

---

УДК 340.6:611.715:543.42

## ПЕРСПЕКТИВЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОСТЕЙ В МЕДИКО-КРИМИНАЛИСТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ БЮРО СМЭ

А.Б. Шадымов<sup>1</sup>, К.И. Воронкин<sup>1</sup>, А.В. Пивоваров<sup>2</sup>, П.А. Васькин<sup>1</sup>, А.П. Романенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Алтайское краевое бюро судебно-медицинской экспертизы, Барнаул

<sup>2</sup>ГОУ ВПО Алтайский государственный медицинский университет Минздравсоцразвития России, Барнаул

E-mail: shadymov\_akbsme@mail.ru, sanchez\_sme@mail.ru, bomser@yandex.ru

## PROSPECTS OF SPECTRAL STUDIES OF BONES IN HEALTH-CRIME LAB BUREAU JMO

A.B. Shadymov<sup>1</sup>, K.I. Voronkin<sup>1</sup>, A.V. Pivovarov<sup>2</sup>, P.A. Vaskin<sup>1</sup>, A.P. Romanenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bureau of forensic medical examination, Barnaul

<sup>2</sup>Altai State Medical University, Barnaul

В статье описаны перспективы использования спектрального анализа для определения качественного и количественного химического состава костей свода черепа.

**Ключевые слова:** рентгеноспектральный флуоресцентный, химический состав, кости свода черепа.

In article prospects of use of the spectral analysis for definition of a qualitative and quantitative chemical compound of bones of calvaria are described.

**Key words:** X-ray fluorescence, chemical composition, the bones of calvaria.

### Введение

В 70-е, 80-е годы XX века для решения вопроса о микроэлементном составе биологических тканей, рядом ученых проводился спектральный анализ с целью выявления как количественной, так и качественной вариабельности микроэлементов в организме человека, животных,

в зависимости от пола, возраста, а также при воздействии на ткань физических факторов (электромагнитные волны), биологических (заболевания). В доступных нам статьях фигурировали такие объекты исследования, как нативная костная ткань (Тихомиров П.Е., 1967; Овсянников В.Н., 1967; Шадрюкова Н.И., Шабанова Т.М., 1967; Колосова В.М., 1967; Журавлев В.С., Жданова С.А., 1967; Дмитриев

И.Б., 1967; Иванов В.К., Пашкова В.И., 1974; Лопатин В.А., Володин С.А., 1982; Звягин В.Н., Иванов В.К., Куликов А.Ю., 1996; и др.), мягкие ткани и биологические жидкости (Карасев А.Г., 1967; Табакман М.Б. 1967; Жаров В.В., 1967; Шевчук В.А., 1967; Кортев А.И., 1967; Назаров Г.Н., Макаренко Т.Ф., 1994; и др.).

Несмотря на столь популярное использование этого метода исследования, данный аппарат имеет ряд отрицательных моментов: крупногабаритность, уничтожение объекта в процессе исследования, использование расходного материала (“спектрально” чистый уголь).

На сегодняшний день не только в России, но и во всем мире, в промышленности, научных лабораториях широко используется рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности, отсутствию сложной пробоподготовки. Сферы его применения продолжают расширяться.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, т.е. его элементного анализа. С помощью него могут анализироваться различные элементы от бериллия (Be) до урана (U). Метод РСФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путем воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении атом переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек. При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определенного значения, например железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны  $K\alpha=6,4$  кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.

В качестве источника излучения могут использоваться как рентгеновские трубки, так и изотопы каких-либо элементов. Поскольку каждая страна имеет свои требования к ввозу и вывозу излучающих изотопов, в производстве рентгенофлуоресцентной техники в последнее время стараются использовать, как правило, рентгеновскую трубку. Трубки могут быть как с родиевым, так и с медным, молибденовым, серебряным или другим анодом. Анод трубки, в некоторых случаях, выбирается в зависимости от типа задачи (элементов, требующих анализа), для решения которой будет использоваться данный прибор. Для разных групп элементов используются различные значения силы тока и напряжения на трубке. Для исследования легких элементов вполне достаточно установить напряжение 10 кВ, для средних 20–30 кВ, для тяжелых – 40–50 кВ. Кроме того, при исследовании легких элементов большое влияние на спектр оказывает атмосфера, поэтому камеру с образцом либо вакуумируют, либо заполняют гелием. После возбуждения спектр регистрируется на специальном детекторе. Чем лучше спектраль-

ное разрешение детектора, тем точнее он сможет отделять друг от друга фотоны от разных элементов, что в свою очередь скажется и на точности самого прибора. В настоящее время наилучшей возможной разрешающей способностью детектора является 123 эВ.

На сегодняшний день АКБ СМЭ имеет в своем оснащении спектральный аппарат “Spectroscan МАКС-G” Санкт-Петербургского производства, приобретенный в 2008 г. по заказу АКБ СМЭ. Спектрометр управляется персональным компьютером, который обеспечивает сбор, обработку, систематизацию и архивирование информации; программное обеспечение позволяет проводить качественный и количественный анализ с применением стандартных образцов.

Принцип работы такого аппарата заключается в следующем: в рентгеновской трубке при бомбардировке анода сфокусированным электронным пучком возникает рентгеновское излучение. Оно называется первичным рентгеновским излучением. Это излучение направляется на анализируемый объект (пробу), в которой под действием излучения генерируется рентгеновское флуоресцентное излучение. Часть потока этого излучения, вырезаемая щелью, направляется на кристалл-анализатор. С помощью специальной механической системы кристалл-анализатор, поворачиваясь вокруг образца, осуществляет “развертку” спектра флуоресценции по длине волны. Синхронно с поворотом кристалл-анализатора происходит поворот детектора, регистрирующего отраженное от кристалла излучение с фиксированной длиной волны. Сигнал с детектора поступает на электронную регистрирующую схему и далее через интерфейс компьютера в программный комплекс “Спектроскан”.

Для получения точного количественного содержания необходимо обработать полученный спектр с помощью специальной программы калировки (количественной градуировки прибора). Калировочная программа должна быть предварительно создана с использованием стандартных образцов, чей элементный состав точно известен. Упрощенно, при количественном анализе спектр неизвестного вещества сравнивается со спектрами, полученными при облучении стандартных образцов, таким образом, получается информация о количественном составе вещества.

В различных регионах России эксперты медико-криминалистических отделений ставят для спектроскана ряд стандартных задач, не стремясь раскрыть в полной мере его экспертные возможности. Одной из основных задач является определение привнесения металлических частиц на биологическую ткань (кожу) и текстильный материал (одежду) с целью идентификации орудий травмирования (тупые, острые объекты), а также огнестрельных повреждений.

В связи с отсутствием данных об использовании костного материала, как объекта исследования для рентгеноспектрального аппарата, нами было принято решение исследовать нативную костную ткань с целью решения вопроса о допустимости и необходимости использования такого объекта исследования как кость. Одной из главных целей данного исследования была отработка методики установления достоверного качественного и

количественного химического состава нативной костной ткани в различных отделах одной области.

На первом этапе объектом исследования была выбрана костная ткань свода черепа. Из выбранных образцов нами выпиливались фрагменты из заранее известных областей: теменной бугор, плоская часть теменной кости, лобный бугор, плоская часть лобной кости, височная линия, венечный шов, сагиттальный шов. Далее помещали нативный материал в кювету с неизменным рабочим окном, которое полностью охватывается пучком рентгеновского излучения. В ходе проведения исследования в рентгеноспектральном аппарате мы столкнулись с рядом проблем. Для их решения было необходимо: стандартизировать размеры выпиливаемых фрагментов; добиться отсутствия привнесения инородных частиц на поверхности исследуемых объектов и т.д. Помимо непосредственного исследования в рентгеноспектральном аппарате, проводилась метрическая характеристика исследуемого объекта. Так, например, масса объекта измерялась на аналитических весах.

Было исследовано 8 объектов. Расчет массовой доли химического элемента в нативной костной ткани проводилось в соответствии с содержанием исследуемого аналита в стандартной навеске соли.

В результате проведенного исследования выявилось 20 химических элементов, однако только 10 из них (Zn, Co, Cu, I, Cd, Fe, Hg, Pb, Cr, W) определялись в каждом исследованном случае. Их суммарная массовая доля по отношению к нативной кости, в разных слоях, составила от 0,27% (16 лет) до 3,84% (46 лет) с некоторой их количественной вариабельностью (рис. 1).

Помимо исследования цельного препарата костной ткани, также было проведено исследование костной муки. Приготовленные пластинки с порошком помещались в кювету спектрального аппарата, в котором проходил стандартный цикл исследования. По итогам исследования в костной муке преобладали 3 новых элемента (Sn, Ba, Bi), ранее (в нативной кости) не определяемые.

Помимо полученных данных с нативной костной тканью и с костной муки, решено было сжечь костный столбик с целью удаления из костного материала органических веществ, которые могли прямо, либо косвенно влиять на истинный достоверный результат. Далее сожженные столбики повторно измерялись, взвешивались для дальнейшего сравнения с этими же параметрами нативной костной ткани, с целью определения степени усадки костного вещества.

В результатах, полученных после сожжения, определялись те же самые вещества с понижением концентрации одних элементов и значительным ростом других (так например, при исходных значениях свинца и ртути в нативной костной ткани, после сожжения определялся значительный их рост в несколько раз). Данный эффект по нашему мнению был обусловлен испарением веществ со стальной пластинки и накоплением их в костном ве-

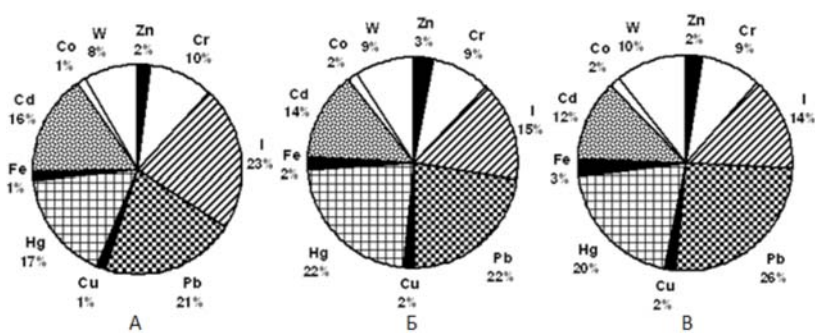


Рис 1. Пример соотношения исследованных элементов в различных слоях одной области (эксперимент №6, лобная кость). А – наружная компактная пластинка (17,5 мг н.к.\*); Б – губчатый слой (19 мг н.к.\*); В – внутренняя компактная пластинка (24,3 мг н.к.\*); \* – н.к. (неорганический компонент)

ществе. С учетом допущенных ошибок, в дальнейшем, для сжигания костных столбиков, использовали фарфоровую термостойкую посуду, по результатам которого данного эффекта накопления (привнесения) не наблюдалось.

Кроме того, в сожженном костном материале отсутствовали и те 3 элемента (Sn, Ba, Bi), которые определялись в костной муке, полученной при стирании костного вещества надфилом. Следовательно, можно предположить, что эти элементы были привнесенными.

Расчет количественных показателей (содержание аналита в образце исследования) производился с использованием программы “Microsoft Office Excel 2003”. В ходе исследования проводилось трехкратное измерение стандартного образца соли аналита. По результатам импульсного излучения аналита в соответствии с процентным содержанием его в массе навески производился расчет количества импульсов, соответствующие 1 мг аналита, с расчетом вариационного ряда (среднее значение, минимальное и максимальное значения) и расчетом процентной погрешности (дрейф прибора), с учетом значений импульсного излучения в предмете-носителе. Далее аналогично рассчитывалось содержание аналита в объекте исследования, так как полученные значения в объектах находились в порядке  $10^{-6}$  и менее, произведен перерасчет содержания аналита на 1 г исследуемого вещества.

В результате проведенных исследований была отработана методика установления качественного и количественного химического состава костной ткани свода черепа с использованием рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, которая представляет как научный, так и практический интерес для судебной медицины, поскольку может быть использована для решения различных следственных вопросов.

## Литература

1. Дмитриев И.Б. Судебно-медицинские возможности спектрального анализа твердых тканей зубов человека // Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 139–140.
2. Жаров В.В. К вопросу о применении эмиссионного спектрального анализа скелетных мышц в процессе формирования трупного окоченения // Материалы к научной кон-

- ференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 124–126.
3. Журавлев В.С., Жданова С.А. Спектрографическое определение количественного содержания железа и меди в костях человека // Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 111–114.
  4. Звягин В.Н., Иванов В.К., Куликов А.Ю. К вопросу установления видовой принадлежности костных останков эмиссионным спектральным анализом // Судебно-медицинская экспертиза. – М., 1974. – № 3. – С. 13–14.
  5. Карасев А.Г., Белозеров Е.С., Донцов Г.И. и др. Динамика меди, марганца, алюминия, хрома и титана в крови у больных инфекционным гепатитом и острой дизентерией по данным спектрального анализа // Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 90–91.
  6. Колосова В.М. Изучение микроэлементов, входящих в состав костной ткани человека, с целью установления возрастных и половых характеристик // Сборник трудов по судебной медицине и судебной химии. – Пермь, 1969. – № 3. – С. 383–392.
  7. Кортев А.И., Карасев А.Г., Белозеров Е.С. и др. Полуколичественный спектральный анализ в оценке восстановительного периода инфекционного гепатита // Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 92–93.
  8. Лопатин В.А., Володин С.А. К установлению видовой принадлежности костей по содержанию макро-микроэлементов // Совершенствование организации и методик лабораторных исследований в судебной медицине : сборник научных трудов. – Ярославль, 1982. – С. 36–42.
  9. Назаров Г.Н., Макаренко Т.Ф. Методы спектрального анализа в судебной медицине (практическое руководство). – М.: ЭСИ, 1994. – 360 с.
  10. Овсянников В.Н. К методике спектрографического исследования костей в судебно-медицинском отношении. Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 20–22.
  11. Табакман М.Б. К спектрографированию внутренних органов трупа и оценке результатов исследования. Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 106–110.
  12. Тихомиров П.Е. Материалы к изучению микроэлементного состава костной ткани методом спектрографии в эксперименте. Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 39–42.
  13. Шадрюкова Н.И., Шабанова Т.М. Определение содержания кальция в стремечке методом спектрального анализа. Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 76.
  14. Шевчук В.А. К вопросу о некоторых особенностях микроэлементного состава семенной жидкости человека при азоспермии. Материалы к научной конференции по теме: Спектрографические методы исследования в биологии и медицине. – Горький, 1967, янв. – С. 121–123.

*Поступила 26.10. 2010*