

· 论 著 ·

可疑电子烟油中5种吡啶或吡唑酰胺类合成大麻素的GC-MS定性和定量分析

刘翠梅¹, 贾薇¹, 宋春辉², 钱振华¹, 花镇东¹, 陈月猛³

1. 公安部禁毒情报技术中心 毒品监测管控与禁毒关键技术公安部重点实验室, 北京 100193; 2. 中国药科大学药学院, 江苏 南京 210009; 3. 贵阳市公安局禁毒支队, 贵州 贵阳 550081

摘要: 目的 建立可疑电子烟油样品中合成大麻素及其主要基质、添加物的GC-MS定性定量分析方法。方法 电子烟油样品用甲醇稀释后进行GC-MS分析,以特征碎片离子和保留时间对电子烟油中的合成大麻素及其主要基质、添加物进行定性分析,在选择离子监测模式下对合成大麻素进行定量分析。结果 GC-MS定量方法中各化合物的线性范围为0.025~1 mg/mL,基质加标回收率为94%~103%,日内精密度相对标准偏差小于2.5%,日间精密度相对标准偏差小于4.0%。在25份电子烟油样品中检出了5种吡啶或吡唑酰胺类合成大麻素类物质。电子烟油的基质主要为丙二醇、丙三醇,部分样品中还检出了N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺、三乙酸甘油酯和尼古丁等添加物。25份电子烟油样品中合成大麻素的含量范围为0.05%~2.74%。结论 所建立的电子烟油样品中合成大麻素、基质、添加物的GC-MS方法选择性好、分离度高、检出限低,可用于多组分同时定性和定量分析;所探讨的吡啶或吡唑酰胺类化合物的电子轰击离子源碎片离子碎裂机制有助于鉴定该类物质或其他具有类似结构的化合物。

关键词: 法医毒物化学;电子烟油;合成大麻素;气相色谱-质谱;吡啶;吡唑酰胺

文章编号: 1004-5619(2023)05-0457-08

中图分类号: R89;DF795.1;D919.1

doi: 10.12116/j.issn.1004-5619.2022.320101

文献标志码: A



Qualitative and Quantitative Analysis of Five Indoles or Indazole Amide Synthetic Cannabinoids in Suspected E-Cigarette Oil by GC-MS

LIU Cui-mei¹, JIA Wei¹, SONG Chun-hui², QIAN Zhen-hua¹, HUA Zhen-dong¹, CHEN Yue-meng³

1. Key Laboratory of Drug Monitoring and Control, Drug Intelligence and Forensic Center, Ministry of Public Security, Beijing 100193, China; 2. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China; 3. Drug Control Detachment of Guiyang Public Security Bureau, Guiyang 550081, China

Abstract: Objective To establish the GC-MS qualitative and quantitative analysis methods for the synthetic cannabinoids, its main matrix and additives in suspicious electronic cigarette (e-cigarette) oil samples. **Methods** The e-cigarette oil samples were analyzed by GC-MS after diluted with methanol. Synthetic cannabinoids, its main matrix and additives in e-cigarette oil samples were qualitatively analyzed by the characteristic fragment ions and retention time. The synthetic cannabinoids were quantitatively analyzed by using the selective ion monitoring mode. **Results** The linear range of each compound in GC-MS quantitative method was 0.025-1 mg/mL, the matrix recovery rate was 94%-103%, the intra-day precision relative standard deviations (RSD) was less than 2.5%, and inter-day precision RSD was less than 4.0%. Five indoles or indazole amide synthetic cannabinoids were detected in 25 e-cigarette samples. The main matrixes of e-cigarette samples were propylene glycol and glycerol. Additives such as N,2,3-trimethyl-2-isopropyl butanamide (WS-23), glycerol triacetate and nicotine were detected in some samples. The content range of synthetic cannabinoids in 25 e-cigarette samples was 0.05%-2.74%. **Conclusion** The GC-MS method for synthesizing cannabinoid, matrix and additive in e-

基金项目:公安部科技计划资助项目(2021JC23);国家重点研发计划资助项目(2022YFC3300902)

作者简介:刘翠梅(1983—),女,博士,副研究员,主要从事毒品鉴定和特征分析研究;E-mail:liucuimei8258@163.com

通信作者:陈月猛,男,工程师,主要从事毒品检验鉴定;E-mail:cym13984091203@163.com

引用格式:刘翠梅,贾薇,宋春辉,等.可疑电子烟油中5种吡啶或吡唑酰胺类合成大麻素的GC-MS定性和定量分析[J].法医学杂志,2023,39(5):457-464.

To cite:LIU C M, JIA W, SONG C H, et al. Qualitative and quantitative analysis of five indoles or indazole amide synthetic cannabinoids in suspected e-cigarette oil by GC-MS[J]. Fayixue Zazhi,2023,39(5):457-464.

cigarette oil samples has good selectivity, high resolution, low detection limit, and can be used for simultaneous qualitative and quantitative analysis of multiple components; The explored fragment ion fragmentation mechanism of the electron bombardment ion source of indole or indoxamide compounds helps to identify such substances or other compounds with similar structures in cases.

Keywords: forensic toxicology; e-cigarette oil; synthetic cannabinoids; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); indole; indazole amide

电子烟是新型烟草制品的主流产品,自2006年以来,其市场规模和销量迅速扩张^[1-2]。电子烟油中1,2-丙二醇(下文简称丙二醇)、丙三醇和水混合形成的雾化剂约占90%,尼古丁一般为0~3%^[3]。近年来在电子烟油中添加四氢大麻酚(tetrahydrocannabinol, THC)、大麻酚(cannabinol, CBN)、大麻二酚(cannabidiol, CBD)、合成大麻素类(synthetic cannabinoid, SC)物质的案例逐渐增多^[4-11]。

SC物质是人工合成的大麻素受体(cannabinoid receptor, CBR)激动剂,天然大麻素与CB₁R或CB₂R结合,产生更强的生理药理作用^[12]。自联合国毒品与犯罪办公室2009年开始监测新精神活性物质(new psychoactive substance, NPS)以来,合成大麻素已成为涵盖物质种类最多、滥用最为严重的NPS之一。合成大麻素从结构上可分为酰基吲哚类、萘甲基吲哚类、萘甲酰基吡咯类、二苯并吡喃类、苯己基酚类、吲哚酰胺类、吲唑酰胺类等,其中吲哚或吲唑酰胺类化合物是近年国内市场上出现的主要SC物质类型^[8,13]。

目前,SC物质被伪装成各类形态,以“电子烟油”“小树枝”“娜塔莎”等名称贩卖,主要滥用方式包括将其溶于电子烟油,喷涂于烟叶、烟丝、花瓣等植物表面,或者与其他毒品、NPS混合吸食。这些合成大麻素制品对人体健康的危害具有很大的不确定性,究其原因,一是多采用“小作坊”的形式进行制作,添加合成大麻素的量具有随机性,因此很容易造成过量吸食,严重损害身体健康;二是添加合成大麻素的种类具有随机性,使得吸食后的成瘾性和危害性难以判断。国内外吸食者滥用合成大麻素制品后肇事肇祸、危害他人和社会的事件时有发生。为应对日益严重的合成大麻素滥用问题,我国于2021年7月1日起,将SC物质整类列入了《非药用麻醉药品和精神药品管控增补目录》。

电子烟油中合成大麻素的分析方法主要包括GC-MS、LC-MS、核磁共振波谱法(nuclear magnetic resonance, NMR)等^[7-11]。GC-MS是法庭科学实验室最常规的技术方法,广泛用于化合物的分析。与LC、GC、LC-MS、NMR这些分析技术相比,采用GC-MS进行分析具有选择性好、分离度高、检出限低、可用于同时定量分析多种成分等优点。

本研究拟基于GC-MS全扫描模式(SCAN)和选择性离子监测模式(selective ion monitoring, SIM),建立5种吲哚或吲唑酰胺类合成大麻素3,3-二甲基-2-[1-(4-戊烯-1-基)-1*H*-吲唑-3-甲酰氨基]丁酸甲酯(MDMB-4en-PINACA)、2-[1-(4-氟丁基)-1*H*-吲唑-3-甲酰氨基]-3,3-二甲基丁酸甲酯(4F-MDMB-BUTINACA)、*N*-(1-氨基-3,3-二甲基-1-氧代丁-2-基)-1-丁基-1*H*-吲唑-3-甲酰胺(ADB-BUTINACA)、2-[1-(4-氟丁基)-1*H*-吲唑-3-甲酰氨基]-3,3-二甲基丁酸甲酯(4F-MDMB-BUTICA)、2-[1-(5-氟戊基)-1*H*-吲唑-3-甲酰氨基]-3,3-二甲基丁酸甲酯(5F-MDMB-PICA)的定性和定量分析方法,并采用建立的GC-MS法对25份缴获电子烟油样品中的基质和合成大麻素进行定性和定量分析,同时研究吲哚或吲唑酰胺类合成大麻素的电子轰击(electron impact, EI)碎裂机理。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

GCMS-QP2010气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司),甲醇(色谱纯,德国Merk公司)。

标准品MDMB-4en-PINACA(98.2%)、4F-MDMB-BUTINACA(98.8%)、ADB-BUTINACA(98.8%)、4F-MDMB-BUTICA(98.6%)、5F-MDMB-PICA(99.0%)、2-(2-甲氧基苯基)-1-(1-戊基-1*H*-吲唑-3-基)乙酮(简称JWH-250,99.3%)由公安部第三研究所提供。丙二醇(纯度99%)、丙三醇(纯度99%)、*N*,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺(俗称WS-23,纯度98%)、三乙酸甘油酯(纯度99%)均购自北京百灵威科技有限公司,尼古丁购自美国PANPHY公司。

25份疑似含有合成大麻素的电子烟油样品由各地公安部门缴获后送至公安部禁毒情报技术中心毒品实验室进行检测。

1.2 仪器条件

1.2.1 GC-MS分析条件 I

DB-35 MS石英毛细管柱(30m×0.25mm,0.25μm;美国Agilent公司)。升温程序:140℃保持3min,20℃/min升至320℃,保持12min。载气为氦气,流速

为1 mL/min,分流比为40:1,进样量1 μ L,溶剂延迟4 min,进样口温度280 $^{\circ}$ C, EI离子源的电子能量为70 eV,离子源温度230 $^{\circ}$ C,传输线温度250 $^{\circ}$ C,定性分析采集方式“SCAN”,质量扫描范围为 m/z 35~500。定量分析采用SIM模式,定量离子: m/z 213(MDMB-4en-PINACA)、 m/z 219(4F-MDMB-BUTINACA)、 m/z 201(ADB-BUTINACA)、 m/z 218(4F-MDMB-BUTICA)、 m/z 232(5F-MDMB-PICA)、 m/z 214(JWH-250)。

1.2.2 GC-MS分析条件 II

DB-35 MS石英毛细管柱(30m \times 0.25mm,0.25 μ m)。升温程序:35 $^{\circ}$ C保持2 min,20 $^{\circ}$ C/min升至55 $^{\circ}$ C,保持3 min,40 $^{\circ}$ C/min升至310 $^{\circ}$ C,保持12 min。载气为氮气,流速为1 mL/min,分流比为40:1,进样量1 μ L,溶剂延迟1.5 min,进样口温度280 $^{\circ}$ C, EI离子源的电子能量为70 eV,离子源温度230 $^{\circ}$ C,传输线温度250 $^{\circ}$ C,采集方式“SCAN”,质量扫描范围为 m/z 35~500。

1.3 内标溶液和标准曲线溶液的配制

内标溶液:准确称取JWH-250 50 mg,加入甲醇定容至100 mL,配制成质量浓度为0.5 mg/mL的JWH-250甲醇溶液。

标准储备液:准确称取合成大麻素标准物质各5 mg(称取量用各自纯度校正),转移至2 mL容量瓶中,用内标溶液定容至2 mL,配成质量浓度为2.5 mg/mL的标准储备液。

系列标准工作溶液:使用内标溶液对2.5 mg/mL的标准储备液进行逐级稀释,配制成质量浓度为1.0、0.5、0.25、0.1、0.05、0.025 mg/mL的合成大麻素系列标准工作溶液。

1.4 样品处理

定性分析:移取约20 μ L烟油样品,加入甲醇1 mL,涡旋混匀后进行GC-MS分析,仪器采集条件见1.2.1节。分析烟油的基质,将20 μ L/mL的烟油样品用甲醇稀释10倍后,按1.2.2节进行GC-MS分析。

定量分析:准确称取40 mg的烟油样品至2 mL的容量瓶中,用内标溶液定容至2 mL,混匀后按照1.2.1节进行GC-MS分析。如果样品含量过低,可以适当增加样品的称样量,从而保证样品浓度在标准曲线的线性范围内。

1.5 方法学验证

线性范围和定量限:配制成质量浓度为1、0.5、0.25、0.1、0.05、0.025 mg/mL的混标溶液,按1.2.1节条件进行分析,以目标物定量离子峰面积与内标定量离子峰面积的比值为纵坐标,以目标物浓度为横坐

标,绘制标准曲线,确定目标物的线性范围,以线性范围的最低浓度为定量限。

基质加标回收率:采用空白烟油样品进行基质加标回收实验,取适量的空白电子烟油,分别加入不同量的质量浓度为5 mg/mL的混标储备液,得到质量浓度为0.025、0.1、0.5 mg/mL的基质加标混合标准溶液各3份,按照1.4节样品处理方法进行处理后测定,计算各目标物的加标回收率。

精密度:选取质量浓度为0.025、0.1、0.5 mg/mL的基质加标混合标准溶液各1份进行定量方法的精密度考察。同日内重复测定6次计算日内精密度,6 d内重复测定6次计算日间精密度。

1.5 吡啶或吡啶酰胺类化合物EI-MS碎裂机理研究

通过分析EI-MS模式下MDMB-4en-PINACA、4F-MDMB-BUTINACA、ADB-BUTINACA、4F-MDMB-BUTICA、5F-MDMB-PICA的碎片离子,对吡啶或吡啶酰胺类化合物在EI模式下的碎裂机制进行探讨。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS定性分析方法

通过将电子烟油样品中目标物的质谱图和保留时间与对应对照品的质谱图和保留时间进行比较,在25份检材中共检出5种合成大麻素,分别为MDMB-4en-PINACA、4F-MDMB-BUTINACA、ADB-BUTINACA、4F-MDMB-BUTICA、5F-MDMB-PICA(图1)。这5种化合物的母核结构均为吡啶或吡啶酰胺,只是取代基不同,其中与酰胺的N原子相连的取代基有2种,分别为3,3-二甲基丁酰胺和3,3-二甲基丁酸甲酯;与吡啶或吡啶的N原子相连的取代基有4种,分别为丁基、4-戊烯基、4-氟丁基和5-氟戊基。为了保证5种合成大麻素的有效分离,本研究选用了DB-35色谱柱,在优化后的色谱条件下5种合成大麻素和内标物均可实现基线分离,MDMB-4en-PINACA、4F-MDMB-BUTINACA、ADB-BUTINACA、4F-MDMB-BUTICA、5F-MDMB-PICA的出峰时间分别为13.28、13.48、14.50、15.11、15.89 min(图2)。各化合物的质谱图见图3。

电子烟油的基质一般为丙二醇和丙三醇^[6]。在1.2.1节升温条件下,丙二醇和丙三醇的出峰时间较早,不能被检出。因此,在进行电子烟油基质检测时,采用起始温度更低的1.2.2节条件升温,在该条件下,丙二醇的出峰时间为4.75 min,丙三醇的出峰时间为9.73 min(图4A),其质谱图见图5。

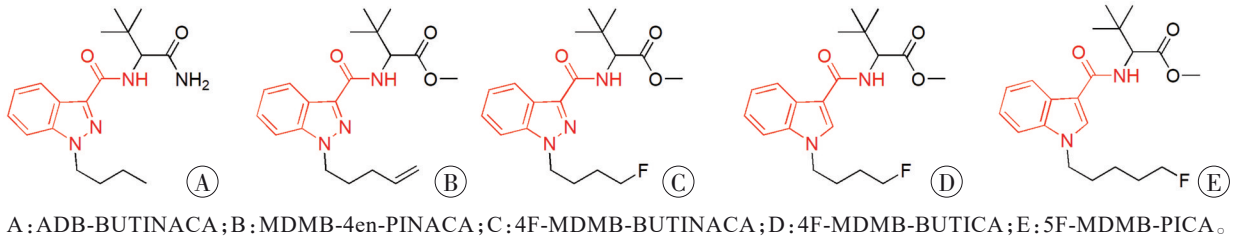
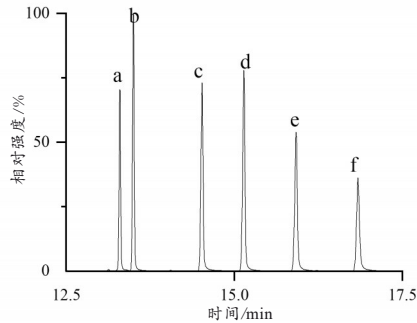


图1 5种吲哚或吡唑酰胺合成大麻素化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of five indole or indazole amide synthetic cannabinoids



a 为 MDMB-4en-PINACA (13.28 min), b 为 4F-MDMB-BUTINACA (13.48 min), c 为 ADB-BUTINACA (14.50 min), d 为 4F-MDMB-BUTICA (15.11 min), e 为 5F-MDMB-PICA (15.89 min), f 为 JWH-250 (16.84 min)。

图2 GC-MS分析5种合成大麻素和内标混标的总离子流色谱图

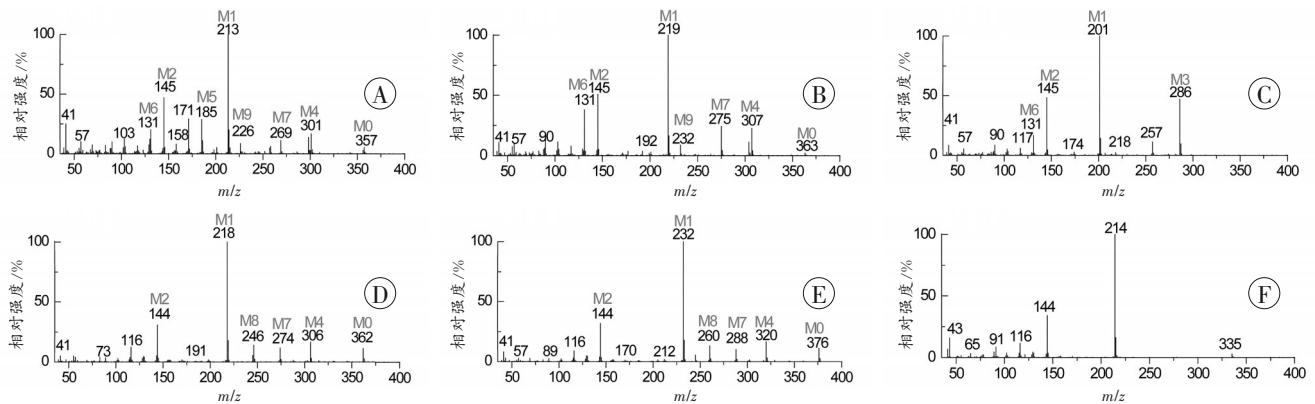
Fig. 2 Total ion chromatograms of five synthetic cannabinoids and internal standard obtained by GC-MS

此外,在部分烟油样品中还发现了*N*,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺(WS-23)、三乙酸甘油酯和尼古丁等添加物,其中WS-23、三乙酸甘油酯和尼古丁的出峰时间分别为4.28、4.94、5.12 min(图4B),质谱图见图5。WS-23是一种凉味剂,具有薄荷香味^[14]。三乙酸甘油酯是制造卷烟滤嘴常用的增塑剂^[15]。尼古

丁,俗称烟碱,是烟草的主要成分^[15]。

2.2 吲哚或吡唑酰胺类合成大麻素EI碎裂机制

5种吲哚或吡唑酰胺类合成大麻素的EI-MS图(图3)和可能的EI-MS碎裂机制(图6)显示,该类物质的分子离子峰强度较低或不存在分子离子峰。这是由于该类物质的酰胺基侧链杂原子数量较多,且未形成稳定的共轭体系,易发生碎裂。与吲哚或吡唑环连接的羰基氧失去*n*电子形成正电荷中心,诱导羰基与邻近氮原子之间的化学键发生 α 断裂形成稳定的偶电子离子M1。碎片离子M1在所有质谱图中强度最高。碎片离子M1可以继续发生 γ -H重排,其结果是取代基R₂上的 γ -H转移至N原子上,生成的碎片离子M2。M2是吲哚或吡唑酰胺类合成大麻素的特征离子,M2为144时,表示母核结构为吡唑酰胺, M2为145时,表示母核结构为吲哚酰胺。碎片离子M1进一步失去CO后,生成碎片离子M5,碎片离子M5经*r*H重排得到碎片离子M6。末端酯基/酰胺基的羰基氧失去*n*电子形成正电荷中心,诱导羰基与邻近碳原子之间的化学键发生*i*断裂形成稳定的偶电子离子M3。分子离子峰发生麦氏重排可能会生成碎片离子M4或M9。碎片离子M4进一步失去CH₃OH和C₂H₄O₂后,会生成碎片离子M7和M8。

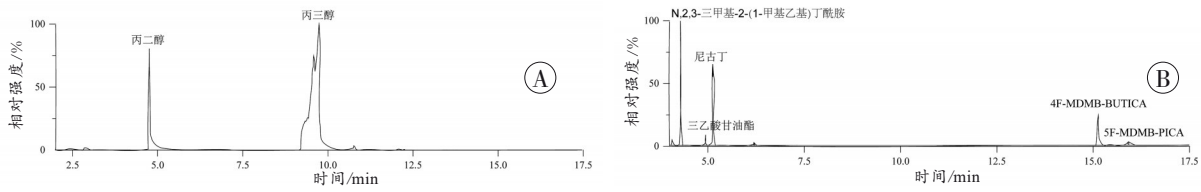


M0~M9对应于图6中的M0~M9的结构碎片。

A:MDMB-4en-PINACA;B:4F-MDMB-BUTINACA;C:ADB-BUTINACA;D:4F-MDMB-BUTICA;E:5F-MDMB-PICA;F:JWH-250。

图3 5种吲哚或吡唑酰胺合成大麻素和内标的EI-MS图

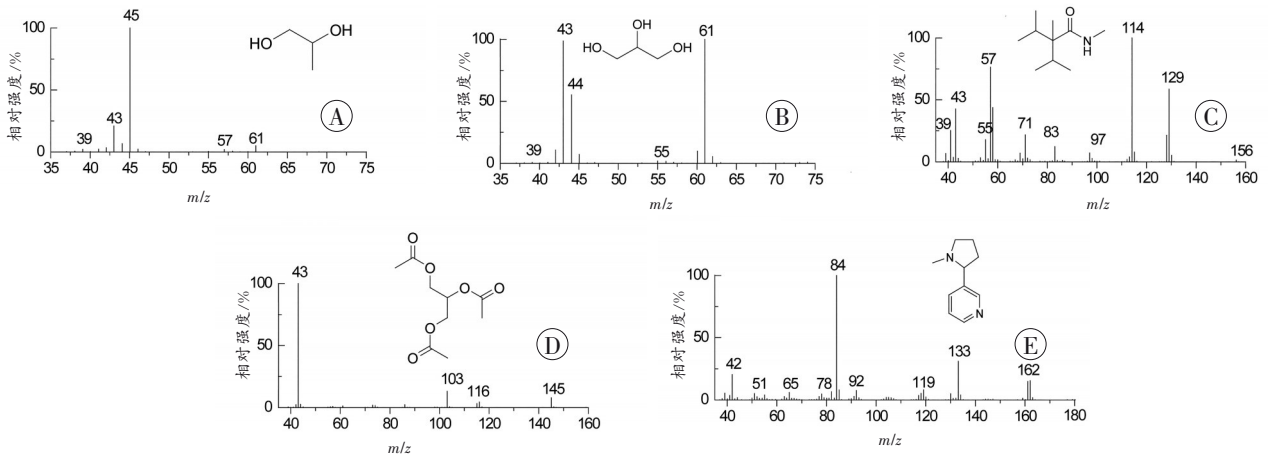
Fig. 3 Five indole or indazole amide synthetic cannabinoids and the internal standard obtained by EI-MS



A:分析条件II;B:分析条件I。

图4 实际缴获样品S-01在不同程序升温条件下的总离子流色谱图

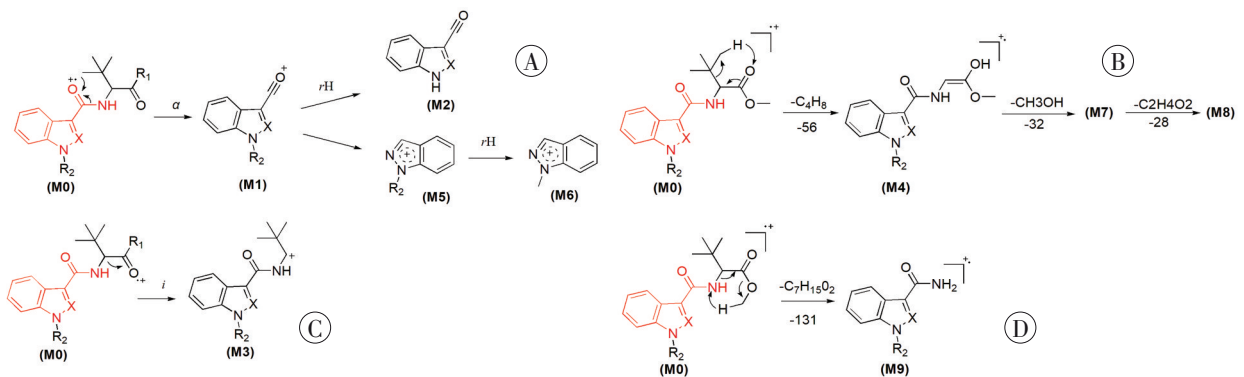
Fig. 4 Total ion chromatograms of seized sample S-01 obtained under different temperature programmed conditions



A:丙二醇;B:丙三醇;C:N,2,3-三甲基-2-(1-甲基乙基)丁酰胺;D:三乙酸甘油酯;E:尼古丁。

图5 电子烟油基质和主要添加物的EI-MS图

Fig. 5 E-cigarette oil matrixes and main additives obtained by EI-MS



A:碎裂途径1;B:碎裂途径2;C:碎裂途径3;D:碎裂途径4。

图6 吲哚或吲唑酰胺合成大麻素EI-MS碎裂途径

Fig. 6 EI-MS fragmentation pathways of indole or indazole amide synthetic cannabinoids

2.3 GC-MS定量方法

2.3.1 线性范围和定量限

为增加定量结果的准确性和方法的耐受性,本研究选用了与目标物的结构类似、出峰时间接近的合成大麻素JWH-250作为内标。5种合成大麻素在0.025~1.000 mg/mL浓度范围内线性相关系数均大于0.998,线性良好;定量限均为0.025 mg/mL(表1)。

2.3.2 基质加标回收率及精密度

采用空白烟油样品进行基质加标回收实验,取适

量的空白电子烟油,分别加入不同量的混标储备液,得到质量浓度为0.025、0.1、0.5 mg/mL的基质加标混合标准溶液各3份,按照1.4节样品处理方法进行处理后测定,各合成大麻素的平均加标回收率的范围为94%~103%(表2)。

选取质量浓度为0.025、0.1、0.5 mg/mL的基质加标混合标准溶液各1份进行定量方法的精密度考察。结果表明,日内精密度相对标准偏差(relative standard deviation,RSD)小于2.5%,日间精密度RSD小于4.0%。

表1 5种合成大麻素及内标的定量离子、线性方程、线性范围、相关系数和定量限

Tab. 1 Quantitative ions, linear equations, linear ranges, correlation coefficients, and limits of quantification of five synthetic cannabinoids and the internal standard

物质	m/z	线性方程	线性范围/(mg·mL ⁻¹)	相关系数	定量限/(mg·mL ⁻¹)
MDMB-4en-PINACA	213	y=0.807 4x-0.007 1	0.025~1.000	0.999	0.025
4F-MDMB-BUTINACA	219	y=1.088 9x-0.005 7	0.025~1.000	0.999	0.025
ADB-BUTINACA	201	y=1.209 3x-0.023 9	0.025~1.000	0.998	0.025
4F-MDMB-BUTICA	218	y=1.431 2x-0.116 0	0.025~1.000	0.999	0.025
5F-MDMB-PICA	232	y=1.306 5x-0.014 8	0.025~1.000	0.999	0.025
JWH-250	214	-	-	-	-

注：“-”表示无数据。

表2 5种合成大麻素平均加标回收率

Tab. 2 Adding standard recovery of five synthetic cannabinoids

($\bar{x}\pm s, \%$)

加标质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	MDMB-4en-PINACA	4F-MDMB-BUTINACA	ADB-BUTINACA	4F-MDMB-BUTICA	5F-MDMB-PICA
0.025	102.3±5.8	98.4±5.1	98.4±5.0	103.7±8.7	94.8±6.7
0.10	103.4±3.0	102.2±3.1	103.8±6.5	101.9±6.5	102.2±5.0
0.50	103.4±0.6	103.8±1.7	100.7±1.5	100.1±2.0	102.0±2.1

2.4 实际缴获样品分析

采用本研究所建立的方法对25份缴获电子烟油样品进行定性和定量分析,检测结果(表3)显示,在25份电子烟油样品中检出了MDMB-4en-PINACA、4F-MDMB-BUTINACA、ADB-BUTINACA 3种吡啶酰胺类SC物质和4F-MDMB-BUTICA、5F-MDMB-PICA 2种吡啶酰胺类SC物质。在22份样品中只检出了1种

SC物质,3份样品中同时检出了2种SC物质。电子烟油样品中各SC物质的含量范围为0.05%~2.74%。在25份电子烟油样品中,19份样品同时含有丙二醇和丙三醇,但含量比例不同,4份样品(S-20、S-21、S-24、S-25)只含有丙二醇,2份样品(S-18、S-19)只含有丙三醇(表3)。此外在部分烟油样品中还检出了WS-23、三乙酸甘油酯和尼古丁3种主要添加物。

表3 缴获电子烟油样品定性、定量结果

Tab. 3 Qualitative and quantitative results of seized e-cigarette samples

(%)

样品编号	性状	MDMB-4en-PINACA	4F-MDMB-BUTINACA	ADB-BUTINACA	4F-MDMB-BUTICA	5F-MDMB-PICA	丙二醇	丙三醇	WS-23	三乙酸甘油酯	尼古丁
S-01	深黄色液体	-	-	-	0.12	0.05	+	+	+	+	+
S-02	浅黄色液体	-	-	-	-	0.14	+	+	+	+	+
S-03	浅黄色液体	-	-	-	-	0.13	+	+	+	-	+
S-04	浅黄色液体	-	-	-	-	0.13	+	+	+	-	+
S-05	浅黄色液体	-	-	-	-	0.13	+	+	+	-	+
S-06	浅黄色液体	-	-	-	-	0.07	+	+	+	-	+
S-07	浅红色液体	-	-	-	0.21	-	+	+	+	+	+
S-08	浅黄色液体	-	-	-	-	0.17	+	+	+	+	+
S-09	深黄色液体	0.57	-	-	-	-	+	+	+	-	+
S-10	浅黄色液体	0.08	-	-	-	-	+	+	+	-	+
S-11	浅黄色液体	0.13	-	-	-	-	+	+	+	+	+
S-12	深黄色液体	0.25	-	-	-	-	+	+	+	-	-
S-13	浅红色液体	-	-	-	0.12	-	+	+	+	-	-
S-14	浅黄色液体	-	-	-	-	0.32	+	+	+	+	+
S-15	浅黄色液体	-	-	-	-	0.34	+	+	+	+	+
S-16	深黄色液体	-	-	-	-	0.08	+	+	+	-	+
S-17	浅黄色液体	-	-	-	-	0.19	+	+	+	-	+
S-18	浅绿色液体	-	0.73	-	-	-	-	+	-	-	-
S-19	浅绿色液体	-	0.71	-	-	-	-	+	-	-	-
S-20	浅黄色液体	-	-	-	0.28	0.53	+	-	-	-	-

续表3
Continued Tab. 3

样品 编号	性状	MDMB-4en- PINACA	4F-MDMB- BUTINACA	ADB- BUTINACA	4F-MDMB- BUTICA	5F-MDMB- PICA	丙二醇	丙三醇	WS- 23	三乙 酸甘 油酯	尼古丁
S-21	浅黄色液体	0.58	-	0.80	-	-	+	-	+	-	-
S-22	浅黄色液体	-	-	0.70	-	-	+	+	+	-	-
S-23	浅黄色液体	-	-	0.89	-	-	+	+	-	-	-
S-24	浅黄色液体	-	-	2.74	-	-	+	-	-	-	-
S-25	浅黄色液体	-	-	1.85	-	-	+	-	-	-	-

注：“+”表示检出，“-”表示未检出；数值为定量结果。

2.5 结 论

合成大麻素整类列管以来,各地法庭科学实验室受理的电子烟油检材大幅增多。为便于各地涉SC案件的顺利开展,本研究建立了电子烟油样品中合成大麻素和主要基质的GC-MS定性和定量分析方法,并采用该方法对25份缴获电子烟油样品进行了定性和定量分析。分析结果表明,MDMB-4en-PINACA、4F-MDMB-BUTINACA、ADB-BUTINACA、4F-MDMB-BUTICA和5F-MDMB-PICA 5种吡啶或吡啶酰胺类合成大麻素是目前国内市场上比较流行的合成大麻素的类别。电子烟油的基质主要为丙二醇和丙三醇,部分电子烟油样品中还添加了WS-23、三乙酸甘油酯和尼古丁等物质。25种电子烟油样品中合成大麻素的含量范围为0.05%~2.74%。此外,本研究对吡啶或吡啶酰胺类SC化合物的EI-MS碎裂机制进行了详细的探讨,这将有助于法庭科学实验室在案件中鉴定该类物质或其他具有类似结构的化合物。

参考文献:

- [1] KORFEI M. The underestimated danger of e-cigarettes - also in the absence of nicotine[J]. *Respir Res*, 2018, 19(1): 159. doi: 10.1186/s12931-018-0870-4.
- [2] 金吉琼,陈超,胡佳倩,等. 国内电子烟市场产品特征分析[J]. *烟草科技*, 2021, 54(2): 71-77. doi: 10.16135/j.issn1002-0861.2020.0236.
JIN J Q, CHEN C, HU J Q, et al. Product features of electronic cigarettes in domestic markets[J]. *Yancao Keji*, 2021, 54(2): 71-77.
- [3] BUDZYŃSKA E, SIELEMANN S, PUTON J, et al. Analysis of e-liquids for electronic cigarettes using GC-IMS/MS with headspace sampling[J]. *Talanta*, 2020, 209: 120594. doi: 10.1016/j.talanta.2019.120594.
- [4] GIROUD C, DE CESARE M, BERTHET A, et al. E-cigarettes: A review of new trends in cannabis use[J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2015, 12(8): 9988-10008. doi: 10.3390/ijerph120809988.
- [5] KENNE D R, FISCHBEIN R L, TAN A S, et al. The use of substances other than nicotine in electronic cigarettes among college students[J]. *Subst Abuse*, 2017, 11: 1178221817733736. doi: 10.1177/1178221817733736.
- [6] GRAFINGER K E, KRÖNERT S, BROILLET A, et al. Cannabidiol and tetrahydrocannabinol concentrations in commercially available CBD e-liquids in Switzerland[J]. *Forensic Sci Int*, 2020, 310: 110261. doi: 10.1016/j.forsciint.2020.110261.
- [7] 钱振华,郑琚,高利生. 新型毒品5F-AMB电子烟油的定性检验[J]. *刑事技术*, 2019, 44(2): 109-112. doi: 10.16467/j.1008-3650.2019.02.004.
QIAN Z H, ZHENG H, GAO L S. Identifying e-cigarette-liquid-contained 5F-AMB by UPLC-Q-TOF MS and GC-MS[J]. *Xingshi Jishu*, 2019, 44(2): 109-112.
- [8] 李园园,丁希强,韩朋. 电子烟油中新型合成大麻素5F-ADBICA和5F-MDMB-PICA的GC-MS检验分析[J]. *广东化工*, 2020, 47(23): 126-127, 140. doi: 10.3969/j.issn.1007-1865.2020.23.060.
LI Y Y, DING X Q, HAN P. Identifying synthetic cannabis 5F-ADBICA and 5F-MDMB-PICA in electronic cigarette oil with GC-MS[J]. *Guangdong Huagong*, 2020, 47(23): 126-127, 140.
- [9] POKLIS J L, MULDER H A, PEACE M R. The unexpected identification of the cannabimimetic, 5F-ADB, and dextromethorphan in commercially available cannabidiol E-liquids[J]. *Forensic Sci Int*, 2019, 294: e25-e27. doi: 10.1016/j.forsciint.2018.10.019.
- [10] PEACE M R, KRAKOWIAK R I, WOLF C E, et al. Identification of MDMB-FUBINACA in commercially available e-liquid formulations sold for use in electronic cigarettes[J]. *Forensic Sci Int*, 2017, 271: 92-97. doi: 10.1016/j.forsciint.2016.12.031.
- [11] WU N, DANOUN S, BALAYSSAC S, et al. Synthetic cannabinoids in e-liquids: A proton and fluorine NMR analysis from a conventional spectrometer to a compact one[J]. *Forensic Sci Int*, 2021, 324: 110813. doi: 10.1016/j.forsciint.2021.110813.
- [12] POTTS A J, CANO C, THOMAS S H L, et al.

Synthetic cannabinoid receptor agonists: Classification and nomenclature[J]. Clin Toxicol (Phila), 2020, 58(2):82-98. doi:10.1080/15563650.2019.1661425.

[13] 王跨陡,袁晓亮,张玉荣,等. 合成大麻素类新精神活性物质 4F-MDMB-BUTINACA 和 MDMB-4en-PINACA 的检测[J]. 法医学杂志, 2021, 37(4):505-510. doi:10.12116/j.issn.1004-5619.2020.300501.

WANG K D, YUAN X L, ZHANG Y R, et al. Identification of synthetic cannabinoid new psychoactive substances 4F-MDMB-BUTINACA and MDMB-4en-PINACA[J]. Fayixue Zazhi, 2021, 37(4): 505-510.

[14] 李家玉,张弛. 新型凉味剂 N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺(WS-23)的合成[J]. 香料香精化妆品, 2007(6):

17-18. doi:10.3969/j.issn.1000-4475.2007.06.005.

LI J Y, ZHANG C. The synthesis of new cooling agent N, 2, 3-trimethyl-2-isopropyl butanamide (WS-23) [J]. Xiangliao Xiangjing Huazhuangpin, 2007(6):17-18.

[15] 许蔼飞,章平泉,范忠,等. 用气相色谱法同时测定薄荷型卷烟滤嘴中的薄荷醇、三乙酸甘油酯和烟碱含量[J]. 轻工学报, 2018, 33(5): 53-59. doi: 10.3969/j.issn.2096-1553.2018.05.007.

XU A F, ZHANG P Q, FAN Z, et al. Simultaneous determination of the content of menthol, triacetin and nicotine in mint cigarette filter by gas chromatography[J]. Qinggong Xuebao, 2018, 33(5):53-59.

(收稿日期:2022-01-10)

(本文编辑:严慧)

(上接第 456 页)

[18] Scientific Working Group for Forensic Toxicology. Scientific Working Group for Forensic Toxicology (SWGTOX) standard practices for method validation in forensic toxicology[J]. J Anal Toxicol, 2013, 37(7):452-474. doi:10.1093/jat/bkt054.

[19] 中华人民共和国司法部司法鉴定管理局. 血液和尿液中 108 种毒(药)物的气相色谱-质谱检验方法: SF/Z JD0107014—2015[S]. 2015.

Judicial Expertise Administration, Ministry of Justice of People's Republic of China. Gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of 108 poisons (drugs) in blood and urine: SF/Z JD0107014—2015[S]. 2015

(收稿日期:2022-03-25)

(本文编辑:严慧)