

ПРИДНЕСТРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Т.Г. ШЕВЧЕНКО  
Естественно-географический факультет  
*Кафедра химии и методики преподавания химии*

# ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА: ОБЪЕКТЫ ЭКСПЕРТИЗЫ

*Курс лекций*

Тирасполь, 2016

УДК 543(075.8)

ББК47/48я73

X46

Составители:

**И.И. Магурян**, ст. преп.

**Т.В. Китаева**, ст. лаборант

Рецензенты:

**Т.В. Щука**, канд. хим. наук, доц.

**В.В. Люленова**, канд. хим. наук, доц.

**Химическая экспертиза: объекты экспертизы: Курс лекций /**  
Сост.: И.И. Магурян, Т.В. Китаева. – Тирасполь, 2016. – 188 с.

Курс лекций по химической экспертизе составлен в соответствии с рабочей программой спецкурса. Включает в себя характеристику и методы анализа качества основных объектов химической экспертизы.

Предназначен для студентов V курса специальности «Фундаментальная и прикладная химия» Естественно-географического факультета (специализации «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность»)..

УДК 543(075.8)

ББК47/48я73

Рекомендовано Научно-методическим советом ПГУ им. Т.Г. Шевченко

© И.И. Магурян, Т.В.Китаева, составление, 2016

# О ГЛАВЛЕНИЕ

---

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ЛЕКЦИЯ № 1. Понятие, предмет, задачи и методы химической экспертизы .....	6
ЛЕКЦИЯ №2. Судебно-химическая экспертиза. Виды судебно-химических экспертиз. Вещества и материалы как объекты криминалистического изучения. Заключение эксперта.....	11
ЛЕКЦИЯ № 3. Наркотические вещества. Классификация. Методы анализа наркотических веществ в судебной химии. Изделия для курения. Экспертиза сигарет .....	18
ЛЕКЦИЯ № 4. Яды. Общая характеристика и классификация веществ, вызывающих отравления. Методы идентификации и количественного определения ядов.....	28
ЛЕКЦИЯ № 5. Химическая экспертиза лекарственных препаратов. Методы идентификации, определения чистоты и количественного содержания лекарственных веществ в фармацевтических препаратах.....	38
ЛЕКЦИЯ № 6. Ненаркотические анальгетики. Методы экспертизы качества .....	53
ЛЕКЦИЯ № 7. Нейролептики. Антидепрессанты группы фенотиазина. Противотуберкулезные препараты. Анализ качества.....	61
ЛЕКЦИЯ № 8. Антибиотики. Классификация. Методы выделения, идентификации, количественного анализа .....	72
ЛЕКЦИЯ № 9. Основные биоорганические вещества и их определение в биологических объектах. Белки, ферменты, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы. Генетически модифицированные продукты и методы определения ГМО в продуктах питания.....	81

ЛЕКЦИЯ № 10. Пищевые продукты. Влияние факторов окружающей среды на качество продуктов питания. Пищевые добавки. Канцерогены в пище .....	95
ЛЕКЦИЯ № 11. Химико-токсикологические проблемы домашнего приготовления пищи (микотоксины, афлатоксины). Показатели качества продуктов питания. Методы исследования качества пищевых продуктов .....	106
ЛЕКЦИЯ № 12. Спиртосодержащие жидкости. Водки, коньяки, вина. Показатели качества. Виды фальсификации и методы их выявления .....	120
ЛЕКЦИЯ № 13. Жидкие парфюмерные изделия. Классификация, состав, показатели качества и методы их определения. Антифризы. Состав и методы экспертизы качества .....	130
ЛЕКЦИЯ № 14. Натуральные и синтетические волокна. Ткани. Показатели качества и методы их определения .....	141
ЛЕКЦИЯ № 15. Синтетические моющие средства (СМС). Классификация. Методы определения компонентов СМС. Показатели качества .....	150
ЛЕКЦИЯ № 16. Экспертиза качества ГСМ – горюче-смазочных материалов (бензины, дизельное топливо, керосин, мазут). Основные показатели качества и способы их установления .....	158
ЛЕКЦИЯ № 17. Пластмассы. Классификация. Показатели качества. Методы определения вредных веществ, выделяемых изделиями из пластмасс .....	165
ЛЕКЦИЯ № 18. Строительные материалы – цементы. Керамика, классификация. Стекло, виды стекол. Лаки, краски. Методы исследования, применяемые при оценке качества материалов данной группы .....	172
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	186

# ВВЕДЕНИЕ

---

---

Сферой деятельности специалистов в области химической экспертизы являются: установление вида товара или факта его фальсификации, в том числе в ходе криминалистической и таможенной экспертизы; идентификация и проверка качества лекарственных препаратов, продуктов питания, нефтепродуктов, стройматериалов и др.; оценка возможности загрязнения окружающей среды при реализации технических проектов и т. п.

Результаты, получаемые в ходе химической экспертизы различных объектов, являются мощным источником поисковой, диагностической и доказательной информации для установления сути исследуемого события, способствуют принятию обоснованных решений и установлению объективной истины, особенно при расследовании чрезвычайных происшествий и изучении нештатных ситуаций. Очевидно, что эксперты-химики соответствующего профиля необходимы правоохранительным органам, таможенной службе, органам здравоохранения, природоохранным ведомствам, различным федеральным и региональным органам управления.

Такие эксперты должны обладать комплексными знаниями на стыке аналитической химии, фармацевтической химии, экологии, технических и юридических наук.

Освоение спецкурса «Химическая экспертиза» не только расширяет возможности трудоустройства выпускников, но и повышает качество их подготовки по основной специальности.

## ЛЕКЦИЯ № 1

# ПОНЯТИЕ, ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

---

---

**Экспертиза** (от лат. *expertus* – опытный, сведущий) – исследование, проводимое лицом, сведущим в науке, технике, искусстве или ремесле, привлечённым по поручению заинтересованных лиц, в целях ответа на вопросы, требующие специальных познаний.

Экспертиза производится по вопросам, возникающим в правоотношениях между субъектами права, с целью разрешения спорных ситуаций, установления интересующих фактов. Экспертиза проводится специально привлекаемым для этого лицом – экспертом, обладающим специальными знаниями, которыми её инициаторы не обладают.

Экспертное исследование оформляется мотивированным заключением эксперта, в котором описывается ход исследования и даются ответы на поставленные вопросы. Полученное заключение является доказательством, свидетельствующим о наличии/отсутствии интересующих фактических данных в разрешении того или иного вопроса или становится основанием для судебного разбирательства.

Виды экспертиз:

По правовому статусу: судебная и внесудебная.

По объёму исследований:

- **Основная экспертиза** – впервые проводимая экспертиза.
- **Дополнительная экспертиза** – экспертиза, которую назначают в случаях возникновения новых вопросов, в отношении объекта (объектов), который исследовался в основной экспертизе. Необходимость в назначении данной экспертизы обычно возникает в случае возникновения новых обстоятельств по делу, в случае направления на экспертизу новых сравнительных образцов и т. д.

По последовательности проведения:

- **Первоначальная экспертиза** – экспертиза, проводимая в отношении определённого объекта, решающая круг вопросов, ответы

на которые не были даны ранее в проводимых исследованиях. Причем, первоначальной экспертизой может быть как основная, так и дополнительная экспертизы, так как основным критерием, указывающим на первоначальность экспертизы является уникальность вопросов, решаемых в рамках данного исследования по конкретно взятому объекту.

● **Повторная экспертиза** – экспертиза, проводимая по тем же объектам и решающая те же вопросы, что и первичная экспертиза, заключение которой признано необоснованным или вызывает сомнения.

По численности и составу экспертов:

- Единоличная экспертиза
- Комиссионная экспертиза
- Комплексная экспертиза

**По характеру использования специальных знаний:**

**Криминалистические:**

**а) Традиционные криминалистические экспертизы:**

- Баллистическая экспертиза
- Трасологическая экспертиза
- Почерковедческая экспертиза
- Техничко-криминалистическая экспертиза документов
- Дактилоскопическая экспертиза
- Портретная экспертиза
- Экспертиза холодного и метательного оружия

**б) Новые виды криминалистических экспертиз:**

- Автороведческая экспертиза
- Фоноскопическая экспертиза
- Видеотехническая экспертиза
- Взрывотехническая экспертиза
- Экспертиза восстановления уничтоженных маркировочных обозначений

**в) Криминалистические экспертизы материалов, веществ и изделий из них:**

- Экспертиза лакокрасочных материалов и покрытий
- Экспертиза объектов волокнистой природы
- Экспертиза нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов
- Экспертиза стекла и изделий из него
- Экспертиза металлов и сплавов (металловедческая экспертиза)
- Экспертиза полимерных материалов и изделий из них

- Экспертиза парфюмерных и косметических средств
  - Экспертиза наркотических средств и психотропных веществ
- Медицинские и психофизиологические экспертизы.**

**Другие виды экспертиз:**

- Военно-врачебная экспертиза
- Экспертиза проектов
- Метрологическая экспертиза
- Экспертиза промышленной безопасности: (зданий, технических условий)

Химическая экспертиза – это комплекс исследований, целью которого является определение химического состава материалов (веществ) и их взаимодействия, а также количественный анализ компонентов.

Объекты химической экспертизы веществ очень разнообразны – органические и неорганические вещества, биологические объекты. Таким образом, химическая лаборатория исследует любые объекты. Современная лаборатория может провести экспертизу, в результате которой будет установлен состав химического вещества, его основные свойства и характеристики, может ли оно применяться в быту или промышленности, каково его назначение. Более сложная химическая экспертиза веществ поможет выяснить, в каком состоянии вещество было первоначально и как оно приобрело свои нынешние свойства, химические и физические характеристики.

Также в рамках химической экспертизы веществ изучаются особенности поведения вещества в различных условиях – при высоких и низких температурах, повышенной или пониженной влажности, взаимодействии с другими веществами. К примеру, проводятся исследования способности вещества к самовозгоранию, растворению в агрессивных средах.

В определенных случаях выясняют, можно ли отнести исследуемое вещество к наркотическим препаратам, ядам, какое воздействие оказывает оно на организм человека, может ли повредить его здоровью или угрожать жизни.

Химическая экспертиза использует измерительные методы. Измерительные методы – это методы определения действительных значений показателей качества с помощью технических устройств. Они предназначены для определения физико-химических и микробиологических показателей качества.

Измерительные методы классифицируются по ряду признаков:

1. **По хронологическому:**

- ✓ классические
- ✓ современные

2. **По времени получения результатов испытаний:**

- ✓ экспресс методы
- ✓ долгосрочные методы

3. **По принципам:**

- ✓ физические
- ✓ химические
- ✓ физико-химические
- ✓ биологические
- ✓ микробиологические
- ✓ биохимические

Наиболее распространенные современные методы экспертизы:

♦ **Хроматографический метод:** основан на разделении сложной смеси веществ на компоненты с помощью сорбционных методов, то есть поглощения одного вещества другим. Назначение: определение количественных и качественных показателей веществ в пробах.

♦ **Спектральный анализ** – совокупность методов качественного и количественного определения состава объекта, основанная на изучении спектров взаимодействия материи с излучением, включая спектры электромагнитного излучения, акустических волн, распределения по массам и энергиям элементарных частиц и др.

В зависимости от целей анализа и типов спектров выделяют несколько методов спектрального анализа. *Атомный* и *молекулярный* спектральные анализы позволяют определять элементарный и молекулярный состав вещества, соответственно. В эмиссионном и абсорбционном методах состав определяется по спектрам испускания и поглощения. Масс-спектрометрический анализ осуществляется по спектрам масс атомарных или молекулярных ионов и позволяет определять изотопный состав объекта.

♦ **Рентгенофлуоресцентный метод** основан на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсив-

ности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества.

◆ Хромато-масс-спектрометрия основана на комбинации двух самостоятельных методов - хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго – идентификацию и определение строения вещества, количественный анализ.

◆ **Фотоэлектрокалометрический метод:** основан на измерении интенсивности окраски или светопоглощения окрашенных соединений в видимой области спектра в соответствии с оптическим законом Бугера – Ламберта – Беера.

■ **Реологический метод:** основан на деформации различных веществ и материалов. Реология (от греч. rheos – течение, поток) наука о деформациях и текучести вещества. Р. рассматривает процессы, связанные с необратимыми остаточными деформациями и течением разнообразных вязких и пластических материалов (неньютоновских жидкостей, дисперсных систем и др.), а также явления релаксации напряжений, упругого последействия и т.д.

Экспериментальная реология (реометрия) определяет различные реологические свойства веществ с помощью специальных приборов и испытательных машин.

Микрореология исследует деформации и течение в микрообъёмах, например в объёмах, соизмеримых с размерами частиц дисперсной фазы в дисперсных системах или с размерами атомов и молекул.

Биореология исследует течение разнообразных биологических жидкостей (например, крови, синовиальной, плевральной и др.), деформации различных тканей (мышц, костей, кровеносных сосудов) у человека и животных.

■ **Микроскопия:** изучение объектов с использованием микроскопа. Подразделяется на несколько видов: оптическая микроскопия, электронная микроскопия, многофотонная микроскопия, рентгеновская микроскопия, рентгеновская лазерная микроскопия и предназначена для наблюдения и регистрации увеличенных изображений образца.

## ЛЕКЦИЯ №2

# СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА. ВИДЫ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ. ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ КАК ОБЪЕКТЫ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТА

---

---

### **Судебно-химические экспертизы:**

1. Судебно-химическая экспертиза биологических и небιологических объектов.
2. Химико-токсикологические исследования.
3. Микроэлементный анализ биологических и небιологических объектов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

### **Задачи судебной химии:**

1. Идентификация и количественное определение важных с токсикологической точки зрения веществ для установления причины смерти;
2. Идентификация и количественное определение выделенных из биологического материала лекарственных, наркотических, психотропных и других веществ, которые могут повлиять на состояние человека;
3. Интерпретация аналитических результатов;
4. Качественный и количественный анализ вещественных доказательств небιологического происхождения (жидкости, ампулированные растворы, таблетки, порошки и др.).

Основная судебно-химическая экспертиза выясняет следующие вопросы:

- состав и название представленного вещества;
- однородность состава исследованного объекта и образца;

- отношение объекта, представленного на экспертизу, к определенным веществам: наркотическим, сильнодействующим, ядовитым, взрывчатым и д.;
- содержания в объекте какие-либо примесей;
- на содержание в исследуемом объекте вещества, которое при возникновении определенных условий могло быть ядом;
- если есть вещество, то выяснение его названия и количества;
- на содержание в исследуемом материале вредных для здоровья веществ, и каких именно.

## **Виды судебных химических экспертиз**

### **Экспертиза лакокрасочных материалов**

Экспертиза лакокрасочных материалов и покрытий (ЛКМ и ЛКП) проводится в целях определения химического состава лакокрасочного покрытия, а также для обнаружения частиц лакокрасочных материалов и покрытий, определения их природы, химсостава, вида и назначения лакокрасочных веществ и материалов, отождествления окрашенных объектов по следам, для определения видовой и родовой принадлежности.

### **Экспертиза бензина, дизельного топлива и нефтепродуктов**

Для проведения независимой экспертизы качества нефтепродуктов, ГСМ и легковоспламеняющихся жидкостей. Предметы экспертизы, на которых предполагается наличие нефтепродуктов, упаковывают (запаивают) в полиэтиленовую пленку; жидкие нефтепродукты помещают в стеклянную тару с притертой стеклянной корковой, пластмассовой (не резиновой) пробкой.

### **Экспертиза пластмасс, резин и изделий из них**

Важное место в извлечении «расшифровки» этой информации, заключенной в свойствах полимерных материалов, резин и изделий из них, и получении фактических данных о расследуемом событии отводится судебной экспертизе, в частности – криминалистической.

### **Экспертиза металлов и сплавов**

Металловедческая экспертиза металлов (сплавов) производится в целях обнаружения металлических частиц и следов металлизации на объектах, исследования качественного и количественного состава металлов и сплавов и изделий из них, установления технологии и времени изготовления изделий из металлов и сплавов,

условий их эксплуатации, видоизменений, связанных с обстоятельствами данного события.

Кроме того:

– *экспертиза объектов волокнистой породы;*  
– *наркотических и психотропных веществ, спиртосодержащих жидкостей;*

– *парфюмерных и косметических средств;*

– *экспертиза пищевых продуктов и табачных изделий.*

### **Правила проведения судебно-химической экспертизы**

В процессе проведения независимой криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий из них осуществляются следующие действия:

- рассмотрение сопутствующей документации;
- предварительное исследование предмета экспертизы;
- лабораторный анализ предмета экспертизы;
- оформление заключения эксперта в письменной форме.

**Судебно-химическая экспертиза** проводится по требованию судебно-следственных органов, а объекты судебно-химической экспертизы называются «вещественными доказательствами».

Уголовно-процессуальный кодекс Российской Федерации (УПК РФ) дает следующее определение: *вещественными доказательствами* являются предметы, которые служили орудиями совершения преступления или сохранили на себе следы преступления или были объектами преступных действий обвиняемого, а также деньги и иные ценности, нажитые преступным путем, и все другие предметы и документы, которые могут служить средствами к обнаружению преступления, установлению фактических обстоятельств дела, выявлению виновных, либо к опровержению преступления или смягчению вины обвиняемого.

В зависимости от характера вещественных доказательств и поставленных вопросов судебно-химическая экспертиза проводится либо в судебно-химических отделениях судебно-медицинских лабораторий бюро судебно-медицинской экспертизы органов здравоохранения, либо в специальных криминалистических лабораториях министерств юстиции и внутренних дел, как у нас в ПМР.

Судебно-химическая экспертиза бывает как основной, так и дополнительной экспертизой. Основная экспертиза проводится при наличии постановления, которое выдается дознавателем, следователем, прокурором или судьей, определяется судом либо лицом, ко-

торые занимаются делом об административных правонарушениях. Дополнительная экспертиза производится при экспертизе трупа либо живого лица с подачи письменного направления судебно-медицинского эксперта или определяется постановлением лица, которое назначило экспертизу.

## **Порядок проведения судебно-химической экспертизы**

### *Основные правила судебно-химического анализа (СХА)*

1. Судебно-химическая экспертиза должна быть начата в день поступления объектов на анализ. Если это невозможно, то объекты хранят в холодильнике.

2. Приступая к СХА, эксперт тщательно осматривает объекты и описывает в рабочем журнале, устанавливая полное соответствие полученных объектов с описанием их в сопроводительном документе.

3. Эксперт тщательно изучает все сопроводительные материалы и составляет план исследования.

4. Для проведения СХА расходуют 2/3 присланных объектов, 1/3 остается в архиве (для повторного анализа, если возникнет необходимость). Однако при ограниченном количестве расходуют весь объект по согласованию с приславшей организацией.

5. Исследование в зависимости от поставленных вопросов может быть проведено на определенное соединение, группу веществ или на неизвестное вещество по схеме общего СХА (скрининг-анализа).

6. Для исследования всегда нужно применять только те методы и процедуры, с которыми эксперт ранее ознакомился, владеет ими, знает все условия, сможет учесть все ошибки, которые могут возникать. Все методики должны быть заранее апробированы. Основной задачей СХА является выбор оптимального метода изолирования. Для качественного обнаружения используют предварительные и подтверждающие методы, с учетом их чувствительности и специфичности.

7. Каждое судебно-химическое исследование следует проводить как количественное, в которое оно может быть превращено на любой стадии работы.

8. Количественное определение производят во всех случаях, где это возможно и имеются соответствующие методики определения.

Количество найденных веществ относится к 100 г навески объекта и выражается в весовых единицах

9. Все методы количественного определения должны быть апробированы на той биологической матрице, которая будет использоваться для анализа (кровь, моча, ткани органов) по схеме модельных опытов.

10. Следует убедиться в химической чистоте используемых для анализа реактивов, при этом на чистоту реактивы проверяют в тех максимальных количествах, в которых они будут употреблены для анализа и теми же методами и реакциями, которые будут применены в ходе СХА.

11. Для обеспечения высокого качества производства экспертизы рекомендуется производить внутри лабораторный и внешний контроль качества, ориентированный как на метод, так и на определяемое вещество. Судебно-химическое отделение должно быть лицензировано (аттестовано).

*Бюро судебно-медицинской экспертизы состоит из трех отделов:*

1. Судебно-медицинская амбулатория (отдел освидетельствования живых лиц).

2. Морг (отдел судебно-медицинского исследования трупов).

3. Судебно-медицинская лаборатория (отдел исследования вещественных доказательств), включающая 3 отделения:

а) судебно-биологическое;

б) физико-техническое;

в) судебно-химическое.

Судебно-химические экспертизы (исследования) проводятся в судебно-химическом отделении судебно-медицинской лаборатории Бюро судебно-медицинской экспертизы (СХО СМЛ БСМЭ). Должность эксперта в настоящее время называется: *врач – судебно-медицинский эксперт судебно-химического отделения БСМЭ.*

*В Приднестровье химическая экспертиза проводится специалистами Экспертно-криминалистического центра МВД ПМР.*

## **Документация при производстве судебно-химической экспертизы**

Документация оформляется в соответствии с уголовно-процессуальным законодательством.

Каждый эксперт имеет рабочий журнал, куда вносит все данные по производимому исследованию. По каждой завершённой экспертизе оформляется «Акт судебно-химического исследования» («Заключение эксперта»). Акт составляется в двух экземплярах: один направляется лицу, назначавшему экспертизу, второй хранится в архиве СХО. Акт должен иметь подпись эксперта, печать и дату окончания оформления.

Акт составляется лично экспертом, проводившим исследование, от своего имени по определённой форме. Акт состоит из следующих разделов: вводной части, описания объектов исследования, исследовательской части (химическое исследование) и заключения (выводов).

В вводной части указывают: на основании каких документов проводили экспертизу, отделение, в котором проводили исследование, должность, Ф.И.О. эксперта, стаж работы, категорию, перечисляют полученные объекты, указывают Ф.И.О. погибшего (пострадавшего), отмечают дату начала и окончания исследования, перечисляют вопросы, подлежащие решению. Затем излагают обстоятельства дела, приводят сведения из полученных документов.

Для обеспечения конфиденциальности в СХО должны применяться меры предосторожности (выдача информации и документации только уполномоченному).

Заключение экспертизы является юридическим документом, который имеет доказательную силу.

Эксперт-химик всегда должен помнить о той большой ответственности, которую он несёт за ответы в акте судебно-химической экспертизы. Неосторожное, недостаточно точное заключение эксперта может повести к искажению направления дела и вместо помощи обвиняемому, органам дознания, суда, следствия или медицинскому учреждению принести непоправимый или трудно исправимый вред.

Профессор А. В. Степанов совершенно справедливо указывал, что всякое судебно-химическое исследование является по существу научным исследованием и отличается от чисто научного исследования только меньшей широтой заключения, касающегося лишь отдельного частного случая. Заключение по акту судебно-химической экспертизы является, поэтому научным выводом по поставленным перед экспертом-химиком вопросам и требует от него применения всех его теоретических знаний, практического опыта, умения стро-

го обсудить и убедительно обосновать полученные при проведении экспертизы данные.

Развитию токсикологической химии и совершенствованию судебно-химической (химико-токсикологической) экспертизы в первые годы Советской власти способствовал профессор А.В. Степанов.

А.В. Степанов являлся создателем и руководителем первой кафедры судебной химии (химико-фармацевтический факультет II Московского государственного университета), – был магистром фармации и магистром химии, доктором биологических наук.

## **Заключение эксперта**

Заключение эксперта состоит из трёх частей:

1. Вводная часть.
2. Исследовательская часть.
3. Выводы.

1. В вводной части указываются: а) номер и наименование экспертизы; б) сведения об органе назначившего экспертизу; в) правовое основание проведения экспертизы; г) дата поступления материалов на экспертизу и дата подписания заключения; д) сведения об экспертах.

2. Исследовательская часть. В ней излагается процесс исследования, его результаты и научное обоснование установленных фактов.

В синтезирующей части (разделе) заключения дается общая суммарная оценка результатов проведенного исследования и обоснование выводов, к которым пришёл эксперт.

3. Выводы представляют собой ответы на поставленные перед экспертом вопросы.

Принципы, на которых базируются выводы:

1) Принцип квалифицированности. Он означает, что эксперт может сформулировать такие выводы, для построения которых необходима достаточная квалификация и специальные знания.

2) Принцип определённости. Согласно ему недопустимы неопределённые, двусмысленные выводы, допускающие различные толкования.

## ЛЕКЦИЯ № 3

# **НАРКОТИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА. КЛАССИФИКАЦИЯ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА НАРКОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СУДЕБНОЙ ХИМИИ. ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ КУРЕНИЯ. ЭКСПЕРТИЗА СИГАРЕТ**

---

---

**Наркотик** (от греч. *наркωτικός* – приводящий в оцепенение) – согласно определению ВОЗ – химический агент, вызывающий ступор, кому или нечувствительность к боли. Термин обычно относится к опиатам или опиоидам, которые называются наркотическими анальгетиками.

Наркотические средства – вещества синтетического или естественного происхождения, препараты, растения, включенные в Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, в соответствии с законодательством Российской Федерации, международными договорами Российской Федерации, в том числе Единой конвенцией о наркотических средствах 1961 года.

### **Классификация наркотиков**

Существует условное деление на лёгкие и тяжёлые наркотики. По происхождению психоактивные вещества и наркотики делятся на растительные, полусинтетические (синтезируемые на основе растительного сырья) и синтетические. Существуют классификации наркотических средств как отдельно по химическому строению или клиническому эффекту, так и смешанные.

### **Законодательная классификация наркотиков**

В России государственный контроль психоактивных веществ и их прекурсоров ведётся согласно перечню наркотических средств, состоящему из четырёх списков.

1. Запрещённые к обороту наркотические средства (гашиш, героин, ДОБ, ЛСД, МДМА и др.) и психотропные вещества (метаквалон, метилфенидат и др.) из Списка I;

2. Наркотические средства (амфетамин, кодеин, кокаин, морфин и др.) и психотропные вещества (кетамин и др.), оборот которых ограничен и контролируется;

3. Ограниченные к обороту психотропные вещества (декстрометорфан, тарен и др.), для которых исключаются некоторые меры контроля;

4. Вещества, используемые в производстве психоактивных веществ, и яды, оборот которых ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля (эфедрин, серная кислота, ацетон, нитрометан, толуол и др.).

Современная российская практика также предусматривает запрет продаж средств, обладающих наркотическим эффектом, посредством постановлений Роспотребнадзора.

Известно несколько сотен типов наркотиков. По своему воздействию они подразделяются на:

- седативные (депрессанты);
- стимуляторы (uppers);
- галлюциногены (trips);
- афродизиаки (сексуальные стимуляторы).

Одни по причине своего растительного происхождения называются травяными наркотиками. Другие являются синтетическими, что означает, что они искусственно произведены из химических веществ. Большинство наркотиков – это смесь травяных и синтетических продуктов. Все эти наркотики являются психоактивными веществами, что означает, что они меняют ваш образ мышления, ощущения и поведение. Их воздействие на физическое и умственное здоровье непредсказуемо, вызывают привыкание.

### **Медицинская классификация наркотических и одурманивающих веществ**

1. Алкалоиды группы опия (морфин, кодеин, наркотин, папаверин и их синтетические производные: героин (диацетилморфин), дионин (этилморфин, промедол).

2. Производные барбитуровой кислоты (фенобарбитал, барбитал, бутобарбитал, этаминал натрия).

3. Производные 1,4-бензодиазепина (хлордiazепоксид, diaзепам, оксазепам, нитразепам).
4. Производные фенотиазина (амиазин, дипразин, левомепромазин, тиоридазин).
5. Каннабиноиды (каннабидиол, каннабиол, тетрагидроканнабинол, тетрагидроканнабиноловая кислота).
6. Фенилалкиламины (эфедрин, эфедрон, амфетамин, метамфетамин).
7. Кокаин.
8. Галлюциногены (ЛСД, псилоцибин, мескалин, фенциклидин).
9. Этиловый спирт.
10. Растворители (бензин, ацетон, трихлорэтилен, эфиры, хлороформ).
11. Второстепенные психостимуляторы (никотин, кола, кофеин).

Выпускаются экспресс – тесты на наркотики нескольких видов: для определения одного или нескольких наркотических веществ. Погрешность внутреннего контроля экспресс тестов при тестировании составляет от 0,2% до 8%.

Способ применения экспресс теста очень прост: достаточно всего на несколько секунд опустить полоску в мочу до обозначенной линии и через 5 минут увидеть результат. Главное преимущество таких тестов – это их способность обнаружить наличие наркотика в организме человека даже через 5 суток после их употребления.

Экспресс-тесты на наркотики основаны на методе иммунохроматографического анализа. Высокая чувствительность экспресс-тестов делает возможным определение биологических веществ и маркеров различных заболеваний в ничтожно малых концентрациях. Надежность тестов многократно подтверждена испытаниями, проводившимися в ведущих научно-исследовательских институтах.

Применение иммунохроматографических экспресс-тестов для выявления наркотических веществ в слюне является единственно возможным методом обследования при освидетельствовании на состояние наркотического опьянения, например, при тестировании водителей на дорогах на постах ГИБДД (по аналогии с освидетельствованием на состояние алкогольного опьянения). Используемые ранее в некоторых случаях ИХА тесты по моче в этом случае неэффективны, так как показывают факт употребления наркотиков, который мог иметь место несколько суток назад.

**Принцип работы тестов** на наркотики несколько отличается от других тест-систем. Устройство ИХА-полоски отличается тем, что в тест-зоне иммобилизованы искусственные антигены, способные специфически связываться со свободными антителами. Если исследуемый антиген (наркотик) НЕ присутствует в физиологической жидкости, участки связывания антител (эпитопы) остаются свободными, и они способны связываться с искусственными антигенами в тест-зоне, образуя темную полосу за счет конъюгированного красителя. Соответственно, если исследуемый антиген присутствует в жидкости, то антитела, связавшись с ним, уже не могут взаимодействовать с антигенами в тест-зоне, и образования темной полосы там не происходит. Но в обоих случаях (если анализ проведен правильно) происходит связывание «окрашенных» антител с вторичными антителами в контрольной зоне и образование там темной полосы. Возможные варианты при проведении анализа: одна полоса – положительный результат, две полосы – отрицательный результат, нет полос – анализ проведен неправильно.

Судебно-химическую экспертизу наркотических средств, которая решает задачи, связанные с объектами данной категории можно назвать разновидностью криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий из них.

К основным задачам судебно-химической экспертизы наркотических средств относятся:

- 1) определение природы исследуемого объекта и отнесение его к числу наркотических средств;
- 2) установление общей групповой принадлежности наркотических средств по признакам сырья, технологии переработки, условиям хранения;
- 3) установление общего источника происхождения наркотических средств по месту и способу их изготовления;
- 4) отождествление конкретных масс наркотических средств по отделенным от них частям;
- 5) обнаружение следов наркотических средств на различных предметах-носителях;
- 6) определение способа, технологии и иных характеристик кустарного производства наркотических средств.

В зависимости от задач, которые ставятся на разрешение эксперту, вопросы могут носить как диагностический, так и идентифи-

кационный характер. К вопросам, которые носят диагностический характер можно отнести следующие:

1. Является ли данное вещество (или следы которого обнаружены) наркотическим? Если да, то к какому виду оно относится?

2. Каково содержание активных компонентов в веществе, представленном на исследование?

3. Имеются ли на представленных объектах (указывается каких именно) следы наркотических веществ?

4. Содержат ли данные табачные изделия (указывается какие именно) или их остатки наркотические средства? Если да, то какие именно?

5. Каким способом получены данные наркотические средства?

6. Можно ли описываемым способом получить наркотическое средство?

7. Может ли быть использована в качестве сырья для кустарного получения наркотического средства данная растительная масса?

Идентификационный характер имеют следующие вопросы:

1. Получены ли представленные на исследование наркотические средства (указать какие именно) по единой технологии? Не изготовлены ли представленные наркотические средства (указать какие именно) на данном (указать каком) фармацевтическом предприятии?

2. Не использовано ли при изготовлении данного наркотического средства изъятого (указать, где и когда), и другого наркотического средства, изъятого (указать, где и когда), одно и то же сырье?

3. Не составляли ли ранее единой массы наркотические средства, изъятые у различных лиц, в разных местах?

Несмотря на современные возможности экспертных подразделений, при расследовании уголовных дел данной категории следователь сталкивается с рядом проблем, одной из которых является появление все большего количества и разновидностей синтетических наркотиков.

Популяризация синтетических наркотиков объясняется определенной простотой их изготовления, значительным наркотическим эффектом, большими доходами от реализации. Специалисты-химики синтезируют новые виды наркотиков в подпольных лабораториях. Отсутствие у правоохранительных органов методики выявления новых видов наркотиков не позволяет избличать преступников. Время, требуемое для выработки необходимой методики, ее утверж-

дение и направление на места весьма значительно, что отрицательно влияет на раскрытие и расследование преступления.

Таким образом, необходимо отметить, что преступления в сфере незаконного оборота наркотических средств невозможно раскрыть без производства судебных экспертиз.

Обычно экспертной оценке подвергаются вещества неизвестной природы в виде жидкостей, сыпучих материалов, выпускных форм лекарственных препаратов, растительных масс. Особой категорией объектов исследований являются следы наркотических средств и психотропных веществ в виде налетов, наслоений (иногда невидимых) на различного рода носителях (одежде, шприцах, упаковочных материалах, а также инструментах и оборудовании, используемых для их изготовления).

При решении задач обнаружения и отнесения к определенной категории контролируемых веществ (наркотические средства, психотропные, ядовитые вещества) применяются традиционные физико-химические методы: тонкослойная хроматография, газовая хроматография, в том числе с масс-спектрометрическим детектированием, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, рентгеновский фазовый анализ, дающие исчерпывающую информацию о молекулярном и структурно-групповом составе.

По мере распространения социально опасных наркотических средств, и в первую очередь героина, все большую актуальность приобретает проблема установления принадлежности веществ к одной партии, единой по признакам технологии изготовления, условий хранения и транспортировки. Для решения таких задач, как правило, достаточно комплекса признаков, выявляемых упомянутыми выше традиционными методами в рамках так называемого «химического профилирования». В более сложных ситуациях, когда требуется определить источник происхождения сырья, эффективным подходом является сравнение изотопного состава образцов методами масс-спектрометрии и ядерного магнитного резонанса. Например, спектры ЯМР героина позволяют получить информацию как о регионе произрастания макового сырья, так и об источнике поставок уксусного ангидрида.

При анализе материалов из интернета, найдены данные исследователей из г. Перми: В группе умерших за 2007 – 2010 г.г. значительно преобладают лица мужского пола, их доля составила 87%, со-

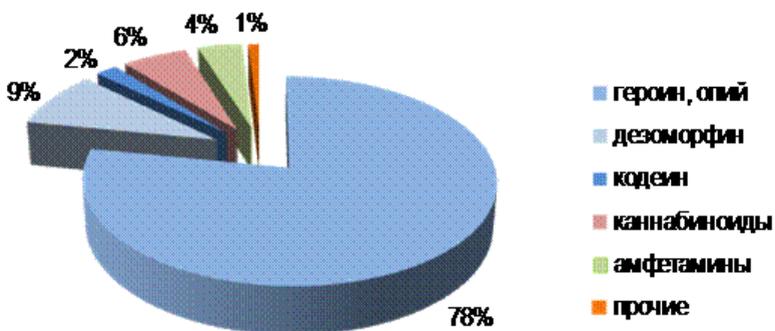


Рис. 1. Структура наркотических средств, выявленных при судебно-химических исследованиях в 2010 г.

ответственно, доля лиц женского пола – 13%. Возрастной интервал умерших составил от 20 до 39 лет, среднее значение 26 лет (медиана 29 лет).

Анализ структуры наркотических средств (рис.1), выявленных при проведении судебно-химических исследований в СХО за 2010 год, показал, что преобладающая доля принадлежит группе опиоидов и составляет 78 %, при этом дезоморфин устойчиво занимает второе место после героина и его доля составила 9%.

Значительный рост выявления дезоморфина при судебно-химических и химико-токсикологических исследованиях в г. Пермь за 6 месяцев 2011 г. подтверждает предположение о том, что происходит вытеснение достаточно дорогого героина более дешевым и доступным наркотическим средством кустарного производства, таким как дезоморфин.

Основным источником для синтеза дезоморфина является кодеин, но учитывая отсутствие в РФ лекарственных препаратов, содержащих чистый кодеин, для этой цели используют комбинированные лекарственные препараты, содержащие, кроме кодеина, парацетамол, анальгин, кофеин, фенobarбитал, которые обнаруживаются в исследованных образцах биологического материала. Вследствие кустарного синтеза дезоморфина из комбинированных кодеинсодержащих лекарственных средств образуется смесь, содержащая помимо дезоморфина, широкий спектр компонентов, включая токсические вещества – соединения йода и фосфора. В результа-

те неконтролируемой реакции получения дезоморфина, образуются различные смеси с мало изученными свойствами.

## **Виды табачных изделий**

Виды табачных изделий – совокупность курительных и некурительных табачных изделий, сходных по потребительским свойствам и способу потребления. К ним относятся сигареты, сигары, сигариллы (сигариты), папиросы, табак для кальяна, табак курительный тонкорезанный, табак трубочный, биди, кретек, табак сосательный (снюс), табак жевательный, табак нюхательный, насвай и другие табачные изделия.

В настоящее время, сигареты – самый популярный вид курительных изделий.

Наиболее безопасные сигареты вообще – это сигареты электронного типа с безникотиновым картриджем.

Для объективной экспертизы качества табачных изделий необходимо с достаточной полнотой определять не только физико-химический состав самого табака, но и продуктов его сгорания и сухой перегонки.

Показатели безопасности сигарет определяют, используя специальную курительную машину (ИСО 3308-2003). С ее помощью периодически «прокуривают» каждую марку сигарет. После «прокуривания» фильтр замачивают в специальном экстрагирующем растворе, а дальше полученную жидкость проверяют на газовом хроматографе. После обработки данных специалисты получают содержание никотина, смолы и угарного газа в дыме одной сигареты. Это и есть те данные, которые приводят на упаковке. Таким образом, выдерживать необходимые стандарты производители обязаны.

В 2009 году в России обязательная сертификация табачных изделий была отменена. Вместо сертификата соответствия качества табачной продукции в настоящее время вступил в силу закон о получении Декларации соответствия продукции техническому регламенту для производителей и распространителей табачных изделий. При проведении декларирования табачной продукции используются как данные производителя продукции, так и информация, полученная в ходе проверки качества продукции в специальных аккредитованных лабораториях.

Очень важным показателем качества курительных изделий является токсичность. Для детального изучения состава табачного

дыма широко используются высокочувствительные современные физико-химические методы анализа: капиллярная газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, оптическая спектроскопия в различных областях спектра и др. В результате этих исследований было установлено, что в главной струе дыма (которую фактически потребляет курильщик при затяжке) присутствует 3875 веществ, принадлежащих к 15 классам химических соединений.

Вполне возможно, что одни и те же вещества, ценные с точки зрения формирования аромата и вкуса, могут обладать токсическими свойствами. Так как простое принятие все новых юридических норм и законодательных актов не является единственно верным способом побуждения людей к отказу от курения, объединение соответствующих усилий табачной промышленности и здравоохранения должны продолжаться в направлении снижения опасности для здоровья и минимизации содержания вредных веществ в табачном дыме. Перечень наименований используемых в сигаретах химических добавок достигает 600, а содержание субпродуктов 20- 40% от общей массы табачной мешки.

Содержание смолы и никотина в миллиграммах на одну сигарету (мг/сиг.) не должно превышать: в дыме одной сигареты с фильтром 14 мг/сигарету и 1,2 мг/сигарету соответственно, в дыме одной сигареты без фильтра 16 мг/сиг. и 1,3 мг/сиг. соответственно.

Еще одна группа веществ, содержание которых строго регламентируется в табачных изделиях, это – пестициды. Также регламентируется – содержание радиоактивных изотопов цезия-137 и стронция-90 –  $< 120$  и  $< 50$  Бк/кг и при необходимости контролируется количественное содержание тяжелых металлов (в массовых долях) в табачном сырье и конденсате сигаретного дыма.

Согласно действующему в ПМР законодательству, лицензируется только производство табачной продукции. Однако единственная табачная фабрика в городе Дубоссары уже давно не функционирует (с 2004 года). Таким образом, потребляемая приднестровцами табачная продукция, является импортруемой, а оптовая и розничная торговля этой опасной для здоровья продукцией не регулируется государством.

Принятые в настоящее время в РФ методы оценки безопасности табака и табачных изделий должны быть направлены на соответствие требованиям ИСО/ТК 126 и международных стандартов. По международным требованиям к испытанию табака и табачных

изделий для улавливания дыма в курительных машинах применяют кембриджский фильтр.

Отбор сигарет для анализа производится с товарных складов. Обязательным пунктом является соблюдение схемы отбора проб по ГОСТ 30039-98. Подготовка сигарет для анализа проводится по ГОСТ 500-92, в котором определены обязательные условия, необходимые для стабилизации условий горения табака и определения показателей качества табачных изделий.

Основной способ технологической фальсификации сигарет – замена в табачной мешке высококачественного сырья отечественного и импортного происхождения низкокачественным или недовложением ценных компонентов отдушки, предусмотренных рецептурой. Для выявления такой фальсификации определяют вкус и аромат табачного дыма.

Известны случаи, когда под видом известных торговых марок выпускались низкосортные сигареты или сигары. Для выявления подделки кубинских сигар в Канаде разработан прибор, позволяющий отличить поддельную сигару от настоящей. Прибор идентифицирует происхождение табачного листа, в частности выращен он на Кубе или использовано сырье из других стран.

Прибор поступил на вооружение канадских таможенников. Во время первых же тестов обнаружилось немало фальшивых гаванских сигар, большинство которых поступало из Гондураса, Доминиканской Республики, США, Никарагуа, Мексики, Бразилии, Ямайки и Арубы. Пока эти приборы выпускаются в ограниченном количестве и применяются лишь в Канаде.

Так как в Приднестровье отсутствует курительная машина, то объективное определение химического состава табачного дыма в соответствии с мировыми стандартами невозможно, можно проводить химическую экспертизу качества табачной мешки сигарет.

#### ЛЕКЦИЯ № 4.

# **Я**ДЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ, ВЫЗЫВАЮЩИХ ОТРАВЛЕНИЯ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЯДОВ

---

---

По данным Всемирной федерации токсикологических центров (2000), в современном мире сложилась токсикологическая ситуация, которая вызвана ростом числа острых случайных и преднамеренных отравлений лекарственными и промышленными средствами.

ВОЗ (Международная программа химической безопасности) указывает, что частота отравлений только лекарственными препаратами возрастает из года в год практически во всех странах, причем на долю центральнодействующих средств приходится от 60 до 75 %. Злободневным вопросом выступают токсикологические аспекты наркоманий, токсикоманий и острых передозировок.

**Яд** – вещество, поступающее в организм извне, обладающее свойством оказывать химическое и физико-химическое воздействие и способное при определенных условиях даже в малых дозах вызвать отравление. Яд – понятие относительное. Одно и то же вещество в зависимости от дозы может привести к смертельному отравлению, вызвать лечебный эффект или оказаться индифферентным, а также при определенных условиях может использоваться как лекарство. Изучением отравлений занимается наука о ядах – токсикология. Она изучает физические и химические свойства ядов, вредное действие, пути проникновения, превращение ядов в организме, средства предупреждения и лечения отравлений и возможности использования действия ядов в медицине и промышленности.

**Токсин** – это яды биологического происхождения (продукт жизнедеятельности растений, животных, микроорганизмов, самого

человека). Таким образом, любой токсин – это яд, но не каждый яд является токсином.

## **Условия действия ядов**

### **Характеристики свойств самого вещества (ядовитость, путь поступления)**

Ядовитость характеризуется  $LD_{50}$ ,  $LD_{100}$ . Летальной дозой  $LD_{50}$  или  $LD_{100}$  называют среднюю дозу вещества в миллиграммах на 1 килограмм живой массы, вызывающей гибель, соответственно, 50% или 100 % подопытных животных. Этот показатель используется при характеристике острой токсичности ядовитых веществ, а также при оценке степени токсичности химических или лекарственных препаратов.

Минимальная токсическая доза – такая доза, при которой у 90% будут первые признаки отравления.

Абсолютный яд – это ядовитые вещества, которые действуют в крайне малом количестве, которые ядовиты независимо от условия их введения и для которых неизвестен антидот (цианиды).

Дистиллированная вода может стать ядом. В педиатрии есть понятие водное отравление – когда новорожденному ребёнку ставят клизму с тёплой водой, а у него из-за особенностей ЖКТ вода быстро всасывается и наступает отёк мозга. Вода должна быть солёной или холодной.

Ртуть – является ядом только при поступлении ингаляционно.

### **Условия, которые определяются организмом:**

- тренированность ферментативных систем (для веществ, для которых в организме имеются ферменты – алкоголь, морфин);
- иммунологическая чувствительность (устойчивость) – сыворотку против змеиного яда получают введением малых доз яда овцам, лошадям.
- идиопатическая чувствительность – не известно, почему яд действует не должным предполагаемым образом. Это результат несовершенного исследования организма. Например, женщина пьёт больше всех и не пьянеет – потом у неё нашли двойную почку.

## Классификация ядов

### *I. По происхождению:*

1. Ядовитые вещества, используемые в промышленности (промышленное отравление).
2. Ядовитые вещества, используемые в с/х – ядохимикаты (пестициды, фунгициды) и удобрения.
3. Ядовитые вещества, используемые в быту (бытовое отравление).
4. Лекарства (медикаментозное отравление).
5. Ядовитые вещества биологического происхождения (змеиный яд, яд насекомых).
6. Ядовитые вещества полицейского назначения (слезоточивый газ).
7. Боевые отравляющие вещества.
8. Ядовитые вещества пищевого происхождения (пищевые отравления).

### *II. По способам экстракции:*

1. Летучие вещества.
2. Вещества, экстрагируемые водой (водорастворимые).
3. Вещества, экстрагируемые органическими растворителями.

### *III. Патофизиологическая (судебно-медицинская классификация):*

1. Яды местного действия (коррозивные яды) – сильные кислоты, сильные щёлочи, едкие соли, сильные органические растворители, сильные окислители (перикись водорода). Кислоты вызывают белковую денатурацию и потерю тканями воды (сухой некроз). Щёлочи вызывают влажный некроз, в основе которого лежит процесс омыления тканей. Сильные окислители действуют подобно кислотам.

2. Резорбтивные яды – действуют при попадании в кровоток.

а) Функциональные яды – либо тормозят либо активируют какую-нибудь функцию. Они бывают церебральные (алкоголь) и общефункциональные, которые действуют на любые клетки организма (цианиды).

б) Деструктивные яды – вызывают дистрофии/некрозы. Причина смерти при них – органная недостаточность. Их подразделяют на кардиотропные (СГ), нефротропные, политропные и др. Действие деструктивных ядов связано с образованием дистрофических и некротических изменений органов и тканей, включая и место кон-

такта яда с организмом. В эту группу входят соли тяжелых металлов (ртути, меди, цинка), фосфор, мышьяк, органические соединения ртути и др.

в) Кровяные яды:

1) гемолитические (яд гадюк)

2) гемодинамические (на свёртывающую систему крови – пивки)

3) гемоглобинотропные (угарный газ, метгемоглобинообразователи):

- 1% CO во вдыхаемом воздухе – молниеносное отравление, достаточно 2-3 вдоха;

- 0,1% CO во вдыхаемом воздухе – несколько минут (5-15 мин);

- 0,01% CO во вдыхаемом воздухе – смерть может наступить в течение 20-40 мин.

4) гемопоэтические – хронические отравления. Вызывают нарушение функции крови (анемии).

Судебно-медицинское доказательство отравления должно быть результатом оценки всех собранных данных: материалов расследования, данных истории болезни, результатов секционного, гистологического и судебно-химического исследований.

Все отравления можно разделить на:

1. Случайные – к этой группе относятся отравления при несчастных случаях и медицинских ошибках.

2. Умышленные – с целью убийства и самоубийства.

3. Производственные, связанные с применением ядовитых веществ на производстве и вызванные чаще всего нарушением техники безопасности.

4. Привычные, наблюдающиеся у наркоманов, сознательно употребляющих яд (опий, морфин, кокаин, алкоголь и др.).

5. Пищевые – при использовании непригодных к употреблению пищевых продуктов, мяса больных животных, а также несъедобных растений.

Путем судебно-химического анализа часто можно установить не только яд, вызвавший отравление, но и количество поступившего в организм яда.

Токсическое действие химического вещества зависит от:

а) его дозы (токсической);

б) физических и химических свойств;

в) условий применения (путь введения, наличие и качество пищи в желудке);

г) состояния организма человека (пол, возраст, болезнь, вес, генетические факторы и др.).

Имеют значение и другие вещества, вместе с которыми вводится яд в организм. При этом действие ядов в присутствии других веществ может усиливаться – проявляется синергизм (например, барбитураты, алкалоиды вместе с алкоголем), или ослабляться.

## **Общая характеристика и классификация веществ, вызывающих отравление**

Все химические вещества, рассматриваемые токсикологией как ядовитые или сильнодействующие, при химико-токсикологическом анализе подразделяются на группы в зависимости от метода, которым они изолируются из различных биологических объектов. Несмотря на некоторую условность такой классификации, другой, более удобной в настоящее время не существует.

**Первая группа** ядовитых и сильнодействующих веществ по этой классификации включает «летучие» органические соединения, изолируемые путем дистилляции с водяным паром. Из веществ неорганической природы как исключение дистилляцией с водяным паром изолируются белый фосфор, первые продукты его окисления или восстановления.

**Вторая группа** ядовитых и сильнодействующих веществ более многочисленна. Она включает органические вещества различной химической природы, изолируемые 96% подкисленным этиловым спиртом или подкисленной водой. Эти вещества нейтрального (антифебрин, фенацетин и др.), кислотного (пикриновая, бензойная, салициловая кислоты, производные барбитуровой кислоты) и основного (алкалоиды, синтетические лекарственные вещества) характера.

Подкисленным 70% спиртом изолируются гликозиды, в частности сердечные гликозиды. При специальных заданиях проведения исследования на наличие органических кислот, фенолов и полифенолов, очевидно, целесообразно для их изолирования применить подщелоченную (например, гидроксидом натрия или бикарбонатом натрия) воду.

**Третью группу** химических веществ объединяет их способность извлекаться из биологических материалов животного и растительного происхождения различными органическими растворителями. Сюда относится большинство пестицидов.

**Четвертая группа** химических веществ – соединения металлов, мышьяка, сурьмы. Для их изолирования необходимо разрушение (окисление, минерализация) органических веществ, составляющих биологический объект исследования.

**Пятая группа** – это вещества, изолируемые диализом. Сюда относятся в первую очередь минеральные кислоты и щелочи. Этим же способом изолируют соли некоторых кислот (например, азотистой).

**Шестая группа.** В эту группу следует отнести такие химические вещества, которые требуют особых методов изолирования, отличных от указанных выше. Примерами могут служить соли фтористо- и кремнефтористоводородной кислот, для изолирования которых применяется озонирование в присутствии солей кальция или едкой щелочи или так называемые газообразные яды: окись углерода, сероводород и др.

**Группа ядовитых и сильнодействующих веществ, изолируемых дистилляцией с водяным паром**

Дистилляцией с водяным паром изолируются многие органические вещества, из которых в настоящее время представляют токсикологический интерес следующие:

- 1) синильная кислота;
- 2) ядовитые галогенопроизводные: хлороформ, хлоралгидрат, хлористый этилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, гексахлорэтан;
- 3) альдегиды и кетоны алифатического ряда: формальдегид, ацетон;
- 4) спирты алифатического ряда: метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый и изоамиловый (входят в состав сивушных масел), этиленгликоль;
- 5) сложные эфиры алифатического ряда: уксусноамиловый эфир, милнитрит;
- 6) карбоновые кислоты алифатического ряда: уксусная кислота, молочная кислота;
- 7) сероуглерод;
- 8) элементарноорганические соединения жирного ряда; из них в качестве ядовитого вещества встречается тетраэтилсвинец;
- 9) ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы;
- 10) нитропроизводные и амины ароматического ряда: нитробензол, анилин;
- 11) фенолы и фенолокислоты: фенол, крезолы, салициловая кислота;

12) фосфор и первые продукты его окисления (фосфорноватистая и фосфористая кислоты) или восстановления (фосфористый водород).

## **Методы обнаружения и количественного определения ядов**

В начале 1930-х годов на первом месте по отравлениям стояли производные барбитуровой кислоты (барбитураты, снотворные и успокаивающие). Различные препараты этого класса буквально наводнили рынок: так, их мировое производство к 1948 г. составило 30 тонн.

Вторая мировая война принесла новую волну синтетических препаратов: тяжелое время, экономические и социальные бедствия привели к поискам средств, снимающих нервное напряжение. Были созданы лекарства, получившие название антидепрессантов (успокаивающих). Все эти новые синтетические лекарства обладают и токсическим действием при приеме больших доз или при постоянном применении.

В настоящее время для определения очень малых количеств вредных веществ широко применяют такие методы, как эмиссионный спектральный анализ, атомная абсорбционная спектроскопия, полярография, различные виды хроматографии, активационный анализ и некоторые другие способы.

Неорганические яды – соли многих металлов, кислоты, щелочи, цианиды и т.п. Эти яды резко и грубо воздействуют на организм, вызывая обширные повреждения тканей или систем. Зачастую смерть наступает весьма быстро. Все неорганические яды оставляют после себя характерные «следы» и могут быть с лёгкостью обнаружены криминалистами, даже на основании одной клинической картины отравления, без специальных анализов. Террорист может воспользоваться неорганическим ядом лишь в том случае, когда он создал себе надёжное алиби, либо когда ничего другого просто не остаётся. Достоинством неорганических ядов является простота их изготовления: они идеально подходят для «кухонных» технологий.

Органические яды бывают растительного, животного, бактериального либо синтетического происхождения. Токсины являются продуктом жизнедеятельности различных живых организмов, либо получены путем сложного органического синтеза (V-газы, табун, зоман, зарин). К ярким примерам органических токсинов можно от-

нести яды змей, пауков, моллюсков, кураре, аконитин, ботулинотоксин. По силе действия эти яды часто превосходят неорганическую группу. Они трудно обнаруживаются в организме, даже при помощи современных методов криминалистики, часто маскируют отравление под какое-либо заболевание.

Естественно, что токсические свойства вещества зависят от той дозы, которая попала в организм. Например, 20 мл метанола при приёме внутрь вызовет токсическую слепоту, но не убьёт. В то же время, 150 мл метанола наверняка приведёт к летальному исходу, даже если пациенту будет оказываться медицинская помощь.

Во время Второй мировой войны США начали разработку боевого ОВ на основе ботулотоксина. В 1975 году под шифром XR был принят на вооружение армии США ботулотоксин типа А, запасы которого хранились в арсенале Пайн-Блафф. А в наши дни на основе ботулотоксина изготавливается косметическое средство для разглаживания морщин – «Ботокс».

Это миф: в литературе и кинематографе прочно прижилось представление о цианиде калия, убивающем практически мгновенно и в микроскопических дозах. Однако в реальности цианиды убивают гораздо медленнее – от десяти минут до нескольких часов. И смертельная доза цианида калия выглядит далеко не микроскопической – приблизительно 0,2 грамма для взрослого человека. Почти мгновенно действует синильная кислота, запаивая под давлением в ампулу и раскусываемая зубами. В этом случае она очень быстро всасывается слизистой рта и дыхательных путей.

## **Качественный и количественный анализ летучих ядов методом ГЖХ**

Все токсические вещества, которые относят к летучим ядам, включая элементоорганические, а также их смеси можно анализировать методом ГЖХ – газожидкостной хроматографии.

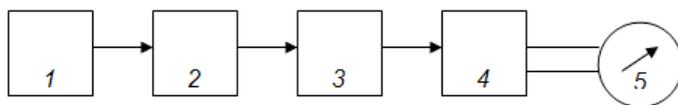
Выбор метода ГЖХ, а также конкретных условий ГЖХ – анализа определяется двумя факторами:

- 1) составом анализируемого объекта;
- 2) поставленной аналитической задачей.

Анализ водных растворов органических веществ и, в частности, водных растворов летучих ядов (биологические жидкости, дистилляты) вызывает серьезные трудности, т.к. вода из-за своего дипольного характера и связанных с этим адсорбционных эффек-

тов по отношению к твердому носителю очень медленно выходит из хроматографической колонки. В результате пики воды характеризуются сильным образованием «хвостов», которые полностью или частично перекрывают пики растворенных веществ. Кроме того, при использовании катарометра и газа-носителя – азота пик воды и пики других веществ записываются по разные стороны. Проблему анализа водных растворов снимают методы реакционной ГЖХ.

В 1960 г. Драверт, Купфер и Фельгенхауэр предложили использовать реакционную ГЖХ для прямого количественного анализа одно- и двухатомных спиртов в водных растворах, а также специально для прямого количественного определения этилового спирта в крови и метилового спирта в винах и водках. Спирты предложено переводить в кислой среде (добавка винной кислоты) в чрезвычайно летучие эфиры азотистой кислоты или в олефины и в соответствующие углеводороды. Однако две последние реакции, несмотря на их высокую чувствительность, имеют ряд ограничений, поэтому в настоящее время не применяются.



Примеры других групповых доколонирующих реакций.

#### **Спирты**

- этерификация калия этилсульфатом,
- этерификация тетраметиламмониевыми солями.

**Фенолы** – образование метиловых эфиров путем разложения фенолятов тетраметиламмония.

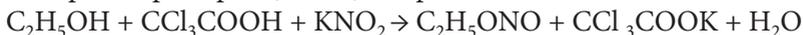
### **Количественный анализ этилового спирта в биологических жидкостях методом ГЖХ**

#### Условия анализа:

- хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 1 м и внутренним диаметром 6 мм;
- неподвижная фаза: ПЭГ с М.м. 1000 – 1500, 12 %;
- твердый носитель: сферохром-1 или сферохром-2, сферохром-3;
- температура хроматографической колонки и детектора: 75 °С;
- газ-носитель: технический азот, расход: 50 – 60 мл/мин.

- детектор: катарометр;
- объем газообразной пробы: 3 мл.

Этиловый спирт превращают в этилнитрит, используя в качестве реагентов 50 %-ный раствор кислоты трихлоруксусной и 30 %-ный раствор натрия (калия) нитрита:



По окончании реакции газообразную фазу реакционной смеси используют для ГЖХ-анализа.

В качестве внутреннего стандарта используют пропиловый (или изопропиловый) спирт. Этиловый спирт, содержащийся в биологическом материале, и добавленный к биологическому материалу пропиловый спирт переводят в этил – и пропилнитрит соответственно. Расчет содержания этилового спирта осуществляют по калибровочному графику. При определении этилового спирта в крови концентрацию этилового спирта, определенную по калибровочному графику умножают на 0,95, в моче – на 1,05.

Калибровочный график строят следующим образом:

- В качестве эталонного вещества используют 95 %-ный этиловый спирт.

- Готовят серию стандартных водных растворов этилового спирта с концентрацией: 2, 3, 4, 5 промилле. (Промилле (‰ – тысячная часть от латинского pro mille (на тысячу); 1 промилле = 0,1 %).

- Готовят водный раствор пропилового спирта с концентрацией 4 промилле.

- Составляют смеси стандартных растворов этилового спирта и стандартного раствора пропилового спирта в объемном соотношении 1:1 (по 2 мл каждого раствора).

- Используя стандартную методику проведения доколониной реакции, переводят спирты в каждой из полученных смесей в нитриты.

- При стандартных условиях проводят ГЖХ – анализ каждой смеси и получают соответствующую хроматограмму.

- Для каждой хроматограммы вычисляют отношение высоты (площади) пика этилнитрита к высоте (площади) пика пропилнитрита.

- Строят калибровочный график: зависимость отношения высоты (площади) пика этилнитрита к высоте (площади) пика пропилнитрита от концентрации этилового спирта в стандартном растворе.

## ЛЕКЦИЯ № 5

# **ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСТОТЫ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ**

---

---

Целью исследования лекарственных веществ является установление пригодности лекарственного средства для медицинского применения, т.е. соответствия его нормативному документу на данный препарат.

Экспертиза качества лекарственных препаратов включает три основных этапа:

1. Идентификация (подлинность);
2. Чистота (допустимые пределы примесей);
3. Определение количественного содержания лекарственного

вещества в препарате.

Важнейшим показателем при испытании лекарственных веществ является их идентификация или как это принято в фармакопейных статьях, подлинность. Для определения подлинности лекарственных веществ используют многочисленные методы. В современных фармакопеях упор делается на физико-химические методы.

### **Остановимся на основных физических методах.**

Достаточно стабильной константой, характеризующей вещество, его чистоту и подлинность является температура плавления. Этот показатель широко используется для стандартизации субстанций лекарственных веществ. Чистое вещество имеет постоянную температуру плавления, однако при добавлении в него примесей

температура плавления, как правило, снижается весьма существенно. Такой эффект называют пробой смешения и именно проба смешения позволяет устанавливать подлинность препарата при наличии стандартного образца или заведомой пробы. Бывают, правда и исключения, так рацемическая сульфокамфорная кислота плавится при более высокой температуре, а различные кристаллические формы индометацина отличаются температурой плавления. Т.е. данный метод является одним из показателей, позволяющих характеризовать как чистоту продукта, так и его подлинность.

Для некоторых препаратов используют такой показатель как температура затвердевания. Другим показателем, характеризующим вещество, является температура кипения или температурные пределы перегонки. Этим показателем характеризуют жидкие вещества, например, спирт этиловый. Температура кипения – менее характеристичный показатель, он сильно зависит от давления атмосферы, возможности образования смесей или азеотропов и применяется достаточно редко.

Среди других физических методов следует отметить определение **плотности, вязкости**. Методом, характеризующим подлинность препарата, является также определение растворимости его в различных растворителях. Наряду с температурой плавления, растворимость вещества является одним из параметров, по которому устанавливают подлинность и чистоту практически всех лекарственных веществ. В фармакопее установлена ориентировочная градация веществ по растворимости от очень легко растворимых – до практически не растворимых. При этом растворившимся считается вещество, в растворе которого в проходящем свете не наблюдается частиц вещества.

## **Физико-химические методы определения подлинности**

Наиболее информативными с точки зрения определения подлинности веществ являются физико-химические методы, основанные на свойствах молекул веществ взаимодействовать с какими-либо физическими факторами. К физико-химическим методам следует отнести:

### **1. Спектральные методы**

УФ-спектроскопия, Спектроскопия в видимом свете, ИК-спектроскопия. Флуоресцентная спектроскопия, Атомно-абсорбционная спектроскопия.

Рентгеновские методы анализа, Ядерный магнитный резонанс,  
Рентгеноструктурный анализ

## **2. Сорбционные методы анализа**

Тонкослойная хроматография.

Газожидкостная хроматография.

Высокоэффективная жидкостная хроматография.

Элетрофорез.

Ионофорез.

Гель-хроматография.

## **3. Массовые методы анализа**

Масс-спектрометрия.

Хроматомассспектрометрия.

## **4. Электрохимические методы анализа**

Полярография.

Электронный парамагнитный резонанс.

## **5. Использование стандартных образцов**

Для определения подлинности лекарственных веществ используют некоторые спектральные методы. Наиболее достоверным является использование низкочастотной области ИК спектроскопии, где полосы поглощения наиболее достоверно отображают данное вещество. Еще эту область называют «область отпечатков пальцев». Как правило, для подтверждения подлинности используют сравнение ИК-спектров, снятых в стандартных условиях, стандартного образца и испытуемого образца. Совпадение всех полос поглощения подтверждает подлинность препарата. Использование УФ и видимой спектроскопии менее достоверно, т.к. характер спектра не является индивидуальным и отражает только определенный хромофор в структуре органического соединения. Атомно-абсорбционная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия используются для анализа неорганических соединений, для идентификации химических элементов. Ядерный магнитный резонанс позволяет устанавливать структуру органических соединений и является достоверным методом подтверждения подлинности, однако в силу сложности приборов и дороговизны используется очень редко и, как правило, только в исследовательских целях. Флуоресцентная спектроскопия применима только для определенного класса веществ, флуоресцирующих под действием УФ излучения. При этом спектр флуоресценции и спектр возбуждения флуоресценции достаточно индивидуальны, но сильно зависят от среды, в которой растворено данное вещество.

Этот метод чаще используют для количественного определения, особенно малых количеств, поскольку он является одним из наиболее чувствительных.

Рентгеноструктурный анализ является наиболее достоверным методом подтверждения структуры вещества, он позволяет установить точную химическую структуру вещества, однако для поточного анализа подлинности просто не пригоден и используется исключительно в научных целях.

Сорбционные методы анализа нашли очень широкое применение в фармацевтическом анализе. Они используются для определения подлинности, наличия примесей и количественного определения. Эти методы основаны на принципе сорбции – десорбции веществ на определенных носителях в потоке носителя. В зависимости от носителя и сорбента подразделяют на тонкослойную хроматографию, жидкостную колоночную (аналитическую и препаративную, в том числе ВЭЖХ), газожидкостную хроматографию, гель фильтрацию, ионофорез. Два последних метода применяются для анализа сложных белковых объектов. Существенным недостатком методов является их относительность, т.е. хроматография может характеризовать вещество и его количество только при сравнении со стандартным веществом. Однако следует отметить как существенное достоинство – высокая достоверность метода и точность, т.к. в хроматографии любая смесь должна разделиться на индивидуальные вещества и результатом анализа является именно индивидуальное вещество.

Масс-спектрометрические и электрохимические методы используют для подтверждения подлинности редко.

Особое место занимают методы определения подлинности в сравнении со стандартным образцом. Этот метод используют достаточно широко в зарубежных фармакопеях для определения подлинности сложных макромолекул, сложных антибиотиков, некоторых витаминов, и других веществ, содержащих особенно хиральные атомы углерода, поскольку определить подлинность оптически активного вещества другими методами сложно или вовсе невозможно. Стандартный образец должен разрабатываться и выпускаться на основании разработанной и утвержденной фармакопейной статьи. В России существуют и применяются всего несколько стандартных образцов и для анализа используют чаще всего так называемые РСО – рабочие стандартные образцы,готавливаемые непосредствен-

но перед опытом из заведомых субстанций или соответствующих веществ.

## Химические методы установления подлинности

Установление подлинности лекарственных веществ химическими методами используется главным образом для неорганических лекарственных веществ, т.к. иных методов чаще всего нет или они требуют сложной и дорогой аппаратуры. Как уже говорилось, неорганические элементы легко идентифицируются методами атомно-абсорбционной или рентгеновской спектроскопии. В наших Фармакопейных статьях обычно используются химические методы установления подлинности. Эти методы принято делить на следующие:

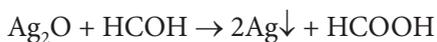
*Реакции осаждения анионов и катионов.* Типичными примерами являются реакции осаждения ионов калия с винной кислотой:



Таких реакций используется великое множество и они подробно обсуждаются на лабораторных занятиях.

*Окислительно-восстановительные реакции.*

Окислительно-восстановительные реакции используют для восстановления металлов из оксидов. Например, серебра из его окиси формалинов (реакция серебряного зеркала):



Реакция окисления дифениламина лежит в основе испытаний подлинности нитратов и нитритов.

*Реакции нейтрализации и разложения анионов.*

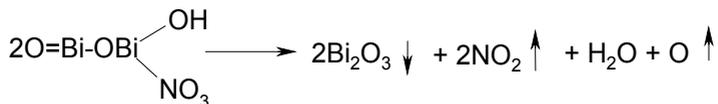
Карбонаты и гидрокарбонаты под действием минеральных кислот образуют угольную кислоту, которая разлагается до двуокиси углерода:



Аналогично разлагаются нитриты, тиосульфаты, аммониевые соли.

*Изменения окраски бесцветного пламени.* Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, меди в зеленый, калия в фиолетовый, кальция в кирпично-красный. Именно этот принцип использован в атомно-абсорбционной спектроскопии.

*Разложение веществ при пиролизе.* Метод используют для препаратов йода, мышьяка, ртути. Из используемых в настоящее время наиболее характерна реакция основного нитрата висмута, который при нагревании разлагается с образованием оксидов азота:



### **Идентификация элементоорганических лекарственных веществ**

Качественный элементный анализ используют для идентификации соединений, содержащих в органической молекуле мышьяк, серу, висмут, ртуть, фосфор, галогены. Поскольку атомы этих элементов не ионизированы для их идентификации используют предварительную минерализацию, либо пиролизом, либо опять-таки пиролизом с серной кислотой. Селен определяют по сероводороду реакцией с нитропруссидом калия или солей свинца. Йод также определяют пиролизом по выделению элементарного йода. Из всех этих реакций интерес представляет идентификация мышьяка как метод контроля примесей, но об этом позже.

*Испытания подлинности органических лекарственных веществ.*

Химические реакции, используемые для испытаний подлинности органических лекарственных веществ, можно разделить на три основных группы:

1. Общие химические реакции органических соединений;
2. Реакции образования солей и комплексных соединений;
3. Реакции, используемые для идентификации органических оснований и их солей.

Все эти реакции в конечном итоге основаны на принципах функционального анализа, т.е. реакционно-способного центра молекулы, который, вступая в реакцию, дает соответствующий ответ. Чаще всего это изменение каких-либо свойств вещества: цвета, растворимости, агрегатного состояния и т.д.

Вообще необходимо обратить внимание, что проблема подлинности лекарственных веществ является ключевой, т.к. этот факт определяет

безвредность, безопасность и эффективность лекарственного средства, поэтому такому показателю необходимо уделять большое внимание и подтвердить подлинность вещества одним методом недостаточно.

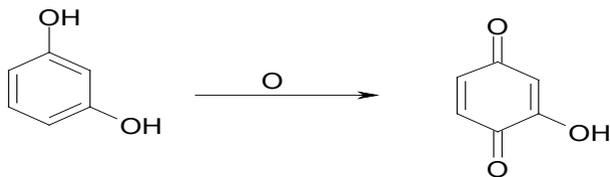
*Общие требования к испытаниям на чистоту.*

Другим не менее важным показателем качества лекарственного средства является чистота. Все лекарственные препараты, независимо от способа их получения испытывают на чистоту. При этом устанавливается содержание примесей в препарате. Условно можно разделить примеси на две группы: первая, примеси, оказывающие фармакологическое действие на организм; вторая, примеси, указывающие на степень очистки вещества. Последние не влияют на качество препарата, но в больших количествах снижают его дозу и соответственно уменьшают активность препарата. Поэтому все фармакопеи устанавливают определенные пределы этих примесей в лекарственных препаратах. Таким образом, основной критерий доброкачественности препарата – отсутствие примесей, что невозможно по природе. Понятие отсутствие примесей связано с пределом обнаружения тем или иным методов.

Физические и химические свойства веществ и их растворов дают ориентировочное представление о наличии примесей в лекарственных препаратах и регламентируют их пригодность для использования. Поэтому, чтобы оценить доброкачественность, наряду с установлением подлинности и определением количественного содержания, проводят целый ряд физических и химических испытаний, подтверждающих степень его чистоты: *Прозрачность* и *степень мутности* проводится путем сравнения с эталоном мутности, а прозрачность определяется путем сравнения с растворителем.

*Цветность.* Изменение степени цветности может быть обусловлено:

- а) наличием посторонней окрашенной примеси;
- б) химическим изменением самого вещества (окисление, взаимодействие с  $Me^{+3}$  и  $Me^{+2}$  или другие химические процессы, протекающие с образованием окрашенных продуктов. Например:



Резорцин желтеет при хранении за счет окисления под действием кислорода воздуха с образованием хинонов. При наличии, например, солей железа салициловая кислота приобретает фиолетовый цвет вследствие образования салицилатов железа.

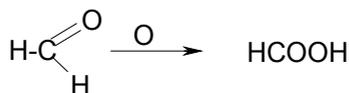
Оценка цветности проводится по результатам сравнения основного опыта с эталонами цветности, а бесцветность определяют путем сравнения с растворителем.

Очень часто используют для обнаружения примесей органических веществ испытание, основанное на их взаимодействии с концентрированной серной кислотой, которая при этом может выступать в роли окислителя или дегидратирующего средства. В результате таких реакций образуются окрашенные продукты, Интенсивность полученной окраски не должна превышать соответствующего эталона цветности.

### **Определение кислотности, щелочности, рН.**

Изменение этих показателей обусловлено:

а) изменением химической структуры самого лекарственного вещества:



б) взаимодействием препарата с тарой, например, превышение допустимых пределов щелочности в растворе новокаина за счет выщелачивания стекла;

в) поглощением газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) из атмосферы.

Для ряда лекарственных средств (и обязательно для всех инъекционных растворов) по НТД (нормативно-технической документации) предусматривается определять величины рН.

Определение качества лекарственных средств по этим показателям осуществляется несколькими способами:

а) по изменению окраски индикатора, например, примесь минеральных кислот в кислоте борной определяется по метиловому красному, который не изменяет своей окраски от действия слабой борной кислоты, но розовеет в случае наличия в ней примесей минеральных кислот.

б) титриметрический метод – например, для установления допустимого предела содержания йодоводородной кислоты, образующейся при хранении 10% спиртового раствора  $\text{I}_2$ , проводят титрова-

ние щелочью (не более 0,3 мл 0,1 моль/л NaOH по объему титранта). (Раствор формальдегида – титруют щелочью в присутствии фенолфталеина).

В ряде случаев ГФ устанавливает объем титранта для определения кислотности или щелочности.

Иногда проводят последовательное прибавление двух титрованных растворов: вначале кислоты и затем щелочи.

**Определение летучих веществ и воды.** Летучие вещества могут попасть в лекарственные средства либо вследствие плохой очистки от растворителей или промежуточных продуктов получения, либо в результате накопления продуктов разложения. Вода в лекарственном веществе может содержаться в виде капиллярной, абсорбировано связанной, химически связанной (гидратно- и кристаллогидратной) или свободной. Для определения летучих веществ и воды используют методы высушивания, дистилляции и титрование раствором Фишера.

**Примеси неорганических ионов –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3(+2)}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3(+5)}$**

недопустимые

Примеси

допустимые

Недопустимые примеси: а) примеси, имеющие токсический характер (примесь  $\text{CN}^-$  в йоде),

б) обладающие антагонистическим действием (Na и K, Mg и Ca)

Отсутствие примесей, не допускаемых в лекарственном веществе, устанавливают по отрицательной реакции с соответствующими реактивами. Сравнение в этом случае проводится с частью раствора, к которому добавлены все реактивы, кроме основного открывающего данную примесь (контрольный опыт). Положительная реакция говорит о наличии примеси и о недоброкачественности лекарственного средства.

Допустимые примеси – примеси, не оказывающие влияния на фармакологический эффект и содержание которых допускается в незначительных количествах, установленных НТД.

Для установления допустимого предела содержания примесей ионов в лекарственных средствах используются эталонные растворы, которые содержат соответствующий ион в определенной концентрации.

Заключительный этап фармацевтического анализа лекарственного вещества – количественное определение. Оно выполняется после того, как лекарственное вещество идентифицировано и установлено наличие допустимого количества примесей. Выбор оптимального метода количественного определения обуславливается, прежде всего, его возможностью оценивать лекарственное вещество по физиологически активной части молекулы. Практически сделать это сложно. Обычно количественное содержание препарата устанавливают по какому-либо его химическому свойству, связанному с наличием той или иной функциональной группы.

Для количественного анализа лекарственных веществ применяют четыре группы методов: химические, физические, физико-химические и биологические.

*Общие требования к методам количественного определения:*

1. Высокая чувствительность и специфичность основной реакции.
2. Простота и доступность методики.
3. Доступность в практике применяемых реактивов.
4. Быстрота выполнения.
5. Взаимодействие анализируемого вещества с титрантом должно протекать стехиометрически, до конца.
6. Возможность фиксации точки эквивалентности.
7. Минимальный расход реактивов и образца.
8. Точность метода.
9. Отсутствие влияния примесей, наполнителей, растворителей при анализе.

Среди физических методов определенную нишу занимают оптические методы неразрушающего контроля. К этой группе относятся методы, основанные на определении показателя преломления луча света в растворе испытуемого вещества (рефрактометрия), измерение интерференции света (интерферометрия), способности раствора вещества вращать плоскость поляризованного луча (поляриметрия). Физические и физико-химические методы строго не дифференцируют, чаще всего объединяют под названием – инструментальные методы. Для количественного анализа можно использовать те же инструментальные методы, что были рассмотрены нами для определения подлинности лекарства.

**Биологические методы анализа.** Методы количественного определения действующего вещества биологическими методами

основаны либо на их физиологическом воздействии на организм животных, либо воздействия на тест-микроорганизмы. Применяют биологические методы, когда с помощью физико-химических или химических методов не удается сделать заключение о чистоте или количестве действующего вещества или суммы действующих веществ. Примером могут служить некоторые антибиотики, эритромицин, канамицин, суммарные экстракты сердечных гликозидов, ядовитые вещества типа яда змей или пчел. Так, токсичность яда пчел проводят на голубях и обозначают в голубиных единицах. Биологическую оценку эффективности препаратов наперстянки, горицвета, строфанта проводят на лягушках, кошках или голубях и выражают соответственно (ЛЕД) лягушачьи единицы действия, (КЕД) кошачьи единицы действия или голубиные единицы действия (ГЕД). Антибиотики, которые не удается охарактеризовать физико-химическими методами, или антибиотики, содержащие несколько действующих веществ (тобрамицин, канамицин) анализируют по зоне ингибирования роста тест-микроорганизмов на плотной питательной среде. Биологические методы используют также для оценки пирогенности растворов лекарственных средств.

## **Химические методы количественного определения**

**Гравиметрический (весовой) метод.** Метод используют главным образом для неорганических соединений, редко для количественного определения некоторых алкалоидов в форме пикратов или кремневольфраматов и витаминов (например, тиамин бромид и рутина).

### **Титриметрические методы.**

Титриметрические (объемные) методы анализа основаны на точном измерении количества реактива с точно известной концентрацией (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом. После добавления каждой новой порции титранта в системе, описываемой уравнением химической реакции, устанавливается равновесие.

По мере протекания реакции равновесные концентрации определяемого вещества и титранта уменьшаются, а равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются. Когда будет израсходовано количество титранта, эквивалентное количеству титруемого вещества, реакция закончится. Этот момент называется точкой эквивалентности. На практике фиксируют точку конца титрования

(реакции), которая в какой-то степени приближения соответствует точке эквивалентности. В титриметрических методах анализа ее фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменению окраски раствора, выпадению осадка), вызываемому каким-либо из исходных соединений, продуктами реакции или специально добавленными в раствор веществами – индикаторами. В физико-химических методах анализа конечную точку титрования определяют по какому-либо фактору, например, по изменению электропроводности раствора.

Используемые в фармацевтической химии методы титрования принято делить на:

1. Кислотно-основное титрование (в водных и неводных средах);
2. Методы окисления-восстановления (редоксметрия);
3. Методы осадительного титрования;
4. Комплексонометрическое титрование;
5. Нитритометрия.

### **Кислотно-основное титрование**

В качестве титрантов используют сильные кислоты (соляная кислота, серная кислота) – ацидиметрия; или сильные основания (едкий натр, едкое кали) – алкалиметрия.

Алкалиметрию используют для количественного определения лекарственных веществ, представляющих собой:

- неорганические и органические кислоты;
- соли органических оснований (гидрохлориды, нитраты, гидрофосфаты, лактаты, гидротартраты и др.).

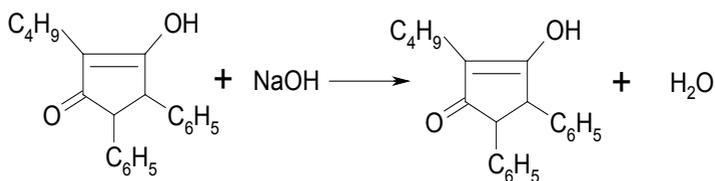
Ацидиметрию используют для определения:

- органических оснований, проявляющих в водных или спиртовых средах основные свойства;
- натриевых солей слабых неорганических и органических кислот.

### **ПРИМЕРЫ:**

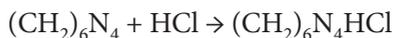
Алкалиметрия (прямое титрование): БУТАДИОН (ненаркотический анальгетик и противовоспалительное средство)

Индикатор фенолфталеин. Титрант 0,1 М; 0,05 М; 0,02 М растворы гидроксида натрия



Ацидиметрия (прямое титрование) Гексаметилентетрамин – уротропин (антисептическое средство. Бактерицидные свойства гексаметилентетрамина основаны на его способности расщепляться в кислой среде с образованием формальдегида. Особенно сильное противомикробное действие препарат проявляет в кислой среде почек и мочевыводящих путей).

Индикатор смешанный метиловый красный и метиленовый синий. Титрант 0,5М раствор кислоты хлористоводородной.



pH перехода окраски метилового красного с красной на оранжевую 4,2- 6,2

### Титрование в неводных растворителях

Метод кислотно-основного титрования в неводных растворителях применяется для количественного определения слабых кислот (барбитураты, сульфаниламиды), слабых оснований (кофеин, резерпин), солей органических оснований. Этот метод позволяет проводить определение многих лекарственных веществ, которые при титровании в водных растворах не имеют четко выраженной точки конца титрования. Под влиянием неводных растворителей изменяются кислотно-основные свойства различных веществ. В зависимости от растворителя одно и то же вещество может стать кислотой, основанием, амфотерным или нейтральным соединением, сильным или слабым электролитом. Сила или слабость кислоты или основания определяется характером его взаимодействия с растворителем.

### Методы окислительно-восстановительного титрования

В основе данных методов лежит использование окислительно-восстановительных реакций. В процессе титрования происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов взаимо-

действующих друг с другом систем. Если разность потенциалов достаточно большая (0,3-0,4 В), то окислительно-восстановительный процесс протекает до конца (поэтому возможно использовать прием прямого титрования). Точки конца титрования устанавливают с помощью специальных индикаторов (ферроин, дифениламин), растворенного крахмала – при титровании йодом, индикаторов необратимо теряющих окраску в избытке окислителя (метилловый оранжевый), безиндикаторным методом в перманганатометрии и электрохимическим методом.

В фармацевтической химии используются следующие методы:

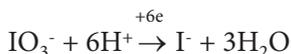
1. Йодометрия
2. Йодатометрия
3. Йодхлорометрия
4. Броматометрия
5. Перманганатометрия
6. Цериметрия

В йодометрии титрант – раствор иода в KI:

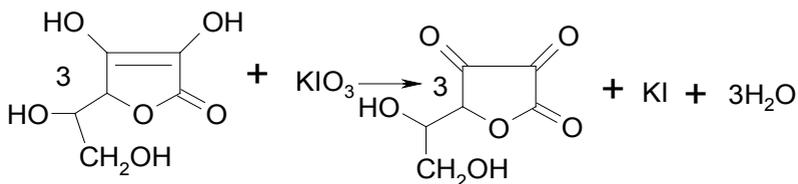
Анальгин. Индикатор крахмал. Титрант 0.1 М раствор йода.

### **Йодатометрия:**

Метод основан на использовании в качестве титранта раствора йодата калия, который в кислой среде является сильным окислителем. В основе метода лежит химическая реакция:



Йодатометрический метод рекомендован для количественного определения аскорбиновой кислоты:



В конце титрования избыток титрованного раствора йодата калия приводит к окислению йодид – иона в кислой среде и образовавшийся йод окрашивает крахмал в синий цвет.

**Йодхлорометрия.** Используют раствор йодмоноклорида, получаемый из йода и йодата калия в кислой среде.

**Броматометрия.** В качестве титранта используют раствор бромата калия.

**Перманганатометрия.** Метод основан на окислении определяемого вещества перманганат-ионами. Титрование проводят в сильно-кислой среде.

**Цериметрия.** В качестве титранта использую сульфат церия (1У).

**Осадительное титрование – Аргентометрическое титрование.**

Аргентометрическое титрование основано на реакциях осаждения галогенидов раствором нитрата серебра (титрант).

Точку конца титрования устанавливают с помощью ИНДИКАТОРОВ:

1. Образующих окрашенные осадки;
2. Образующих окрашенные комплексы;
3. Адсорбционных индикаторов;
4. Потенциометрически.

Этим методом определяют неорганические вещества, содержащие галогены. В качестве индикаторов используют, например, хромат калия, который в конце титрования образует кирпично-красный осадок хромата серебра.

**Комплексометрическое титрование.**

Метод комплексометрического титрования основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими реактивами, называемыми комплексонами, например, трилоном Б (ЛС – хлористый кальций, магния сульфат, алюминия гидроксид, цинка сульфат).

**Нитритометрия.** Метод количественного определения первичных ароматических аминов. Основан на реакции диазотирования. Точку конца титрования в нитритометрии устанавливают:

1. С помощью внутренних индикаторов: тропеолина ОО, нейтрального красного.
  2. С помощью внешних индикаторов – йодкрахмальной бумаги.
- Таким методом определяют анестезин, дикаин.

## ЛЕКЦИЯ № 6.

# НЕНАРКОТИЧЕСКИЕ АНАЛЬГЕТИКИ. МЕТОДЫ ЭКСПЕРТИЗЫ КАЧЕСТВА

---

---

Ненаркотические анальгетики одновременно оказывают обезболивающее, противовоспалительное и жаропонижающее действие. В отличие от наркотических анальгетиков не вызывают наркоманий.

### **Классификация:**

#### 1. Производные пиразолона:

- анальгин;
- бутадион;
- трибузон;
- реопирин (пирабутол).

#### 2. Производные пара-аминофенола:

- фенацетин;
- парацетамол.

#### 3. Производные салициловой кислоты:

- ацетилсалициловая кислота (аспирин);
- ацелизин;
- натрия салицилат;
- салициламид;
- метилсалицилат;
- месалазин.

#### 4. Производные пропионовой кислоты:

- ибупрофен;
- фенпрофен;
- кетопрофен;
- напроксен (напроксин).

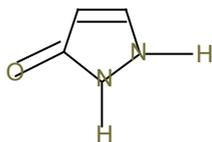
#### 5. Производные оксикама: пироксикам.

#### 6. Коксибы: целекоксиб (целебрекс).

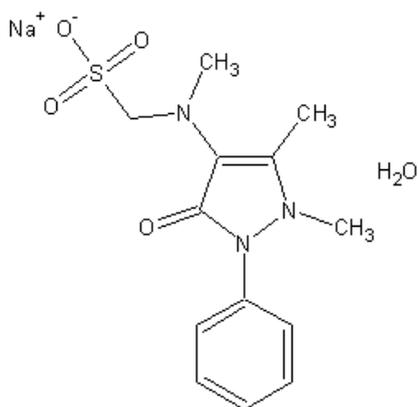
Гетероциклические ЛС: производные пиразола (анальгин, бутадион).

Пиразол – пятичленный гетероцикл ароматического характера с двумя гетероатомами азота в положениях 1 и 2. В медицине приме-

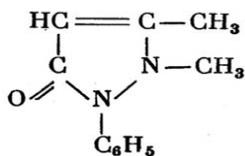
няются производные пиразолина (частично гидрированной системы), окисленная форма которого называется пиразолон-5:



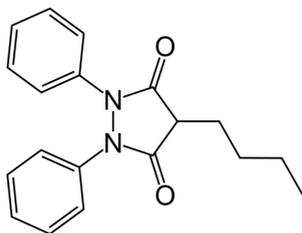
К этой группе относятся антипирин, аналгин и пропифеназон; другое лекарственное вещество – бутадиион является производным пиразолидин-3,5-диона. Препараты этого ряда относятся к группе анальгетиков – антипиретиков.



Аналгин



Антипирин



Бутадиион

Антипирин и аналгин растворимы в воде, что связано с особенностями их химического строения.

Для производных пиразолона характерно поглощение в ИК- и УФ-областях спектра. УФ- спектры имеют два максимума в интервалах 243 –245 нм и 265 – 275 нм. Данное свойство используется как для идентификации, так и для количественной оценки препаратов в лекарственных формах.

Антипирин является слабым однокислотным основанием. Водный раствор его нейтрален (рН 6,0 – 7,5).

Анальгин является натриевой солью довольно сильной замещенной сульфокислоты и поэтому его водные растворы имеют нейтральную реакцию среды (рН 6,0 – 7,5).

Как азотсодержащие органические основания, лекарственные вещества группы пиразолона образуют с общеалкалоидными реактивами осадки комплексных солей. Следует отметить особенность проведения реакции с реактивом Люголя (раствор йода в калия йодиде). Антипирин с раствором йода сначала образует бесцветный йодопирин, поэтому при добавлении первых капель реактива наблюдается обесцвечивание йода, а затем (при избытке реактива) выпадает бурый осадок комплексной соли – периодида.

В случае анальгина при действии первых капель реактива идет окисление лекарственного вещества с образованием окрашенных продуктов, а при добавлении избытка реактива – осадок периодида (или полийодида) анальгина.

## **Частные реакции**

### **Антипирин**

1) Реакция комплексообразования. За счет способности давать в водном растворе цвиттер-ион антипирин образует с железа (III) хлоридом комплексную соль красного цвета, обесцвечивающуюся при добавлении минеральных кислот.

2) Реакции электрофильного замещения.

Электрофилами являются нитрозо и нитропроизводные, а также галогены. Поэтому в отличие от анальгина антипирин не окисляется растворами йода и натрия нитрита в кислой среде, а образует продукты замещения.

Реакция образования нитрозоантипирина применяется для идентификации антипирина и его количественного определения методом фотоэлектроколориметрии. Эта реакция может быть использована также для открытия нитрит-иона.

Реакция взаимодействия с йодом лежит в основе количественного определения антипирина йодометрическим методом. При действии на антипирин избытка титрованного раствора йода образуется йодопирин и выделяется кислота йодоводородная, которую связывают натрием ацетатом, чтобы предотвратить обратную реакцию. Поскольку йодопирин может адсорбировать йод, для его извлечения добавляют хлороформ. Избыток йода титруют натрием тиосульфатом, т.е. до обесцвечивания хлороформного слоя. Параллельно проводят контрольный опыт.

### **Анальгин**

1) Реакции окисления. Анальгин проявляет выраженные восстановительные свойства, которые обусловлены наличием неустойчивой частично гидрированной системы пиразолина и гидразино-вой группировки. Кроме того, его реакционная способность усилена радикалом при С4. Способность к окислению определяет реакции идентификации, метод количественного анализа и особенности хранения.

В качестве окислителей для идентификации анальгина используют: железа (III) хлорид, серебра нитрат, натрия нитрит, калия йодат и др. Анальгин с раствором серебра нитрата сначала дает белый осадок соли серебра, затем окрашенный продукт окисления и выделение осадка металлического серебра.

При взаимодействии анальгина с калием йодатом в кислой среде сначала наблюдается малиновое окрашивание (продукты окисления анальгина), затем, вследствие восстановления йодата калия до йода, образование бурого осадка периодида.

Анальгин дает также реакцию образования берлинской лазури.

2) Реакции гидролитического расщепления. Анальгин подвергается гидролитическому расщеплению в кислой, нейтральной и щелочной среде, особенно при нагревании. Реакция кислотного гидролиза используется для идентификации анальгина: серы (IV) оксид и формальдегид обнаруживают по запаху. Кроме того, формальдегид можно подтвердить реакцией образования ауринового красителя с кислотой хромотроповой или кислотой салициловой в присутствии кислоты серной концентрированной.

3) Стабильность анальгина.

Под действием света и кислорода воздуха может происходить окисление анальгина. Поэтому фармакопея нормирует прозрач-

ность, а вследствие возможного гидролиза – кислотность и щелочность.

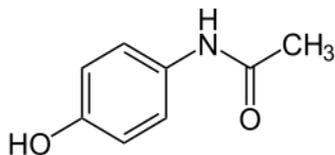
При испытании на чистоту определяется также потеря в массе при высушивании, так как аналгин является кристаллогидратом.

**Количественное определение.** На способности аналгина к окислению основано его количественное определение йодометрическим методом.

При этом идет окисление сульфитной серы до сульфатной. Во избежание преждевременного гидролиза лекарственного вещества навеску растворяют в спирте (колба сухая!), прибавляют 0,01 н. раствор кислоты хлороводородной для разложения аналгина и титруют 0,1 н. раствором йода до желтого окрашивания. Кислота необходима для гидролиза остатка натрия метилсульфоната и предотвращения окисления выделяющегося формальдегида (альдегиды окисляются в щелочной среде).

## ЛС производные п-аминофенола

К данной группе относится лекарственное вещество парацетамол.



Парацетамол является многофункциональным соединением, так как его молекула, наряду с фенольным гидроксилом, содержит блокированную остатком уксусной кислоты первичную ароматическую аминогруппу (которую можно рассматривать и как карбамидную группу). Исходя из этого, анализ качества лекарственного вещества базируется на свойствах каждой из функциональных групп и их сочетания.

Описание: Paracetamolium. Парацетамол. п-Ацетаминофенол.

Белый или белый с кремоватым или розоватым оттенком кристаллический порошок без запаха. Трудно растворим в воде, легко растворим в 95 % спирте, растворим в ацетоне и растворах едких щелочей, практически нерастворим в эфире.

Лекарственные формы: порошок, таблетки.

Жаропонижающее, болеутоляющее средство.

*Кислотные свойства:* за счет фенольного гидроксила препарат образует со щелочами, с солями тяжелых металлов – феноляты.

Соль парацетамола с железа (III) хлоридом окрашена в сине-фиолетовый цвет.

*Реакции окисления:*

При кипячении с кислотой хлороводородной разведенной парацетамол подвергается гидролитическому расщеплению с образованием кислоты уксусной и *p*-аминофенола. Последний окисляется калия дихроматом в хинонимин, который вступает во взаимодействие с непрореагировавшим *p*-аминофенолом. В результате реакции образуется индаминовый краситель (по свойствам родственный индофенолу) фиолетового цвета.

Наличием в молекуле парацетамола фенольного гидроксила обусловлена реакция образования азокрасителя. Препарат растворяют в щелочи и добавляют 1-2 капли свежеприготовленной соли диазония. Появляется красное окрашивание. Азокраситель можно получить также после гидролиза карбамидной группы и получения соли диазония по аминогруппе *p*-аминофенола. В качестве азосоставляющей можно использовать какой-либо фенол (например,  $\beta$ -нафтол).

**Анализ чистоты**

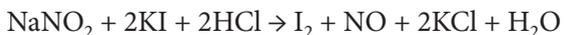
В парацетамоле регламентируется примесь *p*-аминофенола (не более 0,01 % в препарате) и *p*-хлорацетанилид (не более 0,001 %). Для идентификации *p*-аминофенола препарат растворяют в спирте метиловом, добавляют раствор натрия нитропрусида и раствор натрия карбоната, через 30 минут сравнивают окраску с раствором сравнения (ФС).

Примесь *p*-хлорацетанилида определяют тонкослойной хроматографией.

**Количественное определение**

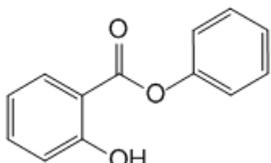
Количественное определение парацетамола проводят с помощью метода нитритометрии. Сначала лекарственное вещество подвергают кислотному гидролизу, затем титруют натрия нитритом, используя в качестве индикатора йодкрахмальную бумагу.

В точке эквивалентности натрия нитрит реагирует с калия йодидом, выделившийся йод окрашивает крахмал в синий цвет:

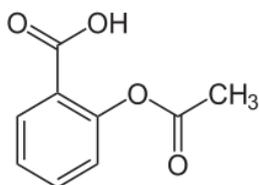


Реакция образования соли диазония идет во времени, поэтому особенностью нитритометрии является медленное титрование. Кроме того, соль диазония из-за неустойчивости необходимо стабилизировать. Для этого в реакционную среду добавляют калия бромид, а титрование проводят при температуре 18 – 20 °С.

### **Эфиры кислоты салициловой**



Фенилсалицилат



Ацетилсалициловая кислота

### **Кислотные свойства**

Фенилсалицилат и кислота ацетилсалициловая образуют соли со щелочами. Кроме того, кислота ацетилсалициловая, в отличие от фенилсалицилата, взаимодействует с натрия гидрокарбонатом за счет наличия в ее структуре свободной карбоксильной группы, но не образует комплекс с железа (III) хлоридом.

Фенилсалицилат плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в водно-спиртовом растворе, а затем добавляют раствор железа (III) хлорида. Комплекс окрашен в фиолетовый цвет.

### **Гидролитическое разложение**

Известно, что данные соединения легко подвергаются гидролизу под действием кислот, щелочей и воды. Образующиеся после гидролиза вещества открываются соответствующими реакциями. Например, обнаружение кислоты салициловой осуществляют после гидролиза по образованию комплекса фиолетового цвета с железа (III) хлоридом и арилметанового красителя (красного цвета).

Наиболее лабильна сложноэфирная группа у кислоты ацетилсалициловой. Поэтому необходимо предпринимать особые предосторожности, как при количественном определении, так и при хранении.

### **Анализ чистоты**

В *фенилсалицилате* не должно быть примеси *кислоты салициловой, натрия салицилата, фенола*. Препарат встряхивают с водой, примеси растворяются в воде и при добавлении раствора железа (Ш) хлорида окрашивают раствор в фиолетовый цвет.

Регламентируется содержание *кислоты салициловой* в *кислоте ацетилсалициловой*. Препарат растворяют в спирте (для предотвращения гидролиза сложноэфирной группы), добавляют железо-аммонийные квасцы и измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 520$  нм. Содержание примеси не должно превышать более 0,05 %.

### **Количественное определение**

Общий метод для анализа *фенилсалицилата* и *кислоты ацетилсалициловой* – метод нейтрализации (обратный способ). В течение 1,5 часов проводят щелочной гидролиз сложного эфира. Избыток титрованного раствора щелочи, натрия фенолята, динатриевой соли салициловой кислоты, оттитровывают кислотой хлороводородной по индикатору бромкрезоловому пурпурному. Изменение окраски индикатора происходит при переходе динатриевой соли салицилата в мононатриевую соль (рН – нейтральная).

Для *кислоты ацетилсалициловой* ГФ предлагает прямой способ метода нейтрализации. Предотвращая гидролиз, препарат растворяют в спирте, определение проводят при 8 – 10 °С.

Мэ = М.м. Индикатор – фенолфталеин.

## ЛЕКЦИЯ № 7.

# НЕЙРОЛЕПТИКИ. УСПОКОИТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА ГРУППЫ 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИНА. ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫЕ ПРЕПАРАТЫ. АНАЛИЗ КАЧЕСТВА

---

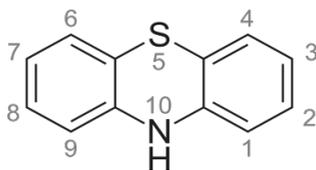
---

Производные фенотиазина (аминазин, сонapakc и др. нейролептики).

В основе химического строения лекарственных веществ данной группы лежит гетероциклическая система фенотиазина (дибензтиазина), включающая гетероатомы азота и серы.

По фармакологическому действию препараты группы фенотиазина делят на антипсихотические, или нейролептики (к ним относятся 10-алкилпроизводные) и антиаритмические (10-ацилпроизводные).

Лекарственные вещества данной группы отвечают общей формуле:



### Антипсихотические средства

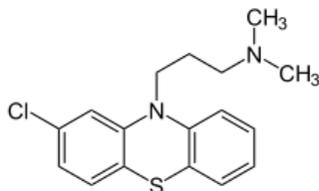
Лекарственные вещества фенотиазинового ряда, обладающие антипсихотическим (нейролептическим) эффектом применяют в клинике около 50 лет для лечения шизофрении, психозов и других ажитированных состояний. Фармакологический эффект производных фенотиазина связан с блокадой дофаминовых рецепторов. По структуре заместителя при N10 нейролептики ряда фенотиазина подразделяют на содержащие:

– алифатический радикал (аминазин, пропазин, тизерцин и др.);

- пиперидиновый фрагмент (неулептил, соннапакс и др.);
- содержащие пиперазиновый фрагмент (трифтазин, фторфеназин, этаперазин и др.).

Характер заместителя при N10 влияет также и на фармакологический эффект.

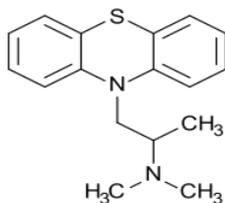
В мировой медицинской практике применяют около 40 нейролептиков ряда фенотиазина из синтезированных более 5000 соединений. Поиск новых лекарств этого ряда продолжается.



Аминазин

Белый или белый со слабым кремовым оттенком мелкокристаллический порошок. Слегка гигроскопичен, темнеет на свету. Очень легко растворим в воде, легко растворим в спирте и хлороформе, практически нерастворим в эфире и бензоле.

Лекарственные формы: драже, растворы для инъекций.



Дипразин

Белый кристаллический порошок. Очень легко растворим в воде, легко растворим в спирте и хлороформе, практически нерастворим в эфире.

Лекарственные формы: таблетки покрытые оболочкой, раствор для инъекций.

## Связь между химическим строением и фармакологическим действием

Наряду с психотропным и антиаритмическим фармакологическим эффектом, лекарственные препараты группы фенотиазина обладают и другими видами активности: антигистаминной, холинолитической, гипотермальной и др.

Фармакологический эффект зависит, главным образом, от строения радикала при N10. Так нейролептики (аминазин, пропазин, трифтазин и др.) содержат три углеродных атома в главной цепи алифатического фрагмента; обладающий антигистаминным действием дипразин – два углеродных атома.

Радикалы при C<sub>2</sub> потенцируют фармакологическую активность.

## **Химические свойства и анализ качества**

### **Кислотно-основные свойства**

Большинство лекарственных веществ группы фенотиазина являются солями сильных минеральных кислот и органических азотистых оснований. Основания выделяются из растворов препаратов действием разбавленных растворов щелочей, карбонатов, аммиака. Как соли азотистых оснований, взаимодействуют с общеалкалоидными осадительными реактивами (Майера, Драгендорфа, Бушарда, Вагнера, танином, пикриновой кислотой и др.). Некоторые из осадков хорошо кристаллизуются и имеют определенную температуру плавления. Так как основания препаратов группы фенотиазина не кристаллические, а аморфные или маслообразные, то определение температуры плавления комплексов с общеалкалоидными реактивами имеет определенное значение в анализе их качества. ГФ рекомендует определение t°пл. пикрата трифтазина.

Некоторые комплексные соединения препаратов данной группы с реактивом Драгендорфа имеют характерную форму кристаллов, что используют в токсикологической химии.

С палладия хлоридом (II) изучаемые препараты образуют комплексы синего цвета, используемые и для количественного определения лекарственных форм методом фотоэлектроколориметрии.

### **Восстановительные свойства**

Наиболее важным свойством препаратов группы фенотиазина, определяющим анализ их качества, является чрезвычайно легкая способность к окислению. Процессы окисления сложны.

Окрашивание зависит от характера радикала при C<sub>2</sub> и не зависит от характера окислителя. В качестве окислителей национальные фармакопеи используют различные реактивы: бромная вода раствор калия бромата в кислой среде (ФС), серная кислота концен-

трированная (Британская фармакопея), железа (III) хлорид в кислой среде и церия (IV) сульфат (Японская фармакопея) и др.

### **Другие реакции**

В препаратах гидрохлоридах определяют хлорид-ион. При этом на раствор препарата действуют раствором щелочи для осаждения основания, а в фильтрате, подкисленном азотной кислотой, определяют хлорид-ион реакцией с серебра нитратом. Непосредственно на препарат действовать серебра нитратом нельзя, так как последний будет окислять систему фенотиазина, и некоторые нитраты (например, амиазиана) нерастворимы в воде.

Этмозин и этацизин, содержащие уретановую группировку, подвергаются гидролитическому разложению. По этанольному остатку уретана можно провести иодоформную пробу. Амидная группировка этих же препаратов при N10 позволяет провести гидроксамовую пробу, а также гидролиз с последующим определением его продуктов.

### **Методы количественного определения**

Нормативным методом количественного определения индивидуальных препаратов является кислотно-основное титрование в неводной среде. Кроме того возможны и другие способы количественного определения:

- алкалометрия по остатку связанной соляной кислоты;
- гравиметрия (весовой формой может быть основание препарата, или продукт взаимодействия с общеалкалоидными осадительными реактивами);
  - метод Кьельдаля;
  - нефелометрия (по взаимодействию с общеалкалоидными осадительными реактивами);
  - экстракционная фотометрия (по взаимодействию препаратов как слабых оснований с кислотными индикаторами, например, метиловым оранжевым, бромтимоловым синим, бромфеноловым синим и др.);
  - другие физико-химические методы (спектрофотометрия, ВЭЖХ).

Количественное определение препаратов в лекарственных формах (драже, таблетках, растворах для инъекций) осуществляют с помощью различных физико-химических методов (УФ- спектрофо-

тометрия, фотоэлектроколориметрия), а также методом Кьельдаля и цериметрически.

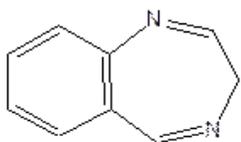
### Стабильность

Чувствительность препаратов группы фенотиазина к окислению обуславливает хранение их герметично закрытыми в склянках темного стекла в защищенном от света сухом месте.

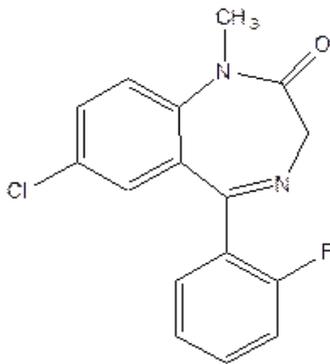
Растворы для инъекций стабилизируют добавлением антиоксидантов (смесь натрия сульфита, натрия метабисульфита, кислоты аскорбиновой).

### Производные 1,4 бензодиазепина (фенозепам и др.)

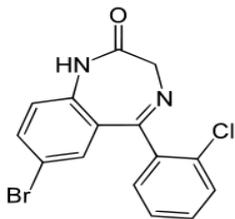
По фармакологическому действию препараты этой группы относятся к седативным средствам, т.е. обладающим успокаивающим эффектом при минимальном воздействии на двигательные и мыслительные функции. В отличие от нейролептиков, не обладают антипсихотической активностью. В медицинской практике бензодиазепины применяются с начала 60-х годов. В основе их химического строения лежит бициклическая система 1,4-бензодиазепина.



1,4-бензодиазепин



Флудиазепам



Феназепам

Белый или белый с кремоватым оттенком кристаллический порошок. Нерастворим в воде, мало растворим в спирте.

Лекарственные формы: таблетки, раствор для инъекций в специальном растворителе.

В мировой медицинской практике применяют около двадцати препаратов группы 1,4-бензодиазепина, незначительно отличающихся по структуре и фармакологическому действию (диазепам, нозепам и др.). Продолжается поиск и внедрение новых лекарств этой группы. Примером могут служить два сравнительно новых препарата – алпрозалам и триазолам, имеющих трициклическую структуру, включающую бензодиазепиновый фрагмент.

### **Общие физические свойства**

Все препараты данной группы имеют окрашивание от слабого желтого до лимонно-желтого. Все препараты плохо или практически не растворимы в воде. Плохая растворимость связана с тем, что бензодиазепины, содержащие в молекуле азометиновый фрагмент, являются внутренними основаниями Шиффа, для которых характерна гидрофобность.

Все препараты имеют определенную температуру плавления.

Общий бензодиазепиновый цикл в сочетании с фенильным радикалом, карбонильной группой и заместителями обуславливает характерность поглощения света в ИК- и УФ- областях спектра.

Указанные выше свойства используют для определения подлинности препаратов группы бензодиазепина.

### **Химические свойства и анализ качества**

Особенности химического строения лекарственных веществ группы 1,4-бензодиазепина позволяют классифицировать их свойства и реакции следующим образом:

1. Кислотно-основные свойства;
2. Реакции окисления;
3. Гидролитическое расщепление с последующим определением продуктов гидролиза;
4. Доказательство ковалентно связанного атома галогена;
5. Частные реакции.

### **Кислотно-основные свойства**

Хлозепид и мезапам обладают выраженными основными свойствами. Нитразепам, феназепам, нозепам являются амфолитами. Основные свойства им придает азометиновый фрагмент, а кислот-

ные – способность к лактим-лактамной и кето-енольной таутомерии, обусловленной подвижностью атома водорода метиленовой группы. Кислотные свойства данных препаратов обуславливают их растворение в щелочах и образование нерастворимых комплексных соединений с солями тяжелых металлов, например,  $\text{Co}^{2+}$ .

Благодаря азометиновой группе, как центру основности, все препараты группы бензодиазепина растворяются в разбавленных кислотах, образуют осадки с общеалкалоидными реактивами. Некоторые осадки (например, с реактивами Драгендорфа и Майера) имеют характерные формы кристаллов.

### **Реакции окисления**

Частично гидрированный бензодиазепиновый цикл молекул препаратов данной группы объясняет их легкую способность к окислению в различных условиях. В качестве окислителей используют реактив Марки, калия перманганат и др. реактивы.

Феназепам при нагревании с раствором кислоты хлорной образует продукт окисления желто-зеленого цвета с зеленой флуоресценцией. Аккуратное плавление феназепама приводит образованию окрашенного в красно-фиолетовый цвет плава.

### **Гидролитическое расщепление**

Реакции гидролитического расщепления и определение продуктов гидролиза используют для определения подлинности и количественного определения препаратов группы бензодиазепина.

Жесткое расщепление препаратов при нагревании с кристаллическим гидроксидом натрия в открытом тигле приводит к выделению аммиака (или соответствующего амина). Некоторые препараты (нозепам, феназепам) образуют при таком взаимодействии со щелочью и окрашенные плавы из-за проходящего параллельно расщеплению окислению.

При кислотном гидролизе разрыву подвергаются и амидная, и азометиновая группы. Образующиеся при этом производные бензофенона окрашены в желтоватый цвет, лучше поглощают в УФ- области спектра. При гидролизе деблокируется первичная ароматическая аминогруппа и далее можно проводить реакцию образования азокрасителя (испытание подлинности или фотоэлектроколориметрия), или нитритометрическое количественное определение.

Нитразепам способен также к образованию азокрасителя после восстановления нитрогруппы (подобно левомицетину, нитроксолину).

### **Определение ковалентно связанных атомов галогенов**

Определение органически связанных атомов галогенов проводят после минерализации в виде галогенид-ионов реакцией с серебра нитратом. Минерализацию проводят различными способами:

1. Сжигание в колбе с кислородом;
2. Нагревание с растворами щелочей в присутствии цинка;
3. Другие методики.

Открыть ковалентно связанный атом галогена можно и пробой Бельштейна. При этом несколько кристалликов препарата на медной проволоке вносят в пламя, которое окрашивается в яркий светло-зеленый цвет.

### **Методы количественного определения**

Индивидуальные лекарственные вещества группы бензодиазепина количественно определяют методом кислотно-основного титрования в среде уксусного ангидрида или ледяной уксусной кислоты как однокислотные основания.

Количественное определение препаратов группы бензодиазепина можно провести методами нитритометрии, Кьельдаля, аргентометрии после минерализации атомов галогенов и сжиганием в колбе с кислородом. Однако перечисленные способы уступают кислотно-основному титрованию по точности и трудоемкости и, поэтому, применяются редко.

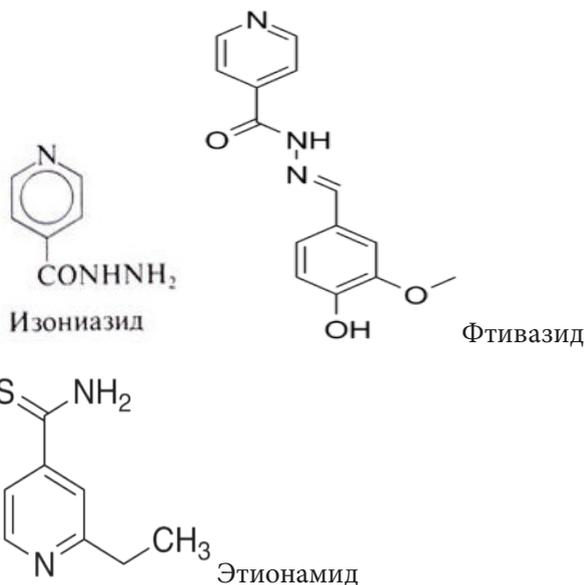
Количественное определение препаратов данной группы в лекарственных формах проводят с помощью различных физико-химических методов (УФ- спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия, флуориметрия, ВЭЖХ).

### **Чистота**

Специфическими примесями препаратов группы бензодиазепина являются соответствующие аминокбензофеноны, как исходные вещества при синтезе или продукты разложения. Определяют их с помощью хроматографии в тонком слое, УФ- спектрофотометрии и других физико-химических методов.

### **Производные изоникотиновой кислоты (изониазид и др. противотуберкулезные препараты)**

К производным пиридин-4-карбоновой (изоникотиновой) кислоты относятся



и др. противотуберкулезные средства.

## **Анализ качества индивидуальных лекарственных веществ**

### **Изониазид**

#### ***Кислотно-основные свойства***

Препарат является амфолитом. Основные свойства связаны с наличием пиридинового атома азота и аминогруппы в гидразиновом фрагменте, кислотные – с наличием амидной группы.

#### **Восстановительные свойства**

Восстановительные свойства изониазида обусловлены присутствием остатка гидразина. ГФ для идентификации препарата предлагает реакции окисления изониазида аммиачным раствором серебра нитрата и меди сульфата.

Если реакцию с аммиачным раствором нитрата серебра проводить в нейтральной среде, то сначала происходит образование комплексной соли, а затем (при нагревании) процесс переходит в окислительно-восстановительный с выделением металлического серебра.

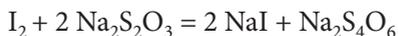
Реакция с меди сульфатом также проходит в две стадии. За счет кислотных свойств изониазида сначала образуется комплекс-

ная соль голубого цвета. При последующем нагревании происходит окисление препарата (как гидразида) с получением желто-зеленого, а затем грязно-желтого окрашивания с одновременным выделением пузырьков газа.

### **Методики количественного определения**

ГФ регламентирует методику обратной йодометрии в присутствии ебольшого количества щелочи и натрия гидрокарбоната (для нейтрализации образующейся кислоты йодоводородной).

Избыток стандартного раствора йода оттитровывают раствором натрия тиосульфата:



Молярная масса эквивалента (1/z)  $M = 1/4$  М.м. изониазида.

В Международной фармакопее приведен броматометрический метод количественного определения изониазида.

Как вещество основного характера, изониазид можно количественно определять и методом кислотно-основного титрования в неводной среде.

### **Фтивазид**

#### **Кислотно-основные свойства**

Препарат является амфолитом и это свойство использует ГФ как одно из испытаний подлинности. При добавлении к спиртовому раствору фтивазида нескольких капель раствора щелочи светло-желтое окрашивание переходит в ярко-желтое (образование фенолята). Последующее постепенное прибавление раствора соляной кислоты приводит сначала к ослаблению окрашивания (молекулярная форма), затем к усилению вновь до ярко-желтого (солевая форма по основному центру).

Как гидразон, фтивазид подвергается гидролитическому расщеплению по амидной и азометиновой группам с образованием изоникотиновой кислоты, гидразина и ванилина (обнаруживается по характерному запаху).

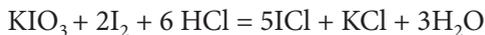
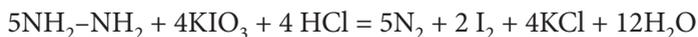
#### **Восстановительные свойства**

Восстановительные свойства фтивазида проявляются после гидролиза.

Фтивазид может также вступать в различные реакции, характерные для присутствующих в его молекуле фрагментов и функциональных групп. (например, в реакцию Цинке по пиридиновому фрагменту; окислению идразина после гидролиза реактивом Фелинга, реакциям на фенольный гидроксил и др.).

### **Количественное определение**

Количественное определение фтивазида по ГФ проводят методом кислотно-основного титрования в среде ледяной уксусной кислоты (титрант – 0,1 н. раствор хлорной кислоты). Количественное определение фтивазида можно также проводить с помощью окислительно-восстановительных методов, например, йодатометрии. Препарат сначала подвергают кислотному гидролизу кипячением с раствором соляной кислоты. По окончании гидролиза добавляют хлороформ и титруют образовавшийся свободный гидразин 0,1 н. раствором  $KIO_3$  до обесцвечивания хлороформного слоя:



## ЛЕКЦИЯ № 8.

# **АНТИБИОТИКИ. КЛАССИФИКАЦИЯ. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИИ, КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

---

---

**Антибиотики** – вещества природного или полусинтетического происхождения, подавляющие рост живых клеток, чаще всего, прокариотических или простейших.

Некоторые антибиотики оказывают сильное подавляющее действие на рост и размножение бактерий и при этом относительно мало повреждают или вовсе не повреждают клетки макроорганизма, и поэтому применяются в качестве лекарственных средств.

Некоторые антибиотики используются в качестве цитостатических (противоопухолевых) препаратов при лечении онкологических заболеваний.

Антибиотики не воздействуют на вирусы, и поэтому бесполезны при лечении заболеваний, вызываемых вирусами (например, грипп, гепатиты А, В, С, ветряная оспа, герпес, краснуха, корь).

Активность любого АБ снижается со временем, что обусловливается формированием резистентности у микроорганизмов.

В качестве лекарственных препаратов используют естественные антибиотики, а также их полусинтетические производные и синтетические аналоги, обладающие способностью подавлять возбудителей различных заболеваний в организме человека.

По химическому строению антибиотики делят на несколько групп:

### **А. Бета-лактамы антибиотики.**

#### *1. Пенициллины.*

а) Природные пенициллины: бензилпенициллин и его соли, феноксиметил-пенициллин.

б) Полусинтетические пенициллины:

– пеницилиназоустойчивые с преимущественной активностью в отношении стафилококков: оксациллин, клоксациллин, флу-клоксациллин;

– с преимущественной активностью в отношении грамотрицательных бактерий (амидинопеницилины); амидиноциллин (мецилинам), ацидоциллин;

– широкого спектра действия (аминопеницилины): ампициллин, амоксициллин, пивампициллин;

– широкого спектра действия, особенно высокоактивные в отношении си-негнойной палочки и других грамотрицательных бактерий (карбоксии- и уреидопеницилины): карбенициллин, тикаришин, азлоциллин, мезлоциллин, пиперациллин.

#### 2. Цефалоспорины:

1) первое поколение: цефалоридин, цефазолин и др.;

2) второе поколение: цефамандол, цефуроксим и др.;

3) третье поколение: цефотаксим, цефтазидим и др.;

4) четвертое поколение: цефпиром, цефепим и др.

#### 3. Монобактамы: азтреонам.

#### 4. Карбапенемы: имипенем, меронем, тиенам, примаксин.

**Б. Фосфомицин.** (циститы, инф. мочевыводящих путей)

#### **В. Макролиды:**

1) первое поколение: эритромицин, олеандомицин;

2) второе поколение: спирамицин (ровамицин), рокситромицин (рулид), кларитромицин (кларид) и др.;

3) третье поколение: азитромицин (сумамед).

**Г. Линкозамиды: линкомицин, клиндамицин.**

#### **Д. Фузидин.**

#### **Е. Аминогликозиды:**

1) первое поколение: стрептомицин, мономицин, канамицин;

2) второе поколение: гентамицин;

3) третье поколение: тобрамицин, сизомицин, амикацин, нетильмицин;

4) четвертое поколение: изепамицин.

#### **Ж. Левомецетин.**

#### **3. Тетрациклины:**

1) естественные: тетрациклин, окситетрациклин, хлортетрациклин;

2) полусинтетические: метациклин, доксициклин, миноциклин, морфоциклин.

И. **Рифамицины**: рифоцин, рифамид, рифампицин.

К. **Гликопептидные антибиотики**: ванкомицин, тейкопланин.

Л. **Ристомицин**.

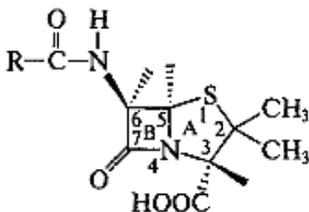
М. **Полимиксины**: полимиксин В, полимиксин Е, полимиксин М.

Н. **Грамицидин**.

О. **Полиеновые антибиотики**: нистатин, леворин, амфотерицин В.

## Характеристика пенициллинов

В основе строения природных и синтетических пенициллинов лежит 6-аминопенициллановая кислота (6-АПК), в структуру которой входят два конденсированных гетероцикла – азетидиновый и тиазолидиновый, имеющие общий атом азота:

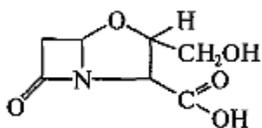


В молекуле пенициллина три асимметрических атома углерода – 3-, 5-, 6-.

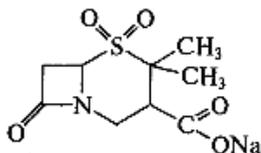
Механизм действия пенициллинов связан с ингибированием биосинтеза белков клеточных стенок грамположительных бактерий (стрептококков, стафилококков, пневмококков). При этом происходит дезактивация клеточной транспептидазы, катализирующей поперечное сшивание белков. Фермент ошибочно принимает структуру пенициллина за дипептиды, составленные из  $\alpha$ -аминокислот – серина, цистеина и валина.

Из природных пенициллинов наименьшую токсичность проявляет бензилпенициллин. В настоящее время синтезированы и широко применяются полусинтетические пенициллины, устойчивые к действию кислот и лактамаз. Среди них в первую очередь следует упомянуть феноксиметилпенициллин, ампициллин, амоксициллин.

В последнее время созданы специфические ингибиторы бета-лактамаз (клавулановая кислота, сульбактам):



Клавулановая кислота



Сульбактам-натрий

Эти соединения, подобно бета-лактамам антибиотикам, содержат лактамное кольцо и способны необратимо ингибировать бета-лактамазы. При этом сами ингибиторы бета-лактамаз обладают весьма слабой антимикробной активностью. Но при сочетании их с антибиотиками создаются условия для проявления антимикробных свойств. Комбинированное применение их с антибиотиками повышает устойчивость и активность последних. Применение ингибиторов бета-лактамаз позволило создать ряд высокоэффективных комбинированных антибиотических препаратов (уназин, аугметин, тазомицин и др.).

Подлинность препаратов пенициллинов подтверждают с помощью УФ- и ИК-спектрофотометрии. НТД рекомендует устанавливать значения оптических плотностей растворов солей бензилпенициллина при длинах волн 280 и 263 нм, разность между которыми должна быть не менее 0,72. У феноксиметилпенициллина при 268 и 274 нм имеются максимумы поглощения, а при 272 нм – минимум поглощения, причем отношение оптических плотностей раствора препарата при длинах волн 268 и 274 нм должно быть в пределах 1,21-1,24. Для растворов ампициллина устанавливают значения оптических плотностей в максимумах (256, 261, 267 нм) и минимумах (255, 260, 266 нм) поглощения. ИК-спектры препаратов пенициллина идентифицируют по совпадению с максимумами светопоглощения соответствующих стандартных образцов в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Для испытания подлинности препаратов пенициллинов и их полусинтетических аналогов используют цветную реакцию, основанную на разрыве бета-лактамного цикла и образовании медной соли гидроксамовой кислоты (осадок зеленого цвета).

С солями железа (III) гидроксамовая кислота образует внутри – комплексные соли красного цвета.

Препараты пенициллина отличают друг от друга по различной окраске продуктов реакции с хромотроповой кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Ампициллин, благода-

ря наличию в молекуле остатка фениламиноуксусной кислоты, дает положительную реакцию с нингидрином подобно аминокислотам, а при взаимодействии с реактивом Фелинга приобретает фиолетовое окрашивание.

Феноксиметилпенициллин отличают от других пенициллинов по отрицательной реакции с концентрированной серной кислотой. Раствор остается бесцветным и после нагревания на водяной бане.

В соответствии с требованиями НТД препараты пенициллинов и их полусинтетических аналогов подвергают испытаниям на токсичность, пирогенность, стерильность (ГФ XI, вып.2, с. 182, 183, 187), а натриевую и калиевую соли бензилпенициллина также на термостабильность.

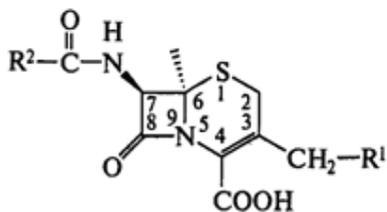
**Количественное определение** по ГФ состоит из двух этапов: определения суммы пенициллинов и установления содержания соответствующего препарата.

При анализе препаратов природных пенициллинов (натриевой, калиевой, новокаиновой солей бензилпенициллина и феноксиметилпенициллина) сумму пенициллинов определяют иодометрическим методом. Сущность способа заключается в том, что продукт инактивации пенициллина (1М раствором гидроксида натрия при комнатной температуре) – натриевую соль пенициллоиновой кислоты – окисляют иодом. Процесс окисления необходимо проводить при pH 4,5 (ацетатный буфер).

Количественное определение натриевой, калиевой и новокаиновой солей бензилпенициллина выполняют гравиметрическим методом.

Сумму полусинтетических пенициллинов в натриевой соли оксациллина и динатриевой соли карбенициллина определяют методом обратной нейтрализации.

В молекуле цефалоспоринов бета-лактамное кольцо конденсировано с шестчленным тиазинным циклом:



Цефалоспорины, подобно пенициллинам, ингибируют транс-пептидазу белковой молекулы, участвующей в формировании структуры клеточной мембраны патогенных бактерий. Некоторые из них действуют как на грамположительные, так и на грамотрицательные бактерии. Таким образом, спектр действия ряда цефалоспоринов существенно шире по сравнению с пенициллинами. Эти препараты значительно более устойчивы к бета-лактамазам, чем пенициллины.

Цефалоспорины значительно реже, чем пенициллины, вызывают побочное действие аллергического характера, имеют низкую токсичность.

**При выполнении химической экспертизы** для идентификации антибиотиков и их отнесения к той или иной группе антибактериальных препаратов служит ряд хроматографических методов. До недавнего времени наиболее распространенным методом была бумажная хроматография (восходящая, нисходящая, круговая, центрифужная, одно- и двумерная бумажная хроматография, хроматография на бумаге, пропитанной буферами, на ионообменной бумаге и т. п.), однако впоследствии широкое распространение получила также ТСХ (преимущественно на силикагеле или на оксиде алюминия), отличающаяся простотой аппаратного оформления и высокой скоростью анализа. Чтобы придать сорбенту определенные свойства, его можно предварительно обработать соответствующим реагентом. Например, для разделения тетрациклинов, способных образовывать хелаты, Нишимото и др. использовали пластинки с силикагелем, пропитанным раствором динатриевой соли ЭДТА. Известны примеры хроматографического анализа антибиотиков на пластинках с целлюлозой, сефадексом и активированным углем.

Для идентификации многих антибиотиков можно использовать также электрофорез и противоточное распределение. Но в последние годы чаще всего применяют ВЭЖХ, основные преимущества которой заключаются в том, что она обеспечивает высокую скорость и эффективность разделения и детектирование элюата не сопряжено с разрушением компонентов анализируемой смеси.

**Высокоэффективная жидкостная хроматография** – наиболее эффективный метод анализа органических проб сложного состава. Процесс анализа пробы делится на 2 этапа:

- 1) разделение пробы на составляющие компоненты;
- 2) детектирование и измерение содержания каждого компонента.

Задача разделения решается при помощи хроматографической колонки, которая представляет собой трубку, заполненную сорбентом. При проведении анализа через хроматографическую колонку подают жидкость (элюент) определенного состава с постоянной скоростью. В этот поток вводят точно отмеренную дозу пробы.

Компоненты пробы, введенной в хроматографическую колонку, из-за их разного сродства к сорбенту колонки двигаются по ней с различными скоростями и достигают детектора последовательно в разные моменты времени.

Таким образом, хроматографическая колонка отвечает за селективность и эффективность разделения компонентов. Подбирая различные типы колонок можно управлять степенью разделения анализируемых веществ. Идентификация соединений осуществляется по их времени удерживания. Количественное определение каждого из компонентов рассчитывают, исходя из величины аналитического сигнала, измеренного с помощью детектора, подключенного к выходу хроматографической колонки.

Вместе с тем ВЭЖХ не лишена и некоторых недостатков: во-первых, при переходе от одного антибиотика к другому часто бывает необходимо менять систему растворителей и режим детектирования, и, во-вторых, ВЭЖХ в отличие от бумажной и тонкослойной хроматографии не позволяет одновременно анализировать несколько смесей.

Существуют два справочника по хроматографии антибиотиков. В «Руководстве по хроматографии» приведены таблицы с данными по хроматографическим свойствам этих соединений. Описание ТСХ-методик можно найти в подробном обзоре Лотта.

### **Колориметрия и спектрофотометрия в видимом свете**

Это также наиболее часто применяемые методы количественного определения антибиотиков. Основным достоинством колориметрических методов определения являются их простота, скорость и сравнительно высокая точность, недостатком – их малая специфичность.

Для колориметрического определения антибиотиков превращают в окрашенные производные. При этом используют цветные реакции либо с самими антибиотиками, либо с продуктами их расщепления. Например, тетрациклиновые антибиотики образуют окрашенные комплексы с хлорным железом в кислой среде. Стреп-

томицин расщепляют едким натром до мальтола, который даёт цветную реакцию с хлорным железом или с реактивом Фелинга. Антибиотики группы фенола или ароматических аминов со свободным орто- или пара-положением можно обычно перевести в азокрасители путём реакции с диазониевыми солями. Так можно определять, например, тетрациклиновые антибиотики.

Некоторые антибиотики можно перевести в соединения с каким-либо красителем, затем выделить эти вещества из реакционной смеси и определить колориметрически. Так можно определять пенициллин с помощью N-(1-нафтил-4-азобензол) – этилендиамина.

**Спектральный анализ** имеет большие возможности, нежели колориметрия. Большинству антибиотиков свойствен характерный спектр поглощения в ультрафиолетовой области, и поэтому определять их спектрофотометрически можно непосредственно. Недостатком является то, что присутствие посторонних веществ мешает определению в значительно большей мере, нежели при колориметрии или спектрофотометрии в видимом свете, и поэтому определять антибиотики этим методом можно лишь в отдельно чистых образцах.

Можно повысить специфичность метода и сделать его применимым к менее чистым препаратам путём измерения экстинкции при двух различных длинах волн, из которых одна находится на максимуме, а другая – при соседнем минимуме кривой экстинкции антибиотика. Этим путём зачастую удаётся установить влияние среды. Важно, чтобы все измерения проводились при строго определённом рН, поскольку спектр поглощения антибиотика в ультрафиолетовом свете очень сильно зависит от рН среды.

Итак, Для оценки качества антибиотиков применяют:

1. хроматографические методы (ВЭЖХ, ТСХ);
2. спектроскопические методы (ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия);
3. биологические методы;
4. химические методы.

При систематическом поступлении в организм человека с пищей антибиотики могут вызывать различные аллергические реакции, нарушение обмена веществ, дисбактериоз, подавлять активность некоторых ферментов, изменять микрофлору, способствовать распространению устойчивых форм микроорганизмов и т.д. Следует учитывать возможность отрицательного влияния антибиотиков

в сырье для пищевой промышленности на проведение ряда технологических процессов по переработке мяса, рыбы, молока и других продуктов, кроме того, наличие антибиотиков может затруднять бактериологические исследования качества продуктов животного происхождения.

В мясе, печени, почках, молоке, твороге, сметане, сыре, яйце, рыбе, меде и других продуктах довольно часто обнаруживают остаточные количества антибиотиков, что предопределяет необходимость проведения выборочного, периодического или систематического их контроля. Некоторые из перечисленных продуктов являются диетическими (молоко, творог, сметана и др.), поэтому отсутствие в них токсических и лекарственных соединений особенно важно.

**Левомицетин** (хлормицетин, хлорамфеникол) – эффективный синтетический антибиотик широкого спектра действия, запрещен к использованию в животноводстве и ветеринарии для лечения скота, птицы, мясо, молоко и яйца которых предназначены для питания людей. Это связано с токсичностью левомицетина, проявляющейся в аллергических реакциях, поражении кроветворных органов и др. Однако относительная дешевизна этого препарата и высокая антибактериальная активность приводят к нелегальному использованию его в относительно высоких масштабах.

Предел обнаружения левомицетина на хроматографической пластинке 5 – 10 нг в зоне. Относительное стандартное отклонение при визуальном определении не превышает 0,4, при спектрофотометрическом – 0,2. Метод позволяет проводить анализ левомицетина при содержании его 0,05 мг/кг продукта и выше.

Метод состоит из следующих основных стадий:

1. Отбор и подготовка пробы.
2. Извлечение левомицетина из пищевых продуктов и концентрированного экстракта.
3. Хроматографическое разделение, идентификация и ориентировочная оценка концентрации левомицетина в экстракте.
4. Подтверждение наличия левомицетина в пробе.
5. Количественное определение и расчет содержания левомицетина в продукте.

Остаточные количества антибиотиков обнаруживаются в 15 – 26% продукции животноводства и птицеводства. Проблема усугубляется тем, что методы контроля и нормативы разработаны только для трех из нескольких десятков применяемых препаратов.

## ЛЕКЦИЯ № 9.

# **ОСНОВНЫЕ БИООРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ. БЕЛКИ, ФЕРМЕНТЫ, НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ЛИПИДЫ, УГЛЕВОДЫ. ГЕНЕТИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГМО В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ**

---

---

Основные биоорганические вещества – объекты исследования биоорганической химии:

1. Нуклеиновые кислоты.
2. Белки.
3. Пептиды.
4. Ферменты.
5. Углеводы.
6. Липиды.
7. Биополимеры смешанного типа.
8. Витамины.
9. Гормоны.
10. Феромоны.

При экспертизе биологических объектов наибольшее значение имеет анализ НК, белков и ферментов, на втором месте – углеводов и липидов.

В литературе описаны многочисленные методики выделения нуклеиновых кислот из природных источников. Основными требованиями, предъявляемыми к методу выделения, являются эффективное отделение нуклеиновых кислот от белков, а также минимальная степень фрагментации полученных препаратов. Классический метод выделения ДНК был описан в 1952 году и используется в настоящее время без значительных изменений. Клеточные стенки ис-

следуемого биологического материала разрушаются одним из стандартных методов, а затем обрабатываются анионным детергентом. При этом белки выпадают в осадок, а нуклеиновые кислоты остаются в водном растворе. ДНК может быть осаждена в виде геля осторожным добавлением этанола к её солевому раствору. Концентрацию полученной нуклеиновой кислоты, а также наличие примесей (белки, фенол) обычно определяют спектрофотометрически по поглощению на  $A_{260}$  нм.

В настоящее время при экспертизе биологических объектов все чаще используются методы исследования дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) – судебно-геномная экспертиза (ДНК-анализ). Это вид судебно-биологического исследования, проводимого для установления важной доказательственной информации, связанной с отождествлением личности человека, и биологического родства на основе специальных познаний в области криминалистики, молекулярной биологии, биохимии и генетики человека.

Предметами-носителями генетического материала (ДНК) являются любые выделения человеческого организма или частицы его тканей и органов:

- биологические жидкости (кровь, слюна, пот, сперма, выделения из носа и др.) в жидком виде или в виде пятен на различных предметах;
- отдельные волосы или пучки волос с корневыми луковицами;
- фрагменты тканей человеческого тела (кусочки кожи, обломки ногтей, частицы мышечной ткани, кусочки костей, выбитые зубы и т.п.);
- повседневные потожировые выделения человека.

В основе генотипоскопических методов исследования лежит технология полимеразной цепной реакции (ПЦР), за разработку которой американский ученый Кэрри Мюллис в 1994 году был удостоен Нобелевской премии. Полимеразная цепная реакция представляет собой циклический процесс, осуществляемый при участии фермента ДНК-полимеразы и обеспечивающий амплификацию (умножение) определенного участка ДНК. В процессе реакции данная последовательность накапливается экспоненциально, и к концу реакции ее количество измеряется миллионами копий. Границы амплифицируемого участка ДНК определяются двумя праймерами, комплементарными 3-концам интересующей последовательности двухцепочечной молекулы ДНК. При помощи ПЦР практически из

одной клетки можно получить достаточно большое количество генетического материала, которое можно в дальнейшем визуализировать, зафиксировать и сравнить с необходимыми образцами. Метод позволяет исследовать минимальные количества биологического материала, в том числе и в объектах, подвергшихся разрушительному воздействию факторов внешней среды.

Генотипоскопическое исследование любых биологических объектов можно условно разделить на несколько этапов:

#### 1. Выделение ДНК.

Для выделения ДНК необходимо разрушить клеточные и ядерные мембраны (что чаще всего достигается с помощью протеолитических ферментов либо температурного воздействия), а также по возможности очистить полученный препарат от белковых примесей, различных загрязнений и веществ, препятствующих в дальнейшем проведению полимеразной цепной реакции (ингибиторов ПЦР). Традиционными методами выделения ДНК являются: метод фенольной экстракции; выделение ДНК при помощи 5% водной взвеси комплекса ионообменных смол – реагента «Chelex 100». В последнее время широкое распространение получили методы, позволяющие экстрагировать высокоочищенную ДНК, а также автоматизировать процесс ее выделения. Это широкий спектр коммерческих наборов реагентов, производимых американскими и европейскими компаниями. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Выбор наиболее оптимального метода зависит от вида и количества биологического объекта, характера предмета-носителя, наличия загрязнений.

2. Проведение полимеразной цепной реакции (то есть выборочного копирования, размножения определенного участка ДНК с помощью фермента ДНК-полимеразы) с использованием наборов реагентов, специфичных к ДНК человека. Условия амплификации, как правило, соответствуют рекомендациям производителя реагентов, они зависят от характеристик исследуемых локусов, праймеров, качества анализируемой ДНК.

3. Аллельные характеристики ДНК после ПЦР выявляют с помощью электрофореза. В зависимости от длины (массы) и, соответственно, подвижности в электрическом поле полученные амплифицированные фрагменты ДНК распределяются в геле на различном расстоянии от старта. Разделение амплифицированных фрагментов выполняют методом капиллярного электрофореза в автоматиче-

ских анализаторах ДНК или методом вертикального электрофореза в 4-6% денатурирующем полиакриламидном геле с последующей окраской нитратом серебра.

4. Учет результатов и последующий расчет вероятности происхождения биологического объекта от конкретного лица.

**Белки (протеины, полипептиды)** – высокомолекулярные органические вещества, состоящие из соединённых в цепочку пептидной связью альфа-аминокислот. В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом, при синтезе в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот.

### **Методы количественного определения белков**

Для определения количества белка в образце используется ряд методик:

- Биуретовый метод;
- Микробиуретовый метод;
- Метод Бредфорда;
- Метод Лоури;
- Спектрофотометрический метод.

При расследовании уголовных дел большое значение имеет установление присутствия следов крови на самых различных предметах. В судебной медицине широко распространен метод абсорбционной спектроскопии (микроспектральный, основанный на способности гемоглобина (белка крови) и его производных – гемохромогена, гематопорфирина – поглощать световые волны определенной длины и образовывать спектры поглощения). Обнаружение спектра гемоглобина или одного из его производных доказывает наличие крови в исследуемом пятне. Микроспектральный метод обнаружения крови очень чувствителен, он позволяет выявлять кровь в ничтожно малых, микроскопических количествах.

После выявления на вещественных доказательствах следов крови необходимо определить видовую специфичность ее белков, т.е. установить, принадлежит ли кровь человеку или животному. Во многих случаях одно только установление вида крови может сыграть значительную, если не решающую, роль в раскрытии преступления или обстоятельств происшествия. Это относится ко всем случаям браконьерства, незаконного убоя скота, авиационных происшествий (когда возникает версия о столкновении с птицей как причиной авиационной катастрофы). Кроме того, иногда подозреваемые

в совершении преступления пытаются объяснить принадлежность обнаруженной на их одежде крови не человеку, а, например, какому-нибудь домашнему животному, птице и т.п. В этих случаях определение видовой принадлежности крови позволяет подтвердить или опровергнуть версию подозреваемого о происхождении следов крови на его одежде.

В судебно-медицинской практике для установления видовой принадлежности крови используют различные иммунологические методы, обладающие высокой чувствительностью и специфичностью. Они основаны на строго специфичном взаимодействии видовых антигенов и антител, проявляющемся реакцией преципитации. При взаимодействии иммунной антисыворотки, содержащей антитела на белок определенного вида животного, с белком крови того же животного происходит реакция между антигеном и антителом, проявляющаяся в выпадении осадка (преципитата). Располагая набором иммунных сывороток, преципитирующих белки человека и различных животных, эксперт может установить видовую принадлежность крови в исследуемом пятне путем контакта этих сывороток с вытяжками из пятна крови.

**Ферменты**, или **энзимы** – обычно белковые молекулы или молекулы РНК (рибозимы) или их комплексы, ускоряющие (катализирующие) химические реакции в живых системах. Реагенты в реакции, катализируемой ферментами, называются субстратами, а получающиеся вещества – продуктами. Ферменты специфичны к субстратам.

На специфических свойствах ферментов основаны методики их определения в различных био-объектах. Например, в сперме. Пятна спермы (семенной жидкости) исследуют в случаях половых преступлений – при изнасиловании и т.д.

Метод электрофореза заключается в том, что при электрофоретическом разделении спермы обнаруживается изофермент ЛДГ-Х, обладающий не только половой, но и возрастной специфичностью, так как содержится только у половозрелых мужчин.

### **Серологический метод**

Сущность метода заключается в выявлении с помощью специальной сыворотки фермента лейцинаминопептидазы, имеющей исключительно высокую активность в секрете предстательной железы и сперме. Антиспермальная сыворотка абсолютно специфична

и высокочувствительна. В случаях олигоспермии и азооспермии, когда сперматозоиды обнаружить не удается, сывортка является очень эффективной.

При установлении наличия слюны в пятнах используют Химический метод, основанный на выявлении в них пищеварительного фермента – амилазы (птиалина), расщепляющего полисахариды до простых сахаров. Амилаза содержится не только в слюне, но и в других выделениях и в крови человека. Однако исключительно высокая активность амилазы в слюне по сравнению с таковой в крови и соблюдение определенной техники исследования позволяет добиться полной специфичности реакции для обнаружения слюны в пятнах.

Реакция основана на способности нерасщепленного крахмала давать синее окрашивание с раствором йода. Крахмал же, подвергшийся гидролизу под действием амилазы, при добавлении йода не даст синей окраски, поскольку с продуктами его расщепления (простые сахара) такого окрашивания не происходит.

## **Химическая модификация нуклеиновых кислот. Генетически модифицированные продукты**

В настоящее время широко ведутся исследования в области химической модификации нуклеиновых кислот. Например, модификация ДНК с помощью реакции циклоприсоединения азидов и алкинов. Ученые считают, что эти реакции имеют огромные перспективы использования в области исследования и биотехнологии НК – нуклеиновых кислот.

Генетически модифицированные продукты - это продукты, содержащие или полученные с использованием генетически модифицированного организма, или ГМО.

Генетически модифицированный организм (ГМО) – живой организм, генотип которого был искусственно изменён при помощи методов генной инженерии. Такие изменения, как правило, производятся в научных или хозяйственных целях. Генетическая модификация отличается целенаправленным изменением генотипа организма в отличие от случайного, характерного для естественного и искусственного мутагенеза.

Основным видом генетической модификации в настоящее время является использование трансгенов для создания трансгенных организмов.

Разработка ГМО рассматривается как естественное развитие работ по селекции животных и растений. Во многих случаях использование трансгенных растений сильно повышает урожайность.

Есть мнение ученых и правительств ряда стран, лидером среди которых являются США, что при нынешнем размере населения планеты только ГМО могут избавить мир от угрозы голода.

Один из методов создания трансгенных растений: растительные клетки бомбардируются специальными, очень маленькими вольфрамовыми пулями, содержащими ДНК. С некоторой вероятностью такая пуля может правильно передать генетический материал клетке. Так растение получает новые свойства. Сама же пуля ввиду ее микроскопических размеров не мешает нормальному развитию клетки.

Вот примеры из американской практики: чтобы помидоры и клубника были морозоустойчивее, им «вживляют» гены северных рыб; чтобы кукурузу не пожирали вредители, ей могут «привить» очень активный ген, полученный из яда змеи; чтобы скот быстрее набирал вес, ему вкалывают измененный гормон роста (но при этом молоко наполняется гормонами, вызывающими рак и само мясо, вероятнее всего – может послужить источником мутагенеза для человека, употребляющего такую пищу); чтобы соя не боялась гербицидов, в нее внедряют гены петунии, а также некоторых бактерий и вирусов.

Генетически модифицированные продукты, вне всякого сомнения, могут содержать токсины и представлять угрозу для здоровья людей. Эти продукты способны вызвать серьезные нарушения здоровья: пищевую аллергию и отравления, онкологические заболевания, возникновение устойчивости к антибиотикам, генетические уродства эмбриона, его мутации, бесплодие, патологические изменения во внутренних органах.

В 1989 году в результате воздействия пищевой добавки L-tryptophan погибло 37 и пострадало (в том числе получило пожизненную инвалидность) свыше 5 000 человек, у которых было обнаружено болезненное, нередко приводящее к летальному исходу поражение кровеносной системы – эозинофильно-миальгический синдром. Производитель добавки, третья по величине японская химическая компания Showa Denko, на первом этапе, в 1988–1989 годах, использовала для ее изготовления генетически измененную

бактерию. По-видимому, бактерия приобрела свои опасные свойства в результате рекомбинации ее ДНК.

На глаз мы можем определить лишь овощи и фрукты, содержащие ГМО. Как правило, они идеально ровной и одинаковой формы, что в природе встречается довольно редко, отсутствует ярко выраженный аромат и вкус, и чаще всего их не едят паразиты, то есть испорченный червячком овощ или фрукт с ГМО вы найдете с большим трудом.

По данным Организации ООН по экономическому сотрудничеству и развитию, в мире (более чем, в одной стране) зарегистрированы следующие трансгенные сельскохозяйственные культуры: 11 линий сои, 24 линии картофеля, 32 линии кукурузы, 3 линии сахарной свеклы, 5 линий риса, 8 линий томатов, 32 линии рапса, 3 линии пшеницы, 2 линии дыни, 1 линия цикория, 2 линии папайи, 2 линии кабачков, 1 линия льна, 9 линий хлопка.

Из них массово выращиваются: соя, кукуруза, рапс и хлопок.

В целом, продукты, содержащие ГМО, можно разделить на три категории:

1. Продукты, содержащие ГМ-ингредиенты (в основном трансгенная кукуруза и соя). Эти добавки вносятся в пищевые продукты в качестве структурирующих, подслащивающих, красящих веществ, а также в качестве веществ, повышающих содержание белка.

2. Продукты переработки трансгенного сырья (например, соевый творог, соевое молоко, чипсы, кукурузные хлопья, томатная паста).

3. Трансгенные овощи и фрукты, а в скором времени, возможно, и животные, непосредственно употребляемые в пищу.

При покупке продукции в магазине по этикеткам можно лишь косвенно определить вероятность содержания ГМО в продукте.

Российской Компанией СИНТОЛ разработан полный комплекс реагентов для качественного и количественного анализа ГМО в растительном сырье, пищевых продуктах и кормах. Это широкий ассортимент тест-систем для анализа ГМО, позволяющий провести все этапы анализа: скрининг, идентификацию линий, определение процентного содержания ДНК идентифицируемой линии.

Тест-системы серии «ГМО скрининг» позволяют провести полный качественный анализ образца на присутствие ГМО. В тест-системах этой серии одновременно выявляются: растительные гены для подтверждения наличия растительных компонентов в образ-

це и пригодности ДНК для ПЦР-анализа (это особенно актуально для высокоррафинированных продуктов и продуктов, подвергшихся сильной тепловой или химической обработке, так как это позволяет исключить ложноотрицательные результаты); специфичные для ГМО регуляторные последовательности (промотор 35S и терминатор NOS) или гены.

Для определения трансгенов в продуктах применяют:

- 1) Методы, использующие белок в качестве цели анализа
- 2) Методы, использующие ДНК в качестве цели анализа.

ГОСТ Р 53214 -2008 – «МЕТОДЫ анализа для обнаружения генетически модифицированных организмов и полученных из них продуктов».

**Липиды** – маслянистые или жироподобные вещества, содержащие в качестве общего элемента структуры высшие алкильные цепи, ограниченно растворимые в воде и полярных растворителях и извлекаемые из клеток экстракцией малополярными органическими растворителями (бензол, эфир, хлороформ). Молекулы простых липидов состоят из спирта, жирных кислот, сложных – из спирта, высокомолекулярных жирных кислот, возможны остатки фосфорной кислоты, углеводов, азотистых оснований и др. Строение липидов зависит в первую очередь от пути их биосинтеза.

Липиды выполняют самые разнообразные функции: снабжают энергией клеточные процессы, формируют клеточные мембраны, участвуют в межклеточной и внутриклеточной сигнализации. Липиды служат предшественниками стероидных гормонов, жёлчных кислот, простагландинов и фосфоинозитидов. В крови содержатся отдельные компоненты липидов (насыщенные жирные кислоты, мононенасыщенные жирные кислоты и полиненасыщенные жирные кислоты), триглицериды, холестерин, эфиры холестерина и фосфолипиды. Все эти вещества не растворимы в воде, поэтому в организме имеется сложная система транспорта липидов. Свободные (неэтерифицированные) жирные кислоты переносятся кровью в виде комплексов с альбумином. Триглицериды, холестерин, эфиры холестерина и фосфолипиды транспортируются в форме водорастворимых липопротеидов. Некоторые липиды используются для создания наночастиц, например, липосом. Липосомы предназначены для целевой доставки в клетки препаратов фотодинамической или генной терапии, а также компонентов другого назначения, например, косметического.

Исследования двух последних десятилетий показали, что липиды не только источник и форма хранения информации. Установлено, что серьезные поражения нервной системы, расстройства сердечно-сосудистой системы тесно связаны с нарушением обмена липидов.

Методы выделения, разделения и очистки индивидуальных липидов из природных источников – новейшие инструментальные методы: ЯМР-и масс-спектрометрия, ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография), ГЖХ-масс-спектрометрический анализ, электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс и т. д

#### ***Аналитическая характеристика жиров:***

Кроме температуры плавления и затвердевания для характеристики жиров используются следующие величины:

**Кислотное число (КЧ).** Количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. КЧ характеризует наличие свободных жирных кислот в жире. Используется для расчета количества щелочи при рафинации, в других процессах.

**Число омыления (ЧО).** Число миллиграммов едкого кали, расходующихся при омылении 1 г жира кипячением последнего с избытком едкого кали в спиртовом растворе. Малые числа омыления указывают на присутствие высокомолекулярных кислот или же неомыляемых веществ. Большое число омыления указывает на присутствие кислот с «меньшими» молекулами. Характерная величина для идентификации жира. Необходима для расчета щелочи при омылении.

**Йодное число (ЙЧ).** Выражается количеством граммов йода, которое может присоединиться по двойным связям к 100 г жира. Для определения йодного числа применяются растворы хлористого йода  $ICl$ , бромистого йода  $IBr$  или брома в растворе сулемы, которые более реакционноспособны, чем сам йод. Йодное число является мерой ненасыщенности кислот жиров. Оно особенно важно для оценки качества высыхающих масел.

**Число нейтрализации (ЧН).** Показатель для жирных кислот, выделяемых из жира.

**Эфирное число (ЭЧ).** Рассчитывается на основании разности числа омыления и кислотного числа.  $ЭЧ = ЧО - КЧ$

Количественное определение общей фракции липидов ведут либо по методу Фолча, когда липиды экстрагируют из тканей хло-

роформ-метаноловой смесью, экстракт отмывают от водорастворимых примесей и высушивают, после чего определяют массу осадка. Либо разделение общей фракции липидов ведется методом тонкослойной хроматографии.

В судебной экспертизе разработаны методики, которые дают возможность определять пол человека и давность образования потожировых следов по составу вещества следа. Критерием оценки половой принадлежности оставившего след является различное для мужчин и женщин соотношение ненасыщенной и насыщенной кислот (олеиновой и стеариновой), содержащихся в веществе потожирового следа. Методика основана на выделении и метилировании свободных жирных кислот из вещества следа и последующем определении полученных эфиров методом газожидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора. Давность образования потожирового следа человека устанавливается по кинетической зависимости изменения содержания триглицеридов в веществе следа.

Анализ проводится следующим образом. Из потожирового вещества экстрагируются липиды, которые затем разделяются с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на восемь классов (в том числе класс триглицеридов). Полученная ТСХ-пластина сканируется на лазерном денситометре для определения относительного содержания триглицеридов в пробе. Показано, что при хранении следа свыше пяти месяцев триглицериды в потожировом веществе отсутствуют.

**Углеводы (сахарá, сахараиды)** – органические вещества, содержащие карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Углеводы являются неотъемлемым компонентом клеток и тканей всех живых организмов представителей растительного и животного мира, составляя (по массе) основную часть органического вещества на Земле. Источником углеводов для всех живых организмов является процесс фотосинтеза, осуществляемый растениями. По способности к гидролизу на мономеры углеводы делятся на две группы: простые (моносахариды) и сложные (дисахариды и полисахариды). Сложные углеводы, в отличие от простых, способны гидролизироваться с образованием моносахаридов, мономеров. Простые углеводы легко растворяются в воде и синтезируются в зелёных растениях. Сложные углеводы являются продуктами поликонденсации простых сахаров (моносахаридов), а в процессе гидролитического расщепления образуют сотни и тысячи молекул моносахаридов.

К заболеваниям, связанным с патологией углеводного обмена относятся сахарный диабет, гликогенозы, агликогенозы, мукополисахаридозы, галактоземии и фруктоземии.

Анализ углеводов (моно-, олиго- и полимеров) является одной из наиболее изучаемых проблем современного биохимического анализа. За последние 80 лет предложено около 1000 различных методов и вариантов методик количественного определения углеводных компонентов с применением целого спектра физико-химических методов.

Хроматографические методы при разделении и очистке полисахаридов, так же как и в других областях химии природных соединений, играют исключительно важную роль. Однако вследствие своеобразия полисахаридов далеко не все разновидности хроматографии используются в равной мере. Наличие даже в очищенных полисахаридах набора полимеромеров с близкой хроматографической подвижностью и близкими сорбционными свойствами, их коллоидный характер, а также склонности к ассоциациям – все это обуславливает малую эффективность таких видов хроматографии, как бумажная, распределительная и адсорбционная хроматография.

Вместе с тем ионообменная хроматография имеет исключительно важное значение при разделении и очистке полисахаридов.

Широко применяемые ДЭАЭ-целлюлоза (Диэтиламиноэтил-целлюлоза) и эктеолацеллюлоза позволяют легко отделить нейтральные и кислые полисахариды: нейтральные обычно не задерживаются или мало задерживаются на названных анионитах, кислые, в зависимости от своей природы, более или менее прочно удерживаются и элюируются растворами солей, буферными растворами или щелочами. На анионитах разделяются различные кислые полисахариды в зависимости от степени их кислотности. Применение ДЭАЭ-целлюлозы в боратной форме позволяет разделять и нейтральные полисахариды. Недавно были разделены нейтральные полисахариды (гликоген) при помощи ДЭАЭ-целлюлозы на фракции, отличающиеся величиной частиц.

Для разделения сахаров применяются следующие методы:

1. Хроматография на колонках с углем применяется для разделения углеводов на классы в зависимости от степени их полимеризации (моносахариды, дисахариды, трисахариды т. д.).
2. Хроматография на колонке с целлюлозой.

3. Качественная тонкослойная хроматография применяется для разделения углеводов, в том числе незамещенных моно- и олигосахаридов и различных производных сахаров и сложных эфиров, циклических ацеталей и др.

4. Количественная тонкослойная хроматография сахаров может применяться в случае смесей, компоненты которых можно полностью разделить.

5. Препаративная тонкослойная хроматография сахаров используется для разделения смеси аномерных сахаров (метил-2,3,6-три-О-бензил-4-О-этил- $\alpha$ , $\beta$ -D-глюкопиранозидов).

6. Газожидкостная хроматография используется для разделения триметилсилильных производных сахаров, метилированных сахаров.

По мнению многочисленных экспертов – для идентификации олигосахаридов наилучшим методом считается бумажная хроматография – для разделения сахаров наилучшим методом считается тонкослойная хроматография. В судебной экспертизе определения гликогена, глюкозы и гликозилированного гемоглобина в биологических жидкостях и тканях трупа имеет диагностическое значение. Процесс умирания организма сопровождается значительной перестройкой его углеводного обмена. В зависимости от вида смерти эта перестройка может иметь специфическое качественно-количественное своеобразие, что можно использовать для выяснения татогенеза (динамики клинических, биохимических и морфологических изменений в процессе умирания) и верификации причины смерти. С другой стороны, критические сдвиги углеводного обмена сами по себе способны явиться причиной смерти. Исследование глюкозы, гликогена и гликозилированного гемоглобина может стать ценным диагностическим подспорьем эксперту в дифференциальной диагностике смерти от общего переохлаждения, острой ишемической болезни сердца, алкогольного отравления, сахарного диабета и гликемических ком, странгуляционной асфиксии.

**Общее охлаждение организма.** При попадании человека в экстремальные условия, связанные с действием холода, основным энергетически субстратом для поддержания терморегуляции являются сахара – глюкоза и гликоген. Декомпенсация процессов терморегуляции, приводящая к смерти от общего переохлаждения связана с исчерпанием энергетических ресурсов организма. Поэтому, при смерти от охлаждения гликоген в тканях критически снижен или не

обнаруживается вовсе. При смерти от охлаждения глюкоза в крови бедренной вены отсутствует, либо резко снижена, глюкоза в крови печеночной вены значительно превосходит глюкозу в крови из воротной вены (в норме наоборот – глюкоза крови портальной вены превосходит глюкозу печеночной). В моче сахар обычно отсутствует.

**Острая ишемическая болезнь сердца.** При смерти от острой ишемической болезни сердца отмечено резкое снижение вплоть до нуля гликогена в очаге ишемии.

Глюкоза в крови может быть несколько повышена, в моче также может определяться умеренное количество глюкозы.

Острое отравление алкоголем. При смерти от острого алкогольного отравления всегда отмечается резкое снижение гликогена в печени, вплоть до полного его исчезновения. Объясняется это тем, что алкоголь в высоких дозах значительно сдвигает углеводный обмен в сторону катаболизма – процессов метаболического распада, разложения на более простые вещества.

Отсутствие глюкозы в бедренной вене и снижение ее в портальной циркуляции ниже 20 ммоль/л указывает на алкогольную гипогликемическую кому (норма 60-80 ммоль/л).

## ЛЕКЦИЯ № 10.

# **ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ. ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ. ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ. КАНЦЕРОГЕНЫ В ПИЩЕ**

---

---

Пищевые продукты – продукты в натуральном или переработанном виде, употребляемые человеком в пищу (в том числе продукты детского питания, продукты диетического питания), бутилированная питьевая вода, безалкогольные напитки, жевательная резинка, а также продовольственное сырьё, пищевые добавки и биологически активные добавки.

### **Продукты растительного происхождения**

- злаки (пшеница, рожь, ячмень, рис и др.) и похожие на них: гречка, кукуруза;
- орехи: лещина, фундук, грецкий орех, кокос, миндаль и др.;
- бобовые: горох, фасоль, бобы, соя, чечевица, турецкий горох (нут), арахис;
- масличные: подсолнух, лён, кунжут;
- фрукты;
- цитрусовые;
- ягоды;
- овощи;
- плодовые (баклажаны), в том числе бахчевые (тыква), (кабачки);
- корнеплоды (свекла), (морковь), (репа) и клубневые (картофель);
- листовые (шпинат, капуста) и цветковые (артишок, брокколи);
- (душистая) зелень: петрушка, кинза, укроп;
- луковичные: лук, чеснок;

- стеблевые (спаржа);
- травы и пряности;
- соки деревьев (березовый сок, кленовый сироп).

### **Продукты животного происхождения**

#### **Мясо:**

• мясо (первые две группы делятся также на мясо домашних животных и дичь);

• млекопитающих: говядина, свинина, баранина, крольчатина и пр.а также субпродукты;

• птиц: курятина, утятина, гусятина, индюшатина, страусятина, голубятина и др.;

• пресмыкающихся и земноводных: лягушки, змеи, черепахи и др.;

• молоко и молочные продукты: кефир, сливки, творог, сыр, масло, сметана и др.;

• яйца и икра: яйца птиц, красная и чёрная рыба икра, белая икра (улиток) и др.;

• рыба;

• моллюски (устрицы, кальмары, улитки и др.) и ракообразные (раки, креветки, крабы, лангусты и др.) – те из них, что живут в морях, называются морепродуктами;

• насекомые и паукообразные: саранча, тарантулы, кузнечики и др.

#### **Прочие органические продукты:**

• Грибы и ягоды;

• Грибы;

• Дрожжи;

• Водоросли;

• Продукты, полученные с помощью растений или животных: желатин, сахар, мёд, уксус;

• Генетически модифицированные продукты.

#### **Неорганические продукты:**

• соль;

• вода;

• пищевые добавки.

Вмешательство человека в окружающую среду обусловило загрязненность пищевого сырья и продуктов питания. Обеспокоенность безопасностью потребительских свойств продуктов питания никогда еще не была настолько высокой. Значительные кризисы в

сфере производства продуктов питания за последние годы зародили сомнения в сознание потребителей и породили недоверие к продуктам, поставляемым на рынок. Безопасность продуктов питания постоянно находится в центре внимания.

В основном загрязнение пищевых продуктов происходит вследствие промышленного загрязнения воздуха, почвы и воды. Обычными источниками загрязнения в Европе являются химическая промышленность, энергетика, сектор, занимающийся удалением, переработкой и захоронением отходов, и сельское хозяйство. Через почву или воду в пищевую цепь могут попадать тяжелые металлы. Употребление пищевых продуктов, загрязненных токсичными металлами, такими, как свинец, кадмий или ртуть, может иметь тяжелые последствия для здоровья. Например, поступление с пищевыми продуктами свинца в организм детей грудного и более старшего возраста может отрицательно подействовать на их нервную систему и поведение, поэтому ЕС и другие европейские страны регламентируют уровни свинца и других тяжелых металлов в продуктах детского питания промышленного производства. Ртуть в форме метилртути воздействует на людей главным образом через рыбу; в нескольких европейских странах уязвимым группам, включая беременных женщин и кормящих матерей, рекомендуется ограничивать потребление некоторых видов рыбы, в отношении которых известно, что они содержат высокие концентрации ртути.

Одной из категорий веществ, загрязняющих окружающую среду, являются полигалогенированные углеводороды, и в эту категорию входят диоксины и ПХД (полихлорированные дифенилы).

Безопасность продуктов питания является глобальной целью, поскольку именно обеспечение безопасности продовольственного сырья и продуктов питания является одним из основных факторов, определяющих здоровье людей и сохранение генофонда. Под безопасностью продуктов питания следует понимать отсутствие опасности для здоровья человека при их употреблении, как с точки зрения острого негативного воздействия (пищевые отравления и пищевые инфекции), так и с точки зрения опасности отдаленных последствий (канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие).

### **Химические компоненты продуктов питания**

Существуют семь основных компонентов питания: белки, жиры, углеводы, витамины, минеральные вещества, клетчатка, вода. Белки, жиры и углеводы, как правило, преобладают в пище-

вых продуктах. Их содержание измеряется граммами и килограммами. Энергетическая ценность их различна: при окислении 1 грамма белков или углеводов высвобождается 4,1 ккал энергии, жиров – 9,3 ккал. Они являются главными поставщиками энергии. Неправильный подбор компонентов питания и недостаток или избыток одного из них отрицательно сказываются на здоровье человека.

Процесс превращения пищевых продуктов (белки, углеводы и жиры) в вещества, из которых состоит наш организм, представляет собой совокупность различных химических реакций (гидролиз, окисление, восстановление и др.).

Главная особенность биохимических реакций, составляющих основу процессов обмена веществ в нашем организме, состоит в строгой согласованности и взаимосвязи химических систем с другими системами организма.

Первый этап химических превращений продуктов питания в нашем организме состоит в расщеплении (гидролизе) высокомолекулярных соединений – полимеров – на низкомолекулярные соединения – мономеры.

Гидролиз пищевых белков в желудочно-кишечном тракте организма под влиянием протеолитических ферментов состоит в разрыве пептидных связей в полипептидах с образованием олигомерных пептидов и далее мономерных аминокислот. Гидролиз углеводов (различных полисахаридов, содержащихся в крахмале) начинается под влиянием ферментов ( $\alpha$ -амилаз), содержащихся в слюне, и завершается в двенадцатиперстной кишке под действием  $\alpha$ -амилазы желудочного сока. В результате гидролиза вначале образуются олигосахариды (дисахарид мальтоза), а затем моносахарид глюкоза. Жиры в отличие от углеводов не подвергаются гидролизу в полости рта ввиду отсутствия в слюне расщепляющих жиры ферментов.

*Расщепление пищевых жиров* происходит у взрослых людей в основном в верхних отделах тонкого кишечника. У детей, особенно грудного возраста, значительную роль играет переваривание жиров в полости желудка. В результате гидролиза жиров выделяются глицерин и жирные кислоты.

*Расщепление нуклеиновых кислот*, входящих в состав сложных пищевых белков (нуклеопротеидов), осуществляется в желудочно-кишечном тракте под влиянием соответствующих ферментов.

**Пищевые добавки** – вещества, которые в технологических целях добавляются в пищевые продукты в процессе производства,

упаковки, транспортировки или хранения для придания им желаемых свойств, например, определённого аромата (ароматизаторы), цвета (красители), длительности хранения (консерванты), вкуса, консистенции и т. п.

**Индекс «Е»** был введен в свое время для удобства: ведь за каждой пищевой добавкой стоит длинное и непонятное химическое наименование, которое не умещается на маленькой этикетке. А, например, код E115 выглядит одинаково на всех языках, не занимает много места в перечислении состава продукта и к тому же наличие кода означает, что эта пищевая добавка официально разрешена в европейских странах.

E 100 – E 181	пищевые добавки и красители
E 200 – E 296	консерванты, способствующие сохранению продуктов
E 300 – E 363	антиокислители, замедляющие окисление
E 400 – E 481	эмульгаторы и стабилизаторы, сохраняющие консистенцию
E 500 – E 575	разрыхлители, поддерживающие структуру продукта
E 631 – E 637	ароматизаторы
E 900 – E 999	антифлемиги для уменьшения вспенивания
E 1100 -E 1105	ферменты, биологические катализаторы
E 1400 – E 1450	модифицированные крахмалы для создания необходимой консистенции
E 1510 – 1520	растворители

## **Виды пищевых добавок**

### ***Красители (E1\*\*)***

**Красители** – это вещества, которые добавляют для восстановления природного цвета, утраченного в процессе обработки или хранения продукта, или для повышения его интенсивности; так же для окрашивания бесцветных продуктов – безалкогольных напитков, мороженого, кондитерских изделий.

Сырьем для натуральных пищевых красителей являются ягоды, цветы, листья, корнеплоды. Некоторые красители получают синтетически, они не содержат ни вкусовых веществ, ни витаминов. Синтетические красители, по сравнению с натуральными, обладают технологическими преимуществами, дают более яркие цвета.

В России существует список продуктов, которые не подлежат окрашиванию. В него входят все виды минеральной воды, питьевое молоко, сливки, пахта, кисломолочные продукты, растительные и животные жиры, яйца и яичные продукты, мука, крахмал, сахар, продукты из томатов, соки и нектары, рыба и морепродукты, какао и шоколадные изделия, кофе, чай, цикорий, вина, зерновые водки, продукты детского питания, сыры, мед, масло из молока овец и коз.

### ***Консерванты (E2\*\*)***

**Консерванты** увеличивают срок годности продукта. Чаще всего в качестве консервантов используются поваренная соль, этиловый спирт, уксусная, сернистая, сорбиновая, бензойная кислоты и некоторые их соли. Не разрешается вводить синтетические консерванты в продукты массового потребления – молоко, муку, хлеб, свежее мясо, так же в продукты детского и диетического питания и в продукты с обозначением «натуральные» и «свежие».

### ***Антиокислители (E3\*\*)***

**Антиокислители** защищают от порчи жиры и жиросодержащие продукты, предохраняют от потемнения овощи и фрукты, замедляют ферментативное окисление вина, пива и безалкогольных напитков. Природные антиокислители – это аскорбиновая кислота и смеси токоферолов.

### ***Загустители (E4\*\*)***

**Загустители** улучшают и сохраняют структуру продуктов, позволяют получить продукты с нужной консистенцией. Все, разрешенные для применения в пищевых продуктах, загустители, встречаются в природе. Пектины и желатин – природные компоненты пищевых продуктов, которые регулярно употребляются в пищу: овощей, фруктов, мясных продуктов. Эти загустители не всасываются и не перевариваются, в количестве 4–5 г на один прием для человека они проявляются как легкое слабительное.

### ***Эмульгаторы (E5\*\*)***

**Эмульгаторы** отвечают за консистенцию пищевого продукта, его вязкость и пластические свойства. Например, не дают хлебобулочным изделиям быстро черстветь.

Натуральные эмульгаторы – яичный белок и природный лецитин. Однако в последнее время в промышленности все больше используют синтетические эмульгаторы.

### **Усилители вкуса (Е6\*\*)**

Свежее мясо, рыба, только что собранные овощи и другие свежие продукты имеют ярко выраженные вкус и аромат. Это объясняется высоким содержанием в них веществ, которые усиливают вкусовое восприятие путем стимулирования окончаний вкусовых рецепторов – **нуклеотидов**. В процессе хранения и промышленной переработки количество нуклеотидов уменьшается, поэтому они добавляются искусственным путем.

Мальтол и этилмальтол способствуют усилению восприятия ряда ароматов, особенно фруктового и сливочного. В майонезах с невысоким содержанием жира, они смягчают резкий вкус уксусной кислоты и остроту, кроме того, способствуют приданию ощущения жирности низкокалорийным йогуртам и мороженому.

**Запрещённые добавки** – это добавки, достоверно приносящие вред организму.

- E121 – Цитрусовый красный 2 (краситель).
- E123 – Красный амарант (краситель) E128 – 03.09.2007. Красный 2G (краситель).
- E216 – Пара-гидроксibenзойной кислоты пропиловый эфир, группа парабенатов (консервант).
- E217 – Пара-гидроксibenзойной кислоты пропилового эфира натриевая соль (консервант).
- E240 – Формальдегид (консервант).

**Неразрешённые добавки** – это добавки, которые не тестировались или проходят тестирование, но окончательного результата пока нет.

- E127 – Эритрозин – запрещен в ряде стран.
- E154 – Коричневый FK, E173 – Алюминий, E180 – Рубиновый литол BK.
- E388 – Тиопропионовая кислота, E389 – Дилаурилтиодипропионат.
- E424 – Курдлан, E512 – Хлорид олова(II), E537 – Гексациано-манганат железа.
- E557 – Силикат цинка, E912 – Эфиры монтаниновой кислоты.

- E914 – Окисленный полиэтиленовый воск, E916 – Кальция йодат.

- E917 – Калия йодат, E918 – Оксиды азота, E919 – Нитрозил хлорид, E922 – Персульфат калия, E923 – Персульфат аммония, E924b – Бромат калия, E925 – Хлор, E926 – Диоксид хлора.

- E929 – Пероксид ацетона.

Разрешены в России, но запрещены в Евросоюзе:

- E142 – синтетический пищевой краситель Зелёный S.

- E425 – конжак, конжаковая мука, конжаковая камедь и конжаковый глюкоманнан.

## **Канцерогены в пище**

Первое место, исходя из опасности, занимают полициклические углеводороды, образующиеся в процессе сгорания органических веществ. Загрязненная почва, воздух и вода приводит к накоплению полициклических углеводородов в растительных тканях. В организме животных этих химических веществ содержится не так много, однако при копчении концентрация их резко возрастает. По утверждению ученых, 50 грамм копченой колбасы содержит столько же полициклических углеводородов, сколько и одна пачка сигарет.

Доказано, что под воздействием полициклических углеводородов вызывается рак органов дыхания, молочной железы и пищеварения.

Второе место среди наиболее опасных канцерогенов занимают нитраты. Причем нитраты сами по себе, которые используются в сельском хозяйстве, для здоровья человека совершенно безопасны. Канцерогенами они становятся, когда начинают превращаться в нитрозамины и нитрозамиды. Синтезу канцерогенные нитросоединения подвергаются при комнатной температуре в продуктах питания. Если хранить продукты в холодильнике, то подобные процессы все равно будут протекать, но гораздо медленнее. Нитрозамины и нитрозамиды могут довольно скоро вызвать рак почек и мочевого пузыря, органов пищеварения, головного мозга, носовой полости и глотки.

Еще к одному классу весьма опасных канцерогенов относятся микотоксины. Они образуются в пищевых продуктах, которые поражаются плесневыми грибами. Причем не разрушаются микотоксины ни при нагревании, ни при любой другой кулинарной обработке. Обязательно следует выбрасывать плесневелые продукты, так как у

вредных химических веществ есть склонность к распространению по всему продукту, даже если он с одной стороны немного поврежден. Совершенно бессмысленно обрезать край или удалять одну из испорченных частей продукта, так как микотоксины поражают весь продукт целиком. Это происходит буквально за несколько часов, как только начнется рост плесени. Микотоксины могут привести к раку печени, желудка и толстого кишечника.

В последнее время повышенную тревогу вызывает содержание такого вещества в продуктах питания, как высокотоксичный канцероген – диоксин. Это вещество образуется в процессе нефтеперерабатывающего и химического производства, при сжигании мусора, особенно пластиковых отходов, полиэтиленовых пакетов и упаковочной пленки. Диоксины – крайне устойчивые соединения, способные накапливаться в биосфере. Они легко попадают в организм человека с пищевыми продуктами и водой. В человеческом организме диоксины начинают циркулировать с током крови, накапливаться в липидах и жировой ткани. Разлагаются диоксины и выводятся из организма крайне медленно.

Также повышает риск заболеть раком и широкое применение в сельском хозяйстве различного рода химии. Все без исключения пестициды, гербициды, фунгициды являются для здоровья человека очень опасными. Кроме того пищевые продукты могут содержать тяжелые металлы и радионуклиды. Помня обо всех опасностях, которые таят продукты питания, необходимо принять меры по защите своего здоровья.

Канцерогены содержатся не только в популярных продуктах фаст-фуда, как уже было доказано ранее, но и в повседневной пище, говорят исследователи.

Причиной возникновения раковых заболеваний являются высокие дозы вещества акриламида, который содержится в фаст-фудах и картофеле фри. Это стало известно благодаря исследованиям шведских ученых.

Кроме того, удалось выяснить, что еда, насыщенная карбогидратами, которая готовится под воздействием высоких температур, также канцерогенна. Поскольку при высоких температурах из карбогидратов посредством аминокислоты происходит превращение в очень опасные акриламиды.

Последние исследования показали, что акриламид образуется во время взаимодействия аминокислоты аспарагин с различными

видами сахара, глюкозой и т.д. под воздействием высокой температуры во время выпекания или готовки во фритюре. Варка и приготовление в микроволновой печи такого эффекта на продукты не оказывает.

Например, картофель особенно богат аспарагином и глюкозой, поэтому в нем под воздействием высоких температур вырабатывается просто критическое количество акриламида. Вообще, длительное приготовление продуктов повышает уровень акриламида. Например, в мягком хлебе его практически нет, а вот в тостах уже в три раза больше.

Но есть целый список вполне безопасных на первый взгляд продуктов, в которых акриламида меньше, чем фаст-фуде, но едим мы их часто и помногу, что тоже небезопасно для здоровья. В этом ряду продуктов находятся витаминизированные кукурузные хлопья, тосты и кофе. Об этом заявила администрация по контролю за продуктами и лекарственными средствами США.

Исследования показали, что те, кто не любит картофель-фри, но постоянно пьет кофе или ест кукурузные хлопья на завтрак каждый день, потребляют столько же акриламида, сколько и любители жареной картошки.

Исследования показали, что семь видов продуктов наиболее опасны. Наибольший уровень у картофеля-фри и чипсов – от 16 до 48 микрограмм в порции. В других продуктах содержание этого вещества гораздо меньше, но их больше употребляют. Например, в тостах содержится 9,8 микрограмм акриламида на порцию, в мягком хлебе 2,2, в кукурузных хлопьях – 7,3, в кексах и пирожных – 6,6, а в кофе – 2.

В молоке, замороженных овощах и мясе практически нет опасного акриламида. В следующем исследовании ученые намерены изучить другие популярные продукты, такие как пицца.

### **Как снизить уровень канцерогенов в пище**

Покупать продукты лишь в местах санкционированной торговли. Там безопасность и качество продуктов регулярно проверяет санитарно-эпидемиологическая служба.

Тщательно мыть и чистить овощи и фрукты, срезая кожуру толстым слоем. Испорченные, заплесневелые или подгнившие продукты нужно сразу выбрасывать. Соблюдать правила и сроки хранения не только скоропортящихся продуктов, но и макарон, круп,

орехов, кофейных зерен, семечек. Мясо и овощи лучше употреблять в вареном или тушеном, но не жареном виде. Не нужно допускать перегревания (дымления) масла в процессе приготовления пищи. Стоит исключить употребление копченой колбасы и мяса, заменив их вялеными. Продукты быстрого приготовления из рациона стоит исключить, в том числе картошку «фри», жареные пирожки, картофельные чипсы, беляши и чебуреки. Ограничить количество животных жиров и поваренной соли. Проверять на радионуклиды собранные в лесу ягоды и грибы.

### **Определение акриламида в картофельных чипсах и растворимом кофе**

Для количественного определения акриламида в картофельных чипсах и растворимом кофе был использован метод добавок. Содержание акриламида в исследованных образцах картофельных чипсов составило 3,2 мг/кг, в образцах растворимого кофе – 0,23 мг/кг, что соответствует данным аналогичных исследований.

Проведенные исследования показали возможность использования бромирования акриламида с целью придания ему необходимых свойств для лучшей экстракции, очистки и детектирования. Также выявлена возможность качественного и количественного определения акриламида в пищевых продуктах методом ГЖХ с детектированием на детекторе электронного захвата. Обнаруженное в образцах пищевой продукции содержание акриламида является токсикологически значимым, что делает необходимым проведение дальнейших исследований с целью возможной разработки гигиенического норматива.

## ЛЕКЦИЯ № 11.

# **ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ДОМАШНЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПИЩИ (МИКОТОКСИНЫ, АФЛАТОКСИНЫ). ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

---

---

**Пастеризация** – процесс **одноразового** нагревания чаще всего жидких продуктов или веществ до 60 °С в течение 60 минут или при температуре 70–80 °С в течение 30 мин. Технология была предложена в середине XIX века французским микробиологом Луи Пастером. Применяется для обеззараживания пищевых продуктов, а также для продления срока их хранения.

При такой обработке в продукте **погибают вегетативные формы** микроорганизмов, однако **споры остаются** в жизнеспособном состоянии и при возникновении благоприятных условий начинают интенсивно развиваться. Поэтому пастеризованные продукты (молоко, пиво и др.) хранят при пониженных температурах в течение ограниченного периода времени. Считается, что пищевая ценность продуктов при пастеризации практически не изменяется, так как сохраняются вкусовые качества и ценные компоненты (витамины, ферменты).

В зависимости от вида и свойств пищевого сырья используют разные режимы пастеризации. Различают **длительную** (при температуре 63–65 °С в течение 30–40 мин), **короткую** (при температуре 85–90 °С в течение 0,5–1 мин) и **мгновенную** пастеризацию (при температуре 98 °С в течение нескольких секунд).

Пастеризация *не может применяться* при консервировании продуктов, так как герметично закрытая тара является благоприятной средой для прорастания спор анаэробной микрофлоры. В целях длительного консервирования продуктов (в особенности

загрязнённых первоначально землёй, например, грибов, ягод), а также в медицинских и фармацевтических целях применяют дробную пастеризацию – тиндализацию.

**Консервирование** – способ консервации пищевых продуктов (изготовления консервов), заключается в технической обработке продуктов питания для угнетения жизнедеятельности портящих продукты микроорганизмов. А также некоторые другие способы повышения срока хранения пищевых продуктов.

В широком смысле под консервированием подразумевается любой процесс, значительно удлиняющий сохранность продуктов в пригодном для употребления в пищу виде. Основная задача консервирования свести уровень активности воды до минимального уровня, что лишает вредные микроорганизмы среды обитания для дальнейшего развития и порчи продукта.

Консервирование делится на комплекс мер по изоляции продукта, уничтожению находящихся в нём бактерий и спор, изменение его состава и условий хранения для предотвращения развития в нём микроорганизмов, защита продукта от разрушения под воздействием высоких температур и солнечных лучей.

#### *Соление*

Поваренная соль издавна применяется для сохранения мясных и рыбных продуктов. При посоле, в процессе осмоса, соль «вытягивает из продукта» влагу, сам продукт пропитывается раствором соли и благодаря снижению активности воды становится непригоден для развития большинства бактерий.

#### *Квашение*

Квашение является комбинацией биологической консервации кислотами и засолки. Молочнокислые бактерии утилизируют сахара (углеводы) и выделяют органические кислоты, препятствующие развитию плесеней.

#### *Маринование*

Маринование производят органическими кислотами, губительными для бактерий, но пригодными для потребления человеком. Обычно используются лимонная, уксусная, молочная и др. кислоты, создающие неблагоприятную для развития бактерий кислую среду.

#### *Кандирование*

При высокой концентрации сахара в результате осмоса бактерии не могут развиваться в продукте. Однако если кислотность продукта невелика – возможно развитие различных плесневых грибов.

Засахаривание происходит когда пропитанные сахарным раствором (сироп) продукты высушивают, пропитавший продукт раствор сахара кристаллизуется. Таким образом делают цукаты из фруктов.

#### *Применение других консервантов*

Добавка консервантов, разрешённых в пищевой промышленности, обеспечивает улучшение сохранности продуктов самого разного типа (напитки, консервы, пресервы).

## **Методы, связанные с уменьшением содержания воды**

### *Сушка*

Сушка является старейшим методом консервирования. В процессе сушки из продукта удаляется влага, что лишает микроорганизмы среды обитания для развития. Сушка может производиться как на открытом воздухе, на ветру для предотвращения загнивания, так и с помощью вакуума. Широко распространено засоленное и засушенное мясо.

### *Желирование*

В этом методе также используется эффект снижения активности воды в пищевом продукте. Для желирования используется желатин, альгинаты, пектин и крахмал. Желированная масса продукта является непроницаемой для большинства бактерий и плесени.

Наиболее известные продукты длительного хранения из этой категории – мармелад и пат.

### *Копчение*

Копчение сочетает в себе частичное обезвоживание (иногда – совсем незначительное) и химическую консервацию. В процессе копчения продукт сушится и пропитывается дымом, ароматические углеводороды консервируют его и придают особый аромат.

### *Вяление*

Вяление также сочетает обезвоживание продукта и, одновременно, его некоторую химическую консервацию поваренной солью.

## **Варенье, повидло, джем и пастила. Сиропа**

Для получения фруктовых консервов широко используют варку в сахарном сиропе, или просто упарку сладких соков без добавления сахара.

1. При домашнем приготовлении пищи и консервировании необходимо помнить, что при нарушении технологии приготовления пищи возникают

- пищевые отравления (пищевая интоксикация);
- пищевые токсикоинфекции.

**Пищевая интоксикация:** ее вызывает токсин, продуцируемый микроорганизмом, который попадает и развивается в продуктах. Типичными примерами пищевой интоксикации является стафилококковое отравление и ботулизм.

Пищевые интоксикации можно условно подразделить на бактериальные токсикозы и микотоксикозы. Бактериальные токсикозы. В качестве примера можно привести стафилококковое пищевое отравление. Вызывается энтеротоксином, который продуцируется *Staphylococcus aureus* в период ее роста в пищевых продуктах. Этот токсин образуется в аэробных и анаэробных условиях на различных продуктах. Стафилококковые энтеротоксины являются причиной 27 – 45 % всех пищевых отравлений.

Бактерицидным действием по отношению к стафилококкам обладают уксусная, лимонная, фосфорная, молочная кислоты при pH от 3,8 до 4,5.

*К пищевым инфекциям* относят заболевания, при которых пищевой продукт является лишь передатчиком патогенных микроорганизмов; в продукте они обычно не размножаются. Пищевые токсикоинфекции вызывают микроорганизмы: вирусы, сальмонеллы, бактерии рода протеус, энтерококки и т.д., попавшие в продукт в большом количестве.

Основные пищевые продукты, передающие сальмонеллез – это продукты животного происхождения. Особую роль в этиологии сальмонеллеза играют прижизненно зараженные пищевые продукты: яйца, мясо уток, гусей, кур, индеек. Бактерии теряют свою подвижность в среде с показателем кислотности ниже 6,0. Установлено, что снижение жизнеспособности или гибель бактерий вызывают хлористый натрий (7 – 10 %), нитрит натрия (0,02 %) и сахараоза.

2. *Ботулизм* – тяжелое заболевание, часто со смертельным исходом, возникающее при употреблении пищи, содержащей токсин, продуцируемый бактерией *Clostridium botulinum*. Ботулинический токсин рассматривается как наиболее сильнодействующий яд в мире и входит в арсенал биологического оружия. Факторы, влияющие на жизнедеятельность этих микроорганизмов следующие: полное раз-

рушение спор достигается при  $t = 100^{\circ}\text{C}$  через 5 – 6 ч, при  $120^{\circ}\text{C}$  – через 10 мин. Развитие микроорганизмов и их токсикообразование задерживается поваренной солью, а при концентрации соли 6 – 10 % рост их прекращается.

Профилактика ботулизма включает:

- соблюдение режимов стерилизации консервов;
- запрещение реализации консервов с признаками бомбажа;
- санитарная пропаганда среди населения опасности домашнего консервирования, особенно герметически укупоренных консервов из грибов, мяса и рыбы.

3. *Микотоксины* (от греч. *mukes* – гриб и *toxicon* – яд) – это вторичные метаболиты микроскопических плесневых грибов, обладающие выраженными токсическими свойствами.

В настоящее время известно более 250 видов плесневых грибов, продуцирующих около 100 токсических соединений, являющихся причиной алиментарных токсикозов у человека и животных. Плесневые грибы поражают продукты как растительного, так и животного происхождения на любом этапе их получения, транспортирования и хранения, в производственных и домашних условиях. Несвоевременная уборка урожая или недостаточная сушка его до хранения, хранение и транспортировка продуктов при недостаточной их защите от увлажнения приводят к размножению микроорганизмов и образованию в пищевых продуктах токсических веществ.

Микотоксины могут попадать в организм человека также через пищевые продукты – с мясом и молоком животных, которым скармливали корма, загрязненные плесневыми грибами. Размножаясь на пищевых, многие плесневые грибы не только загрязняют их токсинами, но и ухудшают органолептические свойства этих продуктов, снижают пищевую ценность, приводят к порче, делают их непригодными для технологической переработки. Использование в животноводстве кормов, пораженных грибами, ведет к гибели или заболеванию скота и птицы.

Ежегодный ущерб в мире от развития плесневых грибов на сельскохозяйственных продуктах и промышленном сырье превышает 30 млрд. долларов.

Среди микотоксинов токсическими и канцерогенными свойствами выделяются афлатоксины, охратоксины, патулин, трихотецены, зеараленон.

Учитывая широкое распространение в мире микотоксинов, в стране осуществляется мониторинг импортных продуктов на загрязнение микотоксинами.

Афлатоксины представляют собой одну из наиболее опасных групп микотоксинов, обладающих сильными канцерогенными свойствами.

Продуцентами афлатоксинов являются некоторые штаммы 2 видов микроскопических грибов: *Aspergillus flavus* и *Aspergillus parasiticus*. Основные метаболиты этих микроорганизмов – два соединения, которые испускают голубое свечение при ультрафиолетовом облучении – афлатоксины В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub>, и два соединения, которые при облучении испускают зеленое свечение – афлатоксины G<sub>1</sub> и G<sub>2</sub>. Эти четыре афлатоксина составляют группу, которая обычно находится в пищевых продуктах, зараженных микроорганизмами. Афлатоксины термостабильны и сохраняют токсичность при большинстве видов обработки пищевых продуктов. Афлатоксины впервые были обнаружены в семенах арахиса и полученных из них продуктах. Часто источником афлатоксинов является зерно кукурузы, проса, риса, пшеницы, ячменя, орехи – фисташки, миндаль и другие орехи, бобы какао и кофе, некоторые овощи и фрукты, а также семена хлопчатника и других масличных растений. Афлатоксины обнаруживают в небольших количествах в молоке, мясе, яйцах.

Установление высокой токсичности и канцерогенности афлатоксинов и обнаружение их в значительных количествах в основных пищевых продуктах во всем мире привело к необходимости разработки эффективных методов детоксикации сырья, пищевых продуктов и кормов.

В настоящее время с этой целью применяют комплекс мероприятий, которые можно разделить на механические, физические и химические методы детоксикации афлатоксинов. Химический метод предполагает обработку материала сильными окислителями. К сожалению, каждый из названных методов имеет существенные недостатки: применение механических и физических методов не дает высокого эффекта, а химические методы приводят к разрушению не только афлатоксинов, но и полезных нутриентов и нарушают их всасывание.

### **Показатели качества пищевых продуктов**

К показателям полноценности относятся:

а) пищевая ценность (потребительские свойства):

1. *ассортимент блюд (перечень блюд, которые можно изготовить из данного продукта);*
2. *органолептические свойства (вкус, запах, цвет, внешний вид, консистенции );*
3. *приедаемость;*
4. *перевариваемость (перевод пищевых веществ в усвояемую форму);*
5. *удобоваримость (степень напряжения органов пищеварения).*
- б) *биологическая ценность (физиологические свойства):*
  1. *органический состав (белки, жиры, углеводы, липиды);*
  2. *витаминный состав;*
  3. *минеральный состав;*
  4. *активность питательных веществ;*
  5. *усвояемость.*

Показателями санитарно-эпидемической безупречности являются:

- а) *доброкачественность (отсутствие процессов порчи):*
  1. *гниение;*
  2. *окисление, прогорклость, осаливание;*
  3. *брожение;*
  4. *появление плесени;*
- б) *безвредность (отсутствие контаминантов биологической, химической и механической природы):*
  1. *патогенные микробы (бактерии, вирусы и риккетсии, простейшие);*
  2. *токсические штаммы грибов;*
  3. *личинки гельминтов;*
  4. *ядовитые вещества органической и неорганической природы;*
  5. *вредные механические примеси;*
  6. *насекомые-вредители.*

### **Контроль качества и сроков хранения пищевых продуктов**

Основные испытания качества и состава охватывают анализ содержания основных компонентов, таких как:

- Жиры;
- Белки;
- Вода;
- Сахара;
- Клетчатка;

- Соль;
- Зола, а также физических, химических и физико-химических свойств, таких как:

- Кислотность (кислотное число);
- Перекисное число;
- Плотность;
- Вязкость;
- Спектрофотометрический контроль цвета;
- рН.

### **Витамины**

Некоторые витамины более чувствительны к воздействию внешних факторов (свет, воздух, температура).

Витамины делим на **растворимые в жирах**:

- витамин А (ретинол, аксерофтол), вырабатываемый в организме животного из  $\beta$ -каротина (провитамин А)
- витамин D (кальциферол), его основные формы D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub>
- витамин Е (токоферол), самая биологически активная форма это  $\alpha$ -токоферол

- витамин К (филохинон),

и на **не растворимые в жирах**:

- В<sub>1</sub> (тиамин);
- В<sub>2</sub> (рибофлавин)
- В<sub>3</sub> (РР, ниацин)
- В<sub>5</sub> (D-пантотеновая кислота)
- В<sub>6</sub> (пиродоксин)
- В<sub>8</sub> (Н, биотин)
- В<sub>9</sub> (фолиевая кислота)
- В<sub>12</sub> (кобаламин)
- С (аскорбиновая кислота)

### **Тяжелые металлы, минеральные компоненты, олигоэлементы**

Исследование содержания химических элементов в сельскохозяйственных продуктах проводится в отношении следующих элементов:

- **микроэлементов** (концентрации ряда величин мг/кг или л'г/кг).
- **олигоэлементов** (ряд величин концентрации: %).

Микроэлементы такие как: **кадмий, свинец, ртуть, мышьяк** проверяются в связи с безопасностью продуктов питания. Это так называемые тяжелые металлы и их допустимое содержание в пищевых продуктах регулируется распоряжениями и другими правовыми актами. Другие микроэлементы, такие как **железо и медь** регулируются в связи с их неблагоприятным воздействием на пищевые продукты (катализирование прогоркания жиров). Существуют также микроэлементы, благоприятные для продуктов питания – это необходимые для организма микроэлементы. Например: **селен, молибден, хром, ванадий**.

Основные олигоэлементы это металлы: **кальций, магний, натрий, калий**, а также неметаллы: **фосфор, сера**.

### **Микотоксины**

Микотоксины могут появляться в период вегетации или сбора, а также в результате неправильного хранения.

Плесени *Aspergillus* и *Penicillium* могут вырабатывать:

- **афлатоксины**, в их группе самым ядовитым является **афлатоксин В<sub>1</sub>**,

- **озратоксин**,

- **цитринин**,

- **патулин**.

Плесень *Fusarium* вырабатывают:

- **трихотецены**, в их группе самыми важными являются иоксиниваленол (ДОН, vomitоксин), Т<sub>2</sub> и НТ<sub>2</sub>,

- **зеараленон**,

- **фумонизины**.

Микотоксины могут присутствовать во многих сельскохозяйственных продуктах, таких как злаковые и продукты их переработки, орехи, приправы, кофе, какао, чай сухофрукты, пиво, вино, молоко.

### **Пестициды, ПХБ, диоксины, нитраты.**

К данной группе загрязнений отнесены как остатки веществ, которые присутствуют в пищевых продуктах в результате намеренного действия их производителя, средства защиты растений (пестициды), так и случайные загрязнения, такие как **полихлорированные бифенилы (ПХБ) и диоксины**. Эта группа охватывает сотни соединений. Их обнаружение и определение количества требует применения методов, отличающихся очень высокой чувствительностью.

## **Антибиотики, остатки ветеринарных лекарственных препаратов**

Различные пищевые продукты могут содержать запрещенные (или разрешенные в ограниченном количестве) остатки антибиотиков и прочих ветеринарных лекарственных препаратов. Чаще всего исследованиям подвергаются молоко и молочные продукты, а также яйца и мед.

В отношении молока, в качестве метода исследования наличия **антибиотиков и тормозящих веществ** (в том числе сульфонамидов), используется DELVOTEST SP.

**Хлорамфеникол** отнесен к веществам, которые официально не разрешены. Исследование наличия данного вещества в меде, молоке и мясе чаще всего проводится хроматографическими методами с массовой спектрометрией. Хроматографические методы используются также в отношении остатка прочих лекарственных препаратов, таких как **нитрофураны** и их **метаболиты, хинолины, никарбазин, лазалоцид, ивермектин, тетрациклин и другие**.

### **Аллергены**

Правовые урегулирования требуют от производителей указания наличия аллергенных компонентов пищевых продуктах. К продуктам, подверженным данной опасности, относятся: молоко, яйца, фрукты, стручковые растения, орехи, злаковые. Компонентами пищевых продуктов, непосредственно ответственными за аллергические реакции, являются, главным образом, некоторые белки, а иногда даже такие вещества, как диоксид серы  $SO_2$  и молочный сахар (лактоза). Для обнаружения и количественного определения аллергических белков – если исследуемый аллерген известен и продукт является лишь слегка переработанным – применяются **иммунологические методы** (например, ELISA). Для  $SO_2$  и лактозы используются традиционные химические методы. В остальных случаях рекомендуется применять методы **PCR**, основанные на обнаружении ДНК вида и идентификации компонента посредством его генетической структуры. Лаборатория проводит исследования аллергенов при сотрудничестве с самыми специализированными в данной сфере европейскими лабораториями.

### **Фальсифицирование**

Для некоторых продуктов разработаны методы обнаружения чаще всего присутствующего фальсифицирования.

Распоряжение № 213:2001 представляет процедуры обнаружения в молоке и молочных продуктах сыворотки, пахты, крахмала, а также инородных жиров. Данный последний случай применяется, в основном, для обнаружения инородных жиров в масле. Метод основан на газовой хроматографии триацилглицеролов. Определение процентного содержания молочного жира, добавляемого в различные продукты наряду с другими жирами, заключается в определении масляной кислоты.

Для обнаружения добавок инородных жиров в какаовом масле и шоколаде применяется метод валидации ЕС, позволяющий обнаружить фальсификацию, превышающую 5 %.

Существует также возможность обнаружения других фальсификаций.

### **Генетически модифицированные организмы**

Требование размещения на этикетке информации о содержании в пищевых продуктах и кормах генетически модифицированных веществ касается сельскохозяйственных продуктов, содержащих более 0,9 % данных веществ.

Аналитическое предложение охватывает испытания, позволяющие обнаружить, идентифицировать и определить количество всех разрешенных генетически модифицированных организмов, производимых в Европе и мире.

### **Облучение и радиоактивность**

Для продления срока годности некоторые пищевые продукты могут подвергаться воздействию ионного облучения. Облучение приводит к уничтожению или сокращению количества микроорганизмов, а также организмов, вызывающих порчу продуктов и процесс разложения. Для количественных измерений дозы облучения используются техники дозиметрии, в зависимости от примененных источников ионного облучения. Условия облучения определяют специальные правовые урегулирования.

Следующим исследованием является определение радиоактивности, т.е. способности продуктов эмиссии ядерного излучения в результате самопроизвольного превращения атомных ядер в другие. Чаще всего исследуется радиоактивность, происходящая от суммы изомеров цезия-134 и 137, реже изомеров стронция, йода, плутония, америция.

## **Исследования срока годности**

Во время хранения в пищевых продуктах происходят изменения, ухудшающие их качество. Изменения могут касаться некоторых физико-химических параметров, микробиологического состояния и, чаще всего, органолептического качества.

Физико-химические параметры, свидетельствующие об ухудшении качества пищевых продуктов, это, прежде всего, показатели прогоркания жиров и изменения влажности. О микробиологических изменениях может свидетельствовать увеличение микрофлоры (например, плесеней).

Для определения разрешенного/рекомендуемого периода срока хранения проводятся исследования изменения состояния продукта во время хранения.

## **Физико-химические, санитарно-химические исследования и органолептическая оценка**

• Оценка органолептических свойств пищевых продуктов проводится комиссией в составе 5 и более человек с участием представителей организации – разработчика (изготовителя) продукции, учреждений госсанэпидслужбы и др. в соответствии с требованиями действующей нормативной и технической документации на конкретный вид продукции. При этом оцениваются:

- – внешний вид;
- – цвет;
- – вкус;
- – запах;
- – консистенция и др. признаки.

• Оценка органолептических свойств проводится не менее 2-х раз – в начале хранения и в конце предполагаемого срока годности. По результатам комиссионной дегустационной оценки органолептических свойств оформляется соответствующий документ (протокол).

• Изучение показателей окислительной порчи жирового компонента пищевых продуктов, содержание жира в которых более 5%, заменителей женского молока и других продуктов детского питания типа инстант проводится не менее 3-х раз в течение срока испытания – в начале хранения, в конце заявленного изготовителем срока годности и в конце резервного срока, совпадающего с окончанием испытаний.

Исследование содержания нитрозаминов в копченых, копчено-вареных мясных и рыбных готовых продуктах, вареных мясопродуктах, изготовленных с применением пищевых добавок – не менее 3-х раз в течение срока испытания – в начале хранения, в конце заявленного изготовителем срока годности и в конце резервного срока, совпадающего с окончанием испытаний.

- В обогащенных витаминами пищевых продуктах, в продуктах, являющихся существенным их источником, а также в продуктах детского питания, в замороженных продуктах, где содержание витаминов выносится на этикетку, обязательно проведение контроля за их сохранностью в соответствии с регламентируемыми уровнями этих витаминов или по сравнению с исходным их содержанием (для замороженных продуктов).

- При необходимости проводится определение содержания поваренной соли и влаги; рН, титруемой кислотности (в тех случаях, когда эти показатели влияют на безопасность, сохранность пищевой ценности и органолептические свойства продуктов). Возможно проведение исследований на другие физико-химические, биохимические, микроструктурные показатели в зависимости от специфики продукта или условий его хранения. Необходимость дополнительных исследований определяется специалистами органов и учреждений госсанэпидслужбы.

- Оценка полученных результатов и принятие решения. По окончании всех запланированных испытаний образцов пищевых продуктов (от 3-х партий разных дат выработки в течение всего срока исследований) проводится гигиеническая оценка полученных результатов.

### **Отбор проб для лабораторных исследований**

Отбор проб производится от однородной партии продукции.

Однородная партия продукции – это продукция, производимая предприятием в смену либо в сутки, а для обеденной продукции – на срок реализации.

В ходе отбора проб различают:

- Выемку проб от различных упаковок, входящих в партию.
- Исходный образец (общая проба) – совокупность отдельных выемок.

- Среднюю пробу – часть исходного образца или общей пробы, отбираемая в соответствии с НТД.

- Лабораторная проба – проба, непосредственно используемая для проведения исследования.

Часть средней пробы, предназначенная для лабораторных исследований, должна быть немедленно направлена в лабораторию с актом отбора, составленным в соответствии со стандартом.

## **Методы определения показателей качества сырья и продуктов питания**

В зависимости от применяемых средств измерений методы подразделяются на измерительные, регистрационные, расчетные, социологические, экспертные и органолептические.

*Измерительные методы* базируются на информации, получаемой с использованием средств измерений и контроля. С помощью измерительных методов определяют такие показатели, как масса, размер, оптическая плотность, состав, структура и др.

Измерительные методы могут быть подразделены на физические, химические и биологические.

- Физические методы применяют для определения физических свойств продукции – плотности, коэффициента рефракции, вязкости, липкости и др. К таким методам относятся микроскопия, поляриметрия, колориметрия, рефрактометрия, спектроскопия, реология, люминесцентный анализ и другие.

- Химические методы применяют для определения состава и количества входящих в продукцию веществ. Они подразделяются на количественные и качественные – это методы аналитической, органической, физической и биологической химии.

## ЛЕКЦИЯ № 12.

# СПИРТСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКОСТИ. ВОДКИ, КОНЬЯКИ, ВИНА. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА. ВИДЫ ФАЛЬСИФИКАЦИИ И МЕТОДЫ ИХ ВЫЯВЛЕНИЯ

---

---

Спиртосодержащая жидкость – как пищевая, так и непищевая жидкость с содержанием этилового спирта более 1,5% (от объема готовой продукции).

**Водка** – спиртной напиток, представляющий собой бесцветный водно-спиртовой раствор крепостью 40,0 % – 45,0 %; 50,0 % и 53,0 %, с мягким вкусом и характерным ароматом.

Особую водку – водку крепостью 40,0 %–45,0 % со специфическим ароматом и мягким вкусом, получают за счет внесения различных ингредиентов, химических вкусоароматических добавок, таких как загустители, витамины, стабилизаторы и пр.

Крепость водки – это показатель объемной доли безводного ректифицированного этилового спирта из пищевого сырья в водке, выраженный в процентах.

Крепость водки согласно действующему в России ГОСТу должна составлять 40,0–45,0 %; 50,0 % или 56,0 %. В странах Евросоюза минимальная крепость водки – 37,5 %.

Самой дорогой водкой в мире является «Diva», производимая в Шотландии. Цена за одну бутылку от 4000 долларов до 1 064 600 долларов в зависимости от украшений бутылки.

**Ликероводочные изделия** представляют собой смеси различных спиртовых соков, морсов, получаемых из плодово-ягодного и ароматического сырья с добавлением сахарного сиропа, эфирных масел, вин, коньяка, лимонной кислоты, а также спирта и сахара.

Ликеры характеризуются высоким содержанием сахара, повышенной вязкостью и экстрактивностью.

*Крепкие ликеры* содержат спирта до-45% об. Их изготавливают с использованием ароматных спиртов, полученных из эфиромасличного сырья. Содержание сахара высокое – до 50 г/дм<sup>3</sup>.

*Кремы* – это разновидность ликеров, которые содержат много сахара, имеют густую консистенцию и отличаются меньшей крепостью (20-23% об.).

Наливки приготавливают с использованием спиртованных соков и морсов, иногда подкрашивают натуральными красителями и ароматизируют. Имеют невысокую крепость и кисло-сладкий вкус. По содержанию сахара наливки близки к крепким ликерам, но отличаются содержанием спирта.

*Пунши* – тонизирующие напитки с невысокой, крепостью. Их готовят с использованием пяти обязательных компонентов: воды, сахара, рома, чая, лимонного сока, в их состав также могут входить спиртованные плодово-ягодные соки, морсы, настои пряноароматического сырья, эфирные масла, мед, коньяк, портвейн, гвоздика, кардамон, мускатный орех и др. При употреблении их рекомендуется разбавлять горячим чаем, кипятком, газированной водой в соотношении 1:1.

*Бальзамы* – крепкие алкогольные напитки (до 50% об.) отличаются высокой экстрактивностью за счет использования настоев пряно-вкусового сырья, сахарного сиропа, эфирных масел, колера, перуанского бальзамного масла. Рецепт бальзамов включает большое количество наименований целебных трав и ягод. Бальзамы имеют черный с коричневым оттенком цвет, горький вкус, сложный аромат входящих ингредиентов и обладают целебными свойствами. Рекомендуется употреблять в небольших количествах в чистом виде, а также с кофе, чаем, водкой.

*Джин* – разновидность настойки. Приготавливают его из ячменного спирта, который после разбавления водой до необходимой крепости подвергается вторичной дистилляции с можжевелевой ягодой. Джин выпускается крепостью 45% об. В Россию импортируется джин из Англии, Шотландии, США и Бельгии.

*Аперитивы* – тонизирующие напитки, вызывающие аппетит. В их состав входят спирт, спиртованные плодово-ягодные соки и морсы, спиртованные настои различных лекарственных трав и корней, горькие пряности.

*Коньяк* представляет собой крепкий алкогольный ароматный напиток, для приготовления которого смешивают коньячный спирт, дистиллированную воду и сахарный сироп.

Для получения коньячного спирта используют преимущественно сухое белое столовое виноградное вино, которое подвергают перегонке. Полученный в результате перегонки виноградный спирт крепостью 65-70% выдерживают в дубовых бочках от 3 до 25 лет. Благодаря такой длительной выдержке коньячный спирт, который содержит летучие (эфирные), вещества, обогащается дубильными веществами, приобретает светло-золотистую окраску и характерные вкус и букет.

В зависимости от качества и сроков выдержки коньячных спиртов коньяки выпускают двух типов: обычные – со сроком выдержки коньячных спиртов от 3 до 5 лет и марочные – с выдержкой от 6 до 10 лет и выше. Содержание спирта в обычных коньяках 40-42%, сахара 1,5%, а в марочных – спирта 42-57% и сахара от 0,7 до 2,3%.

На этикетках бутылок с обычными коньяками имеется от трех до пяти звездочек, что означает количество лет выдержки. Марочным коньякам присваивают специальные названия, и звездочки на этикетках не ставят.

При органолептической оценке коньяка определяют его цвет, вкус, букет и прозрачность.

Цвет у коньяка светло-золотистый или янтарный с золотистым оттенком. Необходимо, чтобы букет коньяка был тонким и приятным. Коньяк должен быть прозрачным, без мути, осадка и посторонних примесей.

**Коньячные напитки** готовят из молодых (невыдержанных) коньячных спиртов, которые подвергают ускоренному созреванию при повышенной температуре в крупных емкостях, с внесением в коньячный спирт специально обработанной дубовой стружки. Новый способ созревания коньячных спиртов обеспечивает высокое качество готовых изделий. Коньячный напиток Янтарь содержит 40% спирта и 1,5% сахара.

Коньяки отличаются от ликеро-водочных изделий тем, что они вырабатываются из винограда и отогнанные спирты выдерживаются при низких температурах в дубовых бочках.

**Ром** вырабатывают из сахарного тростника, отогнанные спирты выдерживаются при высоких температурах в новых дубовых бочках.

**Виски** производится из зернопродуктов, отогнанные спирты выдерживаются при низких температурах в обугленных изнутри дубовых бочках.

**Вина** отличаются от всех вышеуказанных напитков тем, что они являются живыми и в течение их жизни протекают биохимические процессы. Поэтому эти напитки имеют специфические органолептические показатели и содержание спирта в них от 9 до 20% об.

**Установление показателей качества ликероводочных изделий по стандартным показателям** – это выявление соответствия качества того или иного образца напитка требованиям действующих стандартов.

В действующем стандарте на водку введены газохроматографические исследования на насадочных или капиллярных стеклянных колонках на наличие сивушных масел и других токсических микропримесей.

Экспертиза может проводиться и с целью **установления фальсификации водки, вина, коньяка**. Выявить фальсификацию ликероводочных изделий в полном объеме практически невозможно. При этом могут быть выявлены следующие способы и виды фальсификации:

**Качественная фальсификация алкогольных напитков** (введение добавок, не предусмотренных рецептурой; разбавление водой; замена одного типа напитка другим) очень широко применяется как в процессе их производства, так и в процессе их реализации.

**Разбавление алкогольных напитков** (частичную замену водой) установить довольно легко, если разбавление значительное (более 30%). При незначительном разбавлении водой алкогольных напитков обнаружить фальсификацию органолептическим методом непросто. В этом случае лучше использовать физический метод определения крепости с помощью спиртометра. Однако данным способом можно определить содержание спирта только в водке или спирте.

**Замена спирта высококачественного низкокачественным**, например, замена пищевого спирта на технический, «Экстры» на спирт высшей очистки, зернового на мелассный. Этот вид фальсификации можно выявить по массовой концентрации эфиров, сивушного масла и свободных кислот.

**Недовложения компонентов, предусмотренных по рецептуре**. Например, в Столичную водку обязательно вводят сахар или мед в количестве 40 кг на 1000 дал, которые можно определить простым методом – высушив 100 мл водки и посмотрев, имеются ли следы сахара на стенках стакана.

**Недоочистка воды и водно-спиртовой смеси.** В водно-спиртовой среде, в отличие от водной, резко снижается растворимость многих солей. Поэтому появление на дне бутылок осадка или взвесей указывает на недоочистку воды или водно-спиртовой смеси перед розливом.

**Разбавление виноградного вина малоценными продуктами (дешевым плодово-ягодным вином и др.) для увеличения его объема.** Это наиболее распространенный и в то же время самый грубый способ фальсификации как в производстве виноматериалов, так и при реализации. В результате изменяются интенсивность цвета, насыщенность букета, уменьшается крепость вина. Как правило, такие вина «исправляют» введением различных химических компонентов (спирта, чаще технического, содержащего сивушные масла; сахарозаменителей; искусственных красителей и др.).

**Галлизация вина.** Этот способ фальсификации заключается в том, что плохие, кислые вина «улучшаются» добавлением воды до известного объема и последующим доведением крепости и кислотности до определенных пределов, регламентируемых действующим стандартом.

**Шаптализация вина.** Этот прием заключается в обработке кислого суслу щелочными агентами, а также в добавлении сахара до или во время брожения.

**Шеелизация или добавление глицерина.** Этим приемом пользуются для уменьшения кислоты, горечи, увеличения сладости, а также прерывания процесса брожения.

**Применение консервантов** (салициловой кислоты, других антисептических средств) **с целью ускорения технологического процесса.** Так, салициловая кислота используется для консервации дешевых, легко закисающих вин, а также вин, не прошедших стадии выдержки и хранения.

**Окрашивание вина.** Как правило, применяется для сокрытия других подделок (например, разбавления). Однако известны случаи переокрашивания отдельных сортов малоценных белых вин в красные. Для окрашивания вин используются природные (ягоды бузины, черники, водный свеколовичный настой и др.) и синтетические (анилиновая, нафталиновая, антраценовая краски, индигокармин, фуксин) красители, многие из которых являются не только вредными, но подчас даже ядовитыми соединениями (фуксин).

**Подделка букета вина.** Так же, как и окрашивание, подделка букета используется в комплексе с другими видами фальсификации. С этой целью применяют смеси различных сложных эфиров (энантового, валерианового, валериано-амилового, масляного и др.), а также засушенные цветы винограда.

**Фальсификация способа производства.** За высококачественные выдаются вина, изготовленные с нарушением технологической схемы, разработанной и утвержденной для данного наименования вина. Например:

- за сортовые выдаются вина купажные;
- допускается смешивание различных фракций суслу (сусло-самотек – самая высококачественная фракция, смешивается с низко- сортными прессовыми фракциями);
- фальсифицируется срок выдержки вина (за марочные выдаются вина ординарные) и т. д.

Нередко этот вид фальсификации довольно трудно распознать.

**Приготовление «искусственных вин».** Для производства таких вин не требуется виноградный сок, так как они представляют собой хорошо подобранную смесь компонентов, органолептически воспринимаемую как виноградное вино. В состав ее могут входить вода, дрожжи, сахар, винно-кислый калий, кристаллическая винная и лимонная кислоты, танин, глицерин, этиловый спирт, энантовый эфир и другие соединения в зависимости от «рецептуры».

Приведенные выше данные свидетельствуют: все виды фальсификации связаны с обманом покупателя, так как под названием натурального вина производятся и продаются продукты, не отвечающие его качеству. Во всех случаях снижается потребительная стоимость товара. Чем меньше различия в свойствах фальсифицированного продукта и его эталона (натурального виноградного вина), чем больше различие в их стоимости, тем, безусловно, выгоднее (с точки зрения фальсификатора) эта подделка. Следует помнить, что фальсифицированные вина наносят не только моральный и материальный ущерб, но порой опасны для здоровья потребителей, особенно при добавлении в крепленые вина технического спирта.

При добавлении в вино около 10% воды обычно дегустаторы с помощью органолептических показателей не замечают данную степень его фальсификации, при введении же 20% воды примерно треть из них высказывают сомнения по поводу качества напитка, и лишь при 50% добавлений большинство дегустаторов указывают на

«водянистость» его вкуса. Поэтому разбавление вина водой до 30% практически не определяется ни органолептическими, ни физико-химическими методами.

Для **коньяков** также характерно разбавление водой. Но наиболее распространенными видами качественной фальсификации коньяков являются:

- 1) ускорение процесса выдержки коньяка за счет увеличения количества дубовой стружки;
- 2) ускорение процесса выдержки коньяка за счет подогревания коньячных спиртов;
- 3) замена коньячных спиртов водно-спиртовыми растворами с добавлением жженого сахара (колера) и других компонентов, приближающих вкусо-ароматические свойства к натуральному продукту.

Отличить эти фальсификаты возможно по следующим показателям:

- 1) отношение сиреневого альдегида к ванилину – от 0 до 1 для ординарных коньяков и выше для марочных;
- 2) содержание метанола, так как коньячные спирты подвергаются меньшей очистке, чем обычные спирты, то в натуральных коньяках содержание метанола колеблется от 20 до 120 мг%;
- 3) при выдерживании в дубовых бочках в коньячные спирты переходит хлорофилл, и при налипании в бокал натуральные коньяки всегда имеют зеленоватый оттенок, усиливающийся в марочных.

**Количественная фальсификация ликеро-водочных изделий** (недолив, обмер) – это обман потребителя за счет значительных отклонений параметров товара (массы, объема и т. п.), превышающих предельно допустимые нормы отклонений. Например, занижены вес нетто упаковки или ее объем. Выявить такую фальсификацию достаточно просто, измерив предварительно массу или объем доверенными измерительными мерами веса и объема.

**Информационная фальсификация ликеро-водочных напитков** – это обман потребителя с помощью неточной или искаженной информации о товаре.

Этот вид фальсификации осуществляется путем искажения информации в товарно-сопроводительных документах, маркировке и рекламе. Например, виносодержащие напитки рекламируются как натуральные.

При фальсификации информации об алкогольных напитках довольно часто искажаются или указываются неточно следующие данные:

- наименование товара;
- фирма-изготовитель товара;
- количество товара;
- вводимые пищевые добавки.

Проведение экспертизы с целью **установления срока хранения** данного товара практически невозможно, поскольку до настоящего времени такие исследования в широком масштабе не проводились и до сих пор не выявлена зависимость того или иного показателя от длительности хранения алкогольных напитков.

Таким образом, **задачи и возможности экспертизы вино-коньячных и ликеро-водочных изделий следующие:**

- Установление соответствия ГОСТу (ДСТУ), наименованию, этикетке, сертификату.
- Установление фактов фальсификации.
- Сравнительный анализ (установление источников происхождения).
- Установление наличия посторонних примесей.

В спиртных напитках наиболее вредными являются альдегиды, включая кротоновый и акролеин, триэтиламин, метанол и сивушные спирты, особенно пропиловый, изобутиловый и изоамиловый. Они легко всасываются в кровь, задерживаются в организме и медленно расщепляются, надолго отравляя функционально важные органы. Так, например, метанол токсичнее, чем этиловый спирт, в 80 раз, пропанол – в 4 раза.

**Методы исследования** спирта этилового, водок и ликеро-водочных изделий подразделяются на газохроматографические, физические, физико-химические и органолептические.

*Газохроматографические методы* основаны на разделении микрпримесей, содержащихся в образце анализируемой продукции, за счет различного времени удерживания в неподвижной фазе с последующим определением по силе тока, возникающего при сгорании разделенного вещества в пламени водорода.

При анализе спиртов и водок применяют пламенно-ионизационные детекторы. В 2002 году был введен в действие еще один хроматографический метод определения подлинности спирта и водок ГОСТ Р 51786-2001 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья.

Газохроматографический метод определения подлинности», предусматривающий определение 20 микропримесей спирта.

*Химические методы* включают определение щелочности водки или кислотности ликероналивочного напитка, определение содержания сахаров и общего экстракта.

Другим методом, позволяющим четко определять природу спиртов, является *метод масс-спектрометрии изотопных отношений*  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$ , который позволяет идентифицировать синтетический и зерновой спирты. Отличительной способностью метода масс-спектрометрии изотопных отношений является возможность установления не только происхождения этилового спирта, но и выявление натуральных продуктов, из которых он получен. Такая возможность обеспечивается тем, что образцы этанола, полученные из зерна, сахарной свеклы, кукурузы и картофеля, отличаются друг от друга по изотопному составу. Метод основан на масс-спектрометрии изотопов углерода после газохроматографического разделения спиртов.

Известно, что изотопный состав углерода  $^{13}\text{C}$  растительной продукции коррелирует с изотопным составом этанола, полученного из этих продуктов. Очевидно, что спирт, полученный из ископаемых природных материалов (нефти, природного газа) в наибольшей степени отличается от этанола, полученного по технологии спиртового брожения, и имеет более легкий изотопный состав по  $^{13}\text{C}$ , чем спирт, полученный из зерна.

Для экспресс-определения контрафактной продукции предлагаются:

- Метод определения катионов и анионов в водке. Метод утвержден, ГОСТ Р 51821-2001 «Водки и водки особые. Метод определения массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов с применением ионной хроматографии». Метод позволяет идентифицировать водку собственного приготовления от контрафактной путем анализа по катионно-анионному составу воды, идущей на приготовление водки.

- Находится в разработке ГОСТ Р «Экспресс-метод определения содержания катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза» распространяется на водки, водки особые, воду для их приготовления и устанавливает одновременное определение массовой концентрации катионов (аммония, калия, натрия, кальция, магния, марган-

ца, стронция, лития, бария), аминов (этанолamina, пропиламина), анионов неорганических кислот (хлоридов, нитритов, нитратов, роданидов, сульфатов, фторидов, фосфатов), анионов органических кислот – муравьиной, уксусной, щавелевой, виноградной, яблочной, лимонной, гликолевой, молочной, бензойной, янтарной, фумаровой (формиатов, ацетатов, оксалатов, тартратов, малатов, цитратов, гликолятов, лактатов, бензоатов, сукцинатов, фумаратов) методом капиллярного электрофореза.

Спиртосодержащие жидкости (ССЖ) являются весьма распространенными в экспертной практике объектами, исследование которых направлено на установление вида спиртного напитка, способа его изготовления (заводской или домашний), факта и характера фальсификации.

Наиболее распространенные вопросы, возникающие при исследовании спиртосодержащих жидкостей:

1. Является ли представленная на исследование жидкость спиртосодержащей? Если да, то какова ее крепость?

2. К какому виду спиртных напитков относится данная спиртосодержащая жидкость?

3. Каков способ изготовления (кустарный или заводской) данной спиртосодержащей жидкости?

4. Каков способ укупорки, оклейки данной бутылки со спиртным напитком?

5. Соответствует ли содержимое бутылки марке спиртного напитка, указанной на этикетке?

6. Соответствует ли данная бутылка со спиртным напитком (данный спиртной напиток) требованиям ГОСТ, конкретному виду спиртного напитка по способу укупорки, оклейки, типу бутылки, физико-химическим показателям?

7. Соответствует ли данный спиртной напиток медико-биологическим требованиям?

8. Из какого сырья изготовлены данные брага, вино?

9. Является ли представленное устройство (детали) аппаратом (детальями аппарата) для выработки крепких спиртных напитков?

10. На базе какого спирта (синтетического или ферментативно-го, ректификованного, сырца или коньячного) изготовлена данная спиртосодержащая жидкость?

11. Относятся ли представленные на исследование жидкости (следы) к одному виду, марке спиртного напитка?

## ЛЕКЦИЯ № 13.

# **ЖИДКИЕ ПАРФЮМЕРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ, СОСТАВ, ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ. АНТИФРИЗЫ. СОСТАВ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРТИЗЫ КАЧЕСТВА**

---

---

**Парфюмерия** (фр. *parfumerie*, от лат. *per fumum* – «сквозь запах») – совокупность изделий, применяемых для ароматизации чего-либо. Обычно парфюмерные изделия представляет собой жидкие растворы летучих ароматных веществ. Растворителями могут быть спирт, смесь спирта и воды, дипропиленгликоль и другие жидкости.

Наиболее популярные виды жидких парфюмерных изделий:

- Духи.
- Парфюмированная вода (туалетные духи).
- Туалетная вода.
- Одеколон.
- Парфюмерные лосьоны и дезодоранты.

Для составления парфюмерных композиций в промышленности используют душистые вещества – эфирные масла, смолы, бальзамы.

Натуральные душистые вещества бывают растительного и животного происхождения. Растительные эфирные масла получают из трав, кустарников и деревьев (цветы, листья, стебли, корни, зерна, плоды, кора). Эфирные масла являются легколетучими соединениями, их выделяют современными способами перегонки с водяным паром, перегонки под вакуумом и др.

Известно, что из 1 т лепестков розы получается 3 кг неочищенного масла «конкрет» или около 1 кг (700-800 г.) чистого эфирного масла «абсолют».

Для стойкости парфюмерии используют менее летучие душистые вещества – растительные смолы: стиракс, бензойная смола (росный ладан) и др.; бальзамы (толуанский, перуанский) и камеди.

Животное сырье – стойкие ароматические вещества, выделения желез животных (амбра, мускус, цибет и др.), сейчас применяют ограниченно. Причины – высокая стоимость и защита животных от истребления.

В составе дорогих парфюмерных товаров в настоящее время используют около 20% натуральных душистых веществ, 80% – синтетических или полунатуральных веществ. Большая часть парфюмерных товаров классов медиа-маркет и масс-маркет состоит на 100% из синтетических душистых веществ (СДВ). СДВ – это продукты переработки каменноугольной смолы, продукты лесохимии, нефтехимии и химического синтеза. Введение СДВ в парфюмерные композиции началось только в 20-30-е гг. XX века. На основе синтетических душистых веществ составляются искусственные эфирные масла и базовые композиции с запахом определенного характера.

Требования стандарта по органолептическим и физико-химическим показателям

Наименование показателя	Характеристика и норма						
	Духи концентрированные	Духи группы «экстра»	Духи	Парфюмерная вода	Туалетная вода	Одеколон	Душистая вода
Стойкость запаха, ч не менее	60	60	50	50	40	24	-
Объемная доля этилового спирта, % об. не менее	55,0	70,0	85,0	75,0	75,0	60,0	20,0
Сумма массовых долей душистых веществ, % не менее	30,0	15,0	10,0	10,0	4,0		

Парфюмерные жидкости могут содержать красители, антиоксиданты и другие добавки, разрешенные органами государственного санитарно-эпидемиологического надзора России. Парфюмерные жидкости отличаются значениями физико-химических показателей: суммой массовых долей душистых веществ, объемной долей этилового спирта или крепостью (условной), стойкостью запаха и прозрачностью жидкости.

По степени воздействия на организм человека парфюмерные жидкости в соответствии с ГОСТ 12.1.007 относят к 4-му классу

опасности (вещества малоопасные). Парфюмерные жидкости не должны оказывать общетоксического, кожно-раздражающего и сенсибилизирующего действия.

Отбор проб проводят по ГОСТ 29188.0, раздел 2.

Содержание этилового спирта в парфюмерных жидкостях определяют как объемную долю этилового спирта методом газовой хроматографии или как крепость (условную).

Для изделий детского ассортимента объемная доля этилового спирта в парфюмерных жидкостях должна быть не более 20%.

Показатели безопасности парфюмерно-косметических товаров

<b>Вид безопасности</b>	<b>Показатели</b>
<b>Химическая</b>	pH, отсутствие солей тяжелых металлов (свинец, мышьяк, ртуть), кислотное и карбонильное числа, массовая доля щелочи;
<b>Микробиологическая</b>	Не должны содержаться патогенные стафилококки и энтеробактерии; нормируется количество дрожжеподобных и плесневых грибов, аэробных и анаэробных бактерий
<b>Токсикологическая</b>	Класс опасности (4 – нетоксичные), отсутствие кожно-раздражающего и сенсибилизирующего действия на кожу и слизистые оболочки мелких животных (либо по биологическим неживым объектам)
<b>Клинические испытания</b>	На пробантах-добровольцах определяется pH кожи, гидратантность, содержание липидов, кожно-раздражающее или сенсибилизирующее действие

Стойкость запаха связана с природой душистых веществ, входящих в парфюмерную композицию. Духи всегда имеют более высокую стойкость запаха, чем туалетные воды и одеколоны. Стойкость запаха определяют при разногласиях в оценке качества изделия. Она определяется просто: в стеклянную чашку наливают около 1 мл парфюмерной жидкости и смачивают в ней кусочек сухой, предварительно отстиранной в горячей воде без мыла, белой марли размером 5x10 см, вынимают ее, высушивают на воздухе и определяют запах органолептически. Изделия-подделки под дорогую парфюмерию, как правило, теряют запах уже через 1-5 ч.

Транспортирование и хранение жидких парфюмерных изделий – по ГОСТ 27429.

Срок годности для каждого конкретного наименования жидких парфюмерных изделий устанавливает предприятие-изготовитель.

### **Метод определения общей щелочности**

Метод основан на титровании раствора анализируемого вещества раствором HCl в присутствии метилового оранжевого.

Экспертиза парфюмерных и косметических средств – один из видов химической экспертизы, который проводится в основном по двум большим направлениям. В первом случае исследуются следы парфюмерно-косметических средств в общей базе вещественных доказательств в ходе расследования преступлений. Другое направление исследует парфюмерно-косметические средства с целью определения их состава, его соответствия стандартам качества, а также для установления фактов производства контрафактной продукции.

Объектами экспертизы парфюмерных и косметических средств могут быть следующие продукты:

- Парфюмерно-ароматическая группа: духи, туалетная вода, одеколоны, ароматизированные кремы и лосьоны и пр.
- Средства для ухода за кожей, ногтями и волосами: кремы, очищающие средства, лосьоны, тоники и пр.
- Декоративная косметика: тени для век, тональные кремы, пудры, косметические карандаши, губная помада, тушь для ресниц и пр.
- Косметические средства для бритья, а также различные продукты для ухода за кожей после бритья.
- Моющие средства косметического назначения: туалетное мыло, шампуни, гели для душа и т.д.
- Средства для укладки волос и ухода за ними: лак для волос, гели, муссы, воски, маски, бальзамы и пр.
- Продукты для ухода за зубами и полостью рта: зубной порошок, зубные пасты, ополаскиватели и пр.
- Специализированные косметические изделия: кремы для загара, средства, защищающие от насекомых (предназначенные для нанесения на кожу), пены для ванн, дезодоранты и пр.

Множество видов парфюмерных и косметических средств увеличивается с каждым днем. На рынок постоянно поступают новые марки, новые виды и даже новые группы товаров. Парфюмерия и косметика занимает большой сегмент в общем объеме товаров народного потребления. Довольно часто подобная продукция подде-

ляется или производится с нарушениями стандартов качества. Для определения подлинности парфюмерии или косметики, а также для установления их уровня качества проводится экспертиза парфюмерных и косметических средств.

## **Задачи, которые решает экспертиза парфюмерных и косметических средств**

Как и для большинства химических исследований, задачи экспертизы парфюмерных и косметических средств подразделяются на две большие группы – диагностические и идентификационные. Диагностические задачи касаются вопросов качества продукции и ее соответствия информации на этикетке или технологическим условиям производства. Идентификационные задачи связаны с сопоставлением различных образцов, с установлением отличительных свойств исследуемого вещества, а также с определением возможного производителя.

### *Диагностические задачи экспертизы парфюмерии:*

- определение, относится ли исследуемое вещество к группе парфюмерных или косметических средств;
- к какому именно типу средств относится анализируемый продукт;
- обнаружение на объектах-носителях следов парфюмерных или косметических средств;
- определение способа производства исследуемых продуктов;
- установление способа упаковки продукта;
- определение состава парфюмерных и косметических средств;
- обнаружение различных примесей в составе парфюмерных и косметических средств, не предусмотренных рецептурой и технологией производства;
- определение марки и страны-изготовителя парфюмерных и косметических средств.

### *Идентификационные задачи исследования:*

- определение общего происхождения следов парфюмерных или косметических средств и предоставленных для анализа образцов;
- сравнительный анализ различных продуктов по производителю, составу или технологии изготовления;
- определение соответствия исследуемого вещества и информации, обозначенной на упаковке;

- определение подлинности упаковки продукта (эта задача, как правило, решается в ходе комплексной экспертизы).

## **Процедура проведения экспертизы парфюмерных и косметических средств**

Экспертиза парфюмерных и косметических средств может быть назначена постановлением суда или определением представителя следственных органов. Также экспертиза проводится по заявлению частного физического или юридического лица. Исследование проводится в спорных случаях или в качестве превентивной меры для установления соответствия продукции существующим нормам.

На первом этапе экспертизы производится сбор вещества для проведения исследования. Образцы средств должны быть упакованы в чистую стеклянную тару. По возможности исследуемые продукты предоставляются эксперту вместе с оригинальной упаковкой. В случае проведения анализа продуктов, транспортируемых или хранящихся в таре больших объемов, допускается взятие образцов. Если берется образец жидкого средства, в котором наблюдается расслаивание вещества, то пробы изымаются с нижнего, среднего и верхнего уровней. Если в жидкости есть осадок, то дополнительная проба берется из осадочного слоя. Для анализа следов парфюмерных или косметических средств объект-носитель упаковывается в специальные полиэтиленовые пакеты. Если предполагается длительное хранение этих объектов, то пакеты с ними дополнительно защищаются светонепроницаемой бумагой. Для определения соответствия вещества фирменной продукции необходимо предоставить подлинные продукты данной фирмы-изготовителя.

На следующем этапе проводится собственно исследование предоставленных образцов. Оно осуществляется с помощью специальных методов и технических средств. К основным методам экспертизы парфюмерных и косметических средств относятся:

1. Органолептические методы, с помощью которых устанавливается часть признаков исследуемой жидкости.
2. Физико-химические методы, посредством которых определяются состав продукта и его физические свойства.
3. Дополнительные методы анализа: спектрографический, хроматографический и пр.
4. Для обработки полученных результатов применяются статистические и иные методы.

Последним и самым важным этапом проведения исследования является формирование экспертного заключения, имеющего доказательную силу в суде. Эксперт составляет заключение от своего имени, подписывается под ним, несет ответственность за изложенные в нем данные и аргументы. Эксперт также может выступать в суде для дачи разъяснений по тому или иному разделу своего экспертного заключения.

## **Правовая база для производства экспертизы парфюмерных и косметических средств**

Экспертиза парфюмерных и косметических средств осуществляется не только государственными экспертными бюро. Также она может быть проведена негосударственной организацией или частным экспертом, обладающим специальными знаниями в данной предметной области. Об этом говорится в Статье № 41 закона, регламентирующего государственную экспертную деятельность (закон № 73-ФЗ от 31 мая 2001 года).

Производство парфюмерных и косметических средств народного потребления регламентируется Законом о защите прав потребителей, согласно которому продавец или производитель должен передать покупателю товар определенного уровня качества, соответствующего договору или иным регламентирующим документам (Статья 4 данного Закона). Кроме того, продавец или производитель несет ответственность за несоблюдение любых прав потребителя, оговоренных в данном Законе (Статья 13).

**Антифризы** (от греч. *ἀντι*- – против и англ. *freeze* – заморозить) – общее название для жидкостей, не замерзающих при низких температурах. Применяются в установках, работающих при низких температурах, для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, в качестве авиационных противообледенительных жидкостей. В качестве базовых жидкостей антифризов используются смеси этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина, спиртов и других веществ с водой.

Антифризом чаще всего называют автомобильную охлаждающую жидкость, так как температура её замерзания ниже температуры замерзания воды. Антифриз предназначен для предотвращения повреждения деталей, вызванного расширением воды при её замерзании. Антифризы не только имеют более низкую температуру замерзания (точнее – точку начала выпадения кристаллической

фазы), но и при замерзании образуют кашеобразную массу, образование которой не повреждает детали двигателя, хотя и не позволяет двигателю нормально работать. Поэтому температура замерзания является важной эксплуатационной характеристикой антифриза.

Автомобильные антифризы состоят из этиленгликоля, воды и пакета присадок, придающих антифризу антикоррозионные, антикавитационные, антипенные и флуоресцентные свойства.

В настоящее время антифризы по составу антикоррозионных присадок делятся на 4 типа карбоксилатный (OAT), гибридный (Hybrid), лобрид (Lobrid) и традиционный (Traditional).<sup>[2]</sup>

**Карбоксилатные антифризы** содержат ингибиторы коррозии на основе **органических (карбоновых) кислот**. В иностранной литературе обозначаются как «Carboxilate coolants», OAT (Organic Acid Technology). Карбоксилатные ингибиторы не образуют защитного слоя по всей поверхности системы, адсорбируются лишь в местах (очагах) возникновения коррозии с образованием защитных слоев толщиной не более 0,1 микрона. Карбоксилатный антифриз имеет больший срок службы (более 5 лет, против 3-5 лет у гибридного и 2 лет у традиционного) и лучше защищает металлы от коррозии и кавитации, что обеспечивает оптимальное охлаждение двигателя.

Гибридные антифризы содержат, кроме органических (карбоксилатных) ингибиторов, также и неорганические ингибиторы – силикаты (европейская технология), нитриты (американская технология) или фосфаты (японская и корейская технология). Обозначаются термином «hybrid coolants», HOAT (Hybrid Organic Acid Technology).

**Антифризы лобрид.** Начиная с 2008 г. появился новый вид антифризов, в которых органическая основа сочетается с небольшим количеством минеральных ингибиторов. Для них еще не установлено общепринятого обозначения. Разработчики называют их «Lobrid coolants» или «SOAT coolants».

Традиционные антифризы в качестве ингибиторов коррозии содержат неорганические вещества – силикаты, фосфаты, бораты, нитриты, амины, нитраты и их комбинации.

Традиционные антифризы считаются морально устаревшими, их не применяют на первой заправке автомобилей, они в основном вышли из употребления. Это связано с тем, что неорганические ингибиторы имеют небольшой (не более 2 лет) срок службы, и не выдерживают высоких (более 105 °С) температур.

## Методы тестирования показателей качества антифризов:

1. Внешний вид.
2. Плотность.
3. Температура начала кристаллизации.
4. Температура кипения/начала перегонки.
5. Коррозионное воздействие на металлы.
6. Вспениваемость.
7. Набухание резины.
8. Водородный показатель (рН).
9. Щелочность.
10. Устойчивость в жесткой воде.

**Внешний вид** – Прозрачная однородная окрашенная жидкость без механических примесей. Определяется этот показатель «визуально» в проходящем свете в пробирке П2-19 – 150ХС или П1-16 – 150ХС по ГОСТ 25336 из бесцветного стекла.

Поскольку характерная **плотность** концентрата антифриза составляет 1,11–1,15 г/см<sup>3</sup>, а плотность воды 1,0 г/см<sup>3</sup>, плотность раствора находится в промежуточной области между этими значениями, и она однозначно связана с концентрацией раствора.

Плотность является одной из ключевых характеристик антифриза, которую измеряют в процессе производства, а также при выходном и входном контроле. Измерение плотности охлаждающей жидкости по ГОСТ 28084–89, п. 4.2 (со ссылкой на ГОСТ 18995.1, разд.1) проводится лабораторным ареометром при температуре испытуемой жидкости (20 ± 0,1)°С. Подчеркнем, что соблюдение температурного режима является очень важным условием, так как плотность меняется при изменении температуры из-за температурного расширения жидкости.

Для большинства автомобильных антифризов **величина рН** обычно находится в интервале 8 – 9, в редких случаях достигает 10, то есть антифризы являются слабо щелочными растворами. Это связано с тем, что минимальная скорость коррозии металлов обычно достигается именно в слабо щелочных растворах.

При эксплуатации антифризов величина рН постепенно уменьшается, что связано с деградацией присадок и окислением этиленгликоля.

Рекомендуется, чтобы в рабочих охлаждающих жидкостях величина рН не опускалась ниже 7,0.

Обычно водородный показатель измеряют рН-метром (ионометром), позволяющим достигнуть точности 0,01. Этот прибор определяет концентрацию ионов водорода по разности потенциалов между специально настроенными электродами. Очень важным условием является регулярная калибровка прибора по специальным эталонным растворам (титрам).

Методика измерения рН, описанная в ГОСТ 28084–89, п. 4.8 и в стандартах ASTM D3306, ASTM D4985, практически одинакова. Во всех стандартах требуется для измерения рН разбавлять концентрат антифриза дистиллированной водой в соотношении 50:50% объемных. Готовый к применению (разведенный) антифриз измеряется неразбавленным.

**Щелочность** измеряется путем «потенциометрического титрования» охлаждающей жидкости соляной кислотой. Метод основан на определении так называемой точки эквивалентности (или конечной точки титрования), вблизи которой происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода (рН).

Применительно к охлаждающим жидкостям этот метод заключается в постепенном добавлении (титровании) соляной кислоты в антифриз и построении графика зависимости рН от количества добавленной кислоты. По графику определяются точки наиболее быстрого (скачкообразного) изменения рН – точки эквивалентности. На рис. 2 приведен пример такого графика, построенного для антифриза «ХТ 4030» производства компании Arteco. По графику определяется точка эквивалентности, которая в математическом смысле является точкой перегиба кривой (inflection point) или точкой максимального значения первой производной (first derivative). В этой точке количество соляной кислоты эквивалентно количеству щелочных компонентов в антифризе. Щелочные компоненты попадают в антифриз в составе пакета присадок, поэтому положение точки эквивалентности может косвенно характеризовать количество щелочных присадок. На основании приведенного графика можно заключить, что антифриз «ХТ 4030» имеет резерв щелочности (RA) 35.4 мл HCl с оговоркой, что титрование производилось до точки перегиба (inflection point).

**Определение и методика измерения щелочности.** Резерв щелочности (RA), как определено в ASTM D1121, – это количество миллилитров 0.1-н соляной кислоты, требуемой для титрования 10 мл концентрата охлаждающей жидкости до рН=5.5. Другими сло-

Titration curve XT 40 30

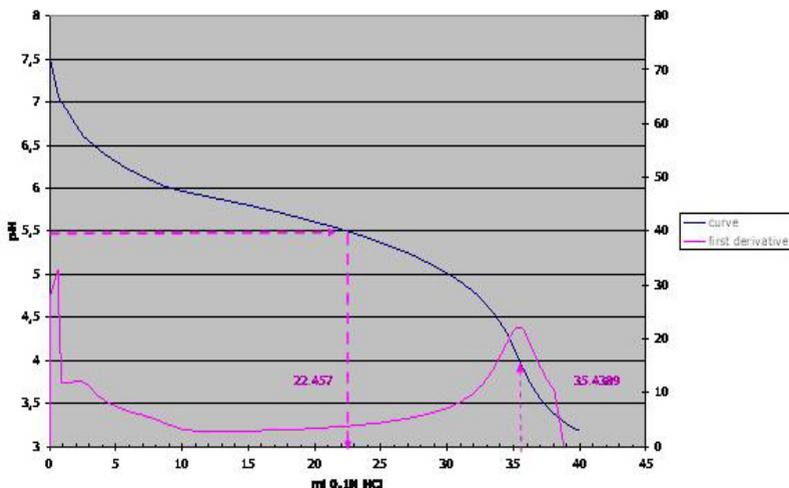


Рис. 2. Кривая потенциметрического титрования для карбоксилатного антифриза «ХТ 4030»

вами, в 10 мл антифриза, предварительно разведенного дистиллированной водой до 100 мл, капают соляную кислоту, пока pH раствора не понизится от первоначального значения (обычно 8.0 – 9.0) до 5.5. Количество миллилитров кислоты, израсходованной на такое титрование, называют Резервом щелочности данной жидкости. Если измерение проводят для готовой к применению охлаждающей жидкости (разбавленного водой концентрата, например ОЖ-40 или ОЖ-65), то для титрования необходимо взять эквивалентное количество жидкости, содержащее 10 мл концентрата.

Величина pH=5,5 была выбрана из-за того, что она находится вблизи точки эквивалентности на кривых потенциметрического титрования антифризов, содержащих буру и/или фосфаты. Кроме того, в данной точке количество кислоты, израсходованной на титрование, может быть измерено наиболее точно, и повторяемость результата является максимальной. Хорошая повторяемость связана с тем, что неточность измерительного прибора (pH-метра) вблизи точки эквивалентности в наименьшей степени сказывается на результате измерения.

## ЛЕКЦИЯ № 14.

# НАТУРАЛЬНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА. ТКАНИ. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

---

---

**Волокно** (мн.ч. *волокна*) – класс материалов, состоящий из неспрядённых нитей материала или длинных тонких отрезков нити.

К натуральным относят волокна, образующиеся биологическим путём (в организме растения, животного) или в ходе геологических процессов. По происхождению можно разделить на:

- растительное волокно – представляет собой в основном целлюлозу, часто с лигнином, например хлопок, пенька, джут, лён, рами, сизаль. Растительные волокна используют при производстве ткани для одежды. Древесное волокно в основном идёт на производство бумаги, а также ДВП(древесноволокнистого полотна).

- животное волокно – представляет собой длинные белковые цепочки. Например, шерсть, волосы и т. д.

- минеральное волокно – асбест. Асбест единственное залегающее длинное минеральное волокно. Коротковолоконные минералы галлуазит, аттапультит.

**Хлопок** – это волокна, покрывающие семена растений хлопчатника. Основным веществом (94–96 %), из которого состоит хлопковое волокно, является целлюлоза.

От длины и толщины волокон зависит выбор системы прядения (получения пряжи), что в свою очередь влияет на качество пряжи и ткани. Толщина волокон выражается через линейную плотность в тексах. Текс показывает, сколько граммов весит отрезок волокна длиной в 1 км. Миллитекс = мг/км. Так, из длинноволокнистого (тонковолокнистого) хлопка получают тонкую, ровную по толщине, с малой ворсистостью, плотную, прочную пряжу 5,0 текс и выше, используемую для изготовления высококачественных тонких и легких тканей: батиста, маркизета, вольты, сатина гребенного и др.

Из средневолокнистого хлопка изготавливают пряжу средней и выше средней линейной плотности 11,8–84,0 текс, из которой вырабатывают основную массу хлопчатобумажных тканей: ситцы, бязи, миткали, сатины кардные, вельветы и др.

Из коротковолокнистого хлопка получают рыхлую, толстую, неровную по толщине, пушистую, иногда с посторонними примесями пряжу – 55–400 текс, используемую для производства фланели, бумазеи, байки и др.

Хлопковое волокно обладает многочисленными положительными свойствами. Оно имеет высокую гигроскопичность (8–12%), поэтому хлопчатобумажные ткани обладают хорошими гигиеническими свойствами.

Волокна достаточно прочные. Отличительной особенностью хлопкового волокна является повышенная прочность на разрыв в мокром состоянии на 15–17%, что объясняется увеличением площади поперечного сечения волокна вдвое в результате его сильной набухаемости в воде.

Хлопок имеет высокую термостойкость – разрушение волокон до 140°C не происходит.

Хлопковое волокно более стойкое, чем вискозное и натуральный шелк, к действию света, но по светостойкости уступает лубяным и шерстяным волокнам. Хлопок обладает высокой устойчивостью к действию щелочей, что используется при отделке хлопчатобумажных тканей (отделка – мерсеризация, обработка раствором едкого натра). При этом волокна сильно набухают, усаживаются, становятся неизвитыми, гладкими, стенки их утолщаются, канал суживается, прочность повышается, блеск усиливается; волокна лучше окрашиваются, прочно удерживая краситель. Из-за малой упругости хлопковое волокно имеет высокую сминаемость, большую усадку, низкую стойкость к воздействию кислоты. Хлопок применяется для производства тканей разного назначения, трикотажа, нетканых полотен, гардинно-тюлевых и кружевных изделий, швейных ниток, тесьмы, шнурков, лент и др. Хлопковый пух применяют в производстве медицинской, одежной, мебельной ваты.

**Лубяные волокна** получают из стеблей, листьев или оболочек плодов различных растений. Стеблевыми лубяными волокнами являются лен, пенька, джут, кенаф и др., листовыми – сизаль и др., плодовыми – койр, получаемый из покрова скорлупы кокосовых орехов. Из лубяных волокон наибольшую ценность представляют льняные.

*Лен* – однолетнее травянистое растение, имеет две разновидности: лен-долгунец и лен-кудряш. Из льна-долгунца получают волокна. Основным веществом, из которого состоят лубяные волокна, является целлюлоза (около 75 %). К сопутствующим веществам относятся: лигнин, пектиновые, жировосковые, азотистые, красящие, зольные вещества, вода. Льняное волокно имеет четыре-шесть граней с заостренными концами и характерными штрихами (сдвигами) на отдельных участках, возникшими в результате механических воздействий на волокно при его получении.

В отличие от хлопкового, льняное волокно имеет сравнительно толстые стенки, узкий канал, закрытый с обоих концов; поверхность волокна более ровная и гладкая, поэтому льняные ткани меньше, чем хлопчатобумажные, загрязняются и легче отстирываются. Эти свойства льна особенно ценны для бельевых полотен. Льняное волокно уникально и тем, что при высокой гигроскопичности (12%) оно быстрее других текстильных волокон поглощает и выделяет влагу; оно прочнее, чем хлопковое, удлинение при разрыве 2-3 %. Содержание в льняном волокне лигнина делает его устойчивым к действию света, погоды, микроорганизмов. Термического разрушения волокна не происходит до + 160°C. Химические свойства льняного волокна аналогичны хлопковому, т. е. оно устойчиво к действию щелочей, но не устойчиво к кислотам. Поскольку льняные ткани имеют свой естественный достаточно красивый шелковистый блеск, мерсеризации их не подвергают.

Благодаря высоким гигиеническим и прочностным свойствам из льняных волокон получают бельевые ткани (для нательного, столового, постельного белья), летние костюмно-платьевые ткани. При этом около половины льняных тканей вырабатываются в смеси с другими волокнами, значительная часть которых приходится на полубельевые ткани с хлопчатобумажной пряжей по основе.

Из льняных волокон изготавливают также парусины, пожарные рукава, шнуры, обувные нитки, а из очесов льна – более грубые ткани: мешочные, холсты, брезенты, парусины и др.

*Пеньку* получают из однолетнего растения конопли. Из волокон вырабатывают канаты, веревки, шпагаты, упаковочные и мешочные ткани.

*Кенаф, джут* получают из однолетних растений семейства мальвовых и липовых. Из кенафа и джута вырабатывают мешочные и тарные ткани; используют для транспортирования и хранения влагоемких товаров.

*Шерсть* – волокно из снятого волосяного покрова овец, коз, верблюдов, кроликов и других животных. Шерсть, снятую стрижкой в виде цельного волосяного покрова, называют руном. Шерстяные волокна состоят из белка кератина, содержащего, как и другие белки, аминокислоты.

Шерстяные волокна под микроскопом можно легко отличить от других волокон – их наружная поверхность покрыта чешуйками. Чешуйчатый слой состоит из мелких пластинок в форме конусообразных колец, нанизанных друг на друга, и представляет собой ороговевшие клетки. За чешуйчатым слоем следует корковый – основной, от которого зависят свойства волокна и изделий из них. В волокне может быть и третий – сердцевинный слой, состоящий из рыхлых, заполненных воздухом клеток. Под микроскопом видна и своеобразная извитость шерстяных волокон. В зависимости от того, какие слои в шерсти присутствуют, она может быть следующих видов: пух, переходный волос, ость, мертвый волос.

*Пух* – тонкое, сильно извитое, шелковистое волокно без сердцевинного слоя. *Переходный волос* имеет прерывистый рыхлый сердцевинный слой, благодаря чему он неравномерен по толщине, прочности, имеет меньшую извитость.

*Ость и мертвый волос* имеют большой сердцевинный слой, характеризуются большой толщиной, отсутствием извитости, повышенной жесткостью и хрупкостью, малой прочностью.

В зависимости от толщины волокон и однородности состава шерсть подразделяют на тонкую, полутонкую, полугрубую и грубую. Важными показателями качества шерстяного волокна являются его длина и толщина. Длина шерсти влияет на технологию получения пряжи, ее качество и качество готовых изделий. Из длинных волокон (55–120 мм) получают гребенную (камвольную) пряжу – тонкую, ровную по толщине, плотную, гладкую.

Из коротких волокон (до 55 мм) получают аппаратную (суконную) пряжу, которая, в отличие от камвольной, более толстая, рыхлая, пушистая, с неровностями по толщине.

Свойства шерсти по-своему уникальны – ей присуща высокая свойлачиваемость, что объясняется наличием на поверхности волокна чешуйчатого слоя.

Благодаря этому свойству из шерсти производятся фетр, суконные ткани, войлок, одеяла, валяная обувь. Шерсть обладает высокими теплозащитными свойствами, имеет высокую упругость.

Щелочи на шерсть действуют разрушающе, к кислотам она устойчива. Поэтому если шерстяные волокна, содержащие растительные примеси, обработать раствором кислоты, то эти примеси растворяются, а шерстяные волокна остаются в чистом виде. Такой процесс очистки шерсти называют карбонизацией.

Гигроскопичность шерсти высокая (15–17 %), но в отличие от других волокон она медленно поглощает и отдает влагу, оставаясь на ощупь сухой. В воде она сильно набухает, площадь поперечного сечения при этом увеличивается на 30–35 %. Увлажненное волокно в растянутом состоянии можно зафиксировать сушкой, при повторном увлажнении длина волокна снова восстанавливается.

**Натуральный шелк** по своим свойствам и себестоимости – ценнейшее текстильное сырье. Получают его разматыванием коконов, образуемых гусеницами шелкопряда. Наибольшее распространение и ценность имеет шелк тутового шелкопряда, на долю которого приходится 90 % мирового производства шелка. Из всех природных волокон натуральный шелк – самое легкое волокно и наряду с красивым внешним видом обладает высокой гигроскопичностью (11 %), мягкостью, шелковистостью, малой сминаемостью.

Натуральный шелк обладает высокой прочностью. Разрывная нагрузка шелка в мокром состоянии снижается примерно на 15 %. Натуральный шелк устойчив к кислотам, к щелочам – нет, имеет низкую светостойкость, относительно низкую термостойкость (100–110°C) и высокую усадку. Из шелка вырабатывают платьевые, блузочные ткани, также швейные нитки, ленты, шнуры.

Химические волокна получают путем химической переработки природных (целлюлозы, белков и др.) или синтетических высокомолекулярных веществ (полиамидов, полиэфинов и др.).

Технологический процесс изготовления химических волокон состоит из трех основных стадий – получения прядильного раствора, формирования из него волокон и отделки волокон.

В зависимости от вида отделки получают волокна белые, окрашенные, блестящие и матированные.

### **Искусственные волокна**

Искусственные волокна получают из природных высокомолекулярных соединений – целлюлозы, белков, металлов, их сплавов, силикатных стекол.

Наиболее распространенное искусственное волокно – вискозное, вырабатывается из целлюлозы. Для изготовления вискозного волокна используют обычно древесную, преимущественно еловую целлюлозу. Древесину расщепляют, обрабатывают химическими реагентами, превращают в прядильный раствор – вискозу.

**Вискозные волокна** вырабатывают в виде комплексных нитей и волокон, их применение различно.

Вискозное волокно гигиенично, имеет высокую гигроскопичность (11-12%), изделия из вискозы хорошо впитывают влагу; оно устойчиво к щелочам; термостойкость вискозного волокна высокая. Но вискозное волокно имеет недостатки:

- из-за низкой упругости сильно сминается;
- высокая усадка волокна (6–8 %);
- в мокром состоянии теряет прочность (до 50–60%).

Изделия не рекомендуется тереть и выкручивать.

Из других искусственных волокон используют ацетатные, триацетатные волокна.

**Металлсодержащие волокна** (нити) могут быть металлическими или металлизированными (пленочными с металлическим покрытием).

Металлические нити представляют собой мононити круглого или плоского сечений из алюминиевой фольги, меди и ее сплавов, серебра, золота и других металлов. Алюнит (люрекс) – металлическая нить из алюминиевой фольги, покрытой с обеих сторон защитной противокислительной пленкой.

**Ацетатное волокно** – искусственное волокно, получают из растворов частично омыленной вторичной ацетилцеллюлозы в ацетате сухим способом (продавливание через фильеру и высушивание).

**Вискозное волокно** – искусственное волокно, вырабатываемое из древесной целлюлозы, переведенной путем химических преобразований в вязкую жидкость (вискозу), которая продавливается через фильеры и восстанавливается до гидрат-целлюлозы.

### **Синтетические волокна**

Синтетические волокна получают из природных, низкомолекулярных веществ (мономеров), которые путем химического синтеза превращаются в высокомолекулярные (полимеры).

**Полиамидные (капроновые) волокна** получают из полимера капролактама – низкомолекулярного кристаллического вещества,

которое вырабатывают из каменного угля или нефти. В других странах капроновые волокна называются иначе: в США, Англии – нейлон, в Германии – дедерон.

**Полиэфирные волокна** (лавсан) выпускают под различными названиями: в Англии, Канаде – терилен, в США – дакрон, в Японии – полиэстер. Наличие ценных потребительских свойств полиэфирных волокон обусловило их широкое применение в текстильном, трикотажном производстве, в производстве искусственного меха.

**Полиакрилонитрильные волокна** (акрил, нитрон): в США – орлон, в Англии – куртель, в Японии – кашмилон. Нитроновое волокно по своим свойствам и внешнему виду напоминает шерсть. Волокна в чистом виде и в смеси с шерстью используют для выработки платьево-костюмных тканей, искусственного меха, различных трикотажных изделий, гардинно-тюлевых изделий.

Поливинилхлоридное (**ПВХ**), хлориновое волокно вырабатывают из раствора поливинилхлоридной смолы в диметилформамиде (ПВХ) и из хлорированного поливинилхлорида. Эти волокна значительно отличаются от других синтетических волокон: в результате малой теплопроводности обладают высокой теплоизоляционной способностью, не горят, не гниют, очень стойки к химическим воздействиям.

**Полиуретановые волокна.** Обработкой полиуретановой смолы получают волокно спандекс или лайкра, вырабатываемое в виде мононити. Отличается высокой эластичностью, растяжимость его до 800%. Применяется вместо резиновой жилки в производстве предметов женского туалета, высокорастяжимого трикотажа.

## **Исследование волокон. Ткани: технические и химические испытания**

### **1) Диагностическое исследование единичных химических волокон и текстильных изделий.**

Экспертные задачи, решаемые с помощью методики:

Идентификация единичных текстильных волокон.

Объекты исследования:

Единичные химические волокна и текстильные изделия.

Методы исследования:

Оптическая микроскопия.

Краткая характеристика этапов экспертного исследования:

1. Изучение макроморфологических признаков.

2. Изучение микроморфологических признаков волокна в отраженном свете (без иммерсии).

3. Приготовление препарата и исследование его в проходящем обычном свете.

4. Исследование препарата в поляризованном свете: определение интенсивности и цветности интерференционных окрасок, знак показателя двойного лучепреломления.

5. Определение растворимости волокна.

*Приборы и оборудование (основные) для реализации методики:* Стереоскопические бинокулярные микроскопы МБС-2, МПСУ-1, МБС-10. Микроскопы типа МБИ-6, МБИ-15 и специальные микроскопы отраженного света.

*Реактивы и расходные материалы (основные) для реализации методики:* Предметные и покровные стекла, кедровое масло, глицерин, этилацетат, диметилформамид, концентрированная азотная кислота.

На различные группы текстильных товаров (хлопчатобумажные, льняные, шерстяные, шелковые, трикотажные, нетканые полотна) имеются свои отдельные стандарты, где все показатели качества делят на основные и специализированные. *Основные показатели* контролируют для всех тканей независимо от их назначения. К ним относят состав сырья (содержание волокон), толщину нитей (пряжи), плотность, ширину, массу, разрывную нагрузку, устойчивость окраски, усадку ткани. *Специализированные показатели* установлены в зависимости от назначения ткани, так как для одних тканей, например бельевых, важными являются гигроскопичность, устойчивость к истиранию и др., для костюмных – эстетичность, нестираемость и др., для плащевых – водоупорность и т.д.

Контроль качества текстильных материалов предполагает проверку соответствия показателей качества тканей требованиям нормативно-технической документации.

## **2) Инструментальные методы анализа**

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области при исследовании текстильных объектов: Методы ИК спектроскопии используют для идентификации волокон, количественного определения синтетических волокон в смесях с натуральными и др.

**Метод электронного парамагнитного резонанса** применяется для определения химической формулы ТВВ и красителей. (текстиль-

но-вспомогательные вещества - химические препараты, благоприятно влияющие на переработку природных или химических волокон (нитей), на производство или облагораживание текстильных материалов, придание им различных свойств (антистатических, водоотталкивающих и др.).

**Хроматографические методы:** бумажная, тонкослойная и газовая хроматография.

**Колориметрические методы:** Качественный и количественный колориметрический анализ в текстильной химии. Количественный анализ многокомпонентных смесей красителей в текстильных материалах. Оценка светостойкости окрасок текстильных материалов. Испытание устойчивости окрасок к свету и погоде.

### **Химические методы**

Аналитические качественные реакции – например, определение свободного хлора в отбеленных тканях и изделиях; определение в водном экстракте из тканей (х/б, льняных и смешанных) присутствия свободных солей хрома, алюминия и меди (ГОСТ 25617 – 83).

*Титриметрический метод* – например, определение свободного формальдегида в тканях с отделками на основе фенолформальдегидных смол; определение массовой доли свободной и общей серной кислоты в шерстяных тканях.

*Весовой метод* – например, при определении массовой доли нейтральных солей серной кислоты в хлопчатобумажных тканях; определение массовой доли шерстяного волокна в двух – и трехкомпонентных смесях.

## ЛЕКЦИЯ № 15.

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА (СМС). КЛАССИФИКАЦИЯ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СМС. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА

---

---

Синтетические моющие средства представляют собой многокомпонентные смеси веществ, водные растворы которых применяют для очистки поверхности различных тел (тканей, волокон, металлов, стекла, керамики) от загрязнений. В состав большинства моющих средств помимо моющих веществ (поверхностно-активных веществ, растворы которых обладают моющим действием), входят соли неорганических кислот (фосфаты, карбонаты), усиливающие моющее действие, а также отбеливающие и дезинфицирующие вещества, пенообразователи или пеногасители, ароматизирующие вещества, красители и др.

**Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** представляют собой органические соединения, обладающие поверхностной активностью, способностью образовывать пену и полуколлоидный раствор в воде. Благодаря поверхностной активности, они понижают поверхностное натяжение воды, увеличивая тем самым ее смачивающую способность.

Моющие вещества в зависимости от строения углеводородного радикала и активной группы делят на следующие типы:

1. Алкилкарбонаты (мыла);
2. Алкилсульфаты;
3. Алкилсульфонаты;
4. Алкиларилсульфонаты;
5. Алкиламмонийхлориды (катионоактивные моющие вещества).

Мыла получают переработкой жирового сырья, сульфаты и сульфонаты являются синтетическими моющими веществами. Пе-

речисленные моющие вещества называют ионогенными (ионообразующими). В водном растворе они диссоциируют на ионы.

Мыла, сульфаты и сульфонаты являются анионоактивными, так как образуют поверхностно-активный отрицательно заряженный ион. Встречаются и неионогенные моющие вещества. Они в воде не диссоциируют, но растворяются, благодаря наличию в молекуле большого числа гидрофильных групп, например ОН.

Неионогенные ПАВы бывают естественного происхождения и синтетические – препараты типа ОН, полученные из окиси этилена и фенолов, жирных спиртов. Хотя ПАВы и являются основными компонентами моющих средств, моющих эффект их самих по себе слаб. В этой связи, их применяют в смеси с полезными добавками: нейтральными и щелочными солями (электролитами), отбеливателями, табилизаторами пены, энзимами (ферментами).

**Щелочные соли** (сода кальцинированная, триполифосфат, тринатрийфосфат, гексаметафосфат, силикат натрия) улучшают эмульгирующую способность и коллоидную структуру моющих растворов, способствуют получению более прочных пленок моющего вещества вокруг частиц загрязнения, смягчают воду и создают благоприятную (слабо-, умеренно- или сильнощелочную) среду для стирки изделий из различных волокон. Например, для стирки хлопковых и льняных тканей эффективно вводить в средства сильнощелочные добавки – соду, тринатрийфосфат.

Гексаметафосфат образует в моющем растворе слабокислую среду, благоприятную для стирки шерстяных тканей. Нейтральные соли (сульфат натрия) являются наполнителями и улучшают структуру коллоидных растворов моющих средств. При введении отбеливателей в состав синтетических моющих средств не требуется подсинивания белья.

**Стабилизаторы пены (алкилоламиды)** улучшают и стабилизируют пенообразование моющих средств. Для устранения повторного осаждения загрязнений в состав синтетических моющих средств вводят карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Потребительскими свойствами моющих средств являются моющая, пенообразующая и антиресорбционная способность, рН среды моющего вещества.

Моющая способность – комплексный показатель оценки потребительных свойств моющих средств. Ее определяют по степени восстановления белизны загрязненной ткани после одной или

нескольких стирок в моющем растворе определенной консистенции.

Моющая способность может быть выражена отношением белизны (коэффициента отражения) выстиранной ткани к белизне (коэффициенту отражения) белой незагрязненной ткани (в процентах). Моющая способность зависит от поверхностной активности моющего вещества, его способности эмульгировать жировые и масляные загрязнения, жесткости воды, температуры, pH среды и др.

В мягкой (не содержащей солей Ca, Mg, Fe) воде наиболее высокую моющую способность проявляет жировое мыло. Хорошую моющую способность имеют первичные алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты. Более низкой моющей способностью обладают вторичные алкилсульфаты, алкилсульфонаты, катионоактивные, неионогенные синтетические моющие вещества. С увеличением жесткости воды моющая способность мыла может быть утрачена полностью, в то время как у синтетических моющих веществ она уменьшается лишь наполовину, а в присутствии электролитов почти не изменяется.

Пенообразовательную способность моющих растворов характеризуют объемом или высотой столба пены, а также пеноустойчивостью, т. е. отношением объема или высоты столба пены через определенный промежуток времени после ее образования к первоначальному объему или высоте столба пены. В мягкой воде мыло образует более обильную и устойчивую пену, чем синтетические моющие вещества.

**Кальциевые и магниевые соли**, обуславливающие жесткость воды, заметно понижают пенообразующую способность. При появлении электролитов и алкилоламидов повышается способность моющих веществ образовывать обильную и устойчивую пену в жесткой воде.

Антиресорбционная способность характеризует стабилизирующее действие моющих веществ. Моющие вещества должны не только удалять загрязнения с поверхности, но и удерживать их в растворе, препятствовать повторному осаждению, т. е. проявлять солюбилюющий эффект. Мыла обладают высоким собилюющим действием. Синтетические моющие вещества проявляют сравнительно слабую способность удерживать в моющем растворе загрязнения. Мелкие частицы загрязнения повторно осаждаются на очищаемой поверхности, и ткани после многократных стирок при-

обретают серый оттенок. Для повышения антиресорбционной способности моющих веществ вводят различные добавки (КМЦ).

В зависимости от вида и количества нейтральных и щелочных солей моющий раствор имеет различную среду (рН) – кислую, нейтральную, слабо- и сильнощелочную. Кислая и нейтральная среды благоприятны для стирки изделий из волокон животного происхождения, щелочная – для стирки изделий из волокон растительного происхождения; умеренно щелочная среда (при добавлении триполифосфата) – для стирки тканей из искусственных и синтетических волокон. В зависимости от рН среды изменяется также моющая способность моющих веществ. Например, анионоактивные моющие вещества (мыло, алкилсульфаты и сульфонаты) проявляют моющий эффект лишь в щелочной и нейтральной среде, в кислой среде они сами закрепляются на ткани.

**Катионоактивные моющие вещества** проявляют моющее действие в нейтральной и слабокислой средах. Такое различие свойств зависит от характера заряда растворенных в воде активных частей молекулы моющего вещества.

Несмотря на важность поверхностно-активных веществ, содержание полезных добавок к ним в объемном выражении в десятках раз превосходит содержание самих ПАВов.

Суммируя все, мы можем выделить пять основных компонентов моющих средств:

1) *Поверхностно-активные вещества* являются главным компонентом моющих средств. Их цель – очистка загрязнений, посредством снижения поверхностного натяжения воды. Часто детергенты содержат несколько типов ПАВов, которые способствуют большей эффективности.

2) *Вспомогательные вещества* снижают концентрацию ПАВов, до уровня, необходимого для осуществления моющего действия. Помимо этого, создают щелочную среду и снижают жесткость воды. Некоторые из этих веществ предотвращают отложение солей на элементах посудомоечных и/или стиральных машин.

3) *Отбеливающие элементы* (в стиральных порошках) обладают двойным действием – помимо отбеливания обеспечивают гигиену.

4) *Энзимы* расщепляют белки до легко смываемых аминокислот.

5) В синтетических моющих веществах могут содержаться и другие добавки – стабилизаторы энзимов, оптические отбеливатели,

вещества, предотвращающие повторное отложение грязи, стабилизаторы пены, ароматизаторы, ингибиторы коррозии.

При составлении рецептур синтетических моющих средств часто используют сочетания 2-3 ПАВ -синергетиков, различающихся растворимостью, устойчивостью к солям жесткости и моющей эффективностью в отношении твердых, жировых и белковых загрязнений. Количество ПАВ различных типов в синтетических моющих средствах достигает 35% по массе.

Хорошее моющее действие анионных и неионогенных ПАВ обычно достигается в щелочной области pH и в присутствии различных электролитов. Мыло хозяйственное – сорт мыла с содержанием жирных кислот не более 72 % и относительно большим количеством щелочей, около 0,15-0,20 %. Вследствие чего оно имеет очень высокий водородный показатель – pH 11-12. Количество свободной щелочи в туалетном мыле строго регламентируется, но не более 0,05%.

Практически все порошкообразные синтетические моющие средства содержат минеральные соли, из которых наиболее применяемы фосфаты: триполифосфат Na, тринатрийфосфат, тетракалийпирофосфат и др., способные образовывать комплексы с поливалентными катионами. В жидких рецептурах преимущественно используют тринатрийфосфат, триполифосфат K и хлорированный тринатрийфосфат (в дезинфицирующих моющих средствах для посуды), в фермент-содержащих – небольшое количество солей Ca или Mg. Полностью или частично функцию фосфатов в синтетических моющих средствах могут выполнять комплексоны - Na-соли нитрилотриуксусной кислоты (трилон А) и этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), соли этилидендифосфоновой и лимонной кислот, а также цеолиты. Использование эффективных заменителей фосфатов в синтетических моющих средствах весьма актуально в связи с загрязнением водоемов биогенными элементами. Количество комплексообразователей в синтетических моющих средствах составляет до 40% по массе.

В качестве электролитов- активаторов моющего действия в стиральные порошки вводят  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (или жидкое стекло). Последние два (в количестве до 10% по массе) обеспечивают щелочную среду;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , кроме того, ингибирует корродирующее действие моющей композиции.

Пероксидные отбеливатели, например, пероксоболат (перборат) Na, вводят только в порошкообразные синтетические моющие

средства в количестве 15-30%. При стирке синтетических тканей ярких расцветок используют активаторы отбеливателей, например, тетраацетилэтилендиамин, пентаацетилглюкозу. Все они, взаимодействуя в растворе с перборатом, образуют надуксусную кислоту, которая фактически является низкотемпературным отбеливателем. Как альтернативу перборату применяют также стабилизированные товарные формы дипероксидодекандикарбоновой кислоты, гексагидрата пероксифталата Mg, алкилдипероксиянтарной кислоты и др. дипероксидикарбоновых кислот, пероксокарбонат и пероксо-сульфат Na. Эффективность низкотемпературного отбеливания повышается в присутствии бромидов и иодидов.

Оптические (флуоресцентные) отбеливатели, широко используемые во всех видах синтетических моющих средств, главным образом, производные стильбена, пиразолона, кумарина, бензимидазола. Количество таких отбеливателей в рецептурах синтетических моющих средств не превышает 1%.

В качестве антисорбентов в синтетических моющих средствах обычно используют карбоксиметилцеллюлозу, полимеры или сополимеры акриловой кислоты в количестве от 0,5 до 2% по массе.

Жидкие синтетические моющие средства могут, кроме того, содержать до 10-15% по массе органических растворителей (низшие спирты, гликоли, их эфиры, алканамины) и гидротропов, которые снижают точки помутнения растворов и улучшают совместимость компонентов.

Жидкие композиции с высоким содержанием растворенных или суспендированных электролитов служат для интенсивной машинной стирки, как правило, с регулируемым пенообразованием, достигающимся введением мыла, силиконового пеногасителя и (или) специально подобранного неионогенного ПАВ, напр. оксиэтилированных и оксипропилированных спиртов. Жидкие синтетические моющие средства с низким содержанием электролитов используют для ручной стирки тонких тканей; они хорошо пенятся и в зависимости от назначения дополнительно могут включать антистатики, водорастворимые полимеры, консерванты и др. компоненты.

Средства для ручного мытья посуды имеют примерно тот же состав, что и синтетические моющие средства для стирки; однако к вводимым в такие средства ПАВ предъявляются повышенные гигиенические требования – отсутствие токсичного и раздражаю-

щего действия. Средства для поточной автоматизированной мойки посуды содержат, как правило, низкопенные неионогенные ПАВ с высокой обезжиривающей способностью и, наряду с обычным набором электролитов, дезинфектанты – хлоризоцианураты, хлорированный триполифосфат Na (сыпучие ср-ва), гипохлорит Na и др.

Эффективность низкотемпературной стирки повышается введением в синтетические моющие средства ферментов – щелочной протеазы или протеазы в сочетании с амилазой. Ведутся поиски экономически доступных способов получения и введения в синтетические моющие средства липаз, расщепляющих жировые загрязнения. Для порошкообразных синтетических моющих средств разработаны стабилизированные непылящие товарные формы ферментов, которые вводят в порошки сухим смешением в виде гранул, агломератов или растворимых в воде капсул. Введение ферментов в жидкие синтетические моющие средства встречает затруднения, обусловленные денатурацией и постепенной утратой их активности.

Синтетические моющие средства для стирки детского белья базируются в основном на мылах из натуральных жирных кислот. Кусковые моющие средства в отличие от порошкообразных содержат больше мыла, включают пластификаторы и связующие компоненты.

#### **Перечень нормативных документов, регламентирующих контроль качества синтетических моющих средств**

1. ГОСТ 4.381–85 «СПКП. Средства моющие синтетические. Номенклатура показателей».
2. ГОСТ 22567.1–77 «Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности».
3. ГОСТ 22567.5–93 «Средства моющие синтетические и вещества поверхностно-активные. Метод определения концентрации водородных ионов».
4. ГОСТ 22567.6–87 «Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли поверхностно-активных веществ».
5. ГОСТ 22567.7–87 «Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли фосфорно-кислых солей».
6. ГОСТ 22567.8–77 «Средства моющие синтетические. Метод определения силиката натрия».
7. ГОСТ 22567.9–87 «Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли карбоната или бикарбоната натрия».

8. ГОСТ 22567.10–93 «Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли активного кислорода».

9. ГОСТ 22567.11–82 «Средства моющие синтетические. Метод определения отбеливающей способности».

10. ГОСТ 22567.12–82 «Средства моющие синтетические. Метод определения сыпучести».

11. ГОСТ 22567.13–82 «Средства моющие синтетические. Метод определения цвета».

12. ГОСТ 22567.14–93 «Средства моющие синтетические. Вещества поверхностно-активные и мыла. Методы определения массовой доли воды».

13. ГОСТ 22567.15–95 «Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности».

14. ГОСТ 25163–82 «Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Метод определения свободных полиэтиленгликолей и активного вещества в неионогенных ПАВ».

15. ГОСТ 25644–96 «Средства моющие синтетические порошкообразные. Общие технические требования».

16. ГОСТ 28478–90 (ИСО 6844–83) «Вещества поверхностно-активные. Определение содержания неорганического сульфата. Титриметрический метод» и другие ГОСТ.

## ЛЕКЦИЯ № 16.

# ЭКСПЕРТИЗА КАЧЕСТВА ГСМ – ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (БЕНЗИНЫ, ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО, КЕРОСИН, МАЗУТ). ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И СПОСОБЫ ИХ УСТАНОВЛЕНИЯ

---

---

**Бензин** – горючая смесь лёгких углеводородов с температурой кипения от 30 до 200 °С. Плотность около 0,75 г/см<sup>3</sup>. Теплотворная способность примерно 10 500 ккал/кг (46 МДж/кг, 34,5 МДж/литр). Температура замерзания ниже –60 °С в случае использования специальных присадок.

**Автомобильные бензины.** В России автомобильные бензины выпускаются по ГОСТ 2084-77, ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002.

Автомобильные бензины подразделяются на летние и зимние (в зимних бензинах содержится больше низкокипящих углеводородов).

Основные марки автомобильных бензинов ГОСТ 2084-77:

- А-72 – с октановым числом по моторному методу не менее 72;
- А-76 – с октановым числом по моторному методу не менее 76 (позже был наименован АИ-80 в соответствии с исследовательским методом);
- АИ-91 – с октановым числом по исследовательскому методу не менее 91;
- АИ-92 – с октановым числом по исследовательскому методу не менее 92;
- АИ-95 – с октановым числом по исследовательскому методу не менее 95;

Авиационный бензин отличается от автомобильного более высокими требованиями к качеству, обычно имеет более высокое ок-

тановое число (что характеризует его детонационную стойкость на бедной смеси) и подразделяется по «сортности» (что характеризует его детонационную стойкость на богатой смеси).

Бензины-растворители, в основном узкие бензиновые фракции прямой **перегонки нефти**. Важнейшие требования к ним – достаточная **летучесть** и минимальное содержание летучих примесей.

**Экстракционные бензины** (температура кипения 70-95°C) прямой перегонки малосернистых нефтей применяются для экстракции растительных масел, извлечения жира из костей, никотина из махорочного листа, как растворитель в резиновой и лакокрасочной промышленности.

**Нафта** (*бензины для нефтехимии*)

**Керосин** – смеси углеводородов (от  $C_{12}$  до  $C_{15}$ ), выкипающие в интервале температур 150–250 °С, прозрачная, слегка маслянистая на ощупь, горючая жидкость, получаемая путём прямой перегонки или ректификации нефти.

В зависимости от химического состава и способа переработки нефти, из которой получен керосин, в его состав входят:

- предельные алифатические углеводороды – 20–60 %;
- нафтеновые углеводороды 20–50 %;
- бициклические ароматические 5–25 %;
- непредельные углеводороды – до 2 %;
- примеси сернистых, азотистых или кислородных соединений.

Керосин применяют как реактивное топливо, горючий компонент жидкого ракетного топлива, горючее при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, для бытовых нагревательных и осветительных приборов, в аппаратах для резки металлов, как растворитель (например, для нанесения пестицидов), сырьё для нефтеперерабатывающей промышленности. Также керосин – основное топливо для проведения фаершоу (огненных представлений), из-за хорошей впитываемости и относительно низкой температуры горения. Применяется так же для промывки механизмов, для удаления ржавчины.

Авиационный керосин, или авиакеросин, служит в турбовинтовых и турбореактивных двигателях летательных аппаратов не только топливом, но также хладагентом и применяется для смазывания деталей топливных систем. Поэтому он должен обладать хорошими противоизносными (характеризуют уменьшение изнашивания трущихся поверхностей в присутствии топлива) и низ-

котемпературными свойствами, высокой термоокислительной стабильностью и большой удельной теплотой сгорания.

**Дизельное топливо** (устар. соляр, разг. солярка, соляра) – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания. Обычно под этим термином понимают топливо, получающееся из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти.

Название солярка происходит из немецкого Solaröl (солнечное масло) – так ещё в 1857 году называли более тяжёлую фракцию, образующуюся при перегонке нефти. Фракция названа так в связи с желтоватым цветом.

**Мазут** - жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350–360°С. Мазут – это смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000), нефтяных смол (с молекулярной массой 500–3000 и более), асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca).

Мазуты применяются в качестве топлива для паровых котлов, котельных установок и промышленных печей, для производства флотского мазута, тяжелого моторного топлива для крейцкопфных дизелей и бункерного топлива.

### **Основные показатели качества и способы их установления**

Базовой эксплуатационной характеристикой и одновременно основным ценообразующим параметром автомобильного бензина является его детонационная стойкость, выраженная октановым числом.

**Октановое число** - это один из основных показателей качества бензина, который характеризует его **стойкость к детонации**. Детонация (франц. detoner – взрываться, от латин. detono – гремлю) – процесс самопроизвольного воспламенения топливовоздушной смеси не от искры свечи, а от теплоты сжимаемой поршнем части рабочей смеси, горение которой приобретает взрывной характер, сопровождается характерным металлическим стуком, повышением токсичности отработавших газов и температуры в цилиндрах двигателя. При этом скорость распространения пламени в камере сгорания увеличивается с 15-20 м/с до 1500-2500 м/с. Мгновенное повышение температуры и возникновение ударных волн о стенки

цилиндров может привести к перегреву и оплавлению днища поршней, прогару прокладки головки блока цилиндров, разрушение поршневых колец, ускоренному износу вкладышей коленвала.

Октановое число определяется подбором смеси эталонных углеводородов – изооктана у которого октановое число равно 100 и н-гептана (нормальный гептан), у которого октановое число равно 0. При одинаковых условиях испытания детонационная стойкость равна детонационной стойкости испытываемого бензина. Процентное содержание изооктана в полученной смеси как раз и является октановым числом бензина. Определяют октановое число двумя методами – моторным и исследовательским на специальной моторной установке. При моторном методе имитируются более жесткие условия работы двигателя, при которых топливная смесь после карбюрации нагревается до 150°C, а частота вращения выдерживается постоянной – 900 об/мин. При исследовательском методе частота вращения снижается до 600 об/мин, а смесь не подогревается.

Технология определения октанового числа такова. Испытательный стенд – это одноцилиндровый двигатель внутреннего сгорания с карбюратором. Запускают его на исследуемом бензине, а уровень детонации фиксируют спецдатчики. После подбирается смесь эталонного топлива – изооктана и н-гептана, на котором двигатель работает так, как и на исследуемом топливе. Полученное процентное содержание изооктана в подобранной эталонной смеси и является характеристикой детонационной стойкости бензина. То есть если в смеси 95% изооктана, то и октановое число будет 95.

При моторном методе испытания режимы и параметры моторной установки позволяют выявить взрывчатые свойства бензина при эксплуатации автомобиля в городских условиях (движение с переменной скоростью). Исследовательский метод имеет менее жесткий режим испытания, что позволяет исследовать процесс сгорания бензина при эксплуатации авто при постоянных режимах работы мотора. Таким образом, октановое число по исследовательскому методу на 5-10 единиц выше, чем по моторному.

Октановое число определяют не одним методом, потому что двигатели бывают разными, и условия их работы тоже разные. Одно – сгорания топлива в двигателе тяжелого грузовика, другое – детонация в двигателе форсированного легкового автомобиля, у которого стрелка тахометра не выходит из красной зоны. В советские времена, октановое число автомобильных бензинов А-72 и А-76

измерялось по моторному методу, а бензины АИ-93, АИ-95, АИ-98 испытывались по исследовательскому, потому добавлена буква «И» в обозначении марки бензина. Сейчас выпускаются пять типов бензина – А-76, А-80, А-92, А-95, А-98.

За исключением А-76, все определяются по исследовательскому методу.

Так как двигатели стали технологично совершеннее и имеют высокую степень сжатия, то нужен высокооктановый бензин. Чтобы получить такое топливо переработкой нефти, затраты будут больше и в продаже оно будет значительно дороже, поэтому используются различные **присадки**, повышающие октановое число. Самым эффективным был тетраэтилсвинец. Он не только ядовит сам по себе, но и быстро выводит из строя каталитические нейтрализаторы и лямда-зонды, которые сейчас являются обязательными элементами конструкции автомобиля. Также применялись присадки на основе марганца, но сейчас они запрещены. Еще для повышения октанового числа иногда используют присадку – ферроцен. Плохо, что она имеет в своем составе железо и создает трудноудаляемый токопроводящий налет на свечах (красного оттенка цвет), который уменьшает срок их службы.

Безвредной для двигателя антидетонационной присадкой является метилтретбутиловый эфир.

В наше время он наиболее широко применяется в Украине, России и Европе.

Приблизительно определить октановое число можно, воспользовавшись специальными приборами, потому что они дают погрешность в октановых числах на 5-10 единиц. Поэтому, проще говоря, проверить качество бензина нет возможности без лаборатории.

Кроме этого параметра эксплуатационные свойства автомобильного бензина характеризуются:

- фракционным составом;
- давлением насыщенных паров;
- плотностью;
- содержанием серы;
- водорастворимых кислот и щелочей;
- фактических смол;
- соединений свинца, железа и марганца.

Физико-химические свойства топлива должны обеспечивать:

1. Возможность бесперебойной подачи топлива из топливного бака к карбюратору, форсункам или газовому смесителю.

2. Образование гомогенной горючей смеси, т. е. полное его испарение.

3. Нормальное сгорание без самовоспламенения и детонации.

4. Минимальное коррозионное действие на детали двигателя.

5. Минимальное отложение нагара в камере сгорания и смолистых отложений на деталях системы питания.

6. Химическую стабильность при длительном хранении и транспортировке.

7. Невысокую токсичность до сгорания и минимальное образование продуктов высокой токсичности после сгорания.

Физико-химические и эксплуатационные показатели качества автомобильных бензинов согласно ГОСТ Р 51105-97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия»:

Наименование показателя	Нормаль-80	Регуляр-92	Премиум-95	Супер-98
1. Октановое число, не менее: по моторному методу по исследовательскому методу	76,0	80,0	83,0	92,0
	85,0	85,0	88,0	98,0
2. Концентрация свинца, г/дм <sup>3</sup> , не более	0,010			
3. Концентрация марганца, г/дм <sup>3</sup> , не более	50			
4. Концентрация фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	5,0	5,0	5,0	5,0
5. Индукционный период бензина, мин, не менее		360		
6. Массовая доля серы, %, не более		0,05		
7. Объемная доля бензола, %, не более		5		
8. Испытания на медной пластине		Выдерживает, класс 1		
9. Внешний вид		Чистый, прозрачный		
10. Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	700-750	725-780	725-780	725-780

Для определения точного состава дизельного топлива требуется проведение официальной экспертизы. Определение цетанового числа, то есть показателя воспламеняемости; анализ вязкости продукта, содержание в нем воды и содержание серы.

Экспертиза нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов в криминалистике базируется на методиках, разработанных на основе хроматографических методов. С их помощью определяется качественный и количественный состав различных фракций нефти, что необходимо для обнаружения и установления принадлежности к нефтепродуктам, отнесения исследуемых объектов к одной из классификационных категорий. Специфика использования хроматографии в экспертной практике (в отличие от анализов в нефтехимии) заключается прежде всего в том, что экспертам зачастую приходится работать с микроколичествами, извлекать остатки нефтепродуктов из различных предметов, исследовать видоизмененные нефтепродукты (после пожара, длительной эксплуатации или хранения). В связи с этим особое внимание уделяется пробоотбору и подготовке пробы к анализу: извлечению и концентрированию. Наиболее эффективным подходом является адсорбция паров нефтепродуктов на полимерных сорбентах или активированном угле с последующим анализом методом газовой хроматографии или хромато-масс-спектрометрии. В случае извлечения нефтепродуктов из предметов путем экстракции растворителями особой осмотрительности и критического подхода требует оценка результатов хроматографирования, поскольку экстракты могут содержать фоновые нефтепродукты (из-за широкой распространенности веществ нефтехимической природы в быту, технике и пр., а также по причине их использования в технологии изготовления, например, волокна, бумаги, кожи). Наибольшую сложность вызывает решение задачи сравнительного исследования нефтепродуктов, представленных в виде следов-наслоений, и проверяемых объектов. Для этих целей эксперты-криминалисты привлекают в дополнение к хроматографическим методам методы атомной и молекулярной спектроскопии.

## ЛЕКЦИЯ № 17.

# ПЛАСТМАССЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ИЗДЕЛИЯМИ ИЗ ПЛАСТМАСС

---

---

**Пластмассы** – пластические массы или пластики -органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров. Название «пластмассы» означает, что эти материалы под действием нагревания и давления способны формоваться и сохранять после охлаждения или отверждения заданную форму. Процесс формования сопровождается переходом пластически деформируемого (вязкотекучего) состояния в стеклообразное состояние.

### Типы пластмасс

В зависимости от природы полимера и характера его перехода из вязкотекучего в стеклообразное состояние при формовании изделий пластмассы делят на:

- Термопласты (*термопластичные пластмассы*) – при нагреве расплавляются, а при охлаждении возвращаются в исходное состояние;
- Реактопласты (*термореактивные пластмассы*) – в начальном состоянии имеют линейную структуру макромолекул, а при некоторой температуре отверждения приобретают сетчатую. После отверждения не могут переходить в вязкотекучее состояние.
- Также газонаполненные пластмассы – вспененные пластические массы, обладающие малой плотностью.

### Свойства пластмасс

Основные механические характеристики пластмасс те же, что и для металлов. Пластмассы характеризуются малой плотно-

стью (0,85–1,8 г/см<sup>3</sup>), чрезвычайно низкими электрической и тепловой проводимостями, не очень большой механической прочностью. При нагревании (часто с предварительным размягчением) они разлагаются. Не чувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к органическим растворителям различное (в зависимости от химической природы полимера). Физиологически почти безвредны. Свойства пластмасс можно модифицировать методами сополимеризации или стереоспецифической полимеризации, путём сочетания различных пластмасс друг с другом или с другими материалами, такими как стеклянное волокно, текстильная ткань, введением наполнителей и красителей, пластификаторов, тепло- и светостабилизаторов, облучения и др., а также варьированием сырья, например, использование соответствующих полиолов и диизоцианатов при получении полиуретанов.

Твёрдость пластмасс определяется по Бринеллю при нагрузках 50–250 кгс на шарик диаметром 5 мм.

Теплостойкость по Мартенсу – температура, при которой пластмассовый брусок с размерами 120 × 15 × 10 мм, изгибаемый при постоянном моменте, создающем наибольшее напряжение изгиба на гранях 120 × 15 мм, равное 50 кгс/см<sup>2</sup>, разрушится или изогнётся так, что укреплённый на конце образца рычаг длиной 210 мм переместится на 6 мм.

Теплостойкость по Вику – температура, при которой цилиндрический стержень диаметром 1,13 мм под действием груза массой 5 кг (для мягких пластмасс 1 кг) углубится в пластмассу на 1 мм.

Температура хрупкости (морозостойкость) – температура, при которой пластичный или эластичный материал при ударе может разрушиться хрупко.

Для придания особых свойств пластмассе в нее добавляют

- пластификаторы (силикон, дибутилфталат, ПЭГ и т. п.),
- антипирены (дифенилбутансульфокислота),
- антиоксиданты (трифенилфосфит, непредельные углеводороды).

Материалы на основе пластмасс: гетинакс и текстолит.

### **Система маркировки пластика**

Для обеспечения утилизации одноразовых предметов в 1988 году Обществом Пластмассовой Промышленности была разработана система маркировки для всех видов пластика и идентификационные

коды. Маркировка пластика состоит из 3-х стрелок в форме треугольника, внутри которых находится число, обозначающая тип пластика. Часто при маркировке изделий под треугольником указывается буквенная маркировка (в скобках указана маркировка русскими буквами):

Международные универсальные коды переработки **пластмасс**

Значок	Англоязычное название	Русское название	Примечание
	PEТ или PEТЕ	<b>ПЭТ, ПЭТФ</b> Полиэтилентерефталат	Обычно используется для производства тары для минеральной воды, безалкогольных напитков и фруктовых соков, упаковки, блистеров, обивки.
	PEHD или HDPE	<b>ПЭНД</b> Полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкого давления	Производство бутылок, фляг, полужёсткой упаковки. Считается безопасными для пищевого использования.
	PVC	<b>ПВХ</b> Поливинилхлорид	Используется для производства труб, трубок, садовой мебели, напольных покрытий, оконных профилей, жалюзи, изолянты, тары для моющих средств и клеёнки. Материал является потенциально опасным для пищевого использования, поскольку может содержать диоксины, бисфенол А, ртуть, кадмий.
	LDPE и PELD	<b>ПЭВД</b> Полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокого давления	Производство брезентов, мусорных мешков, пакетов, пленки и гибких ёмкостей. Считается безопасным для пищевого использования.
	PP	<b>ПП</b> Полипропилен	Используется в автомобильной промышленности (оборудование, бамперы), при изготовлении игрушек, а также в пищевой промышленности, в основном при изготовлении упаковок. Распространены полипропиленовые трубы для водопроводов. Считается безопасным для пищевого использования.

Значок	Англоязычное название	Русское название	Примечание
	PS	ПС Полистирол	Используется при изготовлении плит теплоизоляции зданий, пищевых упаковок, столовых приборов и чашек, коробок CD и прочих упаковок (пищевой плёнки и пеноматериалов), игрушек, посуды, ручек и так далее. Материал является потенциально опасным, особенно в случае горения, поскольку содержит стирол.
	OTHER или O	Прочие	К этой группе относится любой другой пластик, который не может быть включен в предыдущие группы. В основном это поликарбонат. Поликарбонат может содержать опасный для человека бисфенол А <sup>[2]</sup> . Используется для изготовления твёрдых прозрачных изделий, как например детские рожки.

Первые доказательства того, что изделия из пластмасс могут послужить причиной заболеваний или смерти, появились около 60 лет тому назад.

В Кливлендском госпитале (США) в 1927 г. от вдыхания летучих продуктов возгорания рентген – пленки получили смертельные отравления более 100 человек. Примерно в то же время в Германии зарегистрированы случаи развития экзем и дерматитов ушных раковин у телефонисток, использующих пластмассовые наушники.

В 1976 г. ВОЗ обратила внимание национальных организаций на то, что наряду с проблемой уже известных токсических вредностей (промышленные выбросы, пестициды) существует проблема опасности пластмассовой упаковки продуктов питания, материалов для перевозки и хранения питьевой воды.

В состав ПМ могут вводиться отвердители, пластификаторы, стабилизаторы и другие вспомогательные вещества. В составе ПМ и изделий из них кроме макромолекул и добавок могут быть остатки незаполимеризованных мономеров, катализаторы полимеризации или поликонденсации, продукты деструкции.

Мономеры очень реактивны и биологически агрессивны – они способны поражать кожу и слизистые оболочки, некоторые из них обладают аллергенным действием, влияют на печень, репродуктивную функцию, могут индуцировать канцерогенез.

Главная функция стабилизаторов – задержать распад полимеров. Легко выщелачиваются из изделий в воду. Хотя стабилизаторы составляют незначительную часть пластмасс (0,01 – 1%), пользуясь пластмассовыми изделиями, человек может подвергаться их воздействию.

Пластификаторы снижают вторичные силы притяжения между полимерными цепями, в результате чего полимерное вещество становится мягче, эластичнее, легче перерабатываются. Пластификаторы токсичны, при их использовании почти всегда существует возможность выделения этих веществ из пластмассовых изделий. Количество пластификаторов в ПМ может достигать 60%.

#### **Поэтапная санитарно-гигиеническая экспертиза изделия из ПМ:**

1. Санитарно-химические исследования. Определяют степень, скорость и длительность миграции токсичных примесей и мономеров в воздушную, водную и некоторые агрессивные среды, например в слюну, желудочный сок, пот и т.д.

2. Оценка санитарно- физических свойств ПМ и изделий из них, направленная на определение электризуемости, теплопроводности, отношения к воздуху (пористость, воздухопроницаемость), к воде (водопоглощение, гигроскопичность, паропроницаемость).

3. Физиолого- гигиенические исследования.

4. Санитарно-токсикологические исследования. Позволяют оценить реакцию организма при высоких и даже смертельных уровнях токсического воздействия.

5. Санитарно-микробиологические исследования, направленные на оценку бактерицидного, бактериостатического, фунгицидного действия ПМ.

6. На заключительном этапе при обобщении результатов комплексного исследования врач- гигиенист составляет санитарное заключение по исследованным образцам ПМ, на основании которого центр госсанэпиднадзора выдает гигиенический сертификат о возможности безопасного использования данных образцов в соответствующей области.

При гигиенической оценке полимерных строительных материалов необходимо руководствоваться следующими основными требованиями:

- ПМ не должны создавать в помещении специфического запаха к моменту заселения дома;
- не должны выделять в воздух летучие вещества в опасных для здоровья концентрациях;
- не должны стимулировать развитие микрофлоры на своей поверхности;
- должны быть доступны влажной дезинфекции
- напряженность поля статического электричества на поверхности конструкций из ПМ в условиях эксплуатации помещений не должна превышать 150 В/см.

В последнее время стали все чаще обращать внимание на такую особенность строительных ПМ, как токсичность и опасность продуктов их горения. Отмечено что при возникновении пожаров основным поражающим фактором является интоксикация людей летучими продуктами горения ПМ. Наибольшей токсичностью и опасностью отравления при горении обладают азотсодержащие синтетические и натуральные материалы, что связано с выделением высокотоксичного цианистого водорода. ПМ, применяемые в контакте с питьевой водой, не должны ухудшать органолептические и физико-химические показатели качества воды, выделять в воду химические вещества в количестве, в котором они могут оказать вредное действие на организм, стимулировать развитие водной микрофлоры, взаимодействовать с растворенным в воде хлором.

### **Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола:**

#### **Химические исследования вытяжек**

*Спектрофотометрический метод* определения стирола в модельных средах, имитирующих пищевые продукты (вода, 2 %-ный раствор уксусной кислоты, 0,3 %-ный раствор молочной кислоты)

Метод основан на дистилляции летучей части вытяжки и измерении оптической плотности полученного дистиллята на спектрофотометре при  $\lambda = 247$  нм.

Предел обнаружения стирола 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. Относительная ошибка определения составляет ±20 %. Этилбензол в концентрации до 5 мг/дм<sup>3</sup> не мешает определению.

Определение стирола в пищевых продуктах *методом газожидкостной хроматографии* (Метод утвержден Минздравом СССР 08.0681, №2406-81).

Метод заключается в концентрировании стирола, присутствующего в молоке, сметане, твороге, плавленом сыре, простокваше и сливочном масле, путем отгона стирола из пищевого продукта с парами воды и хроматографировании паровой фазы, приведенной в равновесие с исследуемой жидкостью.

Предел обнаружения стирола 0,01 мг/дм<sup>3</sup> или 0,001 мг на 100 г продукта.

*Газохроматографический метод* определения стирола, нитрила акриловой кислоты, метилового эфира метакриловой кислоты, этилбензола и других неполимеризующихся примесей в воде, контактировавшей с полистирольными пластиками. Метод заключается в термостатировании 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами полистирольного пластика, в стеклянной герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы.

Предел обнаружения этилбензола в водных вытяжках – 0,001 мг/дм<sup>3</sup> стирола, акрилонитрила и метилметакрилата – 0,002 мг/дм<sup>3</sup>.

Относительная ошибка определения не должна превышать 15 %.

*Определение нитрила акриловой кислоты колориметрическим методом*

Метод основан на образовании бромистого циана при действии брома на нитрил акриловой кислоты. Бромистый циан при взаимодействии с пиридин-бензидиновым реактивом образует интенсивно окрашенное соединение. Чувствительность метода 0,25 мкг в пробе (0,025 мг/дм<sup>3</sup>), ДКМ – 0,02 мг/дм<sup>3</sup>.

## ЛЕКЦИЯ № 18.

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – ЦЕМЕНТЫ. КЕРАМИКА, КЛАССИФИКАЦИЯ. СТЕКЛО, ВИДЫ СТЕКОЛ. ЛАКИ, КРАСКИ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ДАННОЙ ГРУППЫ

---

---

**Строительные материалы** – материалы для возведения и ремонта зданий и сооружений.

Наряду со «старыми» материалами, такими как древесина и кирпич, с началом промышленной революции появились новые стройматериалы – бетон, сталь, стекло и пластмасса. В настоящее время широко используют предварительно напряжённый железобетон и металлопластик.

### **Основные виды строительных материалов и изделий:**

- каменные природные строительные материалы и изделия из них;
- вяжущие материалы неорганические и органические;
- лесные материалы и изделия из них;
- металлические изделия.

В зависимости от назначения, условий строительства и эксплуатации зданий и сооружений подбираются соответствующие строительные материалы, которые обладают определёнными качествами и защитными свойствами от воздействия на них различной внешней среды. Учитывая эти особенности, любой строительный материал должен обладать определёнными строительно-техническими свойствами. Например, материал для наружных стен зданий должен обладать наименьшей теплопроводностью при достаточной прочности, чтобы защищать помещение от наружного холода; материал сооружения гидромелиоративного назначения – водонепроницае-

мостью и стойкостью к попеременному увлажнению и высыханию; материал для покрытия дорог (асфальт, бетон) должен иметь достаточную прочность и малую истираемость, чтобы выдержать нагрузки от транспорта.

Портландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путём совместного, тонкого помола клинкера и двуводного гипса.

*Клинкер* – продукт обжига до спекания (при  $t > 1480$  °С) однородной, определённого состава природной или сырьевой смеси известняка или гипса. Сырьевую массу обжигают во вращающихся печах.

Портландцемент как вяжущее вещество используют при приготовлении цементных растворов и бетонов.

*Шлакопортландцемент* – в своём составе имеет гидравлическую добавку в виде гранулированного, доменного или электротермофосфорного шлака, охлаждаемого по специальному режиму. Его получают путём совместного помола портландцементного клинкера (до 3,5 %), шлака (20-80 %), и гипсового камня (до 3,5 %). Шлакопортландцемент характеризуется медленным нарастанием прочности в начальные сроки твердения, однако в дальнейшем скорость нарастания прочности возрастает. Он чувствителен к окружающей температуре, стоек при воздействии на него мягких сульфатных вод, имеет пониженную морозостойкость.

*Карбонатный портландцемент* получают путём совместного помола цементного клинкера с 30 % известняка. Он обладает пониженным тепловыделением при твердении, повышенной стойкостью.

Марка портландцемента – условное обозначение, выражающее минимальные требования к пределу прочности при сжатии образцов из стандартного цементного раствора, изготовленных, твердевших и испытанных в условиях и в сроки, установленные нормативной документацией (ГОСТ 10178, ГОСТ 310). Марку портландцемента получают путём округления в низшую сторону до целых значений (400, 500, 550 и 600) прочностного ряда в кг/см<sup>2</sup>, определяемого соответствующим стандартом (например, в данном случае, ГОСТ 10178), величин прочности при сжатии образцов – половинок призм размером 4×4×16 см, предварительно испытанных на прочность при изгибе в возрасте 28 суток. Образцы изготавливаются (ГОСТ 310) из растворной смеси 1:3 на стандартном нормальном песке при В/Ц близком к 0,40, хранятся до испытаний в течение

суток при влажности не менее 90 %, а затем до 28 суток в воде при температуре  $20 \pm 2$  °С.

Для отнесения цемента к определённой марке, кроме нормируемых значений прочности при сжатии в возрасте 28 суток, должны быть также определены нормируемые значения прочности при изгибе, а для быстротвердеющего портландцемента и шлакопортландцемента, кроме прочности в 28 суток, также нормируемые значения прочности при сжатии и изгибе в возрасте 3 суток.

Активность цемента, используемая для расчётов состава бетона и др. смесей, является показателем прочности на сжатие образца размером  $4 \times 4 \times 16$  см в возрасте 28 суток.

Кроме предусмотренных ГОСТ 10178 марок 400, 500, 550 и 600, производитель цемента по техническим условиям может выпускать цементы более низких (300, 200) или более высоких марок (700 и выше).

Наряду с характеристикой прочности цемента путём отнесения его к той или иной марке, нормативные документы (ГОСТ 30515, ГОСТ 30744, ГОСТ 31108) предусматривают возможность отнесения цемента к определённому классу прочности.

Материалы на основе цемента:

листы асбестоцементные (шифер), трубы асбоцементные, цементно-песчаные изделия (блоки стеновые и фундаментные, облицовочные, плиты перекрытий, тротуарная плитка и др.).

Бетоны – главнейший строительный материал. *Бетон* – искусственный каменный материал, получаемый в результате формирования и затвердевания бетонной смеси. Бетонной смесью называют перемешанную до однородного состояния пластичную смесь, состоящую из вяжущего вещества, воды, заполнителей и специальных добавок. **Тяжелый бетон** – основной конструкционный строительный материал, поэтому оценке его прочностных свойств уделяется большое внимание. Прочностные характеристики бетона определяются строго в соответствии с требованиями стандартов. Используется несколько показателей, характеризующих прочность бетона.

Помимо прочности к основным свойствам принять относить деформативность, морозостойкость и теплофизические свойства, которые во многом зависят от пористости и способности бетона поглощать воду в период эксплуатации.

**Легкие бетоны.** Существенный недостаток обычного тяжелого бетона – большая плотность ( $2400 \dots 2500$  кг/м<sup>3</sup>). Снижая плотность

бетона, строители достигают как минимум двух положительных результатов:

- снижается масса строительных конструкций;
- повышаются их теплоизоляционные свойства.

Легкие бетоны – бетоны с плотностью менее  $1800 \text{ кг/м}^3$  – универсальный материал для ограждающих и несущих конструкций жилых и промышленных зданий. Из них изготавливают большинство стеновых панелей и блоков, плит кровельных покрытий и камней для укладки стен.

Бетон имеет недостаток, присущий всем каменным как природным, так и искусственным материалам, – он хорошо работает на сжатие, но плохо сопротивляется изгибу и растяжению. Чтобы повысить прочность бетонных конструкций на растяжение и изгиб, в бетон укладывают стальную проволоку или стержни, называемой арматурой. Арматура в переводе с латинского означает «вооружение», т. е. стальная арматура как бы вооружает, укрепляет бетон. Армированный стальными стержнями бетон называют железобетоном. Причиной, почему арматура принимает на себя большую часть нагрузки, является различие в модулях упругости стали  $2 \cdot 10^5$  МПа и бетона  $(2...3) \times 10^4$  МПа. Из-за того, что модуль упругости стали в 10 раз выше модуля упругости бетона, при нагружении железобетонного элемента напряжения, возникающие в стали, приблизительно в 10 раз выше, чем напряжения в бетоне, т. е. в материале происходит как бы перераспределение нагрузки. Бетон благодаря своей плотности и водонепроницаемости, с одной стороны, и щелочной реакции цементного камня в бетоне, с другой, защищает сталь от коррозии. Кроме того, бетон как сравнительно плохой проводник теплоты защищает сталь от быстрого нагрева при пожарах. Стальные конструкции при пожаре быстро нагреваются, сталь размягчается и вся конструкция начинает деформироваться даже под собственным весом. В железобетонных конструкциях стальная арматура защищена от огня слоем бетона.

Благодаря универсальности и комплексу ценных свойств железобетон на тяжелом и легком бетоне используют для строительства всех типов зданий и инженерных сооружений. Так, массовое строительство жилых зданий осуществляется из сборного железобетона, причем из него выполняют все элементы здания. В многоэтажных кирпичных зданиях фундаменты и перекрытия – железобетонные.

Промышленные здания и инженерные сооружения в основном возводят из железобетона.

**Стеклами** называют переохлажденные жидкости, не успевшие при остывании перейти в кристаллическое состояние. Иными словами стекла – это жидкости, имеющие бесконечно большую вязкость. Последнее и придает им многие свойства твердого тела. В отличие от истинно твердых тел стекла при нагревании не плавятся, а размягчаются, постепенно переходя в пластичное, а затем и в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратной последовательности. Еще одна отличительная черта стекол – *изотропность* – одинаковость свойств во всех направлениях.

Способность к образованию стекол характерна для многих минеральных и органических веществ. Наиболее ярко эта способность выражена у диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и соединений на его основе – силикатов, к которым относится большинство природных минералов. В стеклообразном состоянии могут находиться и многие другие материалы, например, полимеры (всем известен термин «плексиглас» – органическое стекло). В последние годы даже металлы удалось получить в стеклообразном состоянии.

В строительстве, за малым исключением, применяют **силикатное стекло**, получаемое в промышленных масштабах из простейшего минерального сырья: кварцевого песка, мела, соды и других компонентов (далее вместо термина «силикатное стекло» будет использоваться термин «стекло»).

Прозрачность и возможность окраски стекла в любые цвета, высокая химическая стойкость, достаточно высокая прочность и твердость, электроизоляционные и многие другие ценные свойства делают стекло незаменимым строительным материалом. Его используют не только для сооружения светопрозрачных конструкций (окон, витражей, фонарей), но и как конструкционный и отделочный материал. В современном строительстве высотные здания часто имеют фасады, полностью выполненные из стекла с улучшенными декоративными, светоотражающими и теплозащитными свойствами. Кроме того, из стекла получают различные стеклоизделия (блоки, трубы, стеклопрофилит), эффективные теплоизоляционные материалы (пеностекло и стеклянную вату), а также стекловолокно и стеклоткани.

Необходимо отметить, что на процесс стекловарения расходуется очень много энергии, и при этом в атмосферу поступает мно-

го вредных выбросов. Поэтому и экологически, и экономически целесообразно вырабатывать стеклоизделия из вторичного сырья (стеклобоя, стеклянной посуды и т. п.). Это оценили в большинстве стран Западной Европы, где до 80 % стекла получают именно таким образом.

**Керамика:** в зависимости от строения различают тонкую керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и грубую (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики – фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основной вид грубой керамики – гончарная керамика, кроме того, различают керамику карбидную, боридную, силицидную и пр.

**Санитарно-техническую керамику** (раковины, унитазаы, трубы, химическая посуда и т. п.) изготавливают из фаянса и фарфора.

**Фаянс** (от названия итальянского города Фаэнца) – разновидность тонкой керамики, получаемая из беложгущихся глин (60...65 %), кварца (30...35 %) и полевого шпата (3...5 %). Отформованное из пластичной массы и высушенное изделие подвергают первичному (так называемому «бисквитному») обжигу при температуре 1250...1280°C; после чего на его поверхность наносится глазурная масса и производится повторный обжиг (1050...1150°C) для глазурования. Глазурование фаянса необходимо, так как он имеет пористый черепок ( $\Pi = 20...25\%$ ) и высокое водопоглощение.

**Фарфор** (от перс. *фагефур*) – изделия тонкой керамики с плотным черепком – получают так же, как и фаянс из беложгущихся глин (около 50 %), но с большим содержанием полевых шпатов (20...24 %) и меньшим содержанием кварца (20...25 %). Фарфор имеет плотный, полностью спекшийся черепок, просвечивающий в тонком слое. Фарфоровые изделия санитарно-технического назначения также покрывают глазурью для придания им гладкости и повышения санитарно-гигиенических свойств.

Керамические санитарно-технические изделия отличаются декоративностью, универсальной химической стойкостью; благодаря твердой и гладкой поверхности они легко чистятся, длительное время сохраняя свои свойства. Недостаток таких изделий, как и керамики в целом, – хрупкость. Несмотря на это, керамика остается лучшим материалом для санитарно-технических изделий.

**Полуфарфор** по свойствам занимает промежуточное положение между фарфором и фаянсом, черепок белый, водопоглощение 3 – 5 %, используется в производстве посуды.

**Майолика** имеет пористый черепок, водопоглощение около 15 %, изделия имеют гладкую поверхность, блеск, малую толщину стенок, покрываются цветными глазурами и могут иметь декоративные рельефные украшения. Для изготовления майолики применяется литьё. Сырьё – беложгущиеся глины (фаянсовая майолика) или красножгущиеся глины (гончарная майолика), плавни, мел, кварцевый песок.

**Гончарная керамика** имеет черепок красно-коричневого цвета (используются красножгущиеся глины), большой пористости, водопоглощение до 18 %. Изделия могут покрываться бесцветными глазурами, расписываются цветными глиняными красками – ангобами

**Нанокерамика** – керамический наноструктурный материал (англ. nanoceramics) – компактный материал на основе оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других неорганических соединений, состоящий из кристаллитов (зерен) со средним размером до 100 нм. Нанокерамика применяется для производства бронекерамики, генераторных ламп СВЧ-диапазона, подложки для полупроводниковых приборов, изоляторов для вакуумных дугогасительных камер, силовых полупроводниковых приборов и электроннооптических преобразователей в приборах ночного видения.

**Лак** – раствор органических полимеров искусственно синтезированных или природного происхождения (смолы), в различных органических растворителях или воде. При отверждении образует прозрачную, блестящую или матовую плёнку.

Лаки представляют собой растворы твёрдых веществ в жидкостях, способных или испаряться, или высыхать; твёрдые вещества – различные смолы, а жидкостями-растворителями служат этиловый (винный) и метиловый (древесный) спирты, эфирные и растительные высыхающие масла. Смоляной раствор, нанесённый на лакируемую поверхность, высыхает, оставляя тонкую, прозрачную и блестящую плёнку (в практике называемую лакировкой), свойства и качества которой определяют достоинства взятого лака.

По этим растворителям лаки подразделяются на три главные группы: лаки спиртовые, скипидарные и масляные. Каждая из названных групп имеет свой подбор смол, отличается своими характерными свойствами и предназначением; производство лаков каждой группы требует особых приёмов и приспособлений.

Лаки используют для получения прозрачных покрытий, когда нужно защитить и одновременно сохранить или особо подчеркнуть

структуру окрашиваемой поверхности, главным образом ценных пород древесины. В этом случае лак наносят на подготовленную поверхность изделия. Лак в качестве последнего слоя в системе многослойного покрытия придаст ему хороший внешний вид и повысит эксплуатационные свойства.

**Краски** – общее наименование для группы цветных красящих веществ, предназначенных для непосредственного использования в той или иной сфере быта.

По химическому составу пигменты и изготовленные из них краски разделяются на минеральные (неорганические соли или оксиды металлов) и органические (сложные соединения, в основном растительного или животного происхождения). И те и другие могут быть естественными (природными) и искусственными (синтетическими).

Чаще всего, под словом «краски» подразумевают суспензии пигментов или их смеси с наполнителями, в связующем – олифе, ПВА-эмульсии, латексах или других пленкообразующих веществах. Краски наносят непосредственно на имеющийся материал или на грунт (живопись).

Краски могут быть предназначены для раскрашивания или для окраски предметов для создания живописных полотен, росписей, для получения декоративных покрытий. После высыхания или полимеризации краски образуют окрашенную однородную плёнку, обычно непрозрачную или полупрозрачную. Ещё одним очень важным назначением красок является защита окрашиваемой поверхности. Они защищают металлы от коррозии, а древесину от иссыхания и гниения.

Различают следующие виды красок:

- акриловые краски;
- водяные (клеевые) – полупрозрачная акварель, и заглушенная гуашь (сухие и жидкие краски);
- верховые краски (для ткани, устар.);
- восковые краски;
- гримировальные краски;
- казеиновые краски;
- карандаш;
- керамические краски;
- краски для волос;
- краски для тканей;

- краски для полиграфии;
- масляные краски, а также эмалевые краски, алкидные краски;
- металлизированные краски для полиграфии;
- переплётные краски;
- силикатные краски;
- смесевые краски;
- темпера – на основе яичного желтка;
- эмульсионные краски;
- краска для татуировки;
- шарлах.

**Лакокрасочные материалы (ЛКМ)** – это композиционные составы, наносимые на отделываемые поверхности в жидком или порошкообразном виде равномерными тонкими слоями и образующие после высыхания и отверждения пленку, имеющую прочное сцепление с основанием. Сформировавшуюся пленку называют лакокрасочным покрытием, свойством которого является защита поверхности от внешних воздействий (воды, коррозии, температур, вредных веществ), придание ей определённого вида, цвета и фактуры.

ЛКМ подразделяются на следующие группы:

- краска;
- эмаль;
- лак;
- грунтовка;
- шпатлевка;
- антисептик;

Методы исследования, применяемые при оценке качества строительных материалов, керамики, лаков, красок, стекол

Значительное влияние на свойства строительного материала оказывают его микро- и макроструктура. Основные структурные характеристики строительных материалов во многом определяют их физические, механические, физико-химические и химические свойства. К физическим свойствам относятся: средняя плотность; пористость; гигроскопичность; водоотдача; водо-, паро- и газопроницаемость; тепловодное, теплоемкое и тепловое расширение; огнестойкость и огнеупорность; акустические свойства; морозостойкость. Механические свойства объединяют: гибкость; пластичность; тиксотропию (способность восстанавливать свою структуру после разрушения). К физико-химическим свойствам относят: дисперсность; гидрофильность; гидрофобность; коррозию. На свойства

строительных материалов также влияют форма и размер частиц твердого вещества, из которого они состоят.

Наиболее распространенными физико-химическими методами анализа структуры материалов являются:

- петрографический метод;
- электронная микроскопия;
- рентгенографический анализ;
- дифференциально-термический анализ;
- спектральный анализ.

**Петрографический метод** используется для исследования минералов, строительных материалов (цементов, бетона), стекла, керамики и т.д.

**Метод световой микроскопии** направлен на определение характерных для каждого материала оптических свойств. Главные оптические свойства минералов – показатели светопреломления, осьность, оптический знак, цвет и др. Существует несколько модификаций данного метода: *поляризационная микроскопия* предназначена для изучения образцов в виде порошков в специальных иммерсионных аппаратах; *микроскопия в проходящем свете* – для изучения прозрачных шлифов. Для проведения этих исследований применяют поляризационные микроскопы.

**Электронная микроскопия** применяется для исследования тонкокристаллической массы. Современные электронные микроскопы имеют полезное увеличение до 300 000 раз, что позволяет изучить:

- форму и размеры отдельных субмикроскопических кристаллов;
- процессы роста и разрушения кристаллов;
- процессы диффузии;
- фазовые превращения при термической обработке и охлаждении и др.

**Рентгенографический анализ** – это метод исследования строения и состава вещества путем экспериментального изучения дифракции рентгеновских лучей в этом веществе. Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с межатомными расстояниями в кристаллической решетке вещества, которая является естественной дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

**Дифференциально-термический анализ** (ДТА) используется для определения минерально – фазового состава строительных материалов. Основа метода такова, что о фазовых превращениях в материале можно судить по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам. При физических и химических процессах превращения вещества энергия в виде теплоты может поглощаться или выделяться из него.

Это метод исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

Метод используется для исследования лекарств, продуктов питания и биологических препаратов, органических и неорганических веществ. Возможно измерение следующих величин: температура стеклования, температура кристаллизации, температура плавления и температура сублимации. Дифференциальный термический анализатор DTA PT1600.

Если наполнить исследуемым материалом тигель, поместить его в нагревающуюся электропечь и измерять температуру с помощью термопары, подключенной к гальванометру, то представляется возможность достроить график изменения температуры материала во времени. Эта кривая носит название простой температурной кривой.

Если в веществе в процессе нагревания не происходит никаких реакций, связанных с изменением энергии системы, то простая температурная кривая имеет вид прямой, наклонной к оси абсцисс.

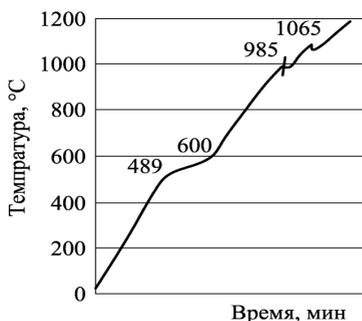


Рис. 3. Простая температурная кривая нагревания каолинита

Плавный ход этой прямой нарушается в случае протекания реакций, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Отклонения носят временной характер и прекращаются по окончании реакции. В качестве примера приведена простая температурная кривая нагревания каолинита, на которой отмечено два процесса: первый в интервале температур 490-600°С и второй при 985-1060 °С.

Регистрация тепловых эффектов на простой кривой отличается малой чувствительностью, т.к. часто отклонения, связанные с протеканием каких-либо процессов, являются нечеткими, слабыми. Поэтому метод ДТА предполагает одновременную фиксацию простой и так называемой дифференциальной кривой нагревания.

Дифференциальная температурная кривая получается с помощью дифференциальной термопары. Последняя представляет собой две обычные термопары, соединенные между собой одноименными концами, образующими холодный спай. Два других конца подключены к прибору, позволяющему фиксировать изменения в цепи электродвижущей силы (ЭДС), возникающей при нагревании горячих спаев термопары. Один горячий спай помещен в исследуемое вещество, а другой в эталонное.

Эталонным веществом может служить вещество, не подвергающееся никаким превращениям при нагревании до требуемой температуры. В качестве эталонов часто используют прокаленные окиси алюминия или магния.

Если исследуемое вещество испытывает какие-либо превращения, связанные с поглощением или выделением тепла, то его температура в этот период может быть выше или ниже эталонного материала. Возникающая разность температур приводит к появлению разновеликих ЭДС и отклонению кривой ДТА вверх или вниз от нулевой или базисной линии.

Нулевой считается параллельная оси абсцисс линия, проведенная через начало хода кривой ДТА.

На практике часто после прекращения какого-либо теплового процесса кривая ДТА не возвращается к нулевой линии, а идет параллельно ей или под некоторым углом. Эта линия хода термической кривой носит название базисной линии. Несовпадение базисной линии с нулевой обуславливается различными теплофизическими свойствами исследуемого и эталонного веществ.

При расшифровке результатов анализа часто указывают не начало и конец реакции, а интервал температур, в котором она протекает, т. е.  $T_0 - T_k$ , или температуру максимума термического эффекта  $T_{\max}$ .

**Термический анализ** позволяет измерять изменение некоторого физического показателя – массы, линейных размеров, магнитной проницаемости или электропроводности при изменении температуры.

Часто оказывается возможным одновременно проанализировать выделяющиеся газы или исследовать флюоресценцию, возникающую при нагревании образца. Эти явления дают информацию относительно поглощения и выделения образцом влаги и других фаз, указывают на протекание таких химических реакций, как разложение и окисление.

*Термовесовой метод анализа* – (термогравиметрический ТГ) основан на измерении веса исследуемого вещества при нагревании как показателя химических превращений в исследуемом материале. Этот метод является важным дополнением к дифференциально-термическому анализу, так как кривые потери веса дают новую информацию и помогают более точно охарактеризовать количественную сторону протекающих процессов.

При нагревании может происходить как уменьшение, так и увеличение веса материала. Уменьшение веса, как правило, обуславливается выделением из вещества газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , паров  $\text{H}_2\text{O}$  и т.п.), а увеличение веса – поглощением веществом кислорода в процессе окисления,  $\text{CO}_2$  в процессе рекарбонизации и т. п. Однако для большинства минералов увеличение веса при нагревании чрезвычайно мало и им пренебрегают. Потери же веса, наоборот, значительны, и именно на их определении основан данный метод анализа.

Изменение веса нагреваемого материала фиксируется на шкале торсионных весов визуально через каждые  $10^\circ\text{C}$ . Точность отсчета – 0,2 деления шкалы (0,2 мг), или 0,1%. Длительность полного цикла нагревания 60-120 мин. Потери веса в мг переводят в весовые проценты, а по ним вычерчивают кривую потерь веса (на миллиметровой бумаге) в зависимости от температуры. На кривых потери веса отражаются лишь те термические эффекты, которые связаны с изменением веса материала; полиморфные превращения, например, на них не регистрируются.

**Метод ртутной порометрии** позволяет определять распределение пор по размерам в широком диапазоне быстро и точно. Применения порометрии включают горные породы и руды, пигменты, углерод и графит, катализаторы и минералы, стекло, пленки, адсорбенты, удобрения, каменный уголь, фильтры, наполнители, ткани и волокна, прокладки батарей, волокнистые пластины, огнеупорные материалы, бумагу, ядерное топливо, металлические шлаки и композитные материалы.

Порометр используется для определения минимального диаметра пор, максимального размера пор, среднего диаметра пор, распределение пор по размерам, жидкостную и газовую проницаемость в пористом материале. Для этого образец полностью смачивается жидкостью, которая полностью заполняет все поры. После этого на образец подается газ под давлением и начинает вытеснять жидкость из пор образца, преодолевая капиллярный эффект. Давление постепенно повышают и полностью вытесняют жидкость их пор образца, позволяя проходить газовому потоку через поры. Измеряя дифференциальное давление и показатели потока газа через смоченный и сухой образца, можно вычислить структурные характеристики поры. Результаты характеризуются высокой точностью измерений и стабильностью.

Линейка порометров создана для выполнения ряда задач: для определения структуры пор в направлении толщины ( $z$ -направление) и в направлений плоскости ( $x$  &  $y$ ), что позволяет измерять образцы различных форм и размеров. Измерения могут быть выполнены без изменения размеров образца. Возможно проведение исследований пористой структуры материалов при сжимающем напряжении, циклическом сжимающем напряжении, при повышенной температуре или в условиях определенной химической среды. Кроме того, есть дополнительные опциональные возможности оборудования, как: камера для поточного теста образцов, тест на жидкостную проницаемость, целостность фильтра, определение удельной поверхности, и множество других тестов.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

---

---

1. УК ПМР, УПК ПМР, КоАП ПМР, «Закон о судебной экспертизе» ПМР.
2. Ф. Гейс «Основы тонкослойной хроматографии» том I, II; 1987 г.
3. Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли «Введение в газовую хроматографию», изд. «Мир», М. 1970г.
4. К. Накамото «ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений» Москва «Мир» 1991г.
5. Ф. Карасек, Р. Клемент «Введение в хромато-масс-спектрометрию», М. «Мир» 1993 г.
6. Государственные стандарты (ГОСТ).
7. Цикл методических рекомендаций ООН «ST/NAR».
8. «Руководство по применению системы управления качеством в лабораториях экспертизы наркотиков» ООН Нью-Йорк 2009г.
9. Аверьянова, Т.В. Криминалистика: учебник для вузов / Т.В. Аверьянова, Р.С. Белкин. Ю.Г. Корухов // пол ред. Р.С Белкина. – М.: НОРМА-ИНФРА-М, 2001. – 990 с.
10. Вандер, М.Б. Использование микрочастиц при расследовании преступлений / М.Б. Вандер. – СПб. : Питер, 2001. -156 с.
11. Вандер. М.Б. Криминалистическая экспертиза материалов, веществ, изделий / М.Б. Вандер. – СПб. : Питер. 2001. -128 с.
12. Назначение и производство судебных экспертиз: пособие для следователей, судей и экспертов. – М.: Юридическая литература, 1988.-236 с.
13. Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий : учебное пособие / под ред. В.Г. Савенко.- М.:ЭКЦ МВД России.1993. – 320 с.
14. Хрусталеv. В.П. Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий : курс лекций / В.И. Хрусталеv, В.М. Райтородский. – Саратов : СЮИ МВД России, 2003. – 186 с.

15. Гурикова. Л.М. Криминалистическая экспертиза стекла и изделий из него: методическое пособие для экспертов./ Л.М. Гурикова, Е.А. Комкова. – М. : ВНИИСЭ. 1983. – 186 с.

16. Митричев В.С. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них / В.С. Митричев, ВН. Хрусталев. – СПб.: Питер. 2003. – 591 с.

17. Паршиков, Ю.И. Криминалистическое исследование единичных волокон искусственного меха в диагностических целях : методические рекомендации / Ю.И. Паршиков, И.А. Танина, С.Н. Князенков.-М.:ЭКЦ МВД России. 1992. – 86 с.

18. Современные возможности судебных экспертиз : методическое пособие для экспертов, следователей и судей. – М.: РФЦСЭ, 2000.- 144 с.

19. Брозовский Д.И. Товароведение непродовольственных товаров. М.: ЮНИТИ, 1990. – 398 с.

20. Демидова Г.А. Товароведение непродовольственных товаров. М.:Луч, 2000.- 487 с

21.Каролькова Р.В. Химическая промышленность, – СПб.:Питер, 2005. – 285с.

22. Лифиц И.М. Основы стандартизации, метрологии, сертификации: Учебник. – М.: Юрайт, 1999. – 252 с.

23. Волкова Т. И. Товароведение металлов, металлических изделий и руд, М., 1969.

24. Айлова Г.Н., М.П. Васильева, Петренко И.А. и др. Товароведение и экспертиза металлохозяйственных и ювелирных изделий. – СПб: Питер. – 2005

Учебное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА: ОБЪЕКТЫ ЭКСПЕРТИЗЫ  
Курс лекций

Составители:

Ирина Ивановна Магурян  
Татьяна Васильевна Китаева

*Издается в авторской редакции*

Подписано в печать 29.03.16.

Формат 60x84/16. Уч.-изд. л. 12,0. Усл. печ. л. 11,5. Тираж 100 экз.