

УДК 543.544

А. Г. Санько, О. В. Стасевич

Белорусский государственный технологический университет

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОТОЖИРОВЫХ СЛЕДОВ ЧЕЛОВЕКА

В данной работе осуществлен анализ потожировых следов рук человека (женщины) хроматографическими методами для контроля изменения его состава с течением времени. Были подобраны оптимальные условия для проведения тонкослойной хроматографии (ТСХ). В результате наиболее оптимальной подвижной фазой являлась смесь петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1), при ее применении на ТСХ-пластинах идентифицировались 4 пятна с $R_f = 0,89$ – эфиры холестерина, $R_f = 0,76$ – триацилглицериды, $R_f = 0,30$ – жирные кислоты, $R_f = 0,13$ – холестерин. В течение 4 мес. этот состав оставался неизменным. Также потожировые следы были проанализированы по жирно-кислотному составу методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), который показал наличие в его составе гомологических рядов насыщенных и ненасыщенных (с разной степенью ненасыщенности) жирных кислот с числом атомов углерода в цепи от 4 до 18. Кроме того, в незначительном количестве зарегистрированы алканы и ароматические углеводы, что согласуется с литературными данными. Наибольшее количество приходилось на жирные кислоты с содержанием C18 атомов углерода. Больше всего обнаруживалось линолевой (9,73%) и линоленовой (3,39%) кислот. Также было установлено соотношение содержаний олеиновой и стеариновой кислот, равное 0,26, что подтверждает принадлежность потожировых следов женщине.

Ключевые слова: потожировые следы, тонкослойная хроматография, газожидкостная хроматография, подвижная фаза, идентификация, жирно-кислотный состав, олеиновая кислота, стеариновая кислота.

Для цитирования: Санько А. Г., Стасевич О. В. Хроматографический анализ потожировых следов человека // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 191–194.

A. G. San'ko, O. V. Stasevich

Belarusian State Technological University

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF HUMAN SWEAT-FAT TRACES

In this work, the analysis of sweat-fat traces of human (female) hands by chromatographic methods was carried out to control changes in its composition over time. The optimal conditions for thin layer chromatography (TLC) were selected, as a result, the most optimal mobile phase was a mixture of petroleum ether – diethyl ether – acetic acid (90 : 10 : 1), when using it on TLC plates, 4 spots with $R_f = 0.89$ – cholesterol esters, $R_f = 0.76$ – triacylglycerides, $R_f = 0.30$ – fatty acids, $R_f = 0.13$ – cholesterol were identified. Within 4 months this composition remained unchanged. Also sweat-fat traces were analyzed by fatty acid composition by gas-liquid chromatography (GLC), which showed the presence in its composition of homologous series of saturated and unsaturated (with varying degrees of unsaturation) fatty acids with the number of carbon atoms in the chain from 4 to 18. In addition, alkanes and aromatic carbohydrates were registered in insignificant amounts, which is in accordance with the literature data. The largest amount was accounted for by fatty acids containing C18 carbon atoms. Most of all, linoleic (9.73%) and linolenic (3.39%) acids were found. It was also established the ratio of the contents of oleic and stearic acids, equal to 0.26, which confirms that the sweat-fat traces belong to a woman.

Key words: sweat-fat traces, thin-layer chromatography, gas-liquid chromatography, mobile phase, identification, fatty acid composition, oleic acid, stearic acid.

For citation: San'ko A. G., Stasevich O. V. Chromatographic analysis of human sweat-fat traces. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 191–194 (In Russian).

Введение. Исследование биологических следов имеет важное идентификационное и диагностическое значение в криминалистической деятельности. По своей природе эти следы содержат информацию, используемую для идентификации

личности, установления причастности лица к совершенному деянию, определения механизма преступления и других сведений, позволяющих выяснить обстоятельства, подлежащие доказыванию.

Одним из наиболее распространенных объектов экспертного исследования являются потожировые следы (ПЖС) человека, чаще следы рук. В состав потожировых выделений человека входят липиды, белковые компоненты, простые органические и неорганические вещества, так как они образуются секретными потовыми и сальными железами.

Вывод: следы на том или ином предмете, оставленные определенным лицом, имеют важное, а часто решающее значение для изобличения преступника, так как устанавливаются факт пребывания конкретного лица на месте преступления, его непосредственный контакт с конкретным предметом [1].

Методы обнаружения и выявления следов рук подразделяются на визуально-оптические, физические, химические, физико-химические и биологические [2].

Наиболее распространенными являются физический (с помощью магнитного дактилоскопического черного порошка), химический (с помощью нингидрина), физико-химический (с помощью цианокрилата). При этом дактилоскопический метод наиболее экспрессный и простой в применении, однако он эффективен только для обнаружения недавно образованных следов (которым не более 30 дней). Цианокрилатный метод можно применять для выявления следов рук, давность образования которых не ограничена, но он более сложен и длителен [2].

После использования дактилоскопического метода на одном и том же образце применение цианокрилатного невозможно. Поэтому актуальным вопросом является оценка давности исследуемых следов для подбора соответствующего метода их обнаружения. Оценка давности ПЖС рук можно осуществить по его составу, так как известно, что с течением времени он изменяется. Наиболее эффективными методами в определении состава являются хроматографические, так как основной компонент ПЖС – липиды.

Основная часть. Цель данной работы – оценка изменения липидного состава ПЖС человека с помощью методов тонкослойной и газожидкостной хроматографии в течение 4 мес.

Объектами исследования являлись ПЖС рук женщины, оставленные на предварительно очищенных гексаном предметных стеклах.

Для оценки липидного состава применяли метод тонкослойной хроматографии – он наиболее простой и недорогой, а также может быть использован в рутинных криминалистических исследованиях. Для осуществления ТСХ анализа сначала были подобраны оптимальные условия разделения (состав подвижной фазы).

В качестве неподвижной фазы служили силикагелевые пластины Kieselgel 60 F254 (США), а в качестве подвижной – неполярные растворители

(петролейный и диэтиловый эфиры, гексан) с небольшими добавками более полярных растворителей, таких как ацетон, метанол, уксусная кислота и вода.

Выделение липидов ПЖС осуществляли путем экстракции хлороформом в течение 10 мин с поверхности предметного стекла. Исследуемые образцы упаривали на роторном испарителе под вакуумом и растворяли в 0,5 мл хлороформа. Далее полученный экстракт наносили тонким капилляром на ТСХ пластины.

Детектирование веществ на пластинах проводили путем обработки парами йода. Идентификацию производили путем расчета показателя R_f веществ в соответствующей элюирующей системе.

В табл. 1 приведены соотношения для каждой из 5 используемых систем растворителей.

Таблица 1
Состав подвижной фазы для ТСХ-анализа

Номер системы	Состав подвижной фазы	Соотношение растворителей, %, об.
1	Петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота	70 : 30 : 2
2	Хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода	25 : 10 : 3 : 2
3	Гексан – диэтиловый эфир – уксусная кислота	165 : 15 : 1
4	Петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота	90 : 10 : 1
5	Хлороформ – метанол – вода	25 : 10 : 1

При использовании таких систем, как хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода и хлороформ – метанол – вода, происходило наименее эффективное разделение липидов, на хроматограммах регистрировались только 3 пятна, а также наблюдался заброс веществ к линии фронта. Более полное и эффективное разделение нейтральных липидов было достигнуто при применении системы растворителей петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1). На хроматограмме регистрировались 4 пятна.

В подобранной системе растворителей липиды в соответствии с литературными данными могут быть разделены в следующей последовательности: фосфолипиды и моноглицериды, диглицериды, холестерин, жирные кислоты, триацилглицериды, эфиры холестерина. Исходя из приведенной выше последовательности разделения возможно предположить идентификацию веществ следующим образом: $R_f = 0,89$ – эфиры холестерина, $R_f = 0,76$ – триацилглицериды, $R_f = 0,30$ – жирные кислоты, $R_f = 0,13$ – холестерин.

Таким образом, один раз в месяц в течение 4 мес. в системе растворителей 4 был произведен ТСХ анализ идентичных образцов ПЖС женщины, который показал, что на ТСХ-пластинах все также регистрировались 4 пятна с показателями R_f , указанными выше. Это говорит о том, что липидный состав в течение 4 мес. не изменился, также для контроля дальнейшего изменения липидного состава образец был подвергнут анализу газожидкостной хроматографии. Полученный липидный экстракт ПЖС с предметного стекла давностью 4 мес. упаривали на роторном испарителе, помещали в стеклянные ампулы, приливали 1 см^3 раствора 2%-ной серной кислоты в метаноле с внутренним стандартом – маргариновой кислотой (C17:0; $1,35 \text{ мг/см}^3$). Ампулы запаивали на газовой горелке, гидролиз триацилглицеридов с одновременным метилированием образующихся жирных кислот проводили при температуре $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Затем ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и экстрагировали метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) гексаном. Отстоявшуюся верхнюю гексановую фракцию разделяли методом газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7820A, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-Wax $0,25 \text{ мм} \times 30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мкм}$ (полиэтилен гликоль). Анализ проводили при скорости потока гелия $35,933 \text{ см}^3/\text{с}$; инжектора – 250°C , детектора – 275°C , температурный режим термостата колонки – начальная температура 150°C , нагрев до 250°C со скоростью $2,9^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживается в течение 3 мин. Объем анализируемой пробы – 1 мкл.

Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот производили по времени удерживания при разделении стандартных смесей (Supelco

Park, USA) этих веществ и оценивали в процентах от весового суммарного содержания по отношению к внутреннему стандарту (рисунок).

Качественная картина хроматографического разделения характеризуется наличием гомологических рядов метиловых эфиров насыщенных и ненасыщенных (с разной степенью ненасыщенности) жирных кислот с числом атомов углерода в цепи от 4 до 18. Кроме того, в незначительном количестве зарегистрированы алканы и ароматические углеводы, что согласуется с литературными данными [3–5].

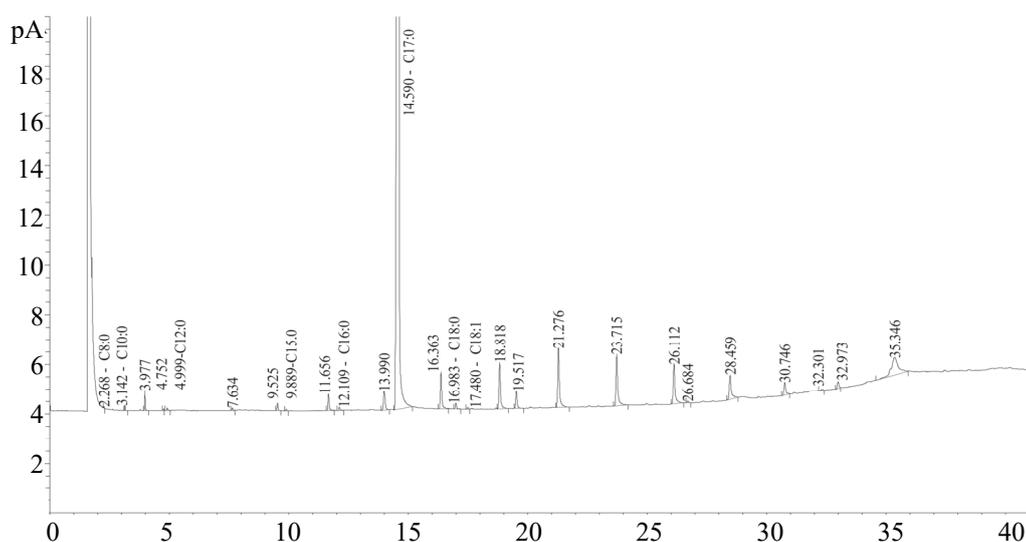
Результаты проведенного анализа потожировых следов рук методом ГЖХ представлены в табл. 2

Как видно, наибольшее количество приходится на жирные кислоты с содержанием C18 атомов углерода. Больше всего обнаруживалось полиненасыщенных жирных кислот – линолевой (9,73%) и линоленовой (3,39%).

Таблица 2
Результаты жирно-кислотного анализа ПЖС методом ГЖХ

№	Обозначение жирной кислоты	Количество, %*
1	C4:0	1,70
2	C8:0	0,08
3	C10:0	0,33
4	C12:0	0,25
5	C15:0	0,22
6	C16:0	0,52
7	C18:0	1,07
8	C18:1	0,28
9	C18:2	9,73
10	C18:3	3,39

*Нормализация на 100%.



ГЖХ-хроматограмма жирно-кислотного состава ПЖС женщины

Это может быть связано с тем, что образец уже хранился в течение 4 мес. и произошел процесс десатурации олеиновой и стеариновой кислот. Ранее было установлено, что соотношение содержаний олеиновой и стеариновой кислот в ПЖС является определяющим при установлении половой принадлежности следов человека. В полученных данных это соотношение составляет 0,26, что указывает на принадлежность ПЖС женщине (менее 0,6) [3–5].

Заключение. Таким образом, было выявлено, что оптимальной элюирующей системой для проведения ТСХ анализа ПЖС человека является петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1), при ее применении на ТСХ-пластинах идентифицируются 4 пятна с $R_f = 0,89$ – эфиры холестерина, $R_f = 0,76$ – триацилглицериды, $R_f = 0,30$ – жирные кислоты,

$R_f = 0,13$ – холестерин. В течение 4 мес. этот состав оставался неизменным.

По результатам ГЖХ-анализа образца ПЖС давностью 4 мес. было установлено соотношение олеиновой и стеариновой кислот, которое составило 0,26 и подтвердило принадлежность этих следов женщине. Наибольшее количество в липидном экстракте ПЖС приходилось на полиненасыщенные С18 кислоты, что может быть связано с процессом десатурации олеиновой и стеариновой кислот с течением времени.

Далее с помощью методов ТСХ и ГЖХ будут идентифицированы изменения компонентов ПЖС с течением времени для установления давности образования следов рук и подбора соответствующего метода их обнаружения при проведении криминалистической экспертизы.

Список литературы

1. Белкин Р. С. Криминалистическая энциклопедия М.: БЕК, 1997. 340 с.
2. Современные методы обнаружения и фиксации следов рук / Г. Л. Грановский [и др.] // Экспертная техника. 1989. Вып. 110. С. 3–19.
3. Моисеева Т. Ф. Комплексное криминалистическое исследование потожировых следов человека М.: Городец, 2000. 223 с.
4. Моисеева Т. Ф. Роль жирных кислот в идентификации и диагностики человека // Научные сообщения на теоретическом семинаре криминалистических чтений. 1997. Вып. 3–4. С. 27–31.
5. Моисеева Т. Ф., Шевырева Е. В., Морозова А. Л. Определение пола человека по составу жирных кислот потожировых следов рук // Экспертная практика и новые методы исследования. 1995. Вып. 2. С. 1–9.

References

1. Belkin R. S. *Kriminalisticheskaya entsiklopediya* [Forensic Encyclopedia]. Moscow, BEK Publ., 1997. 340 p. (In Russian).
2. Granovskiy G. L., Moiseyeva T. F., Yaroslav Yu. Yu., Gagloshvili A. U. Modern methods for detecting and fixing handprints. *Ekspertnaya tekhnika* [Expert Technique], 1989, issue 110, pp. 3–19 (In Russian).
3. Moiseyeva T. F. *Kompleksnoye kriminalisticheskoye issledovaniye potozhirovykh sledov cheloveka* [Comprehensive forensic investigation of human sweat and fat traces]. Moscow, Gorodets Publ, 2000. 223 p. (In Russian).
4. Moiseyeva T. F. The role of fatty acids in human identification and diagnosis. *Nauchnyye soobshcheniya na teoreticheskom seminaro kriminalisticheskikh chteniy* [Scientific reports at the theoretical seminar of forensic readings], 1997, issue 3–4, pp. 27–31 (In Russian).
5. Moiseyeva T. F., Shevyreva E. V., Morozova A. L. Determining the sex of a person by the composition of fatty acids in sweat-fat traces of hands. *Ekspertnaya praktika i novyye metody issledovaniya* [Expert practice and new research methods], 1995, issue 2, pp. 1–9 (In Russian).

Информация об авторах

Санько Александра Геннадьевна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alyaevtuh@mail.ru

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Information about the authors

San'ko Aleksandra Gennad'yevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alyaevtuh@mail.ru

Stasevich Ol'ga Viktorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 16.06.2022