

Jörg Beyser, Konrad Pitz i in.

Analiza izotopowa

„Kriminalistik” 2003, nr 7, s. 443–452

Analiza izotopowa jest standardową metodą archeometryczną, służącą do określania przestrzeni życiowej i ruchów migracyjnych ludzi żyjących w dawnych wiekach. Coraz częściej jest też stosowana w przypadkach podejrzenia o przestępstwo do określania miejsca pochodzenia środków spożywczych, np. w krajach EWG od 1995 r. jest stosowana przez służby jako sposób kontroli jakości wina i soków owocowych. W artykule wykazano na przykładach z przypadków dowodowych, że metoda ta może pomóc w uzyskiwaniu ważnych z punktu widzenia kryminalistyki wskazówek na temat identyfikacji nieznanymi zwłok i to w przypadkach pozornie beznadziejnych. Możliwe jest też wykorzystanie jej w innych dziedzinach kryminalistyki, jak np. przestępstwa narkotykowe, fałszerstwa pieniężne czy badania pocisków z broni palnej.

W sytuacji gdy podróże – zarówno prywatne, jak i służbowe – stały się powszechnym zjawiskiem w skali światowej, a imigranci napływają ze wszystkich stron, policja musi coraz częściej brać pod uwagę fakt, że znalezione niezidentyfikowane zwłoki mogą pochodzić z zagranicy.

Dochodzenie staje się szczególnie trudne wtedy, gdy nie ma odpowiednich zgłoszeń o zaginięciu, rutynowe badania czasu zgonu nie dają wyników, a standardowe metody, jak analiza DNA nie przyczyniają się do ustalenia tożsamości. Czasem, w sprzyjających okolicznościach stan uzębienia, rodzaj i jakość protez dentystrycznych, pochodzenie odzieży i in-

nych przedmiotów znalezionych przy zwłokach pozwalają na wyciąganie wniosków na temat poprzedniego miejsca zamieszkania i pobytu ofiary.

Jeżeli nie ma żadnych tego rodzaju poszlak może wówczas pomóc antropolog, dostarczając wskazówek na temat przynależności etnicznej denata.

Najgorsza jest jednak sytuacja, gdy w sposób widoczny mamy do czynienia ze zbrodnią zabójstwa, DNA i/lub odciski palców przypuszczalnych sprawców zostały zabezpieczone, a mimo to w policyjnych zbiorach danych nie ma odpowiadających im wzorów. Próby identyfikacji ofiary, wyjaśnienia sprawy i wskazania sprawcy nie dają wyników i przypadek powiększa kartotekę niewyjaśnionych przestępstw.

Dla takich przypadków otwiera się w przyszłości alternatywna droga w postaci zastosowania analizy izotopowej, czemu poświęcony jest prezentowany artykuł.

Podstawy naukowe

Pierwiastki chemiczne i ich związki, z których zbudowane są wszystkie istoty żyjące, a więc i ludzie – pochodzą z ziemi, wody i atmosfery. Jako składniki gleby przenikają do organizmów roślin, a następnie w postaci stałego lub ciekłego pożywienia oraz drogami oddechowymi przedostają się do tkanek zwierzęcych i ludzkich. Tej naturalnej drogi nie można obejść nawet wtedy, jeżeli przed spożyciem rośliny całkowicie usunie się wszystkie znajdujące się na niej osady i zanieczyszczenia.

Większość pierwiastków chemicznych zbudowana jest z atomów mających jądra różnej wielkości (nuklidów), które tworzą różniące się izotopy. Wszystkie atomy danego pierwiastka mają ten sam ładunek (czyli liczbę protonów w jądrze – Z), natomiast różnią się masą jąder, czyli liczbą neutronów (N) w jądrach atomowych. Liczba ładunku w jądrze wymaga takiej samej liczby elektronów w powłoce atomowej i pod względem chemicznym zachowanie izotopów tego samego pierwiastka jest (prawie) jednakowe, natomiast różnice masy powodują, że mogą być one „ciężkie” lub „lekkie”.

Zróznicowanie masy nuklidów (ciężar atomowy $A=Z+N$) prowadzi więc do powstania efektu izotopowego (= frakcjonowanie mas), który polega na tym, że podczas chemicznych i biochemicznych reakcji wymiany – w zależności od pochodzenia lub poprzednich reakcji, w których uczestniczyły atomy pierwiastka – skład izotopowy (mówiąc dokładniej proporcje częstości występowania izotopu) są zmienne. Odnosi się to szczególnie do pierwiastków o niskich ciężarach atomowych, które mają największe znaczenie dla procesów biologicznych, jak wodór (H), węgiel (C), azot (N), tlen (O) i siarka (S). Ciężkie pierwiastki, takie jak stront (Sr), neodym (Nd) i ołów (Pb), wykazują w tych procesach bardzo mały efekt frakcjonowania mas. Mimo to, występując w różnych substancjach, wykazują one bardzo zróżnicowaną i zmienną zawartość izotopów. Nie wynika to jednak z efektu izotopowego, lecz z proce-

sów rozpadu promieniotwórczego nuklidów macierzystych lub radiogenicznego przyrostu nowo powstałych nuklidów. Tak więc np. z radioaktywnego izotopu rubidu ^{87}Rb (nuklid macierzysty) w przebiegu procesów geologicznych powstaje promieniotwórczy stront ^{87}Sr . W składzie atomowym pierwiastka strontu stosunek zawartości izotopów ^{87}Sr do ^{86}Sr może być różny w różnych okolicach ziemi, w zależności od tego, jaki był kiedyś w danym miejscu skały lub minerału stosunek rubidu do strontu. Zasada ta stosuje się również do izotopów innych pierwiastków. Pierwiastki występujące w próbkach biologicznych jako uprzednio śladowe mogły być składnikami podstawowymi (stront, ołów) lub jedynie domieszką do podstawowych pierwiastków, jak np. wapń (Ca).

W tak zwanych stopniowych przejściach troficznych w łańcuchu pokarmowym (droga, którą przechodzi pierwiastek z gleby, wody i powietrza do roślin i zwierząt, przy czym każdy kolejny konsument znajduje się na wyższym stopniu troficznym) lekkie biopierwiastki (od wodoru do siarki) przejawiają dobrze rozpoznane i zdefiniowane frakcjonowanie mas. Stanowi to odzwierciedlenie proporcji zawartości izotopów i wskazuje, jaką historię ma za sobą lekki pierwiastek i jego związki, skąd one pochodzą i jakie miejsce zajmują w łańcuchu pokarmowym istot żywych, w których tkankach została stwierdzona powyższa proporcja izotopów. Tak więc np. na podstawie zawartości izotopów azotu można poznać, czy konkretna osoba jest (lub była) wszystkożerna, wegetarianinem lub nawet weganinem.

Natomiast zawartość izotopów ciężkich pierwiastków (stront – ołów) przedstawia w istocie pochodzenie pierwiastków (i ich związków) z określonych minerałów lub skał; jest ona analogiczna do zawartości tych izotopów w glebie, która z tych skał po-

wstała. Ponieważ skały ziemskie różnią się pod względem wieku i składu chemicznego, zawartość izotopów wskazuje, skąd mogą pochodzić badane substancje lub tkanki roślin i zwierząt. Proporcje zawartości izotopów w środowisku i w pożywieniu na ogół są bardzo stabilne, prawie stałe i dlatego można użyć określenia „sygnatura izotopowa”. Wyniki tych oznaczeń zawierają zarówno dane klimatyczne i geograficzne, takie jak: społeczno-ekonomiczne, odnoszące się do metod uprawy roślin i hodowli zwierząt. Nawet informacje o charakterze czysto finansowo-gospodarczym dotyczące kraju czy regionu znajdują odzwierciedlenie w zawartości izotopów (np. w określonym regionie stosuje się pasze treściwe do hodowli krów mlecznych, a w innym nie).

Ze względu na duże zanieczyszczenie środowiska naturalnego przez przemysł i ruch drogowy, także tego rodzaju czynniki wpływu trzeba uwzględniać przy interpretacji danych izotopowych (np. występowanie siarki i ołowiu). Jak zostanie wyjaśnione dalej, w badaniach kryminalistycznych szczególnie ważną rolę odgrywa ołów przemysłowy lub spaliny, nazywany ogólnie „ołowiem antropogenicznym”.

Krótko podsumowując, znaleziona w tkankach roślinnych i zwierzęcych lub w tkankach ciała osób żywych lub zmarłych proporcja izotopów wybranych pierwiastków może być interpretowana następująco:

Wodór (H) i tlen (O). Są to pierwiastki składowe wody (H_2O), znajdują się one albo w cieczach ustrojowych (w postaci wody) lub stanowią część składową syntetyzowanych fizjologicznie roślinnych i zwierzęcych węglowodorów, tłuszczów, białek i biominerałów (np. karbonat, apatyt). Oba te pierwiastki wykazują w środowisku naturalnym silny efekt izotopowy w postaci frakcjonowania mas. Dlatego np. skład izotopowy wody

(czyli H i O) odznacza się bardzo wyraźną zależnością od wysokości nad poziomem morza.

Występuje także tzw. efekt szerokości geograficznej, który powoduje, że frakcjonowanie izotopów H i O poczynając od równika wzrasta znacznie w kierunku obu biegunów. Również procesy fizjologiczne wpływają znacząco na efekt izotopowy u roślin i zwierząt. Ostatecznie – pod kątem określania pochodzenia N.N. zwłok – wszystkie dane, mówiące o warunkach klimatycznych i pogodowych pozwalają na wyciąganie wniosków na temat przebiegu miejsca zamieszkania czy pobytu ofiary. Przy tym trzeba jednak założyć, że człowiek ten pije wodę tylko ze źródeł lokalnych, jeżeli preferował importowaną wodę mineralną, pochodzącą z innej strefy klimatycznej, interpretacja danych izotopowych specyficznych dla wody mogłaby prowadzić do fałszywych i mylących konkluzji. Z tego powodu przed wyciągnięciem ostatecznych wniosków trzeba najpierw zbadać inne specyficzne dla pochodzenia sygnatury izotopowe.

Węgiel (C). Węgiel pochodzący z redukcji atmosferycznego dwutlenku węgla może w przebiegu fotosyntezy powstawać jako pierwszy jej produkt w postaci cząsteczek złożonych z trzech lub czterech atomów węgla. Odpowiednio w fizjologii roślin wyróżnia się rośliny C_3 i C_4 . Wskazuje to wyraźnie na różnice proporcji izotopów węgla. Do pierwszej grupy należą np. trawy i drzewa wyżej położonych (a więc chłodniejszych) szerokości geograficznych oraz ziemniaki i zboża. Do drugiej grupy zaliczają się trawy tropikalne, kukurydza i trzcina cukrowa.

W ten sposób na podstawie zawartości izotopów C w tkankach ciała zwierząt można rozpoznać, czy były one karmione kukurydzą i jak wysoki był jej udział w pożywieniu. Również w produktach mlecznych widoczne

jest, czy zwierzęta hodowane były w strefie upraw kukurydzy, czy też w chłodniejszych, wyżej położonych obszarach, gdzie kukurydzy już się nie uprawia. U ludzi można rozpoznać, czy ktoś jadł mięso zwierząt karmionych kukurydzą, czy nie. Wcześniej trzeba jednak wykonać badanie izotopowe tkanek ciała ludzkiego, aby sprawdzić, czy w ogóle w jego jadłospisie było mięso.

Azot (N). Proporcja zawartości izotopów N wskazuje na wyraźną zależność stopnia troficznego, ponieważ sposób odżywiania wywołuje w tkankach ciała określone efekty izotopowe. Tak więc, na przykład włosy i inne tkanki ciała u wegan wykazują niewielkie, ale możliwe do oznaczenia różnice w wartości izotopów N w stosunku do znajdujących się w pożywieniu roślinnym. U wegetarian i osób wszystkożernych różnice te są znacznie większe, przy czym zależą one w dużym stopniu od ilości przyjętego pokarmu zwierzęcego, a więc stanowią pewną miarę relatywnych udziałów pożywienia roślinnego i zwierzęcego. Ponieważ owoce roślin strączkowych wiążą azot, ich proporcja izotopów N jest dużo bardziej podobna do wartości dla azotu atmosferycznego niż w roślinach, które rosną, czerpiąc pożywienie z gleby. U zwierząt i ludzi, których pożywienie pochodzi z bardziej rozwiniętych terenów upraw (a więc z zastosowaniem nawozów sztucznych) albo z obszarów gospodarki biologicznej (nawożenie mieszane) obserwuje się wyraźne różnice proporcji izotopów azotu; ponadto nie zależy to od średniej ilości opadów.

Siarka (S). Proporcja izotopów siarki występująca w środowisku wpływa tylko w bardzo nieznacznym stopniu na frakcjonowanie podczas przejścia pożywienia do organizmu zwierzęcego lub ludzkiego. Siarka, która przedostaje się do łańcucha pokarmowego z nawozów, opadów

(kwaśne deszcze) i/lub gleby na bazie skał wulkanicznych może jednak wykazywać bardzo zróżnicowane proporcje izotopów. To samo odnosi się do antropogenicznej (czyli spowodowanej przez ludzi) emisji siarki z elektrociepłowni i hut. Wśród innych ważnych źródeł siarki trzeba brać także pod uwagę wodę morską i ekshalacje wulkanów, przy czym zachowują one typową proporcję zawartości izotopów, a stężenie siarki zmniejsza się wraz z odległością od miejsca emisji.

Stront (Sr). Proporcje izotopów strontu w roślinach i tkankach zwierzęcych na tym samym terenie zależą prawie wyłącznie od typu skał, względnie stosunku zawartości w nich rubidu i strontu oraz wieku geologicznego gleby. Ponieważ skały różnią się w zależności od lokalizacji, sygnatura izotopowa strontu jest zależna od położenia geograficznego. Mimo to proporcje izotopów Sr z tej samej gleby mogą różnić się od siebie w zależności od wieku gleby i intensywności jej uprawiania. Istotny, choć w sumie niewielki wpływ antropogeniczny polega na nawożeniu naturalnymi nawozami fosforanowymi (guano, mączka apatytowa). Stront w glebie pochodzi nie tylko z lokalnych źródeł. Tłumy drobnego piasku (np. burze piaskowe przenoszące piasek z Sahary do Europy Środkowej) są ważnym zasilaniem gleby w stront. Przy tym wyczerpywanie się gleby powoduje bezpośrednio wzrost udziału w niej strontu.

Ołów (Pb). Ponieważ zanieczyszczenia biosfery i wód powierzchniowych przez ołów przemysłowy, pochodzący ze spalania węgla i śmieci, z hut, a szczególnie ze spalin samochodowych (alkile-Pb, czteroetylen i metylek ołowiu jako środki przeciwstukowe do silników spalinowych z zapłonem iskrowym) jest tak intensywne, że w glebie, w środkach spo-

żywczych, w tkankach zwierzęcych i ludzkich dominują domieszki ołowiu z tych źródeł. W osłoniętych od wiatru dzielnicach miast i na ulicach o dużym nasileniu ruchu drogowego zanieczyszczenie gleby jest często drastyczne i osiąga wartości rzędu procentów. Dlatego geogeniczny (naturalny) ołów z gleby w zasiedlonych okolicach ziemi praktycznie nie odgrywa żadnej roli, z wyjątkiem miejsc, w których złoża rud ołowiu występują na powierzchni ziemi. Wprawdzie ołów dodawany do benzyny obecnie ma niewielki udział w zanieczyszczeniu atmosfery, ale wciąż jeszcze znajduje się w glebie i wodach powierzchniowych – i pozostanie tam na długo.

Proporcja zawartości izotopów ołowiu określana jest przez fakt, że w różnych krajach występują różniące się złoża naturalne ołowiu. Dlatego ołów może być dobrym markerem dla pochodzących z danego kraju środków żywności i osób. Taki antropogeniczny ołów znajduje się we wszystkich tkankach zwierzęcych i ludzkich, szczególnie jednak w kościach i zębach – co zwykle odnosi się także do strontu. Oba te pierwiastki osadzają się w tkance kostnej, co związane jest z ich podobieństwem chemicznym do wapnia (Ca), będącego głównym składnikiem tych tkanek.

Neodym (Nd). Pomijając jego zastosowanie do wyrobu ekranów wyświetlaczy, do barwienia szkła i jako katalizatora w przemyśle – antropogeniczny neodym nie odgrywa żadnej roli w środowisku, środkach spożywczych i tkankach zwierzęcych czy ludzkich. Jego stężenia geogeniczne w glebie są niskie, jak też w wyrastających z niej roślinach i zjadających je zwierzętach. Jego analiza nie kwalifikuje się do rutynowych badań N.N. zwłok, ponieważ potrzebne byłoby bardzo duże próbki. W pojedynczych przypadkach można posłużyć się pomocniczo badaniem izotopo-

wym neodymu, gdy parametry izotopów strontu nie dają jednoznacznych wyników.

Metody analityczne i techniki określania zawartości izotopów

Zawartość izotopów pierwiastków lekkich

Analiza składu izotopowego w próbce tkanki: po kontrolowanym spalaniu lub pirolizie (rozkład termiczny substancji) w powstałych substancjach gazowych określa się izotopy w spektrometrii masowej (IRMS = Isotope Ratio Mass Spectrometry) sprzężonej z analizatorem pierwiastków (EA-IRMS) lub chromatografem gazowym (GC-IRMS). Pozwala to na oznaczanie kilku pierwiastków w tej samej próbce i w tej samej aparaturze na ich zawartość izotopową (Continuous Flow = CF-IRMS). Równocześnie z próbką analizuje się wzorce, do których odnosi się wyniki. Do skroplonego wodoru można też zastosować technikę spektroskopii rezonansu magnetycznego jąder (NMRS = Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy).

Zawartość izotopów pierwiastków ciężkich

Stosuje się metodę spektroskopii masowej jonów termicznych (TIMS = Thermal Ion Mass Spectrometry) do próbek, które uprzednio zostały spopielone, a następnie w roztworze wodnym metodą chromatografii jono-wej zostały uwolnione od pierwiastków zakłócających.

Alternatywnie prowadzi się badania nad oznaczaniem zawartości izotopów metodą wielokrotnego wychwytu elektronów i indukcyjnie sprzężonej plazmy – MS (MC-ICP-MS = Multicolor Inductively Coupled Mass Spectrometry). Technika ta daje bardzo obiecujące wyniki, ale pozostały jeszcze pewne problemy do przezwyciężenia. Przy bardzo dobrej

odtwarzalności dokładność wyników pozostawia jeszcze nieco do życzenia.

Informacja o wynikach

Wyniki dla lekkich pierwiastków w odniesieniu do wartości standardowych konwencjonalnie podawane są w notacji delta. Zachowany zostaje wówczas związek między wartością pomiarową, standardem i wynikami podanymi w promilach. Standardy są międzynarodowe i obowiązują na całym świecie.

Notacje delta dla ciężkich pierwiastków nie są zdefiniowane. Dlatego najczęściej podaje się czyste wartości pomiarowe, a wartości odniesienia wybiera się odpowiednio do potrzeb.

Jakość oznaczeń (systematyczne i przypadkowe błędy wartości pomiarowych) dla lekkich i ciężkich pierwiastków jest stale kontrolowana na podstawie wyników badań i międzynarodowych standardów.

Wielkość próbek

Wielkość próbki potrzebnej dla określenia zawartości izotopów lekkich (bio-) pierwiastków (H do S) w tkankach roślinnych i zwierzęcych wynosi każdorazowo kilka miligramów substancji. Dla pierwiastków ciężkich potrzebna absolutna ilość pierwiastka wynosi od 20 do 200 nanogramów Sr, Nd i Pb.

Czas przebywania wbudowanych pierwiastków chemicznych w ciele ludzkim

Częstość wymiany starych tkanek na nowe dla różnych rodzajów tkanek jest zróżnicowana w zależności od ich funkcji, struktury i mechanicznych obciążeń podczas życia człowieka. Na podstawie zachowanych sygnatur izotopowych różnych pierwiastków otrzymuje się informacje dotyczące różnych okresów z przeszłości. Przy

tym ocena wpływu czasu nie może być traktowana jako wartość stała – szczególnie w wymiarze indywidualnym. Informacje te mogą stanowić zaledwie punkty zaczepienia, ponieważ zakres zmienności danych jest bardzo duży i zależy od czynników, które przeważnie pozostają nieznane (indywidualny metabolizm, sytuacje stresowe, wpływy socjalno-ekonomiczne i psychologiczne, choroby i in.).

● *Kości.* Dla całego szkieletu – po wielu badaniach (których rezultaty były zróżnicowane) przyjęto, że średnią częstość wymiany 10% istniejącej substancji kości w ciągu roku. W przeliczeniu linijowym oznacza to, że po dziesięciu latach szkielet, a więc wszystkie pierwiastki wchodzące w skład jego tkanki, zostają całkowicie wymienione. W rzeczywistości jednak proces ten może trwać nawet 50 lat.

Badania mikroskopowe ujawniły, że w kościach istnieją odcinki, które w określonym czasie ulegają wielokrotnej wymianie, tymczasem sąsiednie fragmenty pozostają bez zmian. Obserwacja ta przemawia przeciwko tezie o stałej przebudowie lub stałej częstości wymiany. Potwierdzają to także pomiary, z których wynika, że u małych dzieci (poniżej dwóch lat) 150% tkanki kostnej wymienia się w ciągu roku, a u dwudziestolatków już tylko 37%.

Biorąc pod uwagę te wyniki, przyjęto średnie wartości rocznej wymiany tkanki kostnej u osób dorosłych. Dla przykładu: najszybciej zmiany takie zachodzą w kościach miednicy ($50 \pm 20\%$), a najwolniej w kościach czaszki (2%). Przy tym kości o budowie gąbczastej szybciej ulegają wymianie niż części masywne, poddawane obciążeniom mechanicznym.

● *Zęby.* Wśród tkanek twardych wykazują one najwyższą stabilność (również wobec zniszczeń spowodowanych przebywaniem w ziemi i procesami rozkładu) i praktycznie ich tkanka nie ulega wymianie (o ile

w ogóle, to tylko w pobliżu naczyń krwionośnych w dentynie). Zęby reprezentują więc ten rodzaj tkanki, która przechowuje najwcześniejsze informacje o izotopach – przez całe życie, aż do jego końca (zakładając, że są one zachowane w szczęce).

W miejscu zębów stałych szkliwo zaczyna się formować już w dziewiątym miesiącu życia płodowego i proces ten kończy się w trzecim roku życia dziecka, jednak dentyna zostaje wykształcona dopiero w końcu dziewiątego roku życia. Odpowiednie czasy integracji dla szkliwa zębów trzonowych mieszczą się w granicach od drugiego do szóstego roku życia, a dentyna kształtuje się do końca 12. roku życia. Wyjątek stanowi ząb nadbrzośny, który rośnie do 24. roku życia.

● *Włosy i paznokcie rąk i nóg.* Średnia prędkość wzrostu włosów, które zbudowane są z białka keratyny wynosi ok. 1 cm na miesiąc. Po ok. 14-dniowym okresie wzrostu (włos potrzebuje ok. 6–12 dni na przebicie się na powierzchnię skóry) próbki włosów poddane analizie mogą ujawnić zmianę warunków odżywiania i/lub zmianę miejsca pobytu, jeżeli zmiana składu izotopowego w pożywieniu była znacząca. W zależności od długości włosa otrzymuje się informację izotopową z okresu wzrostu minus 14 dni. W okresie wiosenno-letnim zwykle włosy rosną szybciej, a jesienno-zimowym wolniej. To samo odnosi się do paznokci, przy czym szybkość ich wzrostu wynosi ok. 0,4 cm na miesiąc.

Trzeba dodać, że włosy na głowie nie muszą rosnąć równocześnie. Istotne jest tylko, że przechodzą one przez kolejne stadia rozwoju: mieszki włosowe odpoczywają w fazie telogenicznej 3–4 miesiące, po czym następuje katageniczna faza przejściowa wynosząca 1–2 tygodnie i tworzy się komórka włosa w anagenicznej fazie wzrostu, która trwa ok. 3 lat. Dlatego w każdym kosmyku włosów jest średnio 90% włosów rosnących i 10% nie-

rosnących, które zawierają w sobie informację na temat poprzedniego odżywiania, opóźnioną o ok. 3,5 miesiąca.

● *Miękkie tkanki ciała.* Substancja białkowa (kolagen) kości, skóry i mięśni wykazuje częstość wymiany średnio 10% rocznie, przy czym niepewność tej wartości jest niezwykle duża (ok. 40%) i wydatnie zależy od rodzaju kości, kondycji i trybu życia człowieka. Wartość ta dla mięśni wynosi 65–100% rocznie.

Wykorzystanie metody izotopowej w kryminalistyce

Opisaną powyżej metodę badań izotopowych z powodzeniem stosuje się w archeometrii do określania wieku wykopalisk oraz czasu życia dawno żyjących ludzi oraz terenów ich migracji i w tej dziedzinie stała się już ona metodą standardową. Coraz częściej też analiza izotopowa bywa stosowana do badania środków spożywczych w celu wyjaśnienia ich rzeczywistego pochodzenia w kontekście oszustw subwencyjnych. Jest ona od 1995 r. oficjalnie uznaną w EWG metodą kontroli jakości wina i soków owocowych. Od 2000 r. w związku z przypadkami fałszowania deklaracji celnych w handlu z państwami bałtyckimi wykonuje się na zlecenia badania izotopowe masła oraz innych środków spożywczych.

Odnosnie do badania sposób postępowania z próbkami i interpretacja wyników pomiaru są zawsze takie same, bez względu na to, czy chodzi o pochodzenie środków spożywczych, wieku wykopalisk przedhistorycznych czy pochodzenie nieznanymi zwłok. We wszystkich tych przypadkach metoda izotopowa znalazła już zastosowanie w praktyce.

Pierwszym przykładem wykorzystania metody izotopowej do określania pochodzenia N.N. zwłok były badania terenowe, przeprowadzone w 2001 r. przez policję monachijską

przy współpracy z Instytutem Medycyny Sądowej w Monachium i Wydziałem Nauk Geologicznych i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Ludwika-Maksymiliana. Zastosowano wówczas pełną analizę multielementarną.

Badania terenowe dotyczyły niezidentyfikowanych zwłok mężczyzny, znalezionych przez robotników Isarwerke. Zwłoki znajdowały się w wodzie, nie udało się pobrać odcisków daktyloskopijnych, badania rutynowe zębów również nie przyniosły żadnych rezultatów, pozwalających na ustalenie tożsamości.

Zastosowano wówczas metodę analizy izotopowej różnych tkanek, pobranych ze zwłok (włosy, paznokcie, mięśnie, kości, zęby). Pobrano też próby porównawcze od osób zamieszkałych na tym terenie. Po wykonaniu analizy pierwiastków węgla, azotu, strontu i ołowiu ustalono następujące fakty z życia mężczyzny:

– przed 15 laty mieszkał on prawdopodobnie w b. NRD, gdzie odżywiał się produktami bogatymi w białko (mleko i mięso),

– na siedem miesięcy przed śmiercią przeniósł się do Niemiec Zachodnich i mieszkał prawdopodobnie w okolicy Monachium,

– wcześniej dwukrotnie przebywał czasowo w innych miejscowościach położonych w chłodnym klimacie alpejskim,

– nigdy nie mieszkał w „ciepłych” krajach, w których znaczącym składnikiem pożywienia jest kukurydza, także jako pokarm dla zwierząt.

Trudno zaprzeczyć, że dla służb dochodzeniowo-śledczych są to informacje bardzo przydatne. Podobnie w kilku innych przypadkach uzyskano bardzo istotne dane, które przyczyniły się do ustalenia tożsamości niezidentyfikowanych zwłok:

1) Badanie zwłok ok. 30-letniej kobiety, znalezionych w pobliżu granicy Bawarii. Jako próbki porównawcze pobrano próbki kurzu ulicznego z różnych części Włoch oraz włosy osób

z Niemiec i Polski. Na podstawie badań izotopowych stwierdzono, że w dzieciństwie przebywała ona w b. Jugosławii, konkretnie w Chorwacji, ale także we Włoszech. Ostatnie 20 miesięcy przed śmiercią przebywała w północnych Włoszech, na co wskazywała obecność izotopów ołowiu we włosach i paznokciach rąk. Po 10 miesiącach nastąpiła zmiana sposobu odżywiania lub miejsca pobytu, ponieważ zaobserwowano cechy wpływu gleby bazaltowej wulkanicznej (południowe i środkowe Włochy) oraz kwaśnej wulkanicznej (np. okrug Bozen). W ciągu ostatnich 20 miesięcy życia pożywienie ofiary było bogate w kukurydzę i jej przetwory, jednak przy stosunkowo wysokim udziale mięsa – z pewnością nie była wegetarianką, ani tym bardziej weganką. Proporcja izotopów wodoru we włosach była informacją niejednoznaczną, jeżeli chodzi o główne miejsce zamieszkania, poszukiwania prowadzono więc zarówno w Chorwacji, jak i we Włoszech.

2) Koło Frankfurtu n. Menem odnaleziono zwłoki 17-letniej dziewczyny. Ekspertyza antropologiczna wykazała jej przynależność do grupy ludności zamieszkującej Afganistan/Pakistan. Analizie poddano ząb, paznokieć i włosy. Jako próbki porównawcze pobrano włosy od różnych osób mieszkających na pograniczu Afganistanu i Pakistanu oraz wełnę zwierzęcą z afgańskiej czapki i włosy osób mieszkających we Frankfurcie. Analiza izotopowa wykazała, że pierwsze pięć lat życia (od 3.-4. miesiąca) dziewczynka mieszkała w Niemczech. Mogły to być okolice Odenwaldu, Hunsrück lub Palatynat. Wykluczone zostały okolice Vogelsbergu, miasto Frankfurt i dolina Renu lub Menu. W bliżej nieokreślonym czasie, po ukończeniu pięciu lat, nastąpiła istotna zmiana miejsca pobytu. Ostatnie 22 miesiące życia dziewczynka spędziła w Niemczech w strefie klimatycznej wskazującej na okolice Frankfurtu – równinę Renu, nato-

miast pobyt w Afganistanie/Pakistanie w tym okresie można z całą pewnością wykluczyć. W ciągu ostatnich 3 miesięcy życia nie zmieniała miejsca zamieszkania.

3) Ze zwłok dwóch mężczyzn w wieku 24 i 28 lat, zamordowanych we Frankfurcie, pobrano do analizy zęby i włosy. Okazało się, że przebywali oni w Niemczech nie dłużej niż dwa tygodnie, ale przez co najmniej siedem ostatnich miesięcy mieszkali razem w tej samej miejscowości. Odżywiali się podobnie, chociaż w pożywieniu jednego z nich było więcej kukurydzy i jej przetworów, a mniej mięsa niż u drugiego. Jeden z nich dzieciństwo spędził w mieście, a drugi na wsi.

Na podstawie analizy izotopowej ołowiu początkowo przypuszczano, że prawdopodobnie pochodzili oni z Wysp Brytyjskich, w każdym razie badania tego nie wykluczały. Dopiero po zbadaniu zawartości izotopów ołowiu w zębach stwierdzono, że chodzi raczej o kraje byłego ZSRR lub bloku wschodniego niż Wyspy Brytyjskie. Ta ostatnia interpretacja nie mogła jednak zostać potwierdzona ze względu na brak odpowiednich danych referencyjnych z tych krajów. W związku z tym wykonano dodatkową analizę zawartości izotopów wodoru we włosach obu mężczyzn. Wskazywała ona na pochodzenie z kraju o znacznie cieplejszym klimacie niż Anglia. Wobec tego określono pochodzenie mężczyzn na „jeden z krajów byłego ZSRR o stosunkowo ciepłym klimacie”. Później dochodzenie policyjne wykazało, że była to Gruzja.

Trudności interpretacji wyników analizy izotopowej polegają na tym, że ze względu na koszty nie wykonuje się pełnej analizy multielementarnej izotopów wszystkich tkanek i dlatego nie zawsze poprzednie miejsca pobytu osób można tak dokładnie ustalić, jak w pierwszym z opisanych przypadków. Poza tym ze zrozumiałych względów łatwiej jest wykluczyć

na podstawie sygnatury izotopowej pochodzenie z konkretnej okolicy niż ją wskazać, ponieważ nie znamy sygnatur izotopowych wszystkich miejsc na ziemi.

Aby umożliwić sprawdzanie wyników uzyskanych w analizie izotopowej w Instytucie Medycyny Sądowej w Monachium podjęto program badań. Badania te wykonywano na próbkach tkanek pobranych podczas obdukcji zwłok zidentyfikowanych osób, których miejsca pobytu były znane. Próbkę poddano anonimowo analizie na zawartość izotopów pierwiastków: wodoru, węgla, azotu, tlenu, siarki, strontu i ołowiu. Następnie uzyskane wyniki porównano i zweryfikowano na podstawie posiadanych informacji o zmarłych.

● *Próbki potrzebne do analizy izotopowej*

Są to: najdłuższe włosy, najdłuższe paznokcie rąk lub nóg, kości, zęby – w miarę możliwości dobrze zachowane, a także zabezpieczony materiał środowiska, pozostający w kontakcie ze zwłokami (odzież, próbki gleby, wody i roślin).

● *Koszt analizy izotopowej*

Na koszty takiej analizy składają się: przygotowanie próbki, czyli spożycie i rozpuszczenie, rozdzielanie pierwiastków strontu i ołowiu metodą chromatografii jonowej, oznaczanie stężenia pierwiastków, właściwa analiza izotopów w spektrometrii masowej, poszukiwanie w literaturze danych porównawczych i sformułowanie wniosków.

Całkowity koszt analizy izotopowej pojedynczej próbki na wszystkie pierwiastki (od wodoru do ołowiu) wynosi obecnie ok. 900 euro. W konkretnych przypadkach trzeba zawsze indywidualnie podejmować decyzję o tym, które próbki i na jakie izotopy mają być badane. Wymaga to szczegółowych ustaleń między ekspertem kryminalistyki i analitykiem.

W praktyce na ogół zachowuje się rozsądek i nie wykorzystuje całego dostępnego zakresu badań. Trzeba

tu przestrzegać zasady: maksymalne wyniki przy możliwie najmniejszych nakładach.

Potencjalne dziedziny zastosowania analizy izotopowej w kryminalistyce

Wspomniano już, że analiza izotopowa znajduje zastosowanie nie tylko do badania przypadków zgonów N.N. osób. Odnosi się to do całego szeregu działów kryminalistyki.

● *Badania porównawcze szkła*

Na podstawie zawartości izotopów strontu, niobiumu i ołowiu można uzyskać informacje na temat miejsca zdarzenia i sprawcy w przypadkach włamań lub miejsca/sprawcy nieznaczonego wypadku drogowego.

● *Prześledzenie narkotyku*

Można uzyskać wiadomości na temat pochodzenia i drogi przemytu. Tak np. kolumbijska kokaina zmieszana w Europie z węglanem sodu dostarcza wskazówek odnośnie do miejsca produkcji i fałszowania (doprawiania).

● *Falszerstwa pieniędzy*

Mogą być wykrywane przy zastosowaniu analizy izotopowej stopów metali w przypadku monet, a w przypadku banknotów na podstawie określenia regionów wzrostu drewna i miejsca pochodzenia wybielaczy optycznych i innych środków wypełniających, jak rutil, wapno i glina oraz dodatków barwiących.

● *Badania porównawcze pocisków*

Już w 1990 r. dokonano pierwszych pomyślnych prób zastosowania istniejących sygnatur izotopowych w kryminalistycznej analizie pocisków śrutowych. W ramach jednego z pierwszych badań wykorzystano próbki ładunków ze znajdującej się w sprzedaży amunicji śrutowej w symulowanym przypadku polowania z udziałem ośmiu uczestników, podczas którego jeden z naganiaczy został zabity nabojem śrutowym i trzeba było ustalić, z czyjej broni padł

strzał. Odpowiedzi na to pytanie udzieliło porównanie zawartości izotopowej ołowiu w zabezpieczonych kulkach i pociskach śrutowych. Oprócz prawidłowego przyporządkowania ustalono też na podstawie składu izotopowego drugiej z kolei próbki, że została ona wyprodukowana w USA (co zostało później potwierdzone), a nawet rozpoznano różne naboje tego samego producenta. Mimo pozytywnego wyniku nie próbowano później wprowadzić analizy izotopowej jako metody analizy porównawczej pocisków.

● *Markery do pułapek kryminalistycznych*

W kryminalistyce używa się azotanu srebra jako środka do znakowania np. banknotów. Ze względu na rozpowszechnienie azotanu srebra w prywatnym i służbowym otoczeniu, zabarwienie palców tą substancją nie jest jednoznacznym dowodem kontaktu z oznakowanym w ten sposób banknotem. Przez kolejne zmiany proporcji różnych izotopów w azotanie srebra (izotopy zarówno srebra, jak i tlenu i azotu) marker taki otrzymuje jednoznaczną charakterystykę, która różni się całkowicie pod względem składu izotopowego od innych próbek azotanu srebra. Tego rodzaju próby nowych markerów prowadzi policja w Monachium.

● *Falszowanie kart pobytu*

W przypadkach przestępstw fałszowania polegających na podawaniu fałszywych danych na temat wcześniejszego miejsca pobytu można by przeprowadzić u podejrzanych badania włosów, skóry, paznokci rąk i znajdujących się na odzieży zanieczyszczeń, pochodzących ze środowiska. Badanie izotopowe mogłoby ujawnić zatajony pobyt w niedalekiej przeszłości w określonej okolicy czy kraju.

Uwagi końcowe

Intencją autora było przedstawienie zastosowania multielementarnej

analizy izotopowej w medycynie i technice kryminalistycznej, ponieważ jest ona już wykorzystywana w różnych dziedzinach nauki oraz jako środek pomocniczy przy rozwiązywaniu najróżniejszych problemów praktycznych. Można tu wymienić klimatologię, analizę środków żywności, archeometrię, antropogeochemię (poczynając od geologii poprzez hydrologię aż do kosmochemii) – nauki, w których analiza izotopowa przyjęła się i dalej się rozwija.

Wykorzystywanie metody izotopowej w medycynie kryminalistycznej znajduje się jeszcze w stadium początkowym – istnieje też zapotrzebowanie na informacje i dalszy rozwój.

Z dotychczasowych doświadczeń zdobytych podczas analizy przypadków dowodowych wynika, że istotną przeszkodą jest niedostatek wartości referencyjnych. Systematyczne opracowywanie danych referencyjnych z autentycznych próbek jest nie tylko pożądane, ale wręcz konieczne, jeżeli technika kryminalistyczna ma zostać wzbogacona o kolejną przydatną metodę. Znajdzie to potwierdzenie wówczas, gdy wreszcie zacznie się stosować metody oceny śladów według ilorazu prawdopodobieństwa (a nie jak dotychczas w policji według zasady signifikacji – istotności)). Można porównać obecny stan metody izotopowej w przedstawionym polu zastosowania z początkami wprowadzania technik kryminalistycznych do dochodzenia (np. daktyloskopii). Na początku rozwoju każdej nowej technologii zawsze byli krytycy, którzy kwestionowali jej skuteczność, znaczenie w przyszłości i akceptację jurystyczną lub zdolność sądową.

Autorzy mają też cichą nadzieję, że publikacja na temat istniejących już możliwości analizy izotopowej wzbudzi zainteresowanie specjalistów z różnych dziedzin kryminalistyki.

Oprac. Anna Henschke