

W.A. MacCrehan, E.R. Patierno, D.L. Duewer, M.R. Reardon

Badanie wpływu zmiany amunicji na skład domieszek organicznych występujących w GSR

Journal of Forensic Sciences 2001, nr 46 (1), s. 57–62

Charakterystyka składu organicznego w pozostałościach powystrzałowych (OGSR) poprzez pomiary ilości propelenta i domieszek stabilizatora to stosunkowo nowa metoda służąca do ujawnienia, czy broń palna została wykorzystana¹. Jakościowa identyfikacja różnych domieszek prochu strzelniczego dostarcza informacji, która prowadzi do powiązania pozostałości ze strzału z niewystrzelonym prochem strzelniczym oraz pomaga w ustaleniu, czy sprawca oddał strzał z konkretnej broni palnej². Stosunkowo niedawno w celu ustalenia, czy można w idealnych warunkach powiązać pozostałości z niewystrzelonym prochem, rozpoczęto ilościowe pomiary składu nitrogliceryny (NG), dwufenyloaminy (DPA), N-nitrosodifenylaminy (NnDPA) i N,N'-dietylo-N,n'-dwufenylo mocznika (centralit etylu – EC) w OGSR. W badaniach tego typu należy ocenić wiele czynników, w tym możliwość kontaminacji (zanieczyszczenia) pozostałości od wcześniej wystrzelonej amunicji, niepewność wynikającą ze zmienności składu chemicznego między cząsteczkami oraz charakterystykę składu determinowanego przez rodzaj wykorzystanej spłonki. Problem kontaminacji pozostałości był już wcześniej przedmiotem badań. Zeichner i wsp.³ przeprowadzili eksperyment z wykorzystaniem strzałów testowych oddanych z tego samego typu broni. Zastosowali proch strzelniczy zawierający różne składy metaliczne

spłonki. Analiza pozostałości metodą SEM/EDX wykazała występowanie mieszanych pozostałości o zmiennym składzie spłonki. Ponadto Wolten i Nesbitt⁴ opisali, że przy strzale z używanej broni zaobserwowano dość częste występowanie niewielkiej ilości cząsteczek zawierających miedź lub antymon w GSR z nabożów, które nie zawierały tych pierwiastków. Harris⁵ badał wpływ niekonwencjonalnej amunicji ołowiowej na późniejsze strzały oddane z amunicji bezołowiowej CCI Blazer. Oprócz tego, że zaobserwowano cząsteczki ołowiu, baru i antymonu w GSR, te same pierwiastki wykryto również w próbkach pobranych z wewnętrznych części komory broni. Z kolei Gunaratnam⁶ wykrył ołów i bar w GSR uformowanych w wyniku oddania strzału z dokładnie wyczyszczonej broni z zastosowaniem bezołowiowej amunicji Sintox. Wprawdzie dokładne mechanizmy osadzania się i uwalniania substancji metalicznych nie są znane, stawia się jednak tezę, że zachodzą w wyniku wysokiej temperatury i ciśnienia wytwarzanych wewnątrz komory, w momencie kiedy spłonka i proch ulegają gwałtownemu odparowaniu i kondensacji⁷.

Mach i wsp.⁸ ujawnili dowody zanieczyszczenia OGSR od strzałów oddanych z używanej wcześniej broni. Andrasko⁹, dzięki zastosowaniu korelacji wzorów składu domieszki, stwierdził brak kontaminacji od wcze-

śniej oddanych strzałów. W poniższym opracowaniu autorzy, poprzez ilościową analizę domieszek w pozostałościach utworzonych w wyniku oddanych kolejnych strzałów z wykorzystaniem znanego prochu, precyzyjnie oceniają zjawisko kontaminacji.

W poprzednich badaniach składu prochu zbadano zmienność między cząsteczkami siedmiu komercyjnych prochów. Podczas gdy niektóre z nich wykazały spójny – jednocząsteczkowy skład, pozostałe charakteryzowały się szerokim zakresem różnych stężeń domieszek¹⁰. Obliczenie stosunku propelenta NG do zawartości stabilizatora dało dodatkowe informacje pomocne w powiązaniu pozostałości z niewystrzelonym prochem, nawet dla prochów charakteryzujących się niejednorodnością cząsteczek. Ponieważ cząsteczki OGSR są w dużej części wynikiem niepełnego spalania pojedynczych drobinek, zmienność w składzie niewystrzelonego prochu znajdzie odzwierciedlenie w wystrzelonych pozostałościach. Zmienność ta jest istotnym czynnikiem do rozważenia, w sytuacji kiedy można zabezpieczyć jedynie niewielką liczbę cząsteczek OGSR. W swoich badaniach autorzy dokonali wstępnej oceny braku jednorodności OGSR.

Na skład OGSR może mieć wpływ również materiał, z którego jest wykonana spłonka amunicji¹¹. Badania tego typu są teraz popularne, z uwa-

gi na wprowadzenie na rynek splotek charakteryzujących się nowym składem, tzn. niezawierających metali ciężkich. W odpowiedzi na zwiększone zainteresowanie zagrożeniem dla zdrowia i środowiska naturalnego związanym z wykorzystaniem konwencjonalnej amunicji ołowiowej producenci komercyjni, przy współpracy wojska USA, opracowali splotki i pociski bezołowiowe. Dlatego też uważa, że powinna być skierowana na zbada-
nie charakterystycznych składników, które są związane ze splotkami oraz prochem. W nowych splotkach metale, takie jak cyna i stront, lub bazy organiczne niezawierające metalu są stosowane częściej niż tradycyjne połączenia ołowiu, baru i antymonu. Ponieważ wykrycie cyny i strontu nie jest unikalne dla GSR, należy zbadać inne sposoby identyfikacji pozostałości powystrzałowych. Analizy zmierzały do udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy istnieją znaczne różnice między stężeniami ujawnionych składników w splotkach bezołowiowych i tradycyjnych. Autorzy zbadali również za pomocą elektroforezy kapilarnej, czy amunicja ze splotką bezołowiową zawiera charakterystyczne związki organiczne.

Materiały i metody

Odczynniki i wzorce

Do izolacji próbek OGSR za pomocą metody USE (*ultrasonic solvent extraction*) wykorzystano wysokiej jakości metanol HPLC (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ)¹². Roztwór bufora do elektroforezy kapilarnej składał się z 25 mmol/l dodecylsulfanu sodu – SDS (Pierce, Rockford, IL) oraz 10 mmol/l bufora boranu sodu, pH 9,1 (granulowany kwas borowy, Mallinckrodt, Paryż, KY oraz boran sodu w postaci krystalicznej, J.T. Baker) w wodzie HPLC. Standardowy roztwór składający się z 2000 mg/l NG, 1000 mg/l DPA i 1000 mg/l EC (AccuStandard Inc., New Haven, CT)

w metanolu rozcieńczono do 200 mg/l NG (100 mg/l – pozostałe składniki) roztworem buforowym do kalibracji. Do standardowego roztworu dodano również NnDPA (Chem Service, West Chester, PA) do uzyskania końcowego stężenia 100 mg/l. W metanolu przygotowano wzorzec wewnętrzny, 2-metylo-6-nitroanilinę (MNA) (Fluka – Milwaukee, WI).

Badanie amunicji

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje dostępnych na rynku prochów: Hi-Skor 700X (dystrybutor IMR Powder Company, Waszyngton, PA) oraz Universal Clays (dystrybutor Hodgdon – Shawnee Mission, KS). Próbkę prochu zatrzymano do analizy, natomiast pozostałą część, na strzelnicy Krajowego Instytutu Wzorców i Technologii w Gaithersburgu (MD), załadowano do naboju z brązu mających splotki konwencjonalne (tradycyjne) lub bezołowiowe CCI (Small Pistol O.E.M. Primer, Blount Inc., Lewiston, ID). W celu przeprowadzenia eksperymentów ze zmianą prochu każdy rodzaj prochu był ponownie ładowany do 100 naboju z brązu Remington (.357 Magnum) posiadających konwencjonalną splotkę. Aby zaś przeprowadzić eksperymenty ze zmianą splotki, przygotowano 92 strzały z każdym rodzajem prochu oraz dla obu rodzajów splotki. Strzały oddano z rewolweru Smith and Wesson, model 19-4, .357 Magnum. Zastosowano pociski 125-kulkowe z wydrążonym wierzchołkiem. Każdy nabój był załadowany 4,5 kulki (ok. 290 mg) prochu.

Zabezpieczanie pozostałości

Pozostałości powystrzałowe zebrano do dwunastu pudełek z tworzywa sztucznego (wymiary 41 cm x 38 cm x 17 cm) ze zdejmowaną pokrywą. Na dnie każdego pudełka przewiercono otwór o przekroju 10 cm. Otwory zostały przykryte kwa-

dratami z teflonu o wymiarach 15 x 15 cm (Bytac, PGC Scientifics), przez które pociski wystrzelono. Na czas oddawania strzałów testowych zdejmowano pokrywę pudełka i oddawano strzał z broni z odległości 2 metrów, prostopadle do tarczy o kierunku nachylenia w dół ok. 30°. Strzały oddawano z tzw. wolnej ręki oraz w przestrzeni zamkniętej.

Pierwszy etap eksperymentu obejmował czyszczenie broni specjalnym płynem (Klean-Bore Formula 3 gun), następnie spryskanie substancją Generation 2000 Contact Clean, opłukanie freonem i pozostawienie do wyschnięcia. Aby przygotować broń, wystrzelono z niej pięć sztuk amunicji Hi-Skor do pudełka nr 1, następnie oddano jeden strzał z amunicji naładowanej innym prochem – Universal Clays, do pudełka nr 2. Drugi pojedynczy strzał z Universal Clays oddano do pudełka nr 3. Trzeci, czwarty i piąty strzał oddano do pudełka nr 4, natomiast kolejnych pięć – do pudełka nr 5 (przez cały czas Universal Clays). Po oddaniu strzałów przykrywano pudełka pokrywką, by nie dopuścić do kontaminacji. Całkowity ciąg strzałów w celu zebrania wystarczającej ilości pozostałości do analizy powtarzano czterokrotnie. Następnie odwrócono kolejność strzałów: najpierw z Universal Clays, następnie z Hi-Skor, i zbierano pozostałości do dodatkowych pięciu pudełek.

Aby ustalić wpływ bezołowiowej splotki na skład OGSR, do dwóch osobnych pudełek oddano 92 strzały z amunicji załadowanej albo Hi-Skor, albo Universal Clays.

Izolacja i analiza

Skład masy zebranych do pudełek pozostałości ustalano poprzez pobranie pięciu 2-miligramowych próbek z każdego pudełka i poddanie analizie w USE/CE. Każdy z pięciu oddzielnych ekstraktów próbki był analizowany w triplicacie, aby uzyskać łącznie piętnaście pomiarów.

PRZEKŁADY

Pięć dwumiligramowych próbek z niewystrzelonego prochu izolowano i poddano analizie w ten sam sposób. Skład „poszczególnych cząsteczek” ustalano przez zabezpieczenie trzech cząsteczek z każdego pudełka i przeprowadzenie pojedynczych analiz.

Stężenia domieszek w masie pozostałości i niewystrzelonych prochach oraz pojedynczych cząsteczek GSR, celem określenia ostatecznego stężenia w mg/l, obliczano, stosując wzorzec wewnętrzny, wykorzystując zliczenia powierzchni pików wzorca domieszki prochu, wzorca wewnętrznego (MNA) oraz próbek. Do końcowych obliczeń włączono masę każdej próbki i wszelkie rozcieńczenia, aby otrzymać stężenie w mg/g. Ustalono uśrednione stężenia mg/g (dla pięciu pomiarów pozostałości lub prochu oraz trzech pomiarów dla pojedynczych cząsteczek), a także standardowe odchylenia od średniej.

Analizę przeprowadzono za pomocą elektroforezy kapilarnej (Beckman P/ACE 5510, Brea, CA) z detekcją absorpcyjną o stałej długości fal 214 nm i pozyskiwaniem danych na komputer podłączony do chromatografu. Zastosowano kapilary (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) o wydłużonej długości ścieżki (średnica okna 200 µm), wewnętrznej średnicy 75 µm i całkowitej długości 77 cm oraz nastrzyk ciśnieniowy 1 s o napięciu rozdziału 22 kV, temperaturze kolumny 30°C i 20-minutowym czasie analizy. Podczas analizy kontrolowana temperatura łaźni utrzymywała próbki w stałej temperaturze 10°C.

Wyniki i omówienie

Porównanie składu prochu i pozostałości

W pierwszym etapie autorzy ocenili zależności między składem niewystrzelonego prochu i pozostałości z czystej broni, z której wystrzelono amunicję załadowaną prochami Hi-

-Skor i Universal Clays. Ustalono ilościowo wartości składu domieszek dwóch niewystrzelonych prochów oraz masy pozostałości (próbki 2 mg) z pięciu strzałów z przygotowanej wcześniej broni przedstawiono w ta-

od średniej wynosiły 35%¹⁴. W przypadku tego zbiornika prochu zgodność pomiarowa między składem, ustalona poprzez średnią wartość dziesięciu pojedynczych cząsteczek i masy 2 mg próbek, była również

Tabela 1
Koncentracja domieszek prochu na podstawie całosciowych pomiarów niewystrzelonego prochu i z pierwszych pięciu strzałów z wyczyszczonej broni. Koncentracje odpowiadają wartościom średnim i jednemu standardowemu odchyleniu średniej z pięciu niezależnych próbek.

Proch	Skład	Średnia koncentracja (mg/g) w tych badaniach	Średnia koncentracja (mg/g) ¹⁵
Proch Hi-Skor	NG	300 ± 6	251 ± 9
	EC	10,9 ± 0,2	9,9 ± 0,3
	NG	259 ± 7	179 ± 12
	EC	7,4 ± 0,2	6,3 ± 0,4
proch Universal Clays	NG	113 ± 6	70 ± 5
	DPA (NnDPA)	12,8 ± 0,2 (0,7 ± 0,1)	10 ± 0,5 (ND)
	NG	38,6 ± 1,6	30 ± 2
	DPA (NnDPA)	6,4 ± 0,9 (1,9 ± 0,1)	7,0 ± 0,2 (2,3 ± 0,1)

beli 1. Ponieważ we wcześniejszych podobnych badaniach wykorzystano identyczne zbiorniki dwóch rodzajów prochu, w tabeli przedstawiono również wcześniej zmierzone stężenia. Dane dla DPA i jego podstawowego produktu rozkładu – NnDPA, zostały ujęte w jednej linii ze względu na to, że całkowita zawartość stabilizatora to suma DPA i NnDPA. Stężenia NG i EC w Hi-Skor są podobne w przypadku niewystrzelonego prochu i wystrzelonych pozostałości w obu badaniach i wynik ten jest zgodny z badaniami pozostałości siedmiu prochów wystrzelonych z broni krótkiej¹³. Ten proch wykazał bardzo spójny skład cząsteczek. Z drugiej strony, po porównaniu stężeń NG i DPA + NnDPA w niewystrzelonym prochu ze stężeniami dla Universal Clays, odkryto znaczne różnice.

Zaobserwowane różnice można częściowo przypisać wysokiej niejednorodności w składzie Universal Clays w fabrycznym pojemniku. Przy ocenie dziesięciu pojedynczych cząsteczek tego prochu wariacje w składzie wyrażone jako procentowe, względne odchylenie standardowe

niewielka¹⁶. Być może, co często zdarza się w przypadku prochów bezdymnych¹⁷, pojemnik zawierał dwie lub kilka serii wyprodukowanego prochu, które zmieszano, by uzyskać określone kryteria tempa spalania. Przy dowodowej ocenie ograniczonej liczby cząsteczek pozostałości tak duża niejednorodność prochu spowolni powiązanie określonej pozostałości z niewystrzelonym prochem jedynie w oparciu o ilościowo ustalony skład domieszek. W tego typu przypadkach byłaby wymagana ocena innych charakterystycznych czynników, np. jakościowej identyfikacji innych domieszek¹⁸ lub analizy morfologii prochu/pozostałości¹⁹.

Wpływ zmiany amunicji na skład pozostałości

Do oceny wpływu zmiany amunicji na skład pozostałości zastosowano dwa prochy o podwójnej bazie: Universal Clays zawierał DPA jako główny stabilizator, natomiast Hi-Skor – EC. W tym eksperymencie ilość zabezpieczanych pozostałości dla jednego strzału była zupeł-

PRZEKŁADY

nie inna. Stosunkowo wydajnie spalający się Hi-Skor generował niewiele pozostałości (ok. 1,0 mg/strzał), mniej niż stosunkowo niewydajny Universal Clays (ok. 7,6 mg/strzał). Przy takiej kolejności eksperymentalnej można było wykryć zupełnie inny stabilizator pochodzący z poprzednich strzałów, a także zaobserwować wpływ różnych wydajności spalania. W większości przypadków w każdym pudełku wystąpiła wystarczająca ilość pozostałości, tak że dokonano pięciu niezależnych ustaleń składu mierzonych w triplicacie. W przypadku pierwszego i drugiego strzału wydajnie spalającego się amunicji Hi-Skor z ładowaniem odpowiednio trzy i dwie próbki dla zachowania jednolitej liczby pomiarów, aby uzyskać łącznie pięć pomiarów z jed-

nego pudełka, pobrano replikaty z wyizolowanych próbek.

Pierwsze strzały oddano z używanego rewolweru .357 magnum, który został wcześniej wyczyszczony i przygotowany. Pozostałości Hi-Skor zebrano po oddaniu pięciu strzałów skierowanych w dół do pudełka, które później zamykano. Następnie, nie czyszcząc broni, oddawano pojedyncze strzały z amunicji załadowanej Universal Clays do innego zestawu pudełek odpowiadających pierwszemu, drugiemu, trzeciemu do piątego oraz szóstemu do dziesiątego strzałowi. Aby uzyskać wystarczającą ilość pozostałości, czynność powtarzano czterokrotnie. W drugiej fazie eksperymentów, po strzale z amunicji załadowanej Universal Clays, nastąpił strzał z amunicji Hi-Skor.

Tabela 2

Skład i koncentracje wszystkich pozostałości powystrzałowych zabezpieczonych ze zmierzonej amunicji. Koncentracje odpowiadają wartościom średnim i jednemu standardowemu odchyleniu średniej z pięciu niezależnych próbek.

Ładowanie amunicją	Skład	Średnia koncentracja w mg/g
Pierwsze ładowanie: Hi-Skor pięć strzałów	NG	259 ± 7
	EC	7,4 ± 0,2
Drugie ładowanie: Universal Clays pierwszy strzał	NG	36 ± 3,5
	DPA (NnDPA)	4,6 ± 0,1 (1,4)
	EC	ND*
drugi strzał	NG	42,4 ± 6,5
	DPA (NnDPA)	5,8 ± 0,1 (1,6 ± 0,1)
trzeci-piąty strzał	NG	33 ± 1,9
	DPA (NnDPA)	6,4 ± 0,2 (2,1 ± 0,1)
szósty-dziesiąty strzał	NG	40,8 ± 3
	DPA (NnDPA)	7,1 ± 0,2 (2,6 ± 0,5)
Pierwsze ładowanie: Universal Clays pięć strzałów	NG	38,6 ± 1,6
	DPA (NnDPA)	6,4 ± 0,9 (1,9 ± 0,1)
Drugie ładowanie: Hi-Skor pierwszy strzał	NG	237 ± 7
	DPA	0,4 ± 0,1
drugi strzał	EC	6,5 ± 0,1
	NG	255 ± 7
trzeci-piąty strzał	EC	7,3 ± 0,4
	NG	272 ± 4
szósty-dziesiąty strzał	EC	9,3 ± 0,2
	NG	258 ± 8
	EC	8,9 ± 0,3

* Niska koncentracja EC (0,01 mg/g) wykryta w jednym powtórzeniu jednej z podpróbek pozostałości powystrzałowych

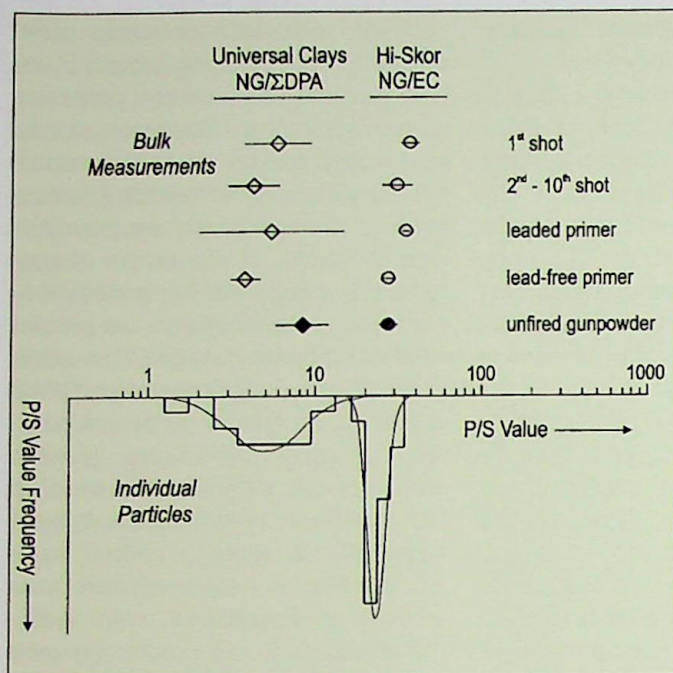
Wyniki pomiarów w masie przeprowadzonych na 2 mg prochu i próbek pozostałości zostały przedstawione w tabeli 2. Zbadanie składu pierwszego strzału po zmianie amunicji ujawnia jedynie śladową kontaminację z pozostałości po poprzednich strzałach. W pierwszym eksperymencie, przy zmianie ze stosunkowo wydajnie spalającego się prochu Hi-Skor (stabilizowanego EC) na Universal Clays (stabilizowanego DPA), w pierwszym strzale oddanym z nowej amunicji ujawniono jedynie niedający się ustalić ilościowo ślad EC z Hi-Skor. W drugim i kolejnych strzałach nie wykryto żadnej ilości EC. W drugim eksperymencie, przy zmianie ze stosunkowo mało wydajnie spalającego się prochu Universal Clays na Hi-Skor, w pierwszym strzale wykryto śladowe, ale dające się ustalić ilościowo ślady DPA, natomiast DPA nie wystąpiło przy drugim i następnych strzałach. Nawet w przypadku pierwszego strzału poziom kontaminacji z poprzednich strzałów był bardzo niski, wynosił bowiem poniżej 6% wszystkich wykrytych stabilizatorów. Te warunki eksperymentalne prawdopodobnie reprezentują najgorszy scenariusz, wedle którego, po zastosowaniu amunicji „niewydajnej”, stosowano amunicję „wydajną”.

Autorzy uznali za zasadne obliczenie stosunku propelenta NG (P) do zawartości łączonych stabilizatorów (S) jako charakterystyczny identyfikator prochu²⁰. Stosunek P/S jest definiowany jako $[NG]/[EC]$ dla prochów stabilizowanych EC oraz $[NG]/\Sigma [DPA] + [NnDPA]$ w przypadku prochów stabilizowanych DPA.

Zbiorcze wyniki przedstawiające stosunki P/S znajdują się na rycinie.

Pomiary prochu w masie/pozostałości

Na rycinie, w lewej górnej części kwadrantu, przedstawiono wyniki składu masy P/S z pierwszego strzału po zmianie amunicji z Hi-Skor na



Ryc.

Universal Clays (białe oznaczenia w formie diamentu). Szerokość linii poziomej przedstawia 95% przedziałów ufności dla pomiarów. Ponieważ w strzałach od drugiego do dziesiątego nie wykryto żadnego stabilizatora pochodzącego z wcześniej wykorzystanej amunicji, połączono dane dla tych strzałów. W przypadku amunicji Universal Clays pozostałości z wszystkich eksperymentów miały niższy P/S niż niewystrzelony proch (czarne oznaczenia), chociaż wartości niepewności nakładają się na siebie. Pierwszy strzał charakteryzował się nieznacznie wyższym P/S, niż odnotowano przy kolejnych strzałach, przy czym wartości niepewności znacznie się pokrywają. Średnia z pierwszego strzału pozostaje ponadto w bliskiej relacji z wynikami uzyskanymi z broni, która była przygotowana za pomocą amunicji Universal Clays (spłonka ołowio-wa/leader primer). Należy odnotować, że te pomiary pozostałości wykazują wysoką wartość niepewności, która stanowi odzwierciedlenie niejednorodności niewystrzelonego prochu.

szego strzału zgadzają się z danymi uzyskanymi z broni przygotowanej (spłonka ołowio-wa). W związku z tym uznaje się, że różnice w stosunku P/S, odnotowane dla pierwszego i następnych strzałów z obu typów amunicji, znajdują się w przedziale niepewności związanym z powtórzonymi strzałami i analizą. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla Universal Clays wszystkie stosunki P/S dla pozostałości są wyższe niż w przypadku prochu niewystrzelonego (czarne kółko). Wynik ten zgadza się z raportem Reardona i wsp., w którym nie zaobserwowano żadnej spójnej tendencji w przypadku porównania wartości P/S dla niewystrzelonego prochu i pozostałości²¹.

Analiza pojedynczej cząsteczki pozostałości

Mimo że ocena cech charakterystycznych masy pozostałości zebranych na podstawie strzałów oddanych z amunicji o zmiennym składzie jest dobrą metodą na uzyskanie informacji na temat przeciętnego zachowania wystrzelonego prochu, nie

jest ona charakterystyczna dla ekspertyz kryminalistycznych. Taśmy z materiałem zabezpieczonym od osoby, która oddała strzał z broni krótkiej, zawierają bardzo ograniczoną liczbę cząsteczek poddawanych ocenie²². Aby bardziej realistycznie oddać warunki wykonywania prawdziwej ekspertyzy z OGSR, poddano ocenie skład i stosunek P/S indywidualnych cząsteczek pozostałości. W tym celu z każdego pudełka zabezpieczono trzy cząsteczki, zgodnie z kolejnością oddanych strzałów po zmianie składu amunicji, co zostało graficznie zobrazowane w dolnej części ryciny. Przedstawiono wyniki wszystkich pomiarów cząsteczek pozostałości oraz ze strzałów testowych broni przygotowanej (spłonka na bazie ołowiu), czyli ocenie pozostałości poddanych 15 cząsteczek z każdego typu amunicji. Dane z tych eksperymentów połączono z dwóch powodów. Po pierwsze, pomiary w masie poszczególnych strzałów nie wykazały, że pozostałości z pierwszego strzału różniły się statystycznie od kolejnych strzałów lub strzałów oddanych z broni przygotowanej. Po drugie, ekspert kryminalistyki nie będzie mógł uwzględnić w badaniach różnego rodzaju amunicji wykorzystanej wcześniej w broni palnej.

W przypadku Universal Clays (dolna krzywa z lewej strony) wykres częstotliwości występowania cząsteczek pozostałości o wartości P/S, odzwierciedlając niejednorodność w składzie w tym określonym pojemniku z niewystrzelonym prochem²³, wykazuje szerokie rozpowszechnienie wartości. Wyrównana krzywa Gaussa obrazująca te dane jest dobrze wypośredkowana na tle uśrednionych wartości P/S i wykazuje przedział ufności podobny do pozostałości z broni przygotowanej (dane ze spłonki na bazie ołowiu). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że jedynie dane dla 13 z 15 cząsteczek są wpisane w wykres dla Universal Clays. W przypad-

PRZEKŁADY

ku dwóch cząsteczek nie wykryto NG, a jedynie stabilizator DPA.

Dla amunicji załadowanej Hi-Skor (dolna krzywa z prawej strony) zakres wartości P/S dla 15 cząsteczek pozostałości był znacznie węższy, co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami analizy pojedynczej cząsteczki niewystrzelonego prochu z pojemnika fabrycznego²⁴. Krzywa Gaussa wpisuje się w histogram częstotliwości i jest wypośrodkowana przy wartości P/S, która jest niższa niż w przypadku pomiarów pozostałości z masy o szerszym przedziale ufnosci. W tej amunicji, załadowanej EC, nie wykryto cząsteczek zawierających stabilizator DPA.

Porównanie pomiarów pozostałości z masy i pojedynczych cząsteczek z pomiarami, które przeprowadzono na prochach niewystrzelonych dowodzi, że pozostałości z amunicji Universal Clays charakteryzowały się konsekwentnie niższymi wartościami P/S, podczas gdy z amunicji Hi-Skor pozostałości wykazały się konsekwentnie wyższą wartością.

Wpływ spłonki bezołowiowej na skład pozostałości

Analiza CE pozostałości w masie wygenerowanych przez amunicję ze spłonką bezołowiową CCI ujawniła, że stężenia wykrytych domieszek były zgodne z tymi, które zostały zabezpieczone z amunicji ołowiowej. Zmierzone wartości propelenta i stabiliza-

torów dla dwóch spłonek z tych i poprzednich badań tych samych pojemników z prochem zostały przedstawione w tabeli 3.

Zmierzone wartości pozostałości NG są zgodne z niepewnością pomiarów dla obu badanych prochów. Z drugiej jednak strony mierzone wartości stabilizatora wyglądają na wyższe w pozostałościach ze spłonek bezołowiowych.

Oceniając wartość P/S, porównując pozostałości uzyskane ze spłonki konwencjonalnej ołowiowej i spłonki bezołowiowej, dochodzi się do wniosku, że ta ostatnia charakteryzowała się nieznacznie niższymi wartościami P/S z nakładającymi się przedziałami pewności. Ze względu na to, że ocenie poddano tylko dwa prochy, nie można jednoznacznie stwierdzić, czy jest to powszechna tendencja. Amunicja załadowana Hi-Skorem wygenerowała bardzo podobne ilości zabezpieczonych pozostałości, tj. $\approx 1,0$ mg/strzał dla spłonek ołowiowych i bezołowiowych. W przypadku amunicji załadowanej Universal Clays spalanie przebiegało o wiele mniej efektywnie przy spłoncek bezołowiowych, przy czym w spłoncek ołowiowych uzyskano ≈ 12 mg/strzał vs. $\approx 7,6$ mg/strzał. W przypadku 92 strzałów z amunicji Universal Clays ze spłonką bezołowiową odnotowano kilka niewypałów.

Analiza CE amunicji ze spłonką bezołowiową nie wykazała występowania żadnych domieszek, których nie

wykryto wcześniej w pozostałościach wygenerowanych przez spłonki ołowiowe.

Wnioski

Następujące po sobie strzały dwóch prochów dwubazowych o różnym składzie, oddane z tej samej broni, ujawniły jedynie śladowe ilości pozostałości OGSR z poprzednich strzałów, ograniczone do pierwszego strzału po zmianie amunicji. Nawet w przypadku pierwszego strzału zmiana w składzie pochodząca od pozostałości z wcześniejszych strzałów nie była podstawą do błędnej identyfikacji jakościowej podstawowego stabilizatora ani też nie mogła w znaczny sposób zakłócić wzoru składu dopiero co oddanych strzałów. Analizy pozostałości uzyskanych po strzałach 2–10 z nowej amunicji nie wykazały żadnych śladów składników organicznych, charakterystycznych dla wcześniejszego prochu. Sytuacja była zupełnie inna w przypadku znacznej kontaminacji pozostałości z wcześniejszych strzałów, odnotowanej dla pozostałości metalicznych w momencie zmiany składu spłonki. Zjawisko to można wytłumaczyć różnicami występującymi w mechanizmach tworzenia organicznych i nieorganicznych GSR. Drobinosy osadu metalicznego powstają w wyniku kondensacji oparów metalu pochodzącego zarówno ze składników spłonki, jak i pozostałości

Tabela 3

Zestawienie pozostałości z amunicji kal. .38 ze spłonką bezołowiową i z konwencjonalną spłonką zawierającą ołów. Koncentracje odpowiadają średnim wartościom i jednemu standardowemu odchyleniu średniej z pięciu niezależnych próbek.

Proch	Składnik	Spłonka bezołowiowa	Spłonka zawierająca ołów	
			Nasze studium	Ref 5
Hi-Skor	NG	261 ± 8	259 ± 7	280 ± 12
	EC	$9,6 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,4$
Universal Clays	NG	41 ± 3	39 ± 2	40 ± 2
	DPA (NnDPA)	$7,9 \pm 0,3 (2,8 \pm 0,1)$	$6,4 \pm 0,9 (1,9 \pm 0,1)$	$7,2 \pm 0,2 (2,6 \pm 0,1)$

z lufy broni^{25,26}, i stanowią niewielką część całkowitej ilości pozostałości. Dla kontrastu, OGSR to w większości niecałkowicie spalony proch, zachowujący wiele z charakterystycznego kształtu oryginalnych ziaren²⁷ i tworzący masę całkowitej ilości pozostałości. Widać wyraźnie, że materiał organiczny uwolniony z lufy broni przyczynia się w niewielkim stopniu do powstania OGSR, w porównaniu z niespalonym prochem.

Ocena składu ograniczonej liczby pojedynczych cząsteczek OGSR, które można spotkać w badaniach dowodowych, jest zgodna z pomiarami niewystrzelonego prochu oraz masy pozostałości. Ustalenie stosunku propelent/stabilizator, który nie wymaga zważenia cząsteczek OGSR, wydaje się pomocnym czynnikiem do charakterystyki prochu i pozostałości.

Badania nowych spłonek bezołowiowych nie wykazały występowania żadnych nowych domieszek organicznych wykrywanych przez elektroforezę kapilarną. Ich zastosowanie nie spowodowało też żadnych znaczących zmian w składzie pozostałości, w porównaniu z tradycyjnymi spłonkami ołowowymi.

Oprac. Agnieszka Łukomska

PRZYPISY

¹ **L.S. Laggett, P.F. Lott:** Gunshot residue analysis via organic stabilizers and nitrocellulose, „Microchem J”, 1989; 39: 76–85; **D.M. Northrop, W.A. MacCrehan:** Smokeless powder residue analysis by capillary electrophoresis, NIJ Technical Report 600–91, 1997; **D.M. Northrop, W.A. MacRehan:** Sample collection, preparation, and quantitation in the micellar electrokinetic capillary electrophoresis of gunshot residues, „J Liq Chrom”, 1992; 15 (6): 1041–63; **D.M. Northrop, W.A. MacRehan, D. Martire:** Separation and

identification of organic gunshot and explosive constituents by micellar electrokinetic capillary electrophoresis, „Anal Chem” 1991; 63 (10): 1038–42;

² **D.M. Northrop, W.A. MacCrehan:** Smokeless powder residue... op.cit.;

³ **A. Zeichner, N. Levin, E. Springer:** Gunshot residue particles formed by using different types of ammunition in the same firearm, „J Forensic Sci” 1991; 36 (4): 1020–6;

⁴ **G.M. Wolten, R.M. Nesbitt:** On the mechanism of gunshot residue particle formation, „J Forensic Sci” 1980; 25 (3): 533–45;

⁵ **A. Harris:** Analysis of primer residue from CCI Blazer® Lead Free ammunition by scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray, „J Forensic Sci” 1995; 40 (1): 27–30;

⁶ **L. Gunarantam, K. Himberg:** The identification of gunshot residue particles from Lead-Free Sintox ammunition, „J Forensic Sci” 1994; 39 (2): 532–36;

⁷ Ibidem;

⁸ **M.H. Mach, A.H. Pallos, P.F. Jones:** Feasibility of gunshot residue detection via its organic constituents. Part II: A gas-chromatography-mass spectrometry method, „J Forensic Sci” 1978; 23 (3): 446–55;

⁹ **J. Andrasko:** Characterisation of smokeless powder flakes from fired cartridge cases and from discharge patterns on clothing, „J Forensic Sci” 1992; 37 (4): 1030–47;

¹⁰ **M. Reardon, W.A. MacCrehan, W.F. Rowe:** Comparing the additive composition of smokeless gunpowder and handgun-fired residues, „J Forensic Sci” 2000; 45 (6): 1196–1202;

¹¹ **H.A. Worbel, J.J. Millar, M. Kijek:** Identification of ammunition from gunshot residues and other cartridge related materials – a preliminary model using .22 caliber rimfire ammunition, „J Forensic Sci” 1998; 43 (2): 324–8;

¹² **M. Reardon, W.A. MacCrehan, W.F. Rowe:** op.cit.;

¹³ Ibidem;

¹⁴ Ibidem;

¹⁵ Ibidem;

¹⁶ Ibidem;

¹⁷ National Research Council. Black and smokeless powders, technologies for finding bombs and the bomb makers. National Academy Press, Washington, DC 1998;

¹⁸ **D.M. Northrop, W.A. MacCrehan:** Smokeless powder residue... op.cit.;

¹⁹ **T.G. Kee, D.M. Holmes, K. Dolan, J.A. Hamill, R.M.E. Griffin:** The identification of individual propellant particles, „JFS” 1990; 30 (5): 285–92; **C.J. Wallace, C.R. Midkiff:** Smokeless powder characterization: An investigative tool in pipe bombings, Y. J. editor. Advances in analysis and detection of explosives; The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1993; 29–39.

²⁰ **M. Reardon, W.A. MacCrehan, W.F. Rowe:** op.cit.;

²¹ Ibidem;

²² **D.M. Northrop, W.A. MacRehan, D. Martire:** op.cit.;

²³ **M. Reardon, W.A. MacCrehan, W.F. Rowe:** op.cit.;

²⁴ Ibidem;

²⁵ **A. Zeichner, N. Levin, E. Springer:** op.cit.; **G.M. Wolten, R.M. Nesbitt:** op.cit.; **A. Harris:** op.cit.; **L. Gunarantam, K. Himberg:** op.cit.;

²⁶ **H.A. Worbel, J.J. Millar, M. Kijek:** op.cit.;

²⁷ **T.G. Kee:** op.cit.

e-mail redakcji:
clkpk@policja.gov.pl