Wybrane aspekty analityki izotopów promieniotwórczych ze szczególnym uwzględnieniem zatruc przestępczych

Anna Zimna¹, Alicja Szadzińska¹, Maciej Gawlik²

¹ Oddział Analityki Medycznej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, Kraków, Polska (studentki)

² Katedra i Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, Kraków, Polska

Farmacja Polska, ISSN 0014-8261 (print); ISSN 2544-8552 (on-line)

Adres do korespondencji

Maciej Gawlik, Katedra i Zakład Toksykologii,
Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet
Jagielloński Collegium Medicum, ul. Medyczna 9,
30-688 Kraków, e-mail: maciej.gawlik@uj.edu.pl

Źródła finansowania

Nie wskazano źródeł finansowania.

Konflikt interesów:

Nie istnieje konflikt interesów.

Otrzymano: 2020.06.19

Zaakceptowano: 2020.08.23

Opublikowano on-line: 2020.09.07

DOI

10.32383/farmpol/126665

ORCID

Anna Zimna (ORCID iD: 0000-0001-6105-5839)

Alicja Szadzińska (ORCID iD: 0000-0002-8377-9309)

Maciej Gawlik (ORCID iD: 0000-0002-0808-4603)

Copyright

© Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne

To jest artykuł o otwartym dostępie,

na licencji CC BY NC

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

Selected aspects of the radioactive isotopes analytics with particular emphasis on criminal poisonings

Radioactive isotopes and their compounds were used for criminal purposes owing to their convenient chemical and physical properties. They are usually odorless and tasteless and could remain unnoticed. Symptoms are delayed and unspecific, they prevent accurate diagnosis and immediate treatment. Furthermore, radionuclides are hard to detect and analyze due to their radioactive decay that results in conversion into different elements. Radioactive isotope analytics is improved enough to test poisoning nowadays, but also resolve historic mysteries and determine cause of death in homicide cases. In this article we discuss examples of radionuclide intoxication in crime including source, symptoms and diagnostic method. The most known cases of Polonium-210 poisoning in public circulation were discussed. These are poisoning of Alexander Litvinenko and Yasser Arafat in the scientific literature. Despite the similarities in symptoms and death-leading disorders, it was not possible to finally prove the cause of Arafat's death inherent in the radioactive isotope. This was undoubtedly due to the rather long period that passed from the moment of death to undertaking toxicologically oriented tests. The case of Litvinenko was different and evidence of Polonium-210 poisoning can be considered confirmed. Poisoning with iodine-131 isotope, well known for radioactive contamination of the environment after the Chernobyl nuclear power plant failure, is also discussed. The work is supplemented by a review of press reports, in which the motif of criminal poisoning with radioisotopes appears, along with the circumstances that allowed the determination of the direct causes of the crime. It was concluded that despite the rare documented cases of criminal poisoning radioactive isotopes, now the problem is still present. In this aspect, the contribution of the development of toxicological analysis to reducing criminal activities cannot be overestimated. Allowing analysis even years after the crime thanks to the use of modern technology is a factor effectively deterring potential criminals.

Keywords: toxicological analysis, radioisotopes, isotopes, poisoning, crime.

© Farm Pol, 2020, 76(7): 413-419

Wstęp

Większość pierwiastków występujących w przyrodzie jest reprezentowana przez kilka odmian różniących się tylko liczbą neutronów w jądrze. Pierwiastki o takiej samej liczbie atomowej, a różnej liczbie masowej, nazywane są izotopami. Można je podzielić na dwie grupy: stabilne (trwale) i nietrwałe (radioaktywne). Izotopy trwałe to pierwiastki, które nie ulegają przemianom w inne pierwiastki ani izotopy i pozostają w swojej stabilnej formie. Przykładem takich substancji są: wodór ^1H i deuter ^2H lub węgiel ^{12}C i ^{13}C . Izotopy nietrwałe, inaczej określane promieniotwórczymi, charakteryzuje łatwość w rozpadzie i przemianie w inne pierwiastki przy równoczesnej emisji promieniowania. Przykładami radionuklidów są m.in. węgiel ^{14}C i tryt ^3H [1]. Jednakże, należy pamiętać, że okres połowicznego rozpadu (czas, w którym połowa jąder ulegnie przemianom) jest różny dla każdego pierwiastka i może wynosić od kilku sekund do nawet kilku tysięcy lat [2]. Warto wspomnieć o efekcie izotopowym, który stanowi, że im większa różnica między masami atomowymi danych izotopów, tym większa jest różnica w ich właściwościach fizycznych i chemicznych oraz we właściwościach związków, w których występują, nie zmieniając struktury chemicznej. Substancje biogenne charakteryzuje niski efekt izotopowy w przeciwieństwie do otoczenia. Największy efekt wykazują deuter i wodór – jest on tak mocny, że powoduje odmienne działanie specyfików w zależności od ich składu izotopowego w tym zakresie [3].

Wykorzystanie i zastosowanie radionuklidów ma charakter bardzo szeroki i wielokierunkowy. Diagnostyka z wykorzystaniem izotopów promieniotwórczych jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią nauki, obejmującą wiele dziedzin przyrodniczych, m.in. geologię, biologię i medycynę. Użycie tego rodzaju pierwiastków zaczęło się już w latach 60. XX w. i od tego czasu mocno ewoluowało, obejmując różne kierunki [4]. Warto wyróżnić zastosowanie radioizotopów w medycynie. Służą one powszechnie w medycynie nuklearnej jako środki lecznicze w chorobach nowotworowych, jako część terapii ukierunkowanej, która pozwala na ominięcie zdrowych komórek i zaatakowanie tych zmienionych nowotworowo [5].

Dodatkowo, radioizotopy cieszą się uznaniem w badaniach diagnostycznych takich jak scyntygrafia. Na podstawie emitowanego promieniowania przez podany pacjentowi izotop można określić lokalizację przerzutów raka lub zbadać czynnościowo dany narząd [6, 7].

Natomiast w badaniach biologicznych powszechne jest użycie izotopów z zamiarem śledzenia ekosystemów, określania bioakumulacji metali w różnych środowiskach (np. rtęci w zbiornikach wodnych) czy też oceny stopnia przyswajania pierwiastków przez człowieka (np. stopień absorpcji żelaza z pożywienia) [4]. Ekologia wykorzystuje odmiany różnych metali ciężkich, takich jak miedź (Cu), cynk (Zn), kadm (Cd), ołów (Pb) czy nikiel (Ni), w celu kontrolowania szkodliwego wpływu człowieka na środowisko i śledzenia źródeł zanieczyszczeń w przyrodzie [8].

Ze względu na charakterystyczne czasy połowicznego rozpadu, radioizotopy zostały również wprowadzone do analizy sądowej. Obecnie są najdokładniejszym narzędziem do określenia wieku kości i stopnia ich deformacji, co pozwala oszacować czas od chwili śmierci. Jedną z zalet jest fakt, że środowisko nie wywiera wpływu na radioizotopy, co znacząco podnosi wiarygodność tej metody ponad dawniejsze sposoby oceny, takie jak analiza gęstości kości czy ich organicznych składników. Powszechnie używane są radioizotopy węgla ^{14}C i strontu ^{90}Sr , a materiałem wykorzystywanym do analizy jest kolagen lub tłuszcz z kości i ze szpiku. Co ciekawe, nowoczesne datowanie na podstawie radioizotopów uwzględnia wybuchy bomb atomowych, które znacząco podwyższały poziom izotopów w środowisku – dzięki temu możliwe jest wyróżnienie okresu przed (mniejsze stężenie danego izotopu) i po (większe stężenie danego izotopu) wybuchu, który odbył się w danym roku. W celu dokładniejszego datowania wykorzystuje się izotopy ^{210}Pb i ^{210}Po . Ze względu na krótki okres półtrwania ^{210}Pb (22,5 roku), wykorzystywany jest on do kości młodszych, którymi zajmuje się analiza sądowa [9].

Dzięki temu, rozwój analizy radionuklidów pozwala na dokładniejszą i skuteczniejszą identyfikację szczątków ludzkich, określenie ich pochodzenia, nawet z identyfikacją diety denata, wykrycie substancji użytych w przestępstwach, a tym samym przyczynia się znacząco do odnalezienia sprawcy.

Radioizotopy cieszą się popularnością wśród trucicieli ze względu na swoje unikalne właściwości. Są niepercepowalne dla ludzkich zmysłów, w szczególności nie posiadają smaku, a osoba eksponowana na izotop nie jest w stanie go wyczuć, a tym bardziej zidentyfikować. Ponadto, zatrucie radioizotopem charakteryzuje się opóźnieniem w wystąpieniu objawów – pojawiają się one po jakimś czasie, co skutecznie utrudnia szybką diagnozę. Co więcej, istnieje kilka dróg podania trucizny, różniących się „efektem działania” w zależności od

rodzaju metalu. Niektóre izotopy będą działały skuteczniej rozpylone w powietrzu, a emitowane promieniowanie będzie docierało do osoby z zewnątrz. Inne natomiast będą wykazywały większą skuteczność po podaniu do organizmu, np. z pożywieniem. Kolejną predyspozycją radioizotopów jako związków używanych do otrucia jest niespecyficzność objawów u chorego – nie są one charakterystyczne, przez co lekarze nawet w chwili śmierci pacjenta nie potrafią podać właściwej przyczyny zgonu. Co więcej, radioizotopy charakteryzuje zdolność rozpadu do innych związków (opisane wyżej). Dlatego też, po pewnym czasie analiza związków użytych do otrucia sprawia dużo problemów i może dać wyniki niepewne, niepotwierdzające w 100% źródła zatrucia. Pomimo tego, analityka toksykologiczna stara się nadążyć za nowymi przypadkami otruc z użyciem radioizotopów i używa coraz nowszych metod do jak najszybszej identyfikacji użytych związków [10]. Aby przybliżyć tę problematykę, w pracy omówiono najciekawsze przypadki zastosowania analizy toksykologicznej w zatruciach radioizotopami.

Zatrucia ^{210}Po

^{210}Po jest radioizotopem występującym w naturalnym szeregu promieniotwórczym uranowo-radowym. Jest produktem przemiany ^{210}Pb , natomiast sam ulega rozpadowi do stabilnego izotopu ^{206}Pb , jednocześnie emitując promieniowanie alfa. Jego okres półtrwania wynosi 138 dni [11]. Jako α -emiter, wykazuje właściwości toksyczne po wprowadzeniu do organizmu, głównie przez układ pokarmowy. Działa szkodliwie na poziomie komórkowym, gdyż cząsteczki α wyładowują całą swoją energię na dystansie kilkudziesięciu mikrometrów. Z tego też powodu, objawy po zatruciu polonem są bardzo mało charakterystyczne. Będą one bowiem pochodzić od konkretnych komórek, które ulegną zniszczeniu, np. niewydolność wątroby przy hepatotoksyczności lub niewydolność nerek w przypadku nefrotoksyczności. Brak specyficzności objawów jest częstym powodem złej diagnozy albo nawet jej braku. Z tego też powodu, bardzo mało przypadków zatrucia polonem zostało udokumentowanych.

Najbardziej znane to dwa spektakularne wydarzenia o tle politycznym, w których podejrzewano zatrucie tym izotopem. Był to przypadek Aleksandra Litwinienki, byłego oficera radzieckich i rosyjskich służb specjalnych (KGB/FSB) i Jasira Arafata, charyzmatycznego przywódcy Organizacji Wyzwolenia Palestyny (OWP), a później Autonomii Palestyńskiej, posiadającej mandat ONZ. U obu mężczyzn wystąpiły

takie same objawy, rozpoczynające się ostrymi reakcjami ze strony przewodu pokarmowego – wymiotami i biegunką. W dalszej kolejności następowała niewydolność organów takich jak nerki i wątroba. Ponadto, Litwinienko miał dwa dodatkowe objawy, które nie wystąpiły u Arafata – supresję szpiku i wypadanie włosów. Różnice te wskazują na różnice w ekspozycji na dawki trujące. W przypadku byłego agenta KGB wykazano, że polon został podany w jednej większej dawce. Natomiast odnośnie Jasira Arafata wysnuto przypuszczenia, że podawana była mała dawka radioizotopu przez pewien okres. Obaj zmarli w czasie 3 tygodni od momentu przyjęcia do szpitala [12].

Diagnostyka zatrucia różniła się w tych przypadkach. U Litwinienki jeszcze za życia zaczęto podejrzewać zatrucie izotopem. Wykonano testy w tym kierunku, wykrywając polon we krwi i w moczu. Następnie analiza pośmiertna objęła tkanki różnych organów (śledzionę, płuca, nerki i wątrobę) – gammakamerą zbadano poziom promieniowania. Uzyskane wyniki zgadzały się z rezultatami wcześniejszych badań krwi i moczu. Największą aktywność promieniotwórczą (równoznaczną największej zawartości ^{210}Po) wykryto w nerkach. Ponadto, przy użyciu spektrometru gamma zmierzono całkowitą ilość polonu przyjętą przez ofiarę – wynosiła ona 4,4 GBq ^{210}Po . Samo wykonanie sekcji zwłok wiązało się z ryzykiem zdrowotnym dla patologów, gdyż ciało Litwinienki nadal emitowało promieniowanie. Z tego też powodu rutynowa diagnostyka nie mogła być przeprowadzona – zrezygnowano z obserwacji próbek pod mikroskopem, zamiast tego skupiono się na historii medycznej chorego. Na podstawie wyżej wymienionych badań i konkluzji została postawiona diagnoza – śmierć przez zatrucie radioizotopem polonu [13].

Inaczej sprawa wyglądała w przypadku Jasira Arafata. Pomimo podobnych objawów jak u Litwinienki, podejrzenie zatrucia polonem i rozpoczęcie analizy w tym kierunku pojawiło się po śmierci polityka. Jedyne badania przyżyciowe uwzględniające zatrucie radioizotopem obejmowały pomiar moczu w kierunku emiterów promieniowania gamma – wynik wyszedł negatywny. Osiem lat po śmierci ponownie rozpoczęto analizę przypadku, tym razem w kierunku zatrucia ^{210}Po . W tym celu należało ekshumować zwłoki polityka. Dzień przed tą procedurą wykonano pomiar ^{222}Rn znajdującego się w powietrzu w grobie, w celu identyfikacji poziomu naturalnego zanieczyszczenia izotopami ^{210}Po i ^{210}Pb . ^{222}Rn , jako prekursor tych izotopów, pomaga w ustaleniu tła promieniowania, które może wpływać przede wszystkim na zawartość izotopów w kościach.

Kości bowiem mają tendencję do gromadzenia na sobie wszelkich zanieczyszczeń, w wyniku czego wynik może być zawyżony [14]. Następnego dnia pobrano próbki do analizy – rekomendowane do badania są tkanki miękkie i organy, które szczególnie akumulują polon. Jednakże, po 8 latach od pochowania zachowały się jedynie kości.

Pobrane kości zostały poddane specjalnej obróbce, aby usunąć powierzchowne zanieczyszczenia pochodzące od naturalnego ^{210}Po i ^{210}Pb , mogące zawyżać wynik. Zebrano również próbki okolicznej ziemi i fragmenty trumny w celu porównania wyników.

Wraz z pomiarem zawartości polonu w materiale biologicznym były również wykonywane pomiary ^{210}Pb .

Jak wspomniano wcześniej, ^{210}Pb ulega rozpadowi do ^{210}Po , dlatego też zbliżone do siebie stężenia tych pierwiastków będą wskazywać na naturalne pochodzenie, natomiast wyższe stężenie polonu – na zatrucie. Stężenie ^{210}Po było mierzone za pomocą spektrometrii alfa z porównaniem do standardu, natomiast zawartość ^{210}Pb była oceniana z użyciem spektrometrii gamma. Ze względu na długi czas między zatruciem a badaniem promieniowania, podane wyniki nie są definitywne. Czas półtrwania polonu wskazuje na to, że jeżeli doszło do zatrucia, to po 8 latach stężenie tego izotopu zmalało ponad 2 miliony razy. Dlatego też naukowcy napotkali problem z rozróżnieniem naturalnego pochodzenia ^{210}Po od tego pochodzącego z trucizny. Ponadto, jedyne próbki, które można było zanalizować, były kości, do których polon ma niskie powinowactwo. Pomimo tego, końcowy raport uwzględnił fakt wykrycia podwyższonego promieniowania w kościach i prywatnych rzeczach zmarłego. Porównanie z próbkami kontrolnymi (przypadkowe kości uzyskane taką samą drogą) potwierdziło wyniki – nigdzie nie uzyskano tak wysokich stężeń jak u Arafata [12].

Zatrucia ^{131}I

^{131}I jest radioizotopem stosowanym głównie w medycynie w celu diagnostyki i leczenia nowotworów tarczycy. Jego okres półtrwania wynosi w przybliżeniu 8 dni. Syntetyzowany jest na drodze rozszczepienia jądrowego. Dodatkowo, ^{131}I jest jednym z produktów ubocznych przemian uranu i plutonu w reaktorach jądrowych.

^{131}I może występować w różnych formach w zależności od stopnia zanieczyszczenia tego izotopu. Jako czysty związek można go zaobserwować w postaci niemetalicznego, ciemnofioletowego, krystalicznego ciała stałego. Jednakże, ^{131}I charakteryzuje się łatwością wiązania z innymi

substancjami, dlatego też znacznie częściej występuje w formie związków. Dla przykładu, w medycynie używany jest jodek sodu, zarówno w postaci stałej jako granulki, jak i roztwór wodny [15]. Natomiast w reaktorach jądrowych, po rozszczepieniu jąder, ^{131}I przyjmuje postać ciemnofioletowych oparów.

Pomimo swojego dobroczynnego działania w przypadku nowotworów tarczycy, ^{131}I jest również środkiem trującym. Aaseth i wsp. [16] w artykule z 2019 r. wspominają o możliwości wykorzystania ^{131}I do zanieczyszczenia wody pitnej i jedzenia w działaniach terrorystycznych, ze względu na łatwość wiązania się z innymi substancjami. Dodatkowo, jako produkt uboczny przemian jądrowych, stanowi szkodliwy czynnik uwalniany do środowiska w przypadku awarii reaktora [17]. W wyniku wyżej wymienionych procesów, możemy wyróżnić ekspozycję zewnętrzną lub wewnętrzną. Ekspozycja zewnętrzna na duże dawki ^{131}I może powodować oparzenia, głównie skóry i oczu. Natomiast dostanie się izotopu do wnętrza organizmu (drogą pokarmową albo oddechową) wpływa w największej mierze na tarczycę, organ biorący udział w metabolizmie jodu. Skutki zatrucia ^{131}I są spowodowane emisją promieniowania beta, które wpływa na okoliczne komórki indukując defekty w DNA, a tym samym mutacje. Tarczyca nie jest w stanie rozróżnić izotopów jodu, będzie więc wchłaniała i kumulowała każdy, który się pojawi w organizmie. Dlatego też po ekspozycji ^{131}I jest kumulowany przez ten organ, prowadząc do wzrostu prawdopodobieństwa wystąpienia nowotworów w tej okolicy [15].

Zostały jednak opisane przypadki toksycznego wpływu radioizotopu jodu na inne organy niż tarczyca. Udowodniono, że ^{131}I może kumulować się we wszystkich tkankach, których metabolizm regulowany jest przez hormony T3 i T4. ^{131}I przenoszony jest z krwioobiegiem do różnych miejsc w organizmie, a tam, gdzie dojdzie do jego kumulacji, wystąpią objawy.

Głównym organem, który bardzo dobrze wchłania hormony T3 i T4 jest wątroba. Wcześniejsze publikacje potwierdziły zależność między obecnością ^{131}I a hepatotoksycznością [18].

Analiza toksykologiczna zatruc ^{131}I opiera się na kontroli potencjalnego źródła narażenia (wody, pożywienia, powietrza), jak i na badaniu pacjenta. Podstawą do wykrycia radioaktywnego jodu jest użycie detektorów promieniowania gamma, gdyż ^{131}I emituje również to promieniowanie. W przypadku zanieczyszczenia środowiska, został zaproponowany punkt decyzyjny na wysokości 0,5 Gy – wartości powyżej wskazują na zanieczyszczenie radioizotopem. Jeżeli

chodzi o pacjenta, prowadzona jest diagnostyka w celu określenia ilości dawki przyjętej i oceny jej szkodliwości, uwzględniając w tym skutki długoterminowe (w postaci nowotworu). Najprostszym badaniem jest pomiar promieniowania z użyciem detektora promieniowania gamma, zwanego licznikiem Geigera. W celu oceny stopnia wysycenia organizmu ^{131}I używa się skanerów tarczycy albo gammakamer (używane w badaniu SPECT). Pomiary poziomu aktywności ^{131}I używane są w celu polepszenia kondycji pacjenta poprzez obniżenie poziomu radioaktywności. Jeżeli zatrucie izotopem zostało szybko wykryte, możliwa jest redukcja absorpcji z przewodu pokarmowego albo przyspieszenie eliminacji z moczem lub kałem, ograniczając ekspozycję wewnętrzną. Szybka i poprawna analityka toksykologiczna ma również znaczenie w przypadku leczenia po ekspozycyjnego na ^{131}I . Najskuteczniejszym antidotum jest podanie jodku potasu, zawierającego stabilny izotop jodu ^{127}I . Na zasadzie kompetycji dany izotop jest wchłaniany przez tarczycę – jeżeli podany zostanie stabilny jod, wyprze on radioaktywny ^{131}I i nie dojdzie do jego akumulacji [16].

Dobrze przeprowadzona analityka izotopów promieniotwórczych jest niezbędna w celu prewencji i szybkiego reagowania w przypadku zatrucia radioizotopami wynikających z zanieczyszczenia środowiska. Mimo że sytuacje te zdarzają się sporadycznie, to i tak występują. Wystarczy wspomnieć o dwóch katastrofach w elektrowniach jądrowych, które w znaczący sposób przyczyniły się do zanieczyszczenia środowiska – awaria w Czarnobylu i Fukushima.

Te wydarzenia wskazują, jak niebezpieczne mogą być zatrucia radioizotopami i jak ważna jest natychmiastowa reakcja w celu minimalizacji negatywnych skutków [17].

Niewyjaśnione przypadki opisane w doniesieniach prasowych

Inne przypadki zatrucia radioizotopami zostały opisane w literaturze obcojęzycznej lub informacje o nich pojawiały się wyłącznie w mediach.

W 2004 r. Roman Tsepov, rosyjski biznesmen, zmarł w wyniku zatrucia nieznanym materiałem [19]. Jego objawy były podobne do tych opisanych w przypadku zatrucia Aleksandra Litwinienki: wymioty, biegunka, gwałtowny spadek leukocytów. Dopiero analiza *post-mortem* wykazała zatrucie materiałem radioaktywnym, szczególnie nie zostały jednak opisane. Roman Tsepov, jak i Aleksander Litwinienko byli powiązani ze skandalem związanym z ropą naftową, co mogło mieć związek z ich śmiercią [20].

Śmierć spowodowana promieniowaniem może wynikać z dłuższej ekspozycji, jak było w przypadku Vladimira Kapluna w 1993 r. Został narażony na promieniowanie pochodzące z materiału radioaktywnego (prawdopodobnie ^{137}Cs i/lub ^{60}Co) zamontowanego w krześle, w jego biurze, co wywołało chorobę popromienną i doprowadziło do zgonu. Przyczyna została ustalona dopiero po śmierci i została powiązana z osobami trzecimi [21].

Zatrucie materiałem radioaktywnym było również rozważane w sprawie niewyjaśnionej śmierci Karen Silkwood w 1974 r., pracującej na stanowisku technika w zakładach jądrowych Kerr-McGee, gdzie wytwarzano rdzenie do reaktorów. Gdy wykryto u niej nowotwór, zainteresowała się niedopatrzieniami zasad BHP. Zebrała sfalszowane dokumenty i planowała nagłośnić sprawę w mediach. W drodze na spotkanie z dziennikarzem „New York Timesa” zginęła w wypadku samochodowym. Policyjne dochodzenie wskazywało na podejrzaną okoliczność i przypuszczano morderstwo. W trakcie śledztwa rozważano również ekspozycję na radioaktywny ^{239}Pu jako sposób trucia kobiety, co potwierdzone zostało badaniami tkanek – wykryto jego obecność w płucach. Sprawa ciągnęła się latami z licznymi procesami sądowymi. Śmierć nie została do końca wyjaśniona [22–24]. Historia została przedstawiona w popkulturze w książce „The Killing of Karen Silkwood” oraz nominowanym do Oscara filmie „Silkwood”.

Inne zastosowanie analizy izotopów w zatruciach przestępczych

Użycie analizy składu trwałych izotopów (analizy izotopowej) znalazło zastosowanie w rozwiązywaniu spraw kryminalnych. Trwałe izotopy nie rozkładają się po upływie czasu, więc można wyznaczyć ich stosunek i porównać go w badanych materiałach. Umożliwia to między innymi określenie diety osobnika. Najczęściej badaniu podlegają pierwiastki takie jak węgiel, azot, siarka, tlen [25].

Przytoczony poniżej przypadek dotyczy zatrucia pestycydami, jest to częsta metoda popełniania samobójstw, szczególnie w rejonach nisko rozwiniętych, w środowisku rolniczym [26, 27].

Przykładem śmiertelnego zatrucia insektycydem jest przypadek z Korei. Metomyl (S-metylo-N-(metylokarbamoiłoksy)-tioacetamid) jest wysoce toksycznym związkiem, w postaci stałej ma formę białych kryształów, dobrą rozpuszczalność w wodzie, bez charakterystycznego zapachu [28]. Objawy po

przyjęciu doustnym obejmują: spadek ciśnienia, zwężenie źrenic, rabdomiolizę, wymioty, biegunkę [29]. Z powodu częstych zatruć, produkcja i sprzedaż metomylu została zakazana w Korei Południowej [30].

W roku 2016 doszło do zatrucia dwóch osób w Korei spożywających wspólnie Soju – popularny lokalny napój alkoholowy. Zostały one hospitalizowane z objawami zatrucia, w wyniku którego jedna z nich zmarła. Klasyczne metody umożliwiły zidentyfikowanie substancji toksycznej – metomylu, jednak konieczne było również określenie pochodzenia związku. Wiele dostępnych produktów, pochodzących od różnych producentów zawiera w swoim składzie metomyl, a wskazanie źródła pozwoliłoby na powiązanie z osobami podejrzanymi o przestępstwo. Podjęte zostało śledztwo, w trakcie którego główny podejrzany popełnił samobójstwo. Analizie poddano spożywany przez niego napój energetyczny oraz treść żołądkową pobraną *post-mortem*. Dzięki porównaniu składu izotopowego potwierdzono związek zatrucia skażonym Soju oraz napojem użytym do popełnienia samobójstwa [30].

Analiza współczynnika trwałych izotopów umożliwiła określenie pochodzenia substancji toksycznej. Dzięki porównaniu współczynników dla węgla i azotu możliwe było wskazanie konkretnego komercyjnie dostępnego pestycydu, ponieważ są one niepowtarzalne, i wskazanie osoby winnej zatruciu.

Podsumowanie

Zatrucia radioizotopami to niewątpliwie ciekawa dziedzina analizy toksykologicznej. Brak specyficznych objawów, trudność diagnostyki i ograniczone możliwości leczenia sprawiają, że są niemal idealnym wyborem do celów przestępczych. Takie przypadki to jednak rzadkość, jest to spowodowane trudnością dostępu do tych związków, wysokim kosztem oraz potencjalnym narażeniem zdrowia samych osób planujących zbrodnię.

W literaturze opisanych zostało tylko kilka przypadków, co może być związane ze złym diagnozowaniem tych zatruć. Metody badań izotopów nie są łatwo dostępne, a biorąc pod uwagę fakt, że część z nich to metale, testy będą ukierunkowane na samo wykrycie pierwiastka, a nie budowę atomową – ta pozostanie nieznana. Część przytoczonych w pracy przykładów to mało udokumentowane przypadki lub wyłącznie podejrzenia. Wydawać by się mogło, że są to wydarzenia historyczne i ich baza toksykologiczna nie jest obecnie wykorzystywana w celach przestępczych,

jednak nie należy ignorować potencjału związków promieniotwórczych. Mogą one zostać wykorzystane jako broń radiologiczna i stwarzać zagrożenie dla populacji.

Piśmiennictwo

1. Encyclopedia Britannica, hasło "Isotope". (online) 2020. Dostępne w internecie <https://www.britannica.com/science/isotope>. Dostęp 15.02.2020.
2. Strzałkowski A. Wstęp do fizyki jądra atomowego. Wyd. 1, PWN, Warszawa 1978.
3. Zachleder V, Vítová M, Hlavová M, Moudříková Š, Mojžes P, Heumann H, Becher JR, Bišová K. Stable isotope compounds – production, detection, and application. *Biotech Adv.* 2018; 36(3): 784–797.
4. Stürup S, Hansen HR, Gammelgaard B. Application of enriched stable isotopes as tracers in biological systems: A critical review. *Anal Bioanal Chem.* 2008; 390(2): 541–554.
5. Kendi AT, Moncayo VM, Nye JA, Galt JR, Halkar R, Schuster DM. Radionuclide Therapies in Molecular Imaging and Precision Medicine. *PET Clin.* 2017; 12(1): 93–103.
6. Redman S, Graham R, Little D. Parathyroid scintigraphy. *Nucl Med Commun.* 2019;40(9):e1–e3. doi: 10.1097/MNM.0000000000001067.
7. Van den Wyngaert T, Strobel K, Kampen WU, Kuwert T, van der Bruggen W, MohanHK, Gnanasegaran G, Delgado-Bolton R, Weber WA, Beheshti M, Langsteger W, Giammarile F, Mottaghy FM, Paycha F. The EANM practice guidelines for bone scintigraphy. *Eur J Nucl Med Mol Imaging.* 2016; 43(9): 1723–1738.
8. Li W, Gou W, Li W, Zhang T, Yu B, Liu Q, Shi J. Environmental applications of metal stable isotopes: Silver, mercury and zinc. *Environ Pollut.* 2019; 252(Pt B): 1344–1356.
9. Blau S, Ubelaker DH. Handbook of Forensic Anthropology and Archaeology. 2nd ed. Routledge, New York; 2016.
10. Nemhauser JB. The polonium-210 public health assessment: the need for medical toxicology expertise in radiation terrorism events. *J Med Toxicol.* 2010; 6(3): 355–359.
11. Laboratoire National Henri Becquerel. (online) 2020. Dostępne w internecie http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm. Dostęp 16.02.2020.
12. Froidevaux P, Bochud F, Baechler S, Castella V, Augsburger M, Bailat C, Michaud K, Straub M, Pecchia M, Jenk TM, Uldin T, Mangin P. (210)Po poisoning as possible cause of death: Forensic investigations and toxicological analysis of the remains of Yasser Arafat. *Forensic Sci Int.* 2016;259: 1–9.
13. The Litvinenko Inquiry – Report. (online) 2016. Dostępny w internecie <https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20160613090324/https://www.litvinenkoinquiry.org/report>. Dostęp 12.02.2020.
14. Schrag B, Uldin T, Mangin P, Froidevaux P. Dating human skeletal remains using a radiometric method: biogenic versus diagenetic ⁹⁰Sr and ²¹⁰Pb in vertebrae. *Forensic Sci Int.* 2012; 220(1–3): 271–278.
15. Radioisotope Brief: Iodine-131 (I-131) (online) 2018. Dostępne w internecie <https://www.cdc.gov/nceh/radiation/emergencies/isotopes/iodine.htm>. Dostęp 13.02.2020.
16. Aaseth J, Nurchi VM, Andersen O. Medical therapy of patients contaminated with radioactive cesium or iodine. *Biomolecules.* 2019; 9(12): 856. doi: 10.3390/biom9120856.
17. Neta G, Hatch M, Kitahara CM, Ostroumova E, Bolshova EV, Tereschenko VP, Tronko MD, Brenner AV. In Utero Exposure to Iodine-131 from Chernobyl Fallout and Anthropometric Characteristics in Adolescence. *Radiat Res.* 2014; 181(3): 293–301.
18. Kim CW, Park JS, Oh SH, Park J-H, Shim H-I, Yoon JW, Park JS, Hong SB, Kim JM, Le TB, Lee JW. Drug-induced liver injury caused by iodine-131. *Clin Mol Hepatol.* 2016; 22(2): 272–275.
19. Roman Tsepov. (online) 2020. Dostępne w internecie https://en.wikipedia.org/wiki/Roman_Tsepov#Death_by_poisoning. Dostęp 17.02.2020.
20. Database of radiological incidents and related events – Johnston's Archive. (online) 2007. Dostępna w internecie www.johnstonsarchive.net/nuclear/radevents/2004RUS1.html. Dostęp 12.02.2020.

21. Database of radiological incidents and related events--Johnston's Archive. (online) 2007. Dostępna w internecie www.johnstonsarchive.net/nuclear/radevents/1993RUS1.html. Dostęp 12.02.2020.
22. The Nuclear-Safety Activist Whose Mysterious Death Inspired a Movie. (online) 2014. Dostępne w internecie: <https://time.com/3574931/karen-silkwood/>. Dostęp 17.02.2020.
23. The Karen Silkwood Story. (online) 2014. Dostępne w internecie <https://www.pbs.org/wgbh/pages/frontline/shows/reaction/interact/silkwood.html>. Dostęp 17.02.2020.
24. Karen Silkwood: The Case of the Activist's Death. (online) 2015. Dostępne w internecie <https://www.rollingstone.com/culture/culture-news/karen-silkwood-the-case-of-the-activists-death-52287/>. Dostęp 17.02.2020.
25. Reitsemá LJ. Laboratory and field methods for stable isotope analysis in human biology. *Am J Hum Biol.* 2015; 27(5): 593-604.
26. Lee J-W, Hwang I-W, Kim J-W, Moon H-J, Kim K-H, Park S, Gil H-W, Hong S-Y, Common Pesticides Used in Suicide Attempts Following the 2012 Paraquat Ban in Korea. *J Korean Med Sci.* 2015; 30(10): 1517-1521.
27. Mew EJ, Padmanathan P, Konradsen F, Eddleston M, Chang S-S, Phillips MR, Gunnell D. The global burden of fatal self-poisoning with pesticides 2006-15: Systematic review. *J Affect Disord.* 2017; 219: 93-104.
28. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Lannate, CID=5353758. (online) 2020. Dostępne w internecie <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lannate>. Dostęp 11.02.2020.
29. Chaouali N, Amira D, Zitouni E, Gana I, Nouioui A, Khelifi F, Belwaer I, Masri W, Ghorbal H, Hedhili A. Acute poisoning with anticholinesterase carbamate pesticides: methomyl-lannate®. *Ann Biol Clin(Paris).* 2014; 72(6): 723-729.
30. Song BY, Gwak S, Jung M, Nam G, Kim NY. Tracing the source of methomyl using stable isotope analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2018; 32(3): 235