

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201706018

引文格式: 孙维来, 赵彦彪, 郑晓雨, 等. 不同储存条件对大麻化学稳定性的影响 [J]. 广西植物, 2017, 37(9):1204-1212

SUN WL, ZHAO YB, ZHENG XY, et al. Effects of storage conditions on the chemical potency of *Cannabis* [J]. *Guihaia*, 2017, 37(9): 1204-1212

不同储存条件对大麻化学稳定性的影响

孙维来¹, 赵彦彪², 郑晓雨², 曾令华¹, 高利生², 刘 耀^{1,2}, 郑 琿^{2*}

(1. 中国人民公安大学 刑事科学技术学院, 北京 100038; 2. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038)

摘 要: 为探讨光照和温度对大麻植物中大麻酚类稳定性的影响, 该研究将大麻植物检材以固体粉末和甲醇提取溶液的形式分别在室温(22 ± 2) °C 见光、室温(22 ± 2) °C 避光、4 °C 避光、-20 °C 避光条件下储存 20 d 后, 采用超高效液相(UPLC-PDA)检测分析样本中 Δ9-四氢大麻酚(Δ9-THC)、大麻二酚(CBD)和大麻酚(CBN)的含量变化情况。结果表明: 3 种大麻酚类在不同化学表型大麻中的含量变化趋势相同, 固体粉末样本的 Δ9-THC、CBD 含量在室温光照条件下显著下降, CBN 含量基本不变; 甲醇提取样本中 Δ9-THC、CBN 和 CBD 含量在室温光照条件下均显著下降。避光条件下的室温(22 ± 2) °C 及低温(4 °C、-20 °C)可稳定保存两种形式的大麻样本。大麻中的精神活性成分 Δ9-THC 的降解满足一级反应动力学规律, 光照是影响 Δ9-THC 降解的重要因素, 如果在室温避光条件下储存, 大麻或其甲醇提取物可稳定保存, 可以更好地指导司法实践活动中短期内大麻检材的取证、运送、保存及鉴定。

关键词: 大麻, Δ9-四氢大麻酚, 大麻酚, 大麻二酚, 稳定性, 降解动力学

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2017)09-1204-09

Effects of storage conditions on the chemical potency of *Cannabis*

SUN Wei-Lai¹, ZHAO Yan-Biao², ZHENG Xiao-Yu², ZENG Ling-Hua¹,
GAO Li-Sheng², LIU Yao^{1,2}, ZHENG Hui^{2*}

(1. College of Criminal Science and Technology, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;

2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: *Cannabis* is one of the most common drugs of abuse worldwide. The major cannabinoids in *cannabis* plants are relatively unstable and their contents may vary in different storage conditions. The aim of the present study was to investigate the effects of light and temperature on the stability of cannabinoids in *Cannabis* plants. The levels of Δ9-tetrahydrocannabinol (Δ9-THC), cannabinol (CBN) and cannabidiol (CBD) in different chemical phenotypes cannabis powders and methanol extracts were respectively measured for up to 20 d storage in natural light at laboratory temperature (22 ±

收稿日期: 2017-06-20 修回日期: 2017-08-08

基金项目: 国家重大仪器研发专项项目(2012YQ12004910) [Supported by the National Key Instrument Program (2012YQ12004910)].

作者简介: 孙维来(1990-), 男, 山东泰安人, 博士研究生, 研究方向为毒物毒品分析, (E-mail) 1033675040@qq.com。

* 通信作者: 郑琿, 研究员, 研究方向为毒物毒品研究及鉴定, (E-mail) 1165756800@qq.com。

2) °C and in darkness at laboratory temperature (22 ± 2) °C, 4 °C and -20 °C, using the method of ultra-high performance liquid chromatography (UPLC-PDA). The results showed that the changes in contents of the three cannabinoids in different chemical phenotypes were the same. The degradation of $\Delta 9$ -THC and CBD were pronounced and the content of CBN was almost unchanged for the solid samples exposed to light at (22 ± 2) °C. The contents of $\Delta 9$ -THC, CBN and CBD in methanol extracts exposed to light at (22 ± 2) °C were significantly decreased. *Cannabis* plants and *Cannabis* extracts can be stored in darkness at laboratory temperature (22 ± 2) °C, 4 °C and -20 °C. The degradation of the main psychoactive component $\Delta 9$ -THC in *Cannabis* satisfied the rule of first-order reaction kinetics, and the above-mentioned regular pattern was used to study the change of the contents of $\Delta 9$ -THC in different storage conditions. It is concluded that light is an important factor affecting the degradation of $\Delta 9$ -THC. *Cannabis* powders or extracts are reasonably stable if stored in the dark at room temperature. It is better to guide the collection, transportation, preservation and identification of *Cannabis* materials in judicial practice in a short period of time.

Key words: *Cannabis*, $\Delta 9$ -tetrahydrocannabinol ($\Delta 9$ -THC), cannabiniol (CBN), cannabidiol (CBD), stability, degradation kinetics

大麻是最常见的滥用毒品之一。大麻植物是一种毒品原植物,是大麻及其制剂的主要原材料。大麻植物中的主要大麻酚类有 $\Delta 9$ -四氢大麻酚($\Delta 9$ -THC)、大麻二酚(CBD)和大麻酚(CBN)。 $\Delta 9$ -THC 是主要精神活性物质成分,并以其含量来评价量化大麻的化学效力;CBD 和 CBN 具有一定的生物活性,如调节免疫应答、抗炎和抗菌活性。通过计算检材中 $\Delta 9$ -THC 的含量或根据表型指数 $\Delta 9$ -THC/CBD 和 $(\Delta 9$ -THC+CBN)/CBD,可对大麻的化学表型进行区分(Trofin et al, 2011),并以此来区分毒品型和纤维型大麻植物,为司法鉴定和刑事量刑提供科学参考和证据佐证。

大麻植物中的主要精神活性化合物 $\Delta 9$ -THC 相对不稳定,其含量在不同储存条件下可能会发生变化。在环境因素的作用下, $\Delta 9$ -THC 可以通过双键的迁移转化为异构的(-)- $\Delta 8$ -反式-THC,也可通过醚键的水解转化为大麻二酚(CBD)。此外, $\Delta 9$ -THC 在空气中还会被氧化成大麻酚。大麻酚类的稳定性对储存形式和储存条件具有高度依赖性,当大麻酚类从植物材料或树脂中提取至有机溶剂中时,温度和光照等储存条件也会影响其稳定性(Taschwer et al, 2015; Franz et al, 2005)。图 1 所示为大麻中几种主要大麻酚类的反应途径(Backer et al, 2009)。近年来,国外学者分别对大麻植物中的大麻酚类的长期稳定性进行了研究,如 Turner et al (1973)采用 GC 技术对大麻植物材料大麻酚类的稳定性进行研究,将大麻在各种温度下储存 104 周后

进行分析检测。此外,研究了在 4 °C 避光和 22 °C 见光的条件下长期贮存对大麻酚类稳定性的影响(Trofin et al, 2012a,b; Lindholst et al, 2010)。为了更好地指导司法实践活动中短时间内对于大麻检材的取证、运送、保存及鉴定,本研究采用超高效液相色谱技术,避免了气质检测时的高温衍生化对大麻酚类造成的影响,同时完善实验影响条件对不同化学表型大麻植物中的三种大麻酚类在 20 d 短期内的稳定性进行研究,以期提供更多的信息来阐明大麻酚类对时间、光照和温度条件的依赖性。

本研究针对不同化学表型的大麻植物及其提取物中大麻酚类在不同储存条件下的稳定性展开研究。根据三种主要大麻酚类化合物($\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD)的含量变化,探讨储存条件如温度和光照对不同储存形式的大麻酚类的影响,为司法实践中大麻检材的时效性操作提供参考。同时,确定样品中大麻酚类的相对组成为司法鉴定提供有用的信息,如对大麻检材成熟时期、化学效力以及可能的地理来源的推断,从而有助于大麻毒品原植物相关案件的侦缉和对大麻毒品原植物的区域性监控和管制,有效预防大麻毒品的滥用。

1 仪器、材料与方法

1.1 试剂与仪器

甲醇为色谱纯(美国 Fisher Scientific 公司);实验用水均为超纯水(美国 Millipore 公司超纯水装置

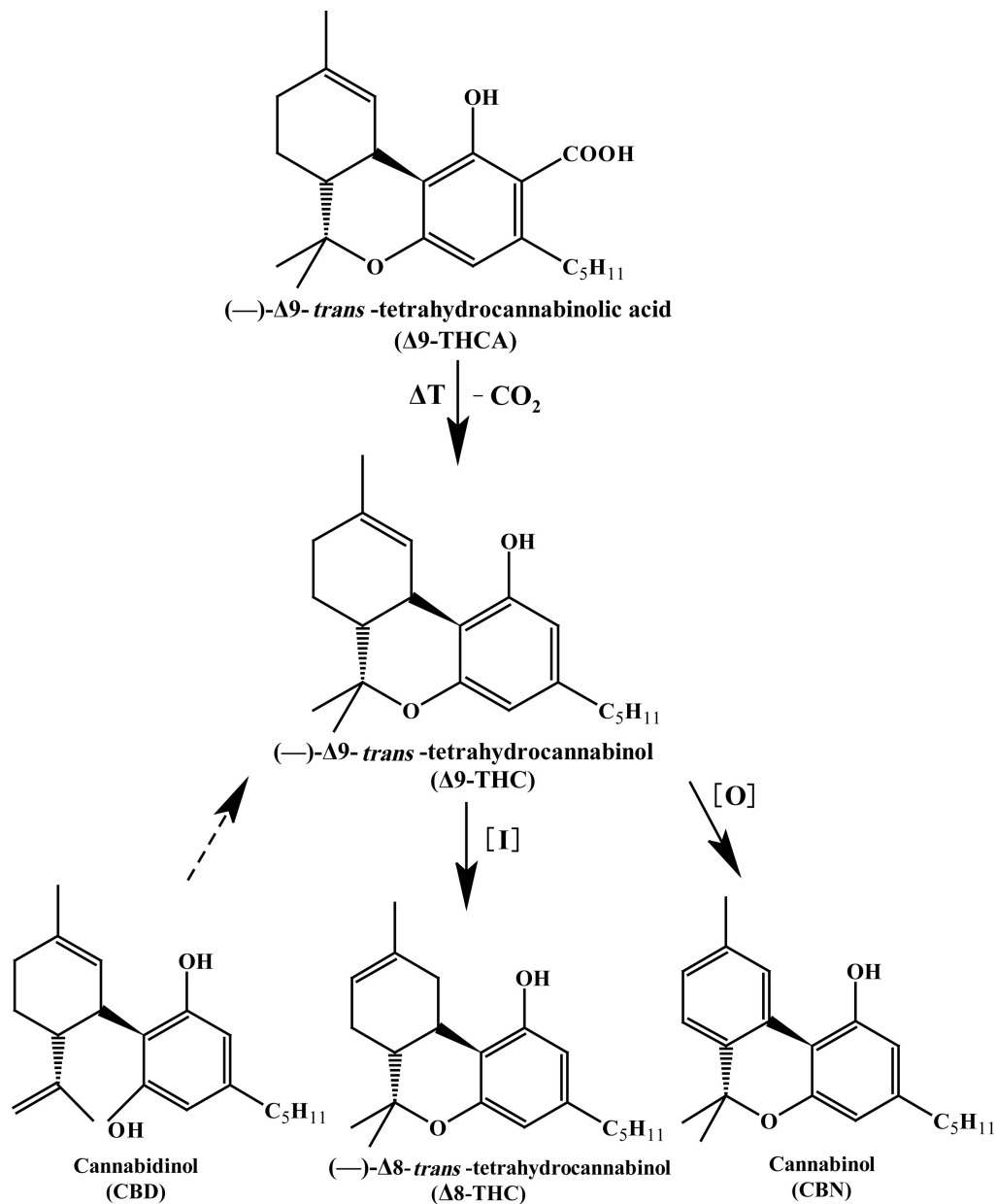


图 1 大麻酚类的生成和 $\Delta^9\text{-THC}$ 的降解反应途径 ΔT =加热, $[O]$ =氧化, $[I]$ =异构化。

Fig. 1 Biosynthetic pathway for the production of cannabinoids and main breakdown products of $\Delta^9\text{-THC}$ ΔT =heating, $[O]$ =oxidation, $[I]$ =isomerization.

制备); $\Delta^9\text{-THC}$ 、CBN、CBD 标准品 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 美国 Cerilliant 公司), 均避光保存于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境下。ACQUITY UPLC H-Class 超高效液相色谱仪 (Waters Empower^{TM3} 数据处理系统, 美国 Waters 公司); 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 台式高速冷冻离心机 (德国 Sigma 公司); 电子天平 (Mettler To-

ledo-XS105, 美国 Mettler 公司); 高速万能粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 大麻样本的处理

称取 10 mg 缴获的大麻毒品检材置于 15 mL 塑料离心管中, 加入甲醇 5 mL , 水浴超声萃取 30 min 后, 以 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min , 取上清液过

0.22 μm 滤膜,采用超高效液相色谱(UPLC-PDA)进行检测分析。在同一天内检测分析所有实验样品,以避免其中大麻酚类的分解。

1.3 样本储存形式和条件选择

在大麻植物粉末的稳定性研究中,选择大麻酚类含量相同的样本分成四组。随后将上述组分别在室温(22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 光照、室温(22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 避光、4 $^{\circ}\text{C}$ 避光和-20 $^{\circ}\text{C}$ 避光的条件下储存。实验开始阶段,测定样本中三种大麻酚类的初始浓度,后续实验中按照时间安排定时取样。

在大麻提取物的稳定性研究中,称取一定量的大麻植物粉末,在甲醇中进行超声提取,将上清液转移至有塞的离心管中以避免溶剂的挥发。将提取溶液分成四组,并在室温(22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 光照、室温(22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 避光、4 $^{\circ}\text{C}$ 避光和-20 $^{\circ}\text{C}$ 避光的条件下储存,储存时间持续 20 d 并进行定期取样。根据如下 1.4 项所述检测分析 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 的含量变化情况。

1.4 UPLC-PDA 分析条件

色谱柱为 Waters ACQUITY™ UPLC BEH C_{18} 柱(2.1×50 mm, 1.7 μm);色谱柱温度为 35 $^{\circ}\text{C}$;样品室温度为 20 $^{\circ}\text{C}$;进样体积为 2 μL ;流动相为甲醇(0.1%甲酸)—水(87 : 13, v/v),等度洗脱,流速为 0.2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测器为光电二极管阵列检测器 PDA,在 220 nm 波长处进行检测;密封圈清洗使用 10%甲醇的 Milli-Q 水溶液;运行时间 7 min。

2 结果与分析

2.1 大麻化学表型分析

根据精神活性成分 $\Delta 9$ -THC 的不同,可将大麻植物分为毒品型或纤维型大麻。对来自不同地区大麻样本中三种主要大麻酚类的初始浓度进行检测分析,如表 1 所示, $\Delta 9$ -THC 含量的百分比在 0.29%和 1.19%之间变化,CBN 和 CBD 中的百分含量分别为 0.01%~2.94%和 0.03%~3.84%。C5 样本

表 1 样本的主要大麻酚类初始含量及表型分析

Table 1 Initial contents of major cannabinoids and the chemical phenotypes of *Cannabis*

大麻样本 <i>Cannabis</i> sample	含量 Content (w/w, %)			($\Delta 9$ -THC+ CBN)/CBD	$\Delta 9$ -THC/CBD	化学表型 Phenotype
	$\Delta 9$ -THC	CBN	CBD			
C1	1.19	2.94	0.27	15.30	4.41	I
C2	0.49	0.01	0.44	1.14	1.11	II
C3	0.70	0.01	0.48	1.48	1.46	II
C4	0.62	0.10	0.03	24	20.67	I
C5	0.29	2.86	3.84	0.82	0.08	III

的 $\Delta 9$ -THC 含量低于 0.3%(来自区域 C5),可划分为纤维型大麻;而来自 C1-C4 区域的大麻样本为毒品型大麻)。

根据表型指数 $\Delta 9$ -THC/CBD 的不同,可将大麻植物区分为三种化学表型。化学表型 I 即毒品型, $\Delta 9$ -THC/CBD 比值较高(远高于 1);化学表型 II 即中间型, $\Delta 9$ -THC/CBD 比值接近 1;化学表型 III 即纤维型, $\Delta 9$ -THC/CBD 比值较低(远小于 1)。以表型指数 $\Delta 9$ -THC/CBD 对大麻样本进行化学表型分析,结果如表 1。来自区域 C5 的大麻样本可划分为

纤维型($\Delta 9$ -THC/CBD 比值为 0.08),来自区域 C2($\Delta 9$ -THC/CBD 比值为 1.11)以及来自 C3($\Delta 9$ -THC/CBD 比值为 1.46)的大麻样本可以划分为中间型。其他地区的大麻植物样本可划分为毒品型。

此外,还可采用表型指数($\Delta 9$ -THC+CBN)/CBD 对不同的大麻植物进行化学表型的区分。如表 1 所示,来自 C1-C4 地区的大麻植物的表型指数大于 1.0,可划分为毒品型;而来自 C5 地区的大麻植物的表型指数小于 1.0,可划分为纤维型。

参照不同表型指数,同一大麻样本可能具有不

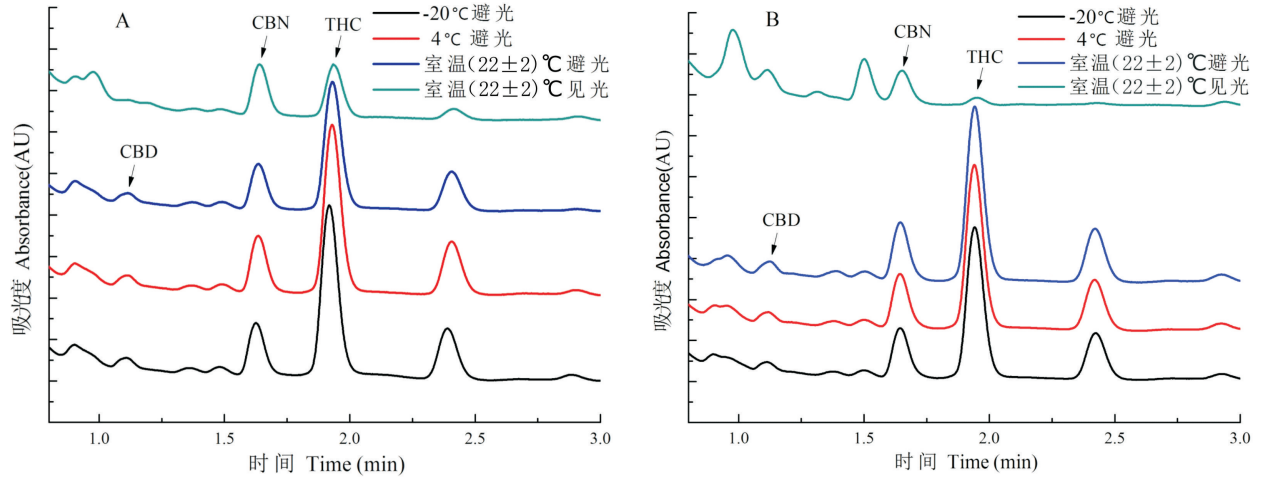


图 2 大麻植物粉末(A)和甲醇提取液(B)超高效液相色谱图 CBD. 大麻二酚; CBN. 大麻酚; THC. $\Delta 9$ -四氢大麻酚。

Fig. 2 UPLC chromatograms of *Cannabis* powders (A) and methanol extracts (B) CBD. Cannabidiol; CBN. Cannabinol; THC. $\Delta 9$ -tetrahydrocannabinol.

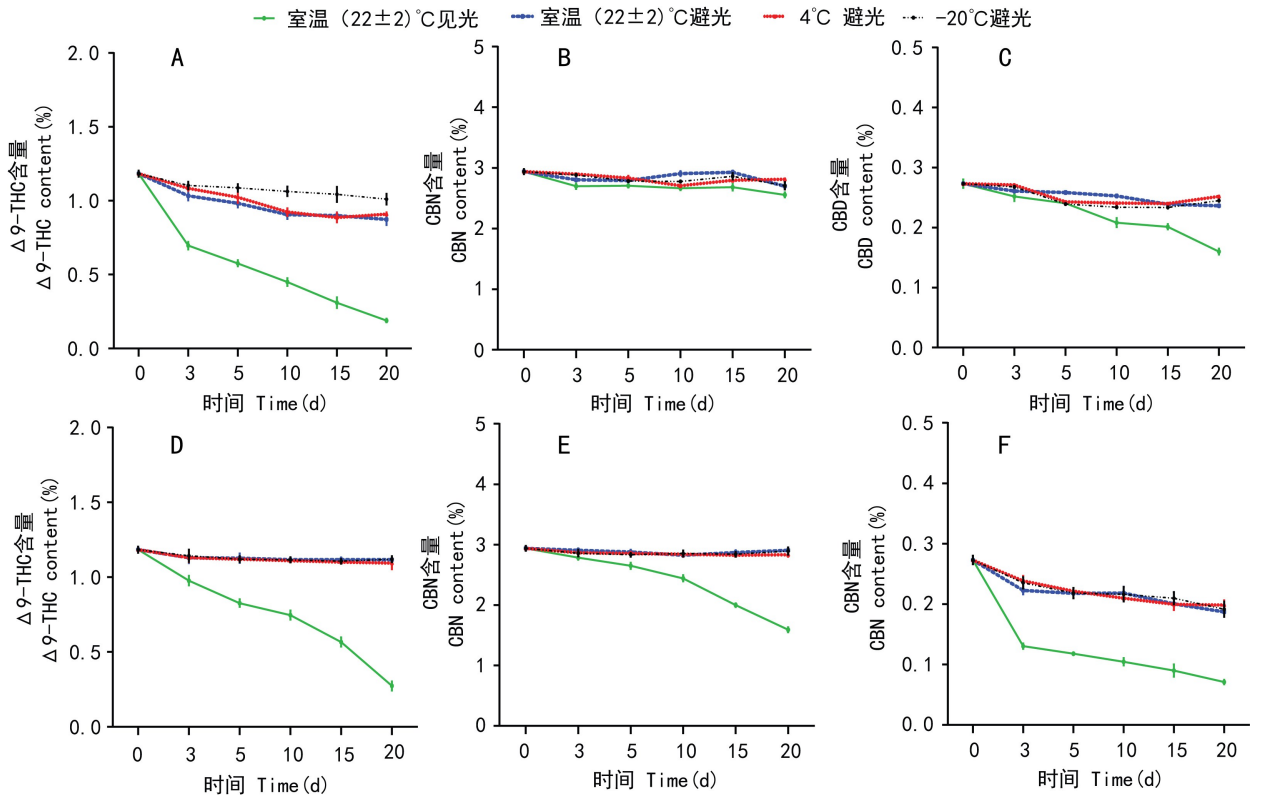


图 3 毒品型大麻(C1)中大麻酚类的含量随时间的变化 A-C. 大麻固体粉末; D-F. 大麻甲醇提取液。

Fig. 3 Time variation of cannabinoid contents in drug-type cannabis plants (region C1)

A-C. *Cannabis* powders; D-F. *Cannabis* extract.

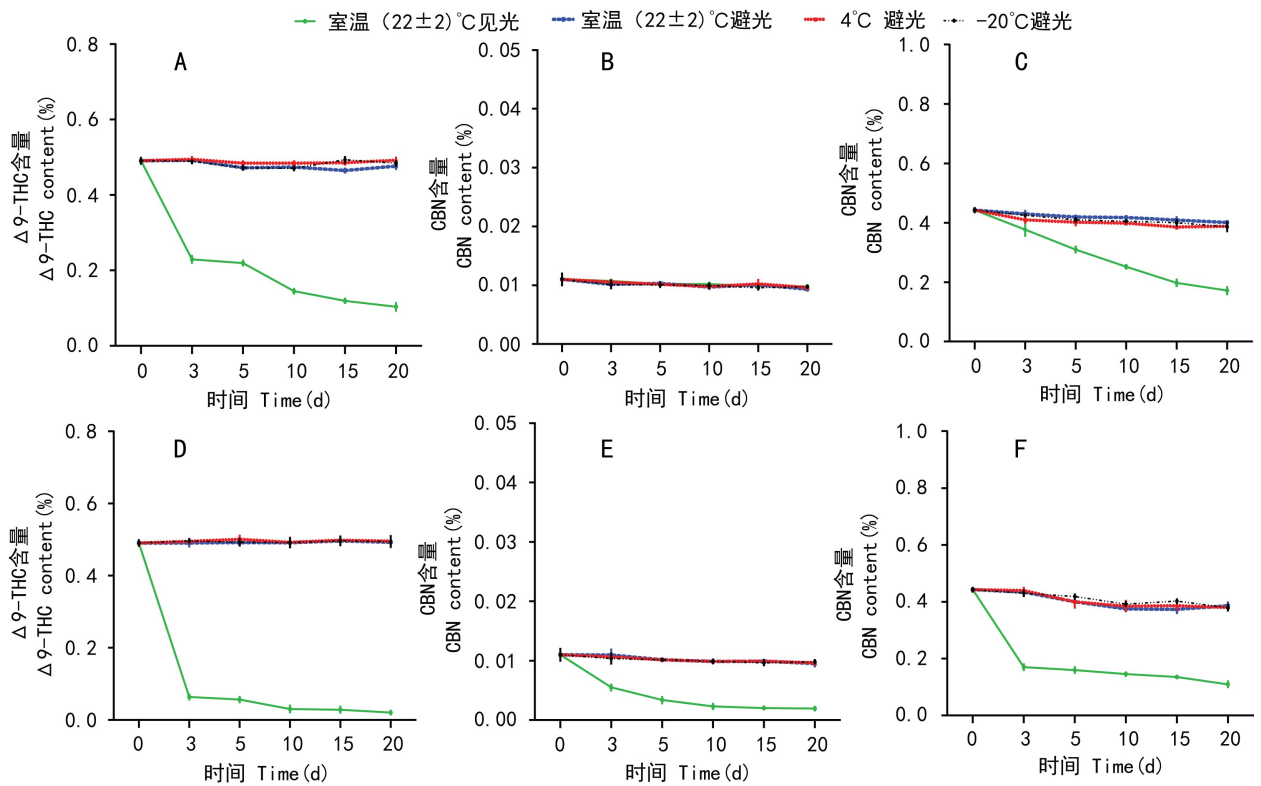


图 4 中间型大麻(C2)中大麻酚类的含量随时间的变化 A-C. 大麻固体粉末; D-F. 大麻甲醇提取液。

Fig. 4 Time variation of cannabinoid contents in intermediate-type cannabis plants (region C2)

A-C. *Cannabis* powders; D-F. *Cannabis* extract.

同的化学表型。当根据 $\Delta 9$ -THC 含量或表型指数 $(\Delta 9\text{-THC}+\text{CBN})/\text{CBD}$ 来区分大麻样本的化学表型时,来自区域 C5 的大麻样本属于纤维型。当根据表型指数 $\Delta 9\text{-THC}/\text{CBD}$ 来区分化学表型时,来自区域 C2 和 C3 的样品为中间型(表型指数比值接近 1.0);但对 $\Delta 9$ -THC 含量的分析表明,来自区域 C2 和 C3 的样品是毒品型大麻($\Delta 9$ -THC 含量值高于 0.3%)。

2.2 不同储存条件对大麻酚类稳定性的影响

根据不同化学表型大麻样本中的大麻酚类在不同储存条件下随时间的含量变化情况,研究光照和温度对大麻化学稳定性的影响。将大麻样本以固体粉末形式在不同条件下储存 20 d,大麻样本 C1 (毒品型)在室温(22 ± 2)°C 避光、4 °C 避光和 -20 °C 避光条件下储存时, $\Delta 9$ -THC 含量均显著高于室温(22 ± 2)°C 见光条件下储存的大麻样本(从 1.19%减少至 0.203%);将大麻样本以甲醇提取液形式在不同条件下储存时,室温(22 ± 2)°C 见光条

件下大麻样本中的 $\Delta 9$ -THC、CBN、CBD 含量均显著下降,表明光照是影响大麻化学效力的主要因素。大麻样本 UPLC-PDA 分析色谱图如图 2 所示。

图 3 至图 5 为不同化学表型的大麻样本以两种不同储存形式在四种不同储存条件下,三种大麻酚类的含量随时间的变化情况。在四种不同的储存条件下,不同化学表型大麻样本中大麻酚类的含量具有相同的变化趋势。以固体粉末形式储存时, $\Delta 9$ -THC、CBD 含量在室温(22 ± 2)°C 及低温(4、-20 °C)避光储存条件下基本保持不变,而室温(22 ± 2)°C 见光条件会导致 $\Delta 9$ -THC、CBD 含量的显著降低;CBN 含量在储存期间保持不变。以甲醇提取液形式储存时,在室温光照下储存的样品中 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 含量均显著低于避光下储存的样品,受温度影响较小。

在 20 d 的实验时间内,毒品型大麻 C1 以固体粉末形式存储时, $\Delta 9$ -THC、CBD 含量在室温光照下

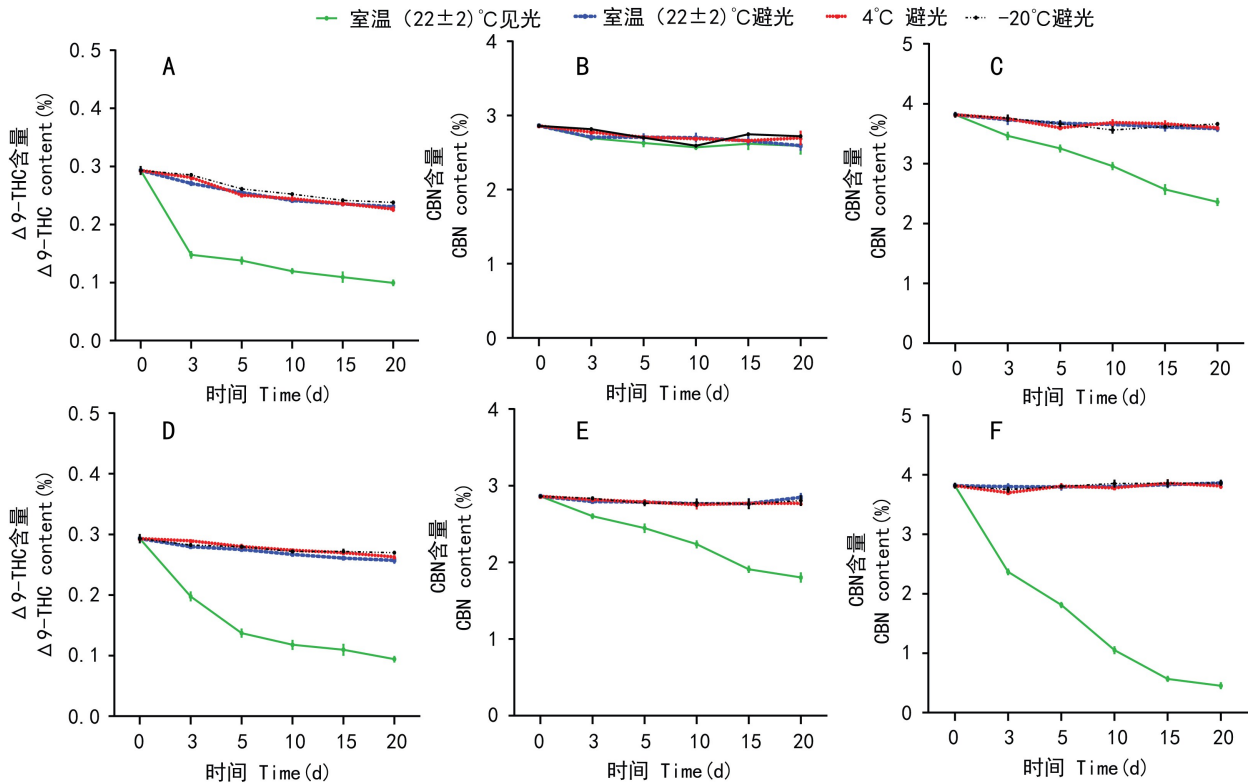


图 5 纤维型大麻(C5)中大麻酚类的含量随时间的变化 A-C. 大麻固体粉末; D-F. 大麻甲醇提取液。

Fig. 5 Time variation of cannabinoid contents in fiber-type *Cannabis* plants (region C5) A-C. *Cannabis* powders; D-F. *Cannabis* extract.

均显著降低($\Delta 9$ -THC 从 1.190% 降至 0.203%、CBD 从 0.27% 降至 0.16%),而在 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ 室温及低温 ($4, -20^\circ\text{C}$) 避光条件下基本保持不变;以甲醇提取溶液形式存储时,在室温光照条件下 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 的含量均显著降低($\Delta 9$ -THC 从 1.190% 降至 0.28%、CBD 从 0.27% 降至 0.07%、CBN 从 2.94% 降至 1.63%)。中间型大麻 C2 以固体粉末形式存储时, $\Delta 9$ -THC、CBD 含量在室温光照下均显著降低($\Delta 9$ -THC 从 0.49% 降至 0.1%、CBD 从 0.44% 降至 0.17%),而在室温 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ 及低温 ($4, -20^\circ\text{C}$) 避光条件下基本保持不变;以甲醇提取溶液形式存储时,在室温光照条件下 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 的含量均显著降低($\Delta 9$ -THC 从 0.49% 降至 0.02%、CBD 从 0.44% 降至 0.1%、CBN 从 0.01% 降至 0.002%)。纤维型大麻 C5 以固体粉末形式存储时, $\Delta 9$ -THC、CBD 含量在室温光照下均显著降低($\Delta 9$ -THC 从 0.29% 降至 0.1%、CBD 从 3.84% 降至 2.38%),而在

室温 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ 及低温 ($4, -20^\circ\text{C}$) 避光条件下基本保持不变;以甲醇提取溶液形式存储时,在室温光照条件下 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 的含量均显著降低($\Delta 9$ -THC 从 0.29% 降至 0.098%、CBD 从 3.84% 降至 0.44%、CBN 从 2.86% 降至 1.81%)。三种不同化学表型的大麻样本以甲醇提取液形式储存在室温光照条件下时,会导致 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 含量的减少,表明三种大麻酚类在甲醇溶液中相对不稳定。固体粉末形式存储的大麻样本中,CBN 含量不受光照和温度的影响, $\Delta 9$ -THC 和 CBD 的降解受存储条件如温度和光照的影响。

在室温光照下样本中的 CBD 含量随着储存时间的增加而降低,并且在甲醇提取液形式的样品降低更显著。CBD 可能在一些条件下(在 CBD-环化酶的作用下)通过环化反应生成 $\Delta 9$ -THC,可对其在储存期间的含量变化进行解释 (Smith et al, 1977; Jenkins et al, 1973; Fairbairn et al, 1976)。文献报

表 2 $\Delta 9$ -THC 降解动力学参数Table 2 Kinetic parameters of $\Delta 9$ -THC degradation calculated from a first order kinetic

样本 Sample		储存条件 Storage conditions							
		室温 (22 ± 2) °C 见光 In light at (22 ± 2) °C		室温 (22 ± 2) °C 避光 In dark at (22 ± 2) °C		4 °C 避光 In dark at 4 °C		-20 °C 避光 In dark at -20 °C	
		反应速率 常数 Rate constant k (d ⁻¹)	半衰期 Half-life $t_{1/2}$ (d)	反应速率 常数 Rate constant k (d ⁻¹)	半衰期 Half-life $t_{1/2}$ (d)	反应速率 常数 Rate constant k (d ⁻¹)	半衰期 Half-life $t_{1/2}$ (d)	反应速率 常数 Rate constant k (d ⁻¹)	半衰期 Half-life $t_{1/2}$ (d)
C1	固 Powder	0.081	8.56	0.013	53.32	0.013	53.32	0.004	173.29
	液 Extract	0.065	10.66	0.003	231.05	0.002	346.57	0.002	346.57
C2	固 Powder	0.069	10.05	0.002	346.57	0.001	693.15	0.001	693.15
	液 Extract	0.133	5.21	0.001	693.15	0.001	693.15	0.001	693.15
C3	固 Powder	0.11	6.30	0.001	693.15	0.001	693.15	0.001	693.15
	液 Extract	0.195	3.55	0.001	693.15	0.001	693.15	0.001	693.15
C4	固 Powder	0.074	9.37	0.013	53.32	0.007	99.02	0.005	138.63
	液 Extract	0.178	3.89	0.011	63.01	0.008	86.64	0.005	138.63
C5	固 Powder	0.041	16.90	0.011	63.01	0.011	63.01	0.01	69.31
	液 Extract	0.047	14.75	0.005	138.63	0.005	138.63	0.002	346.57

道表明,长期存储时 $\Delta 9$ -THC 的降解会导致 CBN 含量会增加。 $\Delta 9$ -THC 的降解不会完全生成 CBN,可能存在其他降解途径(化学降解)。

2.3 $\Delta 9$ -THC 的降解动力学分析

使用一级动力学来计算 $\Delta 9$ -THC 降解的动力学参数,例如在不同储存条件下的速率常数(k)和半衰期($t_{1/2}$)(史先敏等, 2011; 李玮, 2010; 王贵芳等, 2011; 汪志慧等, 2011)。从表 2 可以看出,室温见光条件下样品的 $t_{1/2}$ 参数值低于在室温(22 ± 2) °C 及低温 4 °C、-20 °C 避光下存储的样品,室温光照条件下以甲醇提取溶液形式存储时样品的 $t_{1/2}$ 参数值低于以固体粉末形式存储的样品,表明在正常储存条件(光照和室温)下比在特殊储存条件(避光和低温)下,大麻中 $\Delta 9$ -THC 降解速率更高,大麻在室温光照下以甲醇溶液存储时具有更高的不稳定性。光照是影响 $\Delta 9$ -THC 降解的重要因素,如果在室温避光条件下储存,大麻或其甲醇提取物可稳定保存。

另一方面,半衰期参数($t_{1/2}$)表征样品的反应性

或 $\Delta 9$ -THC 对环境因素的响应强度。该响应是样品稳定性的量度,并且可以被认为是考虑样品活力和化学效能的新标准。例如,根据 $\Delta 9$ -THC 的含量高低(表 1),样品 C1 的化学效力为高于样品 C5。但是,以半衰期参数作为评估样品化学效力的标准时,样品 C5 的半衰期高于样品 C1,具有更长的储存期(表 2)。 $t_{1/2}$ 为化学效力和药物损害的评价提供了一些不同的信息,还可以用于评估样本的近似年龄。然而,利用更精确的动力学方程描述 $\Delta 9$ -THC 的降解动力学,收集准确可靠的动力学实验数据,对评价大麻化学效力及研究大麻酚类的稳定性是必要的。

3 讨论与结论

大麻中大麻酚类含量的差异可能是不同的环境条件(例如气候、光照强度和时长、土壤质量和海拔等)作用的结果(Stefanidou et al, 1998; Oliveira et

al, 2008; Tipparat et al, 2012)。不同化学表型的大麻样本在不同的储存条件及储存形式下,大麻中的主要大麻酚类 $\Delta 9$ -THC、CBN 和 CBD 的含量变化不同。主要精神活性成分 $\Delta 9$ -THC 的降解受光照影响显著,大麻样品中的 $\Delta 9$ -THC 在室温见光下比在室温 (22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 及低温 4°C 、 -20°C 避光下有更短的 $t_{1/2}$ 和更大的 k 值。

基于一级动力学的参数计算结果表明,在正常储存条件(光照和室温)下比在特殊条件下(避光和低温)具有更高的 $\Delta 9$ -THC 降解速率。CBD 含量在储存期间降低,特别是在室温见光下的样品,可通过在 CBD-环化酶的作用下 CBD 环化生成 $\Delta 9$ -THC 来解释。基于对 $\Delta 9$ -THC 一级反应评估的动力学参数,建议了对大麻化学效力评价的新标准。同时,三种大麻酚类的稳定性研究对司法实践活动中短期内大麻检材的取证、运送、保存及鉴定具有参考价值。

参考文献:

BACKER D, DEBRUS B, LEBRUN P, et al, 2009. Innovative development and validation of an HPLC/DAD method for the qualitative and quantitative determination of major cannabinoids in *Cannabis* plant material [J]. *J Chromatogr B*, 877 (32): 4115-4124.

FAIRBAIRN JW, LIEBMANN JA, ROWAN MG, 1976. The stability of cannabis and its preparations on storage [J]. *J Pharm Pharmacol*, 28(1): 1-7.

FRANZ D, CORNELIA H, MARCO L, et al, 2005. Isolation of Delta9-THCA-A from hemp and analytical aspects concerning the determination of Delta9-THC in *Cannabis* products [J]. *For Sci Int*, 149(1): 3-10.

JENKINS RW, PATTERSON DA, 1973. The relationship between chemical composition and geographical origin of *Cannabis* [J]. *For Sci Int*, 2: 59-66.

LI W, 2010. Studies on the thermal kinetics of thermal decomposition and stability of macrolide drugs [J]. *Chin J Pharm Anal*, 30(8): 1544-1547. [李玮, 2010. 大环内酯类抗生素热稳定性及分解动力学研究 [J]. *药物分析杂志*, 30(8): 1544-1547.]

LINDHOLST C, 2010. Long term stability of *Cannabis* resin and cannabis extracts [J]. *Aust J For Sci*, 42(3): 181-190.

OLIVEIRA GL, VOLOCH MH, SZTULMAN GB, et al,

2008. Cannabinoid contents in *Cannabis* products seized in Sao Paulo, Brazil, 2006-2007 [J]. *For Toxicol*, 26(1): 31-35.

SMITH RN, VAUGHAN CG, 1977. The decomposition of acidic and neutral cannabinoids in organic solvents [J]. *J Pharm Pharmacol*, 29(1): 286-290.

STEFANIDOU M, DON A, ATHANASELIS S, et al, 1998. The cannabinoid content of marihuana samples seized in Greece and its forensic application [J]. *For Sci Int*, 95 (2): 153-162.

SHI XM, YAN ZM, XIE JH, et al, 2011. Study of photo-stability and thermo-stability of resveratrol [J]. *Chin Surf Deterg Cosm*, 41(3): 204-207. [史先敏, 严泽民, 谢静红, 等, 2011. 白藜芦醇的光稳定性和热稳定性研究 [J]. *日用化学工业*, 41(3): 204-207.]

TASCHWER M, SCHMID MG, 2015. Determination of the relative percentage distribution of THCA and $\Delta 9$ -THC in herbal cannabis seized in Austria-Impact of different storage temperatures on stability [J]. *For Sci Int*, 254: 167-171.

TIPPARAT P, NATAKANKITKUL S, CHAMNIVKAIPONG P, et al, 2012. Characteristics of cannabinoids composition of *Cannabis* plants grown in Northern Thailand and its forensic application [J]. *Forensic Sci Int*, 215(1): 164-170.

TROFIN I, DABIJA G, VAIREANU D, et al, 2012a. The influence of long-term storage conditions on the stability of cannabinoids derived from *Cannabis* resin [J]. *Revista Chim*, 63(4): 422-427.

TROFIN I, DABIJA G, VAIREANU D, et al, 2012b. Long-term storage and *Cannabis* oil stability [J]. *Revista Chim*, 63(3): 293-297.

TROFIN I, DABIJA G, VAIREANU D, et al, 2011. Influence of storage conditions on the chemical potency of herbal *Cannabis* [J]. *Revista Chim*, 62(6): 639-645.

TURNER CE, HADLEY KW, FETTERMAN PS, et al, 1973. Constituents of *Cannabis sativa* L. IV: stability of cannabinoids in stored plant material [J]. *J Pharm Sci*, 62(10): 1601-1605.

WANG ZH, SUN ZD, XIE BJ, 2011. Stability and thermal degradation kinetics of procyanidins from lotus seed pods [J]. *Food Sci*, 32(7): 77-82. [汪志慧, 孙智达, 谢笔钧, 2011. 莲房原花青素的稳定性及热降解动力学研究 [J]. *食品科学*, 32(7): 77-82.]

WANG GF, REN XL, OUYANG HZ, et al, 2011. Stability study of stilbene glucoside by chemical kinetics under four illuminant using [J]. *Chin J Pharm Anal*, 31(3): 458-462. [王贵芳, 任晓亮, 欧阳慧子, 等, 2011. 化学动力学法研究 4 种光源对二苯乙烯苷稳定性的影响 [J]. *药物分析杂志*, 31(3): 458-462.]