

质谱成像与法医学：iMScope QT 揭秘人头发中迷奸药的时空分布

IMSCope-007

摘要：人体摄入的药物可以在头发中稳定地积累，头发中药物分布的可视化可以为法医学提供药物摄入历史和时间过程的有用信息。本文应用岛津成像质谱显微镜 iMScope QT 分析了迷奸案（DFSA）受害者头发样本、唑吡坦浸泡头发样本、唑吡坦浸泡并清洗后的头发样本中唑吡坦的空间分布，可以实现痕量药物在头发中分布的高空间分辨可视化，为迷奸案等案件的分析提供直接的证据信息，并且为区分外部污染和药物摄入提供了更直观的补充方法。

关键词：成像质谱显微镜 iMScope QT 头发 唑吡坦 空间分布

技术特点：

- ❖ 对人头发中唑吡坦的空间分布进行高空间分辨率质谱成像。
- ❖ 根据药物在头发中的分布特征可以鉴别药物经人体摄入或来源于外部污染，同时药物分布的位置可用于推断服药时间。

迷奸在学界又被称为药物辅助性犯罪 (DFSA)，是一种非自愿的性行为，受害者由于酒精、毒品或其他令人迷醉的物质的作用而无法自卫或失去意识。此类案件通常具有单次给药低剂量、从案发到报案的时间间隔较长等特点。毒品很快从受害者体内代谢和排出，很难在血液和尿液中检测到。由于头发中可以积累药物，头发中药物分布的可视化可以为法医学提供药物摄入历史和时间过程的有用证据信息。然而，作为一种暴露的生物标本，头发很容易受到污染。因此，区分药物摄入与外部污染对于维护司法的科学性和公正性具有重要意义。

本研究应用成像质谱显微镜 iMScope QT 分析了 DFSA 案件受害者头发样本、唑吡坦浸泡头发样本、唑吡坦浸泡并清洗后的头发样本中唑吡坦的空间分布，发现受害者头发中药物分布位置与用药时间一致，而且药物分布趋势显著区别于药物浸泡的头发样本，并且对浸泡药物的头发样本进行清洗并不能完全去除药物，这表明成像质谱显微镜可以实现药物在头发中分布的高空间分辨可视化，为 DFSA 案件的分析提供直接的证据信息，并且为区分外部污染和药物摄入提供了更直观的补充方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

成像质谱显微镜 iMScope QT。

1.2 仪器参数

分析模式：正离子模式

像素间距：15*15 μm

激光能量：50（范围 0-100）

扫描频率：2000 Hz

检测器电压：2.40 kV

激光器：355 nm YAG 激光器

激光照射直径：10 μm

激光照射次数：200 shots

扫描范围：m/z 50-500

1.3 试剂与样品

基质：CHCA (α-氰基-4-羟基肉桂酸)

药物标准品：唑吡坦 (C₁₉H₂₁N₃O)，理论分子量为 307.1685 Da

样品:

受害者头发 - 3 根来自同一个 DFSA 案件受害者被投毒 15 天后的头发样本;

浸泡头发 - 取 3 根来自未服用药物的志愿者的头发在 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的唑吡坦水溶液中浸泡半小时;

浸泡 + 清洗头发 - 取 3 根来自未服用药物的志愿者的头发在 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的唑吡坦水溶液中浸泡半小时后, 使用丙酮擦拭头发 3 次;

空白头发 - 来自未服用药物的志愿者的空白头发样本。

1.4 样品前处理

组织切片制作: 将单根头发固定于普通双面胶上, 在显微镜下用小刀沿头发纵轴刮出髓质, 将头发转移到贴有导电双面胶的载玻片上。

基质涂敷: 使用岛津 iMLayer 基质升华仪在样品表面进行 CHCA 基质气相沉积, 基质沉积厚度设定为 0.7 μm , 升华温度为 250°C。

■ 结果与讨论

2.1 头发切片制作方法的优化

将单根头发粘贴在导电双面胶上, 用手术刀沿头发纵轴直接刮取, 脱落的毛发碎片分散附着在毛轴两侧, 造成严重的背景干扰 (图 1), 不能准确反映目标物在头发中的分布, 影响成像效果。在头发切片制作方法的优化中, 尝试将单根头发首先固定于普通双面胶上, 在显微镜下用小刀沿头发纵轴刮出髓质后再转移到导电双面胶上, 经这种纵向切割方法获得的样品经质谱采集后, DFSA 案件受害者头发 TIC (总离子流) 图及唑吡坦 (m/z 308.17578) 成像图背景更清晰、目标分布更准确 (图 1), 选择该方法应用于后续样品的分析。

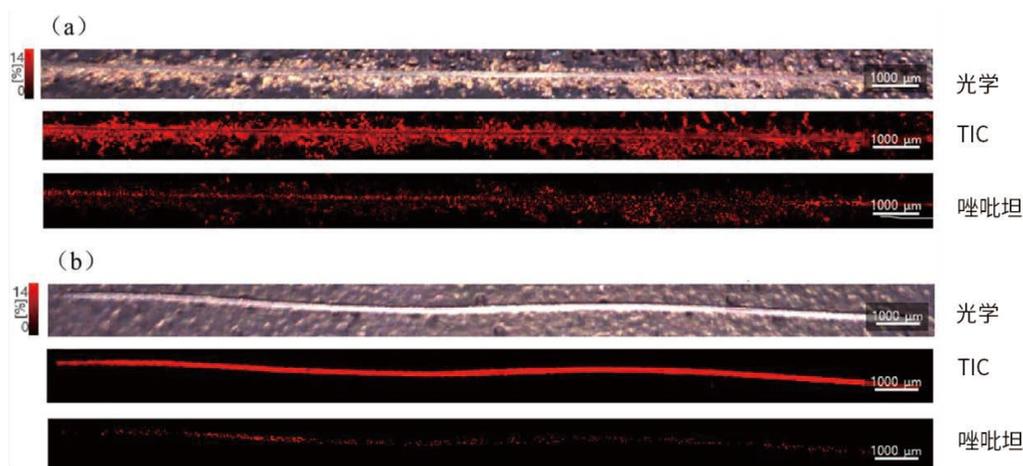


图 1 DFSA 案件受害者头发 TIC 图及唑吡坦质谱成像图

(a. 将头发直接粘贴在导电双面胶上沿纵轴刮出髓质;

b. 将头发首先固定于普通双面胶上刮出髓质后再转移到导电双面胶上)

2.2 DFSA 案件受害者头发样本本质谱成像分析

对唑吡坦 DFSA 案件受害者头发样本进行分析, 在 4-6/6-8 mm 处存在明显的唑吡坦阳性片段 (图 2)。头发的生长速度约为每月 1 厘米, 取样时间为被投毒后的 15 天, 因此该位置与受害者被投毒时间一致。头发 3 与头发 1、头发 2 药物分布位置略有差异可能与单根头发的生长速度不同有关。唑吡坦在头发的髓质和角质均有分布, 而空白头发则没有唑吡坦的分布, 证明该方法灵敏度较高, 可以实现毛发中痕量药物的成像分析, 直观的反映药物摄入及分布情况。

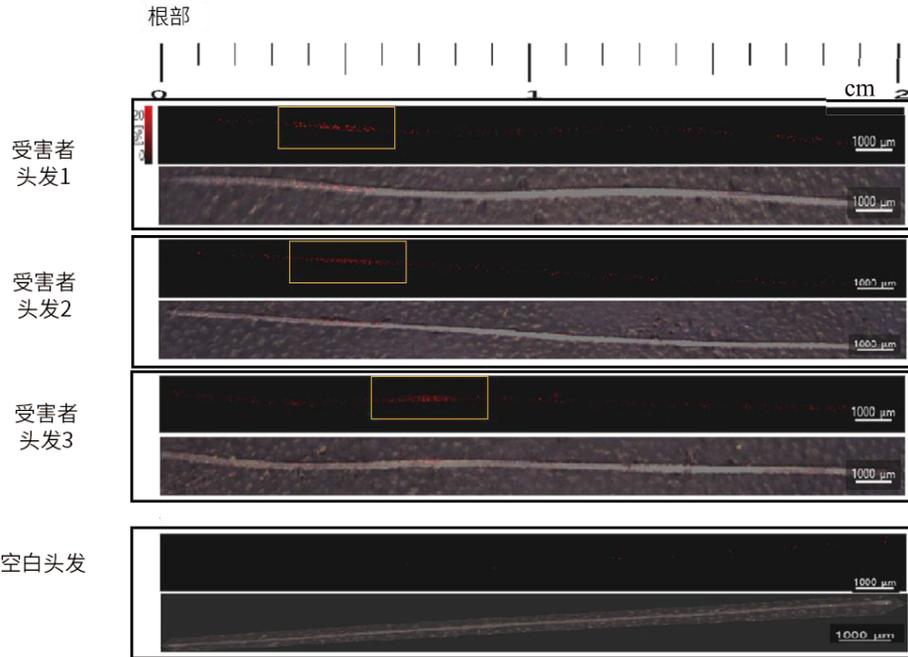


图2 DFSA 案件受害者头发样本中唑吡坦质谱成像图
(每组头发中的上图为唑吡坦 (m/z 308.17578) 的成像图, 下图为光学图像与唑吡坦成像图的重叠)

2.3 唑吡坦浸泡头发样本中唑吡坦的空间分布

浸泡唑吡坦溶液的头发样本的质谱成像图见图3, 如图所示, 唑吡坦主要分布在发轴两侧即头发的角质层, 明显区别于 DFSA 受害者头发样本中唑吡坦的空间分布特征 (发轴内外均有分布)。因此, 根据唑吡坦在头发中的分布特征, 可以直接区分药物是人体摄入还是外源引入 (如污染或浸泡)。

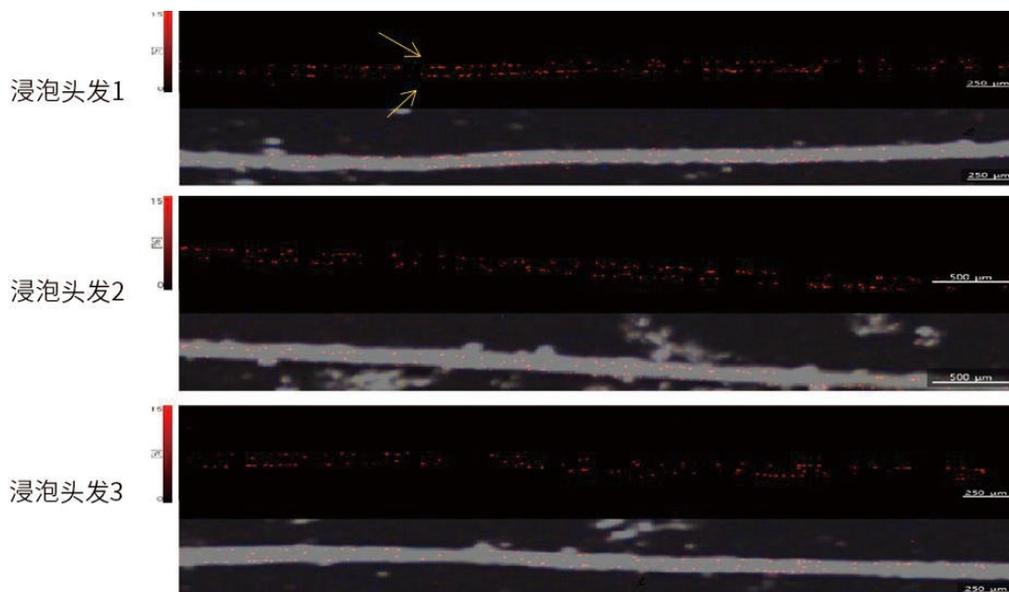


图3 浸泡头发样本中唑吡坦质谱成像图
(每组头发中的上图为唑吡坦 (m/z 308.17578) 的成像图, 下图为光学图像与唑吡坦成像图的重叠)

2.4 浸泡头发样本经清洗后的唑吡坦的空间分布

浸泡唑吡坦溶液的头发样本经过清洗后进行质谱成像分析，结果如图 4 所示。对比未清洗（图 3）和清洗（图 4）的头发样本中唑吡坦的质谱成像结果，经过清洗后的头发样品中唑吡坦虽有所减少但依然存在，研究表明，无论是单一溶剂还是与其他组合要完全消除外部沉积的药物是很困难的，这与本次实验的结果一致。

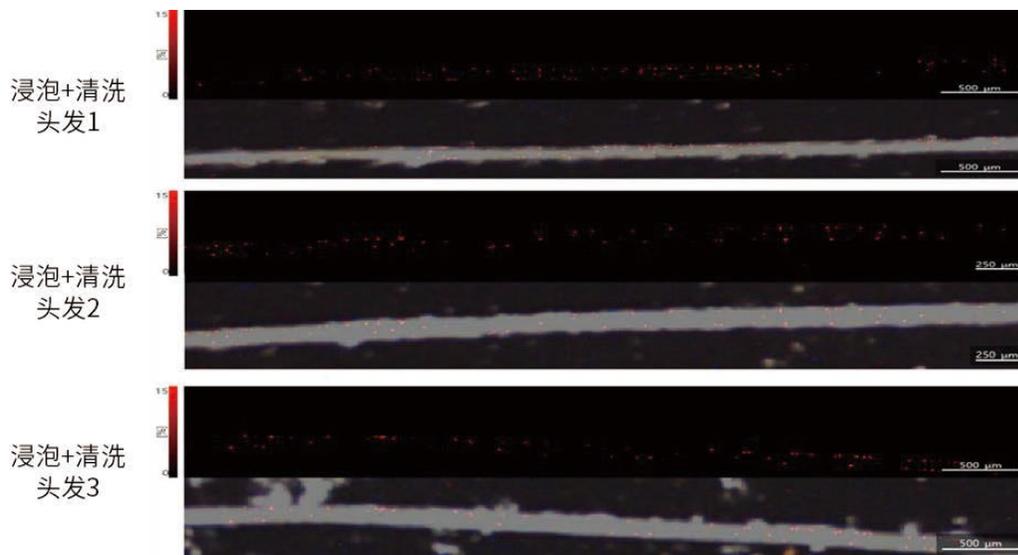


图 4 浸泡唑吡坦并进行清洗的头发中唑吡坦的质谱成像图
(每组头发中的上图为唑吡坦 (m/z 308.17578) 的成像图，下图为光学图像与唑吡坦成像图的重叠)

■ 结论

本文应用岛津成像质谱显微镜 iMSScope QT 可视化了不同来源及处理的人头发中唑吡坦的空间分布，根据唑吡坦的分布特征可以鉴别药物是否经人体摄入以及用于推测药物摄入时间。仅通过液相色谱串联质谱很难区分外部污染和药物摄入，质谱成像技术实现药物在头发中的分布的可视化，为区分外部污染和药物摄入提供了更直观的补充方法。

岛津应用云

