

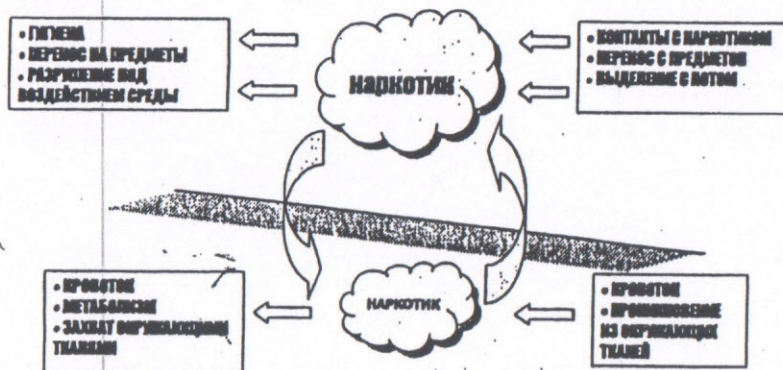
## Введение

Известно, что на поверхности кожи человека наркотик может накапливаться в количествах, достаточных для его обнаружения. Попадание наркотика в кожу может происходить как при непосредственном контакте её с наркотиком или поверхностью им загрязненной, либо при выделении наркотика и/или его метаболитов с потом после употребления этого наркотика внутрь. Таким образом, можно устанавливать факт контакта подозреваемого с наркотиком.

Наркотические средства и психотропные вещества могут быть надежно обнаружены на поверхности рук, лица или поверхностях предметов в количестве  $10^{-3} - 10^{-7}$  г.

Более низкие концентрации практически не поддаются интерпретации из-за высокой вероятности переноса наркотиков с различных предметов, например, дверных ручек, поручней или денег, на руки и далее при случайном, непреднамеренном контакте с самими наркотиками. При этом у человека производившего развешивание порошкообразного сыпучего наркотика, например, метадона, амфетамина или героина, можно выявить их присутствие методом тонкослойной хроматографии и капельного химического анализа с последующим подтверждением полученных результатов хромато-масс-спектрально.

Необходимо обратить внимание на тот факт, что наркотик, обнаруженный на коже, может оказаться там случайно, например, через рукопожатие с лицом, участвующим в незаконном обороте наркотиков, или через контакт с поверхностью, за которую держался наркоман.



Из литературных данных известно, что выделяющийся с потом наркотик (или его метаболиты) концентрируется на коже или предметах одежды, соприкасающихся с ней. Количество выделившегося наркотика может быть значительно. Например, до трети принятой наркоманом дозы метамфетамина может выводиться потом. В этом случае количество наркотика на поверхности кожи может составлять до  $10^{-5} - 10^{-7}$  г.

При контакте с поверхностью кожи количество перешедшего наркотика зависит от его физико-химических свойств, состояния поверхности кожи (температура, влажность, количество потожировых выделений и др.), площади поверхности контакта кожи с наркотиком, интенсивности и кратности контактов, свойств поверхности, на которой находится наркотик и прочими факторами.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные и собственные наработки показывают, что наиболее универсальным растворителем, используемым для снятия наркотиков различных химических классов с поверхности предметов и кожи, является этиловый спирт. В тоже время, все контролируемые вещества содержат в своем составе функ-

циональные группы, которые обеспечивают изменение растворимости этих веществ в воде или органическом растворителе в зависимости от значения pH среды. В связи с этим, например, попытка смыва с любой поверхности остаточных количеств кокаина столовой минеральной щелочной водой приведет к полному переходу этого наркотика в нерастворимую в воде форму и в конечном итоге «ложноотрицательному» результату исследования этой поверхности.

Необходимо знать, что действия связанные со снятием следов пальцев рук может привести к серьезным изменениям в составе наркотика, находящегося на различных поверхностях. В случае обработки поверхности различными дактопорошками возможно практически полное удаление наркотика за счет его взаимодействия с ним. В тоже время снятие следов наркотика с поверхности практически полностью уничтожает потожировые следы на ней.

Решение о первоочередности поиска следов наркотиков или отпечатков потожировых выделений должно приниматься с учетом каждого конкретного случая с участием всех заинтересованных сторон.

### Отбор образцов потожировых выделений

Отбор образцов потожировых выделений с рук и других участков тела производится в соответствии с Приложением № 2 к Приказу МЗ России № 289 от 05.10.98 «Положение о правилах отбора проб на обнаружение алкоголя, наркотических средств, психотропных и других токсических веществ»:

«Отбор образцов потожировых выделений на руках и других участках тела производится ватным тампоном, смоченным спиртом.

Вес тампона должен составлять 400-500 мг при расходе этанола до 1 мл.

Данным тампоном тщательно протираются поверхности рук и лица, главным образом, вокруг рта, после чего тампон высушивается на воздухе. Во избежание взаимопередачи исследуемых веществ с одного тампона на другой, каждый из них упаковывают в отдельный полимерный пакет, имеющий соответствующую маркировку. Все полученные пакеты с образцами помещают в один общий конверт, который маркируют и опечатывают».

Отбор образцов микрочастиц наркотиков с различных поверхностей осуществляется ватным тампоном смоченным спиртом так же, как описано выше, если это не приведет к порче проверяемой поверхности.

### Выделение веществ с пробоотборника

Ватный тампон заливают 5 мл воды, подкисленной до pH 2 по универсальному индикатору, 0,1 и раствором соляной кислоты и при постоянном перемешивании настаивают в течение 1 часа. После этого жидкость сливают в чистую емкость, а вату настаивают аналогичным образом еще 2 раза. Объединенные водные вытяжки фильтруют, подщелачивают раствором аммиака до pH 9 и экстрагируют 2 раза по 5 мл хлороформа. Объединенную хлороформную вытяжку сушат над безводным сульфатом натрия и упаривают досуха с добавлением 2-3 капель 0,1 и соляной кислоты в метаноле при температуре не выше 40°C.

Аналогичным способом готовят контрольный образец, в качестве которого используют смывы с рук лиц, проводящих исследование, или лабораторной мебели и оборудования.

### Предварительное исследование

Для проведения предварительных исследований сухой остаток растворяют в 100 мкл метанола. Аликвоты в количестве 5 мкл наносят на хроматографические пластины для высокоэффективной тонкослойной хроматографии размером 10 на 10 см с Кизельгелем 60 F<sub>254</sub>, производства фирмы "МЕРК" (Германия). Одновременно на пластины в

качестве метчиков наносят стандартные растворы 100 мкг/мл исследуемых веществ в этаноле. Количество наносимых метчиков определяется экспертом в каждом конкретном случае в зависимости от количества исследуемого образца, обстоятельств дела и прочих причин.

Хроматографирование рекомендуется проводить в следующих системах:

Растворитель	Адсорбент
1. Этилацетат: Метанол: Аммиак (конц.) (85: 10: 5)	Силикагель
2. Метанол	Силикагель
3. Метанол: н-Бутанол (40: 60)	Силикагель
4. Метанол: Аммиак (конц.) (100: 1,5)	Силикагель, импрегнированный 0,1 моль/л КОН и высушенный
5. Циклогексан: Толуол: Диэтиламин (75: 15: 10)	
6. Хлороформ: Метанол (90: 10)	
7. Ацетон	

Ниже приведены значения  $R_f$  некоторых наркотиков в предлагаемых системах растворителей.

ВЕЩЕСТВО	Хроматографическая система						
	1	2	3	4	5	6	7
3-моноацетилморфин	24	82	21	—	6	28	7
6-моноацетилморфин	44	23	27	46	6	26	8
Амфепрамон	85	55	56	76	62	63	64
Амфетамин	43	12	75	43	20	9	18
Ацетилкодеин	54	26	25	44	23	43	12
Героин	49	26	33	47	15	38	4
ДОМ	41	9	76	51	15	17	16
ДОЭТ	43	8	75	36	24	10	14
Кодеин	35	21	22	33	6	18	3
Кокаин	77	35	30	65	45	47	54
МДА	42	10	76	39	18	12	17
МДМА	39	8	—	—	24	—	—
Меконин	71	77	78	—	11	73	63
Метадон	77	16	60	48	59	20	27
Морфин	20	18	23	37	0	9	1
Носкапин	78	72	75	64	21	74	64
Фенилпропаноламин	30	12	75	44	4	4	33
Хингалин	46	4	14	38	14	4	2
Этилморфин	36	21	26	40	7	22	6

После удаления растворителя пластинки просматривают в УФ-свете при  $\lambda=254$  и  $\lambda=366$  нм. Обработку пластин рекомендуется проводить одним из нижеперечисленных реактивов:

1. Реактив Марки (раствор формальдегида в серной кислоте).
2. Реактив Драгендорфа
3. 10% раствор серной кислоты с небольшим нагреванием
4. 1% раствор перманганата калия при нагревании
5. Подкисленный реактив Йодплатината.
6. Реактив Эрлиха или реактив Прохазки.

При обнаружении на хроматограммах хроматографических зон, совпадающих по значению  $R_f$ , поглощению в УФ-свете и характеру окрашивания после обработки предлагаемыми реактивами с хроматографическими зонами стандартных растворов нар-

котических средств проводят подтверждающее исследование методом хромато-масс-спектрометрии. Появление на пластинках после обработки приведенными выше реактивами окрашенных хроматографических зон, несовпадающих по значению  $R_f$  с метчиками, также является причиной для исследования методом хромато-масс-спектрометрии.

#### Подтверждающее исследование

Сухой остаток смыва с исследуемой поверхности обрабатывается 50 мкл ТФА (трифторуксусного ангидрида) при 60°C без доступа воздуха в течение 20 мин. После охлаждения остатки реактива упаривают в токе азота.

**ВНИМАНИЕ!!!! РАБОТЫ С ТРИФТОРУКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ НЕОБХОДИМО ПРОВОДИТЬ ПОД ТЯГОЙ В ЗАЩИТНЫХ ОЧКАХ !**

Сухой остаток растворяют в 100 мкл хлороформа или этилацетата. Исследование проводят на газовом хроматографе HP 6890 плюс с масс-селективным детектором HP 5973 фирмы «Аджилент» (США), оснащенном кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (25 метров длиной и 0,25 мкм внутренним диаметром). С момента ввода образца в течение 1 мин давление на входе колонки поддерживается автоматически для обеспечения постоянного расхода гелия равного 1,5 мл/мин. Температура колонки программируется от 100°C до 290°C со скоростью 35°C/мин. Температуры испарителя, детектора и интерфейса устанавливаются равными 280°C, соответственно. Масс-селективный детектор может работать в режимах сканирования от 31 до 550 m/z или регистрации характеристических ионов конкретных наркотиков, например, морфина 2ТФА: 477, 364 и 380 m/z.

После проведения исследований масс-спектры, снятые с вершин хроматографических пиков, сравнивают по стандартной методике с масс-спектрами библиотек "NIST02" и "WILEY7N", производства фирмы "Аджилент" (США).

Вещество считают идентифицированным при совпадении его масс-спектра с библиотечным масс-спектром со значением коэффициента подобия более 90% и совпадении его времени удерживания со временем удерживания стандарта идентифицированного вещества.

Количество исследуемых характеристических ионов для каждого вещества определяется экспертом на основании выбранных им условий хроматографирования и используемого оборудования. При проведении экспертных исследований данное количество не может быть меньше 3.

Отсутствие одного хроматографического пика характеристического иона в пределах 0,02 мин времени удерживания при наличии всех других пиков указывает на отсутствие данного соединения в пробе.

Времена удерживания и характеристические ионы исследуемых веществ

Вещество	Время удерживания в мин*		Характеристические ионы		
	ULTRA-1	HP-5MS			
2-СВ ТФА	11,07	13,54	355	242	229
6-ММ ТФА	14,03	14,94	423	364	311
Амфепрамон	8,02	10,51	100	77	72
Амфетамин ТФА	6,62	6,47	140	118	91
Ацетилкодеин	15,18	16,19	341	282	298
БДБ ТФА	9,50	11,67	289	176	135
Дионин ТФА	13,93	14,78	409	296	380
ДОБ ТФА	11,05	13,23	369	258	229
ДОЭТ ТФА	10,06	12,31	319	206	179
ДОМ ТФА	9,63	11,93	305	192	165
ДОТЕТ ТФА	11,40	13,79	351	238	211
ДОХ ТФА	10,53	12,71	325	212	185

Вещество	Время удерживания в мин*		Характеристические ионы		
	ULTRA-1	HP-5MS			
Каннабинол	14,09	15,28	310	295	238
Кетамин	10,76	10,23	209	180	152
Кодеин ТФА	13,70	14,20	395	282	338
Кокаин	12,88	13,45	303	182	272
Котинин	7,89	9,05	176	118	98
Кофеин	8,50	10,10	195	109	137
МБДБ ТФА	10,22	12,49	303	176	168
МДА ТФА	8,98	11,04	275	162	135
МДЕА ТФА	10,17	12,67	303	168	162
МДМА ТФА	9,75	12,01	289	162	154
Мескалин ТФА	10,32	12,84	307	194	181
Метадон	12,63	13,09	294	72	165
Метаквалон	12,62	12,95	250	235	233
Метамфетамин ТФА	7,26	9,30	154	118	110
Морфин 2АС	16,35	17,38	369	327	310
Морфин 2ТФА	13,24	13,91	477	364	380
Никотин	5,57	8,15	162	134	84
Норкокаин ТФА	13,37	14,10	385	263	105
Папаверин	17,06	18,78	338	324	308
Псевдозэфедрин 2ТФА	7,54	9,96	244	154	110
ТГК ТФА	12,71	13,23	410	395	339
Тетрагидроканнабинол	14,84	15,92	314	299	271
Транadol	10,82	10,66	245	115	58
Фенилэтиламин ТФА	5,78	6,23	217	104	91
Фенобарбитал	11,67	11,90	232	204	117
Фенциклдин	11,30	10,80	242	200	91
Хлорфентермин ТФА	7,76	10,20	166	154	125
ХМА ТФА	8,87	10,65	154	125	110
Эфедрин 2ТФА	7,26	9,21	244	154	110

\* времена удерживания могут изменяться в зависимости от конкретных условий проведения экспериментов. В каждом случае перед исследованием экспертных образцов проводят исследование стандартов.

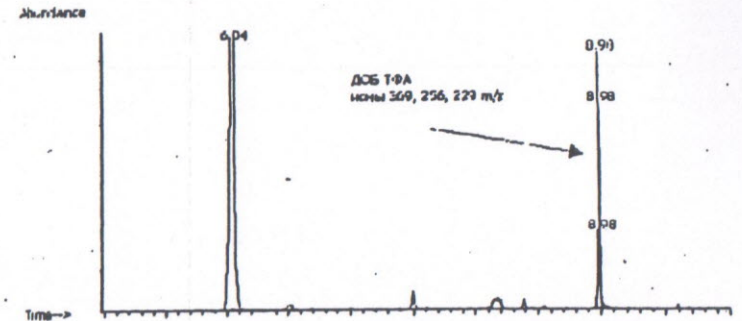
#### Оценка результатов

Предлагаемая комплексная методика позволяет выявлять следы наркотических средств в потожировых выделениях и отпечатках пальцев человека, присутствующих на различных поверхностях.

#### Пример исследования поверхности кожи рук на присутствие ДОБ

Разработанная методика позволяет решать такие сложные задачи как определение наркотических средств на поверхности рук, например, для такого высокоактивного наркотика как 2,5-диметокси-4-бромамфетамин (ДОБ). Изымаемые на территории России наркотические средства в виде листов бумаги размером от 1 до 2 см<sup>2</sup>, пропитанные раствором этого вещества, обычно содержат от 1 до 3 мг действующего начала в смеси с реактивами и полупродуктами его синтеза. При контакте с таким средством на поверхность рук переносится крайне незначительная часть наркотика, которая маскируется большим количеством мешающих компонентов.

Как показали испытания разработанной методики с её помощью возможно надежное определение ДОБ на поверхности рук после разового контакта с таким наркотическим средством.



Хроматограммы характеристических ионов трифторуксусного производного ДОБ, экстрагированного с поверхности рук.

На этих хроматограммах, выполненных на колонке ULTRA-1, отчетливо видно совпадение времен удерживания и интенсивностей трех характеристических для ДОБ ТФА ионов с соответствующими стандартному образцу параметрами.

В приложении 1 приведены структуры и соответствующие им масс-спектры контролируемых веществ, которые могут быть обнаружены на различных поверхностях.

## Приложение 1.

## Структуры и масс-спектры анализируемых веществ

Вещество, Мол. формула, Мол. вес	Масс спектр
2-СВ ТФА $C_{12}H_{13}BrF_3NO_3$ 356,13	<p>Mass spectrum of 2-СВ ТФА (<math>C_{12}H_{13}BrF_3NO_3</math>, 356,13). The x-axis is labeled (scan) 2-СВ ТФА and ranges from 50 to 370. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 242. Other significant peaks are at m/z 355, 229, 201, 148, 105, 91, 77, 171, 186, 215, 257, 275, and 288. The chemical structure shows a benzene ring with a methoxy group, a bromine atom, and a trifluoroacetyl group attached to a side chain.</p>
6-МММ ТФА $C_{21}H_{20}F_3NO_5$ 423,38	<p>Mass spectrum of 6-МММ ТФА (<math>C_{21}H_{20}F_3NO_5</math>, 423,38). The x-axis is labeled (scan) 6-МММ ТФА and ranges from 50 to 440. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 364. Other significant peaks are at m/z 423, 311, 204, 214, 162, 124, 94, 81, 69, 58, 250, 266, 380, and 326. The chemical structure shows a complex polycyclic system with a trifluoroacetyl group.</p>
Амфепранон $C_{13}H_{19}NO$ 205,29	<p>Mass spectrum of Амфепранон (<math>C_{13}H_{19}NO</math>, 205,29). The x-axis is labeled (scan) Amphetamine and ranges from 20 to 210. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 100. Other significant peaks are at m/z 203, 72, 51, and 44. The chemical structure shows a phenethylamine derivative with a dimethylamino group.</p>
Амфетамин ТФА $C_{11}H_{17}F_3NO$ 231,21	<p>Mass spectrum of Амфетамин ТФА (<math>C_{11}H_{17}F_3NO</math>, 231,21). The x-axis is labeled (scan) Amphetamine TFA and ranges from 60 to 240. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 140. Other significant peaks are at m/z 118, 91, 70, 65, 97, and 103. The chemical structure shows a phenethylamine derivative with a trifluoroacetyl group.</p>

Вещество, Мол. формула, Мол. вес	Масс спектр
Ацетилкодеин $C_{20}H_{23}NO_4$ 341,40	<p>Mass spectrum of Ацетилкодеин (<math>C_{20}H_{23}NO_4</math>, 341,40). The x-axis is labeled (scan) Codeine Ac and ranges from 50 to 350. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 341. Other significant peaks are at m/z 282, 229, 204, 188, 175, 162, 128, 115, 103, 91, 82, 70, 59, 252, 266, 298, and 326. The chemical structure shows a morphine derivative with an acetyl group.</p>
БДБ ТФА $C_{13}H_{14}F_3NO_3$ 289,25	<p>Mass spectrum of БДБ ТФА (<math>C_{13}H_{14}F_3NO_3</math>, 289,25). The x-axis is labeled (scan) BDB TFA and ranges from 50 to 290. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 135. Other significant peaks are at m/z 289, 176, 154, 105, 89, 77, 69, and 51. The chemical structure shows a benzodioxane derivative with a trifluoroacetyl group.</p>
Героин $C_{21}H_{23}NO_5$ 369,41	<p>Mass spectrum of Героин (<math>C_{21}H_{23}NO_5</math>, 369,41). The x-axis is labeled (scan) Diacetylmorphine and ranges from 10 to 370. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 327. Other significant peaks are at m/z 369, 266, 310, 204, 162, 146, 124, 94, 81, 70, 59, 43, 238, 284, and 15. The chemical structure shows a morphine derivative with two acetyl groups.</p>
ДОБ ТФА $C_{13}H_{15}BrF_3NO_3$ 369,02	<p>Mass spectrum of ДОБ ТФА (<math>C_{13}H_{15}BrF_3NO_3</math>, 369,02). The x-axis is labeled (scan) DOB TFA and ranges from 30 to 370. The y-axis represents relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 256. Other significant peaks are at m/z 369, 229, 201, 186, 171, 162, 150, 140, 120, 105, 92, 82, 77, 63, 51, 39, 241, 275, and 301. The chemical structure shows a benzene ring with a methoxy group, a bromine atom, and a trifluoroacetyl group attached to a side chain.</p>

