

Fortschritte in der Fingerabdruckanalyse

Pompi Hazarika und David A. Russell*

Analytische Chemie · Fingerabdrücke · Massen-
spektrometrie · Rauschgifte · Sprengstoffe

Fingerabdrücke werden seit dem späten 19. Jahrhundert in forensischen Untersuchungen zur Identifizierung von Personen genutzt.

Darüber hinaus hat sich inzwischen aber gezeigt, dass Fingerabdrücke noch viel mehr Informationen über ein Individuum liefern können.

Wir stellen hier bemerkenswerte Fortschritte bei Fingerabdrucktechnologien vor, mit denen sich, simultan zur Identitätsklärung, chemisch nachweisen lässt, ob eine Person Rauschgifte eingenommen oder mit Sprengstoffen oder Rauschgiften hantiert hat.

1. Einführung

Das Hautfurchenmuster auf Handinnenflächen und Fußsohlen ist bei jedem Menschen einzigartig.^[1] Hautfurchen entwickeln sich zwischen der 9. und 24. Schwangerschaftswoche,^[2] und die Einzigartigkeit kommt daher, dass Embryos, selbst eineiige Zwillinge, unterschiedliches Wachstum und unterschiedliche Körperdrücke im Mutterleib erfahren.^[3] Fingerabdrücke sind Berührungsabdrücke, die von den erhobenen Teilen der gefurchten Haut hinterlassen werden.^[1] Seit dem späten 19. Jahrhundert wird dieses einzigartige Muster in der Kriminaltechnik zur Personenidentifizierung genutzt.^[4] Das Muster von Hauerhebungen und -riefen verleiht dem Fingerabdruck seine Einzigartigkeit und verändert sich im Laufe des Lebens nicht.^[1] Jede Hauerhebung ist von einer einzelnen Reihe von Poren besetzt, über die Schweiß ausgeschieden wird, der sich auf der Hautoberfläche abscheidet. Es gibt drei Arten von Sekretdrüsen im menschlichen Körper, die jeweils eine andere Art von Schweiß produzieren: ekkrine, apokrine und Talgdrüsen.^[5] Ekkrine Schweißdrüsen findet man am ganzen Körper, mit einer höheren Dichte im Bereich der Handflächen und Fußsohlen.^[6] Ekkrine Schweiß besteht aus 98–99 % Wasser, diversen anorganischen Salzen (Chloride, Bromide, Iodide, Fluoride, Phosphate) und organischen Materialien (Aminosäuren, Fettsäuren, Harnstoff).^[7] Talgdrüsen werden überall im Körper gefunden, außer an den Hauerhebungen der Hände und Füße. Der von den Talgdrüsen ausgeschiedene Talg (Sebum) besteht hauptsächlich aus gesättigten Fetten, Wachsen und

Squalen.^[8] Apokrine Drüsen kommen vor allem in der Achselhöhle und im anogenitalen Bereich vor und scheiden eine viskose milchige Flüssigkeit aus.^[6]

Wenn ein Finger eine Oberfläche berührt, hinterlässt der ekkrine Schweiß (zusammen mit öhlhaltigen Substanzen wie Talg, die vom Finger aufgenommen wurden) einen Abdruck des Furchenmusters des Fingers. Solch ein Abdruck wird „latenter Fingerabdruck“ genannt, weil er mit bloßem Auge nicht zu erkennen ist. Um einen latenten Fingerabdruck sichtbar zu machen, sind chemische oder physikalische Methoden notwendig.^[9] Zu den ältesten Techniken zur Visualisierung latenter Fingerabdrücke auf porösen Oberflächen zählen das Besprühen mit Ninhydrinlösung^[9] oder einem Iod/Benzoflavon-Spray.^[10,11] Beide Techniken werden noch heute zur Tatortsicherung eingesetzt. Im Falle nichtporöser Oberflächen ist das Bedampfen mit Cyanacrylatestern („Superkleber“) eine effektive Methode,^[12,13] die aber aufgrund oftmals geringer Kontraste im Allgemeinen eine Nachbehandlung erfordert.^[14,15] Eine weitere wichtige Technik zur Visualisierung von Fingerabdrücken auf nichtporösen Oberflächen ist das Abscheiden von Metall im Vakuum.^[16,17] Die am weitesten verbreitete Methode ist die Puderung,^[18] z. B. mit kommerziell erhältlichen Aluminium- oder Eisenpudern, magnetischen oder lumineszenten Pudern.^[19] Die Wahl des Puders hängt von verschiedenen Faktoren ab, etwa der Art der zu behandelnden Oberfläche oder der persönlichen Präferenz des Ermittlers.

Obwohl sich die aktuellen Methoden der chemischen und physikalischen Visualisierung latenter Fingerabdrücke alle erfolgreich im kriminaltechnischen Einsatz befinden, besteht weiterhin ein Bedarf an einfachen, genauen, kosteneffizienten und zerstörungsfreien universellen Methoden zum Nachweis von Fingerabdrücken. Darüber hinaus besteht die spannende Möglichkeit, dass ein Fingerabdruck mehr preisgeben kann als nur die Identität einer Person. So wurde kürzlich darüber berichtet, dass Informationen über die Einnahme von Betäubungsmitteln^[20–23] oder den Kontakt mit Sprengstoffen^[24–27] durch die Detektion latenter Fingerabdrücke erhältlich sind. Verschiedene spektroskopische und

[*] Dr. P. Hazarika,^[4] Prof. D. A. Russell
School of Chemistry, University of East Anglia
Norwich, Norfolk, NR4 7TJ (Großbritannien)
E-Mail: d.russell@uea.ac.uk

[†] Aktuelle Adresse: Organic Materials Innovation Centre, School of Chemistry, University of Manchester (Großbritannien)

mikroskopische Techniken wurden ebenfalls erfolgreich zur Abbildung von Fingerabdrücken eingesetzt.^[28,29] Die größte Herausforderung liegt darin, eine geeignete, transportable Technik zu finden, die direkt am Tatort für kriminalistische Untersuchungen eingesetzt werden kann. Dabei muss die Methode genaue Ergebnisse in kurzer Zeit sowie qualitativ hochwertige Beweise liefern können. Wir berichten hier über aktuelle Fortschritte in der Entwicklung und Visualisierung latenter Fingerabdrücke und zeigen das Potenzial dieser Techniken zur Gewinnung zusätzlicher chemischer Informationen.

2. Metallische und halbleitende Nanopartikel zur Detektion von Fingerabdrücken

Im letzten Jahrzehnt wurden metallische und halbleitende Nanopartikel zur Detektion und Analyse latenter Fingerabdrücke in großem Umfang verwendet.^[30] Der Einsatz solcher Nanopartikel zur Entwicklung/Visualisierung von Fingerabdrücken und zur Gewinnung chemischer Informationen anhand des im Fingerabdruck hinterlassenen Schweißes wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.1. Goldnanopartikel

Goldnanopartikel sind die stabilsten und wahrscheinlich am häufigsten untersuchten Nanopartikel,^[31] und viele Forschungsgruppen haben Goldnanopartikel zur Detektion von Fingerabdrücken eingesetzt. Eine wohlbekannte Technik zur Verstärkung von Fingerabdrücken ist die Multimetallabscheidung (multimetal deposition, MMD), die auf der Ablagerung von kolloidalem (nanopartikulärem) Gold auf den Fingersekreten und der anschließenden Signalverstärkung durch Reduktion von Silber auf der Goldoberfläche beruht.^[32,33] Die MMD-Technik kann auf poröse, nichtporöse, trockene und feuchte Oberflächen sowie auf frische und gealterte Fingerabdrücke angewendet werden. Ein Nachteil der MMD ist der relativ hohe Arbeitsaufwand sowie die Tatsache, dass sich nur dunkelgraue oder schwarze Bilder von Fingerabdrücken herstellen lassen. Bécue et al. entwickelten eine modifizierte MMD-Technik mit Goldnanopartikeln, die mit Cyclodextrinen funktionalisiert sind, in deren Hohlräumen Farbstoffe oder andere lumineszierende Marker eingeschlossen werden können.^[34,35] Die Methode ermöglicht die

Detektion von Fingerabdrücken in einem einzigen Schritt und kann lumineszierende Fingerabdrücke erzeugen.^[35] Lumineszierende ZnO-Nanopartikel wurden durch die In-situ-Abscheidung von Zinkoxid auf Goldnanopartikeln hergestellt. Die Partikel zeigen bei Anregung mit einer UV-Lampe eine sichtbare Lumineszenz bei ungefähr 580 nm. Eine weitere modifizierte MMD-Technik zur Detektion von latenten Fingerabdrücken, die Einzelmetallabscheidung (single-metal deposition, SMD), wurde von Stauffer et al. beschrieben. Bei dieser Methode, die einfacher und weniger intensiv als die MMD ist, kommt statt der Silber- eine Goldverstärkung zum Einsatz.^[36] Gao und Mitarbeiter nutzten die SMD-Technik, um mithilfe glucosestabilisierter Goldnanopartikel latente Fingerabdrücke auf nichtporösen Oberflächen zu detektieren.^[37] In einer weiteren Studie verwendeten Sametband et al. mit *n*-Alkanthiolen stabilisierte Goldkolloide zur Verstärkung latenter Fingerabdrücke.^[38]

Der erste Bericht zur Detektion kriminaltechnisch interessanter Analyte, die über den Schweiß ausgeschieden und in latenten Fingerabdrücken hinterlassen werden, stammt von Leggett et al.^[20] In dieser Studie wurde gezeigt, dass Goldnanopartikel, die mit einem für Cotinin (das Hauptstoffwechselprodukt von Nicotin) spezifischen Antikörper funktionalisiert sind,^[39] genutzt werden können, um die Anwesenheit von Cotinin in den Fingerabdrücken von Rauchern zu detektieren und simultan den Fingerabdruck sichtbar zu machen. Die Methode wurde zum Nachweis eines Rauschgifts oder eines Rauschgiftmetaboliten in einem latenten Fingerabdruck und simultan zur Identifizierung des Individuums eingesetzt. In dieser Studie wurde Protein A durch Selbstorganisation auf Goldnanopartikeln angeordnet, und der Cotinin-gerichtete Antikörper wurde dann an die funktionalisierten Nanopartikel gebunden. Die Antikörper/Nanopartikel-Konjugate wurden nun auf einen Fingerabdruck auf einem Objektträger inkubiert (Abbildung 1a). Der Fingerabdruck wurde schließlich mit dem Fragment eines sekundären Antikörpers, das mit einem fluoreszierenden Farbstoff versetzt war, fluoreszenzmarkiert. Die Visualisierung des Fingerabdrucks mit einem Fluoreszenzmikroskop lieferte nur dann ein hochauflößtes Bild, wenn der Fingerabdruck von einem Zigarettenraucher stammte (Abbildung 1A4 und Abbildung 2). Die Bilder zeigen deutlich das typische Rillenmuster des Fingerabdrucks mit genügend Details, die die Identifizierung einer Person ermöglichen würden. Bei stärkerer Vergrößerung (Abbildung 2) waren Merkmale der zweiten Stufe wie Papillarleisten und



Pompi Hazarika, geboren in Assam, Indien, studierte Chemie am Indian Institute of Technology in Guwahati (MSc 2002) und promovierte 2006 an der TU Dortmund bei Prof. Christof M. Niemeyer. Nach einem Postdoktorat bei Prof. David A. Russell an der University of East Anglia (Detektion von Rauschgiften in latenten Fingerabdrücken) wechselte sie 2010 an die University of Manchester in die Gruppe von Prof. Mike Turner, wo sie sich derzeit an der Entwicklung von Biosensoren auf der Basis photonischer Kristalle arbeitet.



David Russell promovierte 1987 an der University of Manchester und verbrachte dann vier Jahre in Kanada als Postdoc. 1991 wechselte er an die Chemische Fakultät der University of East Anglia, Norwich, und erhielt dort 2002 eine Professur. Seine Forschungen gelten der Synthese und Funktionalisierung von Nanopartikeln zur Entwicklung von In-vitro-Diagnosen, der intrazellulären Messung von Analyten und der Herstellung von Photosensibilisatoren für die photodynamische Krebstherapie.

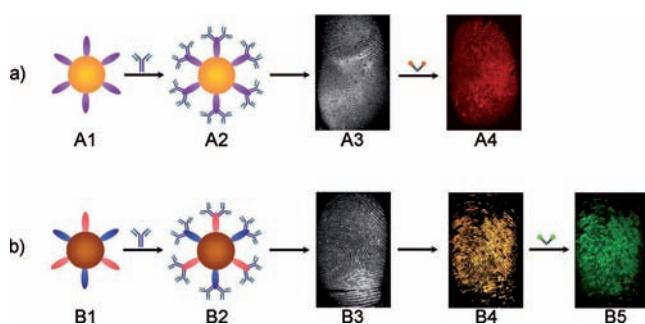


Abbildung 1. Prinzip der Detektion von Rauschgiften und/oder Rauschgiftmetaboliten in latenten Fingerabdrücken unter Verwendung von a) Goldnanopartikeln und b) magnetischen Partikeln. Goldnanopartikel oder magnetische Partikel werden mit Protein A (A1) bzw. rekombinantem Protein A/G (B1) überzogen. Primäre Antikörper werden an das funktionalisierte Partikel konjugiert und bilden ein Partikel-Antikörper-Konjugat (A2, B2). Das jeweilige Konjugat wird über einem auf einem Glasobjekträger aufgebrachten latenten Fingerabdruck inkubiert (A3, B3). Schließlich wird ein sekundäres Antikörperfragment, das mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert ist, über den Fingerabdruck inkubiert (A5, B5). Bei Bindung an den Fingerabdruck entsteht ein Fluoreszenzbild, das mit einem Fluoreszenzstereomikroskop sichtbar gemacht wird. Im Falle der magnetischen Partikel kann die erfolgreiche Anbindung der Partikel an den Fingerabdruck anhand eines Farbumschlags unter Weißlicht von Farblos nach Gelbbraun beobachtet werden (B4). Die unterschiedlichen Fluoreszenzfarben der Fingerabdrücke (A4, B5) stammen von der Verwendung unterschiedlicher Farbstoffe in den sekundären Antikörperfragmenten.

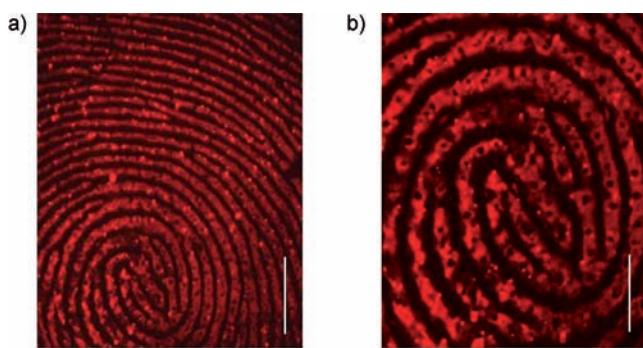


Abbildung 2. Nachweis von Cotinin in einem Fingerabdruck mithilfe von Cotinin-spezifischen Antikörper-Goldnanopartikel-Konjugaten und einem sekundären, mit Alexa546 markierten Antikörperfragment.^[20] Die Fluoreszenzbilder in (a) und (b) stammen aus derselben Fingerabdruckregion, haben aber unterschiedliche Vergrößerungen. Die schwarzen Punkte, die entlang dem Rillenmuster zu erkennen sind (gut zu sehen in b), sind schweißabgebende Poren. Maßstabsbalken: a) 2 mm, b) 1 mm.

Gabelungen und sogar solche der dritten Stufe wie Poren deutlich sichtbar. Wichtig ist, dass kein Fluoreszenzbild des Fingerabdrucks erhalten wurde, wenn der Proband Nichtraucher war. Dies beweist, dass die Antikörper/Nanopartikel-Konjugate spezifisch an das Cotinin-Antigen, das im Fingerabdruck vorhanden ist, binden. Führte man den Versuch nur mit den Cotinin-spezifischen Antikörpern aus, d.h. ohne Konjugation an die Goldnanopartikel, war die Qualität der Bilder schlecht.^[20] Die Studie demonstriert die Bedeutung von Nanopartikeln für die Gewinnung von hochauflösten Fingerabdruckbildern, die zum Zwecke der Identifizierung

und zum Nachweis von Rauschgiftkonsum genutzt werden könnten.

Vor kurzem haben Spindler et al. die Anwendungsmöglichkeiten Antikörper-funktionalisierter Goldnanopartikel zur Verstärkung latenter Fingerabdrücke ausgeweitet,^[40] indem sie L-Aminosäure-Antikörper zur Funktionalisierung der Goldnanopartikel verwendeten und so Aminosäuren im Schweiß latenter Fingerabdrücke detektierten. Die Aminosäure-spezifischen Nanopartikel waren besonders wirksam zur Verstärkung älterer und eingetrockneter Fingerabdrücke.^[40]

2.2. Magnetische Partikel

Seit den 1960er Jahren wird bei kriminaltechnischen Untersuchungen magnetisches Puder zur Visualisierung latenter Fingerabdrücke eingesetzt.^[41–44] Vor kurzem berichteten wir über einen Ansatz auf der Basis von Antikörper/Magnetpartikel-Konjugaten, der die Vorteile von magnetischen Puder mit den selektiven Erkennungseigenschaften von Antikörpern kombiniert.^[21–23,45] Hergestellt wurden diese Konjugate (Abbildung 1b) durch Funktionalisierung kommerziell erhältlicher Eisenoxidpartikel (1 µm Gesamtdurchmesser) mit rekombinantem Protein A/G. Die Eisenoxidpartikel sind superparamagnetisch, d.h., sie sind nur magnetisch, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Die Kombination der Proteine A und G auf der Oberfläche der Eisenoxidpartikel ermöglicht die Konjugation einer großen Bandbreite von Maus-IgG-Antikörpern und liefert so die Möglichkeit, ein breites Spektrum von Antigenen nachweisen zu können. Die Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate wurden zur Detektion von Rauschgiften und Rauschgiftmetaboliten im ekkrinen Schweiß, der in latenten Fingerabdrücken hinterlassen wird, eingesetzt. Die magnetischen Partikel wurden mit einer Reihe von primären Antikörpern zur Detektion von Δ^9 -Tetrahydrocannabinol (THC; der psychoaktive Hauptwirkstoff von Cannabis),^[46,47] Methadon (ein synthetisches Opiat, das heroinabhängigen Patienten in der Pharmakotherapie als Ersatzstoff verschrieben wird),^[48,49] 2-Ethyliden-1,5-dimethyl-3,3-diphenylpyrrolidin (EDDP, das Hauptstoffwechselprodukt von Methadon),^[50,51] Benzoylecgonin (das Hauptstoffwechselprodukt von Cocain)^[52] und Cotinin (das Hauptstoffwechselprodukt von Nicotin)^[39] funktionalisiert. Die primären Antikörper wurden an die mit rekombinantem Protein A/G beschichteten Magnetpartikel konjugiert, um so Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate zu erzeugen. Die Konjugate wurden auf einem Fingerabdruck inkubiert, bevor dann ein sekundäres Antikörperfragment mit eingebautem Fluoreszenzfarbstoff zur Fluoreszenzmarkierung der gebundenen Magnetpartikelkonjugate aufgetragen wurde (Abbildung 1b). Die Fingerabdrücke konnten nun mit einem Fluoreszenzstereomikroskop untersucht werden. Der Nachweis eines Rauschgifts oder eines Rauschgiftmetaboliten erfolgte anhand eines Farbumschlags des Fingerabdrucks von Grau (Abbildung 1B3) nach Gelbbraun (Abbildung 1B4) nach Auftragen der Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate. Die Gegenwart des fluoreszenzmarkierten sekundären Antikörperfragments erzeugte unter Fluoreszenzlicht ein Fluoreszenzbild.

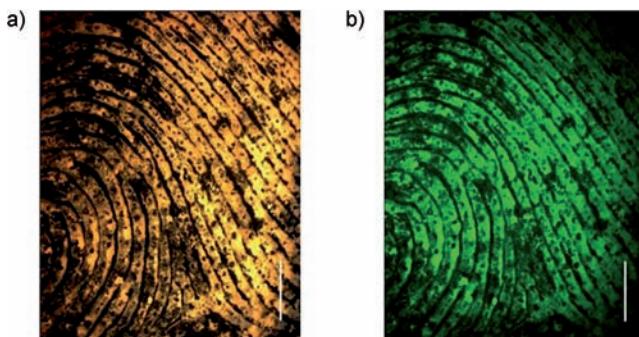


Abbildung 3. Detektion von THC in einem Fingerabdruck durch Verwendung von THC-spezifischen Antikörper/Magnetpartikel-Konjugaten und einem sekundären, mit Alexa588 markierten Antikörperfragment. a) Hellfeld- und b) Fluoreszenzbild des Fingerabdrucks. Die Poren sind als schwarze Punkte entlang der Rillen des Fingerabdrucks sichtbar. Maßstabsbalken: 2 mm.

zenzbild. Die Methode konnte zum Nachweis von THC (Abbildung 3), Methadon, EDDP, Benzoylecgonin und Cotinin in latenten Fingerabdrücken auf Objektträgern mittels Hellfeld- und/oder Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt werden.^[21,22] Die Bilder, die mit diesem Ansatz der Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate erhalten werden, sind von hoher Beweiskraft. Der Fingerabdruck einer drogenfreien Person verfärbt sich nach Anwendung der antikörperfunktionalisierten Magnetpartikel nicht, und es ist in diesem Fall auch kein fluoreszierendes Bild zu beobachten.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass mithilfe der Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate mehrere Rauschgiftmetabolite in einem einzigen latenten Fingerabdruck simultan nachweisbar sind. Dafür wurde der Fingerabdruck in zwei Hälften aufgeteilt, um unterschiedliche Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate auf die einzelnen Teile des Abdrucks zu applizieren. Auf diese Weise konnten die Metaboliten von Heroin und Cocain (d.h. Morphin bzw. Benzoylecgonin) in einem einzelnen Fingerabdruck nachgewiesen werden.^[23] In einer jüngeren Studie konnten Antikörper/Magnetpartikel-Konjugate zur Visualisierung von latenten Fingerabdrücken und zum Nachweis von Cotinin auf einer stark reflektierenden, nichtporösen weißen Porzellanoberfläche genutzt werden.^[53]

2.3. Quantenpunkte

Als Quantenpunkte (quantum dots, QDs) bezeichnet man halbleitende Nanokristalle mit einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften, die von der Partikelgröße abhängen.^[54] QDs zeigen eine höhere Lumineszenzintensität als gewöhnliche organische Fluoreszenzfarbstoffe und sind daher potenziell ideale Reagentien zur Verstärkung latenter Fingerabdrücke. Aufgrund ihrer hohen Lumineszenz können an Fingerabdrücke gebundene QDs direkt ohne weitergehende chemische Behandlung im UV-Licht sichtbar gemacht werden. Sametband et al. zeigten, dass CdSe/ZnS-QDs, die mit *n*-Alkylaminen in organischer Lösung stabilisiert sind, die direkte Visualisierung von latenten Fingerabdrücken auf feuchten, nichtporösen Oberflächen wie Silicium ermöglichen.

chen.^[38] CdS/Dendrimer-Nanokomposite in organischen Lösungsmitteln wurden zur Detektion von mit Cyanacrylat-estern bedampften Fingerabdrücken auf nichtporösen Oberflächen eingesetzt.^[55–57] Durch Oberflächenmodifikation können QDs in wässrigen Lösungsmittelsystemen löslich gemacht werden, um die Verwendung organischer Lösungsmittel zu vermeiden. Wasserdispersierbare CdSe-Nanokristalle wurden zur Visualisierung von latenten Fingerabdrücken auf Klebstoffen eingesetzt.^[58] CdTe-QDs in wässriger Lösung wurden zum Nachweis von Fingerabdrücken eines Probanden eingesetzt, dessen Finger mit Blut bedeckt war.^[59] Die Fingerabdrücke wurden auf vier verschiedenen nichtporösen Oberflächen aufgebracht. Es wurde gefunden, dass die wasserlöslichen QDs eine starke Affinität zu Hämoglobin haben, sodass blutige Fingerabdrücke selbst dann sichtbar gemacht werden konnten, wenn die Abdrücke nur schwach ausgeprägt waren.^[59] Mehrfarbige CdTe-QDs in wässriger Lösung wurden zur Visualisierung von Fingerabdrücken auf Objekten mit unterschiedlichen Hintergrundfarben eingesetzt.^[60] Ein gefriergetrocknetes QD-Tensidpuder aus CdS/Chitosan-Nanokompositen zeigte vielversprechende Ansätze zur Visualisierung von Fingerabdrücken auf Aluminiumfolie.^[61] Trotz allem sind jedoch weitere Arbeiten nötig, um das ganze Potenzial von QDs als Reagentien zur Detektion und Visualisierung latenter Fingerabdrücke auszuschöpfen.

3. Massenspektrometrie zur Detektion von Fingerabdrücken

Für kriminaltechnische Untersuchungen ist die Fähigkeit zum selektiven Nachweis eines bestimmten Moleküls, das eine illegale Droge oder einen Sprengstoff in einem Fingerabdruck eindeutig identifizieren kann, potenziell extrem hilfreich. Etliche Forschungsgruppen befassen sich daher mit der Entwicklung entsprechender massenspektrometrischer Techniken, auch in Kombination mit Chromatographieverfahren.

3.1. Chromatographie mit MS-Detektion

Mit MS-Detektion gekoppelte Chromatographie wird eingesetzt, um Informationen über Schweißkomponenten und ihre Abbauprodukte als Funktion der Fingerabdruck-alterung zu erhalten. Zum Beispiel konnten Jickells und Mitarbeiter mit GC/MS und anschließender LC/MS zeigen, dass Squalen, ein Hauptbestandteil der Talgkomponente frischer latenter Fingerabdrück, leicht oxidiert und 9 Tage nach Hinterlassung des Abdrucks nicht mehr detektierbar ist.^[62,63] Dieselbe Arbeitsgruppe nutzte LC-MS/MS zur Detektion und Quantifizierung von Methadon und EDDP in Fingerabdrücken von Probanden aus einem Heroinersatzprogramm.^[64] Typische Nachweismengen von Methadon und EDDP waren 0.90–9.20 bzw. 0.07–0.08 ng pro Fingerabdruck. Die Konzentration des nachgewiesenen Wirkstoffs war abhängig von der Methadondosis, die dem Probanden verschrieben war. Lorazepam (eine Droge, die oft im Zusammenhang mit sexuellen Übergriffen auftritt; K.O.-Tropfen)

konnte in Fingerabdrücken von gesunden Probanden mittels LC-MS/MS nachgewiesen werden.^[65] In dieser Studie wurde den Probanden eine einmalige Lorazepamdosierung von 2 mg oral verabreicht. Der Stammwirkstoff Lorazepam und auch sein Abbauprodukt, Glucuronid, konnten beide quantitativ erfasst werden (11 bzw. 210 pg), allerdings mussten hierzu zehn Fingerabdrücke eines einzelnen Individuums kombiniert werden. Der Nachweis von Lorazepam oder Glucuronid in einem einzigen Fingerabdruck würde eine höhere Empfindlichkeit der Visualisierungstechnik erfordern, obwohl auch anzumerken ist, dass eine Dosis von 2 mg relativ niedrig ist. Die Möglichkeit, sämtliche Inhaltsstoffe eines Fingerabdrucks trennen, identifizieren und quantifizieren zu können, ist zweifellos ein signifikanter Fortschritt in der Kriminalistik von Fingerabdrücken, jedoch mit dem gravierenden Nachteil, dass das Beweisstück – der Fingerabdruck – während der Analyse zerstört wird. Eine Zerstörung des originalen forensischen Beweisstücks ist natürlich nicht wünschenswert und könnte in manchen Ländern oder Gerichtsbarkeiten tatsächlich untragbar sein.

3.2. Visualisierung von Fingerabdrücken durch kombinierte Partikel- und MS-Methoden

Die oberflächenunterstützte Laserdesorptions/-ionisations(SALDI)-Massenspektrometrie wurde zum Nachweis von Rauschgiften und Rauschgiftmetaboliten in exogen dotierten Fingerabdrücken und Fingerabdrücken von Rauschgiftkonsumenten eingesetzt.^[66] Beim SALDI-Prozess werden die Partikel mit einer oberflächengebundenen Probe vermischt, um so die Desorption und Ionisation des Analyten von der Oberfläche bei Laserbestrahlung zu verstärken. Rowell et al. setzten SALDI in Kombination mit einem hydrophoben, Ruß-haltigen Silicapuder ein. Das Silicapuder wechselwirkt mit den hydrophoben Bestandteilen des Fingerabdrucks (vor allem mit dem Talg) und kann auf diese Weise den Fingerabdruck lokalisieren und sichtbar machen.^[66,67] Zusätzlich dient das Puder als SALDI-Verstärker und ermöglicht so die massenspektrometrische Detektion von Analyten. Die Silicapartikel wurden von Rowell et al. in Kombination mit SALDI-MS eingesetzt, um Rückstände von Codein, Diacetylmorphin (Heroin), Cocain und Opiumharzen in Fingerabdrücken nachzuweisen.^[66] Die Methode wurde auch zum Nachweis von Methadon, EDDP,^[66] Nicotin und Cotinin^[68] in talgreichen Fingerabdrücken verwendet. Es ist unklar, ob diese Technik auch mit talgfreien Fingerabdrücken, d.h. solchen mit nur ekkrinem (wässrigem) Schweiß funktionieren kann. In einem weiterentwickelten Verfahren zeigten Tang et al., dass Goldnanopartikel in Kombination mit LDI-MS zur molekularen Bildgebung von endogenen (körpereigenen) und exogenen Verbindungen in latenten Fingerabdrücken eingesetzt werden können.^[69]

3.3. Bildgebung mit DESI

Eine besonders spannende Entwicklung ist die von Cook et al.^[24] beschriebene Anwendung der Desorptions-Elektro-

sprayionisations(DESI)-Massenspektrometrie zur Visualisierung von Fingerabdrücken. Die Methode beruht auf der Detektion eines Molekülions, das sowohl mit endogenen als auch exogenen Substanzen in Zusammenhang steht.^[24,28] Geladene Lösungsmitteltröpfchen werden auf den Fingerabdruck gesprüht, sodass ein dünner Flüssigkeitsfilm gebildet wird, in dem sich die im Fingerabdruck befindlichen Analytspartikel lösen. Zusätzliche Lösungsmitteltröpfchen prallen auf den Flüssigkeitsfilm auf, wodurch gelöste Analyte von der Oberfläche freigesetzt werden. Diese Sekundärtröpfchen werden nun unter Vakuum erhitzt, um das Lösungsmittel zu entfernen, und der ionisierte Analyt wird mittels Massenspektrometrie untersucht.^[28] Mit der DESI-Technik konnten *cis*-Hexadec-6-ensäure, Stearinsäure, *cis*-Octadec-8-ensäure, Palmitinsäure, Pentadecansäure, Myristinsäure und Triglyceride in talgreichen Fingerabdrücken nachgewiesen werden.^[24] Darüber hinaus konnten auch Fingerabdrücke visualisiert werden, die mit Cocain, THC und Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin (RDX) exogen dotiert waren.^[24] Abbildung 4 zeigt ein Beispiel einer DESI-Aufnahme von einem künstlich mit Cocain dotierten Fingerabdruck.^[24]

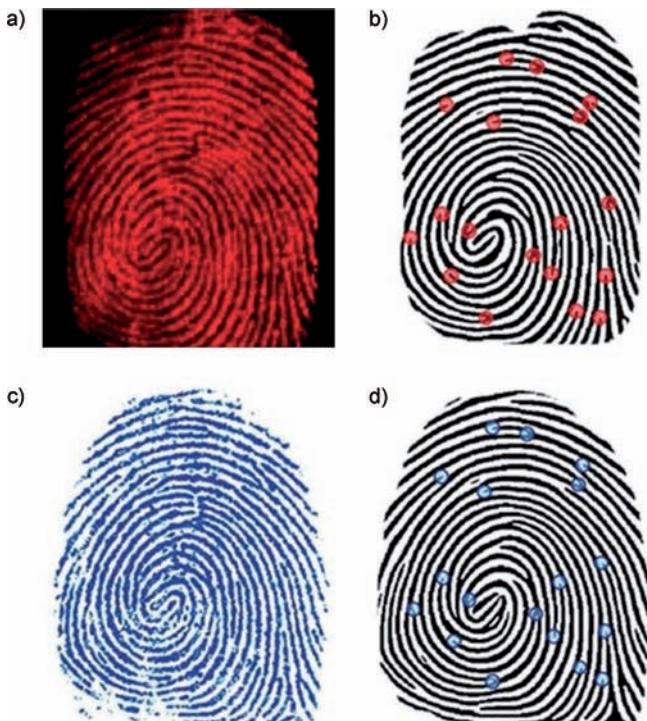


Abbildung 4. a) DESI-Aufnahme der Verteilung von Cocain auf einem latenten Fingerabdruck auf Glas. b) Computergenerierter Fingerabdruck, der aus der DESI-Aufnahme erzeugt wurde. c) Optischer Scan des Fingerabdrucks aus Tinte auf Papier. d) Computergenerierter Fingerabdruck, der aus dem optischen Scan erzeugt wurde. Einige der automatisch detektierten Merkmale (Minutien) in (b) und (d) sind durch Punkte dargestellt. Abdruck mit Genehmigung aus *Science*.^[24]

3.4. Bildgebung mit MALDI-MS

Mit Techniken wie DESI wird ein Bild des Fingerabdrucks erzeugt, das als kriminaltechnischer Beweis ver-

wendet werden kann. Allerdings sind massenspektrometrische Methoden im Allgemeinen destruktiver Natur und zerstören das originale Beweisstück. Vor kurzem wurde eine matrixunterstützte Laserdesorptions-/ionisations(MALDI)-Methode entwickelt, die zur Visualisierung von endogener Ölsäure in einem Fingerabdruck eingesetzt wurde.^[70] Die MALDI-Matrix wurde auf der Oberfläche des Fingerabdrucks aufgebracht und dann mit einer einfachen Methode abgewaschen, wonach der darunterliegende Fingerabdruck mit konventionellem Magnetpuder verstärkt und sichtbar gemacht werden konnte.

4. Bildgebung von Fingerabdrücken durch Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopie kombiniert die Vorteile einer nichtinvasiven Bildgebung mit der spektroskopischen Charakterisierung der Rückstände in einem Fingerabdruck. So-wohl Infrarot- als auch Raman-Spektroskopie wurden genutzt, um spektroskopische Informationen aus Fingerabdrücken zu gewinnen.

4.1. Infrarotspektroskopie

Kazarian und Mitarbeiter^[71] verwendeten Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (attenuated total reflection, ATR), um chemische Abbildungen von Fingerabdrücken unter kontrollierten Umweltbedingungen zu erhalten. Die Kombination von Fourier-transformierten (FT) Infrarotspektren mit Bildgebungsverfahren lieferte Informationen über die Art, Verteilung und Gesamtkonzentration der im Fingerabdruck befindlichen Komponenten. Fingerabdrücke wurden auf einem ZnSe-Kristall abgeschieden, und die Verteilung der Lipid- und Aminosäurebestandteile wurde mit ATR-IR-Spektroskopie als Funktion der Zeit untersucht. Die Abbildungen resultieren aus der integrierten Absorption der asymmetrischen und symmetrischen CH_2 -Streckschwingungen im Bereich 2800–3000 cm^{-1} , die von Lipiden im talghaltigen Material des Fingerabdrucks erzeugt werden. Auch Aminosäuren und Proteine wurden anhand ihrer Absorptionsbanden bei 1654 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1551 cm^{-1} (N-H-Biegeschwingung) und 3080–3100 cm^{-1} (schwache N-H-Streckschwingung des Amid B) nachgewiesen. Durch Kombination der ATR-Spektren der chemischen Spezies mit uni- und multivariaten Analysen konnten die Autoren außerdem die zeitliche Alterung der Lipide verfolgen. Die Studie demonstrierte eindeutig, dass IR-Bildgebungstechniken ohne Weiteres zur Untersuchung von Fingerabdrücken eingesetzt werden können. In weiteren Studien konnte die ATR-IR-Technik auch zur Visualisierung von Fingerabdrücken verwendet werden, die mithilfe von Gelatinetapes von verschiedenen Oberflächen abgehoben wurden.^[72]

Offenkundig ist der Einsatz eines ATR-Kristalls nicht immer praktikabel in der forensischen Analytik. Die IR-spektroskopische Bildgebung von Fingerabdrücken wurde mithilfe des Reflexions-Absorptions-Modus erreicht,^[25] und dieses Verfahren ermöglichte die Unterscheidung überlap-

pender Fingerabdrücke basierend auf ihren chemischen Ursprüngen.^[25] In einem Beispiel wurden zwei überlappende Fingerabdrücke anhand der CH-Streckschwingung bei 2940 cm^{-1} beobachtet. Der eine Fingerabdruck unterschied sich von dem anderen in seiner chemischen Zusammensetzung, da er ölige Bestandteile enthielt, die durch vorheriges Reiben des Fingers über die Stirn oder entlang des Nasenflügels eingetragen wurden. Der Abdruck mit dem höheren Talganteil wurde durch Bildgebung der Carbonyl-Streckschwingung isoliert. Der zweite, darunterliegende Abdruck wurde anhand des Verhältnisses der Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} und der Amidbande bei 1640 cm^{-1} abgebildet. Damit resultierten letztlich zwei getrennte Fingerabdrücke, die zur Identifikation eingesetzt werden konnten.

Neben der Visualisierung von Fingerabdrücken anhand der chemischen Zusammensetzung endogener Komponenten hat die IR-Bildgebung das Potenzial, exogene Spurenrückstände zu identifizieren. So wurde beispielsweise gezeigt, dass Spurenrückstände von Sprengstoffen wie RDX im Fingerabdruck und Proteinmaterial identifiziert werden können.^[25,73] Abbildung 5 zeigt ein Falschfarbenbild eines Fin-

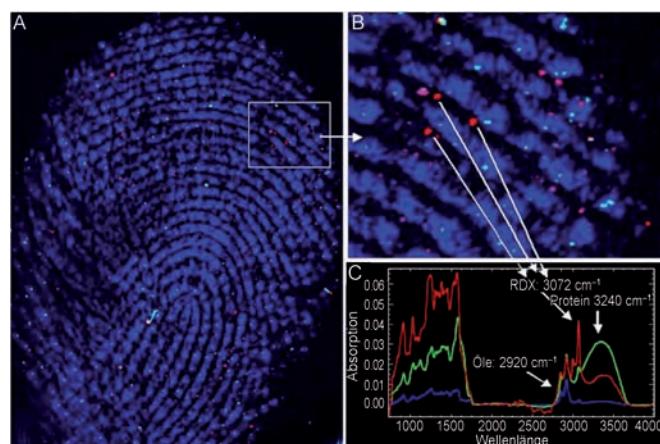


Abbildung 5. A) Bild eines Fingerabdrucks, das anhand spezifischer Absorptionen für Öl-, Protein- und Partikelmateriale erhalten wurde. B) Vergrößerter Ausschnitt aus (A). C) Spektren der Bestandteile mit eindeutiger Zuordnung der Komponenten. Abdruck mit Genehmigung.^[25]

gerabdrucks mit exogenem RDX in den Hautrillen, das anhand der C-H-Streckschwingung bei 2920 cm^{-1} des talgreichen Abdrucks (blau), der N-H-Streckschwingung bei 3240 cm^{-1} von Proteinen in Hautschuppen (grün) und der für RDX charakteristischen Bande bei 3072 cm^{-1} (rot) konstruiert wurde. Neben Plastiksprengstoffen wurden auch Partikel anderer Materialien wie Ammoniumnitrat, die zur Herstellung von Sprengstoffen eingesetzt werden, mittels ATR-IR-Mikroskopie in Fingerabdrücken nachgewiesen.^[26]

Mit der Fähigkeit, Fingerabdrücke abzubilden und Sprengstoffrückstände nachzuweisen, besteht kein Zweifel, dass die IR-Bildgebung Anwendungen in der kriminaltechnischen Praxis finden wird. Ein potenzielles Manko könnte die inhärente Empfindlichkeit der Technik darstellen. Zum Beispiel berichteten Bhargava et al., dass zum Nachweis von RDX etwa 1.0 ng Material nötig waren, um eine eindeutige

Identifizierung abzusichern.^[25] Diese Empfindlichkeit ist deutlich geringer als die von Techniken wie GC/MS, die aber wiederum nicht zerstörungsfrei sind.

4.2. Raman-Spektroskopie

Day und Mitarbeiter^[74] setzten Raman-Spektroskopie zur Detektion von Rauschgiften und anderen exogenen Substanzen in präparierten latenten Fingerabdrücken ein. Verschiedene Rauschgifte wie Codeinphosphat, Cocainhydrochlorid, Amphetaminsulfat, Barbital und Nitrazepam sowie Wirkstoffsubstanzen wie Coffein, Aspirin, Paracetamol, Stärke und Talkum konnten sowohl in schweiß- als auch talgreichen Fingerabdrücken nachgewiesen werden. Die Raman-Spektren der exogenen Substanzen konnten voneinander unterschieden werden, und die von den präparierten Fingerabdrücken erhaltenen Spektren waren identisch mit Referenzspektren der Substanzen. Das Hauptproblem bei dieser Arbeit bestand darin, die dotierten Partikel in den latenten Fingerabdrücken vor der Aufnahme eines Raman-Spektrums visuell zu lokalisieren. Day et al. berichteten auch, dass die Raman-spektroskopische Detektion solcher exogenen Substanzen in latenten Fingerabdrücken durch Aufbringen von Polycyanacrylat verstärkt werden kann.^[75] West und Went setzten Raman-Spektroskopie auf ähnliche Weise ein, um exogene Substanzen^[76] und Rauschgifte^[77] in kontaminierten Fingerabdrücken, die mit Puder behandelt und dann mit Klebeband abgehoben wurden, zu detektieren. Die Verwendung von aluminium- oder eisenbasierten Pudern zur Entwicklung der kontaminierten Fingerabdrücke wirkte sich dabei nicht störend auf den Nachweis der Kontaminationen in bepuderten und abgehobenen Fingerabdrücken aus.^[76,77] Auch eine Kombination dreier Methoden (Raman-spektroskopische Kartierung, Abhebung mittels Klebeband und multivariate Datenanalyse) wurde zur Analyse latenter Fingerabdrücke verwendet.^[78] Widjaja setzte diese Techniken ein, um Spurenrückstände in latenten Fingerabdrücken zu analysieren. Die Studie wurde an talgreichen Fingerabdrücken mit einer Modelldroge bestehend aus Ibuprofen, L-Aarginin und Natriumbicarbonat und einem zusätzlichen Modell bestehend aus Saccharose und Aspartam durchgeführt.^[78] Jegliches Material, das im Fingerabdruck enthalten war, wurde mit Klebeband abgehoben und dann mit Raman-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Raman-Spektren wurden mithilfe einer Multivariaten-Methode (band-target entropy minimization; BTEM) ausgewertet. Die Spektren der reinen Substanzen, die mittels BTEM erhalten wurden, konnten durch Vergleich mit Spektrenbibliotheken zugeordnet werden.

Obwohl die hier beschriebene Raman-Spektroskopie eine hilfreiche Methode zur Detektion von Materialien in Fingerabdrücken ist, weisen andere Raman-Techniken wie die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) mit ihrer höheren Empfindlichkeit ein noch größeres Potenzial auf. SERS wurde verwendet, um sowohl latente Fingerabdrücke als auch Kontaminationen durch Konstruktion eines visuellen Bildes

der Topographie des Fingerabdrucks mittels Kartierung der Intensitäten der Schwingungsbanden nachzuweisen.^[79]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in diesem Kurzaufsatz verschiedene Methoden und Techniken zur Detektion und Auswertung von Fingerabdrücken vorgestellt. Goldnanopartikel und auch magnetische Partikel haben ein großes Potenzial als Reagenten zur Analyse von Fingerabdrücken, insbesondere zum Nachweis von Rauschgiften und Rauschgiftmetaboliten. Eine andere Art von Nanopartikeln, die ein beträchtliches Potenzial zur Auswertung von Fingerabdrücken haben, sind Quantenpunkte. Chromatographische Techniken ermöglichen es, vom Probanden eingenommene Rauschgifte aus Fingerabdrücken zu isolieren und zu identifizieren. Auf ähnliche Weise wurden massenspektrometrische Methoden zur Identifizierung von Komponenten in Fingerabdrücken eingesetzt. Schließlich wurde auch gezeigt, dass schwingungsspektroskopische Techniken eine simultane Detektion und Bildgebung latenter Fingerabdrücke anhand der chemischen Bestandteile des Abdrucks ermöglichen. Was für die Zukunft verbleibt, ist die Entwicklung einer transportablen, effizienten Methode, die zur forensischen Untersuchung am Tatort mitgebracht werden kann. Das ultimative Ziel ist die Entwicklung eines zerstörungsfreien, kosteneffizienten, schnellen Miniatursystems, das latente Fingerabdrücke und die darin enthaltenen chemischen Bestandteile detektieren kann. Ein solches System wäre nicht nur für die Kriminaltechnik äußerst hilfreich, sondern könnte auch für schnelle Dopingtests bei Sportlern oder zur In-vitro-Diagnose von Patienten dienen.

Unsere Arbeiten werden durch das EPSRC unterstützt (EP/D041007/1 und EP/G005850).

Eingegangen am 22. Juni 2011
Übersetzt von Dr. Frauke Pfeiffer, Heidenheim

-
- [1] R. Saferstein, *Criminalistics: An Introduction to Forensic Science*, 9. Aufl., Prentice Hall, New Jersey, **2006**.
 - [2] M. M. Houck, J. A. Siegel, *Fundamentals of Forensic Science*, Academic Press, Burlington, **2006**.
 - [3] A. R. W. Jackson, J. M. Jackson, *Forensic Science*, 2. Aufl., Prentice Hall, Harlow, **2008**.
 - [4] H. Faulds, *Nature* **1890**, 22, 605.
 - [5] R. A. Ellis in *Ultrastructure of Normal and Abnormal Skin* (Hrsg.: A. S. Zelickson), Henry Kimpton, London, **1967**, S. 132–162.
 - [6] K. Saga, *Prog. Histochem. Cytochem.* **2002**, 37, 323–386.
 - [7] T. P. Kelliher, J. Rittscher, P. Tu, P.-J. Jason in *Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine*, Elsevier, Oxford, **2005**, S. 1–7.
 - [8] W. Montagna, G. H. Bourne, J. F. Danielli in *International Review of Cytology*, Bd. 1, Academic Press, New York, **1952**, S. 265–304.
 - [9] S. Odén, B. Von Hofsten, *Nature* **1954**, 173, 449–450.
 - [10] L. J. Bijl, A. B. Theeuwen, *Arch. Kriminol.* **1983**, 172, 93–98.
 - [11] K. Flynn, P. Maynard, E. du Pasquier, C. Lennard, M. Stoilovic, C. Roux, *J. Forensic Sci.* **2004**, 49, 707–715.
 - [12] D. M. Keating, J. J. Miller, *J. Forensic Sci.* **1993**, 38, 197–202.

- [13] L. A. Lewis, R. W. Smithwick III, G. L. Devault, B. Bolinger, S. A. Lewis, Sr., *J. Forensic Sci.* **2001**, *46*, 241–246.
- [14] B. K. Chesher, J. M. Stone, W. F. Rowe, *Forensic Sci. Int.* **1992**, *57*, 163–168.
- [15] H. J. Kobus, R. N. Warrener, M. Stoilovic, *Forensic Sci. Int.* **1983**, *23*, 233–240.
- [16] P. Theys, Y. Turgis, A. Lepareux, G. Chevet, P. F. Ceccaldi, *Int. Crim. Police Rev.* **1968**, *217*, 106–108.
- [17] T. Kent, G. L. Thomas, T. E. Reynoldson, H. W. East, *J. Forensic Sci. Soc.* **1976**, *16*, 93–101.
- [18] G. S. Sodhi, J. Kaur, *Forensic Sci. Int.* **2001**, *120*, 172–176.
- [19] H. O. S. D. Branch, *Fingerprint Development Handbook*, 2. Aufl., Heanor Gate, Heanor, **2005**.
- [20] R. Leggett, E. E. Lee-Smith, S. M. Jickells, D. A. Russell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4178–4181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4100–4103.
- [21] P. Hazarika, S. M. Jickells, K. Wolff, D. A. Russell, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10321–10324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10167–10170.
- [22] P. Hazarika, S. M. Jickells, D. A. Russell, *Analyst* **2009**, *134*, 93–96.
- [23] P. Hazarika, S. M. Jickells, K. Wolff, D. A. Russell, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 9150–9154.
- [24] D. R. Ifa, N. E. Manicke, A. L. Dill, R. G. Cooks, *Science* **2008**, *321*, 805.
- [25] R. Bhargava, R. Schwartz Perlman, D. C. Fernandez, I. W. Levin, E. G. Bartick, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 2069–2075.
- [26] Y. Mou, J. W. Rabalais, *J. Forensic Sci.* **2009**, *54*, 846–850.
- [27] P. H. Ng, S. Walker, M. Tahtouh, B. Reedy, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 2039–2048.
- [28] D. R. Ifa, A. U. Jackson, G. Paglia, R. G. Cooks, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 1995–2008.
- [29] M. Zhang, H. H. Girault, *Analyst* **2009**, *134*, 25–30.
- [30] M. J. Choi, A. M. McDonagh, P. Maynard, C. Roux, *Forensic Sci. Int.* **2008**, *179*, 87–97.
- [31] M. A. Hayat, *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*, Academic Press, San Diego, **1991**.
- [32] G. Saunders in *74th Annual Educational Conference of the International Association for Identification*, Pensacola, FL, USA, **1989**.
- [33] B. Schnetz, P. Margot, *Forensic Sci. Int.* **2001**, *118*, 21–28.
- [34] A. Bécue, C. Champod, P. Margot, *Forensic Sci. Int.* **2007**, *168*, 169–176.
- [35] A. Bécue, A. Scoundrianos, C. Champod, P. Margot, *Forensic Sci. Int.* **2008**, *179*, 39–43.
- [36] E. Stauffer, A. Bécue, K. V. Singh, K. R. Thampi, C. Champod, P. Margot, *Forensic Sci. Int.* **2007**, *168*, e5–e9.
- [37] D. Gao, F. Li, J. Song, X. Xu, Q. Zhang, L. Niu, *Talanta* **2009**, *80*, 479–483.
- [38] M. Sametband, I. Shweky, U. Banin, D. Mandler, J. Almog, *Chem. Commun.* **2007**, 1142–1144.
- [39] H. B. Hucker, J. R. Gillette, B. B. Brodie, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1960**, *129*, 94–100.
- [40] X. Spindler, O. Hofstetter, A. M. McDonagh, C. Roux, C. Lennard, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5602–5604.
- [41] M. J. Choi, T. Smoother, A. A. Martin, A. M. McDonagh, P. J. Maynard, C. Lennard, C. Roux, *Forensic Sci. Int.* **2007**, *173*, 154–160.
- [42] M. M. Schulz, W. Reichert, *Forensic Sci. Int.* **2002**, *127*, 128–130.
- [43] L. K. Seah, U. S. Dinish, W. F. Phang, Z. X. Chao, V. M. Murukeshan, *Forensic Sci. Int.* **2005**, *152*, 249–257.
- [44] M. Azoury, D. Cohen, K. Himberg, P. Qvintus-Leino, T. Saari, J. Almog, *J. Forensic Sci.* **2004**, *49*, 1015–1017.
- [45] O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2302–2304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2268–2269.
- [46] S. J. Gross, T. E. Worthy, L. Nerder, E. G. Zimmermann, J. R. Soares, P. Lomax, *J. Anal. Toxicol.* **1985**, *9*, 1–5.
- [47] R. de La Torre, S. Pichini, *Clin. Chem.* **2004**, *50*, 1961–1962.
- [48] E. J. Rook, M. J. Hillebrand, H. Rosing, J. M. van Ree, J. H. Beijnen, *J. Chromatogr. B* **2005**, *824*, 213–221.
- [49] M. L. Cheever, G. A. Armendariz, D. E. Moody, *J. Anal. Toxicol.* **1999**, *23*, 500–505.
- [50] Y. Oda, E. D. Kharasch, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2001**, *298*, 1021–1032.
- [51] P. Jacob III, J. F. Rigod, S. M. Pond, N. L. Benowitz, *J. Anal. Toxicol.* **1981**, *5*, 292–295.
- [52] D. A. Wasserman, R. Korch, B. E. Havassy, S. M. Hall, *Am. J. Drug Alcohol Abuse* **1999**, *25*, 561–571.
- [53] A. M. Boddis, D. A. Russell, *Anal. Methods* **2011**, *3*, 519–523.
- [54] M. Reed, *Sci. Am.* **1993**, *268*, 118–123.
- [55] E. R. Menzel, M. Takatsu, R. H. Murdock, K. Bouldin, K. H. Cheng, *J. Forensic Sci.* **2000**, *45*, 770–773.
- [56] J. Yu-Juan, L. Yun-Jun, L. Guo-Ping, L. Jie, W. Yuan-Feng, Y. Rui-Qin, L. Wen-Ting, *Forensic Sci. Int.* **2008**, *179*, 34–38.
- [57] E. R. Menzel, S. M. Savoy, S. J. Ulwick, K. H. Cheng, R. H. Murdock, M. R. Sudduth, *J. Forensic Sci.* **2000**, *45*, 545–551.
- [58] Y. F. Wang, R. Q. Yang, Y. J. Wang, Z. X. Shi, J. J. Liu, *Forensic Sci. Int.* **2009**, *185*, 96–99.
- [59] A. Bécue, S. Moret, C. Champod, P. Margot, *Forensic Sci. Int.* **2009**, *191*, 36–41.
- [60] J. Liu, Z. Shi, Y. Yu, R. Yang, S. Zuo, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 278–282.
- [61] J. Dilag, H. Kobus, A. V. Ellis, *Forensic Sci. Int.* **2009**, *187*, 97–102.
- [62] N. E. Archer, Y. Charles, J. A. Elliott, S. Jickells, *Forensic Sci. Int.* **2005**, *154*, 224–239.
- [63] K. A. Mountfort, H. Bronstein, N. Archer, S. M. Jickells, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2650–2657.
- [64] S. Jacob, S. Jickells, K. Wolff, N. Smith, *Drug Metab. Lett.* **2008**, *2*, 245–247.
- [65] E. Goucher, A. Kicman, N. Smith, S. Jickells, *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 2266–2272.
- [66] F. Rowell, K. Hudson, J. Seviour, *Analyst* **2009**, *134*, 701–707.
- [67] B. J. Theaker, K. E. Hudson, F. J. Rowell, *Forensic Sci. Int.* **2008**, *174*, 26–34.
- [68] M. Benton, M. J. Chua, F. Gu, F. Rowell, J. Ma, *Forensic Sci. Int.* **2010**, *200*, 28–34.
- [69] H. W. Tang, W. Lu, C. M. Che, K. M. Ng, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1589–1593.
- [70] R. Wolstenholme, R. Bradshaw, M. R. Clench, S. Francese, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23*, 3031–3039.
- [71] C. Ricci, P. Phiriyavityopas, N. Curum, K. L. Chan, S. Jickells, S. G. Kazarian, *Appl. Spectrosc.* **2007**, *61*, 514–522.
- [72] C. Ricci, S. Bleay, S. G. Kazarian, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 5771–5776.
- [73] T. Chen, Z. D. Schultz, I. W. Levin, *Analyst* **2009**, *134*, 1902–1904.
- [74] J. S. Day, H. G. M. Edwards, S. A. Dobrowski, A. M. Voice, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 563–568.
- [75] J. S. Day, H. G. M. Edwards, S. A. Dobrowski, A. M. Voice, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 1725–1730.
- [76] M. J. West, M. J. Went, *Forensic Sci. Int.* **2008**, *174*, 1–5.
- [77] M. J. West, M. J. Went, *Spectrochim. Acta Part A* **2009**, *71*, 1984–1988.
- [78] E. Widjaja, *Analyst* **2009**, *134*, 769–775.
- [79] R. M. Connatser, S. M. Prokes, O. J. Glembocki, R. L. Schuler, C. W. Gardner, S. A. Lewis, Sr., L. A. Lewis, *J. Forensic Sci.* **2010**, *55*, 1462–1470.