

GC/MS-SIM 研究海洛因代谢物在吸毒者 体液、组织和毛发中的分布

向 平 沈 敏 吴何坚 黄仲杰
(司法部司法鉴定科学技术研究所 上海 200063)

本文应用 GC/MS-SIM 测定了海洛因代谢物吗啡在两例海洛因延缓死亡者的体内分布,并分析了收集到的 7 例案子的毛发(头发、腋毛和阴毛)中 6-单乙酰吗啡和吗啡含量。各化合物的特征碎片离子(m/z)和保留时间见表 1。

Table1 Ions Monitored and Retention Times of Morphine and 6-MAM

化合物	保留时间 Rt(min)	m/z
吗啡-2AC	11.33	359,327
乙基吗啡-AC	10.75	355
吗啡-2TMS	10.55	429,414,236
6-单乙酰吗啡-TMS	10.86	399,340
乙基吗啡-TMS	10.39	192,382

表中划下线离子用于定量

生物检材加入内标后经浓盐酸沸水浴中水解 30min,然后调碱性至 pH=9.2,用氯仿:异丙醇(9:1)提取,有机层吹干,加入醋酸酐:吡啶(100ul:50ul)衍生化,残余物加入 25ul 甲醇定容,取 1ul 进样。

毛发样品 50mg,去污染处理后剪成约 1mm 长,添加 1ug 乙基吗啡作内标。加入 0.1N 盐酸溶液 45°C 水浴上保温过夜。调碱性后加入氯仿:异丙醇(9:1)混合溶剂提取,吹干,残余物中加入 BSTFA25ul 于 70°C 衍生化,取 1ul 进样。

两种方法均有良好的线性关系,变异系数小于 14%,吗啡在肝和头发中的提取回收率分别为 81%和 61.4%。

从有吸毒史的罪犯身上获取毛发样品。取案例 1 和案例 2 中各生物检材 1g 或 1ml,经水解、提取和衍生化,然后进行 GC/MS-SIM 分析,并由线性校正曲线算得各生物检材中的总吗啡含量,见表 2。

Table2 Distribution of Morphine in Two Cases of Delayed Death(ug/g 或 ug/ml)

	血	尿	玻璃体液	胆汁	肾	肝	肺	胃	脾	肌肉
案例 1	—*	5.97	—	2.66	0.07	0.05	—	—	0.16	—
案例 2	—	0.07	—	0.62	—	0.05	—	0.11	—	—

*符号‘—’指未检出

海洛因过量急死是指在过量使用海洛因后十五分钟内死亡,一般血中可检出 6-单乙酰吗啡和吗啡成分。海洛因延缓死亡是指吸毒后数小时后死亡,6-单乙酰吗啡和吗啡在血中浓度很低,而尿样中则很高。案例 1 和案例 2 有目击者证实属于海洛因延缓死亡者,其尿、胆汁、肝脏中浓度较高,而其它脏器中几乎无法检出,表明尿、胆汁

和肝脏是判定死者是否曾使用海洛因的最佳检材。

取所采集到的毛发样品 50mg, 经水解、提取、衍生化, 然后进行 GC/MS-SIM 分析, 并由线性校正曲线算得吗啡和 6-单乙酰吗啡含量。

7 例案子所测毛发中吗啡浓度从 4.8 至 35.5ng/mg, 6-单乙酰吗啡从 0.44 至 4.8ng/mg。Pascal Kintz 所作 50 例毛发样品分析中, 吗啡浓度范围为 0.13~15.8ng/mg, 6-单乙酰吗啡浓度范围为 0.18~41.10ng/mg, 其中 6-单乙酰吗啡浓度均高于吗啡浓度, 而本实验则相反。可能由于毛发水解方法不同。采用酸水解方法, 其中的全部海洛因和部分的 6-单乙酰吗啡也被水解生成吗啡。

海洛因进入体内后很快代谢为 6-单乙酰吗啡, 继续分解为吗啡。检测 6-单乙酰吗啡是区分海洛因吸毒与其它接触吗啡、可待因等的独特证据。6-单乙酰吗啡代谢很快, 而毛发分析则有其独特的优势, 已经越来越广泛地应用于法庭毒物分析, 成为一种有效地判定海洛因吸毒的法庭证据。案例 3 中, 贴根 5cm 头发中检出 6-单乙酰吗啡和吗啡成分, 而 5cm 至末梢未检出, 可判定近四个月内案犯曾吸食海洛因。该结果与其自述相符。案例 6 和案例 7 中头发的分段分析, 提供了其几个月甚至几年的用药情况。实验证明, 当尿样缺损或一段时间后, 利用毛发一样可提供有效的判案证据。

案例 1 和案例 2 中阴毛浓度接近于头发浓度, 说明在缺乏头发样品时, 可用阴毛、腋毛代替, 但由于标本太少, 还无法归纳出发头、阴毛和腋毛三者之间浓度关系。案例 5 正是由于嫌疑犯头发剃光, 所以用阴毛替代, 同样取得了满意的效果, 为公安机关有效地惩治犯罪, 提供了可靠的法庭证据。

DETERMINATION OF HEROIN METABOLITES IN BIOLOGICAL FLUIDS, TISSUES AND HAIR OF AD- DICTS USING GC/MS-SIM

XIANG Ping, SHEN Min, WU Hejian, HUANG Zhongjie

(Institute of Forensic Sciences, Ministry of Justice, Shanghai 200063, China)

Although the cases of deaths from heroin intoxication are increasing, the distribution of morphine(MOR) in delayed death has not been reported. Few attention has been devoted to the use of hair as a sample for detection of illicit drugs in our country. This paper presents the distribution of morphine in two cases of delayed death and the detection of morphine and 6-acetylmorphine (MAM) in hair specimens collected from 7 cases. After hydrolysis and extraction, MOR and MAM were derivatized with acetic anhydride or BSTFA and their derivatives were qualitatively and quantitatively analyzed using GC/MS-SIM. The results indicate that urine, bile and liver are the best choice in heroin-related deaths. But the advantage of hair specimen is to have 6-MAM detected in a longer time compared to biological fluids.