

УДК 543.544.51+343.977

К ПРОБЛЕМЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ АНАБОЛИЧЕСКИХ СТЕРОИДОВ В ОБЪЕКТАХ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ¹

И.М. Фицев, Н.А. Фицева, Г.К. Будников

Аннотация

Обсуждены итоги комплексного судебно-химического исследования некоторых анаболических стероидов с применением тонкослойной, газовой хроматографии с масс-селективным и пламенно-ионизационным детекторами, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии с целью решения экспертной задачи отнесения их к препаратам, включенным в списки контролируемых веществ, являющихся предметом злоупотреблений. Показано, что эффективное решение задачи определения сильнодействующих анаболических стероидов (метандростенолона, нандролона, оксандролона и станозолола) в объектах криминалистической экспертизы можно достичь только при использовании комплекса химических и физических методов, обеспечивающих высокую степень надежности.

Ключевые слова: анаболические стероиды, судебная экспертиза, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

Введение

Определение контролируемых веществ и препаратов в объектах судебно-химической (криминалистической) экспертизы является одной из основных задач, решаемых экспертно-криминалистическими подразделениями (ЭКП) правоохранительных органов России [1].

Характерное для конца прошлого столетия широкое использование допинговых препаратов в профессиональном спорте привело к тому, что в последнее время отмечается рост числа злоупотреблений и бесконтрольного применения андрогенов – анаболических стероидов (АС) и препаратов на их основе (лекарственные формы, биологически активные добавки, смесевые композиции) в немедицинских целях. История использования мужских половых гормонов в качестве анаболиков длится с античных времен до настоящего времени [2, 3]. Обнаруженную в конце XIX – первой половине XX вв. связь между массой мышц и действием андрогенов, основу которых составляет тестостерон, уже к концу 40-х годов XX в. использовало большинство спортсменов.

Широкому использованию тестостерона в лекарственной терапии препятствовало его выраженное андрогенное действие. В связи с этим были синтезированы

¹ Статья подготовлена по материалам судебных экспертиз, выполненных в 2005–2007 гг. в ЭКЦ МВД по РТ и УФСКН РФ по РТ, и докладов на международном семинаре фирмы «Perkin Elmer Instr.» (Москва, 2005), Всероссийском совещании руководителей ЭКП ОВД России по проблемам криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий (Москва, 2006).

стероидные соединения, близкие по структуре к тестостерону, но обладающие так называемой избирательной анаболической активностью при менее выраженном андрогенном действии.

Наиболее характерным свойством АС является их способность стимулировать синтез белка в организме и оказывать положительное влияние на азотистый обмен [4]. Однако следует отметить, что, помимо увеличения мышечной массы и активизации центральной нервной системы, анаболики приносят и непоправимый вред здоровью человека, употребляющего их без медицинских показаний. Так, бесконтрольное и немедицинское их использование, а зачастую злоупотребление может привести к резким изменениям обмена веществ гормонального профиля – маскулинизации у женщин и вирилизации у мужчин. Они могут способствовать потере пространственной ориентации или сознания, а также различным токсическим эффектам вплоть до летального исхода. Кроме того, АС, являющиеся предметом злоупотреблений и синтезируемые в подпольных лабораториях, практически не подвергаются тестированию фармакологической активности, но под видом продукции известных фармацевтических фирм-производителей могут попасть к потребителю, которому показано их терапевтическое применение.

В России некоторые из АС находятся под специальным национальным контролем и отнесены к сильнодействующим веществам, включенным в «Список сильнодействующих веществ», утвержденный Постановлением Правительства Российской Федерации от 29 декабря 2007 г. № 964.

В связи с этим разработку эффективных подходов к криминалистическому исследованию и методов определения сильнодействующих АС в различных объектах судебно-химической экспертизы с применением тонкослойной (ТСХ), газовой хроматографии с масс-селективным (ГХ-МС) и пламенно-ионизационным (ГХ-ПИД) детекторами, инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии является актуальной, поскольку не исключены как угрозы злоупотреблений ими на нелегальном рынке контролируемых веществ, так и появление фальсифицированной продукции (с неизвестным содержанием действующего начала) на легальном рынке фармпрепаратов.

К числу методов, наиболее эффективных при использовании в криминалистической экспертизе, относятся различные варианты хроматографии (ТСХ, ГХ, ГХ-МС и их сочетание с методами ИК- и УФ-спектроскопии), позволяющие надежно устанавливать структуру исследуемого вещества и его идентифицировать, определять концентрацию, выявлять тождества и различия в составе микрокомпонентов исследуемых объектов [6]. Среди хроматографических методов определения АС наиболее чувствительными являются ГХ [7], ГХ-МС [8], а также ВЭЖХ с УФ-спектрофотометрическим детектированием [9], которые позволяют определять, например, от 2 до 30 нг/мл метандростенолона или станозолола, в том числе и в биологических жидкостях. Вместе с тем в обзорах, посвященных определению АС в подозрительном для экспертизы материале, отсутствуют данные о возможности применения для этих целей таких доступных и информативных методов, как ТСХ, ИК- и УФ-спектроскопия. Достоинство этих методов – простота и экспрессность определения. Они не требуют наличия специальных реактивов и растворителей, для них может отсутствовать стадия

сложной предварительной пробоподготовки, а определению могут не мешать такие часто встречающиеся наполнители, как сахара, крахмал, стеараты и сода. Кроме того, имеющиеся в распоряжении ЭКП компьютерные библиотеки масс- и ИК-спектров контролируемых соединений содержат достаточный объем сведений по контролируемым веществам и препаратам на их основе в виде соответствующих графических изображений и таблиц.

В настоящем сообщении рассмотрено применение комплекса химических и физических методов: ТСХ, ГХ-МС, ГХ-ПИД, ИК- и УФ-спектроскопии – при экспертном исследовании объектов криминалистической экспертизы, представляющих собой как лекарственные формы АС (ампульные растворы для инъекций, таблетированные формы, драже), так и неизвестные субстраты, содержащие сильнодействующие АС метандростенолон, нандролон, оксандролон и станозолол.

1. Экспериментальная часть

Аппаратура. Исследования методом высокоэффективной ТСХ проводили на пластинах «Sorbfill ПТСХ-АФ-В-УФ» (ЗАО «Сорбполимер», г. Краснодар, Россия). Использовали аппликатор с нагревательным столиком, вертикальные хроматографические камеры, УФ-осветитель ($\lambda = 254$ и 366 нм) (ф. «Camag», Швейцария), микрошприц «Hamilton HPTLC 10 μ l» (ф. «Hamilton Co», США).

Исследование методом ГХ-МС проводили на ГХ «AutoSystem XL Gas Chromatograph» с квадрупольным масс-селективным детектором (МСД) «TurboMass Mass Spectrometer» («Perkin-Elmer», США). Анализ выполняли на кварцевой капиллярной колонке «Elite Series PE-5 MS» (5%-ный дифенил-, 95%-ный диметилполисилоксан) ($l = 30$ м, $d = 0.25$ мм, толщина пленки фазы 0.25 мкм). Температура программируемого «split/splitless» инжектора составляла 250 °С. Скорость изменения температуры колонки в интервале от 75 до 280 °С равнялась 10 °С/мин. Газ-носитель гелий (99.995%) использовали в режиме постоянного потока 1 мл/мин, деление потока $1 : 50$. Хроматограммы регистрировали по полному ионному току и энергии ионизации 70 эВ (электронный удар) в области значений m/z 30 - 500 а.е.м. и скорости сканирования 0.25 с. Температура ионного источника составляла 200 °С, температура интерфейса ГХ-МСД – 280 °С. Параметры ГХ-МСД контролировали с помощью рабочей станции на базе процессора «P-III» 128 МБ ОЗУ, Windows NT. Управление системой, настройку МСД, прием и обработку результатов измерений в ГХ-МС проводили с использованием программного продукта «Perkin-Elmer» – «TurboMass Ver.4.1.1». Разделенные компоненты исследуемых образцов идентифицировали по масс-спектрам, сравнивая масс-спектры с библиотечными (библиотеки масс-спектров «NIST'2002», «NBS», «WILEY», США).

ГХ-ПИД выполняли на хроматографе «Кристалл-2000М» с процессорным модулем «ПМ-2» (ЗАО «СКБ Хроматэк», г. Йошкар-Ола, Россия). Применяли кварцевую капиллярную колонку типа «DB-5MS» с характеристиками, аналогичными колонке для ХМС. Температура инжектора такая же, как указано выше. Скорость изменения температуры колонки в интервале от 200 – 280 °С составляла 12 °С/мин, время начального термостатирования колонки – 1 мин, при температуре ПИД 290 °С. Газ-носитель – гелий (99.995%) в режиме постоянного потока 1 мл/мин, при делении потока $1 : 50$. Использовали комплект газовой

лаборатории, включающей воздушный компрессор и генератор водорода. Для сбора и обработки хроматографических данных использовали программу «Хроматэк Аналитик. Вер.2.5» (ЗАО «СКБ Хроматэк», г. Йошкар-Ола, Россия). Определение индексов удерживания проводили с использованием стандартной смеси n-алканов по ASTM D2887 («Sigma-Aldrich Inc.», США).

Регистрацию ИК-спектров осуществляли на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum BX FT-IR» («Perkin-Elmer», США) в таблетках из бромида калия при следующих условиях: разрешение 4, усиление 1, число сканирований 16 (32), интервал записи 4000–400 см⁻¹. Идентификацию спектров проводили с использованием компьютерных библиотек «Sadtler Canadian Forensic Package Library» и «Drugs» («Perkin-Elmer», США).

УФ-спектры и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре «Lambda EZ 210» («Perkin-Elmer», США) в диапазоне 200–400 нм, в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при скорости сканирования 100 нм/мин.

Реагенты. Использовали метандростенолон, нандролона деканоат, оксандролон (фармакопейной чистоты), свободный образец препарата «Станозолол» с содержанием действующего начала 97.5–98.9%. Растворы АС (100 мг/мл) готовили растворением точных навесок соответствующих субстратов в подходящих растворителях и стандартизовали по методикам, приведенными в работе [2], статье Государственной Фармакопеи РФ [10] и нормативном документе [11]. Рабочие растворы с концентрациями в интервале $1 \cdot 10^{-3} \div 10$ мг/мл готовили ежедневно перед проведением ТСХ, ГХ-МС и УФ-определений разбавлением более концентрированных.

Использовали бидистиллированную воду, органические растворители, абсолютизированные по методам, приведенным в работе [12]: толуол (для спектроскопии), метанол (для хроматографии), этанол (высшей очистки) хлороформ, хлористый метилен, изопропанол, диэтиловый эфир, диэтиламин, ацетон, этилацетат, марки не ниже х.ч. Применяли NH₄VO₃, NH₄OH (ч.д.а.), H₂SO₄ (ч), 40%-ный раствор технического формалина.

Обработку статистических данных проводили с использованием пакетов программного обеспечения и прикладной программы «Microcal Origin Ver.6.1».

2. Результаты и обсуждение

Скрининг методом высокоэффективной ТСХ. При скрининге на принадлежность исследуемых объектов к сильнодействующим АС методом высокоэффективной ТСХ использовали известные и широко используемые в экспертной практике [13] хроматографические системы, основными достоинствами подвижных фаз которых являются их эффективное и селективное разделение, относительная доступность и малая токсичность, в том числе и рекомендованные ПККН. Состав подвижных фаз подбирали таким образом, чтобы получаемые результаты определения с помощью ТСХ были максимально эффективны и хорошо воспроизводились. В связи с этим из достаточно широкого круга подвижных фаз для ТСХ были выбраны системы, состав которых приведен в табл. 1.

Табл. 1

Состав подвижных фаз для исследования методом ТСХ

Система	Состав подвижной фазы:
№ 1	толуол – этанол – триэтиламин (диэтиламин) (9 : 1 : 1)
№ 2	хлороформ – ацетон – этанол – 25%-ный водный раствор аммиака (20 : 20 : 3 : 1)
№ 3	метанол – 25%-ный водный раствор аммиака (100 : 1.5)
№ 4	толуол – ацетон – этанол – 25%-ный водный раствор аммиака (45 : 45 : 7 : 3)
№ 5	этилацетат – изопропанол – 25%-ный водный раствор аммиака (40 : 30 : 2)
№ 6	хлористый метилен – эфир – метанол – вода (77 : 15 : 8 : 1.2)

Подготовку проб для исследований методом ТСХ осуществляли согласно методических рекомендаций [14] так, чтобы пробы были представительными и позволяли распространить с высокой степенью надежности полученные результаты на некоторое количество каждого из исследуемых объектов. Учитывая хорошую растворимость исследуемых объектов в различных органических растворителях [2], были использованы такие доступные растворители, как хлороформ, этанол и метанол.

В условиях ТСХ по 10 мкл этанольных экстрактов исследуемых объектов с помощью микрошприца наносили на пластину для высокоэффективной тонкослойной хроматографии «Sorbfill ПТСХ-АФ-В-УФ». На эту же пластину в количестве по 10 мкл наносили стандартные и свободные образцы, представляющие собой 0.1%-ные этанольные растворы метандростенолона, нандролона деканоата, оксандролона, станозолола.

Пластину помещали в хроматографическую камеру, насыщенную одной из систем растворителей, и хроматографировали восходящим методом до подъема фронта элюента на 100 мм. После окончания хроматографирования пластину высушивали при 50 °С в течение 10 мин, а затем выявляли хроматографические зоны по гашению флуоресценции при 254 нм, фиксируя при этом их расположение. После этого выявленные в ультрафиолетовом свете хроматографические зоны проявляли визуализирующими реактивами.

Визуализацию хроматографических зон осуществляли реактивом Марки, реактивом Манделина или в йодной камере, насыщенной парами йода. Проявляющие реактивы имели следующий состав:

- реактив Марки: 1 часть 40%-ного раствора формалина + 9 частей концентрированной серной кислоты;
- реактив Манделина: 0.5%-ный раствор ванадата аммония в концентрированной серной кислоте.

Результаты исследования методом хроматографии в тонком слое сорбента с использованием различных подвижных фаз и способов визуализации хроматографических зон проявляющими реактивами приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, метод ТСХ при судебно-химическом исследовании сильнодействующих АС позволяет очертить круг объектов, пригодных для дальнейшего физико-химического исследования, а именно подтвердить (или опровергнуть) наличие в них сильнодействующих АС, что решает задачу скрининга.

Табл. 2

Значения величин хроматографической подвижности (R_f) некоторых сильнодействующих АС в хроматографических системах

№	Определяемое вещество	Значения величины хроматографической подвижности (R_f) в хроматографических системах						Окраска хроматографических зон		
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	реактив Марки	реактив Манделина	пары йода
1	Метандростенолон	0.56	0.63	0.71	0.70	0.65	0.65	темно-коричневая	–	желто-коричневая
2	Нандролон деканоат	0.44	0.71	0.71	0.75	0.67	0.88	–	–	желто-коричневая
3	Оскандролон	0.56	0.66	0.70	0.70	0.63	–	желтая	–	желто-коричневая
4	Станозолол	0.40	0.50	0.78	0.67	0.59	–	оранжево-желтая	коричневая	желто-коричневая

Определение АС методом ГХ-МС. Исследование объектов методом ГХ-МС проводили для подтверждения результатов анализа с применением ТСХ, поскольку в направленном скрининге на контролируемые вещества и препараты тандем ГХ-МС рассматривается как наиболее эффективный метод, дающий большую структурную информативность, чем, например, раздельное использование ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопии или ГХ [15].

При исследовании фармакопейного нандролон деканоата, ионная хроматограмма и масс-спектр которого представлены на рис. 1, а, б, были зафиксированы пики бензилового спирта – одного из консервантов, декановой кислоты, в следах ее метилового эфира, а также 1,2-дипальмитоглицерола и 2-хлорэтил олеата, детектируемых в рафинированном арахисовом масле, являющемся растворителем нандролон деканоата. Таким образом, выбранный «мягкий режим» программирования температуры термостата колонок с целью минимизации возможной структурной деструкции детектируемых соединений оправдывает себя тем, что позволяет, кроме действующего начала, например, при исследовании нандролон деканоата, детектировать и другие компоненты, входящие в состав фармпрепарата, в том числе микропримеси, указывающие на способ его изготовления и, возможно, на разработчика препарата.

С целью оценки чувствительности с применением ГХ-МС определения на примере метандростенолона (рис. 1, в, г) проводили реконструкцию ионной хроматограммы в режиме записи селективных ионов (SIM/SIR) с последующей идентификацией масс-спектра селективных ионов по известным библиотекам масс-спектров. При этом в режиме SIM/SIR-детектирования отношение сигнал/шум при хроматографировании $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл метандростенолона лучше 400, а коэффициент подобия укладывается в удовлетворительный интервал и составляет 90–94% от библиотечного масс-спектра.

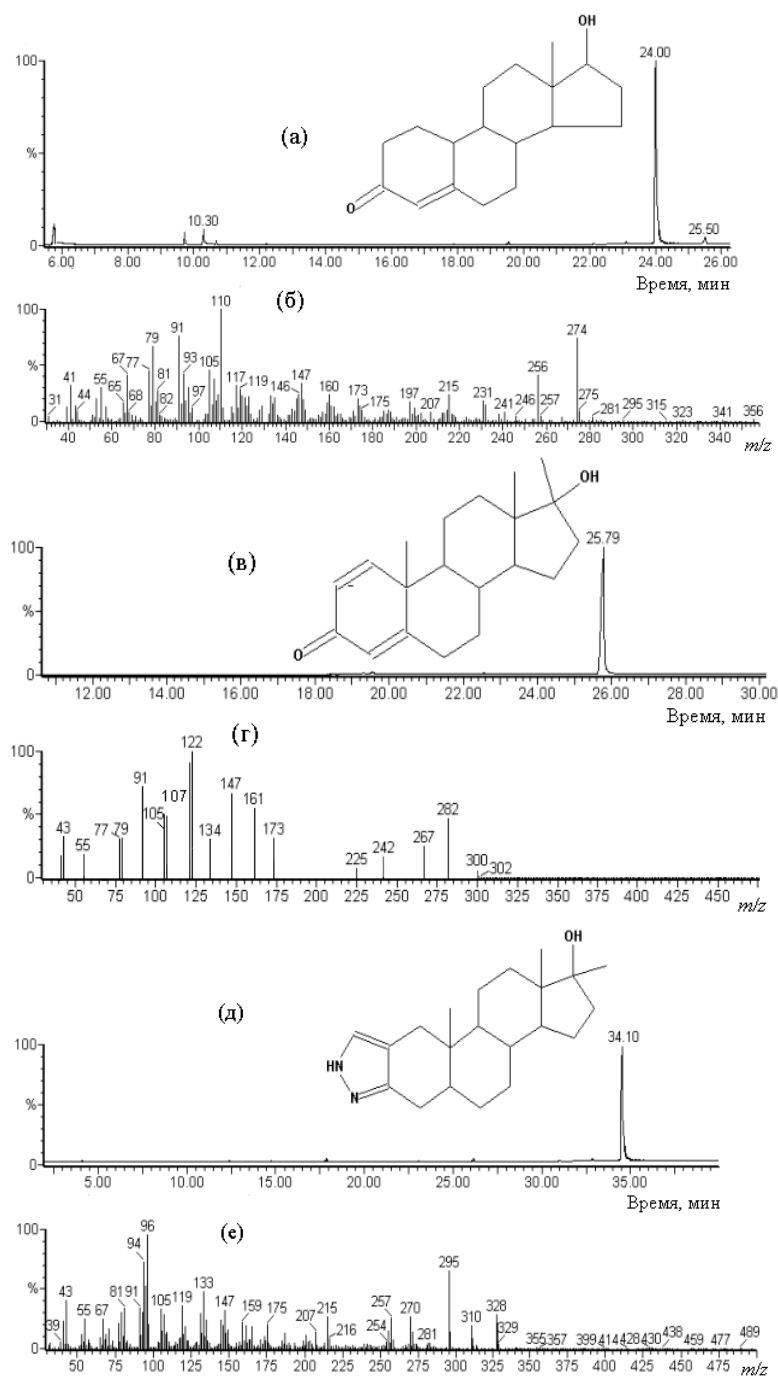


Рис. 1. (а) профиль общего ионного тока (ионная хроматограмма) раствора нандролона деканоата ($t_R = 24.00$ мин) ($C = 0.050$ мг/мл) в MeOH; (б) масс-спектр ЭУ нандролона деканоата; (в) реконструированная по селективным ионам (SIR) хроматограмма раствора метандростенолона ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл) в CHCl_3 ; (г) масс-спектр метандростенолона ($t_R = 25.79$ мин), зарегистрированный в режиме SIR по 20 выбранным ионам m/z 41, 43, 55, 77, 79, 91, 105, 107, 121, 122, 134, 147, 161, 173, 225, 242, 267, 282, 300, 302; (д) профиль общего ионного тока (ионная хроматограмма) раствора станозолола ($t_R = 34.10$ мин) ($C = 0.080$ мг/мл) в CHCl_3 ; (е) масс-спектр ЭУ станозолола

На рис. 1, *d*, *e* представлены ионная хроматограмма и масс-спектр исследованного нами в рамках судебной физико-химической экспертизы сильнодействующего вещества станозолола, который не включен в реестр лекарственных препаратов России.

Зависимости величины площади ионного тока пика от концентрации детектируемых АС характеризуются уравнениями градуировочных графиков первого порядка $S_{\text{пика}} (\text{y.e.}) = a + b \cdot C$, где C – содержание детектируемого АС (мг/мл), a и b – соответствующие коэффициенты уравнения градуировочной прямой. Для ГХ-МС определения метандростенолона уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$S_{\text{пика}} = (0.030 \cdot 10^5 \pm 0.001 \cdot 10^5) + (45.50 \cdot 10^5 \pm 0.12 \cdot 10^5) \cdot C \text{ при } n = 10, r = 0.995,$$

а в случае определения оксандролона

$$S_{\text{пика}} = (-0.021 \cdot 10^5 \pm 0.003 \cdot 10^5) + (47.90 \cdot 10^5 \pm 0.10 \cdot 10^5) \cdot C \text{ при } n = 10, r = 0.996.$$

Таким образом, приведенные метрологические характеристики свидетельствуют о возможности не только качественного, но и количественного ГХ-МС определения АС. Чувствительность определения можно существенно увеличить, используя возможность ввода пробы без деления потока, режимы селективной ионной регистрации (SIM/SIR) хроматограмм по наиболее интенсивным линиям в масс-спектрах АС, а также осуществляя пробоподготовку методами жидкостной или твердофазной экстракции.

Определение АС методом ГХ. Для разделенных компонентов АС определяли индексы удерживания в условиях ГХ-ПИД на колонке, аналогичной для ГХ-МС. При этом исходили из того, что при линейном программировании температуры времена удерживания компонентов гомологического ряда увеличиваются линейно с ростом числа атомов углерода. Использовали расчет I_a , предложенный для ГХ с программированием температуры в работе [16], который существенно упрощает эту процедуру. Расчет проводили по стандартным смесям n -алканов по известной формуле:

$$I_a = 100N + 100n \left(\frac{t_{R_a} - t_{R_N}}{t_{R_{(N+n)}} - t_{R_N}} \right),$$

где t_{R_a} , t_{R_N} , $t_{R_{(N+n)}}$ – неисправленные времена удерживания определяемого компонента и двух n -алканов, между которыми элюируется определяемый компонент. В табл. 3 приведены индексы удерживания некоторых сильнодействующих АС.

Количественное определение сильнодействующих АС в условиях ГХ-ПИД проводили по градуировочным зависимостям, применяя абсолютную градуировку. Основными требованиями к воспроизводимости ГХ-ПИД определения, так же как и в ГХ-МС, являются точность приготовления калибровочных растворов и дозирования пробы образца, а также строгое соблюдение условий хроматографирования как при проведении градуировки прибора, так и в последующих количественных определениях. Предел обнаружения оксандролона в условиях ГХ-ПИД составляет $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Кроме того, возможно определение АС методом внутреннего стандарта. В качестве последнего использовали раствор

Табл. 3

Индексы удерживания некоторых сильнодействующих АС при их газохроматографическом скрининге

№	Определяемое вещество	Индекс удерживания (I_a)
1	Репер № 1 – гексакозан (C_{26})	2600
2	Нандролон	2673
3	Метандростенолон	2778
4	Репер № 2 – октакозан (C_{28})	2800
5	Оксандролон	2832
6	Репер № 3 – триаконтан (C_{30})	3000
7	Станозолол	3120
8	Репер № 4 – дотриаконтан (C_{32})	3200

метилстеарата ($C = 1$ мг/мл) в органическом растворителе. Для этого раствора требуется нахождение относительного массового коэффициента определяемого сильнодействующего АС к метилстеарату и построение градуировочных зависимостей. При этом относительный массовый коэффициент является величиной, зависящей от многих фактов, в первую очередь от конструкции ПИД.

Определение АС методами ИК- и УФ-спектроскопии. Результаты ТСХ, ГХ-МС и ГХ-ПИД исследования сильнодействующих АС сопоставляли с другим методом установления структуры органических соединений – ИК-спектроскопией. Как показывает экспертная практика, объекты криминалистической экспертизы, изымаемые из незаконного оборота, наряду с действующим началом – контролируемым соединением, содержат и другие вещества: сахара, крахмал, соду и др. Поэтому ИК-спектры исходных объектов не дают правильного представления о содержании контролируемого вещества, но могут иметь определенное значение для получения информации о наполнителях, которые, как правило, достаточно четко различимы в ИК-спектре исходного объекта. Ниже приведен общий подход подготовки объектов, содержащих АС, для анализа с применением ИК-спектроскопии.

Методика выделения сильнодействующих АС с целью их последующей идентификации методом ИК-спектроскопии состояла в их экстракции органическим растворителем, концентрировании экстракта и прессовании таблетки с бромидом калия (или вариант «многослойного» нанесения экстракта на стекла из бромида калия). Так, при исследовании таблеток или драже небольшую часть вещества (примерно 30–60 мг) после измельчения и гомогенизации встряхиванием обрабатывали хлороформом. В случае исследования масляных растворов (например, нандролона деканоата) проводили экстракцию действующего начала в метанол. Полученный метанольный экстракт центрифугировали и отделяли от масла. Хлороформные или метанольные экстракты переносили в агатовую ступку. После выпаривания растворителя в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 20–30 мин к полученному в виде белых кристаллов или маслянистой пленки веществу добавляли бромид калия, перетирали полученную смесь и прессовали в таблетки. Результат исследования оксандролона методом

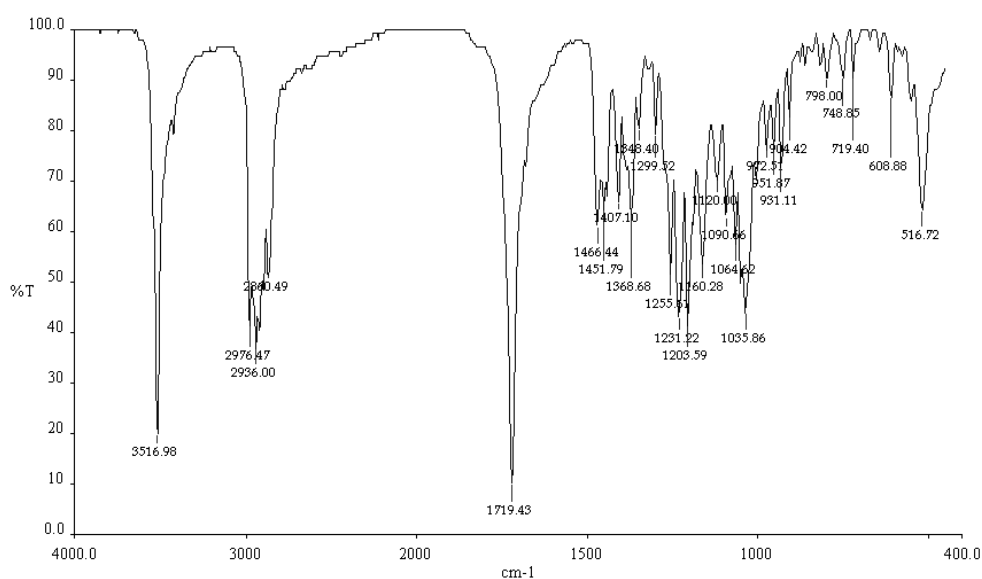


Рис. 2. ИК-спектр хлороформного экстракта оксандролон в таблетке из КВг

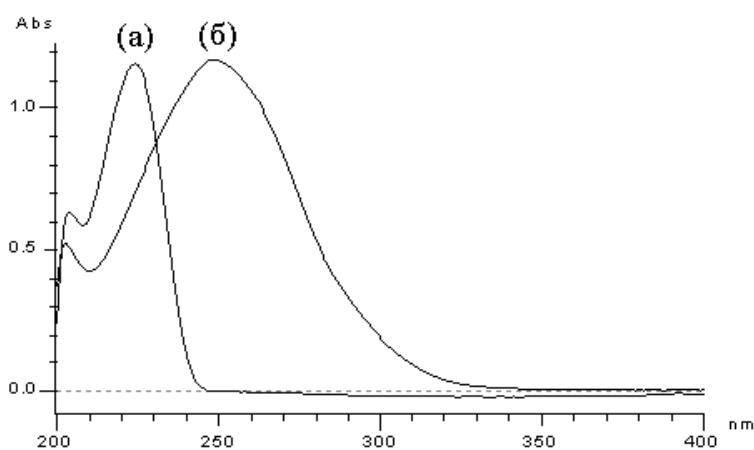


Рис. 3. УФ-спектры метанольных растворов: (а) станозолола ($C = 0.02$ г/мл); (б) метандростенолона ($C = 0.012$ г/мл)

ИК-спектроскопии представлен на рис. 2. В качестве альтернативного способа пробоподготовки использовали приемы и способы препаративной ТСХ, основанной на элюировании разделенных компонентов пробы из тонкого слоя и их последующей идентификации методом ИК-спектроскопии.

Кроме того, при экспертном исследовании АС для качественного и количественного определения их в составе фармацевтических препаратов применяли метод УФ-спектроскопии [17], который показал хорошие результаты. Так, например, наличие в составе препаратов надролон деканоата растительного масла не сказывается на результатах его количественного определения методом УФ-спектроскопии, поскольку известно, что спектры растительных масел не имеют полос поглощения в УФ-области, за исключением случаев изменения их глицеридной части вследствие каких-либо посторонних причин [18]. Поэтому

Табл. 4.

Результаты определения сильнодействующих АС методами ГХ-МС, ГХ-ПИД и УФ-спектроскопии в фармпрепаратах, их содержащих ($n = 3$, $P = 0.95$)

Количество действующего начала, в фармпрепарате, мг	Найдено ($x \pm \Delta x$), мг		
	ГХ-МС	ГХ-ПИД	УФ-спектроскопия
Метандростенолон, 10 мг	9.70 ± 0.30	9.50 ± 0.50	9.60 ± 0.40
Нандролон деканоат, 100 мг	99.90 ± 0.10	99.80 ± 0.20	99.80 ± 0.20
Оксандролон, 5 мг	5.01 ± 0.01	4.93 ± 0.07	4.98 ± 0.02
Станозолол, 5 мг	4.94 ± 0.06	4.96 ± 0.04	4.95 ± 0.05

УФ-спектроскопию использовали в качестве сравнительного метода при проведении количественных определений сильнодействующих АС. На рис. 3 приведены УФ-спектры растворов станозолола (а) и метандростенолона (б) в метаноле.

Для количественных определений АС использовали максимумы поглощения в УФ-спектрах при $\lambda = 240, 224$ и 250 нм (растворы надролон деканоата, станозолола и метандростенолона соответственно). Все определения выполняли в трёх повторностях, полученные результаты обрабатывали статистическими методами [19] и сравнивали с данными для образцов фармпрепаратов «Метандиенон», «Durabolin», «Nandrolone decanoate», «Anavar», «Stromba», содержащих вышеперечисленные сильнодействующие АС (табл. 4).

Summary

I.M. Fitsev, N.A. Fitseva, H.C. Budnikov. Identification of Strong Anabolic Steroids in the Objects of Criminal Examination.

The article discusses the results of complex judicial-chemical research of some anabolic steroids with application of thin layer chromatography, gas chromatography with mass-selective detector and flame-ionization detector, and infrared spectroscopy. The main goal of the expert investigation of these compounds is to list them among the controlled substances that can be a subject of improper use. An effective solution of the problem of defining strong some anabolic steroids (methandrostenolone, nandrolone, oxandrolone and stanozolole) in criminalistic examination objects is only achievable with the help of complex chemical and physical methods that could provide a high degree of reliability.

Key words: anabolic steroids, forensic science, gas chromatography, mass spectrometry.

Литература

1. Фицев И.М., Блохин В.К., Будников Г.К., Фицева Н.А. Химико-аналитическая диагностика в криминалистической экспертизе материалов, веществ и изделий // Завод. лаб. – 2004. – Т. 70, № 4. – С. 3–13.
2. Clarke's Isolation and Identification of Drugs. – London: The Pharmaceutical Press, 1986. – 1173 p.
3. Хетфилд Ф. Анаболические стероиды: какие и в каком количестве. – М.: Изд-во ВНИИ Физической культуры, 1984. – 250 с.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства: в 2 ч. – М.: Медицина, 1994. – Ч. 1. – 736 с.

5. «Список ядовитых веществ», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 29 декабря 2007 г. № 964 «Об утверждении списков сильнодействующих и ядовитых веществ для целей статьи 234 и других статей Уголовного кодекса Российской Федерации, а также крупного размера сильнодействующих веществ для целей статьи 234 Уголовного кодекса Российской Федерации» // Рос. газ. – 2008. – 16 янв. – № 4563.
6. Фицев И.М., Блохин В.К., Будников Г.К. Хроматографические методы в криминалистической экспертизе // Журн. аналит. химии. 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1289–1299.
7. Franke W.W., Berendonk B. Hormonal doping and androgenization of athletes: a secret program of the German Democratic Republic government // Clin. Chem. – 1997. – V. 43, No 7. – P. 1262–1279.
8. Munoz-Guerra J., Carreras D., Soriano C., Rodriguez C., Rodriguez A.F. Use of ion trap gas chromatography-tandem mass spectrometry for detection and confirmation of anabolic substances at trace levels in doping analysis // J. Chromatogr. – 1997. – V. 704, No 1–2. – P. 129–141.
9. Schanzer W., Delahaut P., Geyer H., Machnik M., Horning S. Long-term detection and identification of metandienone and stanozolol abuse in athletes by gas chromatography-high-resolution mass spectrometry // J. Chromatogr. – 1996. – V. 687, No 1. – P. 93–108.
10. Фармакопейная статья. Раствор фенобалина в масле. ФС 42-2565-88. – М.: Изд-во Фармакопейного Комитета Минздрава СССР, 1988. – 7 с.
11. Нормативный документ. Препарат ретаболил. НД 42-198-02. – М.: Изд-во Фармакопейного Комитета Минздрава РФ, 2002. – 14 с.
12. Perrin D.D., Armarego W. L., Perrin D.R.. Purification of laboratory chemicals. – Oxford: Pergamon Press, 1980. – 570 p.
13. Агинский В.Н., Савилов А.П., Сорокин В.И., Сорокина Г.И. Экспертное исследование веществ органической природы на принадлежность к наиболее распространенным синтетическим наркотическим и сильнодействующим средствам. Методические рекомендации. – М.: Изд-во ЭКЦ МВД России, 1995. – 52 с.
14. Сорокин В.И., Семкин Е.П., Беляев А.В. Отбор проб при исследовании наркотических средств. Методические рекомендации. – М.: Изд-во ЭКЦ МВД России, 1994. – 8 с.
15. Watson J.T. Introduction to Mass Spectrometry: Biomedical, Environmental, and Forensic Applications. – N. Y.: Raven Press, 1984. – 315 p.
16. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвера. – М.: Мир, 1993. – 228 с.
17. Сорокин В.И., Алексеев И.Г., Кимстач Т.Б., Дроздов М.А., и др. Количественное определение некоторых наркотических средств методами газовой, жидкостной хроматографии и УФ-спектроскопии. Методические рекомендации. – М.: Изд-во ЭКЦ МВД России, 2000. – 47 с.
18. Руководство по методам исследования, технокимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Т. 1. Книга первая. Общие методы исследования жиров и жиросодержащих продуктов (химия и анализ) / Под общ. ред. В.П. Ржехина, А.Г. Сергеева. – Л.: Изд-во ВНИИ жиров Минпищпрома СССР, 1967. – 254 с.
19. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 240 с.

Поступила в редакцию
05.09.08

Фицев Игорь Михайлович – кандидат химических наук, заместитель начальника отдела специальных экспертиз Экспертно-криминалистического центра МВД по Республике Татарстан, г. Казань.

E-mail: *fitzev@mail.ru*

Фицева Наталья Александровна – кандидат химических наук, ведущий эксперт Экспертно-криминалистического отдела управления ФСКН Российской Федерации по Республике Татарстан, г. Казань.

E-mail: *nfitseva@mail.ru*

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*