

亦可得到满意的效果。

本文所介绍的方法由于获得了较大分子 DNA,并对样品进行了纯化,适合进行 PCR 分析,这将对法医检验中的个人识别提供准确的信息,因而有一定的实际应用价值。

本文仅对甲醛固定时间较短的组织 DNA 提取的研究进行了报道,其他问题尚待进一步研究。

参 考 文 献

1. 李伯龄,等. PMCT118 位点扩增片段长度多态性及其应用. 中国法医学杂志 1991;6(3): 132
2. Jackson V, Chalkey R. Biochemistry 1974;13: 3952~3956
3. Walter B, et al. Postmortem Stability of DNA. Forensic Science International 1988;39: 59

(1997-04 收稿)

硝酸钡中毒的 ICP—AES 检测

浙江省人民检察院检察技术研究所(杭州 310006) 褚建新 谢兴夫

杭州市刑事科学技术研究所(杭州 310004)

富阳市公安局(富阳 311400)

朱 军

施燮民

重金属盐硝酸钡为常用化学试剂。因其可溶于水而易发生误食和投毒等。钡盐中毒检验常采用化学反应和比色方法定性定量,但存在干扰和准确度等问题。本文结合硝酸钡中毒案例,以等离子体直读光谱仪(ICP—AES)分析,测试了人体硝酸钡中毒生物检材中的毒物含量,介绍了刑事化验中应用 ICP—AES 测定钡的新方法。

一般资料 1997 年元月 7 日早上 7 时,蒋某等 5 人食用年糕(各约 300g)后,约半小时先后发生恶心、呕吐、剧烈腹痛和腹泻等症状。经医院抢救后 3 人脱险,而蒋某母子(55 岁和 30 岁)分别于下午 2 时 30 分和 1 时死亡。据查证,蒋家食用年糕的原料(糯米粉)是在一粮食加工厂加工的,而该磨粉机在一星期前曾磨过烟花爆竹厂的 2 吨块状硝酸钡,机器虽经简单清洗,但尚有少量硝酸钡带入米粉中。法医于当晚对尸体进行检验并提取有关组织以供检验。

解剖见两死者胸腹腔内无积血积液,胃内容呈稀糊状,胃粘膜广泛性弥漫性充血,两肺轻度水肿,气管、支气管充血,喉头轻度水肿,心脏右拳大小,心血呈暗红色,有少量凝血状,两肾

大小正常,包膜易剥离,切面淤血,肾盂粘膜充血伴出血。

方法和条件

一、试剂及器材

1. HNO_3 (AR) 杭州临平化工试剂厂生产
2. HClO_4 (AR) 天津东方化工厂生产
3. 电子天平(Shimadaz)日本岛津公司生产
4. ICP—AES(Plasma spec I 型)美国 Leemen Co 生产

二、检材处理

取检材(或匀浆)0.5g 于 25ml 小烧杯中,加 5ml 浓硝酸,搅拌均匀后放置过夜。低温加热,不断补充 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (3/1)混合酸,反复搅拌,直至溶液成无色透明,再文火浓缩至 0.5ml,以去离子水稀释至 10.0ml。

三、ICP—AES 检测条件

采用 Plasma Spec I 型等离子体直读光谱仪实验。其结构为单道扫描,固定式中阶梯光栅,选择波长 Ba233.527nm,耦合功率 1.0kw,氩冷却气流量为 12l/min,压力 3—5Psi;氩载气流量 0.3~0.5l/min,压力 35Psi;氩辅助气流量 0l/min,压力 5.0Psi。以 Ni231.604nm 调节观察高度,溶液提升量 0.9ml/min,仪器分辨率(200nm 处)<0.015nm,积分时间 3s,实验

结果均取 3 次平均值。结果以外标法计算,空白人肝组织作本底对照。

结 果

一、NO₃⁻ 的检验

少量送检年糕以去离子水溶化;胃内容物

离心,两者上清液进行马钱子浓硫酸反应,结果均为阳性,证明两检材中含有 NO₃⁻。

二、ICP—AES 测定 Ba²⁺ 结果

根据 ICP—AES 检测数据,按标准曲线计算,得出各生物检材中的 Ba²⁺/Ba(NO₃)₂ 的含量,见附表。

附表:Ba²⁺/Ba(NO₃)₂ 在人体组织中的含量(mg/100g)

死 者		胃	胃内容	肝	心血	年糕
性别	年龄					
男	30 岁	2.00/3.80	2.42/4.60	0.354/0.673	0.156/0.296	29.5/56.1
女	55 岁	23.7/45.0	26.5/50.4	1.00/1.90	0.568/1.08	

* 以上数据已扣去空白肝[Ba²⁺]0.013mg/100g,数据均为二次实验平均值。

讨 论

1. 硝酸钡燃烧时发白光,常被用作烟火火花发光剂。它为钡盐中最常见的可溶于水的毒物之一,其毒性为肌肉毒。硝酸钡进入人体后,大部分留存于肌肉和骨骼中。硝酸钡因其使用范围较窄,未见有人体中毒死亡的记载。从本案例分析,食用硝酸钡中毒的程度与食用量有密切关系。蒋某母子食用量大,其发病相对快而严重,虽经抢救,还是在中毒后 8 小进内死亡。这比资料^[1]中记载氯化钡中毒速度快。硝酸钡的致死量未见报道。本文案载中毒者摄入食物量 200~300g。以硝酸钡计为 0.112~0.168g,其致死量应小于该值。本文测出硝酸钡中毒致死的人体组织等中的浓度可作其毒性参考。它比资料^[2,3]记载的氯化钡中毒致死量 0.8~4.0g 要小得多。

钡盐为肌肉毒,但未见死者肌肉(包括心肌、骨骼)等的毒物定性定量报道。从理论上讲,因钡盐中毒死亡检材的提取,以肌肉组织和胃内容物等为佳。本例尸检时亦未曾提取死者肌肉等进行毒物分析,今后工作中应引起注意。

本例两死者肝、心血中钡浓度相近,但胃和胃内容物中相差甚远。这可能与硝酸钡易溶于水和钡离子的强渗透力有关。当胃内容中钡浓度大时,胃组织(特别是胃壁)中钡浓度亦大;但因胃内容毒物浓度受诸多因素的影响,如服毒

多少、时间,有否呕吐和抢救措施等,故胃组织中钡浓度大小不能说明其中毒的程度,此时的肝、心血中的浓度更具意义。

2. 刑事技术中钡的定量分析方法较多,但采用 ICP 直接进行定性定量检测未见报道。本实验中检材经温和的湿法消化后以 ICP 检测,比原子吸收光谱、比色法等更快捷、准确,整个实验干扰小,条件要求低。该法是继原子发射光谱和原子吸收光谱之后创立,其检出限更低(Ba0.001ug/ml),相对均方差小于 1.5%,使其能够适用于高含量组分的测定。实验中使用的试样量少,特别适合刑事案件中检材量不定的特殊情况。ICP 光源中待测元素的原子处于高速流动的动态平衡环境中,且通道又处高温的氩等离子焰包围之中,绝大多数原子处于高度电离与激发状态,光量子信号在离开光源的途中不会遇到处于基态的同类原子的共振吸收,故其谱线不出现自吸和自蚀现象。

3. 金属毒物检验主要通过消化处理检材。因生物检材中钡盐含量较低,要想减少损失且要提高钡离子在提取液中的可溶性。实验表明 HNO₃—HClO₄ 湿法消化比较理想。本法取检材 0.5 克,按照 ICP 的实验条件,此量尚可减少。在实验中用于消化的强酸量较小,每个样品小于 15ml,故实验成本低,适应司法检验鉴定之需要。

(下转第 38 页)

8号等位基因(232bp),其基因频率为46.07%;在HUMTH01位点得到183~203bp共7种等位基因型,其中基因频率最高的为第9号等位基因(195bp),其基因频率为34.65%(数据详见附表)经验算,符合遗传平衡定律。

附表:CSF1PO-TPOX-TH01 在上海地区的基因频率分布

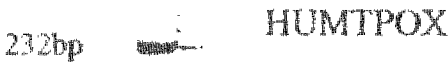
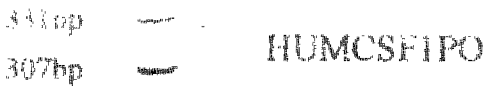
基因座	CSF1PO	TPOX	TH01
5	—	—	0
6	0	0	0.1436
7	0	0.0209	0.2277
8	0	0.4607	0.0693
9	0.0507	0.1309	0.3465
9.3	—	—	0.0891
10	0.2765	0.0419	0.1188
11	0.2350	0.3141	0.0049
12	0.2949	0.0314	—
13	0.1152	0	—
14	0.0092	—	—
15	0.0138	—	—
16	0.0047	—	—

HUMCSF1PO 位点的基因频率分布基本与欧美人种的基因频率分布相似。在我们所作的人群调查中发现一个新的等位基因——第16号等位基因(331bp)。此等位基因是否为中国人所特有,有待进一步考证(参见照片)。

HUMTPOX 位点的基因频率分布基本与欧美人种的基因频率分布相似。

HUMTH01 位点的基因频率分布与国内其他地区的基因频率调查报道相一致,但与欧美人种相比有些差异。我们的调查结果是第9(195bp)、9.3(198bp)、10(199bp)号等位基因频率分别为34.65%、8.91%、11.88%,而欧美人种分别为16.8%、30.5%、0.3%。(欧美人种基

因频率分布参照文献)



照片:CSF1PO 位点中发现的新等位基因—16号(331bp)

通过计算,HUMCSF1PO 位点的杂合度为79.48%,个体识别率为88.2%;HUMTPOX 位点的杂合度为63.24%,个体识别率为80.53%;HUMTH01 位点的杂合度为72.68%,个体识别率为90.92%;三位点的总和个体识别率为99.79%。所以人类STR系统HUMCSF1PO-HUMTPOX-HUMTH01 三位点复合扩增对法医物证检材的个体识别及亲子鉴定具有相当大的价值。

参 考 文 献

Budowie B, et al. United State population data on the multiplex short tandem repeat Loci-HUMTH01, TPOX, and CSF1PO-and the variable number tandem repeat locus D1S80. J. Forensic Sci 1997;42(5): 846 (1997-03 收稿)

(上接第45页)

参 考 文 献

1. 王凤林. 一起用氯化钡投毒致急性中毒的案例报告. 中国法医学杂志 1994;9:1

2. 申健,等(编译). 现代毒物分析大全第1版. 长春:吉林教育出版社 1992:273~274
3. 中国刑警学院. 毒物分析第1版. 北京:群众出版社 1986:174~178

(1997-05 收稿)