) acid to produce carbon monoxide, sometimes with the use of equipment designed for this purpose, has already been described in the world literature (Bakovic, Nestic, Mayer, 2016; Lin, Dunn, 2014; Prahlow, Doyle, 2005; Schneir, Rentmeester, 2016; Yang, Ger, Li, 2008; Zelený, Pivnička, Šindler, Kukleta, 2015). For example, Chinese authors presented the case of a 26-year-old man who bought 2.5 l of formic acid and sulphuric acid (Yang et al., 2008). His body was found in a bedroom, and next to it were 3 beakers. The man's father immediately undertook resuscitation, but after 10 minutes he himself lost consciousness. The mother started to feel very dizzy while calling for help. They

both ended up in hospital, while their son died on the spot.

A Czech team, in turn, described a case of fatal poisoning of a 29-year-old programmer (Zelený et al., 2015). The corpse was found on the bed in the victim's place of residence. During a detailed inspection of the scene of the event, a specially designed twin-chamber device to produce CO with an electromechanical time switch was found under the bed. Toxicological analyses showed the presence of carboxyhaemoglobin (HbCO) at a concentration of 76.5% and metabolites of sertraline (an antidepressant from the SSRI group), which indicated the presence of mental disorders in the man.

Another case, described by American authors, concerned a 26-year-old man whose body was found inside a closed, running car with a blocked exhaust system (Lin, Dunn, 2014). Inside the car, a 5-litre bucket with clear liquid was found, as well as (empty) sulphuric and formic acid bottles. Toxicological examination of the deceased's blood showed the presence of HbCO at a concentration of 85%, i.e. at a concentration close to that which the authors of this article ascertained in the case described here, taken from their expert witnessing practice.

Finally, it is worth noting that an unlimited source of knowledge about unusual sources of obtaining carbon monoxide and the possibility of “DIY” production is the Internet, where you can find appropriate instructions and instructional videos quickly and free of charge. A relatively new phenomenon in suicidology is collective suicidal poisonings, which are arranged *via* the Internet (*online suicide pacts*; Rajagopal, 2004). Carbon monoxide poisoning is one of the most common methods of committing suicide in such events, especially in the Far East (Lee, Chan, Yip, 2005; Pan et al., 2010).

4. Conclusions

1. A chemistry background may be conducive to atypical suicidal carbon monoxide poisoning.
2. The Internet can also be a source of detailed knowledge on methods of production of toxic substances.
3. Where there is a suspicion of carbon monoxide poisoning, a particularly thorough inspection of the scene where the body was found must be carried out, as there may be chemical reagents and notes used in the preparation of the substance applied to induce a lethal chemical reaction, as happened in the case described above.

References

1. Bakovic, M., Nestic, M., Mayer, D. (2016). Suicidal chemistry: combined intoxication with carbon monoxide and formic acid. *International Journal of Legal Medicine*, 130(3), 723–729.
2. Bolechała, F., Strona, M. (2013). Niecodzienny przypadek samobójczego zatrucia tlenkiem węgla przy użyciu przenośnego grilla ogrodowego. *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii*, 63(1), 15–20.
3. Fiedorczyk, Z. (1995). Niezwykłe okoliczności zatrucia tlenkiem węgla. *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii*, 45(1), 79–80.
4. Gubała, W. (1992). Niezwykłe okoliczności zatrucia tlenkiem węgla. *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii*, 42(1), 67–68.
5. Lee, D. T., Chan, K. P., Yip, P. S. (2005). Charcoal burning is also popular for suicide pacts made on the internet. *British Medical Journal*, 330(7491), 602.
6. Lin, P. T., Dunn, W. A. (2014). Suicidal carbon monoxide poisoning by combining formic acid and sulfuric acid within a confined space. *Journal of Forensic Sciences*, 59(1), 271–273.
7. Marek, Z., Jastrzębski, A. (1976). Niecodzienne przypadki zatrucia tlenkiem węgla. *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii*, 26(1), 115–118.
8. Pan, Y. J., Liao, S. C., Lee, M. B. (2010). Suicide by charcoal burning in Taiwan, 1995–2006. *Journal of Affective Disorders*, 120(1–3), 254–257.
9. Prahlow, J. A., Doyle, B. W. (2005). A suicide using a homemade carbon monoxide “death machine”. *American Journal of Forensic Medicine and Pathology*, 26(2), 177–180.
10. Rajagopal, S. (2004). Suicide pacts and the internet. *British Medical Journal*, 329(7478), 1298–1299.
11. Schneir, A., Rentmeester, L. (2016). Carbon monoxide poisoning and pulmonary injury from the mixture of formic and sulfuric acids. *Clinical Toxicology*, 54(5), 450–453.
12. Wardaszka, Z., Niemcunowicz-Janica, A., Janica, J., Koc, E. (1999). Zatrucia tlenkiem węgla w materiale sekcyjnym Zakładu Medycyny Sądowej AM w Białymstoku w latach 1980–97. *Postępy Medycyny Sądowej i Kryminologii*, 5, 309–316.
13. Wardaszka, Z., Niemcunowicz-Janica, A., Janica, J., Koc-Żórawska, E. (2005). Zatrucia tlenkiem węgla w materiale sekcyjnym Zakładu Medycyny Sądowej AM w Białymstoku w latach 1998–2003. *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii*, 55(1), 42–46.
14. Yang, C. C., Ger, J., Li, C. F. (2008). Formic acid: a rare but deadly source of carbon monoxide poisoning, *Clinical Toxicology*, 46(4), 287–289.
15. Zelený, M., Pivnička, J., Šindler, M., Kukleta, P. (2015). Unusual way of suicide by carbon monoxide. Case Report. *Neuro Endocrinology Letters*, 36(Suppl. 1), 147–149.

Corresponding author

Dr med. Rafał Skowronek
Katedra i Zakład Medycyny Sądowej i Toksykologii
Sądowo-Lekarskiej
ul. Medyków 18
PL 40-752 Katowice
e-mail: rafal-skowronek@wp.pl

NIETYPOWE ZATRUCIE TLENKIEM WĘGLA Z INTENCJONALNYM WYKORZYSTANIEM REAKCJI CHEMICZNEJ MIĘDZY KWASEM MRÓWKOWYM I KWASEM SIARKOWYM – OPIS PIERWSZEGO POLSKIEGO PRZYPADKU

1. Wprowadzenie

Zatrucia tlenkiem węgla należą do regularnie spotykanych w praktyce medyczno- i toksykologiczno-sądowej (Wardaszka, Niemcunowicz-Janica, Janica, Koc, 1999; Wardaszka, Niemcunowicz-Janica, Janica, Koc-Żórawska, 2005). Najczęściej są to zatrucia przypadkowe, w których źródłem tlenu węgla są domowe piecyki gazowe w instalacjach podgrzewających wodę w zamkniętych pomieszczeniach lub zatrucia gazami pożarowymi, rzadziej – zatrucie samobójcze. W działaniach samobójczych źródłem tlenu węgla mogą być spaliny silników samochodowych lub inne, rzadziej wykorzystywane metody (Bolechała, Strona, 2013; Fiedorczuk, 1995; Gubała, 1992; Marek, Jastrzębski, 1976; Prahlow, Doyle, 2005).

Celem pracy jest opis pierwszego, według wiedzy autorów, polskiego przypadku nietypowego zatrucia samobójczego tlenkiem węgla z wykorzystaniem reakcji chemicznej zachodzącej między kwasem mrówkowym i kwasem siarkowym (VI).

2. Opis przypadku

Latem 2017 roku w mieszkaniu znajdującym się w jednym z miast województwa śląskiego ujawniono zwłoki 36-letniego mężczyzny, który, według informacji prokuratury, posiadał niepełne wykształcenie chemiczne. W trakcie oględzin miejsca ujawnienia zwłok stwierdzono, że ciało pokrzywdzonego leżało na posadzce w łazience, obok niego znaleziono odczynniki chemiczne i rękawice ochronne (rys. 1). W mieszkaniu uszczelniono okna i zasłonięto otwory wentylacyjne (rys. 2). Zwłoki znajdowały się w stanie częściowego rozkładu. Z mieszaniny substancji chemicznych – jak wstępnie ustalono – kwasów siarkowego i mrówkowego w zlewce laboratoryjnej zlokalizowanej w kabinie prysznicowej wydzielał się tlenek węgla (rys. 1). W mieszkaniu znaleziono pozostawione pisemne ostrzeżenia o niebezpiecznym stężeniu tlenu węgla, instrukcję postępowania, jak również butelki kwasu siarkowego i kwasu mrówkowego oraz wapno mające służyć do ich neutralizacji. W instrukcji postępowania dla osób, które ujawniły zwłoki, samobójca napisał: „Otwórz wszystkie okna i balkon. Sprawdź stężenie gazu czujnikiem – włóż baterię. Po wejściu otwórz kratki wentylacyjne – zerwij również taśmy na wlotach

powietrza. Jeśli stężenie gazu ok., zneutralizuj pozostałości kwasu wapnem – uwaga reakcja może być gwałtowna – więc powoli i ostrożnie. Po neutralizacji można wylać do toalety. Wykonuj wszystkie czynności w rękawicach. UWAGA: OPARY KWASÓW – mrówkowy i siarkowy”.

Oględziny i sekcja zwłok mężczyzny zostały wykonane poza zakładem medycyny sądowej. Badania pośmiertne wykazały zaawansowany rozkład gnilny, co znacznie utrudniło ich ocenę morfologiczną. Nie wykazały jednak żadnych zmian urazowych oraz chorobowych tłumaczących przyczynę zgonu. Metodą chromatografii gazowej, techniką analizy fazy nadpowierzchniowej (HS-GC-FID) w ocieklinie gnilnej pobranej ze zwłok stwierdzono 0,4% alkoholu etylowego. Badania dodatkowe spektrofotometryczne z wykorzystaniem metody Wolffa wykazały wysoką zawartość hemoglobiny tlenowęglowej (84%). Przeprowadzone badania chemiczne nadesłanych do analizy dowodów rzeczowych potwierdziły, że do wytworzenia tlenu węgla doszło na skutek zmieszania związków chemicznych zabezpieczonych w miejscu ujawnienia zwłok, tj. stężonego kwasu siarkowego (VI) i kwasu mrówkowego (rys. 3), co skutkowało reakcją chemiczną odwodnienia kwasu mrówkowego, w której produktami są tlenek węgla i woda. Biorąc pod uwagę ustalenia śledczych, wyniki badań pośmiertnych i toksykologicznych, a także dostępne biegłym dane z akt sprawy, w tym zwłaszcza informacje dotyczące okoliczności ujawnienia zwłok, ostatecznie przyjęto, że przyczyną zgonu mężczyzny stała się ostra niewydolność krążeniowo-oddechowa w przebiegu samobójczego zatrucia tlenkiem węgla.

3. Dyskusja

Nietypowe zatrucia tlenkiem węgla rzadko są przedmiotem doniesień w literaturze medyczno-sądowej (Bolechała, Strona, 2013; Fiedorczuk, 1995; Gubała, 1992; Marek, Jastrzębski, 1976). Do nietypowych i rzadko spotykanych okoliczności można zaliczyć zatrucie z wykorzystaniem przenośnego grilla ogrodowego rozpalonego w zamkniętym pomieszczeniu, po raz pierwszy w Polsce opisane przez Bolechałę i Stronę w 2013 roku. 65-letni mężczyzna do zatrucia wykorzystał palące się brykiety węglowe w typowym, przenośnym grillu ogrodowym. Podobnie jak w prezentowanym przez nas przypadku samobójca wcześniej uszczelnił wszystkie szpary i otwory

wentylacyjne, a przy wejściu zostawił kartkę ostrzegającą współmieszkańców o obecności gazu, co świadczy o starannym zaplanowaniu zdarzenia. Tłem aktu samobójczego w tym przypadku były kłopoty zdrowotne. Metoda samobójczego zatrucia tlenkiem węgla z wykorzystaniem węgla drzewnego zdobyła popularność, np. w Tajwanie, gdzie została wykorzystana w 33,5% wszystkich samobójstw w 2006 r. (Pan, Liao, Lee, 2010).

Zaprezentowana przez autorów niniejszej pracy metoda intencjonalnego wykorzystania reakcji chemicznej odwodnienia kwasu mrówkowego stężonym kwasem siarkowym (VI) do wytworzenia tlenku węgla, czasem z wykorzystaniem zaprojektowanych do tego urządzeń, została już opisana w literaturze światowej (Bakovic, Nestic, Mayer, 2016; Lin, Dunn, 2014; Prahlow, Doyle, 2005; Schneir, Rentmeester, 2016; Yang, Ger, Li, 2008; Zelený, Pivnička, Šindler, Kukleta, 2015). Przykładowo, chińscy autorzy przedstawili przypadek 26-letniego mężczyzny, który zakupił 2,5 l kwasu mrówkowego i siarkowego (Yang i in., 2008). Jego ciało ujawniono w sypialni, obok znajdowały się 3 zlewki. Ojciec mężczyzny niezwłocznie podjął resuscytację, jednak po 10 minutach sam stracił przytomność. Matka podczas wzywania pomocy zaczęła odczuwać silne zawroty głowy. Oboje trafili do szpitala, natomiast syn zmarł na miejscu.

Zespół z Czech opisał z kolei przypadek śmiertelnego zatrucia 29-letniego programisty (Zelený i in., 2015). Zwłoki zostały ujawnione na łóżku w miejscu zamieszkania ofiary. Podczas szczegółowych oględzin miejsca zdarzenia pod łóżkiem znaleziono specjalnie zaprojektowany dwukomorowy aparat do wytworzenia CO wyposażony w elektromechaniczny przełącznik czasowy. Badania toksykologiczne wykazały obecność karboksyhemoglobiny (HbCO) w stężeniu 76,5% a także metabolity sertraliny (leku przeciwdepresyjnego z grupy SSRI), co wskazywało na obecność u mężczyzny zaburzeń psychicznych.

Kolejny przypadek, opisany przez autorów amerykańskich, dotyczył 26-letniego mężczyzny, którego ciało znaleziono wewnątrz zamkniętego, uruchomionego samochodu z zablokowanym układem wydechowym (Lin, Dunn, 2014). Wewnątrz samochodu ujawniono wiadro o pojemności 5 l z klarowną cieczą oraz butelki po kwasie siarkowym i mrówkowym. Badanie toksykologiczne krwi denata wykazało obecność HbCO w stężeniu 85%, a więc w stężeniu zbliżonym do tego, jakie autorzy niniejszego artykułu stwierdzili w opisywanym tutaj przypadku ze swojej praktyki opiniodawczej.

Na koniec warto zauważyć, że nieograniczonym źródłem wiedzy na temat nietypowych źródeł uzyskiwania tlenku węgla i możliwości jego samodzielnego wytworzenia jest Internet, gdzie szybko i bezpłatnie można znaleźć odpowiednie instrukcje i filmy instruktażowe. Stosunkowo nowym zjawiskiem w suicydologii są samobójcze zatrucia zbiorowe umawiane właśnie za po-

średnictwem Internetu (*online suicide pacts*; Rajagopal, 2004). Zatrucie tlenkiem węgla jest jedną z bardziej popularnych metod popełnienia samobójstwa w tego typu zdarzeniach, zwłaszcza w krajach Dalekiego Wschodu (Lee, Chan, Yip, 2005; Pan i in., 2010).

4. Wnioski

1. Wykształcenie chemiczne może sprzyjać nietypowemu zatruciu samobójczemu tlenkiem węgla.
2. Źródłem szczegółowej wiedzy na temat sposobów wytwarzania toksycznych substancji może być także Internet.
3. W sytuacji podejrzenia zatrucia tlenkiem węgla należy przeprowadzić szczególnie dokładne oględziny miejsca ujawnienia zwłok, ponieważ mogą się tam znajdować odczynniki chemiczne i notatki pomocne podczas przygotowywania substancji użytej do wywołania śmiertelnej reakcji chemicznej, jak to miało miejsce w opisywanym powyżej przypadku.