

奈米材料及質譜成像於潛伏指紋鑑識

Nanomaterials and Mass Imaging for Forensic Analysis of Latent Fingerprints

凌永健、雷秀玲

Yong-Chien Ling, Shiou-Ling Lei

隨著奈米材料及質譜成像的快速發展，近來已開始被應用於鑑識科學中之潛伏指紋鑑識。本文先介紹潛伏指紋的化學組成及目前常用顯現技術，說明潛伏指紋鑑識利用奈米材料增強光學影像和質譜儀產生化學影像的操作原理與應用現況。

The rapid development of nanomaterials (NMs) and mass imaging (MI) leads to their applications for forensic identification of latent fingerprints (LFPs) in forensic science. Herein, we briefly introduce the chemical composition of LFPs and commonly used visualization techniques for LFPs first, followed by demonstrating the operational principles and current application status of utilizing NMs and MI to enhance visualization extent and to generate chemical images from LFPs, respectively.

一、前言

指紋為人類指端和掌面的特徵性隆起物，每個人皆不相同，主要為分布在手指、腳趾、手掌、腳掌之表皮所構成的特異圖樣。指紋鑑識具有方便性和安全性高之優點，是目前生物辨識(指基於個人特有的生理特徵，進行辨識、確認其真實身分的技術)中最廣泛應用的技術。在日常生活中的應用，包括財產登錄、門禁管制、上班打卡、金融提款、邊境管制或重要資源存取把關等。在犯罪偵查上的功能，如辨識嫌犯與累犯，更是廣為人知，為各國司法機構視為最可信賴之個人鑑識方法。

刑事偵查常引用的「羅卡交換定律」(Locard's exchange principle)指出在發生犯罪案件

時，在刑案現場的嫌疑犯、被害人與物證之間的關係，往往透過彼此之間的面相互接觸，接觸的兩個界面間有微量物質的相互轉移。因此，若能在任一表面分辨來自另一表面之微量轉移性證物，如可以解釋的各種物理圖樣和化學組成，即可建立兩者之關連性，為刑案偵查的重要證物。

個人接觸物體殘留在物體表面之指紋，存留之影像清晰和時間長短，往往因個人因素及環境因素而有所不同，一般分為：明顯紋(手指沾有血液、墨汁、油漆等色料，轉印在物體表面，肉眼可見之指紋)、成型紋(手指觸壓肥皂、油脂、灰泥等軟性物質，生成之凹凸狀之指紋)與潛伏紋(手指觸摸物體表面，所殘留的汗腺滲出之分泌物，在一般燈光下，肉眼不可見之指紋)等三種。潛伏指紋因此

必須透過科學方法協助顯現，才能進行後續的指紋圖樣分析與特徵比對，以完成「對」的指紋配對至「對」的個人之工作⁽¹⁾。潛伏指紋分析，除前述的圖樣之物理分析外，若能進行組成之化學分析，解釋其化學組成，不僅可以強化物理證據的鑑識，更可以得到留指紋之前手指所接觸到的化學物，得到化學證據，進而推論指紋人之前的行為活動。

本文先介紹潛伏指紋的化學組成及目前常用顯現技術，說明利用奈米材料增強潛伏指紋之光學影像和質譜儀產生潛伏指紋之化學影像的操作原理與應用現況。

二、潛伏指紋的化學組成和顯現技術

1. 化學組成

指紋為皮膚表面的一層薄膜，主要由皮膚表皮的角質蛋白 (keratins) 和汗腺排出物—汗液 (eccrine sweat) 之直接組成物構成；接觸到頭頸部、胸部、背部的手指指紋，亦含有皮脂腺 (分布在手腳以外之皮膚表皮) 排出物—皮脂 (sebum) 的間接組成物。因此可以合理假設潛伏指紋主要由角質蛋白、汗液和皮脂組成。正常人有二百萬到三百萬條汗腺，覆蓋身體表面，扮演著調節體溫的重要角色。汗腺由位於真皮深層的分佈管管和將汗液排到皮膚表面的排汗管所組成，分布在手掌和腳掌的數量較多。汗液組成中水分約占 98.5%，其餘 1.5% 為無機物和有機物，含量從高至低包括：乳酸、氯、鈉、胺基酸、尿素、鉀、氨、蛋白質、葡萄糖、鈣、肌氨酸、鎂、乙酸、尿酸、鋅。皮脂 (含量從高至低) 包括：脂肪酸、三酸甘油酯、臘酯、單及雙酸甘油酯、角鯊烯、未知物、固醇酯、固醇。潛伏指紋的厚度一般約為 0.1 微米，質量則低於 10 微克⁽²⁾。

2. 顯現技術

正常人透過觸摸轉移到接觸物體表面的化學物質，與潛伏指紋化學組成、類別大抵相似，含量比例可能不同。影響因子有許多，包括：指紋人接觸時間、接觸角度、接觸壓力；手指和接觸物體表面

的作用，物理作用或化學作用？指紋人的生理特徵，孩童或成人？健康狀態？飲食習慣？藥物治療？採樣面積？採樣試劑？物體表面特性，如：孔隙程度、軟硬程度、表面能量、吸附程度、擴散深度、化學組成 (如塑化劑、汙染物)；生物沾汙 (如細菌)；接觸後到採樣之間的環境因素，如時間、光度、溫度、溼度、水浸、煙燻甚至火損等。皆為現場偵查中難以找到潛伏指紋的原因⁽²⁾。

目前現場偵查用於顯現潛伏指紋的方法，首推紫外光反射影像顯示器，適用於非吸附性物體表面的大多數潛伏指紋，具有不需施用粉末或化學處理之簡便優點，使用紫外線照射到隆起之指紋圖樣，利用其反射光線與背景反射光線之差異，轉換成可見光後，予以倍增放大。其他普遍使用的顯現方法簡述如下。粉末法 (如銀灰色鋁粉、黑色碳粉、磁性粉末、螢光粉末) 以黏沾汗液和油脂組成物，產生與背景顏色的高對比差異。碘燻法以碘蒸汽將隆起之指紋圖樣轉換成棕褐色。寧海德林法適用於含有胺基酸之潛伏指紋。硝酸銀法適用於含有氯離子之潛伏指紋。(銀) 物理顯現法適用於紙張、孔隙性物體、不堪碰壓之膠帶上含有油脂的潛伏指紋，利用二價鐵離子 Fe(II) 還原銀離子，在隆起處產生黑色的銀沉積指紋圖樣。微粒子試劑法利用二硫化鉬微粒黏附脂肪，生成淡灰色之二硫化鉬沉積。氰丙烯酸酯 (瞬間膠) 法適用於多種物體表面之潛伏指紋；受其中鹼性組成物之催化作用，有助於高分子生成。雷射光法利用 514 nm 和 488 nm 波長雷射光直接照射潛伏指紋，誘發其產生螢光以顯現指紋，有時先施以適當化學試劑處理，再照射雷射光，可以得到更強的螢光，如寧海德林法處理後再用氯化鋅處理，或氰丙烯酸酯法處理後用羅丹明 6G (Rhodamine 6G) 處理，再照雷射光。化學發光法使用短波光源照射潛伏指紋，誘發其產生較長波長的可見光以顯現指紋。多波域光源法使用特定波域之光源，直接照射潛伏指紋，令其顯現指紋，圖樣清晰度和靈敏度不如雷射光法，但具有簡便、經濟、攜帶等優點，今日仍普遍使用⁽¹⁾。實務經驗顯示對於特定之物體表面，依序使用多種化學試劑，有助於顯現最佳的潛伏指紋，範例如表 1 所示⁽²⁾。

表 1.
不同物體材質依序使用化學
試劑顯現潛伏指紋範例⁽²⁾。

處理步驟	物體材質			
	一般紙張	半光滑紙張	光滑紙張	塑膠
1	照光	照光	照光	照光
2	DFO 法 ^a	氰丙烯酸酯法	真空金屬沉積	真空金屬沉積
3	寧海德林法	DFO 法	氰丙烯酸酯法	氰丙烯酸酯法
4	物理顯現法	寧海德林法	DFO 法	羅丹明 6G 水
5		物理顯現法	寧海德林法	Crystal violet
6			物理顯現改良法	Gentian violet
7				羅丹明 6G 甲醇

^aDFO：1,8-diazafluoren-9-one 主要目標物為胺基酸。

三、奈米材料增強潛伏指紋之光學影像

Sametband 等人於 2007 年發表「奈米粒子應用於潛伏指紋之增強 (Application of Nanoparticles for the Enhancement of Latent Fingerprints)」論文。分別使用正-烷基硫醇穩定的金奈米粒子 (Au-NPs) 和正-烷基胺穩定的硒化鎘/硫化鋅奈米粒子 (CdSe/ZnS-NPs, 約 3 奈米大小) 兩種奈米材料, 透過疏水性作用, 優先選擇性地黏附在潛伏指紋的隆起處。金沉積可以催化還原銀物理顯現法中的銀, 生成黑色銀沉積, 突顯隆脊處⁽³⁾。紙張上含有脂質之潛伏指紋分別經傳統的銀物理顯現法處理, 和經 Au-NPs-C18 硫醇處理後再用銀物理顯現法處理, 比較得到之指紋圖樣, 明顯看出先經 Au-NPs-C18 處理可得到比較清晰的指紋圖樣。矽晶片上潛伏指紋, 其隆脊處有 CdSe/ZnS-NPs 的優先選擇性黏附, 經紫外光照射後得到的螢光光學影像, 清楚顯現潛伏指紋。

Spindler 等人於 2011 年發表「使用共軛抗 L 型胺基酸金奈米粒子以增強非孔隙紙張上的潛伏指紋 (Enhancement of Latent Fingermarks on Non-porous Surfaces Using Anti-L-amino Acid Antibodies Conjugated to Gold Nanoparticles)」論文⁽⁴⁾。將含有此二共軛奈米粒子溶液, 施用到覆有潛伏指紋的物體基材上, 奈米粒子會與分布在指紋隆脊處的 L 型胺基酸相互鍵結, 施以有螢光標誌的二元抗體, 再以 590 nm 波長照射, 透過 650 nm 峰濾器, 即可以用肉眼看到。應用實例, 分別來自女性的靜置四月長時間後、男性的靜置十月長時間、男性的靜

置二周長時間後, 在鋁箔片上含有 L 型胺基酸的潛伏指紋, 使用共軛抗 L 型胺基酸金奈米粒子處理後, 得到的光學影像, 可以清楚分辨。本方法特別適用於在非孔隙型表面的老化或降解且含有 L 型胺基酸之潛伏指紋。

四、質譜儀產生潛伏指紋之化學影像

成像質譜術 (imaging mass spectrometry) 為近年來新開發出的質譜術, 主要是模擬光學顯微鏡 (optical microscope) 可以提供樣品的光學影像 (每一像點 pixel, 以光子表示), 質譜儀以離子顯微鏡 (ion microscope) 呈現樣品的化學影像 (每一像點 pixel, 表示原子或分子), 表示特定位置的化學組成, 可以提供遠比廣為使用的光學顯微鏡更為豐富的資訊, 成像質譜術在新興的生醫研究因此日益倍受重視, 尤其是研究生化現象侷限於特定區域的生醫樣品⁽⁵⁾。Dill 等人於 2011 年發表「使用質譜術用於成像之展望 (Perspectives in Imaging Using Mass Spectrometry)」論文, 指出分子成像質譜術為近年極熱門的質譜課題, 因為成像質譜術可以提供豐富且詳細的化學資訊⁽⁶⁾。成像質譜術最常用的四種離子化技術包括: 基質輔助雷射脫附游離質譜術 (matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry, MALDI-MS)、二子離子質譜術 (secondary ion mass spectrometry, SIMS)、雷射剝蝕電噴灑游離質譜術 (laser ablation electrospray ionization mass spectrometry, LAESI)、脫附電噴灑游離法 (desorption electrospray ionization mass spectrometry, DESI)。SIMS 為最早用於成像質

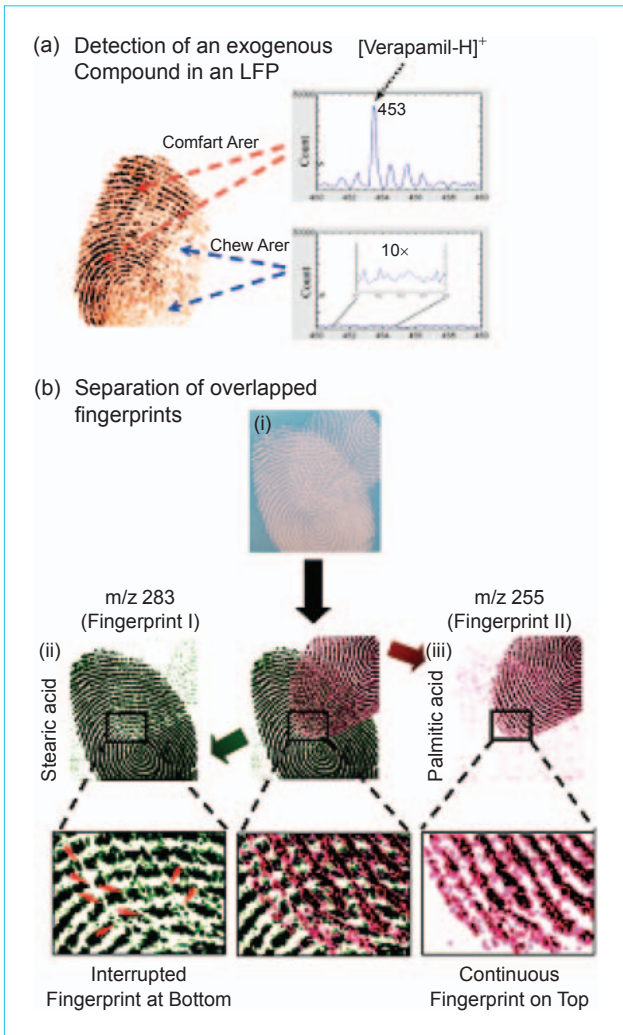


圖 1. 使用金奈米粒子輔助雷射脫附／游離質譜術測得之潛伏指紋分子影像衍生出的各種資訊⁽⁸⁾。Tang *et al.* (2010) 許可轉載，版權所有者 2010 American Chemical Society。

譜術，與 MALDI-MS 皆須在真空環境下操作，LAESI 和 DESI 可以在大氣壓力環境下操作，可以簡化甚至免去樣品前處理，擴展成像質譜術的應用範疇。

Ifa 等人於 2008 年發表「質譜術產生潛伏指紋之化學影像 (Latent Fingerprint Chemical Imaging by Mass Spectrometry)」論文，研發 DESI MS 技術分析潛伏指紋⁽⁷⁾，應用實例包括：(A) 玻璃片上潛伏指紋上古柯鹼 (m/z 304) 分布的 DESI 影像，(B) 電腦從 DESI 影像產生的指紋，(C) 紙張上沾有墨水指紋的光學掃描影像，(D) 電腦從光學掃描影像產

生的指紋，說明 DESI 影像可以提供傳統物理辨識指紋所需圖樣；DESI 可以成像內源性組分如富集脂質指紋中的三甘酸及脂肪酸等；DESI 可以利用指紋人之前暴露到不同化學物質之特性，利用不同 m/z 影像，辨別不同人殘留之重疊指紋。

Tang 等人於 2010 年發表「金奈米粒子與成像質譜術：潛伏指紋的雙重成像 (Gold Nanoparticles and Imaging Mass Spectrometry: Double Imaging of Latent Fingerprints)」⁽⁸⁾，指出發現潛伏指紋為鑑識科學中的首要任務，它是一種簡單而有效識別個人的方法。研發奈米材料以加強其與隆脊中的內源性物質的表面相互作用，增加指紋對比度，發現潛伏指紋為奈米科技的重要應用。然而，此一領域中大多數研發多聚焦於目視指紋的物理圖樣，未能發覺嵌印在潛伏指紋中的分子資訊。本篇論文整合金奈米粒子 (AuNPs) 的某些特性，利用成像質譜術以同時達到 AuNPs 的視覺化和分子成像，AuNPs 不同的表面電漿子體共振 (surface plasmon resonance, SPR) 頻帶所產生的兩種對比色 (藍色和粉紅色)，揭示潛伏指紋的光學影像，利用 AuNPs 的雷射脫附／游離特性，允許在不干擾指紋圖樣前提下，直接分析嵌印在潛伏指紋中的內源性及外源性化合物及成像其分布。同時目視潛伏指紋和記錄其分子影像，不僅可以提供個人身分證據，也可以解析重疊指紋，並發現有害物質。如圖 1⁽⁸⁾ 之使用金奈米粒子輔助雷射脫附／游離質譜術測得之潛伏指紋分子影像衍生出的各種資訊。發現嵌印在潛伏指紋中的外源性物質 verapamil，(a) 雷射脈衝強度 3000 Au 及正離子模式，透過個別的分離影像，分別從物理領域和時間領域解析兩個二重疊的指紋，(b) 雷射脈衝強度 2600 Au 及負離子模式，光學影像 (i) 無法分辨重疊的指紋，來自指紋 (I) 的特定化學 m/z 283 影像 (ii) 及來自指紋 (II) 的特定化學 m/z 255 影像 (iii)，允許無誤的分辨重疊的指紋，區分其重疊的順序。

Szynkowsk 等人於 2011 年發表「使用飛行時間式二次離子質譜儀偵測指紋上的外源性污染物 (Detection of Exogenous Contaminants of Fingerprints Using ToF-SIMS)」論文，研發 ToF-SIMS 技術分析指紋上原先不存在皮膚上但可連結到犯罪現場的各類物質，顯示遭不同物體基材 (鋁、不鏽鋼、黃銅)

上微量相異物質 (砒、槍擊殘跡、安非他命等) 污染手指的 ToF-SIMS 影像範例，從遭不鏽鋼表面槍擊殘留物污染之手指的指紋影像和遭不鏽鋼表面安非他命污染之手指的指紋影像。證實 ToF-SIMS 技術應用於鑑識科學的指紋分析之潛能。ToF-SIMS 影像能提供肉眼可以看到的樣品表面，以及微小區域的化學分析，得到的樣品表面之特定原子或分子 (元素和化合物) 分布，非常有助於鑑識調查，且非常重要，因此能夠顯著提升證據的價值，如指紋上存在有毒物或毒品。

四、結論與展望

新穎的多功能奈米材料，藉由表面的修飾與鑑識科學結合，可以更清楚目視潛伏指紋光學影像，成像質譜術允許同時取得額外的分子資訊，提供更高特異性的化學影像，儼然成為發現潛伏指紋之同時兼具物理及化學資訊之新興平台。下一世代的奈米分子探針，能融合多種螢光染料及標誌物，加上成像質譜儀的突破，可以提供高訊雜比的光學影像及化學影像，相信對潛伏指紋之發現，會有重大突破和進展。

誌謝

感謝國科會 (計畫編號 NSC 99-2627-M-007-011) 的經費支持。

參考文獻

1. 林茂雄, 駱宜安等合著, 刑事鑑識概論, 中央警察大學 (2007.7).

2. Chemistry of Print Residue, <http://what-when-how.com/forensic-sciences/chemistry-of-print-residue/>.
3. M. Sametband, I. Shweky, U. Banin, D. Mandler, and J. Almog, *Chem. Commun.*, **11**, 1142 (2007).
4. X. Spindler, O. Hofstetter, A. M. McDonagh, C. Roux, and C. Lennard., *Chem. Commun.*, **47**, 5602 (2011).
5. 凌永健, 李佩玲, 殷裕勝, 雷秀玲, 柯耀棠, 邱文達, 麥富德, 科儀新知, **32** (2), 61 (2010).
6. A. L. Dill, L.S. Eberlin, D. R. Ifa, and R. G. Cooks, *Chem. Commun.*, **47**, 2741 (2011).
7. D. R. Ifa, N. E. Manicke, A. L. Dill, and R. G. Cooks, *Science*, **321**, 805 (2008).
8. H. W. Tang, W. Lu, C. M. Che, and K. M. Ng, *Anal. Chem.*, **82**, 1589 (2010).
9. M. I. Szykowski, K. Czerski, J. Rogowski, T. Paryjczak, and A. Parczewski, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 393 (2010).



凌永健先生為美國佛羅里達州立大學化學博士，現任國立清華大學化學系教授。

Yong-Chien Ling received his Ph.D. in chemistry from Florida State University, USA. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.



雷秀玲小姐為國立中正大學化學碩士，現就讀於國立清華大學化學系博士班。

Shiou-Ling Lei received her M.S. in chemistry from Chung Cheng University. She is currently a Ph.D. candidate in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.