

纳米技术与 潜指纹显现

杨瑞琴 编著



中国人民公安大学出版社

第一章 纳米材料在法庭科学的应用

近年来, 纳米材料技术已经成为科学家研究的热点之一。由于材料达到纳米尺度后, 将体现出与传统材料不同的性质, 使其显示出独特的性能, 因此引起广泛的关注。

纳米技术的概念最初是由美国物理学家费曼提出来的, 1959 年他所作的题为“底部还有很大空间”的演讲, 被公认为是纳米技术思想的来源。“纳米”(nanometer) 在物理学上是一个长度单位, 1nm 等于十亿分之一 (10^{-9}) 米。 1nm 的长度相当于 3~5 个原子紧密地排列在一起所具有的长度。1974 年年底, 日本最早把这个术语应用到技术。20 世纪 80 年代, “纳米”被用来命名材料, 把尺寸大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围的材料定义为纳米材料。广义地说, 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数, 纳米材料的基本单元可以分为三类: (1) 零维, 指在三维空间均处于纳米尺度, 如纳米尺度颗粒、原子团簇等; (2) 一维, 指在空间有两维处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等; (3) 二维, 指在三维空间中有一维在纳米尺度, 如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质, 因此又把零维、一维和二维的基本单元分别称作量子点、量子线和量子阱。

纳米技术是指在纳米尺度的范围内, 通过直接操纵和安排原子、分子来创造新物质材料的技术, 即研究 100nm 到 0.1nm 这个微观范围内物质所具有的特异现象和特异功能, 并在此基础上制造新材料, 研究新工艺的方法与手段。用该技术制造的纳米材料将表现出量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、界电限域效应等不同于宏观和微观物体的突出特性。总的来说, 就是当物质处于纳米尺寸时, 比表面积增大, 表面原子数所占比例增大, 表面能高, 电子能级由准连续变为离散, 使物质具有了特殊的光、电、磁等性质。纳米技术研究是近年来国际上最为活跃的研究领域之一, 取得了诸多举世瞩目的成就, 纳米技术在法庭科学领域也具有重要的应用潜力和价值。

纳米技术在电子、通信、生物医药、材料、能源、工业制造、环境保护等方面得到了广泛的运用。对法庭科学而言, 其应用主要有两方面: 一是用空间分辨率达到纳米级的仪器对微量物证进行精确的分析, 从而大大提高了分析灵

敏度。二是将具备特殊理化性质的纳米材料运用于物证检验,增强了检验的特异性和准确度。以下是笔者对近几年来相关纳米技术应用于法庭科学的一个总结。

一、纳米技术在微量炸药检测方面的应用

美国加利福尼亚大学的研究人员利用聚四苯基硅烷制成的纳米导线检测空气中低浓度的炸药。该纳米导线遇到芳香族化合物如梯恩梯和苦味酸时会停止发光,能检测出空气中浓度低至 $4 \times 10^{-9} \text{ mg/m}^3$ 的梯恩梯,其在海水中则能检测出浓度为 $5 \times 10^{-8} \text{ mg/m}^3$ 的梯恩梯。负责这项研究的米歇尔·赛伊尔(Michel)教授认为,该纳米导线由于既能在陆地上使用,又能在海洋中使用,一定程度上优于传统检测炸药的方法。该纳米导线不仅生产成本低,而且容易加工,它能溶于多种溶剂,可以像喷洒油漆一样涂在任何形状的物质表面。他建议,可以利用这种材料制成的检测器来寻找地雷和未爆炸的炸弹,在机场检测通常使用检查仪器漏检的炸药蒸气。国内科研在该领域取得相应进展,丁玉杰^[1]以碳纳米管为固相萃取吸附剂对环境水体中的痕量农药残留物进行了富集,该项技术将来也可应用于我国池塘中投放农药作案的微量农药检测。李权龙等人^[2]以甲烷催化裂解法生产的经过纯化的多壁碳纳米管为气相色谱固定相检测其分离烷烃、芳香烃、卤代烃、醇、酮、醚、酯的性能,结果发现其保留能力更强,适合于分析沸点相对较低的化合物;其表面更均匀,极性化合物的色谱峰峰形对称。此外,在涂渍了 5% 的 Carbowax-20M 后可分离极性化合物,甚至是强极性的小分子有机酸。相信这项技术在毒物毒品检验中也将会有很好的应用前景。

二、纳米技术在法医 DNA 检验中的应用

1985 年,英国 Jeffrays 教授创立了 DNA 检验技术方法,实现了物证鉴定从否定到认定的历史性转变。其对 DNA 的检测有光度法、荧光法、电化学分析及电化学 DNA 传感器、PCR 技术、DNA 芯片技术等,可以对特定序列的 DNA 片段进行有效识别和高灵敏的检测,在基因表达分析、基因突变检测、疾病诊断、药物筛选等方面有着重要的应用。其中,标记分析法是 DNA 检测的一个重要内容,它是采用各种标记物与特定序列的 DNA 片段进行耦联,通过对标记物的测定达到对 DNA 序列进行测定的目的,常用的标记物有放射性标记物、酶标记物、化学/生物发光或荧光标记物等。由于纳米粒子具有优良的光学特性和稳定性,因而在 DNA 标记分析中应用广泛,在基因检测、疾病诊断、DNA 检测等方面有着应用前景。

(一) 纳米技术提取 DNA

利用纳米技术提取生物样品中的 DNA 已经体现出特殊的优势。例如, 通过在超顺磁的纳米粒子表面用树脂包覆, 在外加磁场的条件下完成 DNA 的分离, 方法简单迅速, 具有更高的 DNA 分离纯化效率。作为纳米技术的一个分支, 磁性纳米技术的主要研究内容是利用纳米技术手段将磁性材料制成纳米微粒 (1 ~ 100 nm) 或纳米复合材料, 从而获得不同于体相材料的特殊磁学特性, 利用这些特性达到认识自然和改造自然的目的。美国、日本、德国等都将纳米生物技术研究作为 21 世纪的优先项目予以重点支持, 目前已经开发出许多基于磁性纳米技术的新产品、新工艺和新技术, 如巨磁电阻材料、新型的磁性液体和磁记录材料、磁标技术、磁性细胞分离材料等, 解决了常规技术无法解决的难题。对于 DNA 提取技术而言, 磁性纳米技术具有常规提取方法所无法比拟的独特优势, 概括起来主要有以下几点: (1) 纳米材料具有小尺寸效应和表面效应, 能够用于高效 DNA 提取, 满足微量生物样本 DNA 提取的要求。(2) 纳米材料表面能够进行化学修饰, 从而与 DNA 进行特异性吸附, 去除样品 DNA 溶液中的抑制物质, 如有机溶剂、去污剂、金属离子、染料等。(3) 纳米粒子表面功能团数量可以控制, 获得所提取 DNA 溶液的浓度信息, 达到定量的要求。(4) 磁性纳米材料可以通过特殊的合成工艺, 使其具有超顺磁特性, 因此能够通过仪器进行自动化操作, 满足数据库建设大批量样本提取的需要, 减少人为因素影响。(5) 用时少, 操作简单, 适用于大多数生物检材。对于经验较少的初学者而言, 按照简单的程序化操作, 也能够获得满意的 DNA 提取结果。(6) 价格低廉, 便于广泛应用。由于纳米材料合成采用的都是低价无机和有机原料, 无须特殊的仪器设备, 使得最终的合成和研发成本都很便宜, 因此适于市场推广。从国内的磁性纳米技术发展状况来看, 技术水平与世界发达国家不相上下, 在纳米复合材料合成、生物分子与纳米材料的相互作用等方面更是处于世界领先水平, 但我国用于 DNA 提取的磁性纳米技术才刚刚起步, 仍有许多地方需要提高和完善。

(二) 纳米粒子标识 DNA 的探针技术

DNA 的荧光纳米标识, 是指利用合成具有优异光谱学特性的纳米微粒进行 DNA 的标记和检测识别, 从而达到检验 DNA 的目的。表 1.1 对荧光纳米标识与传统标记方法进行了比较。可以看出, 荧光纳米标识与传统标记方法相比在许多方面存在较大优势。例如, 其激发光谱宽, 连续分布; 发射光谱呈对称分布且宽度窄; 颜色可调, 光化学稳定性极高, 不易分解; 具有较高的灵敏度, 无毒副作用, 可以进行人体内示踪等。

表 1.1 各种标记检测法的优缺点对照^[3]

标记类型	检测极限	优点	缺点
放射性标识	$>10^{-10}$ mol/mL	灵敏度高、特异性强、应用范围宽、免疫活性高	标准性极差、放射性污染大
荧光物标识	$>10^{-8}$ mol/mL	经济、安全、测量简便	背景对灵敏度干扰大、需多波长激发、光谱线宽、光照易分解、分解产物有害
荧光纳米标识	$<10^{-9}$ mol/mL	特异性强、灵敏度高、激发谱线宽、发光谱线窄、荧光效率高、稳定性高、应用范围宽、可荧光编码、无毒副作用	制备技术有一定难度

孙伟等人^[4]在《纳米粒子标记 DNA 探针的制备与检测应用》的综述论文中阐述了纳米粒子标记 DNA 探针的研究是纳米技术、基因组学、DNA 检测等学科交叉的研究热点。在文中，他们从纳米粒子的分类、制备、标记和检测原理等方面对纳米粒子标记 DNA 探针的制备和应用进行了分析与评述；介绍了荧光分析法、分光光度法和电化学分析法用于纳米粒子标记 DNA 检测的应用及最新发展。

（三）纳米集成器件检验 DNA 应用

实验集成器件是 DNA 检验的另一个主要研究方向。先进的集成器件可以使法医工作者在很短的时间内获得较大量的结果，简化操作程序，节省人力和物力。纳米芯片是集成器件的一个成功代表，但目前它只能在结果检测方面一次性获得更多的信息，却无法将提取、扩增、检测进一步集成，而且该技术对于一些小型实验室并不适用。纳米技术是解决这一问题的理想方法，它可以将从提取到检测的全部过程集成在一个小的器件上，便于携带和在各种场合应用。

1998 年，Burns 等人利用纳米蚀刻技术在玻璃表面制造了一种低成本 DNA 检测设备，它不需要额外的压力泵、扩增设备和测序装置，就可以在几十分钟内完成纳升级生物样本提取到毛细管电泳的全部 DNA 检验过程，为法医工作者提供了更高效的检测手段。

三、纳米技术在毒物和毒品分析中的应用

近年来，随着单克隆抗体和纳米胶体金（5 ~ 150nm）标记技术的开发应

用,使得免疫测定在毒物检测,尤其是毒品检测方面的应用有了很大发展。例如,彭和平等人^[5]采用高特异性的抗原抗体反应及免疫层析技术,用含有事先固定于膜上测试区的被胶体金标记的吗啡单克隆抗体竞争结合尿液中吗啡的原理进行检测,取得了良好的效果。曾立波等人^[6]以粒径为 20nm 的胶体金颗粒标记的氯胺酮单克隆抗体制备了免疫层析检测条对 46 种毒物进行测试,其仅识别氯胺酮和其主要代谢物,准确性为 97.6%,检测氯胺酮的阈值为 1000ng/mL。

Leggett 等人的研究结果显示,使用抗体对纳米颗粒进行功能化处理之后,针对潜在指纹的显现,在实现个体区别的基础上,还可以对被检客体指纹中是否含有某一种毒品或其代谢产物进行判断。研究人员首先通过 3-(2-吡啶二巯基)丙酸-N-羟基琥珀酰亚胺酯(SPDP,一种异型双功能交联剂)使纳米金颗粒表面标记可替宁(cotinine,一种尼古丁代谢产物,常出现在吸烟者的汗液中)抗体,接着利用获得的功能化纳米颗粒对潜在指纹进行处理,孵化一段时间后水洗;再使用荧光标记的二抗体对潜在指纹进行二次处理,孵化一段时间后水洗。通过上述方式,可以得到清晰的潜指纹(可见三级特征)。此外,他们通过实验来证明纳米金存在的必要性,因为单独使用可替宁抗体对指纹样本进行处理时,只能判断尼古丁代谢物的存在,但没有办法获得清晰的指纹图像。

四、纳米材料在潜指纹显现中的应用

20 世纪 80 年代,纳米科学技术的出现标志着科学技术水平已进入一个新时代——纳米科学技术时代。近年来,纳米材料在生物医疗、化学分析领域的应用潜力引起了人们的广泛关注。其中,量子点作为新一代生物荧光探针,其优异的光学、电子和表面可修饰性等性质促使其成为纳米生物光子学领域的新贵,被广泛应用于生物标记领域。

基于此,我们将半导体纳米晶(主要是 II-VI 族量子点)引入到潜指纹显现领域中,使量子点通过物理吸附或化学反应结合在潜指纹残留物质上,为潜指纹的显现提供一种新的途径。此外,还有多种纳米材料也被应用于潜指纹显现,诸如稀土或有机荧光染料掺杂的 SiO_2 纳米粒子、表面修饰的纳米金颗粒、纳米 Al_2O_3 粉末、纳米 TiO_2 粉末及悬浮液、纳米 ZnO 粉末及悬浮液和磁性纳米材料 Fe_3O_4 应用于潜指纹显现^[7-26]。

参考文献

- [1] 丁玉杰. 纳米材料在农药残留分析中的应用[D]. 河南师范大学硕士学位论文, 2007.

- [2] 李权龙, 袁东星. 多壁碳纳米管作为气相色谱固定相的性能研究 [J]. 化学学报, 2002 (10): 1876-1882.
- [3] 杨百全, 陈霞. 纳米科技与法医 DNA 检验 [J]. 刑事技术, 2003 (5): 29-31.
- [4] 孙伟, 尤加宇, 江宏, 等. 纳米粒子标记 DNA 探针的制备与检测应用 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15 (8): 1008-1010.
- [5] 彭和平, 王志容, 何文, 等. 胶体金层析法检测尿中吗啡的探讨 [J]. 临床和实验医学杂志, 2007 (1): 121-126.
- [6] 曾立波, 陈连康, 胡小龙, 等. 氯胺酮胶体金标记单克隆抗体免疫层析检测板的研制 [J]. 中国法医学杂志, 2006 (2): 65-68.
- [7] 王元凤, 杨瑞琴, 王彦吉. 纳米材料显现潜在指纹的研究概况 [J]. 中国人民公安大学学报 (自然科学版), 2007 (2): 1-7.
- [8] 杨瑞琴, 王元凤, 李威. TiO_2 纳米粉末显现潜指纹研究 [J]. 刑事技术, 2008 (4) 1-5.
- [9] 杨瑞琴, 钱伟杰, 赵科. 纳米 CdS/PAMAM G5.0 显现金属表面油潜指纹初探 [J]. 中国人民公安大学学报 (自然科学版), 2008 (4): 2-5.
- [10] 杨瑞琴, 周庆颖, 王元凤, 等. 纳米 CdS/PAMAM G5.0 显现胶带粘面油潜指纹应用 [J]. 无机化学学报, 2008, 24 (11): 1874-1879.
- [11] 杨瑞琴, 赵永峰. 气相色谱-质谱联用法分析手印残留物中氨基酸的研究 [D]. 《2008 年全国有机质谱学术会议论文集》, 2008: 276-277.
- [12] 王元凤, 杨瑞琴, 王彦吉. 汗潜指纹残留物中油脂的气相色谱分析 [J]. 分析实验室, 2008, 27 (7): 49-53.
- [13] 赵永峰, 杨瑞琴, 王元凤. 手印残留物质中油脂成分的衍生化气质联用法分析 [J]. 分析测试学报, 2008, 27 (8): 878-880.
- [14] 王元凤, 赵科, 杨瑞琴, 等. 胺端基型 CdS/PAMAM 的制备及其在潜在潜指纹显现方面的应用 [J]. 中国司法鉴定, 2008 (4): 43-46.
- [15] 王元凤, 杨瑞琴, 王彦吉, 等. CdS/PAMAM 与氨基酸作用研究及其在潜在潜指纹显现中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28 (12): 2843-2846.
- [16] 赵科, 杨瑞琴. 纳米 TiO_2 小颗粒悬浮液显现胶带粘面油潜手印初探 [J]. 中国人民公安大学学报 (自然科学版), 2008 (3): 10-13.
- [17] 赵科, 王元凤, 杨瑞琴. 光致发光法在指纹显现中的应用 [J]. 中国司法鉴定, 2008 (5): 52-56.
- [18] Yuan Feng Wang, Rui Qin Yang, Yan Ji Wang, et al. Application of CdSe nanoparticle suspension for developing latent fingerprints on the sticky side of

adhesives [J]. Forensic Science International, 2009, 185: 96 - 99.

[19] 赵科, 杨瑞琴, 靳玉娟, 等. PAMAM G7.0 的制备及在非渗透性表面手印显现中的应用 [J]. 刑事技术, 2009 (5): 13 - 16.

[20] 王永刚, 杨瑞琴, 王彦吉, 等. 纳米材料在法庭科学中的应用 [J]. 材料导报, 2009 (23): 17 - 20.

[21] 王永刚, 杨瑞琴, 王彦吉. 纳米 ZnO 悬浮液显现非渗透性客体表面手印应用研究 [J]. 中国人民公安大学学报 (自然科学版), 2009 (4): 1 - 7.

[22] 陈顺昌, 杨瑞琴. 胶体金的制备及其在手印显现中的应用 [J]. 材料导报, 2009 (12): 9 - 12.

[23] 王永刚, 杨瑞琴, 王彦吉. 纳米氧化物粉末显现水果和蔬菜表面手印应用初探 [J]. 刑事技术, 2009 (6): 19 - 21.

[24] 王永刚, 杨瑞琴, 王彦吉. 纳米二氧化钛屏蔽紫外光法显现手印研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (6): 1561 - 1565.

[25] Ruiqin Yang, Yonggang Wang, Binbin Xia, et al. Application of CdTe quantum dots to development fingerprints on adhesive surfaces [J]. Materials Science Forum, 2011, 694: 874 - 880.

[26] Kaiyang Cai, Ruiqin Yang, Yanji Wang. Super fast detection of latent fingerprints with water soluble CdTe quantum dots [J]. Forensic Science International, 2013, 226: 240 - 243.

第二章 指纹显现基础

自从指纹被誉为痕迹物证的“证据之首”后，现场指纹的发现、显现和提取工作就一直备受重视。近百年来，有关学者对此进行了不懈的努力，探索出许多行之有效的显现潜指纹的方法。随着科学技术的进步，新材料、新显现方法和显现设备不断涌现，为解决指纹显现的难题提供了新的思路和方法。

科学技术的快速发展，使更多新的科技手段和研究成果应用到法庭科学领域中，进一步为法庭科学的进步与发展提供了充分的科学依据。在法庭科学的人身认定领域中，人身的同一认定已经得到多样化的发展，DNA 检验鉴定技术和指纹鉴定技术并重成为法庭科学领域能够直接认定犯罪嫌疑人的两大技术。在所有个体识别方法中，指纹识别技术因其具有可靠适用的特点而被认为是重要的物证，也是基层现场勘查人员最为重视的物证之一。在世界各国，指纹识别被广泛应用于侦查破案中。

第一节 指纹形成及分类

指纹，即人体手部皮肤的花纹，包括手掌面的乳突花纹（指头纹、指节纹和掌纹）、屈肌褶纹、皱纹、伤疤及脱皮等，具有特殊的生理结构和特征体系。当手指在日常活动中与物体接触时，手指乳突纹可能在客体表面形成指纹印痕，指纹是这些乳突纹线的反向再现。

人类指纹具有特异性。指纹的特征、位置及相互关系是因人而异的，即使同一个人手上的不同手指的纹线也各不相同。每个手指的纹线都有自己独特的、区别于其他指纹的特征，从未发现过两个指纹的乳突纹线特征完全相同。指纹同样具有很好的稳定性，其纹线特征在胎儿时期已经形成，除大小变化外，终生保持不变。指纹的这两大特征构成了指纹鉴定的基础。指纹的“人各不同”为鉴别人身提供了客观条件；指纹的“相对稳定性”为指纹鉴定提供了鉴定条件。指纹识别技术也被认为是可靠的个人识别方法。

手接触客体时形成的印痕即为指纹。由于人在日常活动中会在不同客体上留有指纹，人在犯罪现场活动中也会在现场和相关物品上留下指纹，通过分析、比对现场指纹和已知个体指纹，就可以做出确定或排除某个作案嫌疑人的结论。

一、指纹的形成

当手接触客体对其施加作用力, 客体对手产生反作用力, 客体的表面形态或表面附着物发生变化, 形成了反映手纹形态结构的指纹。也就是说, 指纹的形成有手、承受客体、作用力和附着物四种因素影响, 并影响形成指纹的质量, 即直接影响指纹的清晰程度、变形程度和保留时间。

手本身的大小、形态、肌肉和骨骼发达程度, 有无畸形、疾患, 乳突花纹的细腻、粗糙、隆沟的清晰程度等, 直接影响指纹的大小、形态和清晰程度等。承受客体的表面光滑度、干湿度、物理和化学性质等, 直接影响指纹的清晰程度、指纹保留时间和乳突花纹特征的真实程度。手与客体间作用力的大小、方向影响指纹的清晰程度、形态结构和特征变化的程度等。另外, 无论是手上的附着物还是客体表面的附着物, 其数量的多少、理化性质、固体还是液体, 对指纹的清晰程度和保留的时间影响都较大。

二、指纹的种类

指纹的分类方法很多, 主要从客体表面形态的变化、附着物的变化形态、指纹物质的色调、指纹物质的成分进行分类。通常情况下, 犯罪现场获得的指纹可以分为三种: 可见指纹、压痕指纹以及潜指纹。其中, 潜指纹是现场勘查中最为常见的难题。它客观存在, 但在通常情况下难以分辨和发现, 因此需要一些发现以及增强显现的方法, 以便能使其服务于侦查办案和法庭诉讼过程。潜指纹依据形成指纹的物质成分不同, 主要有汗液潜指纹、油脂潜指纹、血潜指纹和油汗混合潜指纹。

第二节 指纹残留物成分及其检测方法

对于指纹残留物组成的了解是研究潜指纹显现技术的重要基础。许多学者认为, 指纹残留物是由人体分泌物和环境污染物混合而成的, 重点是人体分泌物。本节集中讨论指纹残留物成分的研究。

人体皮肤分泌物的研究, 大多数集中在医学领域, 如研究人体汗液的分泌与疾病的关系, 汗液的成分以及排泄量与身体机能状况、温度、精神状态、服用药物之间的关系^[1]。体育运动研究领域对运动员汗液十分感兴趣, 通过检测汗液成分的变化, 了解运动员运动训练情况, 如运动员高温环境下训练汗液营养成分的变化^[2], 足球运动员大运动量训练中汗液尿素氮含量的分析^[3]等。

手部接触皮肤分泌物后形成的指纹, 其主要的物质成分为汗液和油脂。目前, 对指纹残留物质中汗液成分的研究, 相对较为成熟, 形成的检测方法有很

多,尤其是汗液中氨基酸成分,已经得到很好的研究,如现在使用非常广泛的茚三酮显现法,就是针对氨基酸进行反应的。针对指纹残留物中油脂成分的研究,国内为空白,国外有少数机构进行研究并形成了一定的理论结果。

一、皮肤结构及其分泌物

(一) 皮肤腺体结构

人体表面的组织统称为皮肤。从组织学角度看,人体皮肤由复层鳞状上皮细胞和结缔组织构成。皮肤被覆于体表,与人体所处的外界环境直接接触,对维持人体内环境稳定来说极其重要。皮肤由表皮、真皮和皮下组织构成,其中含血管、淋巴管、神经、肌肉及各种皮肤附属器,如毛发、汗腺、皮脂腺等。

汗腺,是皮肤十分重要的附属器。汗腺为一个细长的细胞索,由表皮向深层繁殖而成;其深部螺旋曲折,索的中心渐渐空虚,变成孔道,称为汗腺导管。内层由腺上皮细胞组成,外层由平滑肌组成。汗腺分为外泌汗腺和顶泌汗腺,即小汗腺和大汗腺。指纹技术中所指的汗腺是指医学上的小汗腺。

小汗腺,为单曲管状腺,由分泌部和导管部构成。分泌部位于真皮深部和皮下组织,由单层分泌细胞排列成管状,盘绕如球形;导管部由两层细胞组成,管径较细,其与腺体相连接的一段弯曲,其后的一段较直并上行于真皮,最后一段成螺旋状穿过表皮并开口于汗孔。小汗腺遍布全身,总数为160万~400万个,连接起来可达20~30公里长,平均有120~130个/cm²。额头、腋部、臀部、手足掌面皮肤汗腺最为集中。这些部位的皮肤汗腺,平均有400~600个/cm²,手掌与足底可达数千个,因而这些部位排汗量最多。

汗腺导管为细长上皮管腔组织。从汗腺球状体开始,几乎垂直或斜行穿过真皮,然后盘旋上升,穿过表皮深部经底层、棘层、颗粒层、透明层,到达角质层的乳突线,并在乳突线上开口,形成导管末端。导管末端的口,全称汗腺口,简称汗孔。汗孔一律分布在乳突纹线上,不会分布在小犁沟内,尽管汗孔随着年龄变化,乳突萎缩,汗孔在乳突线上的具体位置可能向乳突纹线边缘相对移动,然而始终不离开乳突线。汗孔分布在乳突纹线上对于指纹遗留具有重大意义。正因为汗腺导管在乳突线上开口,排泄的汗液沉积在乳突线上,当手接触到客体时,乳突线上沉积的汗液就会因静电作用被吸附在客体上而遗留下手印。

顶泌汗腺,或称为大汗腺,属大管状腺体,由分泌部和导管组成。分泌部位于皮下脂肪层,腺体为一层扁平、立方体状或柱状分泌细胞,其外有肌上皮细胞和基底膜带。导管的结构与小汗腺相似,但其直径是小汗腺的10倍,主要分布在腋窝、乳晕、脐周,偶见于面部、头部和躯干,顶泌汗腺的分泌主要受性激素影响,青春期分泌旺盛。

皮脂腺,是一种可产生脂质的器官,属泡状腺体,由腺泡和短的导管构成。腺泡无腺腔,外层为扁平或立方形细胞,周围有基底膜带和结缔组织包裹,腺体细胞破裂后脂滴释放并经导管排出。导管由复层鳞状上皮构成,开口于毛囊上部。皮脂腺位于立毛肌和毛囊的夹角之间,立毛肌收缩可促进皮脂排泄。皮脂腺分布广泛,存在于掌跖和指趾屈侧以外的全身皮肤。头、面及背上部等处皮脂腺较多,称为皮脂溢出部位。成人皮脂腺,大约每平方厘米内生长1个。皮脂腺分泌及排泄物主要包括甘油酯、蜡酯、鲨烯、胆固醇、游离脂肪酸等,皮脂具有滋润皮肤、防止干燥破裂和水分侵入人体的作用。

(二) 皮肤的代谢

糖代谢。皮肤中的糖类物质主要为糖原、葡萄糖和粘多糖等。葡萄糖浓度约为血糖的2/3,表皮中的含量高于真皮和皮下组织,在有氧条件下,表皮中50%~75%的葡萄糖通过糖酵解途径分解提供能量。

蛋白质代谢。皮肤蛋白质包括纤维性和非纤维性蛋白质,前者包括角蛋白、胶原蛋白和弹性蛋白等,后者包括细胞内的核蛋白以及调节细胞代谢的各种酶类。角蛋白是中间丝家族成员,是角质形成细胞和毛发上皮细胞的代谢产物及主要成分,约有30种(包括20种上皮角蛋白和10种毛发角蛋白);胶原蛋白有I、III、IV、VII型,胶原纤维主要成分为I型和III型,网状纤维主要为III型,基底膜带主要为IV型和VII型;弹性蛋白是真皮内纤维的主要成分。

脂类代谢。皮肤中的脂类包括脂肪和类脂质,人体皮肤的脂类总量(包括皮脂腺、皮脂及表皮脂质)为皮肤总重量的3.5%~6%,最低为0.3%,最高可达10%。脂肪的功能是储存能量和氧化供能,类脂质是细胞膜结构的主要成分和某些生物活性物质合成的原料。表皮中最丰富的必需脂肪酸为亚油酸和花生四烯酸,真皮和皮下组织中含有丰富的脂肪,脂肪合成主要在表皮细胞中进行。

水和电解质代谢。皮肤是人体重要的储水库,儿童皮肤含水量高于成人,成人中女性略高于男性。皮肤中的水分主要分布在真皮内。皮肤中含有各种电解质,主要储存于皮下组织,其中钠离子、氯离子在细胞间液中含量较高,钾离子、钙离子、镁离子主要分布在细胞内。

(三) 皮肤的分泌和排泄功能

皮肤的分泌和排泄功能主要通过汗腺和皮脂腺完成。

小汗腺的分泌和排泄。小汗腺几乎遍布全身,总数为160万~400万个,其分布与部位有关,掌跖部位最多而背部最少。小汗腺周围有丰富的节后无髓鞘交感神经纤维,神经介质主要是乙酰胆碱,小汗腺腺体的明细胞在其作用下分泌类似血浆的超滤液,后者经过导管对钠离子重吸收形成低渗性汗液并排出体外。小汗腺的分泌受到体外温度、精神因素和饮食的影响。外界温度高于

31℃时全身皮肤均可见出汗,称为显性出汗;温度低于31℃时无出汗的感觉,但在显微镜下可见皮肤表面出现汗珠,称为不显性出汗;精神紧张、情绪激动等大脑皮质兴奋时,可引起掌跖、前额等部位出汗,称为精神性出汗;口腔黏膜、舌背等处分布有丰富的神经末梢和味觉感受器,进食(尤其是辛辣、热烫食物)可使口周、鼻、面、颈、背等处出汗,称为味觉性出汗。正常情况下小汗腺分泌的汗液无色透明,呈酸性(pH 4.5~5.5),大量出汗时汗液碱性增强(pH 7.0左右)。汗液中水分占99%,固体成分仅占1%,后者包括无机离子、乳酸、尿素等。

顶泌汗腺(大汗腺)的分泌和排泄。顶泌汗腺的分泌在青春期后增强,并受情绪影响,感情激动时其分泌和排泄增强。新分泌的顶泌汗腺液是一种黏稠的无味液体,细菌酵解可使之产生臭味;有些人的顶泌汗腺可分泌一些有色物质,呈黄、绿、红或黑色,使局部皮肤或衣服染色,称为色汗症。

皮脂腺的分泌和排泄。皮脂腺是全浆分泌,即整个皮脂腺细胞破裂,胞内物全部排入管腔,进而分布于皮肤表面,形成皮脂膜。皮脂是多种脂类的混合物,其中主要有角鲨烯、蜡酯、甘油三酯及胆固醇脂等。皮脂腺的分泌受各种激素(雄激素、孕激素、雌激素、肾上腺皮质激素、垂体激素等)的调节,其中雄激素可加快皮脂腺细胞的分裂,使其体积增大、皮脂合成增加,雌激素可抑制内源性雄激素产生或直接作用于皮脂腺,减少皮脂分泌。禁食可使皮脂分泌减少及皮脂成分改变,蜡酯和甘油三酯明显减少,此外表皮损伤也使损伤处的皮脂腺停止分泌^[4]。

二、皮肤分泌汗液与油脂成分的研究进展

(一) 国内研究进展

可以用比色法、紫外分光光度法、分子荧光光谱法、火焰发射光谱法、层析法、离子交换法、电泳法等方法对汗液成分进行测定。20世纪80年代,江苏省苏州市公安局、江苏师范学校等单位联合组成人体汗液研究小组,对该地区人体汗液进行初步分析研究,测出人体汗液成分达78种,均由无机物和有机物两大部分组成,其中水的含量最大,占汗液总量的99%以上^[5]。人体汗液中无机物含量以氯、钠、钾、钙含量最高,占化学成分总量的82%~83%,其中以氯、钠为最多,由此可见,汗液的无机成分主要是水、氯离子和钠离子。人体汗液主要成分含量如表2.1所示。

表 2.1 人体汗液主要成分

主要成分	含量 (mg/mL)
水	990 ~ 994
钠、钙	1.2 ~ 2.25
氯离子	1.05 ~ 2.00
乳酸	0.60
尿素	0.40
氨基酸	0.07 ~ 0.25
葡萄糖	0.056

汗液中的有机成分主要有氨基酸、非蛋白氮、尿素氮、尿素、肌酐、乳酸、葡萄糖、肌酸等。氨基酸是汗液中重要的成分,平均汗液中含 486.66mg/L 氨基酸,最低为 122.07mg/L,最高为 1787.5mg/L。构成人体蛋白质的氨基酸有 20 种,用层析法定性测出汗液中有 19 种氨基酸,分别为谷氨酰胺、天门冬氨酸、赖氨酸、色氨酸、甲硫氨酸、丙氨酸、精氨酸、谷氨酸、丝氨酸、苏氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、缬氨酸、组氨酸、胱氨酸、甘氨酸、脯氨酸^[5]。人体汗液部分氨基酸含量情况,如表 2.2 所示。

表 2.2 人体汗液部分氨基酸含量表

氨基酸种类	最低值 (μg/mL)	最高值 (μg/mL)	一般值 (μg/mL)
甘氨酸	3.1	12.5	6.3
丙氨酸	1.5	18.0	4.3 ~ 9.0
丝氨酸			10.5
苏氨酸		24.0 ~ 28.0	12.0
亮氨酸	275.0	22.0	5.5 ~ 11.0
异亮氨酸	2.1	17.0	4.3 ~ 3.5
苯丙氨酸	2.1	8.2	4.1
缬氨酸	2.3	18.4	4.6 ~ 9.2
脯氨酸		21.0	4.3 ~ 10.5
色氨酸		36.0	9.0 ~ 18.0
酪氨酸		14.0 ~ 28.0	3.6

上述研究成果形成于 20 世纪 80 年代, 研究结果比较全面, 汗液中氨基酸成分的检测推动了指纹显现技术的发展。但是, 在最近 30 年里, 国内刑事科学技术领域的相关研究很少, 仅医学领域和体育运动学领域对汗液中部分成分进行了研究, 而这些研究对指纹显现的帮助不大。

(二) 国外研究进展

1. 汗腺分泌物

对普通人来说, 人体全部汗腺分泌的汗液, 其中 99% 以上是水, 其余为无机成分和有机成分, 这与国内研究结果一致。汗腺大部分分布在脚底, 每平方厘米 620 个, 分布在背部最少约 64 个。汗液中的无机成分主要包括钠、氯、钾、钙、镁、碘 ($5.0 \sim 12.0 \mu\text{g/L}$)、溴 ($0.2 \sim 0.5 \text{mg/L}$)、氟 ($0.2 \sim 1.2 \text{mg/L}$)、磷 ($10.0 \sim 17.0 \text{mg/L}$)、铁 ($1.0 \sim 70.0 \text{mg/L}$)^[6]、锌、铜、锰、锡、汞等^[7,8]。

汗液中的有机成分包括氨基酸、蛋白质、油脂和其他成分。表 2.3 所示为三个不同研究机构对人体汗液中氨基酸成分以及含量的研究结果, 从表 2.3 中可以看出以丝氨酸含量 100%, 用归一化法得出其他氨基酸相对含量, 不同研究机构的研究结果在氨基酸含量上有所差别, 但是种类基本一致。

表 2.3 不同研究机构对人体汗液中氨基酸相对含量的研究成果

氨基酸	文献 9	文献 10	文献 11
丝氨酸	100	100	100
甘氨酸	67	54	59
鸟氨酸	32	45	45
丙氨酸	27	35	28
天门冬氨酸	22	11	22
苏氨酸	17	9	18
组氨酸	17	13	14
缬氨酸	12	10	9
亮氨酸	10	7	10
异亮氨酸	8	6	8
谷氨酸	8	12	5
赖氨酸	10	5	—
苯丙氨酸	7	5	5
酪氨酸	6	3	5

研究表明,汗液中氨基酸的浓度与人的状态有很大关系。在紧张时氨基酸的浓度比安静时大数倍至数十倍,性别不同其氨基酸含量也有差别。另外,在不同年龄段,氨基酸的含量也不同。汗液中氨基酸种类与提取部位有很大关系,人体背部汗液与手掌汗液中的氨基酸成分是不一样的,多数情况下,人体汗液中氨基酸浓度最高的是丝氨酸、甘氨酸和丙氨酸。^[9-15]

人体汗液中蛋白质的含量为 150 ~ 250mg/L,有 400 多种多肽成分^[16]。

汗腺不能分泌油脂成分,但受到提取方法的影响,很难提取到真正无污染的汗液。有一种提取方法减少了分泌腺体之间的交叉污染,其操作如下:先在人体皮肤表面涂抹一层凡士林和石蜡油,然后覆盖上一层聚乙烯薄膜来收集,与传统的用棉球擦拭汗液的提取方法相比,结果汗液中依然含有低于 0.01 ~ 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的脂肪酸和低于 0.01 ~ 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的固醇类物质,但与直接擦拭相比污染要少得多^[17]。除上述物质以外,汗液中还包含葡萄糖、肌酸、酶、免疫球蛋白等其他物质成分^[18-20]。

2. 皮脂腺分泌物

皮脂腺大部分分布在脸部和头皮,为 400 ~ 800 个/ cm^2 。人体不同部位的皮脂腺所分泌的物质含量有一定的差别,如表 2.4 所示。

表 2.4 人体各部位脂肪酸排量^[21] (百分比含量)

部位	脂肪酸含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	CH (%)	CE (%)	TG (%)	DG (%)	FA (%)	WE (%)	SQ (%)
前额	288	1.1	2.7	29.6	3.5	27.2	25.9	10.1
脸颊	144	1.1	3.4	39.4	2.7	15.4	26.9	11.2
前胸	122	1.3	2.6	29.7	5.4	24.9	25.7	10.3
后背	84	2.2	2.0	35.9	4.5	17.4	27.4	10.6
胳膊	76	4.8	4.3	34.3	2.4	18.4	27.7	8.1
腋下	57	4.3	4.5	47.1	1.9	7.6	24.9	9.6
腿	57	6.3	6.0	44.6	1.5	10.2	23.1	8.1

注: CH = 胆固醇; CE = 胆甾醇酯; TG = 甘油三酸酯; DG = 甘油二酸酯; FA = 游离脂肪酸; WE = 蜡酯; SQ = 角鲨烯。

通过荧光标记法研究表明,胆固醇、胆甾醇酯和游离脂肪酸来源于人体表皮,而不是由皮脂腺分泌形成;角鲨烯、蜡酯、甘油三酸酯和磷脂是由皮脂腺分泌形成的。皮脂会受到空气氧化或者细菌分解的作用而发生变化,如汗液中的主要游离脂肪酸是由甘油三酸酯水解产生的。如果服用抗生素,会使得细菌

活性降低，继而使得游离脂肪酸的含量减少。表 2.5 列举了不同研究机构对皮脂成分的研究结果。

表 2.5 皮脂腺分泌皮脂的化学成分（百分比含量）

皮脂成分	文献 22 (%)	文献 23 (%)	文献 24 (%)	文献 25 (%)	文献 26 (%)	文献 27 (%)
甘油酯	43.2	46.4	31.7	35.4	16.1	33
脂肪酸	16.4	16.0	29.6	27.2	33.0	30
蜡酯	25.0	21.5	21.8	22.6	25.3	22
胆甾醇酯	2.1	2.9	3.3	2.5	2.0	2
胆固醇	1.4	1.8	2.4	0.7	3.8	2
角鲨烯	12.0	11.4	12.8	11.6	19.9	10

脂肪酸大部分是由皮脂腺分泌的皮脂经过水解作用形成的，主要由甘油三酯和蜡酯水解形成，脂肪酸在皮脂中的含量为 15% ~ 25%。一个人在不同时间分泌的脂肪酸含量以及种类是不同的，会受到饮食、身体状态、周围环境等因素的影响。汗液中大概 50% 的脂肪酸是饱和脂肪酸，以 C₁₆ 与 C₁₄ 为主要的碳链形式。

3. 各研究机构对指纹残留物的研究结果^[28]

英国内政部（United Kingdom Home Office）对指纹的研究有着悠久的历史，在过去的 35 年里，其与许多研究机构合作，对指纹残留物进行研究。其研究表明，残留物成分中包括：氯离子 1.0 ~ 15.0μg；钙离子 0.03 ~ 0.3μg；硫 0.02 ~ 0.2μg；尿素 0.4 ~ 1.8μg；乳酸 9.0 ~ 10.0μg；氨基酸 1.0μg；苯酚 0.06 ~ 0.25μg；钠 0.2 ~ 6.9μg；钾 0.2 ~ 5.0μg；氨水 0.2 ~ 0.3μg。另外，指纹中氯离子含量会随着年龄的改变而变化，随着年龄的增长，氯离子含量会降低。指纹残留物中油脂成分的含量如下：角鲨烯 14.6%，胆固醇 3.8%，脂肪酸 37.6%，蜡酯（含甘油二酯）25%，甘油三酸酯（含甘油一酸酯、胆甾醇酯）21%。

美国橡树岭国家实验室（Oak Ridge National Laboratory）致力于儿童指纹残留物成分与成年人之间差别的研究。儿童指纹残留物中包含更多的挥发性物质，所以指纹保留的时间较短，不会超过两天。儿童指纹残留物中含量高于成人的是胆固醇，使用异丙醇作为提取剂，还可提取到几种长链脂肪酸。该机构同时得到特殊的研究结果，在成人的指纹残留物中检测出尼古丁，即使在数周前就停止吸烟，也可以检测到微量的尼古丁。同时，在一些提供者的指纹中还检测出乙醇和吗啡。