

УДК 343.98:340.67, 54.061

М. В. Зарубіна, судовий експерт Харківського НДІСЕ,

І. В. Сич, судовий експерт Харківського НДІСЕ

ЕКСПЕРТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЗОМОРФІНУ

Розглянуто методи дослідження поширеного на території України напівсинтетичного опіоїду – дезоморфіну: його синтезу та дослідження методами загальної хімії, тонкошарової хроматографії, газорідинної хроматографії, хромато-мас-спектрометрії.

Ключові слова: дезоморфін, кодеїновмісні препарати, синтез, методи якісного аналізу, метод тонкошарової хроматографії.

Останнім часом на території України поряд з аптечними наркотиками (препаратами кодеїну) значного поширення серед наркозалежного населення отримали продукти відновлення кодеїну, що містять у своєму складі дезоморфін. Дезоморфін (інші назви – «крокодил», «дез») незалежно від його кількості кваліфікується як особливо небезпечний наркотичний засіб, обіг якого на території України заборонено¹. Дезоморфін уперше був синтезований у США в 1932–1933 рр. у процесі вивчення властивостей синтетичних аналогів морфіну з метою виявлення нових лікарських засобів, що не викликають залежності, як замінювач морфіну. Однак подальшого застосування в медицині дезоморфін так і не знайшов, оскільки його анальгезуюча активність у 10 разів вища, але значно коротша ніж у морфіну (2–4 год), з менш вираженим седативним ефектом, однак із більш швидким звиканням. Тож деякий час дезоморфін випускався за кордоном під назвою *Permid*.

Основою сировиною для кустарного виготовлення дезоморфіну є лікарські засоби, що містять кодеїн («Кодтерпін», «Терпінкод», «Кодесан» «Нурофен плюс» «Коделак», «Пенталгін» тощо) і безперешкодно продаються в мережах аптек без рецепта лікаря, хоча згідно із законодавством України кодеїновмісні лікарські засоби відпускаються за рецептом лікаря, однак предметно-кількісному обліку не підлягають². Ці лікарські засоби, крім кодеїну, кількісний уміст якого не перевищує 6–8 мг в одній таблетці, містять ще й інші лікарські засоби: «Парацетамол», «Кофеїн», «Терпінгідрат», «Анальгін» та ін. Процес синтезу дезоморфіну займає від 30 до 60 хв

¹ Див.: Про затвердження Переліку наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів : постанова Кабінету Міністрів України від 06.05.2000 № 770 (зі змінами та допов.) [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://zakon.rada.gov.ua/>. — 25.05.2015.

² Див.: Порядок відпуску лікарських засобів і виробів медичного призначення з аптек та їх структурних підрозділів : наказ М-ва охорони здоров'я України від 19.07.2005 № 360 (зі змінами та допов. [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://zakon.rada.gov.ua/>. — 25.05.2015.

(рис. 1). Як реагенти використовуються кристалічний йод та червоний фосфор. Приготування наркотику проходить у декілька стадій і за хімічними процесами дуже схожий на процес приготування наркотичного засобу «Первітін».

Перша стадія – виділення кодеїну з лікарського засобу з використанням органічного розчинника та твердого луку. У результаті такої екстракції кодеїн у вигляді луку залишається в органічному шарі, а інші лікарські засоби, що містяться в кодеїновмісному препараті, залишаються у водному шарі. При цьому ефективність екстракції залежить від *pH* розчину, оскільки починаючи із *pH* 8–9 розчинність кодеїну різко падає та до органічного шару також можуть потрапляти й інші лікарські засоби.

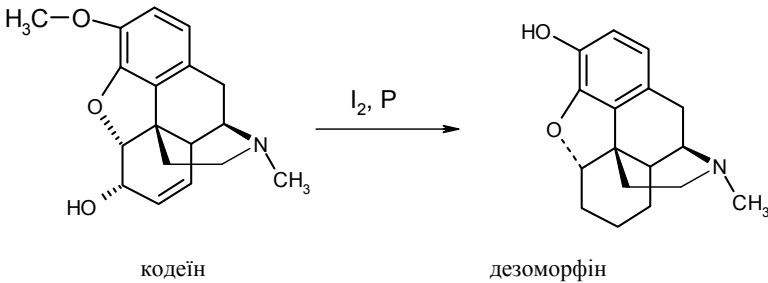


Рис. 1. Схема синтезу дезоморфіну

Друга стадія включає в себе реекстракцію кодеїну у вигляді солі з органічного розчинника за допомогою сильних кислот та інших хімічних реактивів. Отримана суміш є дуже небезпечною для здоров'я людини, оскільки поряд із наркотичним засобом містить інші токсичні сполуки (побічні продукти реакції).

На дослідження дезоморфін надходить у вигляді рідини від світло-коричневого до темно-коричневого кольору або у вигляді рідини червоно-коричневого кольору з осадом (непрореагований червоний фосфор) зі специфічним запахом. Крім того, як речові докази при проведенні огляду місця події вилучаються також посуд із нашаруваннями речовини темно-коричневого кольору, що може містити молекулярний йод, фосфор або їх іони, кодеїновмісні лікарські засоби, що свідчить про процес виготовлення дезоморфіну. При проведенні судових експертиз із дослідження дезоморфіну, вилученого з незаконного обігу, виникає декілька проблем, перш за все пов'язаних із відсутністю узагальнених і досить повних схем дослідження дезоморфіну, а також затвердженої Міністерством юстиції методики з дослідження зазначеного наркотичного засобу, що значно ускладнює та збільшує строки проведення експертиз. Крім того, у наданих об'єктах дослідження досить часто спостерігається відсутність кінцевого продукту синтезу – дезоморфіну, що вкрай ускладнює віднесення досліджуваної

речовини до того чи іншого наркотичного засобу та подальшого його кількісного визначення.

Виходячи з наведеного, доцільним є розроблення оптимальної схеми дослідження, що дозволить достовірно ідентифікувати дезоморфін або ознаки його виготовлення. Нами пропонується така схема аналізу.

1. *Зовнішній огляд.* На стадії зовнішнього огляду фіксують стан, колір, вагу наданих матеріалів, наявність осаду, кодеїновмісних лікарських засобів серед об'єктів дослідження або їх пакувань, блістерів, наявність на шарувань на об'єктах-носіях червоного фосфору, йоду, розчинників, кислот, їх сумішей тощо. Далі відбирають проби за загальноприйнятою методикою. Із предметів-носіїв пропонується проводити змиви етанолом або хлороформом.

2. *Дослідження методом якісних хімічних реакцій.* Як зазначалося, процес виготовлення дезоморфіну дуже схожий із процесом виготовлення первітину (метамфетаміну), тож на першій стадії дослідження пропонуємо визначати ознаки кустарного (саморобного) виготовлення дезоморфіну.

Визначення молекулярного йоду. Краплю досліджуваного об'єкта наносять на крохмальний фільтр (фільтрувальний папір, попередньо змочений у розчині крохмалю). У разі наявності молекулярного йоду в досліджуваному об'єкті на фільтрувальному папері з'являється синьо-фіолетове забарвлення.

Визначення йодид-іонів. Зону на крохмальному фільтрувальному папері, змочену краплею досліджуваного об'єкта, обробляють азотною кислотою. У разі наявності в досліджуваному об'єкті йодид-іонів, спостерігається поява синьо-фіолетового забарвлення.

Визначення фосфат-іонів. До краплі досліджуваного об'єкта додають 2–3 краплі реактиву, який готують таким чином: до 1 мл 3 % розчину хлориду заліза додають кристал роданіду калію чи амонію. У присутності фосфат-іонів спостерігається зміна кольору з червоного на світло-жовтий.

Визначення червоного фосфору.

а) при наявності в складі досліджуваних об'єктів осаду червоно-коричневого кольору (червоного фосфору, що не прореагував) його відбирають, висушують, додають 2–3 мл води та декілька кристалів йоду й декілька мілілітрів нітрату срібла. При цьому спостерігається поява жовтого осаду, характерного для йодноватистої кислоти, що утворилася в процесі реакції;

б) зразок осаду поміщають у пробірку, яку герметично закривають ватним тампоном, нагрівають у полум'ї спиртівки. При цьому спостерігається активне горіння з утворенням білого диму (білого фосфору), що при вимиканні світла фосфорує (реакцію необхідно проводити обережно, дотримуючись правил техніки безпеки, оскільки білий фосфор є дуже токсичною його модифікацією);

в) зразок осаду червоно-коричневого кольору розчиняють при нагріванні в концентрованій азотній кислоті. Отриманий розчин містить фосфорну кислоту та дає позитивні реакції на наявність фосфат-іонів.

Далі проводиться дослідження, спрямоване на встановлення наявності опійних алкалоїдів. Однак використання загальноалкалоїдних хімічних тестів з основними реактивами (Маркі, Фреде, Манделіна, Мекке) у цьому разі ускладнене у зв'язку з наявністю, крім самого дезоморфіну (або його відсутністю), йоду, непрореагованого кодеїну, метилдезорфіну та побічних продуктів синтезу. Тож застосування зазначених хімічних тестів і подальше дослідження методом тонкошарової хроматографії з речовиною в нативному стані не є доцільним, оскільки не виключений хибно позитивний результат хімічних тестів. Для уникнення таких результатів проводять попередню пробопідготовку (екстрагування компонентів). Для цього до зразка рідини додають рівний об'єм хлороформу (1–2 мл), 25 % розчин аміаку до $pH = 9-10$, збовтують. Хлороформний шар відбирають. Частина хлороформного шару висушують на фарфорових пластинках до утворення сухих залишків, з якими проводять загальноалкалоїдні хімічні тести. Результати таких хімічних тестів, проведених в лабораторії Харківського НДІСЕ, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Забарвлення досліджуваних речовин

Зразок речовини	Забарвлення з використанням основних реактивів		
	Маркі	Фреде	Манделіна
Дезоморфін	фіолетове	блакитне, з часом зелене, жовте	блідо-фіолетове
Кодеїн	фіолетове	зелено-блакитне	зелене

Позитивний результат зазначених хімічних тестів не є категоричним і потребує подальшого підтвердження з використанням інструментальних методів аналізу.

3. *Дослідження методом тонкошарової хроматографії.* Попередньо отриманий хлороформний екстракт об'єкта дослідження концентрується до об'єму 1–2 крапель. У разі виявлення слідів дезоморфіну на поверхні об'єктів-носіїв (хімічного посуду, тарілок, шприців тощо) змиви проводять етанолом або хлороформом із додаванням декількох крапель діетиламіну або триетиламіну, які також концентрують до об'єму 1–2 крапель. Для хроматографування використовують пластинки з немодифікованим шаром силікагелю «Сорбфіл» ПТСХ-АФ-А-УФ виробництва Росії або «Мерк» 60 F₂₅₄ виробництва Німеччини (залежно від модифікації хроматографічних пластинок, що використовуються величина хроматографічної рухливості може змінюватися). Хроматографування проводиться з використанням таких систем органічних розчинників: толуол – ацетон – етанол – 25 % розчин аміаку (45:45:7:3) – система 1; толуол – етанол – діетиламін (9:1:1) – система 2 або з використанням інших полярних систем органічних розчинників, наприклад: метанол – 25 % розчин амі-

аку (100:1,5); хлороформ – метанол (90:10) або ін. Після проходження лінією фронту рухливої фази 8 см від лінії старту, пластинку висушують до повного видалення органічних розчинників. Зони хроматографування виявляють за гасінням флуоресценції УФ-приладу з довжиною хвилі 254 нм і проявляють. Як реактиви-проявники використовують реактиви Маркі, Фреде, Мекке, Драгендорфа, йодплатинату. Значення R_f та забарвлення хроматографічних зон зразків дезоморфіну, морфіну, кодеїну, моноацетилморфіну й діацетилморфіну з використанням пластинок «Сорбфіл» ПТСХ-АФ-А-УФ і подальшим детектуванням реактивами Маркі та Фреде наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Хроматографічна рухливість досліджуваних речовин

Зразок речовини	Значення R_f		Забарвлення зон хроматографування	
	Система 1	Система 2	Маркі	Фреде
Морфін	0,15	0,16	фіолетове	фіолетове
Кодеїн	0,28	0,30	синьо-фіолетове	зелене
Моноацетилморфін	0,39	0,55	червоно-фіолетове	фіолетове
Діацетилморфін	0,48	0,42	червоно-фіолетове	фіолетове
Дезоморфін	0,34	0,43	синьо-фіолетове	фіолетове

Результати хроматографування відносні, на них впливають умови проведення аналізу, матеріали, що використовуються (реактиви, пластинки тощо), концентрація речовин у зразках, що визначаються. При цьому значення величин хроматографічної рухливості та відтінки забарвлень хроматографічних зон зразків також можуть змінюватися. Тож використання цього методу є об'єктивним лише за наявності вихідного зразка (зразка порівняння), який використовується як «свідок». У разі виникнення труднощів щодо ідентифікації плям рекомендується також метод двомірної хроматографії. При цьому пробу досліджуваного об'єкта (суміш кодеїну та дезоморфіну) наносять на хроматографічну пластинку в її лівому нижньому куті, на відстані 1,5 см від країв (рис. 2). Хроматографування проводять висхідним методом в одній із зазначених систем розчинників. Після висушування пластинку повертають на 90 ° проти годинникової стрілки, наносять розчини стандартних зразків («свідків» – кодеїну, дезоморфіну) у лівий нижній кут пластинки на відстані 1,5 см від країв, хроматографують висхідним методом. Пластинку висушують і обробляють реактивом Маркі (рис. 3). При цьому зони хроматографування «свідків» та об'єкта (суміші кодеїну та дезоморфіну) дослідження знаходяться на одній лінії (рис. 2, 3).

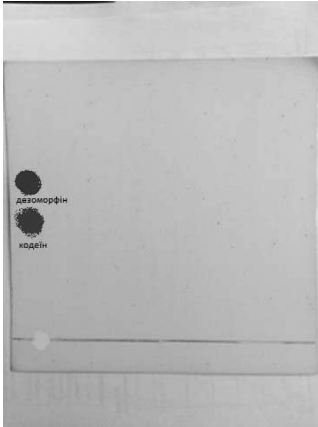


Рис. 2. Хроматографічна рухливість дезоморфіну та кодеїну

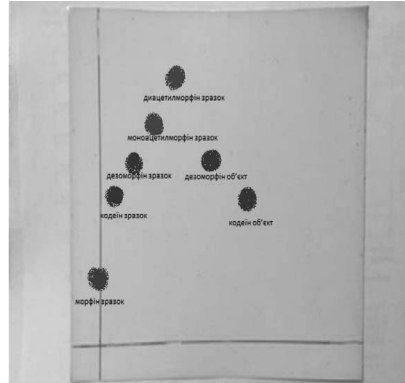


Рис. 3. Хроматографічна рухливість досліджуваних речовин і зразків

4. Газорідинна хроматографія, хромато-мас-спектрометрія. Зважаючи на технологію виготовлення, наявність побічних продуктів синтезу та супутніх речовин (компонентів кодеїновмісних лікарських засобів) при дослідженні зразків, що можуть містити дезоморфін, пропонується використання більш інформативних і вибіркових методів інструментального аналізу – газорідинну хроматографію та хромато-мас-спектрометрію, які дозволяють ідентифікувати домішки, що близькі до дезоморфіну за значенням індексу втримування (дегідродезоморфіну і його похідних). Інструментальні методи також потребують попередньої пробопідготовки (екстракції) з використанням екстракції «рідина – рідина», як зазначено, твердофазної екстракції або ТШХ-скринінгу. Якісне визначення складу проводять на основі розрахунку індексів утримування з використанням калібрувальної суміші та бібліотечних мас-спектрів. Дослідження цими методами не проводилося у зв'язку з відсутністю необхідного обладнання.

5. Кількісне визначення досліджуваної речовини. На сьогодні відповідно до чинного законодавства України¹ розміри наркотичних засобів рослинного походження, а також виготовлених у вигляді екстрактів, витяжок, відварів інших рідин згідно з існуючими методиками криміналістичних досліджень визначаються в перерахунку на суху речовину. Отже, кількісний уміст дезоморфіну визначається в перерахунку на суху речовину при висушуванні до постійної маси.

¹ Див.: Про затвердження таблиць невеликих, великих та особливо великих розмірів наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів, які знаходяться у незаконному обігу : наказ М-ва охорони здоров'я України від 01.08.2000 № 188 (зі змінами та доповненнями) [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://zakon.rada.gov.ua/>. — 25.08.2015.

Наведені методи дослідження дезоморфіну можуть застосовуватися в експертних установах Міністерства юстиції України, МВС України при вирішенні діагностичних, класифікаційних, ідентифікаційних і ситуаційних завдань.

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗОМОРФИНА

Зарубина М. В., Сыч И. В.

Рассмотрены методы исследования распространенного на территории Украины полусинтетического опиоида – дезоморфина: его синтеза и исследования методами общей химии, тонкослойной хроматографии, газожидкостной хроматографии, хромато-мас-спектрометрии.

Ключевые слова: дезоморфин, кодеиносодержащие препараты, синтез, методы качественного анализа, метод тонкослойной хроматографии.

EXPERT STUDY OF DESOMORPHINE

Zarubina M. V., Sych I. V.

The article deals with the problem of circulation of codeine containing drugs on the territory of Ukraine and its legal regulation. It provides an overview of the history of origin and main pharmacological properties of desomorphine, a semi-synthetic opioid that is classified as a particularly dangerous controlled narcotic. The article describes main stages in desomorphine crude synthesis, the appearance of desomorphine samples in illegal circulation; it also suggests a scheme for identification of desomorphine in objects under study with the use of quality analysis methods applying common alkaloid reagents (Marquis, Froehde, Mandelin), ascending and 2-dimensional thin-layer chromatography, gas-liquid chromatography. The results obtained with quality reaction and thin-layer chromatography method with the use of developing reagents are presented in the respective tables and graphs. The suggested methods are informative, they can be used in express-analysis of unknown narcotics and crude psychotropic substances, particularly desomorphine, in expert institutions of the Ministry of Justice of Ukraine, the Ministry for Internal Affairs of Ukraine to solve identification, classification and diagnostic expert tasks.

Keywords: desomorphine, codeine containing drugs, synthesis, quality analysis methods, thin-layer chromatography.

УДК 343.977.008.46631.417(075.5) **О. О. Хлесткова**, головний експерт НДЕКЦ при ГУ МВС України в Харківській області, кандидат сільськогосподарських наук, старший науковий співробітник

СУДОВО-ГРУНТОЗНАВЧА ЕКСПЕРТИЗА ПІСЧАНИХ ҐРУНТІВ

Експертне дослідження піщаних ґрунтів стає все більш актуальним у зв'язку з поширенням кримінальних справ стосовно несанкціонованого виводу пісків як корисних копалин. Запропоновано методику досліджен-