

**М. Г. Максимова, А. С. Митрохина**

# **ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА**

**Учебное пособие**



**Рязань 2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина»

М. Г. Максимова,  
А. С. Митрохина

# ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА

Учебное пособие

Рязань 2022

УДК 542(075.8)  
ББК 24.112я73  
М17

Печатается по решению редакционно-издательского совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина» в соответствии с планом изданий на 2022 год.

*Рецензенты:*

*Жеглов С. В.*, канд. хим. наук, доц.  
(Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина);  
*Грошкин Н. Н.*, канд. хим. наук, исполнит. дир.  
ООО «Метком»

**Максимова Марина Геннадьевна.**

М17 Химическая экспертиза : учеб. пособие / М. Г. Максимова, А. С. Митрохина. — Рязань : Ряз. гос. ун-т им. С. А. Есенина, 2022. — 148 с.

ISBN 978-5-907266-83-4

Учебное пособие разработано с учетом компетентностного подхода к обучению и требований ФГОС ВО, отражает целевые установки и содержание базовой части профессионального цикла учебных дисциплин. Пособие представляет собой практическое руководство к изучению дисциплины «Химическая экспертиза» для бакалавров данного направления, содержит сведения о правовых и нормативных технических требованиях, а также методической базе проведения химических экспериментальных исследований. Рассмотрены цели и задачи конкретных видов экспертиз. Приведены данные о физико-химических методах, применяемых при исследовании различных объектов. К некоторым главам даны контрольные вопросы, которые расширяют и углубляют понимание важных сторон химической экспертизы с учетом подготовки к профессиональной деятельности.

Пособие предназначено для студентов естественно-географического института, обучающихся по направлению 04.03.01 «Химия» (профили подготовки «Нефтехимия», «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность», «Медицинская и фармацевтическая химия»).

*экспертиза, схема анализа, объекты экспертизы, токсикологическая химия, количественный химический анализ, охрана окружающей среды*

УДК 542(075.8)  
ББК 24.112я73

ISBN 978-5-907266-83-4

© Максимова М. Г., Митрохина А. С., 2022  
© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина», 2022



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
Глава 1. Предмет, задачи, основные понятия химической экспертизы .....	7
Глава 2. Заключение эксперта. Формулировки выводов по экспертизе .....	8
Глава 3. Схема химического анализа .....	12
Глава 4. Объекты химической экспертизы .....	16
Глава 5. Классификация экспертиз. Традиционные и новые виды экспертиз .....	21
Глава 6. Экспертиза и охрана окружающей среды от промышленных выбросов .....	25
Глава 7. Количественный химический анализ воды. Критерии оценки качества поверхностных вод .....	36
Глава 8. Количественная оценка поступления загрязняющих веществ из донных отложений в воду .....	40
Глава 9. Количественный химический анализ воздуха .....	43
Глава 10. Санитарно-гигиенические нормативы качества атмосферного воздуха .....	46
Глава 11. Судебно-химическая экспертиза. Виды судебно-химической экспертизы. Вещества и материалы как объекты криминалистического изучения .....	48
Глава 12. Токсикологическая химия. Общая классификация, методы идентификации и количественного определения ядов .....	51
Глава 13. Химическая экспертиза лекарственных препаратов .....	61
Глава 14. Антибиотики. Классификация. Методы химической экспертизы .....	71



Глава 15. Экспертиза продуктов пищевой промышленности .....	97
Глава 16. Химическая экспертиза парфюмерных и косметических средств. Классификация, состав, показатели качества и методы их определения .....	113
Глава 17. Синтетические моющие средства. Классификация, показатели качества, методы определения компонентов синтетических моющих средств .....	123
Глава 18. Экспертиза качества горюче-смазочных материалов. Основные показатели качества и способы их установления .....	134
Заключение .....	145
Список рекомендуемых источников для самостоятельной работы студентов .....	146
Список использованных источников .....	147



## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие по химической экспертизе для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» (профили подготовки «Нефтехимия», «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность», «Медицинская и фармацевтическая химия») предусматривает закрепление теоретических основ основных разделов химической экспертизы, которые будут использованы при выборе метода проведения экспертизы того или иного объекта с целью установления химических свойств веществ, материалов и изделий, наличия и содержания токсичных примесей в представленном на химическое исследование объекте, определения причин изменения тех или иных свойств вещества, а также выявления особенностей взаимодействия веществ друг с другом. Рассмотрена законодательная база экспертной деятельности в Российской Федерации и правовые аспекты работы специалиста лаборатории химических экспертиз. В ходе освоения дисциплины «Химическая экспертиза» студент формирует, совершенствует и закрепляет соответствующие компетенции:

- ОПК-2 — способность использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач;

- ОПК-3 — способность использовать основные законы естественно-научных дисциплин в профессиональной деятельности;

- ПК-2 — способность производить экологический контроль и готовить отчетность о выполнении мероприятий по охране окружающей среды;

- ПК-8 — способность использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия при решении конкретных производственных задач;

- ОПК-3.1 — способность применять теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности.



Целью пособия является формирование у студентов компетенций, связанных с пониманием теоретических, практических и законодательных основ, целей, задач, способов проведения химической экспертизы, основ токсикологии, раскрытие взаимосвязи ведущих исследований в области химии и смежных областях (главным образом, в биохимии, экологии, технологии производства пищевых продуктов) для последующего применения полученных знаний и навыков при выполнении профессиональных задач основ экологической безопасности. Данное пособие позволит студентам получить навыки практического ознакомления с методологией проведения экспертных исследований и особенностями каждого вида экспертизы, принципами анализа воздуха, воды и почвы; сформировать навыки, способности и компетенции в области проведения исследований, направленных на решение диагностических и идентификационных задач.

Проверка усвоения материала осуществляется в виде ответов на контрольные вопросы. В зависимости от требований преподавателя они могут быть выполнены в письменной или устной форме.





### ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Химическая экспертиза — исследования, целью которых является определение химического состава материалов (веществ) и их взаимодействия, а также количественный анализ компонентов. Она жизненно важна для соблюдения нормативных требований и установления качества и состава химических веществ и материалов, которые используются в изготовлении различной продукции, промышленных процессах и производстве. Ее проведение также помогает подтвердить потребительские характеристики различных веществ и материалов. Часто химическая экспертиза проводится в составе комплексных исследований для установления соответствия материалов государственным стандартам, регламентирующим их химический состав и отсутствие различных примесей.

Химическая экспертиза позволяет:

- идентифицировать причинные факторы, которые приводят к изменениям свойств изучаемого объекта;
- провести сравнительный анализ химических компонентов, которые фактически входят в состав объекта;
- проанализировать соответствие результатов заявленным производителем;
- выявить несоответствия относительно данных, заявленных в рамках нормативной документации;
- классифицировать протекание химических процессов.

Химической экспертизе могут подлежать самые разнообразные объекты, в том числе образцы:

- воздуха, воды, почвы;
- пищевой продукции;
- топлива;
- готовой продукции, а также отходов производства сферы фармацевтической, химической, пищевой, косметической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Проведение химической экспертизы позволяет определить состав сомнительных предметов. Для этого исследуют таблетки, порошки, растения, жидкости и сообщают, какие вещества были найдены в их составе.





### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТА. ФОРМУЛИРОВКИ ВЫВОДОВ ПО ЭКСПЕРТИЗЕ**

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

Экспертное заключение должно содержать следующие пункты:

- 1) где, когда, в какое время проводилась экспертиза;
- 2) основания для начала работ;
- 3) кто назначил экспертизу (субъект, имеющий право выдавать подобные решения);
- 4) кто проводил экспертную оценку (необходимо предоставить информацию об учреждении, где трудится специалист, уровень его квалификации, образование, стаж работы и подобную информацию, которая поможет оценить квалификацию исполнителя);
- 5) подписанное заявление об ознакомлении с ответственностью при выдаче заведомо ложной информации;
- 6) какие задачи ставятся перед специалистом;
- 7) о какой именно экспертизе идет речь и подробный список материалов, предоставленных для ее выполнения;
- 8) детальная информация об участниках экспертных работ;
- 9) какие методы использовались (с научным обоснованием и целесообразностью);
- 10) обоснованные выводы в отношении выполненного объема работ.

Специфичность работ требует определенных дополнений в официальном документе. Все нормы и особенности четко прописаны.

Заключение эксперта состоит из трех частей:

- 1) вводная,
- 2) исследовательская,
- 3) выводы.

В дополнение к трем основным частям заключения о проведении экспертной оценки может быть включена дополнительная — синтезирующая.



Во вводной части в обязательном порядке указывается подробная информация о проводимых экспертных исследованиях. Детально прописывается не только дата, время и объект исследований, но и указывается информация о причинах, которые привели к необходимости выполнения подобного рода работ. Это не самовольное решение, а необходимость, установленная в судебном порядке.

Соответственно, во вводной части заключения указывается, кто и когда выдал заключение о необходимости экспертизы. Данные уполномоченного специалиста также подлежат внесению в официальный документ. Указывается место его работы, образование, стаж и должность, занимаемая в настоящий момент. Во введении важно указать, какие именно документы и материалы были представлены эксперту. В зависимости от типа и особенностей выполняемых работ список может корректироваться. Если при экспертных исследованиях присутствовали третьи лица, их данные также необходимо внести, вне зависимости от того, принимали ли они непосредственное решение или являлись наблюдателями.

Эксперт может самостоятельно принять решение о поиске ответов на вопросы, которые не были указаны при постановке основной задачи. Речь идет о так называемых дополнительных нюансах, которые помогут в проведении экспертного анализа. Все вопросы, решаемые по личной инициативе эксперта, должны быть указаны во вводной части заключения.

Характер экспертизы подлежит четкому определению с внесением в официальный документ. Определение дополнительной, повторной или комплексной экспертизы должно быть прописано в начальной части. Если экспертные исследования проводятся не в первый раз, важно указать все необходимые сведения о предшествующих оценках. Речь идет не только о календарных датах и хронометраже, но и об основаниях, благодаря или вопреки которым возникла необходимость в проведении уточняющих исследований.

В случае если эксперт подавал заявку на получение дополнительной исходной информации, то данный факт отображался во вводе. В нем указывалась дата, когда было отправлено ходатайство и результаты.

Ввод отображает содействие эксперта в сборе образцов, требуемых для проведения сравнения. Действия должны происходить при осмотре места или прочих следственных мероприятиях. Обязательно указываются данные о присутствующих при экспертизе лицах. Их заявления и жалобы также должны вноситься в документ.

В конце экспертного документа ставятся вопросы. Они указываются в такой формулировке, в которой заданы при подаче назначения



процедуры. Вопросы могут формулироваться неправильно: утрачена четкость изложения мысли, употреблена неправильная терминология. В таком случае эксперт может поступать следующим образом:

- сформулировать самостоятельно вопросы и дать ответ, при этом указать, что изначальная формулировка не совсем ясна, и чтобы ответить согласно специфике работы, ее нужно было изменить;
- обратиться в суд за разъяснением, если смысл вопросов утрачен и эксперт его не может понять, при этом обращение должно быть адресовано судье, назначившему процедуру;
- сгруппировать ответы (если вопросов несколько) в такой последовательности, которая, по мнению специалиста, дает наиболее логический и целостный текст; в некоторых случаях закон требует, чтобы в заключении было отмечено, что эксперт предупрежден о своей ответственности, знает о наказаниях за специальное написание ложного заключения.

Отметка фиксируется во вводной части. В исключительных случаях прилагается к заключению в отдельном файле.

В заключении обязательно должна быть исследовательская часть, где излагается процесс изучения, его результаты и научное обоснование установленных фактов. В исследовательской части отображаются:

- поэтапный процесс исследования;
- результаты исследования;
- состояние исследуемых объектов;
- используемые методы для проведения экспертизы;
- технические условия;
- ссылки на законы, справочную литературу;
- объяснение фактов с научной точки зрения.

Обязательно нужно указать информацию об экспертном эксперименте, если он проводился. Описание исследовательского процесса проходит по схеме. Например, идентификационное исследование состоит из следующих этапов:

- аналитический — познание свойств, присущих объектам исследования;
- сравнительный — фиксация накладок, совпадений и наличия разницы между свойствами объектов;
- интегрирующий — обобщающее оценивание полученной информации, подведение результатов.

В синтезирующей части заключения дается общая суммарная оценка результатов проведенного исследования и обоснование выводов, к которым пришел эксперт.



Выводы представляют собой ответы на поставленные перед экспертом вопросы.

Выводы базируются на следующих принципах:

- квалифицированности (эксперт может сформулировать такие выводы, для построения которых необходима достаточная квалификация и специальные знания);
- определенности (неопределенные, двусмысленные выводы, допускающие различные толкования, недопустимы).



### СХЕМА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Химический анализ — совокупность действий, позволяющих установить качественный и количественный состав анализируемого объекта. Это сложный многостадийный процесс.

Стандартная схема процесса анализа начинается с превращения задачи в форме, поставленной потребителем, в собственно аналитическую задачу. Зная цель и задачи, которые нужно решить, выбирают метод анализа, оценивают достоинства и недостатки доступных методов. При выполнении рутинных анализов проб с примерно известным содержанием интересующих компонентов по отработанной методике вопрос о выборе метода анализа, естественно, не возникает. Однако при анализе оригинальных систем обоснование и выбор метода анализа становится весьма важным. Аналитический цикл включает в себя следующие стадии: отбор пробы, ее обработка для подготовки к определению, само определение (получение аналитического сигнала), обработка результатов (рис. 1).

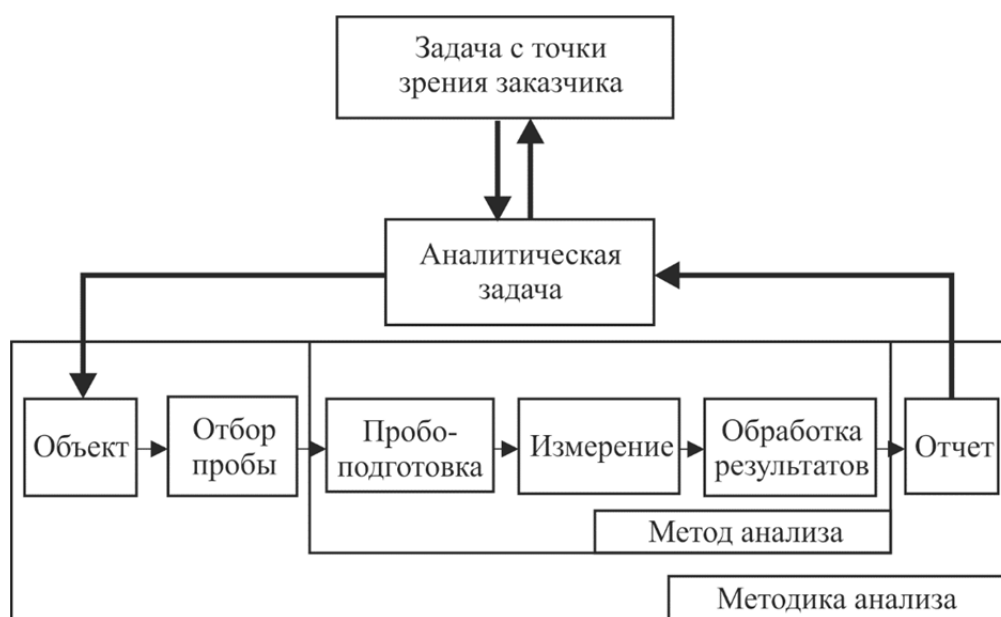


Рис. 1. Общая схема проведения химического анализа

#### I. Отбор и усреднение пробы, взятие навески.

Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы, которая должна удовлетворять ряду требований:

— должна быть представительной по отношению к объекту анализа, то есть состав пробы и всей партии объекта анализа должны



быть идентичными; необходимо так отобрать пробу, чтобы она по своему составу соответствовала составу всей партии материала;

- не должна содержать никаких загрязнений (ни из устройства пробоотбора, ни из материалов контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива);

- должна быть устойчивой вплоть до выполнения анализа, для чего ее иногда приходится специально консервировать; никакие вещества не должны из нее выделяться или проникать внутрь; следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или биохимических (с участием бактерий) реакций; ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать;

- должна быть представлена в количестве, достаточном для анализа.

Методы отбора пробы, как и ее сокращение, в сильной мере зависят от анализируемого материала.

Отбор пробы (пробоотбор) — весьма ответственная и важная подготовительная операция анализа. Неправильно отобранная проба может совершенно исказить результаты, и в этом случае бессмысленно выполнять дальнейшие операции анализа. Отбор проб продовольственного сырья и пищевых продуктов для анализа проводят в соответствии с нормативной документацией, регламентирующей отбор проб конкретных видов продовольственного сырья и пищевых продуктов.

## II. Подготовка пробы к анализу (пробоподготовка).

Данный этап процесса анализа состоит в подготовке пробы к измерению. При подготовке можно выделить три основные стадии.

1. Высушивание. Используют для удаления влаги из образца. Содержание определяемого компонента обычно рассчитывают, исходя из навески высушенного при определенных условиях образца. Если нужно установить состав первоначально отобранного материала, то следует определить массу, утраченную при высушивании.

2. Разложение (вскрытие) пробы (чаще с переводением пробы в раствор). Применяют для перевода твердой пробы в раствор, который часто бывает необходим для последующих аналитических операций, а также для удаления из образца определенных компонентов.

Выбор способа разложения пробы и перевода ее компонентов в раствор зависит от природы основы (матрицы) объекта, химического состава образца, химических свойств определяемого компонента. Например, при определении одного и того же элемента (кобальт, цинк, железо и т. п.) в крови, пищевых продуктах, сплавах или минералах выбор способа разложения образцов зависит от природы объекта.





Способы разложения разделяются на «сухие» и «мокрые»: к первым относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами (соли, оксиды, щелочи и их смеси); ко вторым — растворение анализируемой пробы в различных растворителях. При выборе растворителя или реагента для разложения пробы необходимо учитывать мешающее действие вводимых веществ при последующем определении интересующего компонента (компонентов).

Нередко приходится применять комбинированные способы вскрытия пробы: сначала проводят кислотную обработку взятой пробы при нагревании, а затем нерастворившийся остаток сплавляют с подходящим плавнем.

3. Устранение влияния мешающих компонентов. В анализируемой пробе, как правило, вместе с определяемым компонентом находятся посторонние или мешающие вещества, которые затрудняют непосредственное определение интересующего элемента.

Устранить мешающие компоненты можно двумя способами. Один из них — маскирование. Это перевод мешающих компонентов в такую форму, которая уже не оказывает мешающего влияния. Определяемый компонент при этом комплекса не образует или его устойчивость крайне невелика. Операцию можно проводить непосредственно в анализируемой системе, причем мешающие компоненты остаются в той же системе, например в том же растворе.

Маскирование не всегда удастся осуществить, особенно при анализе многокомпонентных смесей. В этом случае используют другой метод — разделение веществ (или концентрирование). Его выбирают в зависимости от физико-химических свойств определяемого соединения и мешающих элементов.

### III. Количественное измерение.

При количественном измерении определяют интенсивность аналитического сигнала, то есть числовое значение свойства, связанное с количеством или содержанием анализируемого компонента. По результатам количественного измерения с помощью уравнения связи рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

### IV. Обработка результатов измерений.

Это заключительный этап анализа. Обработка измеренных величин сигналов и преобразование их в аналитическую информацию, касающуюся природы и количества вещества, его химической структуры или пространственного распределения в образце, является важной частью процесса анализа. Расчет результатов основывается на использовании несложных формул и принципиальных затруднений обычно не вызывает. Благодаря непосредственному сопряжению аналитической и вычислительной техники значительную часть этой





работы теперь выполняет компьютер. Тем не менее этот этап требует серьезного внимания, поскольку ошибка в расчете ведет к неверному результату, то есть необходимой становится проверка правильности результатов анализа и их оценка статистическими методами, выполняемая химиком-аналитиком.

Кроме расчета собственно результата анализа, необходимо рассчитать и привести погрешность полученной величины, так как любой результат измерения имеет действительную ценность лишь при условии, что известна его погрешность.

Все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно проведен отбор или подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор пробы для химического анализа определяет надежность и качество получаемых результатов, а также трудоемкость и длительность аналитического цикла.



### ОБЪЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Объектами химической экспертизы являются органические, неорганические вещества и биологические объекты. Современные химические лаборатории проводят экспертизу с целью установления состава химического вещества, его основных свойств и характеристик, возможности применения в быту или промышленности, а также назначения.

К объектам химической экспертизы относятся:

- вода (водопроводная, бутилированная, после фильтрации; скважины и колодцы, сточные воды; бассейны; родники и др.);
- черные, цветные и драгоценные металлы, сплавы (сталь, трубы, холодное оружие, автомобильные запчасти, провода, кабели, рельсы, ювелирные изделия, металлоконструкции, арматура, серебро, золото, платина и т. д.);
- полимерные материалы (пластмассы, резина, пакеты, пленки, шины, покрышки, изолянты, пуговицы, обои, лаки, краски, пленки, волокна, поролон, поликарбонат, полиуретан, фенолформальдегидная смола, винилхлорид, стирол, каучук, оргстекло, оптические стекла, целлюлоза и т. п.);
- стекло (флоат-стекло, пеностекло, матовое, солнцезащитное, закаленное, многослойное, травленое, оптическое, прозрачное, цветное, пористое, хрустальное, жаростойкое, боросиликатное, лабораторное, закаленное и др.);
- лакокрасочные материалы (жидкие, сыпучие, краска, эмаль, лак, грунтовка, кремнийорганические, фенольные, эпоксидные, поливинилацетальные, шеллачные, канифольные, янтарные, масляные, нитроцеллюлозные и др.);
- нефтепродукты (НП) и горюче-смазочные материалы (ГСМ) бензин, дизельное топливо, темное и светлое печное топливо, мазут, керосин, лигроин, газолин, моторное, трансмиссионное, пластичные смазки, специальные жидкости (тормозные и охлаждающие), промышленные масла и др.). Группу веществ НП и ГСМ можно оценить по следующим физико-химическим показателям: плотность, вязкость кинематическая и динамическая, индекс вязкости, температура вспышки в открытом и закрытом тигле, щелочное число, зольность, массовая (объемная) доля воды (метод Дина Старка), массовая доля механических примесей, температура текучести и застывания, нали-



чие водорастворимых кислот и щелочей (рН), массовая доля серы, коксуемость методом Конрадсона, время деэмульсации, кислотное число, цвет в единицах ЦНТ, испытания на медной пластинке, пятна износа при заданной (нормируемой) нагрузке, критическая нагрузка, массовая доля фосфора, прозрачность, ИК-спектроскопия (определение идентичности «свежего» и работавшего масел, определение в масле топлива, охлаждающей жидкости, степени окисления масла), степень чистоты, класс чистоты, характеристики вспенивания, температура самовоспламенения, напряжение пробоя, массовая доля воды методом Карла Фишера, тангенс угла диэлектрических потерь, наличие селективных растворителей (фенол, крезол и фурфурол), показатель преломления, потери от испарения методом Ноак, стабильность против окисления (летучие низкомолекулярные кислоты, осадок, кислотное число), стабильность по индукционному периоду осадкообразования (массовая доля осадка), определение антикоррозионных свойств, коррозионность;

- спиртсодержащие жидкости (метиловый, этиловый, изопропиловый и другие спирты, глицерин, этиленгликоль, незамерзающие жидкости, антифриз, тосол, присадки, парфюмерная продукция, например духи, парфюмерная и туалетная вода, алкогольная продукция и др.);

- напитки (пиво, пивной напиток, вино, коньяк, ром, шампанское, дистиллят, сусло, вермут, энергетические напитки, кофе, чай, сок, сироп, квас и др.);

- косметическая продукция (твердое и жидкое, туалетное и хозяйственное мыло, масло парфюмерное, зубной порошок, шампуни, гели для душа, крем косметический, декоративная косметика, продукция для бритья и др.); выявление фальсификации, идентификация состава, определение соответствия ГОСТ 32117-2013, ГОСТ 790-89, ГОСТ 4225-76, ГОСТ 29188.2-91, ГОСТ 31460-2012, ГОСТ 31649-2012 и др.);

- продукты пчеловодства (мед, прополис, воск, маточное молочко, перга и др.); выявление подделок, засахаривания, причин расслоения меда);

- пищевая продукция (молоко и молочные продукты, яйца, растительное масло, шоколад и др.); подтверждение соответствия продукции требованиям, предъявляемым техническими регламентами, СанПиН, ГОСТ, ТУ и другой нормативной документацией; выявление фальсифицированной пищевой продукции (установление подлинности и натуральности пищевых продуктов); обнаружение контрафактной пищевой продукции (подтверждение идентичности



поставляемой продукции образцу-эталону производителя); подтверждение соответствия состава продукции информации, заявленной на этикетке, оценка качества и безопасности продукции, поставляемой в торговые сети);

- продукция горнодобывающих производств (камень, песок, глина, мрамор, гранит, известняк и др.);

- ткани (хлопчатобумажные, ворсовые, махровые, брезент, бязь и т. п.);

- деревянные изделия (фанера, панели, ДСП — древесно-стружечная плита, листы для облицовки, древесина прессованная, МДФ — мелко-дисперсная фракция и пр.);

- бумажные изделия (бумага, целлюлоза, картон, обои, пергамент и т. д.);

- красители (винилсульфоновые, хлортриазинные, полиэфирные, триарилметановые, органические кубогенные на основе диангидрида динафтилгексакарбоновой кислоты и др.);

- удобрения (животного или растительного происхождения, химически обработанные или необработанные, мочевины, сульфат аммония, фосфорные (суперфосфаты), калийные и др.);

- поверхностно-активные вещества (ПАВ) (этоксилаты, пропоксилаты, бутоксилаты, алкилгликозиды, карбоксиэтоксилаты, фосфаты и полифосфаты, сульфосукцинаты, алкилсульфаты, алкилэфирсульфаты);

- взрывчатые вещества (детонаторы, запалы, фейерверки, порох, твердое топливо);

- табачные изделия (сигареты, сигары, папиросы, табак курительный, нюхательный и т. п.);

- лекарственные препараты (лизин, кислота глутаминовая и их соли, четвертичные соли и гидроксиды аммония, фосфоаминолипиды, амиды и др.).

***Вопросы, поставленные на разрешение  
химической экспертизы нефтепродуктов  
и горюче-смазочных материалов***

- Имеются ли на представленных объектах (указать, каких) следы легковоспламеняющихся нефтепродуктов (НП)?

- Имеются ли на объектах (указать, каких) следы горюче-смазочных материалов (ГСМ)?

- Является ли представленное на исследование вещество нефтепродуктом? Если да, то каким?



- Имеют ли представленные на исследование нефтепродукты общую родовую (групповую) принадлежность?
- Является ли предоставленная на исследование жидкость нефтью?
- Имеют ли общую родовую принадлежность жидкость, изъятая из автомобильной цистерны (проверяемой), и образец нефти из нефтепровода?
- Имеются ли на изучаемых предметах одежды следы нефти или нефтепродуктов?

***Вопросы, поставленные на разрешение  
химической экспертизы спиртосодержащих жидкостей***

- Соответствует ли представленный образец алкогольной продукции (указать наименование) ГОСТ?
- Соответствует ли образец алкогольной продукции образцу, представленному в качестве эталонного?
- Является ли вином представленная жидкость?
- Является ли изъятая жидкость спиртным напитком домашней выработки?
- Является ли данная жидкость спиртосодержащей?
- Каково содержание этилового спирта в изучаемой жидкости?
- Имеют ли представленные жидкости общую родовую (групповую) принадлежность?

***Вопросы, поставленные на разрешение  
химической экспертизы стекла и керамики***

- Имеются ли на предмете-носителе микрочастицы (микроосколки) стекла?
- Являются ли представленные частицы стеклом?
- К какому виду изделий относятся представленные осколки?
- Каково было направление силы, разрушившей стекло?
- Какова причина разрушения стекла?
- С какой стороны было выбито стекло?
- Каким инструментом было вырезано стекло?
- Какова причина разрушения стеклянного изделия?
- Запаяны ли ампулы в заводских условиях?
- Подвергались ли вскрытию и перепайке изучаемые ампулы?
- Каким способом были вскрыты ампулы?
- Принадлежат ли единому целому осколки стекла, изъятые с места происхождения, и осколки, изъятые в автомобиле?



– Не имеют ли общей родовой (групповой) принадлежности осколки стекла, изъятые с места происшествия, и осколки стекла, изъятые с одежды подозреваемого?

– К какому типу рассеивателя принадлежат осколки, обнаруженные на месте происшествия, на каких марках автомобилей он устанавливается?

– Не имеют ли представленные на экспертизу осколки стекла общий источник происхождения (стекольный завод, пресс-форму и т. д.)?

### ***Контрольные вопросы***

1. Задачи и возможности экспертизы.
2. Технологические этапы изготовления, состав и виды объекта химической экспертизы.
3. Классификация объектов химической экспертизы.
4. Методы и технические средства экспертного исследования
5. Методы, последовательность и технические средства предварительного исследования.



### КЛАССИФИКАЦИЯ ЭКСПЕРТИЗ. ТРАДИЦИОННЫЕ И НОВЫЕ ВИДЫ ЭКСПЕРТИЗ

Химические экспертизы разделяют по многочисленным признакам.

*По правовому статусу* выделяют судебную и внесудебную экспертизы.

*По объему исследований* экспертизы бывают:

- основная (впервые проводимая);
- дополнительная (назначают в случаях возникновения новых вопросов, в отношении объекта (объектов), который исследовался в основной экспертизе; необходимость в назначении данной экспертизы обычно возникает возникновения новых обстоятельств по делу, в случае направления на исследование новых сравнительных образцов и т. д.).

*По последовательности проведения* существуют следующие виды экспертиз:

- первоначальная (проводимая в отношении определенного объекта, решающая круг вопросов, ответы на которые не были даны ранее в проводимых исследованиях; при этом первоначальной экспертизой может быть как основная, так и дополнительная, поскольку критерием, указывающим на первоначальность экспертизы, является уникальность вопросов, решаемых в рамках данного исследования по конкретно взятому объекту);
- повторная (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,
- комиссионная,
- комплексная.

*По характеру использования специальных знаний.*

1. Криминалистические.

а) Традиционные криминалистические экспертизы:

- баллистическая,
- трасологическая,
- почерковедческая,
- технико-криминалистическая документов,
- дактилоскопическая,





- портретная,
- холодного и метательного оружия.

б) Новые виды криминалистических экспертиз:

- автороведческая,
- фоноскопическая,
- видеотехническая,
- взрывотехническая,
- восстановления уничтоженных маркировочных обозначений.

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

- лакокрасочных материалов и покрытий,
- объектов волокнистой природы,
- нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов,
- стекла и изделий из него,
- металлов и сплавов (металловедческая экспертиза),
- полимерных материалов и изделий из них,
- парфюмерных и косметических средств,
- наркотических средств и психотропных веществ.

2. Медицинские и психофизиологические экспертизы.

Другие виды экспертиз:

- военно-врачебная,
- проектов,
- метрологическая,
- промышленной безопасности (зданий, технических условий).

Более сложная химическая экспертиза веществ поможет выяснить, в каком состоянии вещество было первоначально и как оно приобрело свои нынешние свойства, химические и физические характеристики.

В рамках химической экспертизы веществ также изучаются особенности поведения вещества в различных условиях: при высоких и низких температурах, повышенной или пониженной влажности, взаимодействии с другими веществами. Например, 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 ухудшить здоровье или угрожать жизни.

В химической экспертизе используются 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.

Рассмотрим и 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. Его назначение — определить количественные и качественные показатели веществ в пробах.

*Спектральный анализ* представляет собой совокупность методов качественного и количественного определения состава объекта, основанную 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 анализы позволяют определять элементарный и молекулярный состав вещества. 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 интенсивности 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* базируется на деформации различных веществ и материалов. Реология (от греч. *rheos* — течение, поток) — наука о деформациях и текучести вещества, рассматривающая процессы, которые связаны с необратимыми остаточными деформациями и течением разнообразных вязких и пластических материалов (неньютоновские жидкости, дисперсные системы 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 микрообъектах, например в таких, которые соизмеримы 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* предполагает изучение объектов с использованием микроскопа. Подразделяется на несколько видов (оптическая, электронная, многофотонная, рентгеновская, рентгеновская лазерная) и предназначена для наблюдения и регистрации увеличенных изображений образца.

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

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие характеристики являются общими для традиционных видов экспертиз?
2. Что изучается в рамках химической экспертизы веществ?
3. Какие виды экспертиз выделяют по характеру использования специальных знаний?
4. Охарактеризуйте методы спектрального анализа.
5. Определите возможности, проблемы и тенденции новых видов экспертиз.



# ЭКСПЕРТИЗА И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ

Окружающая среда включает атмосферу, источники воды, почву и земные недра.

Защита атмосферы имеет важное значение в решении вопросов охраны окружающей среды. Больше количество выбросов в атмосферу приходится на долю энергетических предприятий (тепловых электростанций) и транспорта. Химические предприятия выбрасывают меньше вредных веществ, но в большем ассортименте и более токсичные.

Огромные количества отходящих газов энергетических, металлургических и сернокислотных предприятий, содержащих диоксид серы, приводят не только к коррозии металлических конструкций и сооружений, но и к заболеванию людей, гибели животных и зеленых насаждений. Количество диоксида серы, выбрасываемого в атмосферу, существенно превышает общий расход  $\text{SO}_2$  на производство серной кислоты.

Защита Мирового океана — одна из глобальных экологических проблем, волнующая общественность всех стран мира. В Мировом океане осуществляется основной процесс «дыхания» земного шара — фотосинтез, при котором усваивается большая часть диоксида углерода атмосферы и вырабатывается больше половины ее кислорода.

Особую опасность представляет загрязнение источников воды такими металлами, как ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк и хром. Например, ртуть в воде превращается в прочное соединение — диметилртуть, которое, попадая в организм, накапливается там. Значительное количество ртути выбрасывают целлюлозно-бумажные производства, использующие ее в качестве антисептиков, а также электролитические предприятия при производстве хлора, щелочи и др. Соединения меди, цинка, кадмия и хрома попадают в водоемы со сточными водами соответствующих металлургических и химических предприятий, свинец — с дождевыми водами, содержащими токсичные компоненты выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Защита почвы и земных недр имеет важное значение для сохранения и воспроизводства флоры и фауны, полезных ископаемых. Загрязнение почвы происходит сточными водами и твердыми отходами (шлаки, шламы) предприятий, бытовыми отходами, внесением избытка удобрений и ядохимикатов, атмосферными осадками, загрязненными вредными выбросами. Все это губительно действует на растительный и животный мир.



Охрана окружающей среды осуществляется государством в соответствии с основными задачами социально-экономического развития. В нашей стране запрещено вводить в строй новые предприятия, цеха, установки, не обеспеченные очистными устройствами для предотвращения загрязнения водного и воздушного бассейнов. Отечественные ученые впервые разработали и утвердили предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе, воде и почве. Применительно к загрязнению воздуха ПДК определяется как концентрация, которая не оказывает прямого или косвенного вредного и неприятного действия на человека, не снижает его работоспособности, не влияет на его самочувствие и настроение.

Каждое предприятие и объединение разрабатывает паспорт-документ, в котором содержатся объективные данные о технологии и ее возможностях по выпуску продукции, в том числе и такие основные показатели взаимодействий с окружающей средой, как использование территории; потребление воды, воздуха, электроэнергии, тепловой энергии, топлива (уголь, нефть, природный газ — с указанием качества), сырья (всех видов); выбросы в окружающую среду (с указанием состава, свойств, количества и координат точки выбросов в атмосферу, на поверхность почвы или на определенную глубину) и т. д. Наличие паспортных данных по всем видам взаимодействий с окружающей средой поднимает на более высокий уровень управление охраной среды во всех звеньях (организация, планирование, контроль и прогноз изменений состояния окружающей среды, правовая охрана).

В нашей стране разработано несколько основных направлений защиты окружающей среды: 1) совершенствование технологических процессов с целью уменьшения вредных выбросов; 2) применение методов очистки вредных выбросов и утилизации отходов действующих производств; 3) создание безотходных производств, основанных на замкнутых процессах и комплексном использовании сырья.

Совершенствование технологических процессов с целью уменьшения вредных выбросов — важное направление для решения экологической проблемы действующих производств. Например, в производстве серной кислоты для достижения максимальной степени превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  стадию окисления проводят в несколько ступеней (многостадийно). В итоге уменьшается количество выбросов  $\text{SO}_2$  (после абсорбции  $\text{SO}_3$  в серную кислоту). Такой метод широко используют в химической технологии.

Уменьшить содержание диоксида серы и других токсичных соединений в выхлопных газах позволит совершенствование методов предварительной очистки жидкого и твердого топлива.

Примером может служить и совершенствование технологии химических производств с целью экономии потребления воды в промышленности. Замена водяного охлаждения воздушным и применение





замкнутого водооборота (оборотной воды) — самый рациональный и прогрессивный путь охраны водоемов от загрязнения и истощения.

Применение методов очистки вредных выбросов и утилизации отходов действующих производств — наиболее распространенный прием уменьшения вредных выбросов в окружающую среду. Это направление основано на использовании различных очистных сооружений. В настоящее время в большинстве отраслей народного хозяйства имеются возможности решения экологической проблемы таким способом.

Утилизация отходов действующих производств, то есть переработка их в полезные продукты, имеет и экономическое значение: сокращаются издержки на складирование отходов; уменьшаются площади земли, занимаемые отвалами. Например, разрабатываются способы переработки фосфогипса, накапливаемого в больших количествах в производствах фосфорной кислоты и фосфорных удобрений. В настоящее время предложен метод получения из него сложного удобрения. В нашей стране разработано много способов утилизации отходов различных предприятий. Для уменьшения вредных выбросов применяют и другие методы обезвреживания: отходы сжигают, подвергают термохимической и биологической обработке.

Безотходные производства основаны на комплексном использовании всех компонентов сырья, комбинировании предприятий на базе использования отходов и создании замкнутых технологических процессов с целью повышения степени превращения исходных реагентов. Эти производства не имеют никаких выбросов в окружающую среду. В настоящее время по замкнутому циклу работают производства аммиака, метилового и этилового спирта и др.

### ***Очистка газообразных промышленных выбросов***

Очистка газообразных промышленных выбросов остается пока наиболее распространенным направлением в решении вопросов охраны окружающей среды.

В газообразных промышленных выбросах могут содержаться различные примеси:

- а) взвешенные, твердые и жидкие вещества (аэрозоли);
- б) газо- или парообразные примеси.

Аэрозоли представляют собой дисперсные системы с газообразной (воздушной) дисперсионной средой и твердой (пыль, дым) или жидкой (туман) дисперсной фазой. Скорость оседания частиц аэрозоля очень мала, и они могут неопределенно долгое время находиться во взвешенном состоянии.

Пыль — дисперсная малоустойчивая система, содержащая больше крупных частиц, чем дымы и туманы. Неорганическая пыль образуется при переработке неорганических веществ, например металлов, мине-



ральных солей, удобрений и др. Примером пыли органического происхождения может служить угольная, торфяная, древесная, сажа и др.

Дым является дисперсной системой с малой скоростью оседания твердых частиц под действием силы тяжести. Размер частиц намного меньше, чем в пыли и тумане ( $<0,1$  мкм). Дымы образуются при сжигании топлива, в результате химических реакций, например при окислении паров металлов в электрической дуге и т. п.

Туманы содержат мельчайшие капельки жидкости, образующиеся при конденсации паров или распылении жидкости. Так, в производстве серной кислоты при охлаждении печного газа образуется серноокислотный туман.

К наиболее распространенным примесям в промышленных выбросах относят газо- или парообразные (галогены и их производные, оксиды, альдегиды, кетоны, спирты, кислоты и др.).

Снижение концентрации вредных примесей в промышленных выбросах методами очистки до значений ПДК, установленных Минздравом для воздуха населенных мест, часто достигается методом их рассеивания через высокие трубы в верхних слоях атмосферы.

Разнообразие вредных примесей в промышленных газовых выбросах приводит к большой вариативности в методах очистки, применяемых реакторах и химических реагентах. Выбор способа очистки определяется физико-химическими свойствами примесей, их агрегатным состоянием, дисперсностью, химическим составом и т. д. Классификация методов очистки газов приведена в таблице 2.

Таблица 2

#### Классификация методов очистки газов

Загрязнения	Характеристика загрязнений	Метод очистки
<b>Аэрозоли</b>		
неорганического происхождения	Абразивная пыль, минеральные соли (фосфаты, арсенаты, мышьяк, ртуть), аэрозоли металлов	Механический сухой, мокрый, электростатический, коагуляция
органического происхождения	Древесная, угольная, табачная и мучная пыль	Механический сухой, адсорбционный, дожигание в печах
<b>Газо- или парообразные примеси</b>		
неорганического происхождения	HF, HI, HCl, HBr, F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Адсорбционный, хемосорбционный, электростатический
органического происхождения	Органические кислоты, альдегиды, кетоны, углеводороды, бензол, толуол и т. д.	Адсорбционный, каталитический, дожигание в печах
Комбинированные	Хладоны, амины, тиазол, пиразолы, пиридины, пирролы и т. д.	Адсорбционный, каталитический, дожигание в печах с последующей адсорбционной доочисткой





## **Очистка газообразных выбросов от взвешенных частиц (аэрозолей)**

Наиболее широко распространены следующие способы очистки: механическая и электростатическая.

Механическую очистку осуществляют сухим и мокрым методами. К *сухим методам* относят гравитационное осаждение; инерционное и центробежное пылеулавливание; фильтрование. Чаще комбинируют несколько методов. Различают грубую и тонкую очистку газов.

*Гравитационное осаждение* — осаждение взвешенных частиц под действием силы тяжести при малой скорости потока и без изменения его направления. Процесс производят в отстойных газоходах и пылеосадительных камерах. Гравитационное осаждение применяют для крупных частиц диаметром более 50—100 мкм, степень очистки при этом 40–50 %, то есть это лишь грубая очистка, требующая дополнительной установки аппаратов для более тонкой.

*Инерционное осаждение* основано на свойстве взвешенных частиц. сохранять первоначальное направление движения при изменении направления газового потока. Наиболее часто применяют жалюзийные пылеуловители. Газы обеспыливаются, выходя через щели. Степень очистки составляет 20–70 %, то есть производится лишь грубая очистка. Кроме этого, есть и еще недостаток — быстрое истирание и забивание щелей.

*Центробежные методы* очистки газов основаны на действии центробежной силы, возникающей при закручивании газового потока в аппарате или при вращении частей в самом аппарате. Для этой цели применяют циклоны (батареи циклоны). Они просты по устройству, надежны в работе, отличаются высокой производительностью. Циклоны широко применяют для грубой очистки газов от пыли с диаметром частиц более 30 мкм, степень очистки 50–60 %. После циклона необходима тонкая очистка газов от пыли.

*Фильтрование* — прохождение очищаемого газа через фильтрующие пористые материалы. В качестве таких материалов применяют хлопчатобумажные и шерстяные ткани, химические волокна, стекловолокно, керамику, металлокерамику, пористые перегородки и т. д. Очистка газов фильтрованием наиболее эффективна при размере частиц примеси не менее 0,1 мкм.

*Мокрые очистку* газов от аэрозолей осуществляют, промывая газ жидкостью (чаще водой). Это распространенный метод очистки газа от мелких частиц пыли, дыма, тумана. Для этого используют различные аппараты: башни с насадкой (насадочные скрубберы), пенные аппараты, скоростные прямоточные аппараты (скрубберы Вентури) и др.



Электростатическая очистка газов является универсальной для многих аэрозолей, включая трудноулавливаемые туманы кислот. Метод основан на ионизации аэрозоля при прохождении газа через электрическое поле высокого напряжения, создаваемое коронирующими электродами. Осаждение частиц происходит на заземленных осадительных электродах. Электрофильтры состоят из ряда заземленных пластин или труб, через которые пропускают очищаемый газ. Между осадительными электродами подвешены проволочные коронирующие электроды с напряжением 25–100 кВ (обычно отрицательным). При размере частиц менее 0,1 мкм степень очистки газа достигает 99,9 %. Недостатком метода является значительный расход электроэнергии (0,1–0,5 кВт на 1000 м<sup>3</sup> очищаемого воздуха) и большие капиталовложения на содержание очистных установок.

Наиболее часто применяют следующие методы очистки: 1) абсорбцию жидкостями, 2) адсорбцию твердыми поглотителями, 3) каталитическую очистку, 4) термические методы.

Абсорбция жидкостями основана на избирательной растворимости примесей в жидкости (*физическая абсорбция*) или на избирательном извлечении примесей химическими реагентами (*хемосорбция*).

Абсорбционный метод широко применяют для извлечения ценных веществ из отходящих газов, очистки реакционных газов от каталитических ядов и санитарной очистки газов перед выбросом в атмосферу. Этим методом производят очистку газов от диоксидов серы, сероводорода и других сернистых соединений, оксидов азота, паров кислот (HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), диоксида и оксида углерода, различных органических веществ и т. п.

В качестве абсорбентов используют воду, растворы аммиака, едких и карбонатных щелочей, масла, суспензии гидроксида кальция и др. Очистная аппаратура аналогична применяемой в методе мокрой очистки газов от аэрозолей. Наиболее распространен насадочный скруббер, однако из-за малой скорости массообменных процессов объемы аппаратов велики и установки громоздки. Особенно перспективны для очистки газов от аэрозолей и газообразных примесей пенные аппараты со стабилизатором пенного слоя. Они сравнительно просты по конструкции и работают в режиме высокой турбулентности.

Абсорбционные методы характеризуются непрерывностью, экономичностью и возможностью извлечения разнообразных ценных примесей. Однако эти методы также имеют ряд недостатков: схемы, как правило, сложны, аппараты имеют большие размеры (особенно скрубберы), очистка производится в несколько ступеней (для достижения высокой степени извлечения).

Любой процесс абсорбционной очистки выхлопных газов целесообразен только в случае его цикличности и безотходности.



Адсорбция твердыми поглотителями основана на избирательном извлечении компонентов газовой смеси при помощи адсорбентов — твердых поглотителей, обладающих высокой пористостью. В качестве адсорбентов применяют активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Промышленные адсорбенты должны обладать высокой поглотительной способностью, избирательностью действия (селективностью), термической устойчивостью, длительным сроком службы и легкой регенерируемостью.

Адсорбцию проводят в реакторах нескольких типов: полочного, трубчатого и с движущимся или взвешенным слоем адсорбента. Наиболее перспективным является последний тип реактора, так как характеризуется высокими скоростями газового потока, высокой производительностью и интенсивностью работы в непрерывном режиме.

Адсорбционные методы имеют ряд общих достоинств: высокую степень очистки газов от вредных примесей и сравнительно легкую регенерацию этих примесей с превращением их в товарный продукт или возвратом в производство, что позволяет осуществить принцип безотходности. Недостатки этих методов — периодичность для большинства адсорбционных установок и соответственно малая интенсивность. Непрерывный способ адсорбционной очистки затруднен из-за отсутствия высокопрочных сорбентов.

Каталитическая очистка газов основана на реакциях в присутствии твердых катализаторов, то есть на закономерностях гетерогенного катализа. В результате каталитических реакций токсичные примеси превращаются в безвредные соединения. Этот метод очистки выхлопных газов перспективен ввиду высокой эффективности и возможности очищать большие объемы газов, содержащие малые концентрации примесей, вплоть до 0,1–0,2 % (по объему). Установки для каталитического разложения широко применяются в различных областях, например в производстве азотной кислоты для очистки газов от оксидов азота.

Термические методы очистки (сжигание отходов) — один из наиболее распространенных и эффективных методов очистки отходящих газов, содержащих большое количество вредных примесей. Сущность метода заключается в разложении токсичных веществ до безвредных. В тех случаях, когда образуются вредные компоненты (диоксиды серы и азота, галогены и др.), необходима вторичная обработка, включающая, например, дожигание. Простейшим методом является факельное сжигание. При содержании в отходящих газах большого количества горючих газов сжигание осуществляют без затраты теплоты извне, при небольшом содержании горючих примесей добавляют горючий газ и сжигают его в потоке очищаемого газа. Теплоту сжигаемых газов утилизируют.



Метод сжигания экономически выгоден при достаточно высокой концентрации горючих примесей в очищаемом газе, иначе увеличивается дополнительный расход топлива, стоимость которого в настоящее время постоянно растет.

На практике широко применяют комбинирование перечисленных выше методов очистки газов от газо- и парообразных примесей. Так, для грубой очистки используют абсорбционные методы, а затем для тонкой доочистки — адсорбционные или каталитические.

### ***Очистка сточных промышленных вод***

В промышленных сточных водах могут содержаться разнообразные органические и неорганические примеси в твердом, жидком и газообразном состоянии. Неорганические примеси (минеральные кислоты, соли, гидроксиды и др.) при попадании в водоемы изменяют свойства воды, влияют на живые организмы и образуют нерастворимые осадки. Для органических примесей характерны окислительные процессы, на которые расходуется растворенный в воде кислород, что приводит к его дефициту, а это, в свою очередь, влияет на жизнедеятельность растений и других организмов.

Загрязнение водоемов сточными водами может нанести ущерб многим отраслям народного хозяйства и создать дефицит чистой питьевой воды. Недостаток питьевой воды может возникнуть также из-за огромного потребления пресной воды промышленностью. Наиболее радикальный путь охраны водоемов от истощения и загрязнения — резкое уменьшение объема промышленных сточных вод, вплоть до полной их ликвидации на основе циркуляционных процессов, работающих по замкнутому циклу, то есть бессточных процессов.

В настоящее время в промышленности стали широко применять оборотное и многократное использование сточных вод. Возможны и другие направления уменьшения объема или исключения сброса сточных вод: их полное испарение, спуск особо загрязненных стоков в геологически изолированные пласты и др.

Применяемые в промышленности методы очистки сточных вод определяются объемами стоков, количеством, дисперсностью и составом примесей. Ввиду многочисленности примесей и сложности их состава используют, как правило, комбинированные методы очистки.

Методы очистки сточных вод разделяют на механические, физико-химические, химические, биологические и термические.

Механические методы (процеживание, отстаивание, осветление и фильтрация) применяют для очистки от крупнодисперсных взвешенных частиц. С этой целью используют решетки, отстойники, гидроциклоны, фильтры.



Физико-химические методы служат для очистки вод от мелко-дисперсных, коллоидных и растворенных веществ. К таким методам относят флотацию, коагуляцию и флокуляцию, экстракцию растворителями, дистилляцию и ректификацию, адсорбцию, обратный осмос и др.

*Флотация* в практике очистки сточных вод распространяется все больше. Сущность метода та же, что и при обогащении твердого сырья. Концентрирование взвешенных частиц основано на использовании пузырьков газа для увеличения подъемной силы, действующей на взвешенные частицы. Газовые пузырьки прилипают к частицам и поднимают их на поверхность воды, где они и удаляются.

*Коагуляцию и флокуляцию* применяют для удаления мелкодисперсных и коллоидных примесей. Благодаря введению коагулянтов и флокулянтов происходит слипание взвешенных частиц, после чего укрупненные частицы отделяют отстаиванием или фильтрацией. Эти методы широко используют при очистке сточных вод производств нефтехимии, синтетических смол, волокон, пластмасс, целлюлозы.

*Экстракция с помощью растворителей* избирательного действия основана на поглощении загрязнений жидкими, реже — твердыми, экстрагентами. Сточную воду смешивают с экстрагентом, в котором загрязнения растворяются лучше, чем в воде, а сам экстрагент не смешивается с водой. Отделяя экстрагент от воды, а с ним и загрязняющее вещество, можно добиться значительной степени очистки сточной воды. Экстрагент можно регенерировать, а экстрагированное из него вещество использовать для нужд производства.

*Дистилляция и ректификация* основаны на удалении компонентов примесей сточных вод, имеющих различную температуру кипения.

*Адсорбционные методы очистки* применяют для удаления растворенных органических соединений из сточных вод. Сорбентами служат вещества с развитой поверхностью: активированный уголь, опилки, зола, торф, глина, а также синтетические высокопористые полимерные адсорбенты. В настоящее время наиболее часто используют два основных режима адсорбционной обработки сточных вод: адсорбцию в неподвижном слое и в движущемся слое сорбента. Сорбционные методы очистки являются наиболее эффективным способом глубокой очистки сточных вод. Эти методы будут одним из главных элементов систем глубокой очистки сточных вод, призванных сыграть огромную роль в создании безотходных производств.

*Обратный осмос* основан на способности молекул воды проникать через полупроницаемую мембрану, которая непроницаема для более крупных молекул веществ, растворенных в воде. Вместе





с тем внешнее давление должно превышать осмотическое давление раствора. В качестве материала для полупроницаемых мембран в основном применяют синтетические смолы в виде пленок. Если фильтрованием можно удалить примесные частицы размером выше 5–10 нм, то обратным осмосом — частицы, размер которых не превышает 0,1–0,5 нм.

Химические методы очистки сточных вод основаны на проведении химических реакций, в результате которых образуются новые вещества, легко удаляемые доступными методами. При химической очистке протекают реакции нейтрализации, окисления-восстановления, конденсации, осаждения и др. Чаще проводят реакции нейтрализации кислых стоков. Одновременно с нейтрализацией происходит осаждение гидроксидов и карбонатов соответствующих металлов. Нейтрализация сопровождается отстаиванием, уплотнением и обезвоживанием полученных осадков. Химические методы очистки характеризуются большим расходом реагентов и громоздкой аппаратурой, особенно отстойной. Кроме того, возникает проблема хранения и применения образующихся осадков.

Из химических методов важное значение имеют *хлорирование* и *озонирование* сточных вод. Их используют для доочистки и обезвреживания органических примесей, цианидов и дурно пахнущих неорганических веществ.

Биологические методы очистки — наиболее распространенные методы очистки промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. Применяют разные виды микроорганизмов для улавливания или переработки вредных примесей до безвредных — воды, диоксида углерода, нитрат- и сульфат-ионов. Существуют два основных метода биологической очистки — *аэробный* (при непрерывном притоке кислорода воздуха) и *анаэробный* (в отсутствие кислорода). Из них наиболее распространен аэробный метод, позволяющий достигнуть максимальной скорости очистки и максимальной эффективности обезвреживания примесей. Анаэробный метод используют для предварительной очистки примесей с большой концентрацией вредных веществ перед аэробной очисткой сточных вод.

Термическую очистку сточных вод применяют для обезвреживания органических веществ. Сущность метода заключается в полном окислении (сжигании) органических веществ до безвредных —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и зольного остатка. Недостатком метода является существенный расход топлива и большой объем печей. Термические методы неэкономичны, особенно при больших объемах стоков. Они целесообразны при содержании более 6 % токсичных органических веществ, удаление которых невозможно другими методами.



В реальных условиях схема очистки сточных вод состоит, как правило, из нескольких ступеней, включающих различные методы очистки от разных веществ. После очистки сточные воды подвергаются контролю качества очистки от вредных примесей. Спуск в водоемы допускается при наличии примесей, не превышающих установленные нормы. Несмотря на значительные затраты, сегодня все вновь сооружаемые предприятия снабжаются системами очистки сточных вод.

### ***Предотвращение теплового загрязнения***

Для уменьшения тепловых потерь в окружающую среду широко используют теплоизоляцию аппаратов и трубопроводов.

В химической технологии большое значение приобретает утилизация вторичных энергоресурсов, образующихся при осуществлении химико-технологических процессов, в первую очередь экзотермических. Рациональное использование вторичных энергоресурсов способствует максимальному уменьшению тепловых загрязнений окружающей среды и значительному снижению затрат на топливо.

### ***Контрольные вопросы***

1. Химические исследования в комплексных экспертизах технологических процессов и изделий промышленного производства.
2. Права и обязанности эксперта экологической экспертизы.
3. Порядок проведения государственной экологической экспертизы. Основные принципы проведения экологической экспертизы.
4. Объекты, подлежащие государственной экологической экспертизе федерального и регионального уровня.





# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

При систематизации методов, с помощью которых оценивается качество поверхностных вод по составу и количеству аналитических данных, целесообразнее выделять следующие типологические направления: по единичным показателям загрязненности, косвенным и комплексным.

Дифференцированный метод оценки в настоящее время является общепринятым. Он дает возможность количественно оценить отдельные характеристики и показатели загрязненности воды, то есть отдельные элементы качества, проследить их динамику, сравнить наблюдаемую концентрацию с нормативной и т. д. Это направление предполагает широкое применение статистических методов обработки — расчета различного рода средних, экстремальных значений, определение показателей рассеяния используемых результатов (дисперсии, среднего квадратического отклонения и др.) Статистическую обработку материала можно проводить ручным или машинным способом.

Оценка качества воды по косвенным (ненормативным) показателям, таким как степень стойкости органического вещества окислению, степень метаморфизации органического вещества, удельная окисляемость, также легкодоступна и широко применяется на практике. В последние годы предложены условные формализованные коэффициенты, например условный коэффициент комплексности, модульный коэффициент выноса загрязняющих веществ.

Дифференцированный метод и оценка качества воды по косвенным (ненормативным) показателям дают возможность количественно определить только характеристики или показатели отдельных свойств воды. В тех же случаях, когда необходимо оценить само «качество» воды как «существенную определенность», совершенно очевиден переход к комплексным оценкам, позволяющим определять именно единый показатель качества, который однозначно отражает всю совокупность свойств воды. Научное направление, занимающееся разработкой принципов и способов комплексного количественного измерения качества природных вод, только начинает развиваться. В литературе, посвященной методическим вопросам оценки качества воды, отмечается, что в последние два десятилетия оце-



ночные исследования в нашей стране прогрессивно развиваются и уже сейчас существует целый ряд методов и способов измерения и оценки качества поверхностных вод.

В зависимости от цели и уровня исследований водных объектов методы определения степени их загрязнения отличаются друг от друга количеством и качеством используемой информации, приемами и методами агрегации первичного материала, принципами описания объекта и т. д. Результаты, получаемые различными методами, не тождественны, а иногда и не сопоставимы, о чем свидетельствует логическая и количественная оценка самих методов, апробация ряда методов на натурном материале, а также их структурный и статистический анализ. Расхождения в оценках, полученных разными методами, не означают, что эти методы ошибочны или непригодны. Расхождение свидетельствует лишь о том, что точность оценки разными методами и степень приближения модели к реально существующему качеству различны, а методические и теоретические разработки в оценочных исследованиях недостаточны для обеспечения объективности и достоверности получаемых оценок и требуют продолжения и расширения работ в этой области.

Ни один из современных методов не стал широко применяться в обработке гидрохимической информации, получаемой сетью Общегосударственной службы наблюдений и контроля за уровнем загрязнения природной среды (ОГСНК). Применительно к условиям и данным режимного мониторинга для установления объективно существующего качества воды водных объектов и достоверного определения уровня их загрязненности целесообразно использовать комплекс критериев, позволяющих с различных сторон решить поставленную задачу. При обобщении гидрохимической информации, получаемой сетью ОГСНК, можно использовать следующие системы оценки качества воды водных объектов:

- определение вида загрязненности по величине условного коэффициента комплексности;
- установление уровня и класса загрязненности по величине комбинаторного индекса загрязненности (КИЗ);
- выделение приоритетных загрязняющих компонентов (по числу и составу лимитирующих показателей загрязненности — ЛПЗ);
- проведение дифференцированной оценки ЛПЗ с использованием статистических методов.

На первом этапе обработки материала оценивается комплексность загрязненности воды в пробе, створе, водотоке с помощью условного коэффициента комплексности  $K$ , выражающегося отношением (в процентах) количества загрязняющих веществ, содержа-



ние которых превышает функционирующие в стране нормативы либо границы естественных колебаний концентрации  $n'$  к общему числу ингредиентов  $n$ , определенных программой исследования:

$$K = n' / n \cdot 100 \%$$

Коэффициент  $K$  характеризует в основном участие антропогенной составляющей в формировании химического состава воды водных объектов и значительно варьирует для рек, находящихся в различных экономических районах с разнообразными характеристиками природных факторов формирования. Чем больше величина  $K$ , тем большая комплексность загрязненности присуща воде, тем хуже ее качество и тем большее влияние на формирование химического состава воды оказывает антропогенный фактор. Если при этом обнаруживается комплексность загрязненности воды водного объекта ( $K \leq 10 \%$ ), обусловленная загрязнением единичными компонентами, то проводится их подробное дифференцированное обследование. Если комплексность высокая ( $K > 10 \%$ ), применяется метод комплексной оценки качества воды по величине комбинаторного индекса загрязненности. Метод позволяет учесть одновременно уровень превышения ПДК и длительность загрязнения каждым веществом в отдельности, условно оценить влияние комплекса химических соединений, обуславливающих качество воды водотоков, с учетом различных комбинаций их концентраций. Метод обеспечивает возможность построения комплексных оценок на основе свободного выбора учитываемых ингредиентов и показателей загрязнения, а также их числа в зависимости от цели оценки и наличия исходной информации.

Предложенная система оценки позволяет установить по степени загрязненности класс качества воды и возможность практического использования ее в различных целях. Указанный метод оценки качества воды водных объектов имеет определенные достоинства, что позволяет предложить его для широкого использования при обобщении ретроспективной и текущей гидрохимической информации.

Прежде всего, метод позволяет оценить качество воды однозначно скалярной величиной. Потеря информации при этом компенсируется значительным выигрышем в охвате ретроспективных данных. Метод не требует сложных вычислений. Он строго не ограничивает перечня характерных гидрохимических показателей. Каждый исследователь оценивает качество воды, исходя из поставленных перед ним задач и имеющегося аналитического материала. Метод позволяет установить градации классов качества воды относительно ее пригодности для использования в тех или иных целях как функции



от числа учитываемых показателей и выделить самые характерные загрязняющие вещества, относящие качество рассматриваемой воды к наихудшему классу. Вместе с тем использование в предложенном методе коэффициента запаса  $K$  позволяет устранить сглаживающее влияние низких величин концентрации.

Метод помогает оценить качество воды различных объектов по гидрохимическим показателям; его можно использовать для оценочного гидрохимического картирования, сравнения уровня загрязненности водных объектов между собой, установления динамики уровня загрязненности воды отдельных водных объектов.

Заключительным этапом системы оценки является проведение подробной интерпретации лимитирующих показателей загрязненности с помощью дифференцированного метода исследования. Этот анализ осуществляется с целью установления наиболее характерных особенностей качественного состояния воды водного объекта и возможного обнаружения источников загрязнения.

Предложенные критерии и методы были использованы для оценки степени загрязненности поверхностных вод некоторых регионов. Полученные данные позволили проанализировать изменение уровня загрязненности поверхностных вод в пространственно-временном плане и установить водные объекты, более всего подверженные влиянию антропогенного фактора.

### ***Контрольные вопросы***

1. Инструментарий и приемы анализа жидких сред.
2. Анализ объектов окружающей среды на неорганические компоненты.
3. Анализ объектов окружающей среды на органические компоненты.
4. Что такое ПДК?
5. Методы, с помощью которых оценивается качество поверхностных вод по составу и количеству аналитических данных.
6. Системы оценки качества воды водных объектов.



### КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ВОДУ

Донные отложения принимают активное участие в процессе миграции различных химических веществ в водотоках и водоемах. При увеличении концентрации химических веществ в воде за счет поступления загрязняющих веществ донные отложения на первом этапе аккумулируют эти вещества. При изменении равновесных динамических условий аккумулированные вещества могут вновь поступать из донных отложений в водную фазу, что создает опасность вторичного загрязнения.

Особого внимания этот вопрос заслуживает, в частности, в связи с намечаемой переброской части стока северных и сибирских рек на южный склон, поскольку изменение водного режима может вызвать сдвиг в установившемся равновесии системы «донные отложения — вода». В связи с этим необходимо количественно оценивать поступление загрязняющих веществ из донных отложений в воду, однако в настоящее время далеко не всегда удается даже установить направленность этого процесса.

В течение ряда лет в гидрохимических исследованиях (ГХИ) проводилось изучение обмена химическими компонентами между донными отложениями и водой на примере ряда районов, в том числе участков переброски стока. С целью получения количественной характеристики перехода химических веществ из донных отложений был разработан метод, базирующийся на комплексном изучении взаимодействия природных вод с донными отложениями. Комплексный метод включает в себя четыре основных приема.

1. Выделение и исследование иловых растворов, содержащих химические компоненты донных отложений в растворенном состоянии. По соотношению концентраций химических веществ в иловых растворах и водах, контактирующих с донными отложениями, можно судить о направленности процесса обмена веществ между донными отложениями и водой. Получали иловые растворы методом отпрессовывания при давлении до  $800 \text{ кг/см}^2$ . При изучении тяжелых металлов и других загрязняющих веществ важно получать необходимое для анализа количество раствора. Прибор, применяемый в наших исследованиях, позволяет загружать за один раз около 1 кг





образца и получать при этом 200–500 мл илового раствора. Загрязняющее влияние стальных деталей на состав отжимаемого раствора устранялось путем армирования прибора оргстеклом, тефлоном, вакуумной резиной. В растворах, выделенных посредством такого прибора, можно различными методами определять широкий круг тяжелых металлов и другие загрязняющие вещества.

2. Исследование водных вытяжек. В водную вытяжку переходят компоненты, содержащиеся в иловых растворах, а также часть легкорастворимых соединений из твердой фазы донных отложений. Водную вытяжку готовят на деионизированной воде с соотношением донных отложений 1:5 в пересчете на сухой вес и воду.

3. Длительная фильтрация под давлением воды через образец донных отложений. Этот прием позволяет установить количество компонентов, извлекаемых из донных отложений уже за счет менее растворимых соединений, а также благодаря десорбционным процессам. Фильтрацию через донные отложения производили на специальной фильтрационной установке, которая обеспечивает равномерную фильтрацию с заданной скоростью. При давлении до  $20 \text{ кг/см}^2$  можно проводить фильтрацию через различные образцы донных отложений без нарушения их структурных особенностей. Чтобы выявить максимальное количество извлекаемых компонентов для фильтрации применяли ионизированную воду, а для изучения обмена химическими компонентами между водой и донными отложениями — природную воду.

4. Экстракция уксуснокислым кальцием. Экстракция может охарактеризовать максимальные количества извлекаемых из донных отложений компонентов, так как при этом затрагиваются соединения, труднорастворимые и даже нерастворимые в обычных условиях в природной воде. Для экстракции применяли соотношение «донные отложения — экстрагент» 1:20.

Сочетание рассмотренных приемов позволяет получать сведения о количестве и различных формах нахождения подвижных химических компонентов в донных отложениях. Применяемые в комплексном методе приемы изучения перехода химических веществ из донных отложений (за исключением экстракции) в значительной мере соответствуют природным условиям, что позволяет достаточно достоверно оценивать масштабы этого сложного природного процесса.

Изучение обмена тяжелыми металлами и рядом других микроэлементов между донными отложениями и водой проводили на водных объектах, подверженных влиянию полиметаллических месторождений.

Концентрация различных элементов в иловых растворах, по сравнению с водами, контактирующими с донными отложениями, более высокая. Например, концентрация фтора в иловом растворе в 6 раз





больше, чем в воде, а алюминия — в 3–90 раз (для разных образцов донных отложений). Для железа этот интервал еще значительней, для других элементов — меньше. В распределении концентрации меди и молибдена какой-либо закономерности не обнаруживается. Наблюдается ряд случаев, когда их концентрация в воде несколько больше, чем в иловом растворе, хотя чаще бывает наоборот. Содержание никеля в иловых растворах в большинстве случаев выше, чем в воде.

Для количественной оценки извлечения загрязняющих веществ из донных отложений при различных способах их обработки сделан пересчет на 100 г сухого образца донных отложений. Различное поведение изучаемых компонентов при их обмене между донными отложениями и водой непосредственно связано с формой нахождения химических компонентов в донных осадках, их свойствами и уровнем концентрации.

Для выявления запаса фенолов и синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в донных отложениях отобранные пробы донных отложений подвергают комплексному изучению, как и пробы на исследование содержания тяжелых металлов. Применение комплексного метода позволяет получить предварительные количественные характеристики возможного подвижного резерва фенолов и СПАВ, способных перейти из донных отложений в воду, что особенно интенсивно может происходить в условиях переброски стока.

Полученные количественные характеристики перехода таких загрязняющих компонентов, как тяжелые металлы, фенолы и СПАВ из донных отложений, могут быть использованы при оценке качества воды и служить основой для составления баланса и прогнозирования химического состава воды водоемов и водотоков.



# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗДУХА

### *Определение Pb, Cd, Zn, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ca в воздухе методом беспламенной атомной абсорбции*

Вследствие высокой чувствительности беспламенного метода и возможности работы с малым абсолютным количеством определяемых элементов и малым объемом проб особое внимание следует уделять чистоте реактивов, используемой посуды, качеству деионизации воды.

Реактивы, применяемые для обработки фильтроматериалов (HCl, HNO<sub>3</sub>), должны быть марки ОСЧ и в случае необходимости подвергаться дополнительной очистке. Вся посуда вначале промывается раствором NaOH в этиловом спирте, затем заливается на 15 мин царской водкой, после чего прополаскивается деионизированной водой. Наконечники от микропипеток обрабатываются при температуре 100 °С в течение 0,5 ч сначала 5%-ным раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты, а затем в тех же условиях деионизированной водой.

Основной стандартный раствор содержит по 1000 млн<sup>-1</sup> каждого из определяемых элементов в 5%-ной HNO<sub>3</sub>. Рабочие растворы на уровне млрд<sup>-1</sup> готовятся перед употреблением путем разбавления основных растворов в 1%-ной царской водке.

Отбор пробы воздуха до 1 м<sup>3</sup> осуществляется путем его прокачки со скоростью 5 л/мин через фильтр типа ФПП-15. Затем фильтр обрабатывается точным объемом в 10 мл 50%-ной царской водки и подвергается ультразвуковому воздействию в течение 0,5 ч. Во избежание потерь вещества при анализе ступень озоления пропускается и осуществляется атомизация при температуре около 2700 °С сразу после сушки.

Чтобы определить концентрацию какого-либо элемента в сходных по составу матрицах, по одной из проб строится калибровочный график методом добавок. Определяется наклон калибровочной кривой (*tga*). Концентрация определяемого элемента в других пробах находится путем деления относительных показаний поглощения на наклон калибровочного графика. Из полученных результатов вычитается величина фона, полученного из холостого опыта. Поправка на неселективное поглощение и рассеяние осуществляется с помощью дейтериевой лампы.



Ввиду агрессивности царской водки защитный слой графита разрушается через пять определений. Чтобы повысить устойчивость пиролитического слоя через каждые два определения проводится его обновление путем добавки бытового газа (метана) в инертный и проведения цикла озоления (без пробы). Такая обработка позволяет использовать графитовую трубку 200–300 раз.

Для понижения фона фильтр перед отбором на него аэрозоля обрабатывается 50%-ной царской водкой.

***Определение Hg, As, Se, Sb, Pb, Cd, Ni, Cu, Zn  
и других элементов в почве, донных отложениях,  
биологических и растительных материалах***

Для выбора оптимальных условий растворения образцов проводится предварительная химическая обработка смесью кислот их небольшого количества (около 100 мг). В качестве реагентов для озоления используется бихромат калия, азотная, хлорная и серная кислоты.

Все операции озоления проводятся в термостойких мерных колбах на 250 мл, на которые надевается обратный холодильник, представляющий собой трубку длиной около 190 мм, обмотанную слоем асбеста и тефлоновой пленкой.

Нагревание колб осуществляется на трех плитках, которые включаются в сеть через латр. Напряжение на плитках устанавливается таким образом, чтобы на плитке № 1 установилась температура  $(230 \pm 5)^\circ\text{C}$ , на плитке № 2 —  $(265 \pm 5)^\circ\text{C}$  и на плитке № 3 —  $(340 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

*Метод № 1.* В мерную колбу на 250 мл с помощью стеклянной палочки вносится 20 мг  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , до 5 г испытуемого образца, 10–15 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 15 мл концентрированной  $\text{HClO}_4$ . Колбу осторожно встряхивают, устанавливают обратный холодильник и ставят на плитку № 1 на 20–30 мин, пока не ослабнет выделение паров  $\text{NO}_2$ . Раствор на этой стадии нагревания обычно приобретает рыжевато-коричневый цвет. Колбу переставляют на плитку № 2 на 30 мин, до тех пор, пока раствор не станет зеленым в результате деструкции органической основы образца, маскирующей цвет  $\text{Cr}^{3+}$ . Затем колбу переставляют на плитку № 3, пока раствор не станет темно-оранжевым, обычно через 45 мин или менее. Колбу снимают с плитки, дают остыть до комнатной температуры, вливают через верхнюю часть обратного холодильника несколько миллилитров деионизированной воды, отсоединяют холодильник, объем раствора в колбе доводят до метки деионизированной воды и хранят до анализа.

*Метод № 2.* До 2 г образца обрабатывают 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 15 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Вставляют холодильник, осторожно встряхи-



вают и оставляют при комнатной температуре до тех пор, пока не ослабнет реакция. Затем колбы поочередно ставят на плитки № 1, 2 и 3, как было указано выше.

**Метод № 3.** Вносят до 5 г образца и 15 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в колбу, устанавливают холодильник, встряхивают и ставят на плитку № 1 на 15 мин. Охлаждают до комнатной температуры, затем — в токе холодной воды. Осторожно и при встряхивании через верхнюю часть обратного холодильника приливают 25 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Колбу ставят на плитку № 1 на 60 мин, охлаждают, добавляют 40 мл концентрированной  $\text{HClO}_4$  и переставляют сначала на плитку № 2 на 30 мин, а затем на плитку № 3, где ее выдерживают до тех пор, пока раствор не станет оранжевым (обычно менее чем за 45 мин). После этого колбу охлаждают и пробу доводят до метки.

Для выбора более оптимального метода разложения вещества берут навеску около 100 мг и обрабатывают вначале по методике № 1. После прибавления реактивов колбу не нагревают и следят за ходом реакции в течение 5 мин. Если при этом реакция протекает не слишком бурно, колбу ставят на плитку № 1. При протекании реакции разложения в спокойном режиме колбу переставляют на плитку № 2.

Если после прибавления реактивов и при нагревании на плитке № 1 реакция взаимодействия со смесью кислот протекает бурно, необходимо прекратить испытание и начать разложение 100 мг образца по методу № 2. Если при нагревании образца на плитке № 3 возникает большое количество пены, необходимо проводить разложение по методу № 3. В случае спорного результата необходимо повторить процедуру испытания с большей навеской (до 0,5 г).

### ***Определение Pb, Cd, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Ag в воде***

В делительную воронку объемом 250 мл вносится 200 мл анализируемой воды, 4 мл нитратного буфера (1, 2 М лимоннокислого натрия трехзамещенного +0,7 М лимонной кислоты). Контролируется pH среды, которая должна быть около 5,0 по pH-метру, и в случае необходимости добавляется  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Приливается 5 мл комплексующего агента (смесь 1%-ного раствора (масса/объем) каждого из реагентов пирролиндитиокарбамата аммония и диэтилдитиокарбамата аммония) и 35 мл метилизобутилкетона. Смесь встряхивается 30–60 с и отстаивается 5–10 мин. Водная фаза отбрасывается. Органическая фаза вводится в горелку атомно-абсорбционного спектрофотометра.



# САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Санитарно-эпидемиологическим законодательством установлены гигиенические требования к качеству атмосферного воздуха.

Основой регулирования качества атмосферного воздуха населенных мест являются гигиенические нормативы — предельно допустимые концентрации (ПДК) атмосферных загрязнений химических и биологических веществ, соблюдение которых обеспечивает отсутствие прямого или косвенного влияния на здоровье населения и условия его проживания.

Предотвращение появления запахов, раздражающего действия и рефлекторных реакций у населения, а также острого воздействия атмосферных загрязнений на здоровье в период кратковременных подъемов концентраций обеспечивается соблюдением максимальных разовых ПДК.

Предотвращение неблагоприятного влияния на здоровье населения при длительном поступлении атмосферных загрязнений в организм обеспечивается соблюдением среднесуточных ПДК.

В целях обеспечения качества атмосферного воздуха населенных мест предприятия выполняют природоохранные мероприятия, в числе которых — разработка проектов нормативов предельно допустимых выбросов.

При помощи утвержденных расчетных методик устанавливается такое содержание загрязняющих веществ в выбросах предприятия, которое позволит выполнить в жилой застройке гигиенические требования, предъявляемые к качеству атмосферного воздуха, то есть соблюсти те самые максимальные разовые и среднесуточные ПДК. В результате регулируется деятельность любого предприятия по обеспечению допустимого воздействия на здоровье людей, проживающих в зоне его влияния.

Предельно допустимые выбросы для различных предприятий устанавливаются территориальными органами специально уполномоченного федерального органа исполнительной власти в области охраны атмосферного воздуха при наличии заключения об их соответствии санитарным правилам и нормам.

### *Контрольные вопросы*

1. Перечислите основные виды химического загрязнения сточных вод, пути попадания загрязняющих веществ.



2. Перечислите возможные методы обеззараживания и очистки сточных вод от загрязняющих веществ.
3. Что относится к нормативам качества окружающей среды?
4. В чем выражается гигиенический норматив веществ, загрязняющих атмосферный воздух?
5. Какие существуют нормативы качества атмосферного воздуха?
6. Перечислите основные принципы при разработке нормативов качества атмосферного воздуха в лабораторных условиях.





### **СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА. ВИДЫ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ. ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ КАК ОБЪЕКТЫ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ**

Существует несколько видов судебно-химической экспертизы:

- судебно-химическая экспертиза биологических и небиологических объектов;
- химико-токсикологические исследования;
- микроэлементный анализ биологических и небиологических объектов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Задачи судебной химии:

- идентификация и количественное определение важных с токсикологической точки зрения веществ для установления причины смерти;
- идентификация и количественное определение выделенных из биологического материала лекарственных, наркотических, психотропных и других веществ, которые могут повлиять на состояние человека;
- интерпретация аналитических результатов;
- качественный и количественный анализ вещественных доказательств небиологического происхождения (жидкости, ампулированные растворы, таблетки, порошки и др.).

Основная судебно-химическая экспертиза исследует следующие вопросы:

- состав и название представленного вещества;
- однородность состава исследованного объекта и образца;
- отношение объекта, представленного на экспертизу, к определенным веществам (наркотические, сильнодействующие, ядовитые, взрывчатые и т. д.);
- содержание в объекте каких-либо примесей;
- содержание в исследуемом объекте вещества, которое при возникновении определенных условий могло быть ядом;
- выяснение названия и количества обнаруженного вещества;
- содержание в исследуемом материале вредных для здоровья веществ и каких именно.

При проведении судебно-химической экспертизы учитываются определенные правила и последовательность действий.



В процессе 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 вещественных доказательств: это предметы, которые служили орудиями совершения преступления либо 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.

Судебно-химическая экспертиза бывает как основной, так и дополнительной. Основная экспертиза проводится при наличии постановления, которое выдается дознавателем, следователем, прокурором или судьей, определяется судом либо лицом, которые занимаются делом об административных правонарушениях.

Дополнительная экспертиза проводится при экспертизе трупа либо живого лица с подачи письменного направления судебно-медицинского эксперта или определяется постановлением лица, которое назначило экспертизу.

Далее рассмотрим 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 их в рабочем журнале, устанавливая полное соответствие полученных объектов с описанием 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 внутрилабораторный и внешний контроль качества, ориентированный и на метод, и на определяемое вещество. Судебно-химическое отделение должно быть лицензировано (аттестовано).

### ***Контрольные вопросы***

1. Основные объекты исследования судебно-химической экспертизы.

2. Основные исследования, проводимые в рамках судебно-химической экспертизы.

3. Вопросы, разрешаемые данной экспертизой.

4. Документы необходимые для проведения судебно-химической экспертизы.

5. Приборно-аналитическая база судебно-химической экспертизы.

6. Химико-токсикологические исследования. Виды.



# **ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ, МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЯДОВ**

Токсикологическая химия — наука о химических превращениях токсических веществ и их метаболитов в организме, методах их выделения из объектов биологического происхождения, обнаружения и количественного определения.

Основными задачами токсикологической химии являются:

- разработка новых и усовершенствование уже применяемых химических и физико-химических методов изолирования токсических веществ из соответствующих объектов;
- разработка эффективных методов очистки вытяжек, полученных из объектов химико-токсикологического анализа;
- внедрение в практику химико-токсикологического анализа новых чувствительных и специфических реакций, качественных и количественных методов обнаружения токсических веществ, выделенных из соответствующих объектов;
- изучение метаболизма токсических веществ в организме и разработка способа анализа метаболитов.

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 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 — яды биологического происхождения (продукт жизнедеятельности растений, животных, микроорганизмов, самого человека). Таким образом, любой токсин — яд, но не каждый яд является токсином.



Действия ядов зависят от ряда условий. Свойства самого вещества (ядовитость, путь поступления) могут быть охарактеризованы.

Ядовитость характеризуется ЛД<sub>50</sub>, ЛД<sub>100</sub> (летальная доза). Это средняя доза вещества в миллиграммах на 1 килограмм живой массы, вызывающая 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 — ядовитые вещества, которые действуют в крайне малом количестве, ядовиты независимо от условия их введения и не имеют известного антидота (цианиды).

Порой даже дистиллированная вода может стать ядом. Например, в педиатрии есть понятие «водное отравление». Оно происходит, когда новорожденному ребенку ставят клизму с теплой водой, а у него из-за особенностей ЖКТ вода быстро всасывается и наступает отек мозга. Вода должна быть соленой или холодной.

Ртуть также является ядом, но только при поступлении ингаляционно.

Условия, которые определяются организмом:

- тренированность ферментативных систем (для веществ, для которых в организме имеются ферменты — алкоголь, морфин);
- иммунологическая чувствительность, или устойчивость (например, 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 пила больше всех и не пьянела — потом у нее нашли двойную почку).

Существуют различные классификации ядов.

*1. По происхождению:*

- ядовитые вещества, используемые в промышленности (промышленное отравление);
- ядовитые вещества, используемые в сельском хозяйстве (ядохимикаты (пестициды, фунгициды) и удобрения);
- ядовитые вещества, используемые в быту (бытовое отравление);
- лекарства (медикаментозное отравление);
- ядовитые вещества биологического происхождения (яд змей и насекомых);
- ядовитые вещества полицейского назначения (слезоточивый газ);



- боевые отравляющие вещества;
- ядовитые вещества пищевого происхождения (пищевые отравления).

## *II. По способам экстракции:*

- летучие вещества;
- вещества, экстрагируемые водой (водорастворимые);
- вещества, экстрагируемые органическими растворителями.

## *III. Патолофизиологическая (судебно-медицинская классификация).*

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

2. Резорбтивные яды действуют при попадании в кровоток и разделяются:

а) на функциональные (либо тормозят, либо активируют какую-нибудь функцию; бывают цереброспинальные (алкоголь) и общefункциональные, которые действуют на любые клетки организма — цианиды);

б) деструктивные (вызывают дистрофии/некрозы. Причина смерти — органная недостаточность. Их подразделяют на кардиотропные, нефротропные, политропные и др. Действие связано с образованием дистрофических и некротических изменений органов и тканей, включая и место контакта яда с организмом. В эту группу входят соли тяжелых металлов (ртути, меди, цинка), фосфор, мышьяк, органические соединения ртути и т. д.);

в) кровяные (гемолитические — яд гадюк; гемодинамические, влияющие на свертывающую систему крови, например яд пиявки; гемопоэтические — хронические отравления, нарушение функции крови — анемии); гемоглобинотропные, такие как угарный газ, метгемоглобинообразователи).

В свою очередь среди гемоглобинотропных ядов выделяют:

- 1 % СО во вдыхаемом воздухе — молниеносное отравление, достаточно 2–3 вдоха;
- 0,1 % СО во вдыхаемом воздухе — отравление за несколько минут (5–15 мин);
- 0,01 % СО во вдыхаемом воздухе — смерть может наступить в течение 20–40 мин.

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 случайные (при несчастных случаях и медицинских ошибках);
- умышленные (с целью убийства и самоубийства);
- производственные (применение ядовитых веществ на производстве, чаще всего — нарушение техники безопасности);
- привычные (у наркоманов, сознательно употребляющих яд — опий, морфин, кокаин, алкоголь и др.).
- 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:

- а) от 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. Вместе с этим 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 хи-



мической природы, изолируемые 96%-ным 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%-ным спиртом изолируются гликозиды, в частности сердечные. При специальных заданиях 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 способность извлекаться из биологических материалов животного и растительного происхождения различными органическими растворителями. К таким веществам 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* — вещества, изолируемые диализом. К ним относятся, в первую очередь, минеральные кислоты и щелочи. Этим же способом изолируют соли некоторых кислот (например, азотистой).

В *шестую 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 озоление в присутствии солей кальция или едкой щелочи или так называемые газообразные яды: окись углерода, сероводород и др.

Выделяют также *группу ядовитых и сильнодействующих веществ, изолируемых дистилляцией с водяным паром*. Этим способом изолируются многие органические вещества, из которых в настоящее время представляют токсикологический интерес следующие:

- синильная кислота;
- ядовитые галогенопроизводные (хлороформ, хлоралгидрат, хлористый этилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, гексахлорэтан);
- альдегиды и кетоны алифатического ряда (формальдегид, ацетон);
- спирты алифатического ряда (метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый и изоамиловый (входят в состав сивушных масел), этиленгликоль);
- сложные эфиры алифатического ряда (уксусноамиловый эфир, милнитрит);



- карбоновые кислоты алифатического ряда (уксусная кислота, молочная кислота);
- сероуглерод;
- элементарноорганические соединения жирного ряда (из них в качестве ядовитого вещества часто встречается тетраэтилсвинец);
- ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы);
- нитропроизводные и амины ароматического ряда (нитробензол, анилин);
- фенолы и фенолокислоты (фенол, крезолы, салициловая кислота);
- 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 стали производить массово. Их мировое производство к 1948 году составило 30 т.

Вторая мировая война принесла новую волну синтетических препаратов: тяжелое время, экономические и социальные бедствия привели к поискам средств, снимающих нервное напряжение. Были созданы лекарства, названные антидепрессантами. Все эти новые синтетические лекарства обладали и токсическим действием при приеме в больших дозах 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 т. п.

Неорганические яды — соли многих металлов, кислоты, щелочи, цианиды и т. д. 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 легкостью обнаружены криминалистами, даже на основе одной клинической картины отравления, без специальных анализов. Террорист может воспользоваться неорганическим ядом лишь в том случае, когда он создал себе надежное алиби либо когда ничего другого просто не остается. Достоинством неорганических ядов является простота их изготовления: они идеально подходят для «кухонных» технологий.

Органические яды бывают растительного, животного, бактериального либо синтетического происхождения. Токсины являются про-



дуктом жизнедеятельности различных живых организмов, либо получены путем сложного органического синтеза (V-газы, табун, зоман, зарин). К наиболее известным примерам органических токсинов относят яды змей, пауков, моллюсков, кураре, аконитин, ботулинтотоксин. 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 приеме внутрь вызовет токсическую слепоту, но не убьет. В то же время 150 мл метанола наверняка приведет к летальному исходу, даже если пациенту будет оказываться медицинская помощь.

Во время Второй мировой войны США начали разработку боевого отравляющего вещества 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. В наши дни на основе ботулотоксина изготавливается косметическое средство для разглаживания морщин — «Ботокс».

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. Смертельная доза цианида калия выглядит далеко не микроскопической — приблизительно 0,2 г для взрослого человека. Почти мгновенно действует синильная кислота, запаянная 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 газожидкостной хроматографии***

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

Выбор метода ГЖХ, а также ее конкретных условий 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, так как вода из-за своего диполь-



ного характера и связанных с этим адсорбционных эффектов 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 году Ф. Драверт и его коллеги 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 очень летучие эфиры азотистой кислоты или в олефины и соответствующие углеводороды. Однако две последние реакции, несмотря на их высокую чувствительность, имеют ряд ограничений, поэтому в настоящее время не применяются.

Примеры других групповых доколониных реакций.

Спирты:

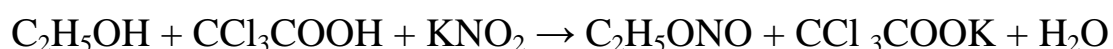
- этерификация калия этилсульфатом,
- этерификация тетраметиламмониевыми солями.

Проводится также и 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, сферо-хром-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 пропиловый спирт, добавленный к биологическому материалу, 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 (‰ — 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.

Токсикологическое исследование, помимо самого анализа, обязано включать в себя правильное оформление исследований, а также характеристики методов контроля и загрязняющих веществ, поэтому важно уметь правильно составлять акт о выполненном анализе.

Акт составляется экспертом, выполняющим анализ, и должен отражать определенные моменты исследования.

1. Введение. Указывается когда, кем и что исследовалось.

2. Предварительный осмотр доставленного материала. Подробно описываются объекты исследований: тара, упаковка, надписи, печати, состояние и характер содержимого. Далее описываются предварительные испытания и биологические исследования.

3. Химическое исследование. Подробно излагаются все операции. Описание должно быть ясным и точным, давая полную картину произведенного исследования.





4. Заключение. (Пишут: «На основании вышеописанного следует заключить, что в исследуемых объектах (следует их перечислить) не найдено.» и перечисляют вещества, на которые производилось исследование с отрицательными результатами. Далее перечисляют вещества, найденные при исследовании, и приводят их количество (на весь доставленный объект, или в процентах).

### ***Контрольные вопросы***

1. Что является предметом токсикологии?
2. Основные задачи токсикологии.
3. Дайте определения следующим понятиям: яд, токсическое вещество, отравление, токсический эффект.
4. Перечислите виды возможного токсического воздействия на организм.
5. Какие методы исследования токсичности продуктов Вам известны?
6. Что такое биотестирование?
7. Что такое адаптация и компенсация при воздействии вредных веществ?
8. Типы классификации вредных веществ и отравлений. Классификация токсических веществ по степени опасности.
9. Какие вещества называют пестицидами?
10. Классифицируйте пестициды:
  - по производственному назначению;
  - химическому составу;
  - санитарно-гигиеническому назначению.
11. Какое воздействие способны оказывать пестициды на организм человека?
12. Какое влияние на организм человека оказывают хлорорганические соединения?
13. Дайте определения понятиям: период полураспада, смертельная доза, среднесмертельная доза, порог действия, ПДК.
14. Какие организмы (по способу питания) накапливают наибольшее количество пестицидов?
15. Дайте определения понятиям: депонирование, летальный синтез, коагуляция, выведение токсичных веществ.
16. Дайте определения понятиям: антидот, антидотная терапия, детоксикация.
17. Обоснуйте необходимость применения или запрета применения пестицидов в сельском хозяйстве.
18. На какие органы или системы органов пестициды оказывают действие в первую очередь? Ответ обоснуйте.



# ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

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 подлинность. Для определения подлинности лекарственных веществ используют многочисленные методы. В современных фармакопеях упор делается на физико-химические методы.

### *Основные физические методы*

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 она позволяет устанавливать подлинность препарата при наличии стандартного образца или заведомой пробы. Бывают, однако, и исключения. Например, рацемическая сульфокамфорная кислота плавится при более высокой температуре, а различные кристаллические формы индометацина отличаются температурой плавления. Данный метод является одним из показателей, позволяющих характеризовать как чистоту продукта, так и его подлинность.

Для некоторых препаратов используют такой показатель, как температура затвердевания. Еще одним показателем, характеризующим вещество, является температура кипения или температурные пределы перегонки. Этим показателем характеризуют жидкие вещества, например этиловый спирт. Температура кипения — менее характеристичный показатель, сильно зависящий от давления атмосферы, возможности образования смесей или азеотропов, поэтому применяется редко.



Среди других физических методов следует отметить определение плотности, вязкости. Методом, характеризующим подлинность препарата, является также определение его растворимости в различных растворителях. Наряду с температурой плавления, растворимость вещества является одним из параметров, по которому устанавливают подлинность и чистоту почти всех лекарственных веществ. В фармакопее установлена ориентировочная градация веществ по растворимости от очень легко растворимых до почти нерастворимых. 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 следует отнести:

- спектральные методы (УФ-спектроскопия, спектроскопия в видимом свете, ИК-спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгеновские методы анализа, ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ);
- сорбционные методы анализа (тонкослойная хроматография, газожидкостная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, элетрофорез, ионофорез, гель-хроматография);
- массовые методы анализа (масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия);
- электрохимические методы анализа (полярография, электронный парамагнитный резонанс);
- 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. Эту область также 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, так как 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. Спектр флуоресценции и спектр возбуждения флуоресценции очень индивидуальны, но сильно зависят от среды, в которой растворено данное вещество.

Флуоресцентную спектроскопию чаще используют для количественного определения, особенно малых концентраций, поскольку он является одним из наиболее чувствительных.

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

Сорбционные методы анализа очень широко применяются 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 выделяют тонкослойную хроматографию, жидкостную колоночную (аналитическая и препаративная, в том числе высокоэффективная жидкостная), газожидкостную хроматографию, гель-фильтрацию, ионофорез. Два последних метода применяются для анализа сложных белковых объектов. Существенным недостатком методов является их относительность, то есть хроматография может характеризовать вещество и его количество только при сравнении со стандартным веществом. Однако следует отметить как существенное достоинство высокую достоверность метода и точность, поскольку 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, особенно содержащих хиральные атомы углерода, потому что определить подлинность оптически активного вещества другими методами сложно или вовсе невозможно. Стандарт-

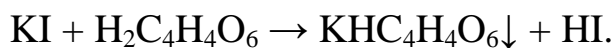


ный образец должен разрабатываться и выпускаться на основании разработанной и утвержденной фармакопейной статьи. В России существуют и применяются всего несколько стандартных образцов и для анализа используют чаще всего так называемые РСО — рабочие стандартные образцы,готавливаемые непосредственно, перед опытом, из заведомых субстанций или соответствующих веществ.

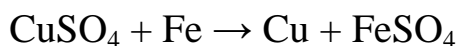
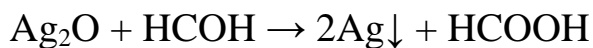
### *Химические методы установления подлинности*

Установление подлинности лекарственных веществ химическими методами используется главным образом для неорганических лекарственных веществ, так как иных методов чаще всего нет или они требуют сложной и дорогой аппаратуры. Неорганические элементы легко идентифицируются методами атомно-абсорбционной или рентгеновской спектроскопии. Эти методы включают в себя ряд реакций.

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



*Окислительно-восстановительные реакции.* Их 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.



## ***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 в целом пиролизом, либо пиролизом с серной кислотой. Сера определяют по сероводороду реакцией с нитропруссидом калия или солями свинца. Йод также определяют пиролизом по выделению элементарного йода. Из всех этих реакций особый интерес представляет идентификация мышьяка как метод контроля примесей.

## ***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, то есть 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.

Необходимо обратить внимание, что проблема подлинности лекарственных веществ является ключевой, так как этот факт определяет безвредность, безопасность и эффективность лекарственного средства. Именно поэтому такому показателю необходимо уделять большое внимание и подтверждать подлинность вещества одним методом недостаточно.

## ***Общие требования к испытаниям на чистоту***

Еще одним 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: 1) оказывающие фармакологическое действие на организм; 2) указывающие на степень очистки вещества. По-





следние не влияют на качество препарата, но в больших количествах снижают его дозу и соответственно уменьшают активность препарата. Именно 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 методом.

Физические и химические свойства веществ и их растворов дают ориентировочное представление о наличии примесей в лекарственных препаратах и регламентируют их пригодность для использования. Следовательно, 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.

Показатель цветности также необходим при анализе. 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).

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 для обнаружения примесей органических веществ используют 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.

Необходимо определять кислотность, щелочность, pH. 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 ( $CO_2$ ,  $NH_3$ ) из атмосферы.



Для ряда лекарственных средств (и обязательно для всех инъекционных растворов), согласно нормативно-технической документации (НТД), 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) титриметрическим методом (например, для установления допустимого предела содержания йодоводородной кислоты, образующейся при хранении 10%-ного спиртового раствора  $I_2$ , проводят титрование щелочью (не более 0,3 мл 0,1 моль/л NaOH по объему титранта); раствор формальдегида титруют щелочью в присутствии фенолфталеина).

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

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

При определении качества лекарства выявляют летучие вещества и количество 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, абсорбированно связанной, химически связанной (гидратно- и кристаллогидратной) или свободной. Для определения летучих веществ и воды используют методы высушивания, дистилляции и титрование раствором Фишера.

Недопустимые примеси:

а) примеси, имеющие токсический характер (примесь 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 свидетельствует 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 выявления 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 идентифицировано лекарственное вещество 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***

- Высокая чувствительность и специфичность основной реакции.
- Простота и доступность методики.
- Доступность в практике применяемых реактивов.
- Быстрота выполнения.
- Взаимодействие анализируемого вещества с титрантом должно протекать стехиометрически, до конца.
- Возможность фиксации точки эквивалентности.
- Минимальный расход реактивов и образца.
- Точность метода.
- 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), измерении 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 на их физиологическом воздействии либо на организм животных, либо на тест-микроорганизмы. Применяют биологические методы, когда с помощью физико-химических или химических методов не удастся сделать заключение о чистоте или количестве действующего вещества или сумме действующих веществ. Примером могут служить некоторые антибиотики, эритромицин, канамицин, суммарные экстракты сердечных гликозидов, ядовитые вещества, например яд змей и пчел. Так, токсичность яда пчел исследуют на голубях и обозначают в голубиных единицах. Биологическую оценку эффективности препаратов наперстянки, горицвета, строфанта проводят на лягушках, кошках или голубях и выражают соответственно: лягушачьи единицы действия (ЛЕД), кошачьи единицы действия (КЕД) или голубиные единицы действия (ГЕД). Антибиотики, которые не удастся 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 и для оценки пирогенности растворов лекарственных средств.

### ***Контрольные вопросы***

1. Понятие качества лекарственных средств.
2. Современные требования к качеству лекарственных средств.
3. Аналитическое обеспечение качества лекарственных средств в соответствии с требованиями международных стандартов.
4. Характеристика видов контроля лекарственных средств внутриаптечного приготовления.
5. Особенности внутриаптечного контроля. Что подразумевается под «экспресс-анализом» лекарственных препаратов?
6. Стандартизация лекарственных средств. НД как стандарт. Виды НД на лекарственные средства, их характеристика.
7. Государственная фармакопея, определение. Основные части ГФ XIII издания.
8. Контроль качества лекарств в контрольно-аналитических лабораториях. Правила сертификации.
9. Оценка качества лекарственных средств, приготовленных в аптеках в соответствии с требованиями приказа МЗ РФ № 305 от 16.10.1997. Перечень показателей, по которым устанавливается недовольствительность приготовления лекарств.



10. Фармацевтический анализ. Виды фармацевтического анализа. Отличия фармакопейного и экспресс-анализа.

11. Классификация лекарственных форм и особенности их анализа.

12. Экспресс-анализ лекарственных средств внутриаптечного приготовления. Основные требования к приемам проведения экспресс-анализа.

13. Перечислите и дайте краткую характеристику физико-химическим методам, используемым в экспресс-анализе лекарственных средств.

14. Какие требования предъявляются к определению подлинности ингредиентов в сложных лекарственных формах и чем они отличаются от испытания подлинности индивидуальных лекарственных веществ?

15. На чем основан выбор реакций для испытания подлинности ингредиентов, входящих в состав лекарственных форм? Какие требования предъявляются к количественному анализу ингредиентов в сложных лекарственных формах?

16. На чем основан выбор методик количественного определения ингредиентов в сложных лекарственных формах?



# АНТИБИОТИКИ. КЛАССИФИКАЦИЯ. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

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, применяясь 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 антибиотика снижается со временем, что обуславливается формированием резистентности у микроорганизмов.

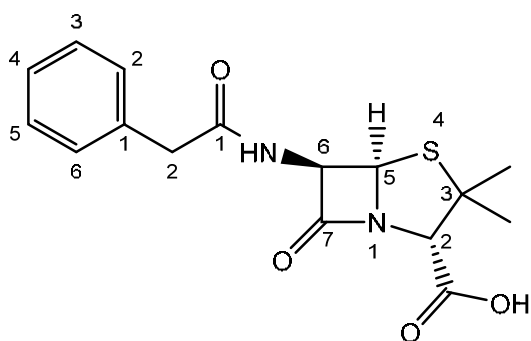
В качестве лекарственных препаратов используют естественные антибиотики, а также их полусинтетические производные и синтетические аналоги, обладающие способностью подавлять возбудителей различных заболеваний в организме человека.

По химическому строению антибиотики делят на несколько групп.

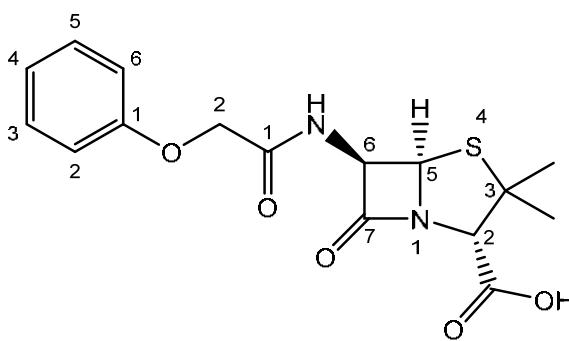
А. Бета-лактамы антибиотики.

1. Пенициллины.

а) Природные пенициллины:



Бензилпенициллин

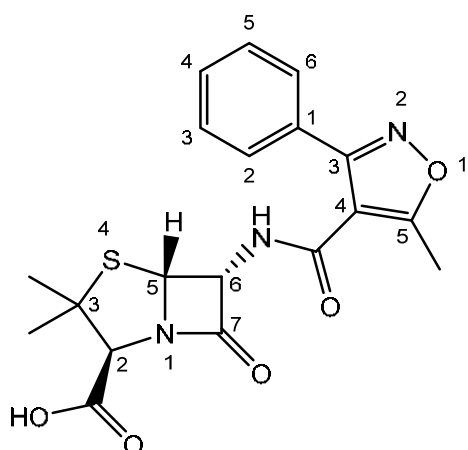


Феноксиметилпенициллин

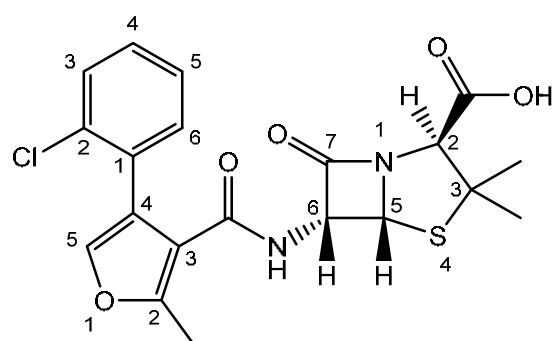




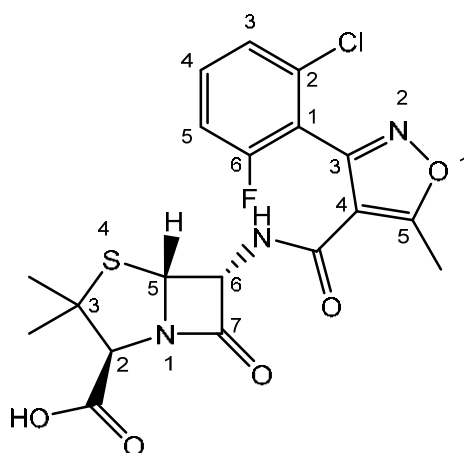
б) Полусинтетические пенициллины:  
 – пеницилиназоустойчивые с преимущественной активностью  
 в отношении стафилококков:



Оксациллин

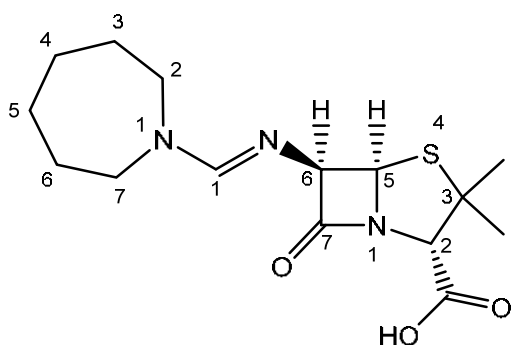


Клоксациллин

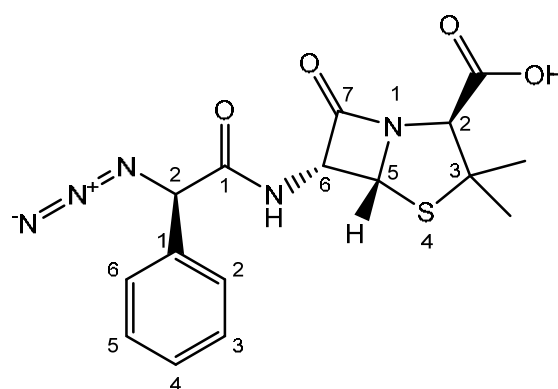


Флуклоксациллин

– с преимущественной активностью в отношении грамотрица-  
 тельных бактерий (амидинопенициллины):



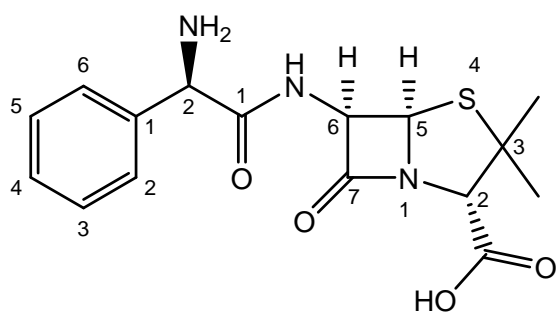
Амдиноциллин (Мециллинам)



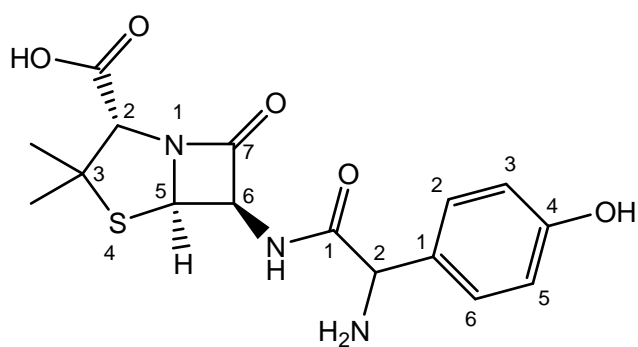
Азидоциллин



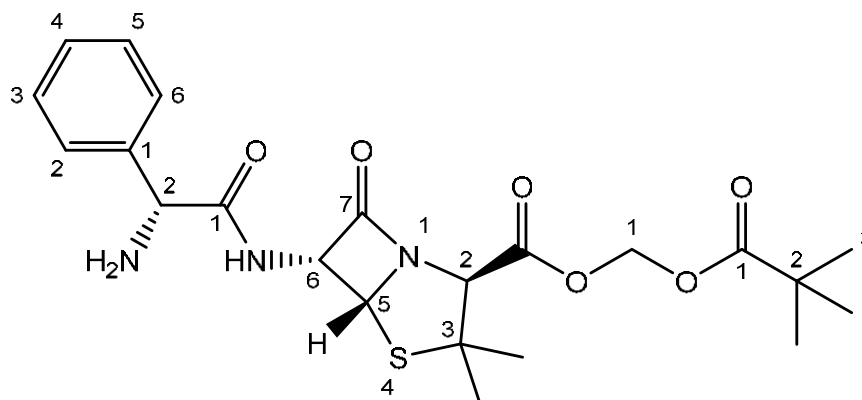
– широкого спектра действия (аминопенициллины):



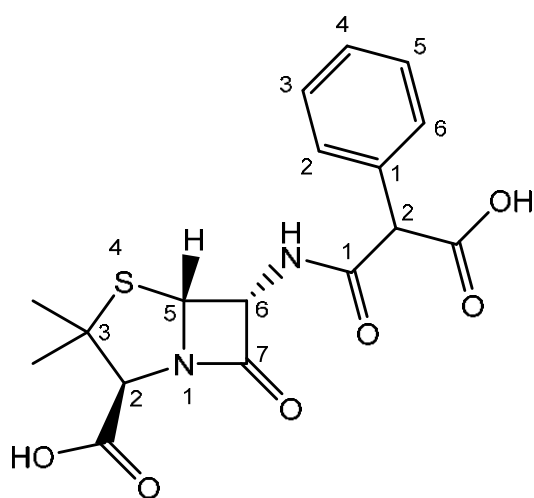
Ампициллин



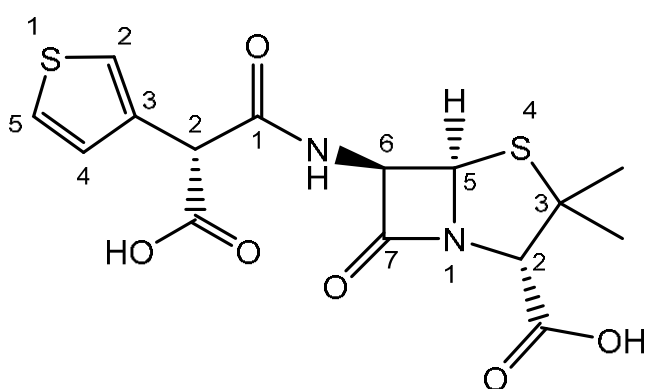
Амоксициллин



Пивампициллин



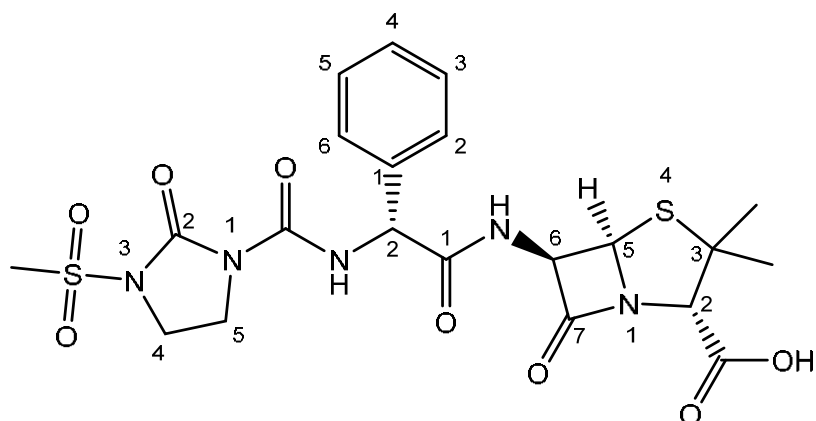
Карбенициллин



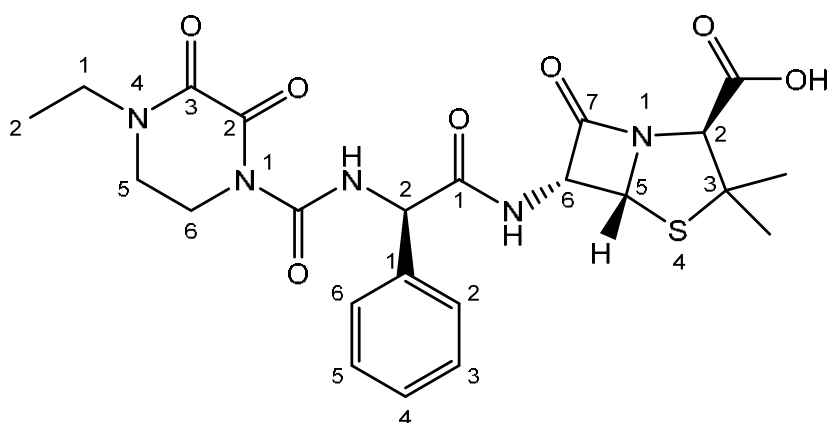
Тикаришин



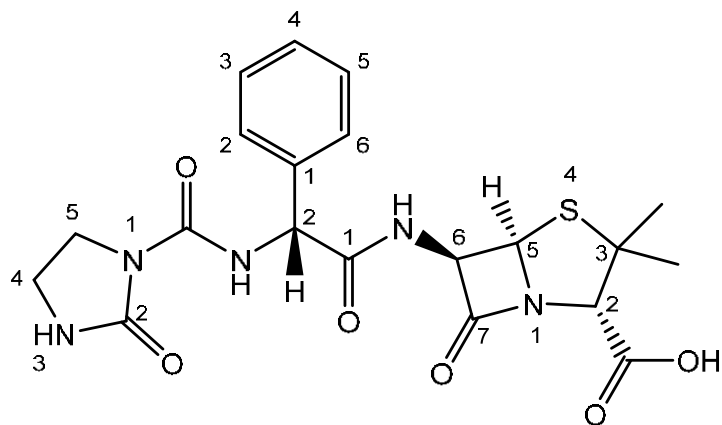
– широкого спектра действия, особенно высокоактивные в отношении синегнойной палочки и других грамотрицательных бактерий (карбокси- и уреи-допенициллины)



Азлоциллин



Мезлоциллин

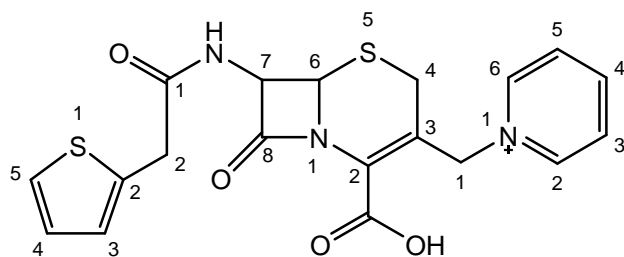


Пиперациллин

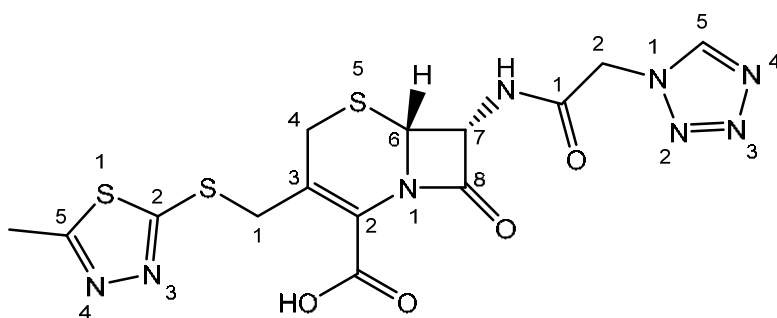


## 2. Цефалоспорины.

а) Первое поколение: цефалоридин, цефазолин и др.

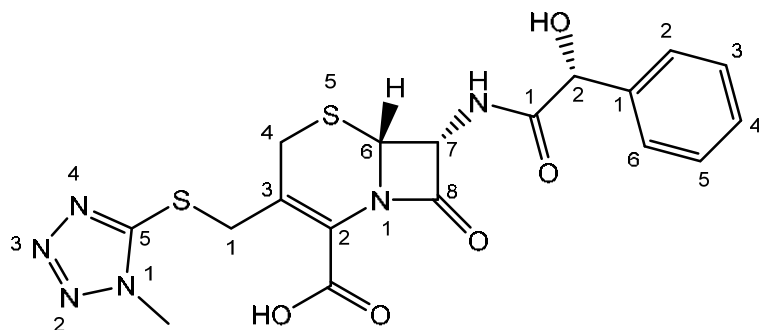


Цефалоридин

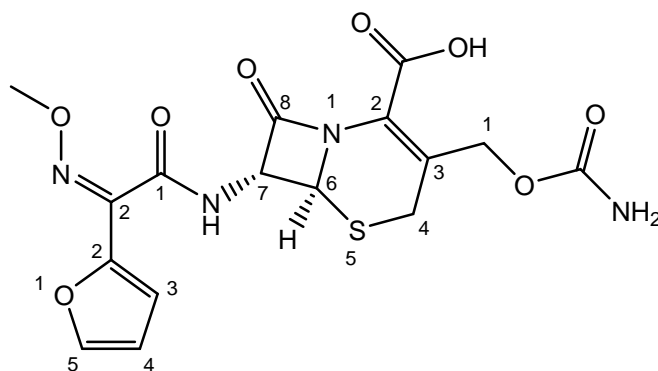


Цефазолин

б) Второе поколение: цефамандол, цефуроксим и др.



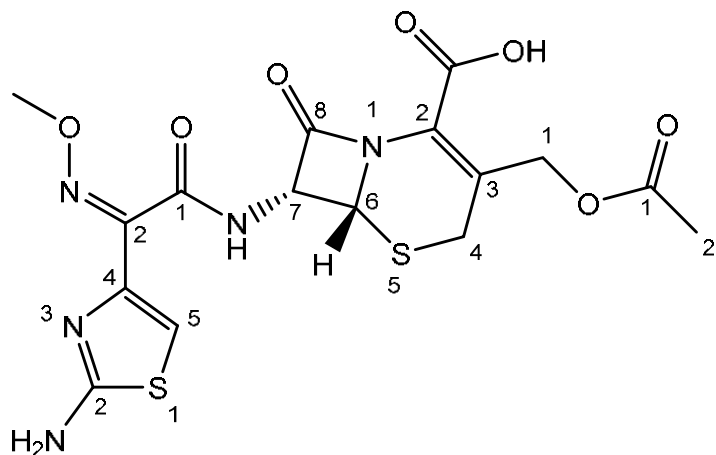
Цефамандол



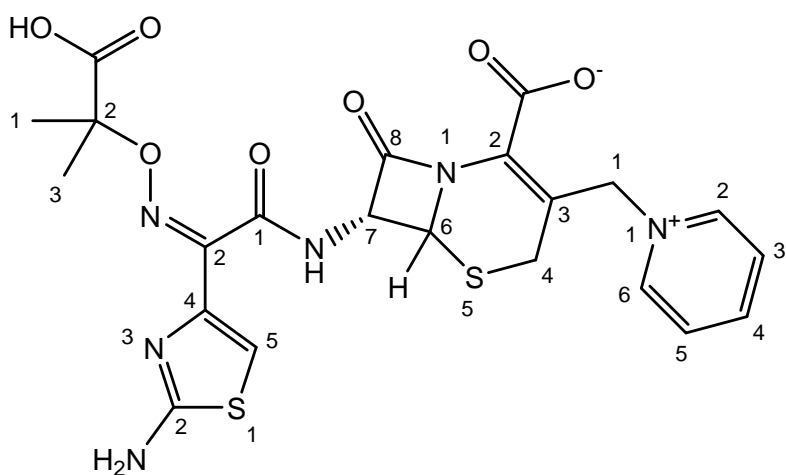
Цефуроксим



в) Третье поколение: цефотаксим, цефтазидим и др.

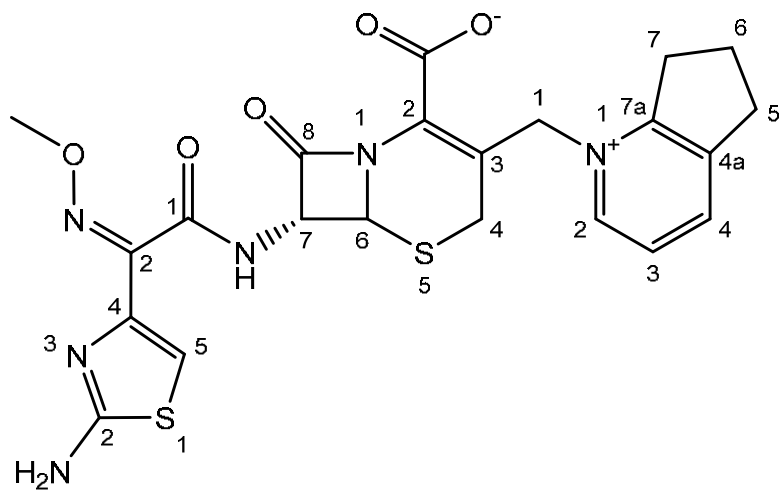


Цефотаксим



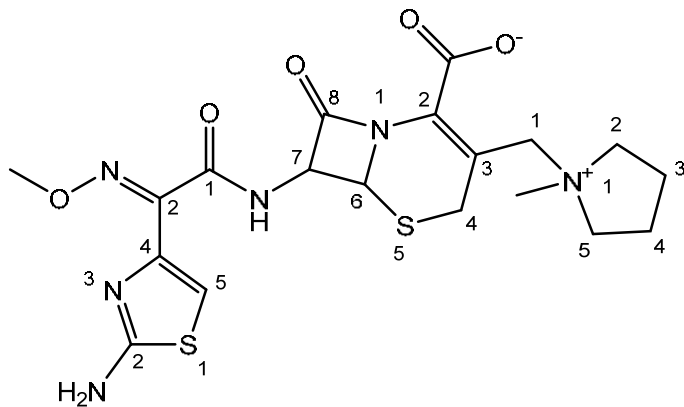
Цефтазидим

г) Четвертое поколение: цефпиром, цефепим и др.



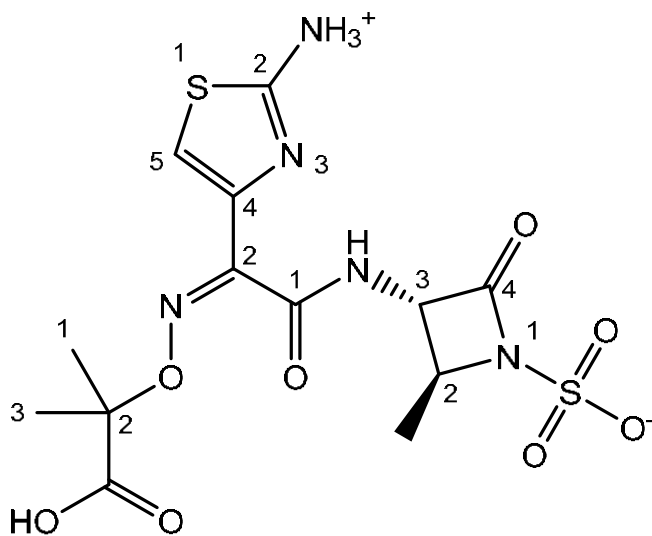
Цефпиром





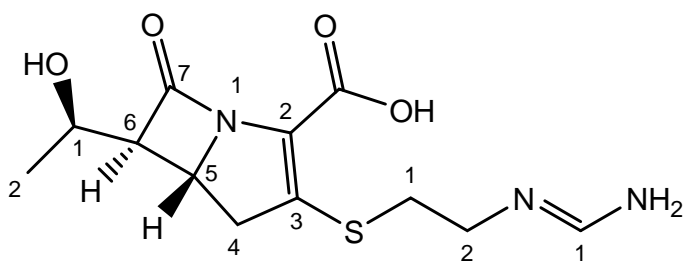
Цефепим

### 3. Монобактамы: азтреонам.

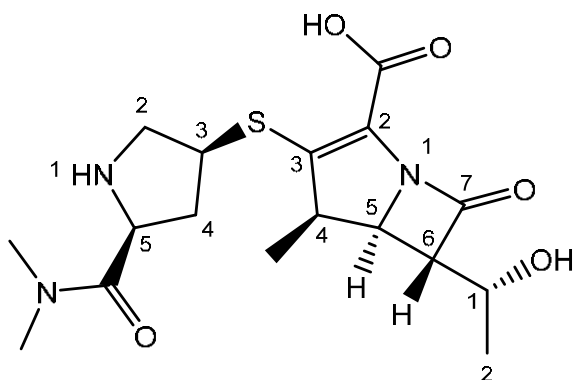


Азтреонам

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



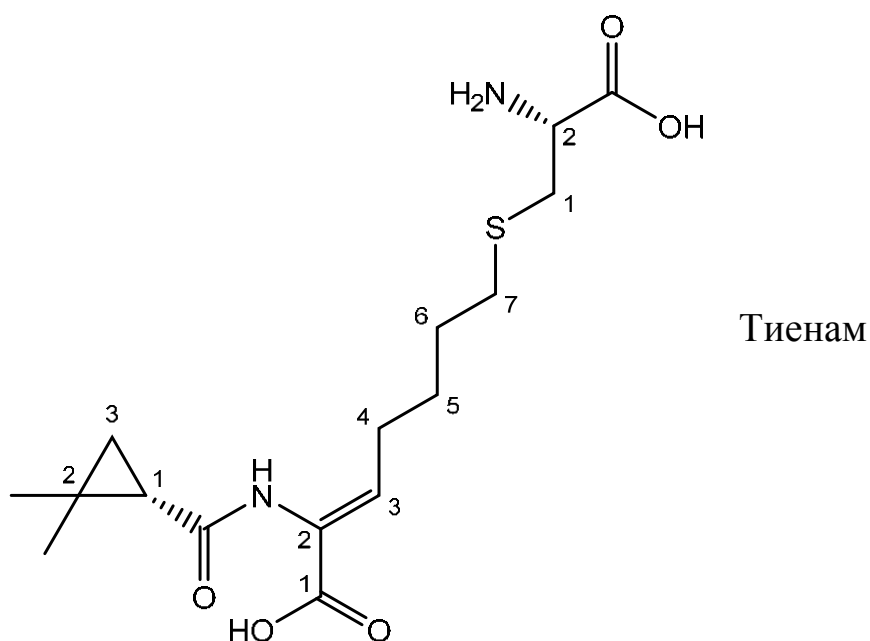
Имипенем



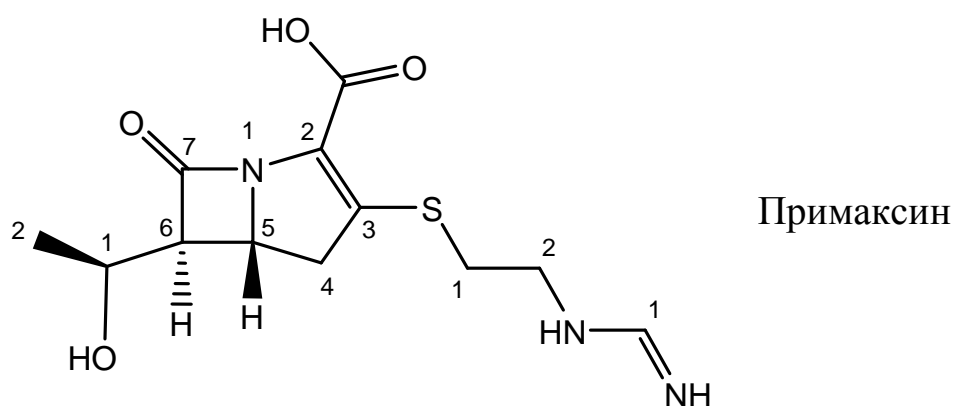
Меронем



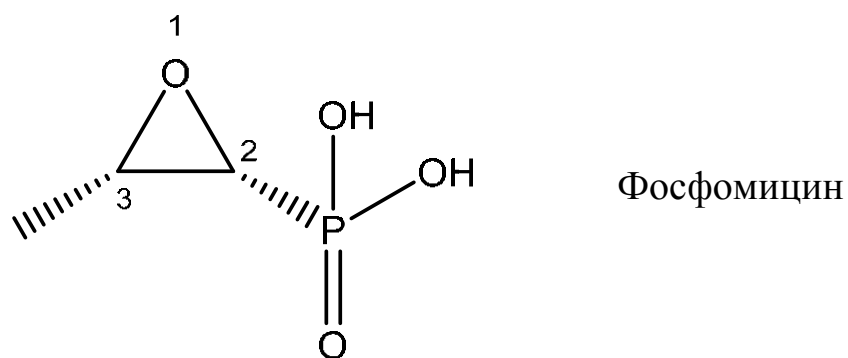




Циластатин и имипенем являются основными компонентами тиенама.

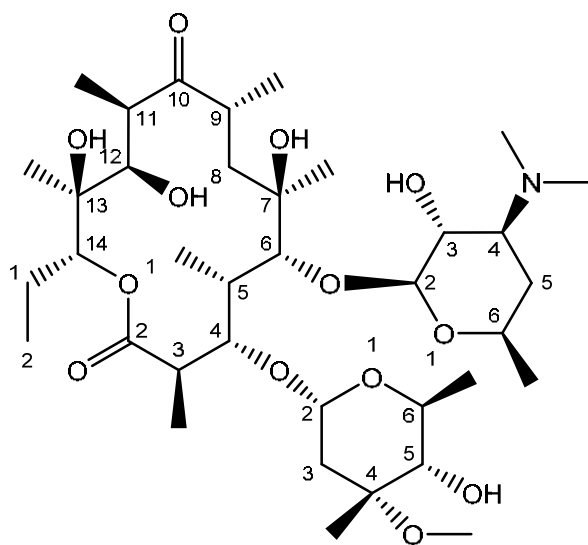


Б. Фосфомицин (циститы, инфекции мочевыводящих путей).

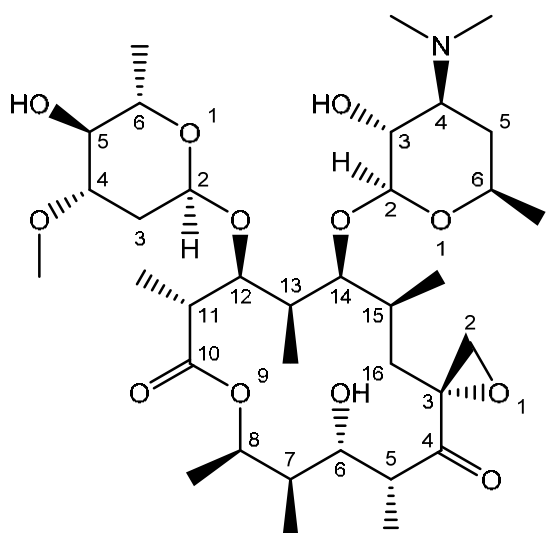


## В. Макролиды.

а) Первое поколение: эритромицин, олеандомицин.

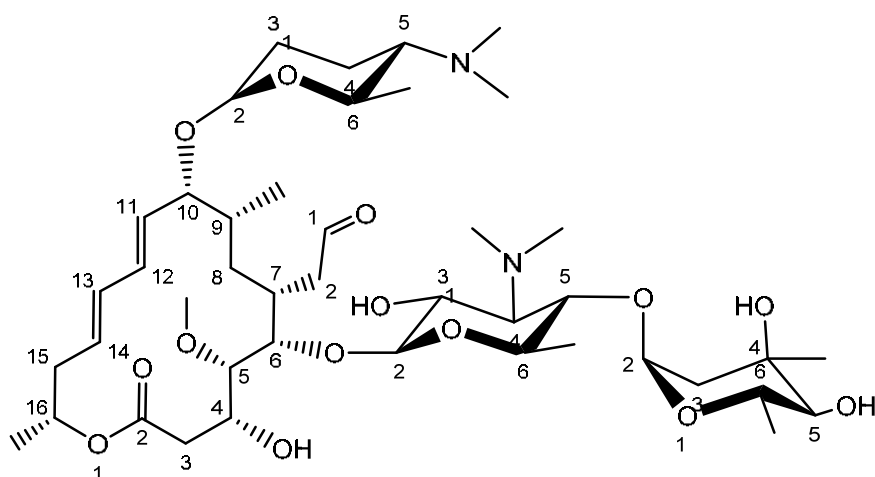


Эритромицин



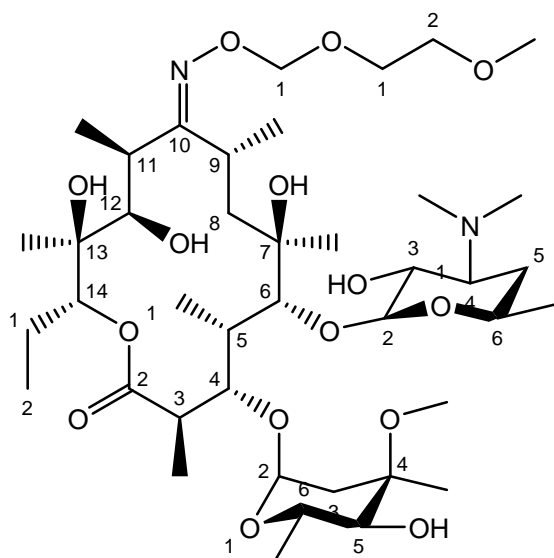
Олеандомицин

б) Второе поколение: спирамицин (ровамицин), рокситромицин (рулид), кларитромицин (клацид).

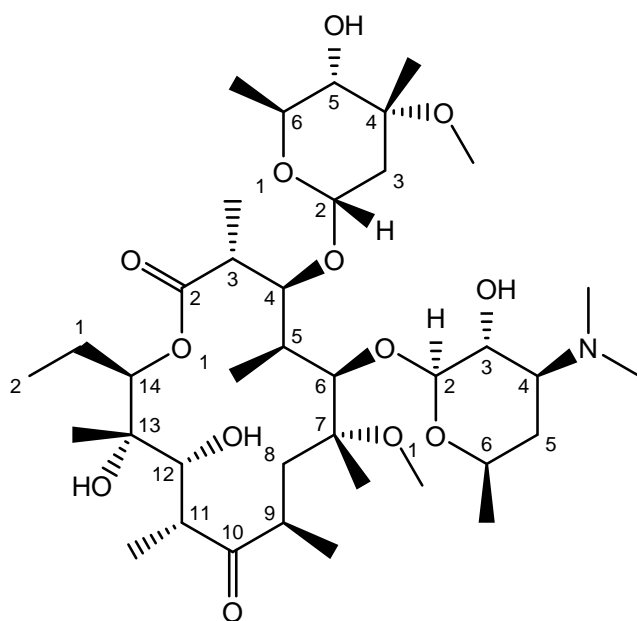


Спирамицин  
(ровамицин)



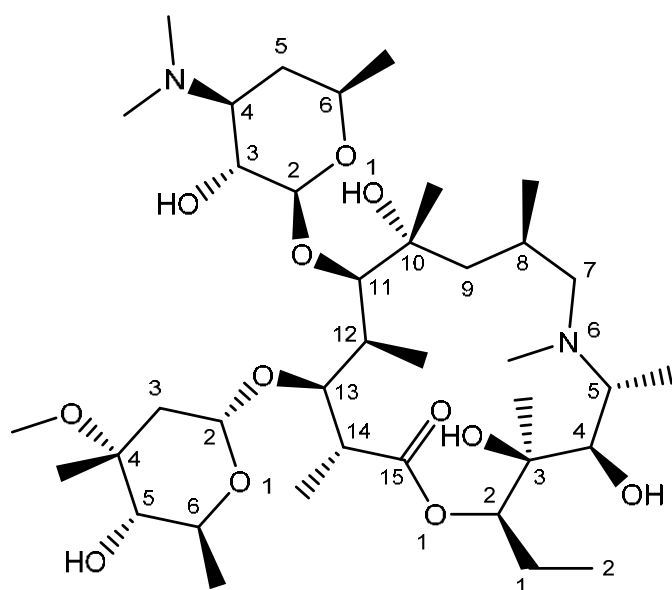


Рокситромицин  
(рулид)



Кларитромицин  
(клацид)

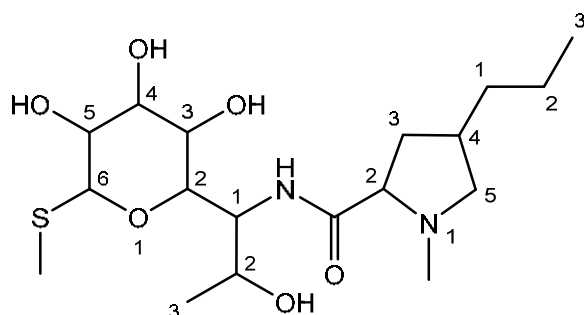
в) Третье поколение: азитромицин (сумамед).



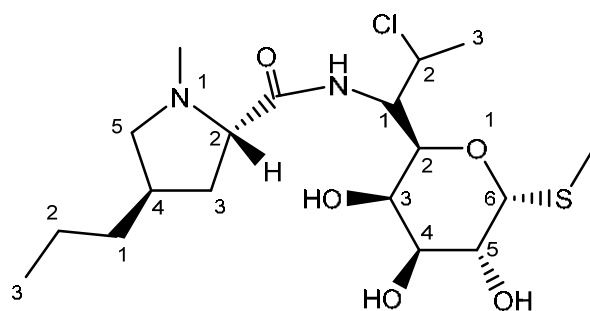
Азитромицин



Г. Линкозамиды: линкомицин, клиндамицин.

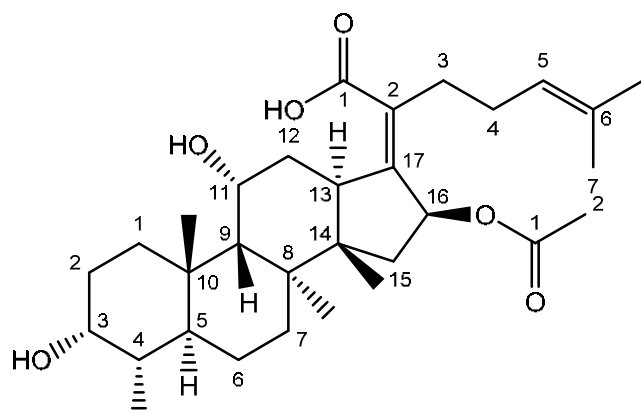


Линкомицин



Клиндамицин

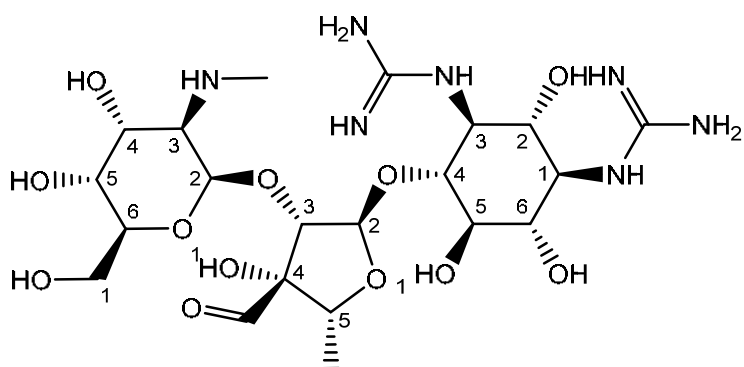
Д. Фузидин.



Фузидин

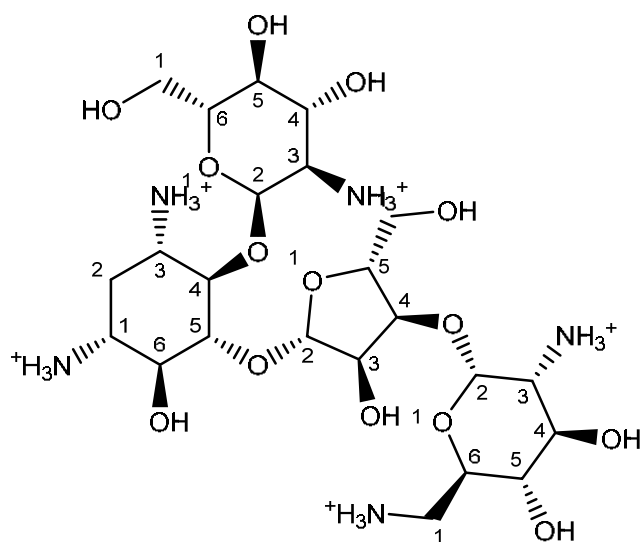
Аминогликозиды.

а) Первое поколение: стрептомицин, мономицин, канамицин.

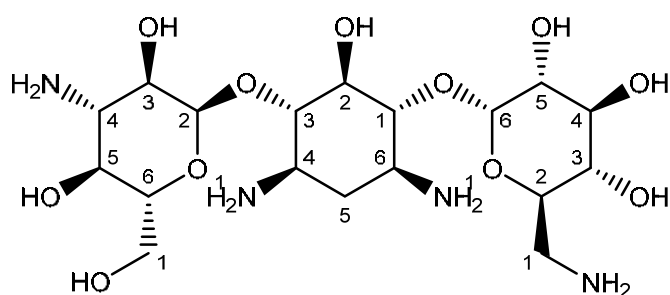


Стрептомицин



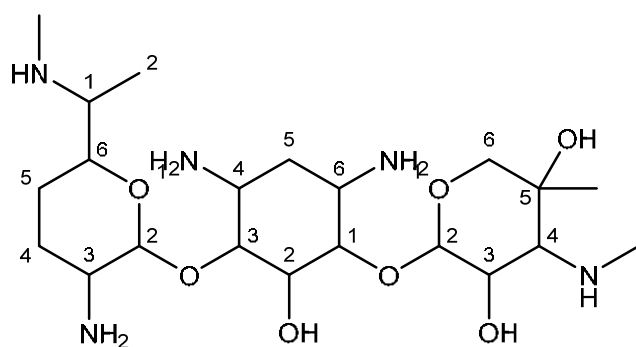


Мономицин



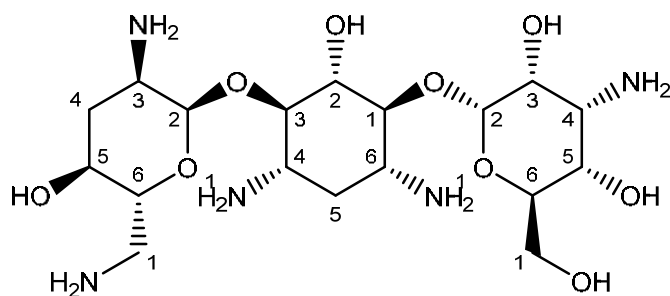
Канамицин

б) Второе поколение: гентамицин.



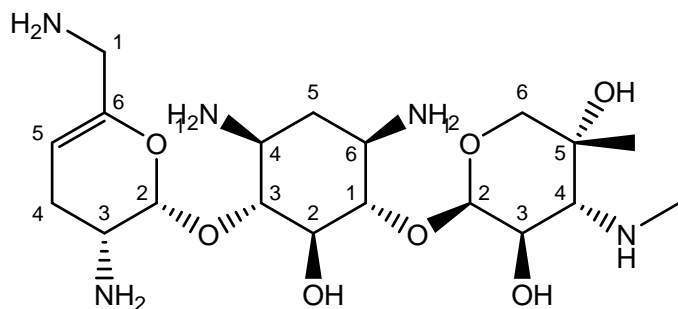
Гентамицин

в) Третье поколение: тобрамицин, сизомицин, амикацин, нетильмицин.

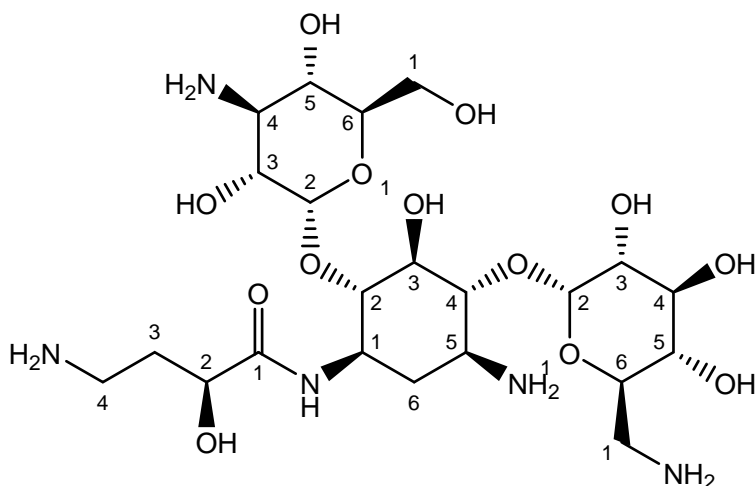


Тобрамицин

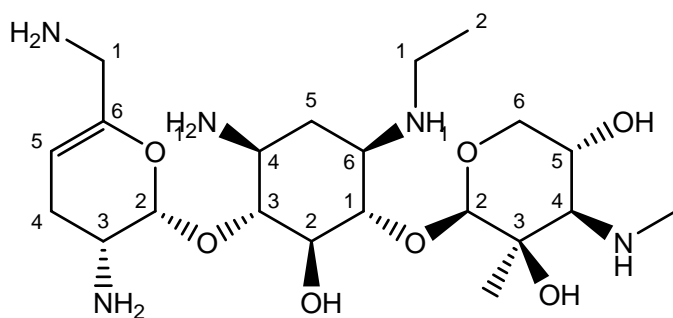




Сизомицин

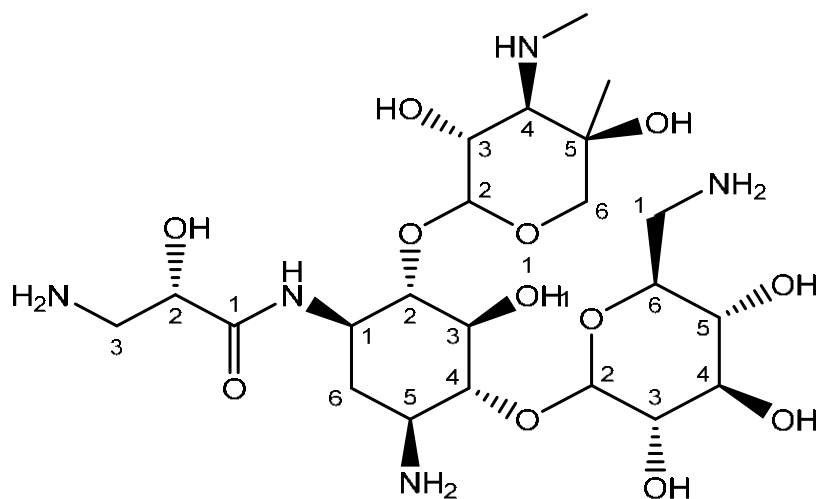


Амикацин



Нетильмицин

г) Четвертое поколение: изепамицин.

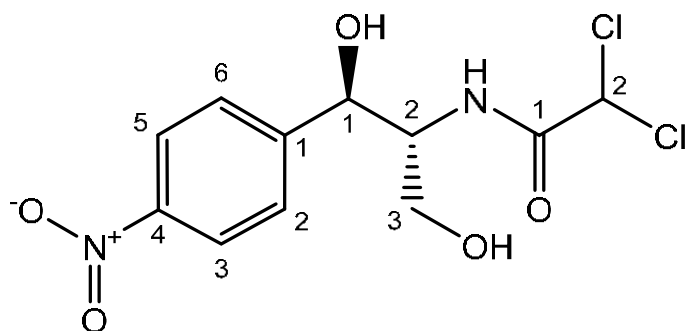


Изепамицин





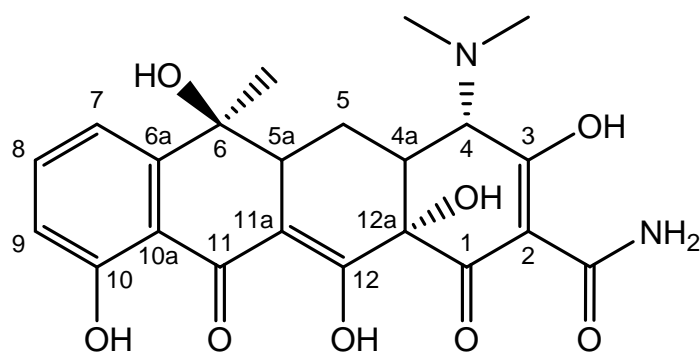
Ж. Левомецетин.



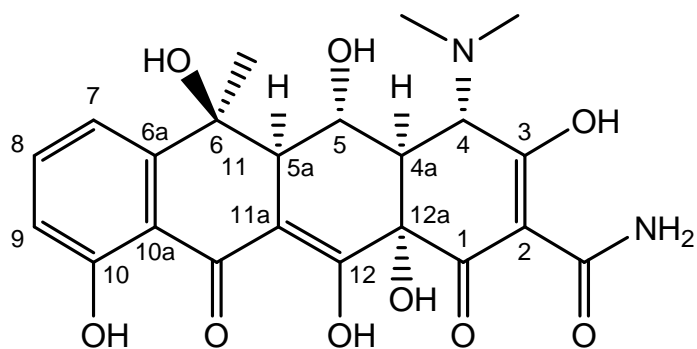
Левомецетин

### 3. Тетрациклины.

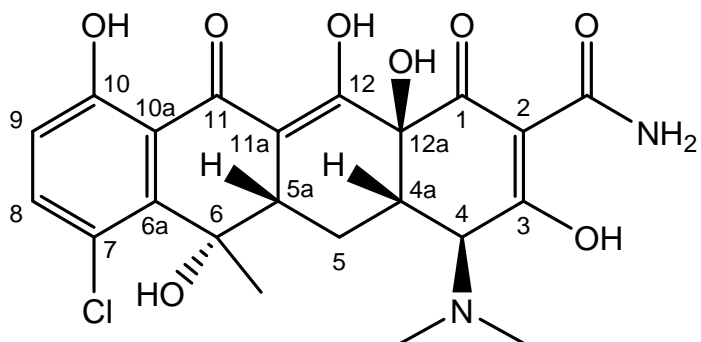
а) естественные: тетрациклин, окситетрациклин, хлортетрациклин;



Тетрациклин



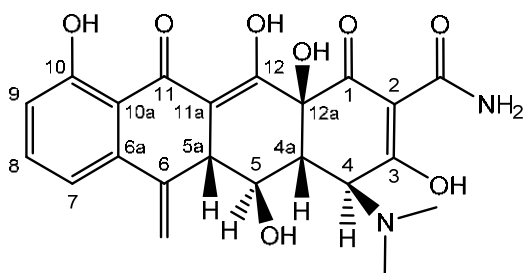
Окситетрациклин



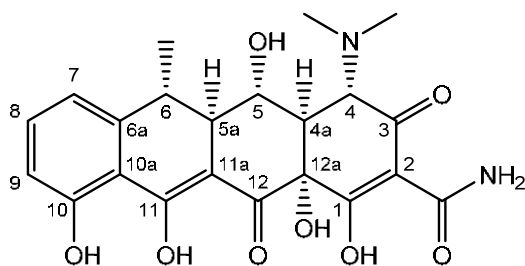
Хлортетрациклин



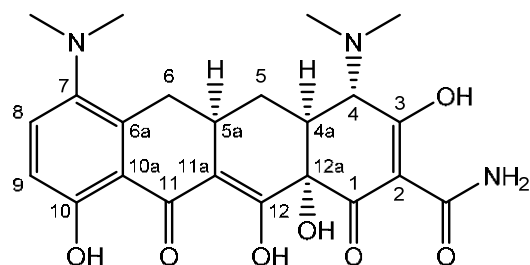
б) полусинтетические: метациклин, доксициклин, миноциклин, морфоциклин.



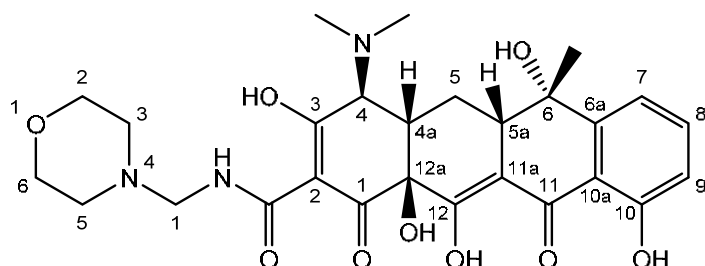
Метациклин



Доксициклин

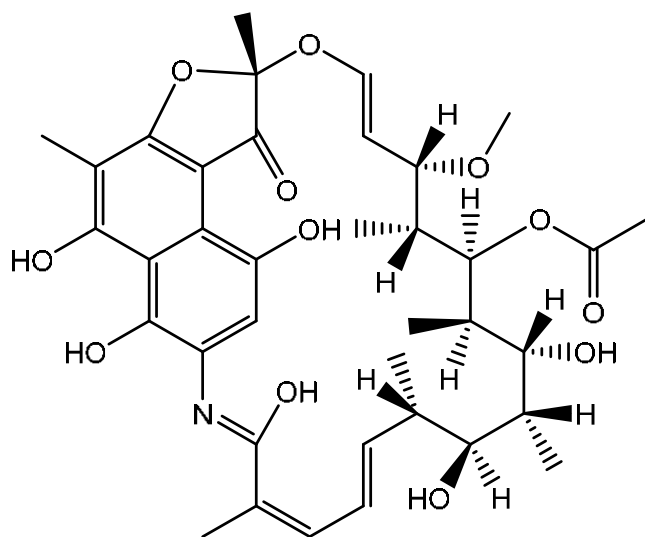


Миноциклин



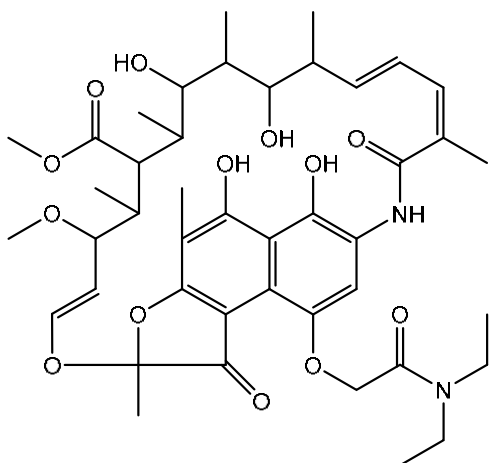
Морфоциклин

И. Рифамицины: рифоцин, рифамид, рифампицин.

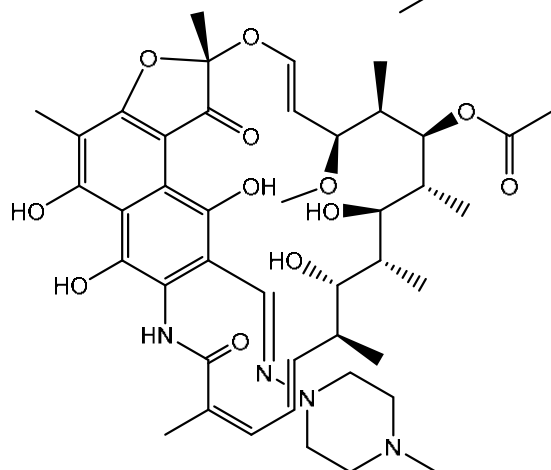


Рифоцин



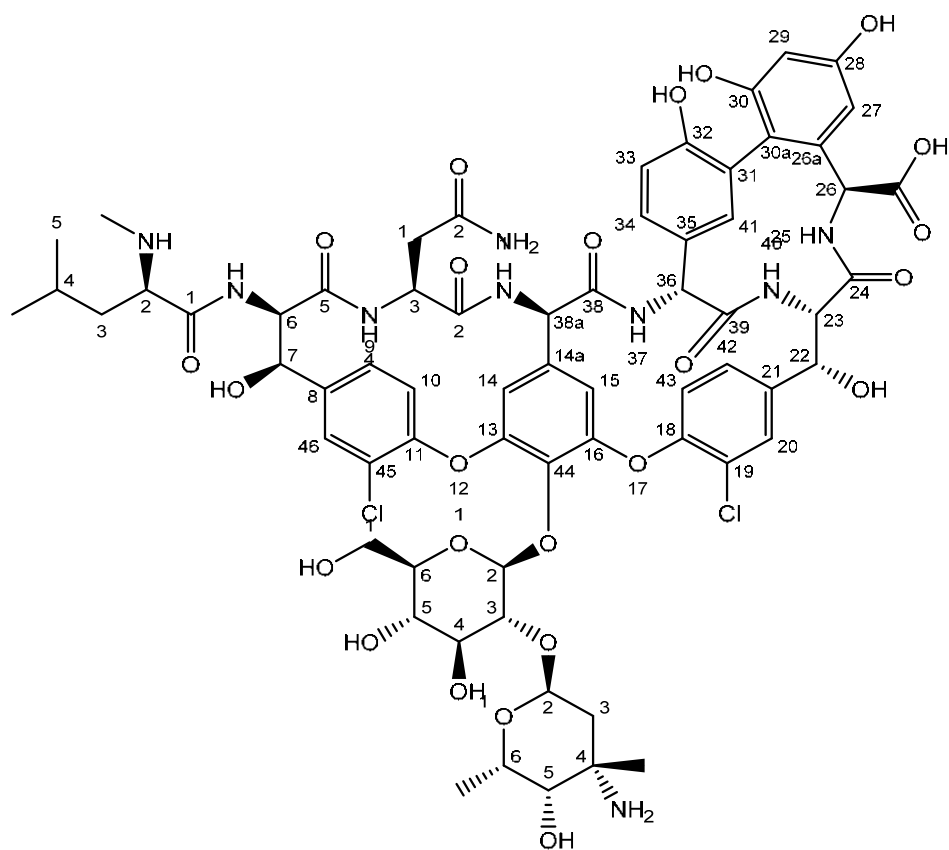


Рифамид



Рифампицин

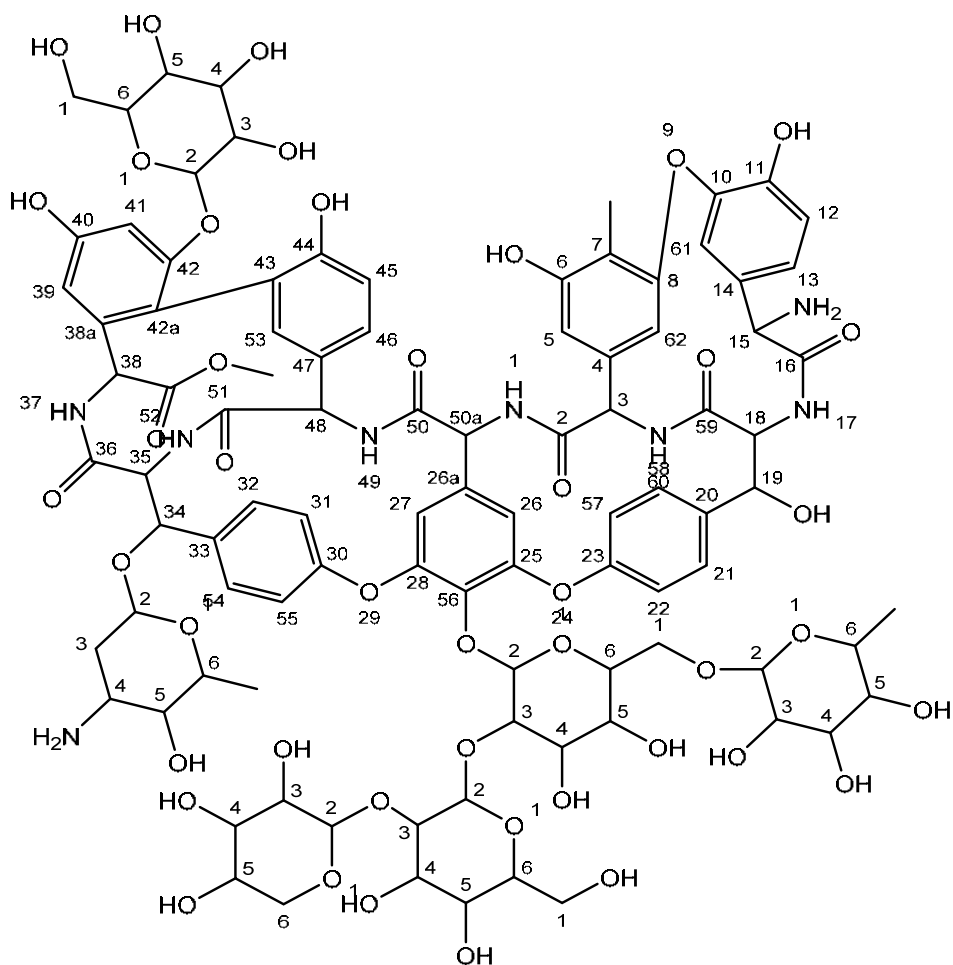
# К. Гликопептидные антибиотики: ванкомицин.



Ванкомицин

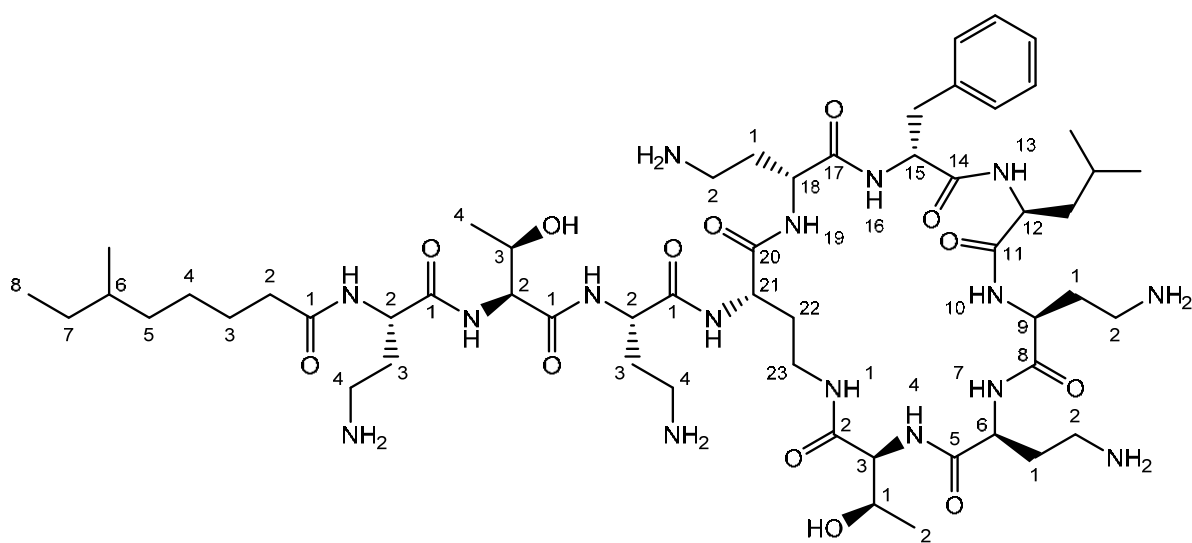


Л. Ристомидин.



Ристомидин

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

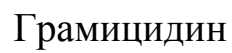


Полимиксин В

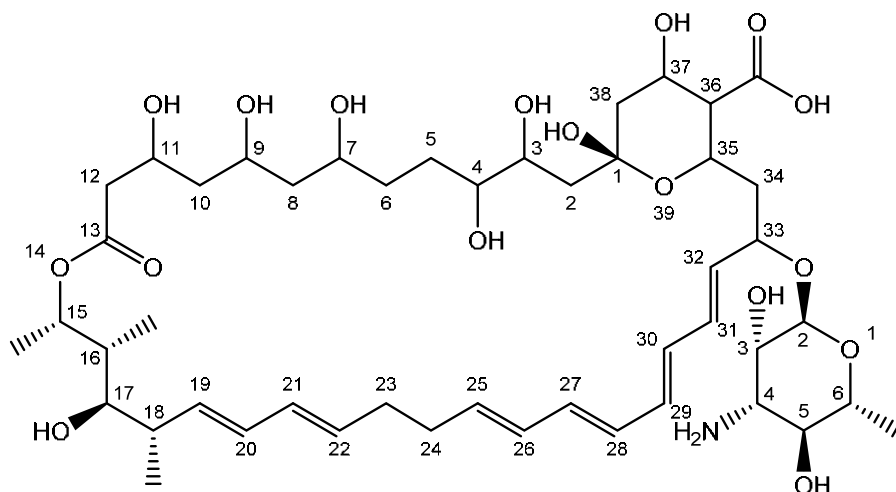




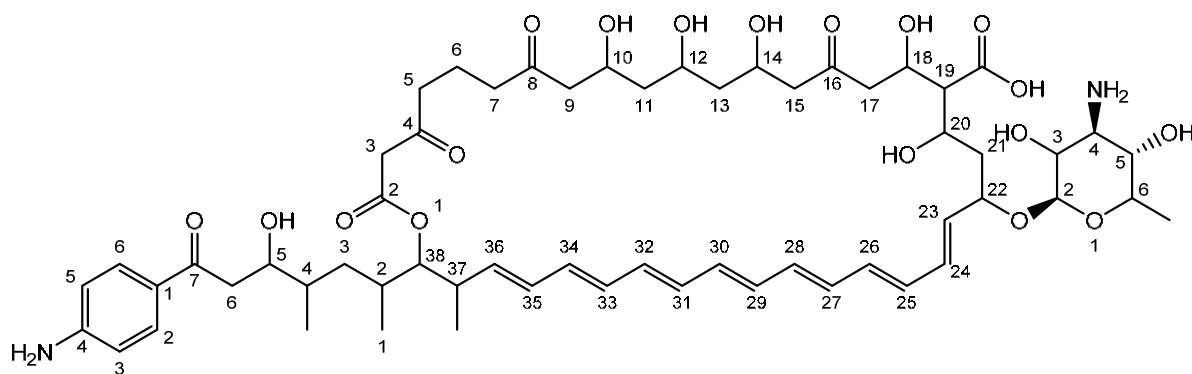
Н. Грамицидин.



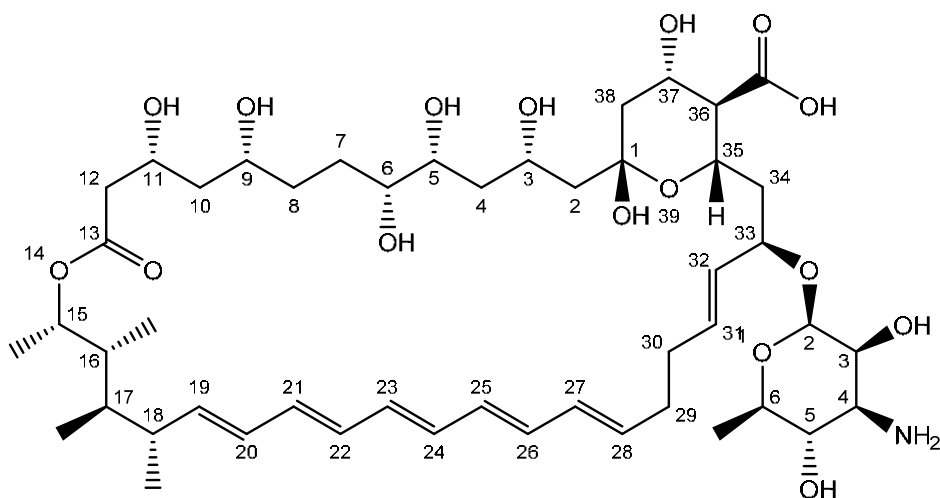
О. Полиеновые антибиотики: нистатин, леворин, амфотерицин В.



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 содержатся три асимметрических атома углерода — 3-, 5-, 6-.

Механизм действия пенициллинов связан с ингибированием биосинтеза белков клеточных стенок грамположительных бактерий (стрептококки, стафилококки, пневмококки). Вместе с этим 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). Эти соединения, подобно бета-лактамным антибиотикам, содержат лактамное кольцо и способны необратимо ингибировать бета-лактамазы. Сами же ингибиторы бета-лактамаз обладают весьма слабой антимикробной активностью, однако при сочетании с антибиотиками создаются условия для проявления антимикробных свойств. Комбинированное применение их с антибиотиками повышает устойчивость и активность последних. Использование 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. Нормативно-техническая документация (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 сов-



падению с максимумами светопоглощения соответствующих стандартных образцов в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

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 внутрикомплексные соли красного цвета.

Препараты пенициллина отличают друг от друга по различной окраске продуктов реакции с хромотроповой кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Ампициллин, благодаря 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, а натриевую и калиевую соли бензилпенициллина также на термостабильность.

Количественное определение, согласно государственной фармакопее, состоит из двух этапов: определение суммы пенициллинов и установление содержания соответствующего препарата.

При анализе препаратов природных пенициллинов (натриевая, калиевая, новокаиновая соли 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 шестичленным тиазиновым циклом.

Цефалоспорины, подобно пенициллинам, ингибируют транспептидазу 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 используют некоторые хроматографические методы. До недавнего времени была наиболее распространена бумажная хроматография (восходящая, нисходящая, круговая, центрифужная, одно- и двумерная бумажная; на бумаге, пропитанной буферами; на ионообменной бумаге и т. п.), однако впоследствии стала широко распространяться тонкослойная хроматография — 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, чтобы разделить тетрациклины, которые могут формировать хелаты, использовали пластинки с силикагелем, пропитанным раствором динамтриевой соли ЭДТА. Известны примеры хроматографического анализа антибиотиков на пластинках с целлюлозой, сефадексом и активированным углем.

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

Высокоэффективная жидкостная хроматография — наиболее эффективный метод анализа органических проб сложного состава. Процесс анализа пробы делится на два 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, который подключен к выходу хроматографической колонки.

Вместе с тем высокоэффективная жидкостная хроматография не лишена и некоторых недостатков. При переходе от одного антибиотика к другому часто бывает необходимо менять систему растворителей и режим детектирования. Кроме того, в отличие от бумажной и тонкослойной хроматографии, нет возможности 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.

Наиболее часто применяются и такие методы количественного определения антибиотиков, как колориметрия и спектрофотометрия в видимом свете.

Основным достоинством колориметрических методов определения являются их простота, скорость и сравнительно высокая точность, недостатком — малая специфичность.

Для колориметрического определения антибиотики превращают в окрашенные производные. Используют цветные реакции либо с самими антибиотиками, либо с продуктами их расщепления. Например, тетрациклиновые антибиотики образуют окрашенные комплексы с хлорным железом в кислой среде. Стрептомицин расщепляют едким натром до мальтола, который дает цветную реакцию с хлорным железом или с реактивом Фелинга. Антибиотики группы фенола или ароматических аминов со свободным орто- или пароположением можно обычно перевести в азокрасители путем 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. Например, подобным образом определяют 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, поэтому определять



их спектрофотометрически можно непосредственно. Недостатком является тот факт, что присутствие посторонних веществ мешает определению в значительно большей мере, нежели при колориметрии или спектрофотометрии в видимом свете, следовательно определять антибиотики этим методом можно лишь в отдельных чистых образцах.

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

Итак, для оценки качества антибиотиков применяют следующие методы:

- хроматографические (ВЭЖХ, ТСХ);
- спектроскопические (ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия);
- биологические;
- химические.

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. п. 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, яйцах, 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.

Левомецетин (хлормецетин, хлорамфеникол) — эффективный синтетический антибиотик широкого спектра действия, запрещенный к использованию в животноводстве и ветеринарии для лечения скота и птиц, мясо, молоко и яйца которых предназначены для питания людей. Это связано с токсичностью левомецетина, проявляю-





щейся 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 достигает 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 в количестве 0,05 мг/кг продукта и выше.

Метод состоит из 5 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.

### ***Контрольные вопросы***

1. Антибиотики, определение. Способы получения.
2. Антимикробные химиопрепараты и антибиотики: понятие, классификация по источнику, способам получения, химической структуре, спектру, механизму и типу действия.
3. Классификация антибиотиков по происхождению.
4. Классификация антибиотиков по химическому составу.
5. Классификация антибиотиков по механизму антимикробного действия.
6. Единицы антибактериальной активности антибиотиков.
7. Антимикробный спектр действия антибиотиков.
8. Бактериостатическое и бактерицидное действие антибиотиков.
9. Антибиотики первого, второго, третьего поколения. Недостатки и преимущества.
10. Механизмы действия антимикробных химиопрепаратов и антибиотиков.
11. Пенициллины. Характеристика химической структуры, ее особенности. Взаимосвязь «структура — активность» в ряду пенициллинов. Методы получения пенициллинов.





12. Особенности стандартизации антибиотиков в зависимости от способа получения. Общие требования к качеству антибиотиков, полученных микробиологическим и комбинированным методами. Краткая характеристика испытаний на токсичность и пирогенность.

13. Микробиологический метод количественной оценки антибиотиков. Краткая характеристика. Стандартные образцы антибиотиков. Единица антибиотической активности.

14. Общие методы (физико-химические и химические) определения подлинности пенициллинов. Напишите химизм реакций, условия проведения и аналитические эффекты.

15. Антибиотики-макролиды. Эритромицин. Характеристика химической структуры. Описание, растворимость. Определение подлинности физико-химическими и химическими методами. Условия хранения антибиотиков-макролидов с учетом возможных химических превращений. Применение в медицине.



### ЭКСПЕРТИЗА ПРОДУКТОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Применительно к продуктам пищевой промышленности различают следующие важнейшие группы экспертизы: торговая, товароведная, санитарно-гигиеническая, ветеринарная и экологическая.

Товарная экспертиза — оценка экспертом основополагающих характеристик товаров, а также их изменений в процессе движения товаров.

При проведении экспертизы могут оцениваться все основополагающие характеристики товара: ассортиментная, качественная, количественная, стоимостная или только их части.

Товароведная экспертиза — оценка потребительских свойств товаров по органолептическим, физико-химическим и микробиологическим показателям, а также их количественных характеристик. Она осуществляется путем испытаний (измерений), опроса либо на основании информации на маркировке и/или в товарно-сопроводительных документах.

Санитарно-гигиеническая экспертиза — оценка свойств товаров, осуществляемая экспертом для подтверждения их санитарно-гигиенической безопасности.

Ветеринарная экспертиза — оценка ветеринарной безопасности, осуществляемая экспертом для подтверждения соответствия товаров установленным требованиям. Ветеринарная экспертиза обязательна только для пищевых продуктов животного происхождения.

Экологическая экспертиза — оценка экологических свойств товаров, проводимая экспертами для установления влияния этих свойств на окружающую среду.

Кроме того, в рамках товарной и товароведной экспертизы различают качественную и количественную экспертизу.

Количественная экспертиза включает определение независимыми экспертами массы товара (нетто) и упаковки, количества упаковочных единиц, размера товара, его длины и других подобных характеристик.

В настоящее время Федеральным законом «О качестве и безопасности пищевых продуктов» от 02 января 2000 года № 29-ФЗ предусмотрены следующие основные этапы контроля за качеством пищевых продуктов:

- регистрация продукта;
- лицензирование деятельности предприятия;



- государственный надзор и контроль;
- мониторинг качества и безопасности.

Непосредственно экспертиза продуктов осуществляется в основном на стадии сертификации (в зависимости от выбранной схемы сертификации). На стадиях госнадзора и мониторинга осуществляется выборочная проверка отдельных показателей пищевых продуктов. При регистрации продукта происходит экспертиза документов на него. Лицензирование предприятий в сфере производства продуктов и оптовой торговли происходит после выдачи санитарно-эпидемиологического заключения и заключения ветеринарной службы. На рисунке 2 представлена общая схема проведения экспертизы.



Рис. 2. Общая схема экспертизы пищевых продуктов

Экспертиза продуктов пищевой промышленности может проводиться как по показателям безопасности (оценивается наличие в продукте вредных примесей), так и подлинности продуктов (оценивается качество продукта и его пищевая ценность).

Пищевая ценность продукта отражает всю полноту его полезных свойств. Она характеризуется прежде всего химическим составом данного продукта (содержание белков, жиров, углеводов, некоторых витаминов, микро- и макроэлементов, энергетическая ценность).



При проверке на фальсификацию проводится определение в продукте веществ, которые могут свидетельствовать о замене ряда компонентов на более дешевые, с нарушением технологии и соответствующей документации.

### ***Классификация соединений, присутствующих в пищевых продуктах***

Пищевые продукты, являясь многокомпонентными системами, представляют собой довольно сложный объект для исследования. Все соединения, имеющиеся в пищевых продуктах, можно разделить на три группы.

Первая группа представлена разнообразными классами органических и неорганических соединений биологического происхождения, участвующих в важнейших функциях организма. Эти вещества являются ценным компонентом пищи. Органические и неорганические вещества, входящие в состав пищевых продуктов и используемые организмом для обеспечения своей жизнедеятельности, называются пищевыми, или нутриентами. К ним относятся макро- (белки, жиры, углеводы, минеральные соли) и микронутриенты (микроэлементы, водо- и жирорастворимые витамины). Содержание в продуктах питания белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, а также других биологически активных соединений определяет пищевую ценность продуктов.

Кроме того, в пище всегда имеются загрязнители (контаминанты), представляющие вторую группу соединений. Это токсичные вещества, попадающие в пищу из окружающей среды вследствие нарушения технологии выращивания, кормления (для животных), производства или хранения продуктов.

Иногда по отношению ко всем токсическим веществам используют термин «ксенобиотики». Это вещества, чужеродные для человеческого организма (от греч. ξένος — чуждый, βίος — жизнь) и не встречающиеся в нем в обычном состоянии. В относительно повышенных количествах они способны вызвать неблагоприятный эффект. К ним причисляют загрязнители биологической или химической (антропогенной) природы. Природными контаминантами биологического происхождения являются микроорганизмы, например, бактерии и их токсины, микотоксины, гельминты, вирусы и т. д. К загрязнителям, имеющим техногенное происхождение, относят токсичные металлы, радионуклиды, пестициды и их метаболиты, нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения, полициклические ароматические соединения, фтористые соединения, стимуляторы роста



сельскохозяйственных животных (гормоны, антибиотики), а также органические и неорганические соединения, мигрирующие в пищевые продукты из упаковочных материалов.

Третью группу соединений составляет огромное количество пищевых добавок — веществ, специально вносимых в пищевые продукты для достижения определенных технологических эффектов.

Пищевые продукты — продукты в натуральном или переработанном виде, употребляемые человеком в пищу (в том числе продукты детского и диетического питания), бутилированная питьевая вода, безалкогольные напитки, жевательная резинка, а также продовольственное сырье, пищевые добавки и биологически активные добавки. Пищевые продукты бывают разных видов. Рассмотрим основные из них.

Продукты растительного происхождения:

- злаки (пшеница, рожь, ячмень, рис и др.) и похожие на них (гречка, кукуруза);
- орехи (лещина, фундук, грецкий орех, кокос, миндаль и т. п.);
- бобовые (горох, фасоль, бобы, соя, чечевица, турецкий горох (нут), арахис);
- масличные (подсолнух, лен, 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 млекопитающих (говядина, свинина, баранина, крольчатина и др., а также субпродукты);
- мясо птиц (курятина, утятина, гусятина, индюшатина, страусятина, голубятина и др.);
- мясо 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 черная рыбья икра, белая икра (улиток) и др.);



- рыба;
- моллюски (устрицы, кальмары, улитки и др.) и ракообразные (раки, креветки, крабы, лангусты и др.); те из них, которые живут в морях, называются морепродуктами;
- насекомые и паукообразные (саранча, тарантулы, кузнечики и др.).

Прочие органические продукты:

- ягоды;
- грибы;
- дрожжи;
- водоросли;
- продукты, полученные с помощью растений или животных (желатин, сахар, мед, уксус);
- генетически модифицированные продукты (полученные из генетически модифицированных организмов — растений или животных);

Неорганические продукты:

- соль;
- вода;
- пищевые добавки.

Вмешательство человека в окружающую среду обусловило загрязненность пищевого сырья и продуктов питания. Безопасность пищевых продуктов 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 (свинец, кадмий, ртуть) может иметь тяжелые последствия для здоровья.

Одной из категорий веществ, загрязняющих окружающую среду, являются полигалогенированные углеводороды, включая диоксины и полихлорированные дифенилы (ПХД).

Безопасность продуктов питания является глобальной целью, поскольку это один из основных факторов, определяющих здоровье людей и сохранение генофонда. Под безопасностью продуктов питания понимается отсутствие опасности для здоровья человека при их употреблении и с точки зрения острого негативного воздействия (пищевые отравления и пищевые инфекции), и с позиции 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 пищевых продуктах. Их содержание измеряется граммами и килограммами. Энергетическая ценность 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 влияют на здоровье человека.

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

Главная особенность биохимических реакций, составляющих основу процессов обмена веществ в нашем организме, заключается в строгой согласованности и взаимосвязи химических систем и других систем организма.

Первый этап химических превращений продуктов питания в нашем организме представляет собой расщепление (гидролиз) высокомолекулярных соединений (полимеры) на низкомолекулярные (мономеры).

Гидролиз пищевых белков в желудочно-кишечном тракте организма под влиянием протеолитических ферментов предполагает разрыв пептидных связей в полипептидах с образованием олигомерных пептидов и далее мономерных аминокислот. Гидролиз углеводов (полисахариды, содержащиеся 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 определенного аромата (ароматизаторы), цвета (красители), длительности хранения (консерванты), вкуса, консистенции и т. п.

Индекс «Е» был введен для удобства, поскольку за каждой пищевой добавкой стоит длинное химическое наименование, которое не умещается на маленькой этикетке. Например, код E115 выглядит одинаково на всех языках, не занимает много места в перечислении состава продукта. К тому же наличие кода означает, что эта пищевая добавка официально разрешена в европейских странах.

В настоящее время существует следующий перечень:

- E 100 — E 181 (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 (антифлемины для уменьшения вспенивания);
- E 1100 — E 1105 (ферменты, биологические катализаторы);
- E 1400 — E 1450 (модифицированные крахмалы для создания необходимой консистенции);
- E 1510 — 1520 (растворители).

*Красители (E1\*\*)* — вещества, которые добавляют для восстановления природного цвета, утраченного в процессе обработки или хранения продукта, повышения его интенсивности, окрашивания бесцветных продуктов — безалкогольных напитков, мороженого, кондитерских изделий.

Сырьем для натуральных пищевых красителей являются ягоды, цветы, листья, корнеплоды. Некоторые красители получают синтетически, и они не содержат ни вкусовых веществ, ни витаминов. Однако 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\*\*) — вещества, затрудняющие жизнедеятельность микроорганизмов и некоторых других видов живых существ в пищевых продуктах. Они 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, мука, хлеб, свежее мясо), а также детского, диетического питания, с обозначением «натуральные» и «свежие».

*Антиокислители* (E3\*\*, антиоксиданты) — вещества, которые ингибируют окисление; любое из многочисленных химических веществ, в том числе естественные продукты деятельности организма и питательные вещества, поступающие с пищей, которые могут нейтрализовать окислительное действие свободных радикалов и других веществ. Они предотвращают или замедляют окисление молекулярным кислородом, являются необходимыми компонентами всех тканей и клеток. Антиоксиданты защищают от порчи жиры и жиродержащие продукты, предохраняют от потемнения овощи и фрукты, замедляют ферментативное окисление вина, пива и безалкогольных напитков. К природным антиокислителям относятся аскорбиновая кислота и смеси токоферолов.

*Загустители* (E4\*\*) — вещества, увеличивающие вязкость жидкости без существенного изменения других ее свойств, улучшающие и сохраняющие структуру продуктов, позволяющие получить продукты с нужной консистенцией. Все загустители, разрешенные для применения в пищевых продуктах, 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\*\*) — вещества, обеспечивающие создание стабильных во времени эмульсий из несмешивающихся жидкостей. Роль эмульгатора заключается в создании стабильных мицелл, которые образуются на границе раздела фаз вода — масло. Частицы эмульгатора накапливаются на границе раздела этих фаз, создавая сферические структуры. За пределами сферы находятся гидрофильные головки с высоким сродством к водной фазе. Внутри мицелл же находятся липофильные хвосты — углеродные цепи. 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 и аромата* (Е6\*\*, *модификаторы*) усиливают (модифицируют) восприятие вкуса и аромата путем стимулирования окончаний вкусовых нервов, хотя сами усилители могут не иметь ни собственного запаха, ни вкуса. Усилители вкуса и аромата позволяют усилить, восстановить и стабилизировать вкус и аромат или его отдельные составляющие, утраченные при переработке и хранении пищевого продукта, а также смягчить отдельные нежелательные составляющие вкуса и аромата.

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.

Глутаминовая, инозиновая, гуаниловая и другие рибонуклеиновые кислоты и их соли усиливают соленый, мясной, рыбный и другие гастрономические вкусы и ароматы, хотя сами практически не пахнут и не имеют вкуса в обычной дозировке.

Поваренная соль также является модификатором вкуса. Она не только придает пищевым продуктам соленый вкус, но и обладает свойством усиливать их сладость, а также маскировать привкусы горечи и металла. Иногда ее называют «усилителем вкуса для бедных».

Мальтол и этилмальтол усиливают восприятие ряда ароматов, особенно фруктового и сливочного. Их преимущественно используют в сладких пищевых продуктах, но отмечается также, что оба эти вещества могут улучшать вкус и аромат многих гастрономических продуктов. В майонезах с невысоким содержанием жира они смягчают резкий вкус уксусной кислоты и остроту, придают ощущение жирности низкокалорийным йогуртам и мороженому.

Запрещенные добавки — это такие добавки, которые достоверно приносят вред организму. К ним относятся следующие:

- Е 121 — цитрусовый красный 2, краситель;
- Е 123 — красный амарант, краситель; Е128 — красный 2G, краситель;
- Е 216 — пара-гидроксибензойной кислоты пропиловый эфир, группа парабенов, консервант;
- Е 217 — пара-гидроксибензойной кислоты пропилового эфира натриевая соль, консервант;
- Е 240 — формальдегид, консервант.



Неразрешенные добавки — это добавки, которые не тестировались или проходят тестирование, но окончательного результата пока нет:

- Е 127 — эритрозин (запрещен в ряде стран);
  - Е 154 — коричневый FK, Е 173 — алюминий, Е 180 — рубиновый литол ВК;
  - Е 388 — тиопропионовая кислота, Е 389 — дилаурилтиодипропионат;
  - Е 424 — курдлан, Е 512 — хлорид олова (II), Е 537 — гексацианоманганат железа;
  - Е 557 — силикат цинка, Е 912 — эфиры монтаниновой кислоты;
  - Е 914 — окисленный полиэтиленовый воск, Е 916 — кальция йодат;
  - Е 917 — калия йодат, Е 918 — оксиды азота, Е 919 — нитрозил хлорид, Е 922 — персульфат калия, Е 923 — персульфат аммония, Е 924b — бромат кальция, Е 925 — хлор, Е 926 — диоксид хлора.
  - Е 929 — пероксид ацетона,
- Разрешены в России, но запрещены в Евросоюзе:
- Е 142 — синтетический пищевой краситель Зеленый S;
  - Е 425 — 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 резко возрастает. По утверждению ученых, 50 г 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. Сами по себе в сельском хозяйстве для здоровья человека они совершенно безопасны. Канцерогенами же становятся в том случае, когда начинают превращаться в нитрозамины и нитрозамиды. Синтезу канцерогенные нитросоединения подвергаются при комнатной температуре в продуктах питания. Если хранить продукты в хо-



лодильнике, 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, и не разрушаются ни при нагревании, ни при любой другой кулинарной обработке. Обязательно следует выбрасывать заплесневелые продукты, так как у вредных химических веществ есть склонность к распространению по всему продукту, даже если он с одной стороны лишь немного поврежден. Совершенно бессмысленно обрезать край или удалять одну из испорченных частей продукта, поскольку микотоксины поражают весь продукт целиком. Это происходит буквально за несколько часов, как только начинается 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. Он 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 и выводятся из организма крайне медленно.

Повышает риск заболеть раком и широкое применение в сельском хозяйстве различного рода химических веществ. Все без исключения пестициды, гербициды, фунгициды являются для здоровья очень опасными. Кроме того, сами пищевые продукты могут содержать тяжелые металлы и радионуклиды. Канцерогены содержатся не только в популярных продуктах фастфуда, но и в повседневной пище.

Причиной возникновения раковых заболеваний являются также высокие дозы вещества акриламида, который содержится в фастфуде и картофеле фри. Исследования шведских ученых показали, что еда, которая насыщена карбогидратами, готовится под воздействием высоких температур и также канцерогенна. Это происходит из-за того, что при высоких температурах из карбогидратов посредством аминокислоты образуются очень опасные акриламиды. Они образуются во время взаимодействия аминокислоты аспарагин с различными видами сахара под воздействием высокой температуры во время выпекания или готовки во фритюре. Варка и приготовление в микроволновой пе-





чи такого эффекта на продукты не оказывает. Например, картофель особенно богат аспарагином и глюкозой, поэтому в нем под воздействием высоких температур вырабатывается критическое количество акриламида. В целом длительное приготовление продуктов повышает уровень акриламида. Например, в мягком хлебе его практически нет, а вот в тостах уже в три раза больше.

Есть список вполне безопасных на первый взгляд продуктов, в которых акриламида меньше, чем в фастфуде, 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. Выявлено семь видов продуктов, которые наиболее опасны. Наибольший уровень — у картофеля фри и чипсов — от 16 до 48 мкг в порции. В других продуктах содержание этого вещества гораздо меньше, но их больше употребляют. Например, в тостах содержится 9,8 мкг 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 опасного акриламида почти нет. В следующем исследовании ученые намерены изучить другие популярные продукты, в том числе пиццу.

### ***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.

Проведенный анализ показал, что возможно использовать бромирование 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 газожидкостной хроматографии 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.



## *Методы идентификации пищевых продуктов*

Идентификация является одной из процедур обязательной сертификации пищевых продуктов. Это установление соответствия характеристик продукции, указанных на маркировке и/или в сопроводительных документах, предъявляемым требованиям нормативных и технических документов.

Критерии идентификации можно разделить на две группы: органолептические и физико-химические.

Органолептические методы определяют значения показателей качества с помощью органов чувств. Согласно СанПиН 2.3.2.1078, органолептические свойства пищевых продуктов определяются показателями вкуса, цвета, запаха и консистенции, характерными для каждого вида продукции, и должны удовлетворять традиционному сложившимся вкусам и привычкам населения. Органолептические свойства пищевых продуктов не должны изменяться при их хранении, транспортировке и в процессе реализации. Кроме того, пищевые продукты не должны иметь посторонних запахов, привкусов, включений, отличаться по цвету и консистенции от присущих данному виду продукта.

Органолептические показатели качества (цвет, вкус, запах, консистенция, хруст и т. п.) имеют огромное значение для оценки качества пищевых продуктов и продовольственного сырья. Они дают первое представление об их свежести и доброкачественности, то есть позволяют установить качество продукта.

Для некоторых продуктов (вино, чай) органолептическая оценка является пока единственным способом определения их качества и сорта. Большинство методов, оценивающих органолептические показатели, являются субъективными. Для повышения объективности оценки свойств пищевых продуктов и исключения ошибок органолептическую оценку производят в специальных дегустационных лабораториях. Органолептическая оценка пищевых продуктов осуществляется комиссией экспертов-дегустаторов. Дегустационную комиссию формируют из тех, кто прошел проверку на сенсорную чувствительность. В органолептической оценке участвуют все пять органов чувств человека, в зависимости от которых и методы разделяются на пять подгрупп: визуальный, осязательный, обонятельный, вкусовой и аудиометод.

Визуальный метод основан на восприятии внешнего вида и/или цвета объекта с помощью зрения. Внешний вид является комплексным показателем, который включает форму, цвет (окраску), состояние поверхности, целостность и определяется визуально. С помощью зрения человек получает наибольшую информацию (70–80 %). Орга-





нолептическую оценку цвета возможно заменить более точными и объективными методами: фотоэлектроколориметрическим и спектрофотометрическим.

Осязательный метод базируется на восприятии консистенции или состояния поверхности с помощью тактильных ощущений. Обонятельный метод применяется при оценке запаха всех пищевых продуктов, а также отдельных групп непродовольственных товаров (например, парфюмерно-косметические, стиральные порошки, моющие средства).

Вкусовой метод является общим и обязательным для оценки всех пищевых продуктов, но для непродовольственных товаров неприменим. При оценке качества пищевых продуктов вкусовой метод почти всегда применяется в сочетании с обонятельным.

Аудиометод (акустический) имеет наибольшее значение для оценки отдельных групп непродовольственных товаров и реже применяется для продовольственных товаров. Особенно важен этот метод для таких групп товаров, как музыкальные инструменты, аудио- и видеотехника, посуда.

Для пищевых продуктов аудиометод имеет второстепенное значение и небольшую сферу применения, так как результаты оценки лишь косвенно и не всегда достоверно свидетельствуют о качестве этих продуктов. Они в ряде случаев лишь дополняют ощущения. Так, у соленых огурцов, квашеной капусты, моченых и свежих яблок ценится упругая, хрустящая консистенция; хруст, возникающий при их пережевывании, воспринимается органами слуха и подчеркивает упругость и твердость консистенции этих продуктов.

К достоинствам органолептических методов относятся доступность и быстрота определения значений показателей качества, а также отсутствие дорогостоящего оборудования при измерениях. Однако органолептическая система оценки качества не учитывает пищевой ценности продукта, поэтому для выявления пищевого достоинства и безвредности продукта органолептическое исследование дополняется методами количественного анализа.

Современные методы количественного анализа классифицируют по измеряемым свойствам, таким как масса вещества, объем раствора реактива, интенсивность спектральных линий элементов, поглощение видимого инфракрасного (ИК) и ультрафиолетового (УФ) излучения, вращение плоскости поляризации, электродный потенциал и т. п.

Методы количественного анализа подразделяют на химические, инструментальные и биологические.

К химическим методам относятся гравиметрический и титриметрический анализы. Однако они не всегда удовлетворяют современным требованиям. В настоящее время существуют тенденции к разработке не только высокочувствительных, но и так называемых экспрессных



(ускоренных) методов анализа — физических и физико-химических. Физические и физико-химические методы анализа условно называют инструментальными. Некоторые из них отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения. Сочетание различных инструментальных методов при анализе веществ ведет к возникновению новых современных «гибридных» методов.

Из физических методов для анализа пищевых продуктов широко используются такие, как рефрактометрия (установление натуральности и чистоты масел и жиров по углу преломления луча света), поляриметрия (установление вида сахара и его концентрации в растворе).

Кроме того, существуют так называемые методы разделения смесей веществ (или ионов). К ним, помимо различных видов хроматографии, относят экстракцию органическими растворителями и ряд других.

Биологические методы анализа основаны на том, что для жизнедеятельности — роста, размножения и нормального функционирования живых существ — необходима среда строго определенного химического состава. При изменении этого состава, например исключении из среды какого-либо компонента или введении дополнительного (определяемого) соединения, организм через какое-то время, иногда сразу, подает соответствующий ответный сигнал. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.

Для исследования качества пищевых продуктов применяются микробиологические методы, с помощью которых устанавливается общая бактериальная обсемененность, наличие болезнетворных, гнилостных и других микробов, вредных для организма человека и ускоряющих порчу продуктов при хранении. Такие исследования проводятся пищевыми лабораториями санэпидемстанций, осуществляющих надзор за санитарным состоянием предприятий торговли и общественного питания.

### ***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.



Измерительные методы включают физические, химические и биологические.

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

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

### ***Контрольные вопросы***

1. Классификация вредных и чужеродных веществ и основные пути их поступления в пищевые продукты.
2. Природные компоненты пищи, оказывающие вредное воздействие на организм.
3. Вещества окружающей среды химического происхождения, оказывающие вредное воздействие на организм человека.
4. Загрязнение продуктов питания веществами, применяемыми в растениеводстве.
5. Пищевые добавки, типы пищевых добавок, их назначение.
6. Питательные и непитательные вещества в пище. Основные группы пищевых продуктов.
7. Контроль качества и сроков хранения пищевых продуктов. Отбор проб.
8. Методы, используемые для оценки качества продуктов питания.



# ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ПАРФЮМЕРНЫХ И КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ. КЛАССИФИКАЦИЯ, СОСТАВ, ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Парфюмерия (от 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); бальзамы (толуанский, перуанский) и камеди.

Животное сырье — стойкие ароматические вещества, выделения желез животных (амбра, мускус, цибет и др.). Сейчас их 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 пар-



фюмерных товаров классов медиамаркет и массмаркет состоит на 100 % из синтетических душистых веществ (СДВ). Это продукты переработки каменноугольной смолы, продукты лесохимии, нефтехимии и химического синтеза. Введение СДВ в парфюмерные композиции началось только в 1920–1930-х годах. На основе синтетических душистых веществ составляются искусственные эфирные масла и базовые композиции с запахом определенного характера.

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 четвертому классу опасности (вещества малоопасные). Парфюмерные жидкости не должны оказывать общетоксичного, 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 бывают нескольких видов.

*Химические.* Отсутствие солей тяжелых металлов (свинец, мышьяк, ртуть), кислотное и карбонильное числа, массовая доля щелочи.

*Микробиологические.* Не должны содержаться патогенные стафилококки и энтеробактерии; нормируется количество дрожжеподобных и плесневых грибов, аэробных и анаэробных бактерий.

*Токсикологические.* Класс опасности (4 — нетоксичные), отсутствие кожно-раздражающего и сенсибилизирующего действия на кожу и слизистые оболочки мелких животных.

### ***Клинические испытания***

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



запах определяют при разногласиях в оценке качества изделия. Она выявляется 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 5х10 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 происходит согласно 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. Второе направление исследует парфюмерно-косметические средства с целью определения их состава, 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 др.);
- 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 т. п.);
- специализированные косметические изделия (кремы для загара, средства, защищающие от насекомых (для нанесения на кожу), пены для ванн, дезодоранты).





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. Часто подобная продукция подделывается или производится с нарушениями стандартов качества. Для определения подлинности парфюмерии или косметики, а также для установления уровня качества проводится экспертиза парфюмерных и косметических средств, многообразны.

### ***Задачи, решаемые экспертизой 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;
- выявление типа средств, к которому 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 проводится 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:

- органолептические (устанавливается часть признаков исследуемой жидкости);
- физико-химические (определяются состав продукта и его физические свойства);
- дополнительные (спектрографический, хроматографический анализ и пр.);
- статистические и иные (для обработки полученных результатов).

Последним и самым важным этапом проведения исследования является формирование экспертного заключения, имеющего доказатель-



ную 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. Она может быть проведена негосударственной организацией или частным экспертом, обладающим специальными знаниями в данной предметной области. Это утверждено 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). Кроме того, продавец или производитель несет ответственность за несоблюдение любых прав потребителя, обозначенных в законе (статья 13).

### ***Антифризы***

Антифризы (от греч. *ἀντι-* — против, от англ. *freeze* — замерзать) — общее название жидкостей, не замерзающих при низких температурах. Применяются для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, в качестве авиационных противообледенительных жидкостей в установках, работающих при низких температурах. 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 ее замерзания ниже температуры замерзания воды. Антифриз предназначен для предотвращения повреждения деталей, вызванного расширением воды при ее замерзании. Антифризы не только имеют более низкую температуру замерзания (точнее — точку начала выпадения кристаллической фазы), но и образуют при замерзании кашеобразную массу, которая не повреждает детали двигателя, хотя и не позволяет ему нормально работать. Именно 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 четыре типа: карбоксилатный (OAT), гибридный (Hybrid), лобрид (Lobrid) и традиционный (Traditional).

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, неорганические — силикаты (европейская технология), нитриты (американская технология) или фосфаты (японская и корейская технология). Обозначаются термином “hybrid coolants”, HOAT (Hybrid Organic Acid Technology).

Начиная с 2008 года 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”.

В качестве ингибиторов коррозии традиционные антифризы содержат неорганические вещества — силикаты, фосфаты, бораты, нитриты, амины, нитраты и их комбинации.

Традиционные антифризы считаются морально устаревшими, в основном вышли из употребления, их не применяют на первой заправке автомобилей. Это связано с тем, что неорганические ингибиторы имеют небольшой (не более 2 лет) срок службы и не выдерживают высоких (более 105 °C) температур.

Методы тестирования показателей качества антифризов:

- внешний вид,
- плотность,
- температура начала кристаллизации,
- температура кипения/начала перегонки,
- коррозионное воздействие на металлы,
- вспениваемость,
- набухание резин,



- водородный показатель (рН),
- щелочность,
- 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.

Характерная плотность концентрата антифриза составляет 1,11–1,15 г/см<sup>3</sup>, плотность воды 1,0 г/см<sup>3</sup>, поэтому 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, раздел 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 слабощелочными растворами. Это связано с тем, что минимальная скорость коррозии металлов обычно достигается именно в слабощелочных 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 (pH). Применительно к охлаждающим жидкостям этот метод заключается в постепенном добавлении (титровании) соляной кислоты в антифриз и построении графика зависимости pH от количества добавленной кислоты. По графику определяются точки наиболее быстрого (скачкообразного) изменения pH — точки эквивалентности. 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.

### ***Определение и методика измерения щелочности***

Резерв щелочности (RA), как определено в ASTM D1121, является количеством миллилитров 0,1-н соляной кислоты, требуемой для титрования 10 мл концентрата охлаждающей жидкости до pH = 5,5. Другими словами, 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 (разбавленный водой концентрат, например ОЖ-40 или ОЖ-65), то для титрования необходимо взять эквивалентное количество жидкости, содержащее 10 мл концентрата.

Величина pH, равная 5,5, была выбрана из-за того, что она находится вблизи точки эквивалентности на кривых потенциометрического титрования антифризов, содержащих буру и/или фосфаты. Кроме того, в данной точке количество кислоты, израсходованной на титрование, может быть измерено наиболее детально, и повторяемость результата является максимальной. Хорошая повторяемость связана с тем, что неточность измерительного прибора (pH-метра) вблизи точки эквивалентности в наименьшей степени влияет на результат измерения.



### *Контрольные вопросы*

1. Классификация парфюмерных изделий.
2. Классификация косметических изделий.
3. Основные виды парфюмерных изделий.
4. Показатели качества парфюмерных изделий разных видов.
5. Требования к косметической продукции разных групп, видов и назначения.
6. Виды декоративной косметики в зависимости от целевого назначения.
7. Классификация средств декоративной косметики на эмульсионной основе.
8. Перечень средств декоративной косметики на жировой основе.
9. Показатели качества декоративной косметики разного назначения.
10. Показатели качества декоративной косметики, характеризующие ее безопасность и определяемые при обязательной сертификации этих средств.
11. Сырье и материалы, предназначенные для приготовления парфюмерных жидкостей.
12. Факторы, влияющие на формирование качества парфюмерных товаров.
13. Технология приготовления парфюмерных жидкостей.
14. Дайте определение парфюмерно-косметическим товарам (ПКТ).
15. Назовите признаки идентификации ПКТ.





### **СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. КЛАССИФИКАЦИЯ, ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА, МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ**

Синтетические моющие средства (СМС) представляют собой многокомпонентные смеси веществ, водные растворы которых применяют для очистки поверхности различных тел (ткани, волокна, металлы, стекло, керамика) от загрязнений. В состав большинства моющих средств, помимо моющих веществ (поверхностно-активные вещества, 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 полукolloидный раствор в воде. Благодаря поверхностной активности они понижают поверхностное натяжение воды, увеличивая тем самым ее смачивающую способность.

На сегодня выделяют различные классификации синтетических моющих средств.

По назначению моющие средства подразделяют:

- на хозяйственные,
- туалетные,
- специальные (медицинские, технические, производственные).

По консистенции выделяют:

- твердые (порошкообразные, гранулированные);
- мажеобразные;
- жидкие (тягучие жидкости).

Широко применяются порошкообразные, гранулированные и мажеобразные средства. Жидкие эффективны для стирки текстильных изделий и мытья посуды, автомобилей.

Состав синтетических моющих средств включает поверхностно-активные вещества (используются для производства синтетических моющих средств) — ионогенные и неионогенные. Ионогенные диссоциируют на ионы в водных растворах, неионогенные практически не диссоциируют на ионы в водных растворах.





В классификации поверхностно-активных веществ выделяются:

- анионоактивные (для очистки хлопка, льна и шерсти),
- катионоактивные (используются чаще чем анионоактивные, потому что обладают антибактериальными свойствами),
- неионогенные,
- энзимы, или ферменты (для устранения жировых (органических) загрязнений),
- полимеры (для предотвращения ресорбции, чаще применяют карбоксиметилцеллюлозу),
- отбеливатели (оптические и химические),
- поликарбоксилаты (для защиты от коррозии),
- отдушки (для добавки в СМС, чтобы придать свежесть и приятный запах),
- сульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (придает сыпучесть порошкам разного вида),
- стабилизаторы пенообразования (усиливают эффективность и повышают устойчивость пены; их вводят в очень малом количестве от 2,2 до 3 %),
- красители (добавляют для появления адсорбции на поверхности тканей).

В некоторые синтетические моющие средства добавляют мыло, которое служит пеногасителем, при этом образуется нерастворимый стеарат.

В настоящее время в синтетические моющие средства добавляют органические соединения, ускоряющие распад солей при низкой температуре. Часто в роли активаторов используют органические вещества, которые содержат сложные эфиры и амидные группы, например тетраацетилглицольурил — вещество, повышающее эффект отбеливания, а также пентаацетат глюкозы.

В составе синтетических моющих средств используют различные виды поверхностно-активных веществ, чаще всего (50 %) жирные масла, а также алкилбензолсульфонаты (около 35 %), этоксилаты жирных спиртов (14 %), разветвленные АБС (7 %), четвертичные аммонийные соли (7 %), этоксилаты алкилфенолов (7 %), сложные эфиры жирных кислот (7 %), сульфаты жирных спиртов (5 %), другие ПАВ (19 %). Создатели рецептур моющих средств стремятся к получению синергических (усиливающих действие) смесей ПАВ.

Методы оценки качества синтетических моющих средств условно подразделяют на разные группы.

По способу проведения:

- лабораторные,
- практическая оценка,
- тесты у потребителей.



По назначению:

- оценка безопасности,
- оценка эффективности.

Оценка безопасности для человека:

- дерматология, контакт с кожей (при стирке вручную, остатки частиц моющего средства на выстиранном белье),
- попадание в организм (следовые остатки в питьевой воде),
- ингаляция (в процессе производства или при использовании порошкообразных синтетических моющих средств).

Вещества также оценивают на уровень экологической безопасности, биоразлагаемости, содержания фосфатов.

Для техники (стиральных машин) выявляют пенообразование (в большинстве случаев превышает норму).

### ***Методы определения компонентов синтетических моющих средств***

Для определения компонентов синтетических моющих средств используется метод, основанный на измерении величины поверхностного натяжения его 0,5%-го раствора с помощью динамометра, и сравнение полученных результатов с поверхностным натяжением воды при 20 °С.

Простым, быстрым и точным методом анализа является индикаторное титрование, которое применяется для определения содержания ионных и неионных ПАВ. Для определения анионных ПАВ применяют двухфазное титрование в системе «хлороформ — водный раствор». Титрантами служат водные растворы четвертичных аммониевых солей, а также галогенидов алкилпиридиниев (чаще всего — цетилпиридиния). Индикаторы — водные растворы метиленового синего или бромкрезолового зеленого.

Физических методов определения концентрации детергентов сравнительно мало. Они основаны на изучении спектров данных соединений. Идентификация отдельных групп или смесей анионных и катионных ПАВ может быть осуществлена по ИК-спектрам, данным эмиссионного или атомно-абсорбционного метода анализа и по спектрам ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Для количественного определения в основном используют спектрофотометрический метод. Неионные ПАВ (в частности, полиоксиэтилированные) определяют спектральными методами анализа.

В настоящее время применяется и хромато-масс-спектрометрия для определения анионных, катионных и неионных ПАВ. Предварительно проведенная процедура жидкостной экстракции позволяет повысить избирательность определения.



Несмотря на низкую чувствительность, по сравнению с выше-описанными методами, для определения поверхностно-активных веществ наиболее часто применяются фотометрический, экстракционно-фотометрический и спектрофотометрический методы. Стандартной является методика, основанная на образовании анионными ПАВ ионных ассоциатов с метиленовым синим в щелочной среде, экстракции их в хлороформ и последующим фотометрированием экстракта.

Для определения поверхностно-активных веществ применяется и проточно-инжекторный спектрофотометрический метод, который основан на образовании ионных ассоциатов алкилсульфатов и сульфонатов с катионными красителями (бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, метиленовый синий) и измерении оптической плотности при длинах волн 590–665 нм.

Моющие вещества в зависимости от строения углеводородного радикала и активной группы делят на следующие типы:

- алкилкарбонаты (мыла);
- алкилсульфаты;
- алкилсульфонаты;
- алкиларилсульфонаты;
- алкиламмонийхлориды (катионоактивные моющие вещества).

Мыла получают переработкой жирового сырья, сульфаты и сульфонаты являются синтетическими. Перечисленные 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 не диссоциируют в воде, но растворяются благодаря большому количеству в молекуле гидрофильных групп, например ОН.

Неионогенные поверхностно-активные вещества бывают естественного происхождения и синтетические — препараты типа ОН, полученные из окиси этилена и фенолов, жирных спиртов. Хотя ПАВ и являются основными компонентами моющих средств, моющий эффект их самих по себе слаб. В связи с этим их применяют в сочетании с полезными добавками: нейтральными и щелочными солями (электролитами), отбеливателями, стабилизаторами 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 благо-



приятную (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 (алкилолаамиды) 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, pH 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, то есть 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, то есть проявлять солюбилизирующий эффект. Мыла обладают высоким собилизирующим 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 приобретают серый оттенок. Для повышения антиресорбционной способности моющих веществ вводят различные добавки.

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 десятки раз превосходит содержание самих ПАВ.

Суммируя все, выделим 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 ПАВ, которые способствуют большей эффективности.





2. Вспомогательные вещества снижают концентрацию ПАВ до уровня, необходимого для осуществления моющего действия. Помимо того, они 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 (отбеливание и гигиена).

4. Энзимы расщепляют белки до легкосмываемых 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 обуславливающим жесткость солям 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 поверхностно-активных веществ 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 этого оно имеет очень высокий водородный показатель (pH), равный 11–12. Количество свободной щелочи в туалетном мыле строго регламентируется, но не более 0,05 %.

Все порошкообразные синтетические моющие средства содержат минеральные соли, из которых наиболее часто применяются фосфаты: триполифосфат натрия, тринатрийфосфат, тетракалийпирофосфат и другие, способные образовывать комплексы с поливалентными катионами. В жидких рецептурах преимущественно используют тринатрийфосфат, триполифосфат калия и хлорированный тринатрийфосфат (в дезинфицирующих моющих средствах для посуды), в фермент-содержащих — небольшое количество солей кальция или магния. 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, а  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  также ингибирует корродирующее действие моющей композиции.

Пероксидные отбеливатели, например пероксоболат (перборат) натрия, 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 магния, алкилдипероксиянтарной кислоты и других дипероксидикарбоновых кислот, пероксокарбонат и пероксосульфат натрия. Эффективность низкотемпературного отбеливания повышается в присутствии бромидов и иодидов.

Оптические (флуоресцентные) отбеливатели широко используются во всех видах синтетических моющих средств. Главным образом это производные стильбена, пиразолона, кумарина, бензимидазола. Количество таких отбеливателей в рецептурах синтетических моющих средств не превышает 1 %.

В качестве антиресорбентов 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, алканоламины) 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, например 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 другие 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 раздражающего 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 натрия (сыпучие средства), гипохлорит натрия 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 затруднительно, что обусловлено 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.

### ***Преимущества синтетических моющих средств***

У синтетических моющих средств немало преимуществ. Они универсальные и помогают справиться с разными видами загрязнений. Кроме того, СМС создают нейтральную среду в водных растворах (мыло дает щелочную среду).

Синтетические моющие средства могут быть использованы в жесткой, холодной, горячей, а также морской воде. Их эффективность не будет изменяться.

Активные вещества быстро разрушают сложные загрязнения, фиксируя их путем резорбции.

Синтетические вещества никогда не будут в дефиците по сравнению с жирами растительного происхождения.

### ***Недостатки синтетических моющих средств***

Главным недостатком синтетических моющих средств является низкая скорость разложения. Именно поэтому они оказывают неблагоприятное влияние на окружающую среду.



Синтетические моющие средства негативно воздействуют на органы дыхания, кожу и слизистые оболочки человека. Также СМС повреждают поверхности, на которые они наносятся, поэтому при работе с СМС нужно надевать резиновые либо полиэтиленовые перчатки и проветривать помещение.

### ***Контрольные вопросы***

1. Краткая история развития производства синтетических моющих средств.
2. Определение, назначение, основные требования к экологической характеристике моющих средств.
3. Причины интенсификации поиска новых моющих средств в настоящее время.
4. Основы действия поверхностно-активных веществ в составе синтетических моющих средств.
5. Классификация ПАВ и основы их действия в составе СМС. Анионные ПАВ. Катионные ПАВ (четвертичные аммонийные соли, оксиды третичных аминов). Неионогенные и амфолитные ПАВ.
6. Классификация синтетических моющих средств. Классификация СМС по назначению и консистенции (порошковые, жидкие, пастообразные).
7. Типовые методики получения синтетических моющих средств.
8. Компоненты синтетических моющих средств.
9. Технология производства жидких моющих средств, моющих паст.
10. Производство кусковых моющих средств. Получение кусковых моющих средств методом формования, прессования.
11. Токсичность СМС. Степень полного биораспада.
12. «Биологически мягкие» и «биологически жесткие» ПАВ в составе моющих средств.



### **ЭКСПЕРТИЗА КАЧЕСТВА ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И СПОСОБЫ ИХ УСТАНОВЛЕНИЯ**

Горюче-смазочные материалы (ГСМ) — продукты переработки нефти, которые включают в себя различные виды горючего и смазки, используемые в автотранспорте:

- топливо (бензин, сжиженный углеводородный газ, дизельное топливо),
- смазочные масла (моторное, пластичные вещества, трансмиссионное масло),
- специальные жидкости (тормозные и охлаждающие).

По способу производства различают следующие горюче-смазочные материалы: минеральные, синтетические и полусинтетические. Минеральные материалы являются продуктом нефтепереработки, синтетические образуются искусственным путем, полусинтетические — в ходе объединения первых двух типов.

Горюче-смазочные материалы крайне необходимы во всех областях, где эксплуатируются двигатели внутреннего сгорания. Они также важны для уменьшения трения в технических узлах. От качества ГСМ зависит функционирование, мощность двигателей, а значит и надежность, экономичность их работы.

Для обнаружения полного спектра физико-химических свойств горюче-смазочных материалов применяют инструментальные методы:

- тонкослойная и жидкостная хроматография;
- оптическая микроскопия;
- атомно-эмиссионная спектроскопия и др.

Задачи экспертизы нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов включают:

- определение вещества, отнесение его к нефтепродуктам или горюче-смазочным материалам, установление компонентов, входящих в его состав;
- установление наличия примесей и количества нефтепродуктов, ГСМ и примесей в составе вещества;
- диагностику условий, при которых хранилось исследуемое вещество, и срока годности.



## ***Нормирование эксплуатационных свойств и показателей качества горюче-смазочных материалов***

В зависимости от исходного материала, метода очистки и процесса производства ГСМ могут иметь различные характеристики. Именно эти характеристики материалов обуславливают их качество и возможность использования для определенных задач. Значения основных физико-химических параметров ГСМ регулируются образцами, которые определяют возможности действия материала в процессе эксплуатации и являются системой контроля качества материала с помощью сравнения практических данных с техническими условиями.

### ***Коррозионная стабильность горюче-смазочных материалов***

Антикоррозионные свойства — способность смазочных материалов предотвращать образование коррозии на металлических поверхностях. Коррозионные свойства масел обуславливаются присутствием щелочей, кислот и воды. В процессе производства также осуществляется очистка материала от следов сероводорода. Хотя сульфиды, тиофены не действуют на металлы в обычных условиях, при их сгорании получаются серный и сернистый ангидриды, образующие серную и сернистую кислоты даже с участием небольшого количества воды. В ходе этого происходит сильная коррозия деталей.

Следовательно, чем больше в топливе содержится сернистых соединений, тем сильнее коррозия и вызванный ею износ деталей двигателя. Повышенный износ и образование нагара в двигателе при его работе на сернистом топливе ведет к снижению мощности и экономичности двигателя. Содержание в качестве примесей водорастворимых кислот, образующихся из оксидов азота и серы, приводит к коррозии всех металлических поверхностей. Щелочи также сильно разрушают детали, изготовленные из свинца или цветных металлов, поэтому техническими условиями в некоторых видах материалов допускаются лишь их следы. В трансмиссионных маслах водорастворимые кислоты и щелочи совершенно недопустимы. Содержание воды в ГСМ оказывает не менее опасное влияние на их свойства. Вода разъедает соприкасающиеся детали, ухудшает смазывающие свойства масел, способствует осаждению материала. При низких температурах вода замерзает и препятствует подаче масла к узлам трения, что вызывает полное прекращение его подачи, и процессы окисления усиливаются. В топливе не должно быть и механических примесей, которые также приводят к повышению износа деталей двигателя. За счет улучшения химической стабильности ГСМ, затрудняющей образование кислых продуктов, и использования антикоррозионных присадок можно повысить



антикоррозионные свойства материалов. В качестве антикоррозионных присадок применяются эфиры нафтенных и жирных кислот, аминсоединения, сульфаты металлов и т. п. В современном мире используют присадки, в которых есть азотсодержащие соединения (сукцинимидные присадки), так как они имеют хорошие экологические характеристики. Все виды антикоррозионных присадок являются многофункциональными, поскольку обладают противоизносными и противозадирными свойствами.

### ***Вязкостные свойства горюче-смазочных материалов***

Одной из значимых характеристик ГСМ являются вязкостные свойства материалов (вязкость и индекс вязкости). Также это плотность материала, его температура застывания и прокачиваемость при холодном запуске. С помощью данных характеристик можно установить возможность обеспечения жидкостного трения, эффективность охлаждения, легкость пуска.

Вязкость горюче-смазочных материалов зависит от таких характеристик, как химический состав, температура и давление. При значениях выше  $5 \text{ Н/м}^2$  значительно выражается зависимость вязкости материала от давления, а также усиливается зависимость при понижении температуры. Изменение вязкости при изменении давления необходимо учесть при расчете подшипников современных двигателей, давления которых могут достигать  $90\text{--}100 \text{ МН/м}^2$ .

Важным способом оценки вязкостно-температурных свойств ГСМ является показатель индекса вязкости (ИВ). Индекс вязкости (ИВ) — такая величина, которая определяется при помощи сравнения характеристик испытуемого масла с двумя образцами масел двух серий, которые имеют ту же вязкость, что и испытуемое масло при заданной температуре. Первая серия состоит из масел, которые имеют постепенно понижающуюся вязкостно-температурную кривую (ИВ принят за 100), а вторая серия представляет собой масла с плоскими вязкостно-температурными свойствами (ИВ принят за 0). Образцы масел одной и той же серии различаются только величиной вязкости. Чем больше ИВ, тем лучше масло, так как изменение вязкости по температуре небольшое.

Для того чтобы выбрать вязкость авиационного масла, опираются на два основных требования:

- обеспечение запуска двигателя при низких температурах;
- установление оптимизированной рабочей вязкости (на прогретом двигателе), за которую принимают вязкость масла при температуре  $100^\circ\text{C}$  (при большем значении вязкости снижается прокачи-





ваемость масла и смазка поверхностей трения сопровождается разбрызгиванием и самотеком, в результате чего могут возникнуть значительные проблемы с двигателем).

Улучшению вязкостно-температурных свойств масел и структуры материалов служит добавление специальных вязкостных препаратов, например полиизобутилена с молекулярной массой 15000–20000. Добавка 2 % полиизобутилена повышает вязкость масла при 100 °С примерно в два раза. Для понижения температуры застывания масел и улучшения низкотемпературной текучести используют депрессоры. С помощью них происходит затруднение или прекращение кристаллизации ациклических углеводородов в масле при низких температурах.

### ***Смазочные свойства горюче-смазочных материалов***

Смазывающая способность материала (маслянистость) — способность веществ, входящих в его состав, образовывать на трущихся поверхностях прочную молекулярную пленку, которая сводит соприкосновение этих поверхностей к минимуму. Это свойство масла особенно важно при граничном трении.

Смазочные свойства зависят от химического состава материала. Высокая маслянистость обусловлена наличием в материалах жирных кислот и других поверхностно-активных соединений. Для оценки трибологической способности масел на практике используют специальные четырехшариковые машины трения (ЧМТ), прочность масляной пленки которых определяется по ряду характеристик (диаметр пятна износа, индекс задира, усилие сваривания). Опыты проводятся при определенных стандартных условиях, приведенных в нормативном документе на каждый тип материала. Чем выше нормативы по этим показателям, тем лучшей смазывающей способностью обладает исследуемый материал. Для улучшения смазывающих свойств материалов применяют специальные противозадирные и противоизносные присадки.

### ***Стабильность горюче-смазочных материалов***

Стабильность ГСМ включает в себя способность сохранять показатели качества в допустимых пределах в заданных условиях эксплуатации. Стабильность масел бывает химическая и физическая. Под химической стабильностью ГСМ понимают способность сохранять свойства под воздействием кислорода воздуха и повышенных температур при хранении, перевозке и эксплуатации в двигателе. Она зависит от химического состава материала, температуры, влияния катализаторов и т. д.



Синтетические смазочные масла (силиконы, фторуглеводороды и др.) характеризуются высокой стабильностью. Минеральные масла окисляются с повышением температуры и в присутствии каталитически активных примесей. В процессе окисления в масле образуются такие продукты, как кислоты и смолы асфальтены, которые вызывают коррозию и загрязнение двигателя, а следовательно и влияют на его работу.

Химическую стабильность также определяют термоокислительная стабильность и моюще-диспергирующие свойства смазочных масел, которые определяются изменением кислотности, коксуемости, зольности и содержанием смол.

Под физической стабильностью горюче-смазочных материалов понимают их способность сохранять установленный фракционный состав и физическую фазовую однородность. Фракционный состав масла меняется при его испарении во время работы двигателя. Сначала будут испаряться фракции, температуры кипения которых составляют до 350 °С (легкокипящие фракции). Оставшиеся тяжелые фракции обладают повышенной вязкостью и склонностью к образованию осадков.

Для характеристики горюче-смазочных материалов используют и такие характеристики, как самовоспламеняемость, прочность, температура затвердевания, плавления. Данные параметры определяют применимость масел и других смазочных материалов в различных эксплуатационных условиях работы двигателей машин. От их качества зависит безопасность и долговечность работы механизмов и машин. В процессе эксплуатации ГСМ утрачивают установленные нормативными документами показатели качества. Использованное определенный срок масло, слитое из двигателя или механизма, можно применить в качестве сырья для получения масел после их восстановления или для других автотранспортных целей и других предприятий. В таком случае применяют следующие методы восстановления:

- химический (основан на сернокислотной, щелочной очистке),
- физический (основан на отстаивании, фильтрации, промывке водой и вакуумной перегонке),
- физико-химический (проводится путем сгущения загрязнений с помощью поверхностно-активных веществ).

### ***Виды нефтепродуктов***

Бензин — горючая смесь легких углеводородов с температурой кипения от 30 до 200 °С. Плотность около 0,75 г/см<sup>3</sup>. Теплотворная способность составляет около 10 500 ккал/кг (46 МДж/кг, 34,5 МДж/л). Температура замерзания достигает ниже –60 °С в случае использования специальных присадок.



В особую группу выделяют автомобильные бензины. В России они выпускаются по ГОСТ 2084-77, ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002.

Автомобильные бензины подразделяются на летние и зимние (в зимних 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 переименован в 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;

Существует также авиационный вид бензина. Он отличается от автомобильного более высокими требованиями к качеству, обычно имеет более высокое октановое число (это характеризует его детонационную стойкость на бедной смеси) и подразделяется по «сортности» (это характеризует его детонационную стойкость на богатой смеси).

К бензинам-растворителям, в основном узким бензиновым фракциям прямой перегонки нефти, предъявляют такие требования, как достаточная летучесть и минимальное содержание летучих примесей.

Экстракционные бензины (температура кипения 70–95 °С) прямой перегонки малосернистых нефтей применяются для экстракции растительных масел, извлечения жира из костей, никотина из махорочного листа, как растворитель в резиновой и лакокрасочной промышленности.

Рассмотрим также виды бензинов для нефтехимии.

Керосин — смеси углеводородов (от  $C_{12}$  до  $C_{15}$ ), выкипающие в интервале температур 150–250 °С. Это прозрачная, слегка маслянистая на ощупь, горючая жидкость, получаемая путем 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), сырье для нефтеперерабатывающей промышленности. Также керосин — основное топливо для проведения файер-шоу (огненные представления), благодаря хорошей впитываемости и относительно низкой температуре горения. Применяется он и для промывки механизмов, удаления ржавчины.

Авиационный керосин, или авиакеросин, служит в турбовинтовых и турбореактивных двигателях летательных аппаратов не только топливом, но и хладагентом и применяется для смазывания деталей топливных систем. Соответственно, он должен обладать хорошими противоизносными (характеризуют уменьшение изнашивания трущихся поверхностей в присутствии топлива) и низкотемпературными 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 от немецкого Solaröl (солнечное масло). Так еще в 1857 году называли более тяжелую фракцию, образующуюся при перегонке нефти. Фракция названа из-за желтоватого цвета.

Мазут — жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих при температуре до 350–360 °С. Мазут представляет собой смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000 г/моль), нефтяных смол (с молекулярной массой 500–3000 г/моль 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, в производстве флотского мазута, бункерного и тяжелого моторного топлива для крейцкопфных дизелей.

### ***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 — один из основных показателей качества бензина, который характеризует его стойкость к детонации. Детонация (от фр. *detoner* — взрываться, от лат. *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. Скорость распространения пламени в камере сгорания увеличивается с 15–20 м/с до 1500–2500 м/с. Происходит мгновенное повышение температуры и возникновение ударных волн о стенки.

Октановое число определяется подбором смеси эталонных углеводородов — изооктана (октановое число равно 100) и н-гептана (нормальный гептан, октановое число равно 0). При одинаковых условиях испытания детонационная стойкость равна детонационной стойкости испытываемого бензина. Процентное содержание изооктана в полученной смеси 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 °С, а частота вращения выдерживается постоянной — 900 об./мин. По исследовательскому методу частота вращения снижается до 600 об./мин, а смесь не подогревается.

Технология определения октанового числа такова. Испытательный стенд — одноцилиндровый двигатель внутреннего сгорания с карбюратором — запускают 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. Иными словами, 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 изучить 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. Одно — сгорание 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, поэтому в обозначении марки бензина стоит буква «И». Сейчас выпускаются пять типов бензина — А-76, А-80, А-92, А-95, А-98. За исключением А-76, все определяются по исследовательскому методу.

Двигатели стали технологично совершеннее и имеют высокую степень сжатия, поэтому им 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. Однако 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. Для повышения октанового числа иногда используют и присадку ферроцен. Плохо, что она имеет в своем составе железо и создает трудноудаляемый токопроводящий налет на свечах (цвет красного оттенка), который уменьшает срок их службы. Безвредной для двигателя антидетонационной присадкой является метилтретбутиловый эфир.

Приблизительно определить октановое число можно, воспользовавшись специальными приборами, потому что они дают погрешность в октановых числах на 5–10 единиц. Качество же бензина невозможно проверить без лабораторных условий.

Кроме отмеченного параметра, эксплуатационные свойства автомобильного бензина характеризуются:

- фракционным составом;
- давлением насыщенных паров;
- плотностью;
- содержанием серы;
- содержанием водорастворимых кислот и щелочей;
- содержанием фактических смол;
- содержанием соединений свинца, железа и марганца.

Физико-химические свойства топлива должны обеспечивать:

- возможность бесперебойной подачи топлива из топливного бака к карбюратору, форсункам или газовому смесителю;
- образование гомогенной горючей смеси, то есть полное испарение топлива;
- нормальное сгорание без самовоспламенения и детонации;





- минимальное коррозионное действие на детали двигателя;
- минимальное отложение нагара в камере сгорания и смолистых отложений на деталях системы питания;
- химическую стабильность при длительном хранении и транспортировке;
- невысокую токсичность до сгорания и минимальное образование продуктов высокой токсичности после сгорания.

Физико-химические и эксплуатационные показатели качества автомобильных бензинов определяют согласно ГОСТ Р 51105-97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия».

Для определения точного состава дизельного топлива требуется проведение официальной экспертизы, выявление 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 анализа в нефтехимии) заключается прежде всего в том, что экспертам нередко 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 посредством 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 и технике, а также по причине их использования в технологии изготовления разных материалов, 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 хроматографии методы атомной и молекулярной спектроскопии.



### ***Контрольные вопросы***

1. Особенности проведения экспертизы качества горюче-смазочных материалов.
2. Какие направления экспертизы горюче-смазочных материалов, на Ваш взгляд, являются наиболее перспективными?
3. Задачи, решаемые в рамках экспертизы горюче-смазочных материалов.
4. Современные и перспективные методики экспертизы горюче-смазочных материалов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая экспертиза — исследования, которые жизненно важны для соблюдения нормативных требований, а также понимания качества и состава химических веществ и материалов, которые используются в продукции, промышленных процессах и производстве. Специализированные отраслевые знания и опыт применения наиболее актуальной методологии являются ключом к успешному химическому тестированию. Для решения проблем или определения состава необходимы современные аналитические приборы или комбинация методов.

Пособие дает возможность студентам получить практические навыки по экспертизе объектов с целью установления химических свойств веществ, наличия и содержания токсичных примесей в представленном на химическое исследование объекте, определения причин изменения тех или иных свойств вещества, а также выявления особенностей взаимодействия веществ друг с другом.

Рассматривается законодательная база экспертной деятельности в Российской Федерации и правовые аспекты работы специалиста лаборатории химических экспертиз.

Материал помогает выпускникам успешно закрепить знания и выполнять профессиональную деятельность в отделах охраны труда и контроля окружающей среды предприятий различных отраслей промышленности, санитарно-эпидемиологических станциях различного уровня, метеорологических лабораториях, клинических лабораториях медицинских центров, лабораториях таможенного контроля, системы Госстандарта, анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов, центров сертификационных испытаний воды, научных и образовательных учреждениях.

Выпускники трудоустраиваются в качестве сотрудников в лабораториях государственных и негосударственных научных центров, которые ведут химические исследования и в смежных областях (главным образом в биохимии, экологии, технологии производства пищевых продуктов); исследовательские и аналитические лаборатории различных химических и пищевых производств; лаборатории, проводящие мониторинг объектов окружающей среды, анализ пищевых продуктов и токсикологические исследования.



# **Список рекомендуемых источников для самостоятельной работы студентов**

## **Основная литература**

1. Каракеян В. И., Кольцов В. Б., Кондратьева О. В. Процессы и аппараты защиты окружающей среды : в 2 ч. / под общ. ред. В. И. Каракеяна. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Юрайт, 2019. — Ч. 1. — 277 с. ; Ч. 2. — 311 с.
2. Василенко Т. А., Свергузова С. В. Оценка воздействия на окружающую среду и экологическая экспертиза инженерных проектов : учеб. пособие. — М. : Инфра-Инженерия, 2019. — 264 с.
3. Джирард Дж. Е., Основы химии окружающей среды / пер. с англ. В. И. Горшкова, В. А. Иванова. — М. : Физматлит, 2008. — 640 с.

## **Дополнительная литература**

1. Латыпова М. М. Методы и средства контроля качества окружающей среды : учеб. пособие. — Белгород : Белгород. гос. техн. ун-т им. В. Г. Шухова, 2017. — 121 с.
2. Ветошкин А. Г. Техника и технология обращения с отходами жизнедеятельности : учеб. пособие : в 2 ч. — М. : Инфра-Инженерия, 2019. — Ч. 1. — 440 с.

## **Учебно-методическая литература**

1. Терехина Н. В. Химия окружающей среды и мониторинг окружающей среды : метод. указания. — Ульяновск : Ульян. гос. ун-т, 2019. — 18 с.
2. Завальцева О. А. Химия окружающей среды : учеб. пособие. — Ульяновск : Ульян. гос. ун-т, 2011. — 70 с.

## **Профессиональные базы данных, информационно-справочные системы**

1. База данных периодических изданий : электрон. журн. — М., 2019. — URL : <https://dlib.eastview.com/browse/udb/12> (дата обращения: 14.11.2021).
2. Консультант студента : электрон.-библ. система. — М. : Политехресурс, 2019. — URL : <http://www.studentlibrary.ru/pages/catalogue.html> (дата обращения: 14.11.2021).
3. КонсультантПлюс : справ. прав. сист. // Консультант Плюс. — М., 2019.
4. Национальная электронная библиотека : электрон. библ. — М., 2019. — URL : <https://нэб.рф> (дата обращения: 14.11.2021).
5. ЮРАЙТ : электрон.-библ. сист. — М., 2019. — URL : <https://www.biblio-online.ru> (дата обращения: 14.11.2021).
6. IPRbooks : электрон.-библ. сист. — Саратов, 2019. — URL : <http://www.iprbookshop.ru> (дата обращения: 14.11.2021).



## Список использованных источников

1. Лакиза Н. В., Неудачина Л. К. Анализ пищевых продуктов : учеб. пособие /— Екатеринбург : Урал. федер. ун-т, 2015. — 188 с.
2. Мусаев, Ф. А., Захарова О. А. Биологически активные добавки: применение, безопасность, оценка качества. — 2016. — 202 с. — URL : <https://rucont.ru/efd/346251> (дата обращения: 06.10.2021).
3. Сальникова Е. В., Кудрявцева Е. А., Лебедев С. В., Скальная М. Г. Токсикологическая химия : учеб. пособие.— Оренбург : Оренбург. гос. ун-т, 2012. — 228 с.
4. Николаев П. В., Козлов Н. А., Петрова С. Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств : учеб. пособие. — Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. — 116 с.
5. Смирнова И. Р., Дудник Т. Л., Сивченко С. В. Контроль качества сырья и готовой продукции на предприятиях индустрии питания : учеб. пособие. — М. : Рос. междунар. акад. туризма : Логос, 2014. — 152 с.



Учебное издание

**Максимова Марина Геннадьевна,  
Митрохина Анна Сергеевна**

## **ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА**

Учебное пособие

Редактор *К. А. Красовская*  
Технический редактор *Н. В. Кулешова*

Подписано в печать 18.03.2022. Бумага офсетная. Формат 60х84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура Times New Roman. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 8,60. Уч.-изд. л. 7,8. Тираж 100 экз. Заказ № 22.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина»  
390000, г. Рязань, ул. Свободы, 46, [www.rsu.edu.ru](http://www.rsu.edu.ru)



Редакционно-издательский центр РГУ имени С. А. Есенина  
390023, г. Рязань, ул. Ленина, 20а, [vk.com/ric\\_rgu](https://vk.com/ric_rgu)







ISBN 978-5-907266-83-4



9 785907 266834 >