

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПЛАСТИЧНЫХ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАННАБИНОИДЫ

А.В. Оберенко

эксперт, Экспертно-криминалистический центр Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу (г. Красноярск)
E-mail: krasandrew@mail.ru

С.В. Качин

д.х.н., профессор, Сибирский федеральный университет (г. Красноярск)

С.А. Сагалаков

доцент, Сибирский федеральный университет (г. Красноярск)

Для идентификации нелетучих компонентов наполнителей в пластичных курительных смесях, содержащих синтетические каннабиноиды, использован метод хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с предварительной дериватизацией образцов. Впервые установлены основные нелетучие компоненты наполнителей: глицерин, моносахариды, дисахариды, сорбитол и оксикислоты.

Ключевые слова: курительные смеси, синтетические каннабиноиды, наполнитель, нелетучие органические соединения, ГХ-МС определение.

Для цитирования: Оберенко А.В., Качин С.В., Сагалаков С.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение нелетучих компонентов наполнителей пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2019;22(4):24–28. <https://doi.org/10.29296/25877313-2019-04-04>

Находящиеся в незаконном обороте курительные смеси с синтетическими каннабиноидами (СК), как правило, содержат различные наполнители. Определение их компонентного состава важно прежде всего для оценки риска нанесения вреда здоровью потенциальных потребителей и принятия адекватных терапевтических мер предосторожности при наступлении наркотических случаев, а также для установления принадлежности изъятых из незаконного оборота СК-содержащих пластичных курительных смесей к той или иной партии.

С 2011 г. в различных регионах России начали распространяться СК-содержащие пластичные ку-

рительные смеси, представляющие собой твердые вещества темно-коричневого цвета с различными наполнителями, в том числе нелетучими (рис. 1).

Традиционно используемый в экспертной практике метод ИК-спектроскопии [1] в анализе пластичных курительных смесей в ряде случаев недостаточно эффективен из-за сложного состава последних [2], а применение метода хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) для идентификации нелетучих компонентов наполнителей предполагает их предварительную дериватизацию [3].

Цель исследования – хромато-масс-спектрометрическое определение нелетучих компонентов наполнителей СК-содержащих пластичных курительных смесей с предварительной дериватизацией образцов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Приборы: хроматограф «Кристалл 5000.2» (Россия) в следующей комплектации: колонка кварцевая капиллярная ($L = 20$ м, $\varnothing = 0,25$ мм) с метилсиликоновой фазой, содержащей 5% фенильных групп (типа HP-5MS); квадрупольный масс-спектрометрический детектор ISQ; термостат «EB-18 Jouan» (Франция).

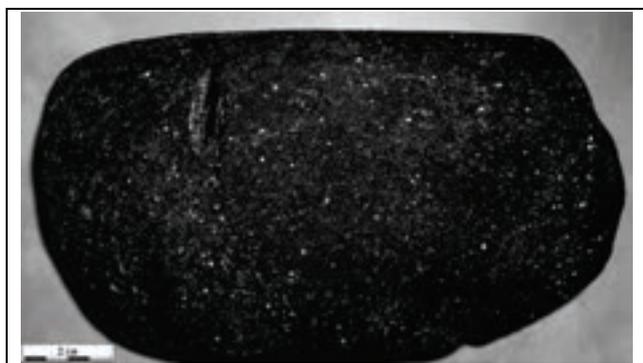


Рис. 1. Образец пластичной курительной смеси

Условия измерений: ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ); температура испарителя и интерфейса детектора – 280 °С; программирование температуры термостата колонки от 100 °С (начальная) до 300 °С (конечная), скорость подъёма температура – 15 °С/мин; время выдержки при конечной температуре – 10 мин; газ-носитель – гелий; скорость потока газа-носителя – 1,0 мл/мин; режим ввода пробы – с делением потока (Split 40:1), объем вводимой пробы – 1 мкл.

Реактивы: метанол («Merck», х.ч.), пиридин (ОАО «Коксохимическое производство», ч.д.а.), гидроксиламина гидрохлорид (ООО «Вектон», ч.д.а.), NO-бис(триметилсилил)-трифторацетамид (ООО «Хэвел Технолоджи», х.ч.), глюкоза, фруктоза, арабиноза, лактоза, мальтоза (ООО «Диаэм», ч.д.а.), парафин П-2 (ООО «ПК Химпром», ГОСТ 23683-89), дизельное топливо марки «З», гелий марки «А» (ОАО «Газпром»).

Пробоподготовка образцов. В качестве исследуемых образцов использовали СК-содержащие пластичные курительные смеси, изъятые из незаконного оборота сотрудниками Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу в период с 2016 по 2018 гг. Пробоподготовку выбранных 15 экспертных образцов проводили в соответствии с рекомендациями [4]. Метанольные растворы образцов (10 мг/мл) помещали в виалы и высушивали досуха в термостате при 70 °С. К сухим остаткам добавляли по 1,0 мл дистиллированной воды, встряхивали и выдерживали в течение 30 мин для перехода водорастворимых веществ в водную фазу. Растворы в виалах центрифугировали, отбিরали

по 0,2 мл жидкой фазы и повторяли операцию высушивания.

Дериватизация образцов. Предварительные исследования указали на возможность присутствия в наполнителях сахаров и глицерина. Стадию дериватизации проводили согласно [3]. При этом исследуемые соединения образуют соответствующие летучие дериваты: триметилсилильные эфиры (ТМСЭ) и ТМСЭ оксимов.

К полученным сухим остаткам добавляли по 0,2 мл раствора гидроксиламина солянокислого в пиридине (25 мг/мл) и нагревали при 70 °С до их полного растворения. Затем к растворам добавляли по 20 мкл NO-бис(триметилсилил)-трифторацетамида и полученные смеси выдерживали при температуре 70 °С в течение 30 мин. Далее образцы подвергали испытаниям методом ГХ-МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификацию соединений проводили путем сравнения полученных хроматограмм, масс-спектров исследуемых и стандартных образцов с привлечением литературных данных и библиотеки NIST14 [5, 6]. Поиск и сравнение масс-спектров осуществляли с помощью программы NIST MS Search 2.0. Процент совпадения экспериментальных масс-спектров с библиотечными составлял не менее 90%. Моносахариды идентифицированы в виде ТМСЭ и их оксимов, а органические кислоты, полиолы, и дисахариды – в виде ТМСЭ. На рис. 2 представлена типичная хроматограмма образца наполнителя. На рис. 3, в качестве примера, представлены фрагменты экспериментального и библиотечного масс-спектров триметилсилильного эфира глицерина.

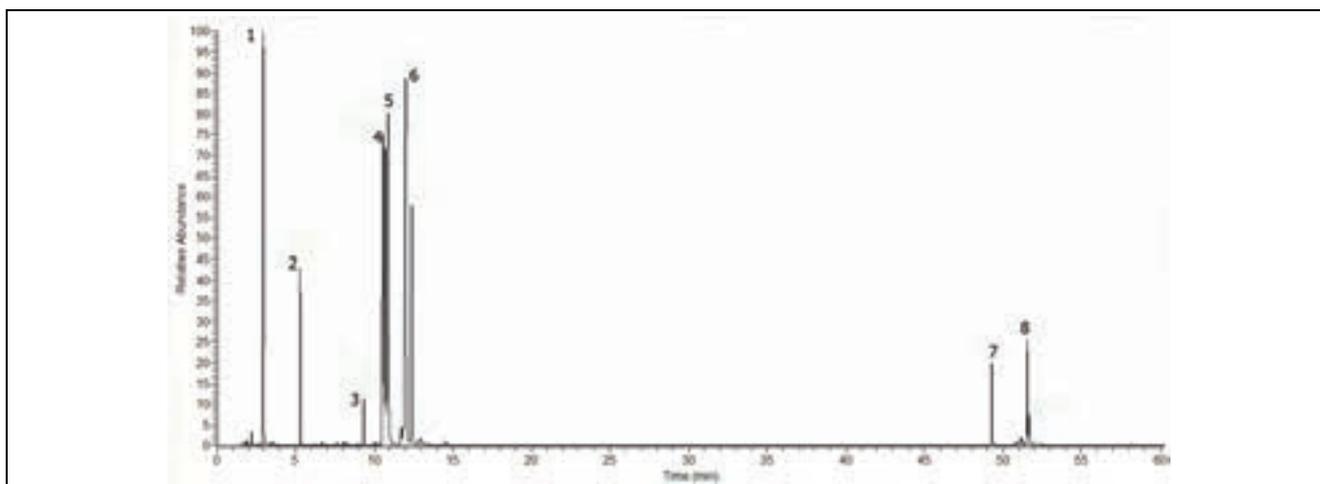


Рис. 2. Типичная хроматограмма по полному ионному току образца наполнителя. Триметилсилильные эфиры: 1 – глицерина; 2 – малеиновой кислоты; 3 – хинной кислоты; 4 – сорбитола; 5 – оксима фруктозы; 6 – оксима глюкозы; 7 – сахарозы; 8 – мальтозы

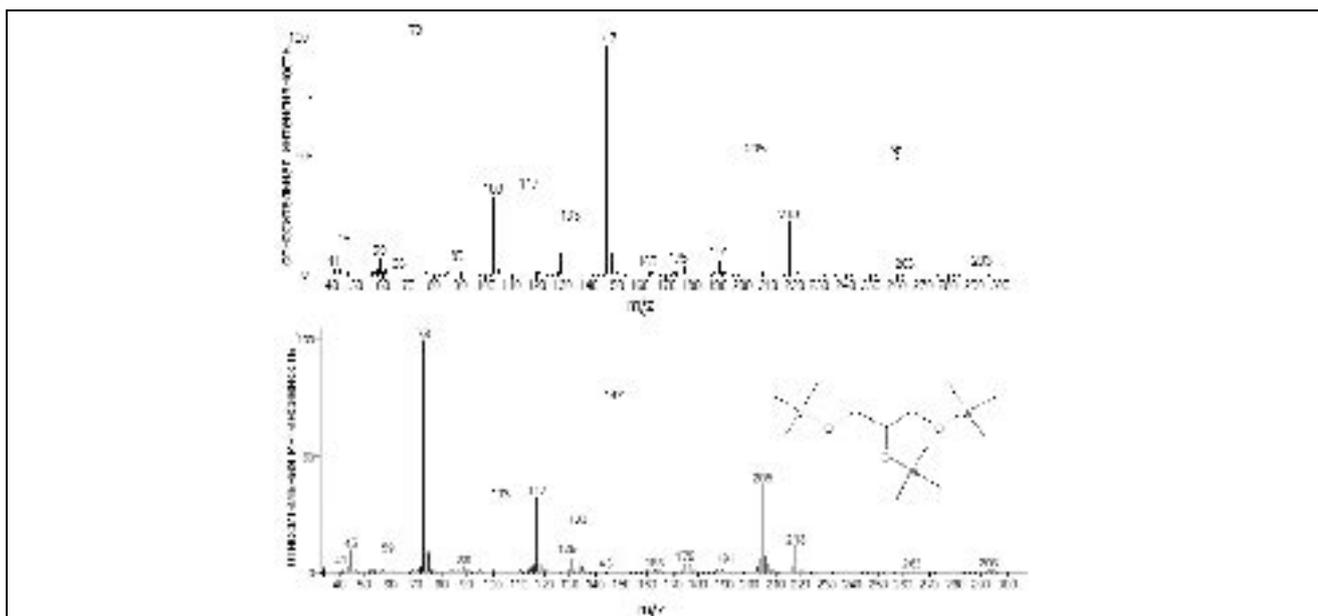


Рис. 3. Фрагменты экспериментального (вверху) и библиотечного (внизу) масс-спектров триметилсилильного эфира глицерина

Таблица 1. Времена удерживания n-алканов, использованных для расчёта линейных индексов удерживания

Название n-алкана	t_r^* , мин
Гексадекан, C ₁₆ H ₃₄	6,66
Гептадекан, C ₁₇ H ₃₆	7,75
Октадекан, C ₁₈ H ₃₈	8,93
Нонадекан, C ₁₉ H ₄₀	10,49
Эйкозан, C ₂₀ H ₄₂	12,79
Генейкозан, C ₂₁ H ₄₄	16,14
Докозан, C ₂₂ H ₄₆	21,14
Трикозан, C ₂₃ H ₄₈	28,58
Тетракозан, C ₂₄ H ₅₀	39,71
Пентакозан, C ₂₅ H ₅₂	47,14
Гексакозан, C ₂₆ H ₅₄	49,19
Гептакозан, C ₂₇ H ₅₆	50,54
Октакозан, C ₂₈ H ₅₈	51,60
Нонакозан, C ₂₉ H ₆₀	52,50
Триакоктан, C ₃₀ H ₆₂	53,30
Гентриакоктан, C ₃₁ H ₆₄	54,18

Примечание: * t_r – время удерживания.

Названия и времена удерживания n-алканов, использованных для расчёта линейных индексов удерживания представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены идентифицированные вещества наполнителей по временам удерживания и линейным индексам их ТМС-производных. Так как анализ осуществлялся в режиме программируемого изменения температуры, линейные индексы удерживания рассчитывали по уравнению

$$I = 100 \times \left[n + (N - n) \times \frac{t_i - t_n}{t_N - t_n} \right],$$

где I – линейный индекс; t_i – время удерживания определяемого соединения; t_n – время удерживания n-алкана с меньшим числом атомов углерода; t_N – время удерживания n-алкана с большим числом атомов углерода; N – число атомов углерода в n-алкане с большим числом атомов углерода; n – число атомов углерода в n-алкане с меньшим числом атомов углерода.

Как видно из табл. 2, основными веществами СК-содержащих наполнителей пластичных курительных смесей выступают моносахариды (фруктоза, глюкоза) и дисахариды (лактоза). В ряде образцов присутствуют органические кислоты. Наличие во всех образцах глицерина, вероятно, объясняется его свойством эмульгатора, при помощи которого получают различные трудно смешиваемые смеси. Сорбитол известен в качестве гигроскопического вещества при производстве сигарет.

Таблица 2. Идентифицированные вещества наполнителей по временам удерживания и линейным индексам удерживания их триметилсилильных эфиров и ТМСЭ оксимов (N – число образцов с веществами)

Название вещества	Время удерживания t_r , мин	Линейный индекс I	Число образцов с веществами
Ацетина бис-ТМСЭ	2,35	1264	3
Глицерина трис-ТМСЭ	3,02	1290	15
Фосфорной кислоты трис-ТМСЭ	3,05	1302	1
Глицериновой кислоты трис-ТМСЭ	3,6	1311	1
Метилсукциновой кислоты бис-ТМСЭ	3,64	1316	1
2-Метилглутаровой кислоты бис-ТМСЭ	4,6	1406	1
3,4-Оксибутановой кислоты трис-ТМСЭ	4,68	1415	3
Малеиновой кислоты трис-ТМСЭ	5,32	1644	9
Треоновой кислоты трис-ТМСЭ	5,83	1523	5
Арабинозы тетраakis-ТМСЭ, ТМСЭ оксима (изомер 1/изомер 2)	8,08/8,14	1728/1733	4/4
Рибоновой кислоты пентаkis-ТМСЭ	8,35	1751	5
Лимонной кислоты тетраakis-ТМСЭ	8,94	1801	2
Хинной кислоты пентаkis-ТМСЭ	9,36	1828	8
Сорбитола гексаkis-ТМСЭ	10,57	1903	11
Фруктозы пентаkis-ТМСЭ, ТМСЭ оксима (изомер 1/изомер 2)	10,71/10,88	1910/1917	13/13
Глюкозы пентаkis-ТМСЭ, ТМСЭ оксима (изомер 1/изомер 2)	12,02/12,4	1967/1983	13/14
Мио-инозитола гексаkis-ТМСЭ	14,61	2054	2
Пальмитиновой кислоты ТМСЭ	14,17	2041	3
Сахарозы октаkis-ТМСЭ	49,29	2607	1
Лактозы октаkis-ТМСЭ, ТМСЭ оксима (изомер 1/изомер 2)	50,85/50,94	2729/2738	12/12
Мальтозы октаkis-ТМСЭ, ТМСЭ оксима (изомер 1/изомер 2)	51,54/51,67	2794/2808	3/3

ВЫВОДЫ

1. Методом ГХ-МС с предварительным выделением водорастворимых веществ и их последующей дериватизацией установлен компонентный состав наполнителей СК-содержащих пластичных курительных смесей.
2. В большинстве исследуемых образцов обнаружены полиолы, моносахариды, дисахариды и оксикислоты.
3. Установленный качественный состав компонентов водорастворимой фракции наполнителей СК-содержащих пластичных курительных смесей может быть полезен в терапевтическом мониторинге при наступлении наркотических случаев, а также являться дополнительным признаком принадлежности изъятых из незаконного оборота образцов к той или иной партии.

ЛИТЕРАТУРА/ REFERENCES

1. Методические основы установление общего источника происхождения синтетических наркотических средств и психотропных веществ: методические рекомендации / М.: ЭКЦ МВД России. 2013. 75 с. (Metodicheskie osnovy ustanovlenie obshchego istochnika proiskhozhdeniya sinteticheskikh narkoticheskikh sredstv i psihotropnykh veshchestv: metodicheskie rekomendacii / М.: ЕНКС МВД России. 2013. 75 s.).
2. Oberenko A.V., Kachin S.V., Sagalakov S.A. Profiling of impurities in samples of synthetic cannabinoids seized from illegal circulation in the siberian region of the Russian Federation // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018; 11(3): 310–322.
3. Ruiz-Matute A.I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S. et al. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // Journal of Chromatography B. 2011; 879: 1226–1240.
4. Шевырин В.А. Синтетические каннабиноиды в качестве новых психоактивных соединений. Установление структур, аналитические характеристики, методы определения и

идентификация в объектах анализа наркотических средств. М.: Перо. 2015. 607 с. (Shevyurin V.A. Sinteticheskie kannabinoidy v kachestve novykh psihoaktivnykh soedinenij. Ustanovlenie struktur, analiticheskie harakteristiki, metody opredeleniya i identifikaciya v ob'ektah analiza narkoticheskikh sredstv. M.: Pero. 2015. 607 s.).

5. *Molnár-Perl I., Horváth K.* Simultaneous quantitation of mono-, di- and trisaccharides as their TMS ether oxime

derivatives by GC-MS: I. In model solutions // *Chromatographia*. 1997; 45(1): 321–327.

6. *Horváth K., Molnár-Perl I.* Simultaneous GC-MS quantitation of o-phosphoric, aliphatic and aromatic carboxylic acids, proline, hydroxymethylfurfural and sugars as their TMS derivatives: In honeys // *Chromatographia*. 1998; 48(1, 2): 120–126.

Поступила после доработки 18 февраля 2019 г.

GC-MS DETERMINATION OF NON-VOLATILE COMPONENTS OF DILUENTS IN PLASTIC SMOKING BLENDS CONTAINING SYNTHETIC CANNABINOIDS

© Authors, 2019

A.V. Oberenko

Expert, Criminal Expertise Centre of Directorate for Law Enforcement in Transport Means of Russian Ministry of Internal Affairs for Siberian Federal District (Krasnoyarsk)

E-mail: krasandrew@mail.ru

S.V. Kachin

Dr.Sc. (Chem.), Professor, Siberian Federal University (Krasnoyarsk)

S.A. Sagalakov

Associate Professor, Siberian Federal University (Krasnoyarsk)

Over the last decade a spread of novel psychoactive substances including synthetic cannabinoids (SC) has become a serious social problem. SC cause addiction and present a danger to life and health of people. Cutting agents are substances used to dilute drugs, psychotropic and potent substances in illicit trafficking. Determination of the qualitative and quantitative composition of the cutting agents has a high forensic significance as for assessing the potential risk to the health of consumers, as for establishing the generality of the source of manufacture of samples containing narcotic drugs.

The aim of this study is the GC-MS determination of non-volatile organic components of cutting agents in SC-containing plastic smoking mixtures with the preparation of appropriate derivatives of non-volatile organic components.

SC-containing plastic smoking mixtures, had withdrawn from the illegal circulation of the Transport Administration of the Ministry of Internal Affairs of Russia in the Siberian Federal District in the period from 2016 to 2018, were used. 15 samples were analyzed.

Sample preparation. The dry residue of water-soluble substances was treated with derivatizing reagents: 0.2 ml of pyridine solution containing hydroxylamine hydrochloride at a concentration of 25 mg/ml was added to the dry residue. Then solution was kept at a temperature of 70 °C until the precipitate dissolved. Then, 10 µl of BSTFA (NO-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide) was added to the solution and the mixture was kept at 70 °C for 30 minutes.

GC-MS-analysis. Gas chromatography-mass analysis was made on chromatograph "Kristall 5000.2" (Russia) with a quadrupole mass-spectrometer detector "ISQ". Peak identification was based on a comparison of their mass spectra with the data of the mass-spectral library NIST14 and retention times of the standard samples.

Results. The proposed procedure of sample preparation and GC-MS method may be a suitable tool for the qualitative analysis of the non-volatile organic components found in cutting agents of SC-containing plastic smoking mixtures. Polyols, monosaccharides, disaccharides and hydroxy acids were found in most of the studied samples.

Key words: *smoking blends, synthetic cannabinoids, cutting agent, non-volatile organic components, GC-MS determination.*

For citation: Oberenko A.V., Kachin S.V., Sagalakov S.A. GC-MS determination of non-volatile components of diluents in plastic smoking blends containing synthetic cannabinoids. *Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry*. 2019;22(4):24–28. <https://doi.org/10.29296/25877313-2019-04-04>