



## FOREIGN SUBSTANCES IN FOOD IN FORENSIC ANALYSES

Teresa LECH, Wojciech LECHOWICZ

*Institute of Forensic Research, Kraków, Polska*

### Abstract

285 expert evaluations of food (alone or together with biological material) were carried out in the years 2001–2014 at the Institute of Forensic Research in Kraków (IFR). In 192 of the cases (67.4%), a foreign substance was found in the questioned food on the basis of a complete toxicological analysis. In the present paper, the kinds of articles of food contaminated with organic poisons (pesticides, medicines, drugs of abuse, detergents and solvents), and inorganic poisons (metallic compounds, elemental mercury, caustic alkalis, mineral acids, cyanides, nitrites, nitrates, sodium hypochlorite, fluorides, and alum) have been presented. Non-volatile organic poisons (pesticides, medicines, drugs of abuse) occurred in food more often ( $n = 94$ ) than inorganic ( $n = 62$ ) or volatile organic (solvents) and detergents ( $n = 36$ ), and displayed great variability ( $n = 54$  different substances). The frequency of contamination of food by medicines or drugs of abuse ranked alongside the frequency of contamination by pesticides (in previous years, contamination by pesticides had dominated). Most often, contamination concerned drinks ( $n = 166$ ). Cases in which intentional intoxication was suspected prevailed.

### Key words

Food; Foreign substances; Poisons; Forensic expert report.

*Received 14 October 2015; accepted 2 November 2015*

### 1. Introduction

Foreign substances in food may be production-related contaminations, which penetrate into the foodstuff during production or marketing or may be located on the surface, despite the use of appropriate methods of production. Residues of chemicals used in plant cultivation and protection can also be contaminants. Other contaminants – accidental ones – penetrate into foodstuffs or are present on their surface as a result of failure to comply with rules of hygiene or due to other improper handling of these articles (Gertig, 1996). According to the definition in the *Codex Alimentarius* “contaminant means any substance not intentionally added to food, which is present in such food as a result of the production, manufacture, processing, preparation, packaging, transport or storage of such food or as a result of environmental contamination” (Gertig,

1996). From the practice of a forensic toxicologist expert it is known that there are other types of food contamination – resulting from criminal actions or fatal mistakes. It is precisely such foreign substances in food, originating as a result of a crime or a mistake, that have been studied in this paper.

Changes observed in the appearance (sometimes odour) of food and/or symptoms of disorders of the gastrointestinal tract (abdominal pain, diarrhoea, nausea) observed in victims are usually an indication for multi-toxicological analysis of food. Cases in which there is suspicion of intentional poisoning predominate in forensic expert opinions relating to food – accidental (individual or collective) poisonings are less frequently dealt with.

It should be noted that in chemical-toxicological expert opinions on food – when searching for a foreign substance – an important role is played not only

by analysis of the material, but also interpretation of the obtained results. For this purpose, data published in Polish scientific journals dedicated to foods, such as *Annals of the NIH, Bromatology and Toxicological Chemistry* and the *Journal of Laws and Regulations of the Ministers of Health of Poland* or European Union journals are useful. These data concern, among other things, the quality of water intended for human consumption<sup>1</sup>, and the list of permitted amounts of additives and other foreign substances added to foodstuff or stimulants, as well as contaminants that may be present in the foodstuffs or stimulants<sup>2</sup>, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs<sup>3</sup>, or the maximum levels of chemical and biological contaminants that may be present in food, food ingredients, allowed additional substances, and ingredients assisting in processing or on the surface of food<sup>4</sup>. Information included in monographs dedicated to the analysis of food and the assessment of different types of contaminants (production-related and accidental) contained in them – in terms of their effect on human or animal health – can also be valuable (Gertig, 1996).

The types of chemicals detected in food have varied somewhat over the years. For example, until 2000, organic poisons (including solvents) occurred as foreign substances in food more often than inorganic compounds in cases studied at the Institute of Forensic Research (IFR). Drugs (atropine, diazepam, coumarin, cocaine, warfarin and others), pesticides (phenoxyacetic acid, carbofuran, chlorfenvinphos, fenitrothion, malathion, methoxychlor and others), and detergents were mainly detected. In the late 1990's there were also several cases of vodka and mineral water that had been contaminated with clonidine (used in ophthalmology for the treatment of hypertension) – added for the purpose of robbing victims, who lost consciousness and memory. Among inorganic compounds

detected in food, potassium cyanide and heavy metal compounds (thallium, manganese, mercury, chromium and barium) predominated, as well as alkalis, sodium silicate, mineral acids, nitrates(III), nitrates(V), sulfides (hydrogen sulfide) and phosphides (zinc and aluminum). Food contamination with arsenic was not reported at that time. Cases of food contamination with solvent type poisons were the smallest group (probably due to the fact that the perpetrators of intentional contaminations are aware that these poisons manifest their presence by a characteristic odour, which acts as a warning and makes them easier to detect). Petroleum products (motor oil, kerosene, and gasoline) and solvents (xylene, farbasol, turpentine, acetone, Lysol, nitrobenzene, carbon tetrachloride, etc.) are in this group of compounds (Bevill, 1984).

Information available in the literature on the detection of foreign substances in food does not encompass forensic cases and is related only to the identification of foreign materials (glass, plastic, hair, pieces of bones, fragments of teeth, pieces of metal, mould, fragments of insects, plant materials, pesticide residues, and tablets) introduced into foodstuff during production, storage or distribution (Bevill, 1984; Charbonneau, 2001; Chiou, Ho, Wai, 2015).

The aim of the paper is to review the results of the authors' own research and that of other employees of the Department of Forensic Toxicology of the IFR, enriched with descriptions of the most interesting cases of food contamination, including different types of examined foodstuff and foreign substances found in them in the years 2001–2014.

## 2. Analytical methods used in the food analyses

Analytical methods used for the toxicological analysis of foodstuff for the presence of foreign chemicals are similar to those used for the analysis of biological material collected from living persons or during autopsies (blood, urine, bile, internal organ tissues, bones, hair or nails) for the presence of a poisonous substance. Atomic absorption spectrometry (AAS) with various techniques (flame – FAAS, cold vapor – CV AAS, hydride generation – HG AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) or spectrophotometric methods (e.g., for arsenic) are most commonly used in analyses for metal content, and these methods can also be helpful in determining non-metals (fluorine, cyanides, nitrates(III), nitrates(V) and others). Screening analyses for drugs and organic toxic substances are carried out by high performance liquid chromatography (HPLC) and gas

<sup>1</sup> Regulation of the Minister of Health of 29 March 2007 on the quality of water intended for human consumption (*Journal of Laws* 2007, No. 61, item 417).

<sup>2</sup> Regulation of the Minister of Health of 27 December 2000 on the list of permitted amounts of additives and other foreign substances added to foodstuff or stimulants, as well as contaminants that may be present in substances or stimulants (*Journal of Laws* of 2001, No. 9 item 72, No. 15 item 165, No. 40 item 464, No. 73 item 780).

<sup>3</sup> Commission Regulation (EC) No 466/2001 of 8 March 2001, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (OJ L 77/14, 16.3.2001).

<sup>4</sup> Regulation of the Minister of Health of 13 January 2003 on maximum levels of chemical and biological contaminants that may be present in food, food ingredients, permitted additional substances, ingredients assisting in processing or on the surface of food (*Journal of Laws* 2003, No. 37, item 326).

chromatography (GC) methods with different types of detectors – in particular mass spectrometers (MS) – after sample preparation by, for example, extraction.

### 3. Results of food examination for the presence of a foreign substance and discussion of these results

Since 1987, 750 expert opinions have been carried out on food (alone or delivered together with biological material – blood and urine samples, tissues of internal organs, etc.), of which 285 were carried out in the years 2001–2014. An average of 21 such requests for expert opinions were submitted to the IFR annually in the discussed period (2001–2014). In previous years, more cases concerning the suspicion of intentional or accidental contamination of food were received. As a result of toxicological analysis, foreign substances were detected in questioned food in 192 cases (67.4%). It should be noted that the frequency of detection of foreign substances in food has increased significantly in recent years compared to the previous

period (52.7% in 1987–2000), which is undoubtedly related to the introduction of new, sensitive instrumental techniques and the improvement of analytical methods. Drinks (tea, beer, drinking water, coffee, cocoa, juice, compote, cola drinks, herbal infusions, alcoholic beverages), meat, milk, flour and confectionery products, soups, fruit and vegetable products, pet's food, salt, sugar, etc. have been – and still are – contaminated with chemical substances.

The types of food products contaminated with foreign chemical substances that have been examined in recent years (2001–2014) are presented in Table 1. It should be noted that the frequency of analysis of certain types of food has changed a little. For example, in former years, among expert opinions relating to liquids, a significant portion concerned well water: almost 100 such cases were examined in the period 1987–2000, whereas in the period 2001–2014 – together with drinking water – only 14 such cases were analysed. However, the number of alcoholic drinks (especially beer) – as well as cola and energy drinks – subjected to analysis has increased.

Table 1

*Food articles contaminated by chemical substances examined in the period 2001–2014*

Kinds of food articles (number of pieces of evidence)	Foreign substances in food			
	Organic substances (130)			Inorganic substances (62)
	Pesticides (47)	Medicines, drugs of abuse, psychoactive substances (47)	Solvents, detergents and others (36)	
Drinks (166)				
Coffee (33)	Brodifacoum and diphacinone, carbofuran, warfarin	Amphetamine, diclofenac, doxipine, perazine, ranitidine and tramadol, zolpidem	Detergent	Alkalis zinc, calcium, aluminium compounds, sodium carbonate
Mineral water (14)		Caffeine mixed with methanol, omeprazol	Methanol mixed with caffeine, detergent ( <i>Ludwik</i> ), poly(ethylene oxide) and epoxide resin (carpet cleaning agent)	Ammonium and potassium ions, sodium compounds ( <i>Biokret</i> )
Drinking water (14) (water from well, kettle etc.)	Bromadiolone mixed with salicylic acid	Salicylic acid mixed with bromadiolone, diclofenac, ibuprofen, clonazepam, nordiazepam, paracetamol	Detergent, citric acid	

Tea (10) (also Ice Tea)	$\beta$ -cyfluthrin	Amphetamine, diclofenac and ketoprofen, hydroxyzine	Detergent (twice)	
Juice and syrup (10)	Deltamethrin, fenitrothion	Triacetin	Xylenes and ethylbenzene	Ammonium salts, chlorides and urea
Beer (10)				Sodium carbonate (twice), sodium hydroxide, metallic mercury
Fruit drinks (8) ( <i>Kubuś</i> , <i>Zbyszko</i> , <i>Fanta</i> , etc.)	Acetochlor	Lorazepam	Methanol, ethanol, chloroform and isopropanol	Hydrochloric and phosphoric acids (rim cleaner)
Cola drinks (7)			Cyclohexane	Sodium carbonate and hydroxide
Wine (3)	Foreign substance not detected			
Energizing drinks (2) (Tiger, R 20)			Detergent mixed with sodium hydroxide	Sodium hydroxide mixed with detergent
Herbaceous infusion (1)				Arsenic and lead compounds
Orangeade (1)	Dichlorophenoxyacetic acid and 3,6-dichloro, 2-methoxybenzoic acid ( <i>Dicamba</i> )	Amphetamine and salicylic acid, ibuprofen		
Vodka (39)		Amphetamine, midazolam and lorazepam	Detergent, sulfates and formaldehyde, ethylene glycol	Sulfates, detergent and formaldehyde, Chlorox
Spirit (14)			Ethylene glycol and isopropanol (3 times)	
Milk products (24)				
Milk (also powder milk) (16)	Dichlorophenoxyacetic acid and 3,6-dichloro, 2-methoxybenzoic acid ( <i>Dicamba</i> )	Phenobarbital		
Cheese (2)		Oxazepam		
Milk soup (1)	Foreign substance not detected			
Margarine (1)				Metallic mercury
Yoghurt (1)	Foreign substance not detected			
Buttermilk (1)				
Coffee cream (1)				
Ice cream (1)				
Flour products and confectionery (45)				
Sugar (14)	Brodifacoum and diphacinone	Amphetamine, heroin and codeine, perazine and carbamazepine	Detergent mixed with alkalis ( <i>Biokret</i> )	Alkalis ( <i>Biokret</i> ) mixed with detergent
Grain(14) Wheat (14) (cornflakes, porridge etc.)	Brodifacoum, bromadiolone 3-phenoxybenzaldehyde carbofuran, carboxin and thiuram	Anthraquinone		Sodium hydroxide
Bread (9)		Drotaverine (No- spa)		
Cakes (4)		Primidone		
Pasta (3)	Derivative of chlorophenoxyacetic acid			

Noodles (1)	Foreign substance not detected			
Fruit and vegetable products (32)				
Fruits (5; citrus, strawberries etc.)	Foreign substance not detected			
Potatoes (5)		Chlorprothixene	Detergent ( <i>Ludwik</i> )	
Cabbage (4)		Chlorprothixene	Detergent ( <i>Ludwik</i> )	
Other vegetables (5)			Detergent	Potassium compounds, nitrates and ammonium ions
Vegetable salad (4)		Chlorprothixene		Metallic mercury
Jam (4)	Coumatetralyl			Metallic mercury
Nuts (4)				Phosphide
Concentrated fruits (1)	Foreign substance not detected			
Meat products (64)				
Sausage (30)	Difenacoum, carbofuran, methiocarb	Chlorprothixene	Detergent (twice), detergent mixed with sodium hydroxide	Nitrites, metallic mercury (4 times), sodium cyanide, potassium cyanide, alkalis, sodium hydroxide mixed with detergent
Meat (21)	Brodifacoum, endosulfan, carbofuran (3 times), rose coloured grains			Metallic mercury (twice), fluorine nitrites (twice), mineral acid
Other pork, butcher's meat (10)	Carbofuran (4 times)			Potassium cyanide, sodium cyanide, aluminium, potassium sulfate (alum)
Meat-stuffed cabbage (2)		Hydroxizine		Sodium hydroxide
Goulash (1)		Paracetamol		
Others (50)				
Feed (25)	Brodifacoum, difenacoum, Dioxacarb, carbofuran (4 times), derivative of coumarin, warfarin	Phentobarbital		Metallic mercury and barium nitrate, sodium hydroxide (twice)
Soups (12)	Brodifacoum	Salicylic acid and phenobarbital		Hydrochloric acid, silica, silicon dioxide (pot polisher)
Honey (4)	Foreign substance not detected			
Mushrooms (2)	Fenitrothion			
Soup spice (1)				Calcium, aluminium compounds, and calcium carbonate
Sauce (1)		Oxazepam		Sulfuric acid
Salt (1)	Foreign substance not detected			
Caviar (1)	Foreign substance not detected			
Fish (tin of preserved fish; 1)				
Vinegar (1)				
Powder (lactose; 1)				

Currently, contaminations of food with drugs and chemicals from the group of psychoactive substances (benzodiazepines, barbiturates, amphetamines, and opiates) are occurring more frequently, although food contaminations with pesticides (carbofuran, brodifacoum, bromadiolone, warfarin, difenacoum, phenoxyacetic acid derivatives, methiocarb, thiram, acetochlor, fenitrothion, and others) and detergents are also still numerous. Among inorganic compounds, contaminations with metallic mercury, cyanides, nitrates(III) and corrosive substances (alkali hydroxides, and mineral acids) dominate. When analysing the types of poisonings caused by contaminated food, attention should be paid to the fact that there are still a relatively large number of poisonings which could have been avoided. Accidental poisonings are, in fact, the consequence of the fairly wide distribution and use of different chemical agents, which are often carelessly stored in cabinets with food or in used food packages (without changing the labelling), which leads to mistakes or their accidental mixing into foodstuffs. Accidental poisonings may also be due to downplaying warnings on packages of certain highly toxic preparations or chemicals (e.g., pesticides, cleaning agents and others), which prohibit users from transferring or pouring the preparation from the original packaging into other packagings/containers (e.g., smaller, more convenient ones, which are usually not labelled with the name of the preparation – and most importantly – are often old food containers).

The most dramatic cases concern acute fatal poisonings, the cause of which was failure to take appropriate precautionary measures. Some of them are presented below:

1. During a meal break on a construction site, a 38-year-old man working there drank about 100 ml of colourless liquid from a plastic bottle devoid of its original label – probably instead of mineral water – and suffered a number of disorders. He died in hospital approximately 3.5 hours later. On the basis of analysis of solid residue from the bottom of the bottle, it was found that the bottle contained zinc fluosilicate – present in a preparation called Escofluat used for hardening concrete;
2. An elderly (83-year-old) woman drank a sip of colourless liquid at home from a plastic bottle labelled *Cisowianka* (a brand of mineral water) that had been stored in the basement, and died in hospital approximately 10 hours later. Tests revealed that the fluid contained poly(ethylene oxide) and epoxy resin on a bisphenol base with an addition of surface active agent (detergent) and phosphates. From the

testimony of the family, it transpired that the bottle could have contained liquid carpet cleaner;

3. A (58-year-old) man drank a few sips (about 50 ml) of an orange coloured liquid from a bottle labelled Fanta Orange in his private garage on New Year's Eve. He suffered burns of the oesophagus and digestive tract, and was taken to hospital in a serious condition, where he died 5 hours later. On the basis of analyses, it was found that the bottle contained a mixture of hydrochloric acid (34.8%) and phosphoric acid (5.3%) – components of liquid for cleaning vehicle wheels.

Apart from mistakes or negligence, there are also cases of preparation of chemically contaminated foods for criminal purposes. Milk, sugar, sausage, meat and pet food have most often been used for this purpose. For example, phenobarbital (a sedative that could induce a coma) has been detected in milk; alkalis and detergent (*Biokret*), sodium chloride, perazine (an antipsychotic drug) and carbamazepine (an antiepileptic drug), and brodifacoum (a pesticide) – in sugar; chlorprothixene (neuroleptic), anaesthetics (pentobarbital) and laxatives (anthraquinone), alkalis, sodium nitrate(III), aluminium and potassium sulfate(VI), metallic mercury – in sausage; pesticide (methiocarb), barium nitrate, metallic mercury, and fluorine compounds – in meat; pesticides (carbofuran, dioxacarb, coumarin derivatives and others) – in dog food; and sulfuric acid(VI) – in meat sauce. Moreover, metallic mercury has been detected in a fruit and vegetable salad, margarine, beer, and jam, and in sausage and meat for the dog. Alkaline substances (contained in, amongst other things, popular household cleaning agents such as *Kret* and others) have often been used for contamination of beverages, including beer, coffee, and colas, as well as soups and sausages and dog food. Detergents have been found in tea, coffee, vodka, mineral water, sausage and other foodstuffs; brodifacoum (rat poison) – in soup and other dish; cyanides – in liver sausage and other cured meats, as well as sausage for the dog; and hydrochloric acid – e.g., in broth.

The following incidents can be mentioned as examples of intentional (criminal) poisoning:

1. A nurse at a hospital reported that after eating oatmeal in the staff room she detected a strange “metallic” taste in her mouth and a numbness of the tongue – analysis of the oatmeal showed the presence of bisacodyl (laxative).
2. A wife suspected that her husband had added or poured a chemical substance into her coffee, sugar and mineral water – most likely, *Biokret*. In the course of tests, a foreign alkaline (pH 7.5) substance was isolated from the sugar (pH 4.5), which

was identified as *Biokret*, containing 29.8% sodium, whereas sulfuric acid(VI) at a concentration of 0.22% was detected in acidic Saguaro mineral water (pH 1.6).

3. In the workplace, a man noticed during a meal break that someone had added a foreign, silver-coloured substance to a piece of sausage, which he had brought from home. Tests revealed that it was metallic mercury (0.03% mercury was detected in a cross-section of the sausage, whereas not even trace amounts were detected deep inside it).

#### 4. Summary

In conclusion, it should be noted that, as in previous years, a huge variety of foreign substances are still being disclosed in products prepared for consumption by humans or animals. Some of them are very highly toxic compounds. The detection (alone) of a foreign substance in food is, however, frequently insufficient. If possible, a quantitative analysis of the foreign substance or of a substance that has been added to foods in elevated amounts (some compounds are naturally present in foods in appropriately small amounts, e.g., compounds of toxic metals and anions) should be performed.

The role of the expert issuing an expert opinion on intentional or accidental contamination of food is sometimes very difficult. Analytical difficulties may increase due to the poor condition of the material submitted for testing (high decomposition) or the small amount of sample. In some cases, it may also be difficult to assess whether the food contamination is within acceptable contamination limits, or whether it may be due to a crime (or, alternatively, a mistake).

#### References

1. Beville, R. F., (1984). Factors influencing the occurrence of drug residues in animal tissues after the use of antimicrobial agents in animal feeds. *Journal of American Veterinary and Medical Association*, 185, 1124–1126.
2. Charbonneau, J. E. (2001). Investigation of foreign substances in food. *Scanning*, 23, 51–57.
3. Chiou, J., Ho, Hong Leung A., Wai, Lee H. (2015). Rapid testing methods for food contaminants and toxicants. *Journal of Integrative Agriculture*, 14, 2243–2264.
4. Gertig, H. (1996). Substancje obce (zanieczyszczenia). (In) *Żywność a zdrowie*. Warszawa: PZWL, 346–383.
5. Lech, T., Trucizny w żywności w sprawach sądowych. *Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii* 2001, 51, 65–74.

---

#### Corresponding author

Dr hab. Teresa Lech  
Instytut Ekspertyz Sądowych  
ul. Westerplatte 9  
PL 31-033 Kraków  
e-mail: tlech@ies.gov.pl

---

## SUBSTANCJE OBCE W ŻYWNOSCI W BADANIACH SĄDOWYCH

### 1. Wprowadzenie

Substancje obce w żywności mogą stanowić zanieczyszczenia techniczne, które w toku produkcji lub obrotu przenikają do środków spożywczych lub znajdują się na ich powierzchni, pomimo zastosowania prawidłowych metod produkcji. Zanieczyszczeniami mogą być również pozostałości środków chemicznych stosowanych przy uprawie i ochronie roślin. Inne zanieczyszczenia – przypadkowe – przenikają do środków spożywczych lub znajdują się na ich powierzchni wskutek nieprzestrzegania zasad higieny lub wskutek innego niewłaściwego postępowania z tymi artykułami (Gertig, 1996). W myśl definicji podanej przez *Codex Alimentarius* „przez zanieczyszczenie rozumie się każdą substancję niedodaną w sposób zamierzony do środków spożywczych, która występuje w nich jako wynik produkcji, przy wytwarzaniu, przetwarzaniu, przygotowywaniu, pakowaniu, transporcie oraz przechowywaniu, albo też w wyniku zanieczyszczenia środowiska” (Gertig, 1996). Z praktyki biegłego toksykologa sądowego wiadomo, że istnieją jeszcze inne rodzaje skażenia żywności – wynikające z przestępstwa lub fatalnych pomyłek. Właśnie te substancje obce w żywności, pochodzące z przestępstwa lub omyłki, były przedmiotem badań w niniejszym opracowaniu.

Wskazaniem do przeprowadzenia wielokierunkowej analizy toksykologicznej żywności są zwykle zaobserwowane zmiany wyglądu (niekiedy woni) artykułów żywnościowych i/lub u poszkodowanych objawy zaburzeń ze strony układu pokarmowego (ból brzucha, biegunki, nudności). W ekspertyzach sądowych dotyczących żywności przeważają przypadki, w których istnieje podejrzenie umyślnego, rzadziej omyłkowego (indywidualnego lub zbiorowego) zatrucia.

Należy podkreślić, że w ekspertyzie chemiczno-toksykologicznej artykułów żywnościowych, w poszukiwaniu substancji obcej, dużą rolę odgrywa nie tylko analiza materiału, ale również ważna jest interpretacja uzyskanych wyników. Do tego celu pomocne są dane zamieszczone w krajowych czasopismach naukowych poświęconych żywności, takich jak *Roczniki PZH*, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* oraz *Dzienniki Ustaw i Rozporządzenia Ministrów Zdrowia RP* lub Unii Europejskiej, m.in. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi<sup>1</sup> w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także

zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach lub używkach<sup>2</sup>, ustalające maksymalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych<sup>3</sup> lub w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, składnikach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności<sup>4</sup>. Cenne mogą być także informacje zamieszczone w monografiach poświęconych badaniu żywności i ocenie różnych typów zanieczyszczeń (technicznych i przypadkowych) w nich zawartych pod kątem ich wpływu na zdrowie człowieka lub zwierząt (Gertig, 1996).

Rodzaje wykrywanych substancji chemicznych w żywności ulegają pewnym zmianom na przestrzeni lat. Na przykład do 2000 r. w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie (IES) trucizny organiczne (w tym rozpuszczalniki) występowały w charakterze substancji obcych w żywności znacznie częściej niż związki nieorganiczne. Wykrywano głównie leki (atropina, diazepam, kumaryna, kokaina, warfaryna i in.), pestycydy (kwas fenoksyoctowy, karbofuran, chlorfenwinfos, fenitroton, malation, metoksychlor i in.) oraz detergenty. Pod koniec lat 90. XX wieku pojawiło się też kilkakrotnie skażenie wódek i wody mineralnej klonidyną (środkiem stosowanym w okulistyce do leczenia nadciśnienia tętniczego) – dodawaną w celu dokonania kradzieży, ponieważ osoba poszkodowana traciła świadomość i pamięć. Wśród wykrywanych w żywności związków nieorganicznych na pierwszym miejscu wymienić należy cyjanek potasu oraz związki metali ciężkich (talu, manganu, rtęci, chromu i baru), a także alkalia, szkło wodne, kwasy mineralne, azotany(III), azotany(V), siarczki (siarkowodór) i fosforiki (cynku i glinu). Nie notowano w tamtym czasie skażenia żywności związkami arsenu. Najmniej liczną grupę stanowiły przypadki skażeń żywności truciznami

<sup>1</sup> Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2007 nr 61 poz. 417).

<sup>2</sup> Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach lub używkach (Dz. U. 2001 r., nr 9 poz. 72, nr 15 poz. 165, nr 40 poz. 464, nr 73 poz. 780).

<sup>3</sup> Rozporządzenie Komisji (WE) nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r., ustalające maksymalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (OJ L 77/14, 16.3.2001).

<sup>4</sup> Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, składnikach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności (Dz. U. 2003 r., nr 37 poz. 326).



typu rozpuszczalniki (prawdopodobnie wynika to z faktu, że sprawcy umyślnych skażeń zdają sobie sprawę z tego, że trucizny te manifestują swoją obecność charakterystyczną wonią, która działa ostrzegawczo i łatwiej je wykryć). W tej grupie związków były produkty ropopochodne (olej silnikowy, nafta, benzyna) i rozpuszczalniki (ksylen, farbazol, terpentyna, aceton, lizol, nitrobenzen, tetrachlorek węgla itp.; Beville, 1984).

Dostępne w piśmiennictwie informacje dotyczące wykrywania substancji obcych w żywności nie obejmują spraw sądowych, odnoszą się jedynie do identyfikacji obcych materiałów (szkło, plastik, włosy, kawałki kości, fragmenty zębów, kawałki metalu, pleśń, fragmenty owadów, materiały roślinne, pozostałości pestycydów, tabletki) wprowadzanych do artykułów żywnościowych w toku produkcji, przechowywania lub dystrybucji (Bevill, 1984; Charbonneau, 2001; Chiou, Ho, Wai, 2015).

Celem pracy był przegląd wyników badań własnych i innych pracowników Zakładu Toksykologii Sądowej IES wzbogacony opisem ciekawszych przypadków skażenia żywności, z uwzględnieniem różnych rodzajów badanych artykułów żywnościowych i wykrytych w nich substancji obcych w latach 2001–2014.

## 2. Metody analityczne stosowane w badaniach żywności

W analizie toksykologicznej artykułów żywnościowych na obecność obcych substancji chemicznych wykorzystywane są metody analityczne podobne jak podczas badania materiału biologicznego pochodzącego od osób żywych lub zabezpieczonego w trakcie sekcji zwłok (krwi, moczu, żółci, wycinków narządów wewnętrznych, kości, włosów lub paznokci) na obecność substancji trujących. W badaniach na zawartość metali najczęściej stosuje się atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS) z różnymi technikami (płomieniową – FAAS, zimnych par rtęci – CV AAS, wodorkową – HG AAS), optyczną spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP OES) lub metody spektrofotometryczne (np. dla arsenu), które mogą być pomocne również przy oznaczaniu niemetalu (fluor, cyjanki, azotany(III), azotany(V) i in.). Badania przesiewowe na obecność leków i organicznych substancji toksycznych wykonuje się za pomocą metody wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) i chromatografii gazowej (GC) z użyciem różnych typów detektorów, w szczególności spektrometrów mas (MS), po uprzednim przygotowaniu próbek, np. z zastosowaniem ekstrakcji.

## 3. Wyniki badania żywności na obecność substancji obcej i ich omówienie

Od 1987 r. do chwili obecnej wykonano w IES 750, a w okresie 2001–2014 – 285 ekspertyz, w których przedmiotem badań była żywność (sama bądź dostarczona wraz z materiałem biologicznym – próbkami krwi i moczu, wycinkami narządów wewnętrznych itp.). W omawianym okresie wpływało do IES rocznie średnio 21 takich ekspertyz. W poprzednich latach przyjmowano więcej spraw dotyczących podejrzenia umyślnego lub przypadkowego skażenia artykułów spożywczych. W 192 przypadkach (67,4%) w wyniku analizy toksykologicznej w zakwestionowanej żywności wykryto substancje obce. Należy zaznaczyć, że częstość wykrywania obcej substancji w żywności znacznie się zwiększyła w ostatnich latach (52,7% w latach 1987–2000), co z pewnością pozostaje w związku z wprowadzeniem nowych, czułych metod instrumentalnych i doskonaleniem warsztatu analitycznego. Skażone substancjami chemicznymi były – i są nadal – napoje (herbata, piwo, wody pitne, kawa, kakao, sok, kompot, napoje typu cola, napary ziołowe, napoje alkoholowe), produkty mięsne, mleczne, mączne i cukiernicze, zupy, produkty owocowe i warzywne, karma dla zwierząt, sól, cukier itp.

W tabeli I przedstawiono rodzaje artykułów spożywczych skażonych obcymi substancjami chemicznymi, badanych w ostatnich latach (2001–2014). Zauważono, że zmienia się nieco częstość wykonywania analizy niektórych rodzajów żywności. Na przykład, w poprzednich latach, wśród płynów znaczna część ekspertyz dotyczyła wód studziennych, których w okresie 1987–2000 zbadano prawie 100, a w latach 2001–2014 razem z wodą pitną przeanalizowano zaledwie 14 takich przypadków. Zwiększyła się natomiast liczba napojów alkoholowych (zwłaszcza piwa) oraz napojów typu cola i energizujących poddawanych analizie chemiczno-toksykologicznej.

Obecnie coraz częściej dochodzi do skażenia artykułów żywnościowych lekami i środkami chemicznymi z grupy substancji psychoaktywnych (benzodiazepiny, barbiturany, amfetaminy, opiaty), chociaż zatrucia żywności pestycydami (karbofuran, brodifakum, bromadiolon, warfaryna, difenakum, pochodne kwasu fenoksyoctowego, metiokarb, tiuram, acetochlor, fenitroton i in.), podobnie jak detergentami, są nadal liczne. Wśród związków nieorganicznych przeważają skażenia rtęcią metaliczną, cyjankami, azotanami(III) oraz substancjami żrącymi (wodorotlenki alkaliczne, kwasy mineralne). Analizując rodzaje zatruc skażoną żywnością, należy zwrócić uwagę na fakt występowania nadal stosunkowo dużej liczby zatruc, których można by uniknąć. Zatrucia przypadkowe są bowiem następstwem dość szerokiego rozpowszechnienia i stosowania różnych środków chemicznych, które są często nieostrożnie przechowywane

w szafkach z żywnością lub w opakowaniach po zużyciu żywności (bez zmiany oznakowania), co powoduje omyłki lub przypadkowe domieszanie ich do artykułów żywnościowych. Zatrucia przypadkowe mogą być również spowodowane zbagatelizowaniem ostrzeżenia na opakowaniach niektórych silnie trujących preparatów lub substancji chemicznych (np. pestycydów, środków czystości i in.), które informuje o zakazie przelewania bądź przesypywania środka z oryginalnych opakowań do innych (np. mniejszych, poręczniejszych i najczęściej nieoznaczonych nazwą preparatu – i co najważniejsze – nieraz po środkach spożywczych).

Najbardziej dramatyczne są przypadki zatruc ostrych, zakończonych zgonem, których powodem było niezachowanie właściwych środków ostrożności. Kilka z nich przytoczono poniżej:

1. Mężczyzna (lat 38), pracujący na budowie, w przerwie śniadaniowej wypił około 100 ml bezbarwnego płynu znajdującego się w plastikowej butelce pozbawionej oryginalnej etykiety, prawdopodobnie zamiast wody mineralnej, doznając licznych zaburzeń. Zmarł w szpitalu po ok. 3,5 godzinach. Na podstawie badań pozostałości stałej na dnie butelki stwierdzono, że w butelce znajdował się fluorokrzemian cynku występujący w preparacie Escofluat, stosowanym do utwardzania betonu.
2. Starsza kobieta (lat 83) wypiała w domu łyk bezbarwnego płynu z plastikowej butelki z oryginalną etykietą „Cisowianka” (znajdującej się w piwnicy) i zmarła po ok. 10 godz. w szpitalu. Badania wykazały, że płyn zawierał poli(tlenek etylenu) i żywicę epoksydową na bazie bis-fenolu z domieszką substancji powierzchniowo czynnej (detergentu) i fosforany, a z zeznań rodziny wynikało, że w butelce mógł być płyn do czyszczenia dywanów.
3. Mężczyzna (lat 58) w swoim prywatnym warsztacie samochodowym wypił w wieczór sylwestrowy kilka łyków (około 50 ml) płynu koloru pomarańczowego z butelki z oryginalną etykietą „Fanta pomarańczowa”. Doznał poparzenia przełyku pokarmowego i w ciężkim stanie przewieziono go do szpitala, gdzie zmarł po 5 godzinach. Na podstawie badań ustalono, że w butelce znajdowała się mieszanina kwasów solnego (34,8%) i fosforowego (5,3%), wchodzących w skład płynu do czyszczenia felg samochodowych.

Oprócz omyłek lub zaniedbań zdarzają się przypadki przygotowania skażonej chemicznie żywności w celach zbrodniczych. Do tego celu najczęściej używane były: mleko, cukier, kiełbasa, mięso i karma dla zwierząt. W mleku wykryto np. fenobarbital (środek nasenny mogący wywołać śpiączkę), w cukrze – alkalia i detergent (Biokret), chlorek sodu, perazynę (lek przeciwpsychotyczny) i karbamazepinę (lek przeciwpadaczkowy), brodifakum (pestycyd), w kiełbasie – chlorprotyksen (neuroleptyk), środki usypiające (pentobarbital) i preczyszcza-

jące (antrachinon), alkalia, azotan(III) sodu, siarczan(VI) glinu i potasu, rtęć metaliczną, w mięsie – pestycyd (metiokarb), azotan baru, rtęć metaliczną, związki fluoru, w karmie dla psa – pestycydy (karbofuran, dioksakarb, pochodne kumaryny i in.), a w sosie mięsny – kwas siarkowy(VI). Rtęć metaliczną wykryto ponadto w sałatce warzywno-owocowej, w margarynie, piwie, dzemie oraz w kiełbasie i mięsie dla psa. Substancje alkaliczne (zawarte m.in. w popularnych środkach stosowanych w gospodarstwie domowym typu Kret lub innych) były natomiast wykorzystywane często do skażenia napojów, w tym piwa, kawy, napoju typu cola, a także zupy oraz kiełbasy i pokarmu dla psa. Detergenty wykryto w herbacie, kawie, wódce, wodzie mineralnej, w kiełbasie i in. środkach spożywczych, brodifakum (trutka na szczury) – w zupie i w innych potrawach, cyjanki – w kiełbasie pasztetowej i w innej wędlinie oraz w kiełbasie dla psa, a kwas solny – np. w rosole.

Jako przykłady zatrucia rozmyślnego (przestępczego) wymienić można następujące zdarzenia:

1. Pielęgniarka w szpitalu zgłosiła, że po zjedzeniu płatków owsianych w dyżurce poczuła w ustach obcy „metaliczny” smak oraz drętwienie języka – analiza owsianki wykazała w niej obecność bisakodylu (środka preczyszczonego).
2. Żona podejrzewała, że mąż dosypał lub dołał jej do kawy, cukru i wody mineralnej jakiejś substancji chemicznej, najprawdopodobniej preparatu Biokret – w toku badań wyizolowano z cukru (pH 4,5) obcą substancję o odczynie alkalicznym (pH 7,5), którą zidentyfikowano jako Biokret zawierający 29,8% sodu, w wodzie mineralnej Saguaro o odczynie kwaśnym (pH 1,6) wykryto natomiast kwas siarkowy(VI) w stężeniu 0,22%.
3. W zakładzie pracy mężczyzna zauważył podczas przerwy śniadaniowej, że do kawałka kiełbasy, którą przyniósł z domu, ktoś dodał obcej substancji koloru srebrzystego. Jak wykazały badania, była to rtęć metaliczna (na przekroju kiełbasy znajdowało się 0,03% rtęci, w głębi kawałka nie wykryto nawet śladowych jej ilości).

#### 4. Podsumowanie

W podsumowaniu należy stwierdzić, że podobnie jak w latach ubiegłych, nadal istnieje ogromna różnorodność substancji obcych ujawnianych w artykułach przygotowanych do spożycia przez ludzi bądź zwierzęta. Niektóre z nich należą do bardzo silnie toksycznych związków. Samo wykrycie substancji obcej w żywności najczęściej jednak jest niewystarczające. Jeżeli tylko pozwalają na to możliwości, wykonuje się analizę ilościową substancji obcej lub dodanej do żywności w zwiększonych ilościach (niektóre związki występują w niej naturalnie w odpo-

wiednio mniejszych ilościach, np. związki toksycznych metali i anionów).

Rola biegłego opracowującego opinię dotyczącą umyślnego lub przypadkowego skażenia żywności jest czasem bardzo trudna. Trudności analityczne mogą zwiększać się z powodu złego stanu materiału nadesłanego do badań (silny rozkład) lub niewielkiej ilości próbki. W niektórych przypadkach może być również trudno ocenić, czy skażenie żywności mieści się w zakresie limitów dopuszczalnych zanieczyszczeń, czy też może wynikać z przestępstwa (ewentualnie omyłki).