

Etanol skażony formaldehydem w nielegalnym obrocie napojami alkoholowymi – wykrywanie i oznaczanie

Alkohol etylowy (etanol) to jedna z najbardziej znanych z codziennego życia substancji chemicznych i chyba najbardziej znana substancja organiczna. Stosowany w celach spożywczych jest podstawowym składnikiem napojów alkoholowych. Należy jednak zaznaczyć, że alkohol etylowy jest przede wszystkim tanim w produkcji surowcem chemicznym, jednocześnie stosunkowo niegroźnym dla środowiska, dlatego dość powszechnie wykorzystuje się go w wielu dziedzinach gospodarki do rozmaitych celów. Etanol jest jednym z podstawowych i najbardziej znanych biopaliw na całym świecie. Stanowi substrat wielu syntez i bardzo dobry, tani rozpuszczalnik.

Z drugiej strony produkcja alkoholu etylowego stosowanego do celów spożywczych i obrót nim przynosi znaczące zyski. Wysoka cena prostych napojów alkoholowych (czystych wódek i spirytusu spożywczego) wynika nie tyle z kosztów jego produkcji, ile z wysokich podatków nakładanych na te produkty. Przychody z obłożenia podatkiem akcyzowym napojów alkoholowych stanowią istotne źródło dochodów budżetu państwa. Ustawa z 23 stycznia 2004 r. o podatku akcyzowym [7] wprowadza wiele nowych rozwiązań dostosowujących polskie regulacje podatkowe do standardów prawa Unii Europejskiej. Utrzymana została zasada, że opodatkowaniu nigdy nie podlega sam wyrób akcyzowy, lecz związane z nim czynności określonego podmiotu, które odnoszą się do wyrobów akcyzowych i skutkują powstaniem obrotu. Jednakże zarówno katalog tych czynności, jak również wykaz wyrobów akcyzowych jest

ukształtowany inaczej niż w dotychczasowym stanie prawnym. Poza przedstawionymi w ustawie bardzo ścisłymi definicjami wyrobów akcyzowych istotny wpływ na opodatkowanie akcyzą napojów alkoholowych mają również przepisy ustawy o podatku akcyzowym, dotyczące zwolnień podatkowych.

Sytuacja, w której alkohol etylowy i wyroby go zawierające mogą znacząco różnić się w cenie, w zależności od rodzaju, czystości i przeznaczenia alkoholu, sprzyja powstawaniu tzw. szarej strefy i działalności grup przestępczych zajmujących się nielegalnym otrzymywaniem, przemytem lub wprowadzaniem do obrotu jako napoje alkoholowe produktów zawierających alkohol etylowy przeznaczony do celów przemysłowych, często skażony chemicznie. Dotychczas do najczęściej spotykanych przestępstw można było zaliczyć prymitywną produkcję alkoholu sposobem domowym, popularnie zwanego bimbrem, przemyt na dużą skalę tańszego alkoholu z zagranicy oraz oczyszczanie w nielegalnych rektyfikatoriach spirytusu gorzelnianego.

W ciągu ostatnich paru lat do badań w laboratoriach kryminalistycznych na terenie całego kraju zaczęły napływać próbki alkoholu etylowego, zawierające różnego rodzaju substancje chemiczne. Alkohol często znajduje się w oryginalnych opako-

waniach, na których podany jest jego skład oraz przeznaczenie (np. podpałka do grilla czy rozcieńczalnik do farb i lakierów), ale okoliczności ich zabezpieczenia wskazują, że mogły one być przedmiotem nielegalnego oczyszczania lub wprowadzenia do obrotu po rozcieńczeniu jako napoje alkoholowe (ryc. 1). Wskazuje na to zabezpieczony alkohol w butelkach po markowych wódkach, w których stwierdzo-



Ryc. 1. Rozcieńczalnik RFG-2 w oryginalnych butelkach producentów. Niektóre partie towaru zawierały dodatek niebieskiego barwnika.

Fig. 1. RFG-2 thinner in original bottles. Some batches of the commodity contained addition of blue colorant.

no obecność tych samych substancji chemicznych co w skażonym spiryтуsie do celów przemysłowych.

Również laboratoria celne zauważyły podobny proceder, badając alkohol etylowy i produkty stworzone na jego bazie na potrzeby Służby Celnej, zwłaszcza w kontekście poboru podatku akcyzowego. Zgodnie z ustawą o akcyzie organami podatkowymi w zakresie akcyzy stosownie do ich właściwości są naczelnik urzędu celnego i dyrektor izby celnej, wła-

ściwi ze względu na miejsce wykonywania czynności podlegających opodatkowaniu. Obok oczywistego poniesienia dużych strat przez Skarb Państwa poprzez wprowadzanie do obrotu produktów zawierających przemysłowy etanol jako napoje alkoholowe lub spirytus, objęte wysoką akcyzą, jeszcze bardziej istotne jest potencjalne narażenie życia i zdrowia nieświadomych konsumentów tak spreparowanych wyrobów alkoholowych. Zwłaszcza że alkohol ten rozprowadzany jest często w butelkach z nalepkami i oznakowaniem znanych zagranicznych marek wódek, głównie z zachodnich sąsiadów. Ma to sugerować, że wyrób jest bezpieczny i dobrej jakości, tyle że z przemysłu (ryc. 2).



Ryc. 2. Zakwestionowane wyroby alkoholowe zawierające formalinę wprowadzane do obrotu jako oryginalne produkty i rozcieńczalnik RFG-2, który służył do ich produkcji.

Fig. 2. Questioned alcoholic products containing formaldehyde introduced on the market as original articles; RFG-2 thinner used for their production.

Produkcja alkoholu etylowego

Alkohol etylowy uzyskuje się w wyniku fermentacji cukrów roślinnych lub w sposób syntetyczny, np. poprzez bezpośrednią syntezę z tzw. gazu syntezowego. Metoda ta jest tańsza od fermentacji i prowadzi do powstania czystszej chemicznie etanolu. W Unii Europejskiej oraz wielu krajach świata użycie etanolu syntetycznego do celów spożywczych jest zabronione. Taki alkohol może być wykorzystywany wyłącznie do celów przemysłowych. Jest to podyktowane nie tyle względami zdrowotnymi, ile ochroną przemysłu spirytusowego i związanych z nim miejscami pracy. W praktyce etanol, zarówno do celów spożywczych, jak i przemysłowych, w warunkach polskich produkują gorzelnie poprzez fermentację cukrową, w której źródłem cukrów są zwykle zboża oraz ziemniaki.

Skażenie spirytusu do celów przemysłowych

W Polsce czysty spirytus rektyfikowany skaża się jednym ze środków skażających, który zmienia smak, zapach albo zabarwienie alkoholu etylowego w taki sposób, że bez zmiany istotnych właściwości etanolu staje się on niezdatny do spożycia. Reguluje to ustawa z 2 marca 2001 r. o wyrobie alkoholu etylowego oraz wytwarzaniu wyrobów tytoniowych [8].

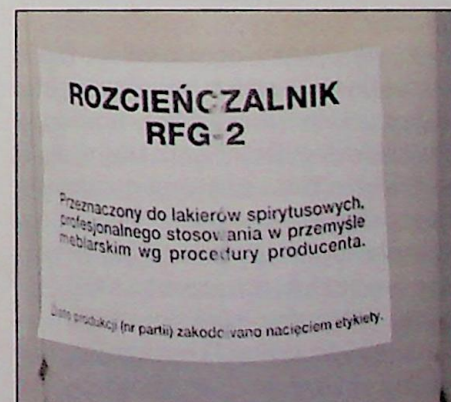
Środki dopuszczone do skażania alkoholu etylowego oraz ich minimalną ilość stosowaną w tym celu określa rozporządzeniem minister właściwy do spraw rynków rolnych. Obecnie obowiązuje rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 11 sierpnia 2003 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażania alkoholu etylowego [6]. W załączniku do tego rozporządzenia wymieniono 38 środków skażających. Obok tego rozporządzenia po wejściu Polski do Unii Europejskiej zaczęło też obowiązywać rozporządzenie Komisji (WE) nr 3199/93 w sprawie wzajemnego uznawania procedur całkowitego skażenia alkoholu etylowego do celów zwolnienia z podatku akcyzowego, które zostało ostatnio zmienione roz-

porządzeniem Komisji (WE) nr 1309/2005 z 10 sierpnia 2005 r., uwzględniającym procedury i skażalniki stosowane w nowych krajach członkowskich, w tym w Polsce [5].

Spirytus skażony formaliną

Mimo że zgodnie z ustawą o wyrobie alkoholu etylowego oraz wytwarzaniu wyrobów tytoniowych środki skażające nie mogą zagrażać zdrowiu lub życiu ludzi, a jednocześnie muszą uniemożliwiać spożycie alkoholu etylowego nimi skażonego, w niektórych przypadkach, np. przy skażeniu formaliną przy podanych w rozporządzeniu ilościach, wpływ na zapach i smak spirytusu jest praktycznie niezauważalny. Nic dziwnego, że tak skażony spirytus szybko stał się obiektem zainteresowania różnych grup przestępczych i źródłem kolosalnych zysków.

Należy tu wspomnieć o głośnej sprawie rozcieńczalnika RFG-2 (96% alkohol etylowy skażony metanolem i formaliną), który był dostępny na terenie całego kraju (ryc. 3). Z atestu Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie wynika, że RFG-2 stosowany bywa do wyrobu i renowacji niektórych instrumentów muzycznych, przede wszystkim jednak używa się go jako rozcieńczalnika do lakierów spirytusowych w przemyśle meblarskim, zwłaszcza do syntetycz-



Ryc. 3. Przykład jednej z etykiet rozcieńczalnika RFG-2.

Fig. 3. Example of RFG-2 thinner bottle label

nych lub naturalnych politur. Ponieważ produkcja i zainteresowanie w Polsce meblami politurowanymi jest stosunkowo niewielka, popularność i zbyt RFG-2 w sklepach i hurtowniach handlujących farbami i lakierami jest znikoma. Mimo to producent, firma z Raciborza, tylko między październikiem 2001 a majem 2002 r. wyprodukowała i sprzedała prawie milion litrów rozcieńczalnika RFG-2, przy czym wśród odbiorców nie było podmiotu działającego w przemyśle meblarskim. Jeden z zatrzymanych miał legalnie działającą firmę, która w kilku miastach wynajęła puste magazyny. Tam przestępcy zwozili skażony formaliną spirytus przemysłowy, odbarwiali go, przelewali do beczek i sprzedawali hurtownikom, którzy produkowali z niego wódkę.

Cel pracy

Łatwość w pozyskiwaniu spirytusu przemysłowego i stosunkowo bezpieczny, z powodu istniejących przepisów prawnych, nielegalny proceder przeróbki i wprowadzania alkoholu przemysłowego do celów spożywczych spowodowały, że zjawisko to zwiększa swój zasięg. Przed Policją, Służbą Celną i innymi organami kontrolnymi stoi poważne zadanie szybkiej oceny i analizy kontrolowanych próbek napojów alkoholowych i spirytusu pod kątem obecności w nich skażalników i innych substancji chemicznych.

W niniejszym opracowaniu, które powstało w wyniku współdziałania białostockich laboratoriów Komendy Wojewódzkiej Policji oraz Izby Celnej w Białymstoku, autorzy przedstawiają zagadnienia związane z jednym ze skażalników, wspomnianej już formaliny, w roztworach wodno-alkoholowych. W pracy zostaną omówione sposoby identyfikacji i oznaczania formaliny, a właściwie formaldehydu tak w alkoholu etylowym przemysłowym, jak i w nielegalnie z niego wytwarzanych wyrobach, wprowadzanych do

obrotu jako napoje alkoholowe. Laboratoria Policji i Służby Celnej w Białymstoku od kilku lat wspólnie pracują nad niektórymi zagadnieniami analitycznymi związanymi z badaniami środków odurzających i substancji psychotropowych oraz wyrobów alkoholowych z przeświadczeniem, że rezultaty tych badań, opracowane wnioski i metody zostaną włączone do standardowych badań w pozostałych laboratoriach kryminalistycznych i celnych, a także mogą być pomocne w innych laboratoriach badających jakość wyrobów alkoholowych.

Wykrywanie dodatku formaliny w roztworach wodno-alkoholowych

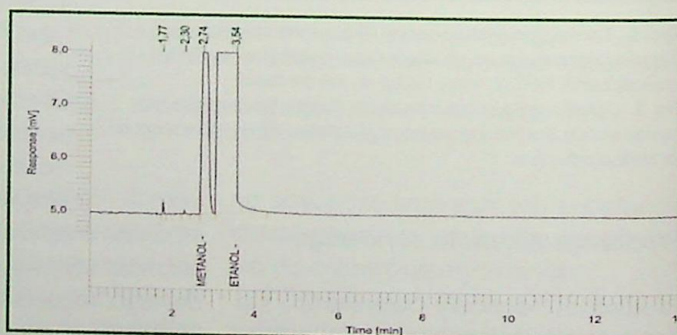
Metody chromatograficzne

Obecnie alkohole bada się zwykle metodami chromatograficznymi i w zależności od rodzaju skażalnika jest to chromatografia gazowa lub cieczowa. Identyfikacja i oznaczanie formaldehydu głównie metodą chromatografii gazowej jest dobrze i szeroko opisane w literaturze. Dotyczy to jednak na ogół badań wolnego formaldehydu w powietrzu lub uwolnionego z innej matrycy (np. kosmetyki, tekstylia). Tymczasem w laboratoriach kryminalistycznych i celnych rutynowo bada się zabezpieczone próbki alkoholi bezpośrednią metodą chromatografii gazowej z detektorem FID, co nie jest na ogół skomplikowane, przy obecności innych niskocząsteczkowych alkoholi, glikoli, ketonów czy estrów. W przypadku alkoholu etylowego

skażonego formaliną, z uwagi na zdolność formaldehydu do polimeryzacji w roztworze wodnym obecna jest bardzo niewielka ilość wolnego formaldehydu. Większość tego związku występuje w postaci krótkołańcuchowego poliformaldehydu. Dodatkowo producenci przważnie dodają do formaliny kilka procent metanolu celem ograniczenia polimerizacji formaldehydu do stałej postaci krystalicznej.

Przy rozdzielaniu chromatograficznych na zwykle stosowanych w analizie alkoholi kolumnach polarnych z fazą FFAP lub HP-Wax 57CB piki wskazujące na dodatek formaliny nie nadają się do celów diagnostycznych i oznaczania skażalnika (ryc. 4a). Poza dobrze widocznym pikiem pochodzącym od metanolu i bardzo niewielkim sygnałem od wolnego formaldehydu praktycznie nie jest widoczny sygnał pochodzący od polimeru formaldehydu, który w takiej mieszance nie jest w przewodzie.

Lepszy obraz chromatograficzny uzyskuje się na kolumnach o małej polarności, przy czym identyfikację zapewnia wykorzystanie detektora mas. Na otrzymanym chromatogramie GC-MS widać wyraźne trzy piki związane z dodatkiem formaliny do alkoholu etylowego (ryc. 4b). Są to



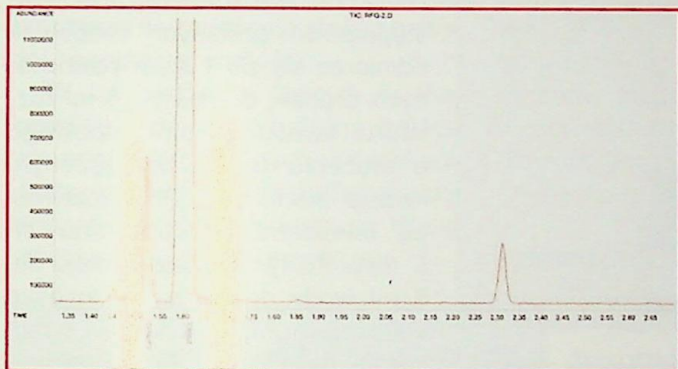
Ryc. 4a. Chromatogram gazowy rozcieńczalnika RFG-2: GC AutoSystem XL Perkin Elmer, kolumna kapilarna HP-FFAP o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i długości 25 m. Temperaturę kolumny programowano od 50°C do 160°C z przyrostem 10°C na minutę. Gaz nośny – argon, detektor FID (LK KWP w Białymstoku)

Fig. 4a. Chromatogram of RFG-2 thinner GC AutoSystem XL Perkin Elmer chromatograph HP-FFAP, capillary column HP-FFAP with inner diameter 0,32 mm and length 25 m. Temperature was programmed from 50°C to 160°C with temperature gain 10°C/min. Carrier gas – argon, FID detector (LK KWP in Białymstok)

odpowiednio sygnały od wolnego formaldehydu, alkoholu metylowego i łańcuchowego polimeru formaldehydu zidentyfikowane na podstawie ich widm mas. Pola powierzchni tych sygnałów zmieniają się w czasie, dlatego nie nadają się do oznaczeń ilościowych, a jedynie do potwierdzenia obecności formaldehydu w badanej

38–40% formaldehydu (aldehydu mrówkowego). Formaldehyd ze względu na budowę cząsteczki jest substancją dosyć łatwo wchodzącą w reakcje chemiczne. Co ważniejsze, po pierwsze są to reakcje specyficzne, co znaczy, że są one charakterystyczne wyłącznie dla formaldehydu, a po drugie są to reakcje barwne,

Zarówno w LK KWP i LC Izby Celnej w Białymstoku zdecydowano się na wprowadzenie testów z kwasem chromotropowym do codziennej praktyki w badaniach alkoholi. Głównym powodem była prostota i szybkość wykonania. Opisane w literaturze metody wykonania testów dostosowano do specyfiki otrzymywanych



Ryc. 4b. GC 6890 z detektorem MS 5973 N Agilent, kolumna kapilarna HP-5MS o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i długości 30 m. Temperaturę kolumny programowano od 45°C do 300°C z przyrostem 10°C na minutę. Gaz nośny – hel, detektor MS z jonizacją EI. (Laboratorium Celne IC w Białymstoku)

Fig. 4b. Agilent GC 6890 with MS 5973 N detector, HP-5MS capillary column with inner diameter 0,25 mm and length 30m. Temperature was programmed from 45°C to 300°C with temperature gain 10°C/min. Carrier gas – helium, detector MS with electron ionisation. (Customs Laboratory in Białystok)

próbce. Wykorzystanie metody GC-MS do wykrywania dodatku formaliny w alkoholu jest niestety ograniczone dostępnością do tego rodzaju urządzeń. Chromatografami gazowymi z detektorem mas dysponują laboratoria celne i spora liczba laboratoriów kryminalistycznych w Polsce, ale nie zawsze jest możliwość i zasadność ich wykorzystania w tym celu.

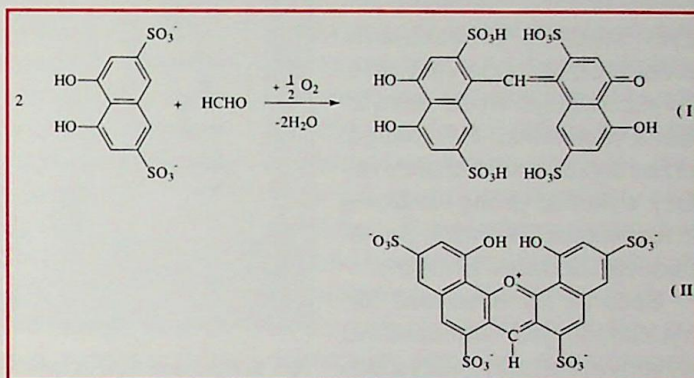
Trudności z wykryciem i oznaczeniem formaldehydu przy rutynowej analizie próbek alkoholi za pomocą chromatografu gazowego z detektorem FID skłoniły do wykorzystania i adaptacji dobrze znanej, prostej i szybkiej metody identyfikacji i kolorymetrycznego oznaczania formaldehydu.

Barwne reakcje chemiczne

Do skażania spirytusu wykorzystuje się formalinę, czyli wodny roztwór

przez co łatwe do stwierdzenia. W literaturze chemicznej można znaleźć wiele klasycznych metod wykrywania formaldehydu. Oto kilka przykładów:

1. Reakcja Marquisa: roztwór morfiny lub kodeiny w stężonym kwasie siarkowym (VI) daje z formaldehydem fioletowe zabarwienie.
2. Reakcja Michaela i Rydera: roztwór rezorcyny w stężonym kwasie siarkowym (VI) daje z formaldehydem fioletowe zabarwienie oraz czerwony osad.
3. Reakcja Voiseneta: roztwór azotynu potasowego w stężonym kwasie solnym daje z formaldehydem czerwono-fioletowe zabarwienie.
4. Reakcja z kwasem chromotropowym: roztwór kwasu chromotropowego w stężonym kwasie siarkowym (VI) daje z formaldehydem fioletowe zabarwienie [4, 2] (ryc. 5).



Ryc. 5. Schemat reakcji barwnej formaldehydu z kwasem chromotropowym. (II) – alternatywna do (I) struktura chromogenu [5].

Fig. 5. Scheme of colour reaction between formaldehyde and chromotropic acid

(II) – alternative structure for chromogen (I) [5]

przez laboratorium próbek i opracowano następującą procedurę postępowania:

- a) Przygotowanie i przechowywanie roztworu:

0,2 g soli sodowej kwasu chromotropowego cz.d.a. rozpuścić w 100 ml stężonego (96%) kwasu siarkowego (VI). W związku z tym, że kwas chromotropowy słabo rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym (VI), roztwór trzeba przygotować na co najmniej dzień przed wykonywaniem analiz. Roztwór należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu z ciemnego szkła w lodówce (temperatura około +4°C). Tak przygotowany i przechowywany roztwór jest trwały przez pierwszy miesiąc. Po tym czasie następuje zmiana barwy, która może przeszkadzać w wykonywaniu oznaczeń.

- b) Wykonanie badania:

2 ml badanej próbki alkoholu umieścić w szklanej probówce, a następnie dodać 1 ml roztworu kwasu

chromotropowego. W przypadku obecności formaldehydu w badanej próbce na dnie próbówki powstaje ciemnofioletowe zabarwienie, które po skłóceniu roztworu się rozjaśnia. Intensywność barwy jest uzależniona od stężenia formaldehydu w próbce. W przypadku badania alkoholi o dużym stężeniu procentowym próbkę przed badaniem należy rozcieńczyć wodą destylowaną w stosunku 1:1. Uwaga: przed wykonaniem analizy należy wykonać próbę kontrolną z roztworem alkoholu, zawierającego dodatek formaliny.

Badanie na obecność formaldehydu jest standardowo wykonywane przy wszystkich próbkach alkoholi przesyłanych do badań w LK KWP w Białymstoku oraz w Laboratorium Celnym IC w Białymstoku (ryc. 6).

Spektrofotometryczna metoda oznaczania formaldehydu w roztworach wodno-alkoholowych

Zasada metody

W wielu przypadkach zachodzi potrzeba dokładnego oznaczenia zawartości dodanej formaliny do alkoholu etylowego. Ma to znaczenie przy kontroli prawidłowości procesu skażenia oraz weryfikacji, czy tak skażony alkohol nie był przedmiotem odkażenia lub innych czynności mających na celu osłabienie działania środka skażającego. Laboratorium Celnym IC w Białymstoku przystosowało znaną ogólnie spektrofotometryczną metodę oznaczania formaldehydu rekomendowaną przez Narodowy Instytut Zdrowia i Bezpieczeństwa Zawodowego w USA (NIOSH). W metodzie wykorzystuje się opisaną w poprzednim punkcie reakcję formaldehydu z kwasem chromotropowym (kwasem 4,5-



Ryc. 6. Wykonanie testu na formaldehyd z kwasem chromotropowym
Fig. 6. Performance of formaldehyde test with chromotropic acid

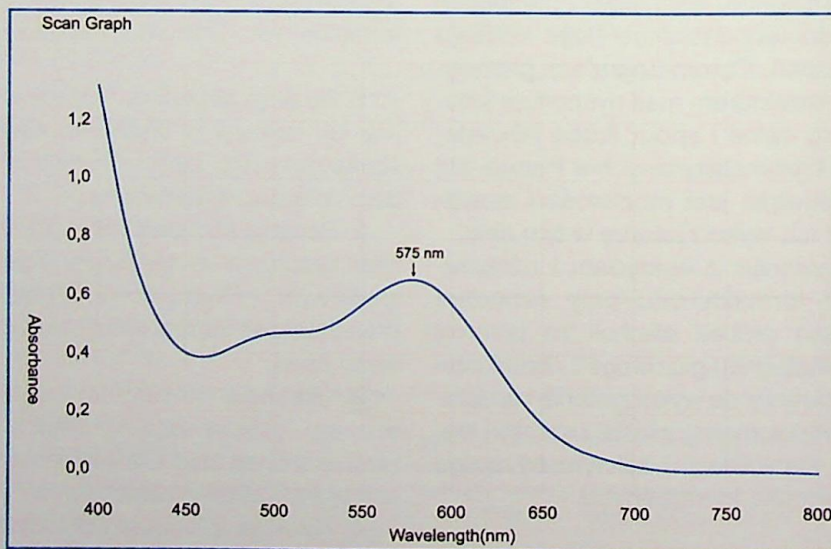
dihydroksynaftaleno-2,7-di-sulfonowym) w obecności stężonego kwasu siarkowego jako utleniacza. Otrzymane w wyniku reakcji czerwono-fioletowe zabarwienie roztworu jest podstawą oznaczenia spektrofotometrycznego przy długości fali $\lambda = 570$ nm. Wid-

mo barwnego produktu reakcji wykazuje maksimum absorpcji przy tej długości fali (ryc. 7).

Wykonanie oznaczenia

Próbki alkoholu etylowego zawierające formaldehyd należy rozcieńczyć 1000-krotnie poprzez dwustopniowe rozcieńczanie. Następnie do szklanych próbek odmierza się po 1 ml rozcieńczonych próbek, dodaje do 6 ml roztworu kwasu chromotropowego o stężeniu 0,1% i stężonym kwasie siarkowym (VI), roztwory są mieszane i odstawiane na 5 min. Po tym czasie dodaje się 5 ml wody destylowanej, miesza ostrożnie bagietką szklaną i pozostawia na 15 min. Przygotowane próbki są trwałe przez jeden dzień. Analogicznie postępuje się, przygotowując skalę wzorców. Krzywa wzorcowa jest liniowa w zakresie 0,002-0,01 mg formaldehydu, współczynnik korelacji wynosi powyżej 0,999.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 11 sierpnia 2003 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażenia alkoholu



Ryc. 7. Widmo barwnego produktu reakcji formaldehydu z kwasem chromotropowym w środowisku kwasu siarkowego (VI)

Fig. 7. Spectrum of product of colour reaction between formaldehyde and chromotropic acid in sulphuric acid solution (VI)

etylowego, alkohol etylowy skażony powinien zawierać nie mniej niż 2 l 40-procentowego roztworu formaldehydu na 100 l 100-procentowego alkoholu etylowego. Stężenie formaldehydu w skażonym alkoholu powinno wynosić nie mniej niż 7,4 g/l w przeliczeniu na 100-procentowy alkohol etylowy. Krzywa kalibracyjna obejmuje zakres stężeń 2–10 g/l, co umożliwia wyznaczanie stężeń powyżej i poniżej tej wartości.

W Laboratorium Celnym w Białymstoku oznaczono opisaną metodą zawartość formaldehydu w próbkach dostarczonych przez Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Wojewódzkiej Policji w Białymstoku:

Lp.	Stężenie alkoholu etylowego [% obj.]	Zawartość formaldehydu [g/l] w przeliczeniu na 100-procentowy etanol
1	90,9	1,5
2	95,1	3,7
3	93,5	9,8
4	93,5	2,7
5	95,5	3,2
6	94,7	0,3
7	95,0	4,6
8	37,4*	1,3
9	36,5*	1,7
10	34,3*	1,4

* próbki alkoholi zabezpieczone w butelkach po wódce

Badane próbki pochodziły z alkoholu zabezpieczonego procesowo w latach 2002–2004, zarówno z oryginalnie zamkniętych butelek z rozpuszczalnikami (RFG-2, RKAP-1), jak i z butelek po wódce napełnionych w nielegalnych rozlewniach. Z otrzymanych wartości stężenia formaldehydu w próbkach wynika, że tylko w jednym przypadku stężenie formaldehydu było wyższe od minimalnej wartości 7,4 g/l. Należy jed-

nak zaznaczyć, że spożycie alkoholu zawierającego formaldehyd, nawet niewielkiej ilości, jest szkodliwe. Obecność formaldehydu we wszystkich próbkach potwierdza, że pierwotnym ich źródłem był skażony alkohol, który mógł być przeznaczony jedynie do celów przemysłowych. Natomiast różne zawartości formaldehydu w zabezpieczonych próbkach alkoholi wskazują na ich rozcieńczanie, mieszanie lub ewentualne próby oczyszczania. Nie jest też wykluczone powstawanie nieprawidłowości już na etapie skażenia spirytusu przez producenta.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę fakt, że wykorzystanie rozpuszczalnika RFG-2 oraz innych rozpuszczalników zawierających formalinę miało zasięg ogólnokrajowy, przedstawiona metoda z kwasem chromotropowym może zostać wykorzystana:

- w laboratoriach kryminalistycznych do identyfikacji w rutynowych badaniach próbek alkoholi,
- w laboratoriach celnych do identyfikacji i oznaczania ilościowego formaldehydu w celu kontroli i weryfikacji przez organa celne prawidłowości skażenia spirytusu.

Wprowadzanie skażonego alkoholu do nielegalnego obrotu spowodowało, że dotychczas standardowo wykorzystywane metody (chromatografia gazowa z detektorem FID) przestały być wystarczające. Analiza tego rodzaju próbek jest trudna i wymaga zastosowania nowocześniejszych metod analitycznych, między innymi GC-MS, choć jak praktyka pokazuje, nawet ta metoda nie obejmuje wszystkich substancji.

Aby zapobiec wprowadzaniu do obrotu niezgodnie z przeznaczeniem

skażonego alkoholu, należy zwrócić uwagę na firmy produkujące taki alkohol, w szczególności odbiorców tych firm, a także poprawność skażenia i to, czy odpowiada ono normom podanym w obowiązujących przepisach.

Liczba skażalników jest długa i potencjalnie mogą się one znaleźć w alkoholu nielegalnie wprowadzanym do obrotu. Dodatkowo w przypadku odzyskiwania czy przetwarzania produktów technicznych na bazie alkoholu etylowego (np. spryskiwaczy do szyb, rozpałki do grilla itp.) należy liczyć się z obecnością innych środków chemicznych spoza urzędowej listy skażalników. Przykładem może być ostatnio bardzo często spotykany glikol propylenowy. Powinno to skłonić do bardziej szczegółowej analizy podejrzanych napojów alkoholowych, a przede wszystkim do wprowadzenia i wdrożenia szybkich i skutecznych metod ich identyfikacji. Należy się zastanowić, czy rzeczywiście w rozporządzeniu w sprawie środków dopuszczonych do skażenia etanolu lista tych środków musi być tak długa. Wydaje się, że konieczne jest zmniejszenie listy skażalników, uregulowanie krajowych procedur skażenia i zapewnienie harmonizacji tych przepisów z ostatnio zmienionym rozporządzeniem unijnym w sprawie wzajemnego uznawania procedur całkowitego skażenia alkoholu etylowego do celów zwolnienia z podatku akcyzowego. Proponowane zmiany pozwoliłyby na skuteczniejszą kontrolę obrotu alkoholem etylowym.

Po przesłaniu artykułu do redakcji weszło w życie rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 2 stycznia 2006 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażenia alkoholu etylowego (DzU nr 8 poz. 49), w którym w stosunku do analogicznego rozporządzenia z 2003 r. zmniejszono liczbę skażalników z 38 do 20. W wykazie zawartym w nowym rozporządzeniu nie ma formaldehydu. Nie zmienia to jednak faktu, że może się on znajdować w alkoholu pocho-

dzącym z nielegalnego obrotu i jest substancją toksyczną, której spożycie jest groźne dla życia i zdrowia. W związku z tym opisane w artykule metody mogą być wykorzystywane przy badaniach próbek alkoholu.

P. Liwarowski, A. Frankowski
J. Michałowski, K. Baranowski
E. Dubis
zdz.: P. Liwarowski

BIBLIOGRAFIA

1. Fagnani E., Melios C. B., Pezza L., Pezza H.R.: Chromotropic acid – formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid, „Talanta” 60 (2003), s. 171–176.
2. Georghiou P.E., Ho C.K.: The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde, „Can. J. Chem.” 67 (1989), s. 871.
3. Krawczyk W.S.: Chromatografia gazowa w kryminalistyce, Wyd. CLK KGP, Warszawa 1999.
4. Rozp. Komisji (WE) nr 3199/93 z 22.11.1993 r. w sprawie wzajemnego uznawania procedur całkowitego skażenia alkoholu etylowego do celów zwolnienia z podatku akcyzowego (DzU L 93 z 22.11.1993, s. 12); Rozp. ostatnio zmienione rozporządzeniem (WE) nr 1309/2005 (DzU PL L 208 z 11.08.2005 r., s. 12).
5. Rozp. Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 11.08.2003 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażania alkoholu etylowego (DzU nr 163, poz. 1582 z 18.09.2003 r.).
6. Ustawa o napojach spirytusowych z 27.07.2002 r. (DzU nr 166, poz. 1362 z 13.09.2002 r., z późn. zm.)
7. Ustawa o podatku akcyzowym z 23.01.2004 r. (DzU nr 29, poz. 257 z 26.02.2004 r., z późn. zm.)
8. Ustawa o wyrobie spirytusu, wyrobie i rozlewie wyrobów spirytusowych oraz wytwarzaniu wyrobów tytoniowych z 2.03.2001 r. (DzU nr 31, poz. 353 z 11.04.2001 r., z późn. zm.)

Próba określenia możliwości przeniesienia zapachu osoby na nośnik za pośrednictwem gestu powitalnego „podanie ręki”

Wyjaśnianie wątpliwości odnoszących się do badań osmologicznych ma niebagatelne znaczenie dla oceny dowodu z tych badań w procesie karnym. Powinno ono być realizowane przede wszystkim w drodze badań empirycznych, których prowadzenie i publikacja, a potem weryfikacja osiągniętych wyników zadecydują, czy metoda osmologiczna zostanie zaliczona do dowodów naukowych. Błędy popełnione podczas realizacji badań osmologicznych (i to niestety w sprawach medialnych) z pewnością nie przyczyniły się do popularyzacji tej, skądinąd nowej, metody badań wśród organów ścigania i wymiaru sprawiedliwości. Jej krytycy oceniają ją przez pryzmat konkretnych przypadków [13], a błędy w nich popełnione – uogólniają i przenoszą na całą metodę.

Polska judykatura nie opracowała jak dotąd generalnego i uniwersalnego standardu, który można byłoby zastosować do oceny dowodów naukowych. W literaturze można znaleźć wiele publikacji [10] opisujących kryteria, jakie musi spełniać metoda, żeby została zaliczona w poczet dowodów naukowych. Najczęściej odwołuje się w niej do kryteriów sformułowanych przez Sąd Najwyższy Stanów Zjednoczonych w sprawie *Daubert v. Merrell Dow Pharmaceuticals*. Do kryteriów, które muszą być spełnione, aby dopuszczono dowód, należy m.in.:

- warunek zbadania, czy zastosowana przez biegłego metoda badań lub teoria naukowa zyskały sobie powszechną akceptację specjalistów;

- czy wykorzystana przez eksperta teoria lub technika nadaje się do skontrolowania i czy była już takiej kontroli poddana; zwraca się przy tym uwagę na fakt, że w związku z poprawnością teorii naukowej jest możliwość poddania jej sprawdzeniom empirycznym;

- czy dana teoria lub technika były wcześniej przedmiotem oceny naukowej i publikacji w literaturze fachowej, gdyż wymóg opublikowania wzmacnia prawdopodobieństwo wykrycia błędu w pracy eksperta, choć nie musi być bezwzględnie wymagany w każdym przypadku;

- czy jest znany lub przewidywany poziom błędów występujących w danej metodyce badawczej oraz czy istnieją kontrolujące ją standardy naukowe [11].

Teoria kryminalistyki wymaga, aby stosowane w badaniach identyfikacyjnych metody były pewne, a jakiegokolwiek prawdopodobieństwo wystąpienia pomyłki – wykluczone. Jednocześnie wymóg ten wychodzi daleko poza zakres możliwości praktyki, gdyż należy zdać sobie sprawę, że także na gruncie kryminalistyki nie ma metod 100-procentowo pewnych. To samo żądanie odnosi się również do teorii naukowych występujących w danej metodzie badawczej.

Do chwili obecnej niewiele eksperymentalnych doświadczeń oraz teorii naukowych z zakresu badań osmologicznych zostało zweryfikowanych. Jednym z takich doświadczeń jest wykazanie przez Wesołowskiego [12] możliwości przeniesienia zapachu osoby przez drugą osobę na przedmiot poprzez gest powitalny „podanie ręki”.