

# Profil zanieczyszczeń występujący w alkoholach nielegalnego pochodzenia i ryzyko zdrowotne związane z ich konsumpcją

Impurities Profile Present in Illegal Origin Alcohols and Health Risks Associated with these Alcohols Consumption

prof. dr hab. n. farm. Miroslaw Szutowski, dr Tadeusz Szost, dr Magdalena Bambrowicz-Klimkowska  
Zakład Toksykologii, Warszawski Uniwersytet Medyczny



Słowa kluczowe: nielegalne alkohole, profil zanieczyszczeń, analiza GC/MS, chloroform, ryzyko zdrowotne

Keywords: illegal alcohols, impurities profile, GC/MS analysis, chloroform, health risks

*Two hundred samples of alcohol of illicit origin have been examined. Research indicates, that illicit alcohol does not meet the basic requirements for food ingredients and may be contaminated with substances of all sorts and kinds. Toxic amounts of methanol, ethylene glycol, or other compound able to induce acute poisoning rarely occur, but they constitute a real threat of loss of health or life. In case of chronic, daily intake of illicit alcohol there is a danger of severity of symptoms of hepatotoxicity and nephrotoxicity as a result of chloroform and ethanol interaction. Chloroform is formed during the precipitation of bitrex with sodium hypochlorite and was detected in 84% of the samples. In the case of ethanol contamination with methylethylketone that contains 5-methylheptanone-3, neurotoxic symptoms appearance can be expected among alcohol addicts.*

Przebadano 200 próbek alkoholi nielegalnego pochodzenia. Badania wskazują, że nielegalny alkohol nie spełnia podstawowych wymogów dla substancji spożywczych i może być zanieczyszczony przeróżnymi substancjami. Toksyczne ilości metanolu, glikolu etylenowego lub innej substancji, zdolne do wywołania zatrucia ostrego zdarzają się rzadko, ale stanowią realną groźbę utraty zdrowia lub życia. W przypadku przewlekłej i codziennej konsumpcji nielegalnego alkoholu istnieje niebezpieczeństwo nasilenia objawów działania hepatotoksycznego i nefrotoksycznego w wyniku interakcji chloroformu z etanolem. W 84% próbek wykryto chloroform, który powstaje w wyniku strącania bitreksu podchlorynem sodowym. W przypadku zastosowania do skażania etanolu metyloetyloketonu z 2-procentową zawartością 5-metyloheptanonu-3 można oczekiwać wystąpienia objawów neurotoksycznych wśród osób uzależnionych od alkoholu.

## Wstęp

Stale rosnąca stawka akcyzy od wyrobów spirytusowych oraz jej wysoki poziom sprawiają, że alkohole pochodzące z nielegalnych źródeł ciągle cieszą się dużą i rosnącą popularnością. Konsumenci tych alkoholi mają się czego obawiać. Ich obawy mogą i powinny wynikać z faktu, że alkohol ten nie podlega żadnej kontroli jakościowej i może nie spełniać norm jakościowych, a nawet może zawierać w swoim składzie substancje nieprzewidziane do celów spożywczych.

Tak jak w przypadku dopalaczy, ich jakość i skład są nieprzewidywalne. Pozyskiwane są one głównie z przemytu i w procesie odkażania skażonego alkoholu. Przebadano 200 próbek alkoholi pochodzących z różnych regionów kraju, w tym 60 próbek udostępnionych przez Izbę Celną (rysunek).



## Materiały i metody

Analizy wykonano z zastosowaniem metody chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC/MS w modyfikacji metod ilościowego oznaczenia etanolu ze standardem wewnętrznym acetonitrylu [1, 2].

Identyfikację jakościową przeprowadzono na podstawie wybranych fragmentów jonów i poprzez porównanie z wzorcami (LGC Standards). Krzywe wzorcowe wykreślono w różnych zakresach stężeń, odpowiadających aktualnym zawartościom analizowanych w próbkach.

Wszystkie oznaczenia wykonano na aparacie GCMS-QP 2010 Plus firmy Shimadzu. Warunki analizy: kolumna ZB-WAXplus Phenomenex, dł. 30 m x śr. 0,25 mm x gr. filmu 0,25 μm, gaz nośny: hel (0,7 ml/min), temperatura nastrzyku: 130 °C, temperatura źródła jonów: 200 °C, program temperatury: 36 °C przez 5 min, przyrost temperatury 10 °C/min do 200 °C, 200 °C utrzymane przez 2 min.

Każdą próbkę badano w trzech wariantach:

- 1 – badanie jakościowe na substancje dodatkowe, bezpośrednio na próbkach badanego alkoholu z wycięciem z pomiaru piku etanolu;
- 2 – badanie ilościowe acetonu, octanu etylowego, metanolu, izopropanolu, tert-butanolu, chloroformu, butanolu-2, propanolu-1, glikolu propylenowego i glikolu etylenowego z dodaniem do próbki alkoholu standardu wewnętrznego w postaci roztworu acetonitrylu;
- 3 – badanie ilościowe etanolu oraz octanu etylowego, tert-butanolu, izopropanolu i glikolu propylenowego występujących w większych ilościach, połączone z rozcieńczeniem próbki i dodatkiem standardu wewnętrznego w postaci roztworu acetonitrylu.

## Wyniki i dyskusja

Tradycyjnie pojęcie nielegalnego alkoholu wiąże się z bimbrem, jednak wśród 200 próbek nielegalnych alkoholi, jakie przebadaliśmy, nie było ani jednej próbki bimbru. Z założenia kupowany alkohol miał być spirytusem, jednak 42 próbki zawierały mniejsze stężenia etanolu, jak to przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Zawartość etanolu w badanych próbkach

Zawartość (% obj.)	17–30	30–50	50–70	70–100
Liczba próbek	5	13	24	158

## Ryzyko zatruc ostrych

Zatrucia ostre i zejścia śmiertelne w przypadku konsumpcji alkoholu zdarzają się często. Dominują zatrucia wywołane spożyciem nadmiernej ilości etanolu. Jednak szereg zatruc śmiertelnych to zatrucia wywołane spożyciem metanolu, glikolu etylenowego lub innych toksycznych rozpuszczalników. Masowe zatrucia metanolem, jakie miało miejsce w Czechach, potwierdza regułę, że kupując alkohol nielegalnego pochodzenia nie mamy żadnej gwarancji, co znajduje się w środku w butelce, a może to być śmiertelna trucizna. W przebadanych 200 próbkach nie wykryto toksycznych ilości metanolu, glikolu etylenowego i innych substancji, ale liczba przebadanych próbek jest niewspółmiernie mała w stosunku do ilości konsumowanego alkoholu nielegalnego pochodzenia i statystyki hospitalizacji prowadzone przez Narodowy Fundusz Zdrowia potwierdzają, że zatrucia śmiertelne po wypiciu alkoholu nielegalnego pochodzenia ciągle się zdarzają. W minionym roku do polskich szpitali trafiło

Tabela 2. Środki skażające oznaczone w badanych próbkach

Nazwa środka skażającego	Minimalna ilość (l) środka skażającego na 100 l alkoholu etylowego 100%	Oznaczona ilość (l) środka skażającego na 100 l alkoholu etylowego 100%	Liczba próbek
Izo-propanol	10	1–5	75
		5–10	22
		10–17	32
Butanol-2	3	0,2–0,3	1
Aceton	3	0,02–0,03	2
Octan etylu	5	0,1–1,0	2
		1,0–10,0	3
Tert-butanol	2	0,1–1,0	14
		1,0–2,0	54
		2,0–15,0	8

395 osób, u których stwierdzono zatrucie metanolem lub glikolem, z czego 95 osób zmarło w trakcie hospitalizacji.

#### Ryzyko zatruc przewlekłych

Odmienna sytuacja występuje w przypadku przewlekłej konsumpcji etanolu. Codzienne spożywanie pewnej ilości alkoholu sprawia, że różne substancje występujące w alkoholu mogą nasilać toksyczne działanie etanolu i przyspieszać wystąpienie objawów uzależnienia i choroby alkoholowej.

Najbardziej popularnym środkiem skażającym występującym w alkoholach nielegalnego pochodzenia był izopropanol (129 próbek), ponadto wykryto octan etylu (5 próbek), aceton (2 próbki) i ftalan dietylu (1 próbka). Nie zaobserwowano, aby był używany do skażenia keton etylometrylowy (butanon-2) i alkohol butylowy. W 43 próbkach ilość środka użytego do skażenia była zgodna z wymaganą ilością. W pozostałych przypadkach obserwowano większe lub mniejsze ilości środków skażających.

Osobną pozycję stanowi bitrex. Bitrex to nazwa handlowa benzoesu denatonium Nr CAS 3734–33–6, o wzorze chemicznym benzoesan *N,N*-dietylu-*N*-[(2,6-dimetylofenilo-karbamilo)-metylo]benzylamoniowy. Jest to jedna z najbardziej gorzkich substancji jakie znamy. Bez obecności tej substancji skażenie etanolu izopropanolem byłoby całkowicie nieefektywne, zwłaszcza po rozcieńczeniu spirytusu do stężenia wódki. Stąd też przy produkcji nielegalnego alkoholu powszechnie jest stosowana metoda odkażania polegająca na wytrącaniu i usuwaniu bitreksu podchlorynem sodowym [3, 4]. W trakcie tego procesu chemicznego tworzy się chloroform, którego obecność często spotyka się w nielegalnych alkoholach (167/200 próbek). Drugą cechą pozwalającą zidentyfikować alkohol po procesie odkażania jest obecność alkoholu tert-butylowego (butanol III-rzędowy). Alkohol ten, dopuszczony do rozpuszczania bitreksu nie jest naturalnym składnikiem tkanek ludzkich, zwierzęcych czy roślinnych. Stąd też wykrycie obecności tert-butanolu we krwi świadczy z dużym prawdopodobieństwem o konsumpcji odkażanego alkoholu. W badaniach na myszach, szczurach i świnkach morskich [5] wykazano, że zdolność tert-butanolu do wywołania objawów zależności fizycznej jest około 5 razy silniejsza niż w przypadku eta-

Tabela 3. Związki nasilające toksyczne działanie alkoholi i chloroformu

Związek/nr CAS	Źródło występowania	Kierunki działania toksycznego
Chloroform (67–66–3)	powstaje podczas usuwania bitreksu podchlorynem	etanol potęguje toksyczne działanie chloroformu na wątrobę i nerki
Tert-butanol (75–65–0)	stosowany do rozpuszczania bitreksu	działa dłużej i silniej narkotycznie od etanolu; wywołuje silniejszą zależność fizyczną niż etanol. Potęguje hepatotoksyczność $CCl_4$
Metyloetyloketon, butanon-2 (78–93–3)	stosowany do skażenia etanolu	potęguje hepatotoksyczność chloroformu, $CCl_4$ ; potęguje neurotoksyczność ketonów, w tym 5-metyloheptanonu-3
Izopropanol (67–63–0)	stosowany do skażenia etanolu	potęguje hepatotoksyczność chloroformu i innych chlorowanych węglowodorów
5-metyloheptanon-3 (541–85–5)	wchodzi w skład metyloetyloketonu (1,5–2,0%) zalecanego do skażenia etanolu w Polsce i w Niemczech wg wskazań unijnych <sup>1)</sup>	działa neurotoksycznie, jest utleniany do neurotoksycznego $\gamma$ -diketonu

<sup>1)</sup> Notice No.1887. Procedures relating to: (a) Receipt and use of denatured and undenatured alcohol products without payment of Alcohol Products Tax, and (b) The denaturing of alcohol products. June 2010, Revenue, (EC).

Tabela 4. Wielokrotność dobowej dawki referencyjnej RfD chloroformu w 100 ml nielegalnego alkoholu

Liczba próbek	Wielkość dawki referencyjnej RfD			
	0,000	0,001–1,0RfD	1,0–10,0RfD	10,0–100,0RfD
200	33	97	49	21

nolu. Można więc założyć, że tert-butanol będzie nasilać działanie etanolu, jednak efektywność takiego działania będzie zależała od wielkości dawki tert-butanolu.

W tabeli 3 przedstawiono potencjalne związki jakie mogą występować w alkoholach nielegalnego pochodzenia i które w przypadku codziennej, długookresowej konsumpcji alkoholu będą nasilać toksyczne objawy.

Aby oszacować ryzyko związane ze spożywaniem chloroformu zawartego w alkoholach, przyjęliśmy następujące założenie: konsument spożywa dziennie 100 ml czystego etanolu (250 ml wódki).

W 70 na 200 konsumowanych próbek wystąpiłoby przekroczenie dopuszczalnej wartości dziennej dawki referencyjnej RfD chloroformu (0,01 mg/kg/dzień), uważanej za bezpieczną [6]. W kilku próbkach dzienna dawka referencyjna zostałaby przekroczona od 50 do 200 razy. Ponieważ etanol może nasilać toksyczne działanie chloroformu, istnieje potencjalne ryzyko toksycznego oddziaływania chloroformu na wątrobę. Z toksykologicznego punktu widzenia, istnieje niebezpieczeństwo wystąpienia objawów działania neurotoksycznego w przypadku przewlekłego zazywania nielegalnych alkoholi. Obecność chloroformu, ketonów i etanolu stwarza możliwość wystąpienia toksycznych interakcji, w tym potencjacji działania toksycznego, którą bez badań doświadczalnych na zwierzętach trudno udowodnić, ponieważ każdy wspomniany związek w swoim spektrum oddziaływania na żywy organizm posiada zdolność wpływu na układ nerwowy.

Wśród innych związków występujących w nielegalnych alkoholach należy wymienić powszechnie obecny glikol propylenowy. Związek ten występował w 80% próbek. Jest to związek praktycznie nietoksyczny. Mieszanina składająca się z 90% etanolu i 10% glikolu propylenowego (procent masy) ma liczne zastosowania w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, spożywcym, ale jednocześnie może być spożywana i jest traktowana jako alkohol etylowy nieskażony [7]. Glikol propylenowy może również przenikać do alkoholu z plastikowych opakowań. 42% próbek oprócz glikolu propylenowego również zawierało glikol etylenowy. Obecność glikolu etylenowego należy traktować jako zanieczyszczenie glikolu propylenowego. Jego ilości nie stwarzały niebezpieczeństwa rozwoju objawów toksycznych, zwłaszcza, że dominujący składnik – etanol, jest odtrutką stosowaną w zatruciach glikolem etylenowym.

Podsumowując, należy podkreślić, że występujące na rynku alkohole nielegalnego pochodzenia to przede wszystkim odkażany alkohol. Ponieważ do skażenia alkoholu jest używany etanol wysokiej jakości, również odkażony produkt charakteryzuje się wysoką czystością. Obecność alkoholi używanych do skażenia etanolu i chloroformu powstającego w trakcie procesu odkażania sprzyja nasileniu objawów działania hepatotoksycznego i nefrotoksycznego. W przypadku zastosowania do skażenia etanolu, metyloetyloketonu z 2-procentową zawartością 5-metyloheptanonu-3 można oczekiwać wystąpienia objawów neurotoksycznych wśród osób uzależnionych od alkoholu, codziennie pijących odkażany alkohol.

**Autorzy wyrażają podziękowania dla Związku Pracodawców Polski Przemysł Spirytusowy za sponsorowanie badania i kolekcję próbek.**

#### Literatura

- [1] Wang M. J., Choong Y. M., Su N. W., Lee M. H.: 2003. *A rapid method for determination of ethanol in alcoholic beverages using capillary gas chromatography*. Journal of Food and Drug Analysis 11, 133–140.
- [2] Brill S. K., Wagner M. S.: 2012. *Alcohol determination in beverages using polar capillary gas chromatography-mass spectroscopy and an acetonitrile internal standard*. Concordia College Journal of Analytical Chemistry 3, 6–12.
- [3] Zuba D., Świągoda C., Byrska B., Lechowicz W.: 2005. *Determination of denatium benzoate (Bitrex) in denatured spirit preparations*. Problems of Forensic Sciences 63, 275–287.
- [4] Zuba D., Świągoda C., Byrska B., Lechowicz W.: 2005. *Assessment of the effectiveness of denatium benzoate (Bitrex) removal from denatured spirit preparations using sodium hypochlorite*. Problems of Forensic Sciences 63, 289–299.
- [5] Snyder R. (ed.): 1992. *Ethel Browning's Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents*. Second Edition. Volume 3 Alcohols and Esters. New York, NY: Elsevier, p. 70.
- [6] [www.epa.gov/iris/toxreviews/0025tr.pdf](http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0025tr.pdf), Toxicological Review of chloroform CAS No. 67–66–3.
- [7] [www.isztar.mf.gov.pl/isztar/taryfa\\_celna/.../pubdocument\\_PL](http://www.isztar.mf.gov.pl/isztar/taryfa_celna/.../pubdocument_PL), Posiedzenie KKC. 2207 10 00. Mieszanka etanolu i glikolu propylenowego ... kodów CN 2207 i 2207 10 00. 62. posiedzenie. w dniach 14–16 czerwca 2011 r.