



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2015

Etude de la composition initiale et du vieillissement des traces digitales :

Vers le développement d'une méthode de datation ?

Aline Girod

Aline Girod, 2015, Etude de la composition initiale et du vieillissement des traces digitales : vers le développement d'une méthode de datation ?

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive <http://serval.unil.ch>
Document URN : urn:nbn:ch:serval-BIB_A237E1EA75839

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.



UNIL | Université de Lausanne
Ecole des Sciences Criminelles

Thèse de doctorat

**Etude de la composition initiale et du
vieillessement des traces digitales :**

Vers le développement d'une méthode de datation ?

Study of the initial composition and aging of fingerprints:

Towards the development of a fingerprint dating method?

Présentée pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences en science
forensique par

Aline Girod

Lausanne, 2015

Série Criminalistique LXVI
ISBN 2-940098-70-0



UNIL | Université de Lausanne
Ecole des Sciences Criminelles

Thèse de doctorat

**Etude de la composition initiale et du
vieillissement des traces digitales :**

Vers le développement d'une méthode de datation ?

Study of the initial composition and aging of fingerprints:

Towards the development of a fingerprint dating method?

Présentée pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences en science
forensique par

Aline Girod

Lausanne, 2015

Série Criminalistique LXVI
ISBN 2-940098-70-0

Unil

UNIL | Université de Lausanne
Ecole des sciences criminelles
bâtiment Batochime
CH-1015 Lausanne

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de Mme Aline Girod, candidate au doctorat en science forensique, intitulée

*« Étude de la composition initiale et du vieillissement des traces digitales:
vers le développement d'une méthode de datation? »*

Le Président du Jury



Professeur Pierre Esseiva

Lausanne, le 13 juillet 2015

Pour moi, la vie est un long poème que l'on écrit soi-même.

Ce manuscrit achevé en est sans aucun doute une strophe compliquée mais passionnée, dont la rédaction m'a permis d'affûter ma plume afin de la faire virevolter, pleine de légèreté, sur les milliers de feuilles de papier que j'espère encore marquer de mon tracé.

Aline, le 24 septembre 2015

Remerciements

Les remerciements... toujours quelque chose que l'on garde pour la fin en se disant « Facile ! », mais quand on y arrive, le syndrome de la page blanche se fait sentir... Pas qu'il n'y ait personne à remercier, bien au contraire, mais réussir à retranscrire sur le papier plus de cinq années d'échanges, d'encouragements, de prises de tête, de brainstorming très sérieux entrecoupés de rires salutaires et j'en passe, et bien ce n'est pas une mince affaire! Mais, comme disait l'autre, « quand il faut y aller, il faut y aller! », donc... c'est parti!

Tout d'abord, bien sûr, il m'a fallu trouver un sujet de thèse et une personne pour me guider dans cette aventure. J'ai trouvé ces deux éléments grâce à la professeure Céline Weyermann et son projet sur la datation des traces en science forensique, projet financé par le fonds national suisse de la recherche scientifique que je tiens à remercier au passage (PP00P1_123358/1). Céline, je te remercie de m'avoir engagée sur ce projet et de m'avoir laissé mener cette recherche à ma manière, tout en commentant tous mes écrits de manière détaillée. Merci également de m'avoir donné les moyens de participer à plusieurs conférences internationales ainsi que de partir un semestre me mettre la tête à l'envers au pays des kangourous pour y mener une partie de ma recherche ! Le sang ayant afflué à haut débit dans mon cerveau (pour garder l'image de la « tête à l'envers » au premier degré donc...), ce séjour en Australie a sans aucun doute grandement contribué à la forme actuelle de ma thèse, tout en m'enrichissant d'expériences scientifiques et humaines inestimables !

Une recherche ne se conduisant jamais seule et rarement à deux, d'autres personnes ont également marqué ce travail de leurs traces – ou devrais-je plutôt dire empreintes ? – à savoir, ordonnées géographiquement de la personne la plus éloignée à la plus proche de Lausanne :

- **Professeur Claude Roux**, Directeur du Center of Forensic Science de l'University of Technology (UTS) de Sydney en Australie, en sa qualité de membre externe de mon comité de thèse. Claude, merci pour ton accueil à l'UTS et pour ton soutien et tes précieux conseils tout au long de ce séjour et jusqu'à la fin de ce travail de doctorat. Merci également pour ta confiance et ton « aussie style », toujours détendu et confiant.
- **Monsieur Robert Ramotowsky**, Chief Forensic Chemist au sein des services secrets américains, en sa qualité de membre externe de mon comité de thèse. Thank you Robert for all your comments and advices during the redaction of our articles and for our very fruitful conversations.
- **Professeur Christophe Champod** de l'Ecole des Sciences Criminelles, en sa qualité de membre interne de mon comité de thèse. Christophe, merci pour tes conseils tout au long de ce doctorat et pour tes questions, parfois dérangementes mais tellement pertinentes qu'elles m'ont toujours permis d'avancer en améliorant mon travail et en me forgeant un esprit critique indispensable à tout chercheur.

- **Professeur Pierre Esseiva**, Co-Directeur de l'Ecole des Sciences Criminelles, en sa qualité de Président de mon comité de thèse. Pierre, merci pour tous tes conseils de chimie toujours fort appréciés et, bien entendu, merci également d'avoir présidé mon comité de thèse.

De plus, en prenant ici le parti d'être d'une honnêteté à toute épreuve, une thèse, c'est également beaucoup, beaucoup de doutes, de choses qui ne marchent pas ou encore que l'on ne comprend pas, d'envies de tout recommencer, ou même de tout arrêter... Dans ces moments-là, il faut une équipe de collègues et d'amis de choc capable de vous donner la solution peut-être, mais surtout de vous aider, soutenir, écouter ou même gronder (gentiment) si nécessaire! Ainsi, je tiens à remercier :

- Mes **collègues** de bureaux, de couloirs, de cafètes à Lausanne et Sydney, pour votre accueil, les pauses toujours très nécessaires, les apéros improvisés, les échanges passionnés sur mon doctorat... ou sur autre chose, mais toujours très constructifs!
- Un grand merci à mes **donneurs** de traces digitales, et tout particulièrement à mes petits préférés, les donneurs 3 et 19, dont je tairai les noms jusqu'au bout mais qui se reconnaîtront sans aucun doute.
- Meinen **neuen Kollegen der KT-Mannschaft vom Kanton Aargau** und ihren Chef, Adrien Cordier. Danke für euren freundlichen Empfang und für die Teilung eurer Kenntnisse. Dazu noch einen besonderen Dank für all die Kuchen, die immer wieder im Rapportraum « erschienen », und die mir am Abend (wenn noch was übrig war...) die Motivation gegeben haben, die letzten Zeilen dieser Doktorarbeit zu schreiben.
- Mes **amis et amies** d'ici et d'ailleurs pour avoir tout simplement toujours été là, en live ou par Skype (merci Skype !), pour avoir refait le monde des milliers de fois avec moi à toute heure du jour et de la nuit et pour m'avoir fait rire, boire, manger, danser et encore rire ! Comme je souhaite vous nommer mais que je ne sais pas par qui commencer, j'ai décidé de vous classer par ordre alphabétique... Pas très original, je vous l'accorde, mais au moins cette énumération a le mérite de ne donner aucun ordre d'importance si ce n'est aux lettres de vos prénoms! Un énoorme merci donc à : Andy, Anne, Alex, Aurèle, Dadou, kleine Dani, Du, Flore, Helmut, Jenny, John, Juan, Kate, Laura, Marie C., Marie D., Marie M., Miguel, Nat, Nici, Sarah, Stef , Stefan et Tat.

Maintenant, mes parents... Il n'y a pas vraiment de mots pour vous remercier de m'avoir soutenue depuis toujours dans tout ce que j'ai fait et également dans cette aventure doctorale que vous avez vécue aussi intensément que moi puisque vous avez partagé toutes mes humeurs, et ce sans broncher ! **Tit Pa, Mutti**, merci pour absolument tout, je ne serais jamais arrivée jusqu'ici sans votre soutien indéfectible. Et bien sûr, merci à vous aussi, **Mumu, Carlito, Coco** et **Elio**, pour tous les bons moments passés ensemble, la relecture de mes écrits et les gâteaux Barbapapa partagés !

Und der Beste zum Schluss... Danke dir **Schatzi**, für deine unbegrenzte Unterstützung, auch wenn es 1000 km zwischen uns gab. Danke, dass du all meine Launen ertragen hast und dass du immer an mich geglaubt hast! Schlussendlich noch einen besonderen Dank dafür, dass du mich während des Schreibens dieser Doktorarbeit immer wieder gefüttert hast, und zwar mit meinen liebsten österreichischen Spezialitäten: Kaiserfrühstück, Käsekrainer, Zwiebelrostbraten, Krenaufstrich und Bier! ☺

Résumé

«Quel est l'âge de cette trace digitale?» Cette question est relativement souvent soulevée au tribunal ou lors d'investigations, lorsque la personne suspectée admet avoir laissé ses empreintes digitales sur une scène de crime mais prétend l'avoir fait à un autre moment que celui du crime et pour une raison innocente. Toutefois, aucune réponse ne peut actuellement être donnée à cette question, puisqu'aucune méthodologie n'est pour l'heure validée et acceptée par l'ensemble de la communauté forensique. Néanmoins, l'inventaire de cas américains conduit dans cette recherche a montré que les experts fournissent tout de même des témoignages au tribunal concernant l'âge de traces digitales, même si ceux-ci sont majoritairement basés sur des paramètres subjectifs et mal documentés. Il a été relativement aisé d'accéder à des cas américains détaillés, ce qui explique le choix de l'exemple. Toutefois, la problématique de la datation des traces digitales est rencontrée dans le monde entier, et le manque de consensus actuel dans les réponses données souligne la nécessité d'effectuer des études sur le sujet.

Le but de la présente recherche est donc d'évaluer la possibilité de développer une méthode de datation objective des traces digitales. Comme les questions entourant la mise au point d'une telle procédure ne sont pas nouvelles, différentes tentatives ont déjà été décrites dans la littérature. Cette recherche les a étudiées de manière critique, et souligne que la plupart des méthodologies reportées souffrent de limitations prévenant leur utilisation pratique. Néanmoins, certaines approches basées sur l'évolution dans le temps de composés intrinsèques aux résidus papillaires se sont montrées prometteuses. Ainsi, un recensement détaillé de la littérature a été conduit afin d'identifier les composés présents dans les traces digitales et les techniques analytiques capables de les détecter. Le choix a été fait de se concentrer sur les composés sébacés détectés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) ou par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Des analyses GC/MS ont été menées afin de caractériser la variabilité initiale de lipides cibles au sein des traces digitales d'un même donneur (intra-variabilité) et entre les traces digitales de donneurs différents (inter-variabilité). Ainsi, plusieurs molécules ont été identifiées et quantifiées pour la première fois dans les résidus papillaires. De plus, il a été déterminé que l'intra-variabilité des résidus était significativement plus basse que l'inter-variabilité, mais que ces deux types de variabilité pouvaient être réduits en utilisant différents pré-traitements statistiques s'inspirant du domaine du profilage de produits stupéfiants. Il a également été possible de proposer un modèle objectif de classification des donneurs permettant de les regrouper dans deux classes principales en se basant sur la composition initiale de leurs traces digitales. Ces classes correspondent à ce qui est actuellement appelé de manière relativement subjective des « bons » ou « mauvais » donneurs. Le potentiel d'un tel modèle est élevé dans le domaine de la recherche en traces digitales, puisqu'il permet de sélectionner des donneurs représentatifs selon les composés d'intérêt.

En utilisant la GC/MS et la FTIR, une étude détaillée a été conduite sur les effets de différents facteurs d'influence sur la composition initiale et le vieillissement de molécules lipidiques au sein des traces digitales. Il a ainsi été déterminé que des modèles univariés et multivariés pouvaient être construits pour décrire le vieillissement des composés cibles (transformés en paramètres de vieillissement par pré-traitement), mais que certains facteurs d'influence affectaient ces modèles plus sérieusement que d'autres. En effet, le donneur, le substrat et l'application de techniques de révélation semblent empêcher la construction de modèles reproductibles. Les autres facteurs testés (moment de déposition, pression, température et illumination) influencent également les résidus et leur vieillissement, mais des modèles combinant différentes valeurs de ces facteurs ont tout de même prouvé leur robustesse dans des situations bien définies. De plus, des traces digitales-tests ont été analysées par GC/MS afin d'être datées en utilisant certains des modèles construits. Il s'est avéré que des estimations correctes étaient obtenues pour plus de 60 % des traces-tests datées, et jusqu'à 100% lorsque les conditions de stockage étaient connues. Ces résultats sont intéressants mais il est impératif de conduire des recherches supplémentaires afin d'évaluer les possibilités d'application de ces modèles dans des cas réels.

Dans une perspective plus fondamentale, une étude pilote a également été effectuée sur l'utilisation de la spectroscopie infrarouge combinée à l'imagerie chimique (FTIR-CI) afin d'obtenir des informations quant à la composition et au vieillissement des traces digitales. Plus précisément, la capacité de cette technique à mettre en évidence le vieillissement et l'effet de certains facteurs d'influence sur de larges zones de traces digitales a été investiguée. Cette information a ensuite été comparée avec celle obtenue par les spectres FTIR simples. Il en a ainsi résulté que la FTIR-CI était un outil puissant, mais que son utilisation dans l'étude des résidus papillaires à des buts forensiques avait des limites. En effet, dans cette recherche, cette technique n'a pas permis d'obtenir des informations supplémentaires par rapport aux spectres FTIR traditionnels et a également montré des désavantages majeurs, à savoir de longs temps d'analyse et de traitement, particulièrement lorsque de larges zones de traces digitales doivent être couvertes.

Finalement, les résultats obtenus dans ce travail ont permis la proposition et discussion d'une approche pragmatique afin d'aborder les questions de datation des traces digitales. Cette approche permet ainsi d'identifier quel type d'information le scientifique serait capable d'apporter aux enquêteurs et/ou au tribunal à l'heure actuelle. De plus, le canevas proposé décrit également les différentes étapes itératives de développement qui devraient être suivies par la recherche afin de parvenir à la validation d'une méthodologie de datation des traces digitales objective, dont les capacités et limites sont connues et documentées.

Abstract

“How old is this fingerprint?” This question is relatively often raised in trials when suspects admit that they have left their fingerprints on a crime scene but allege that the contact occurred at a time different to that of the crime and for legitimate reasons. However, no answer can be given to this question so far, because no fingerprint dating methodology has been validated and accepted by the whole forensic community. Nevertheless, the review of past American cases highlighted that experts actually gave/give testimonies in courts about the age of fingerprints, even if mostly based on subjective and badly documented parameters. It was relatively easy to access fully described American cases, thus explaining the origin of the given examples. However, fingerprint dating issues are encountered worldwide, and the lack of consensus among the given answers highlights the necessity to conduct research on the subject.

The present work thus aims at studying the possibility to develop an objective fingerprint dating method. As the questions surrounding the development of dating procedures are not new, different attempts were already described in the literature. This research proposes a critical review of these attempts and highlights that most of the reported methodologies still suffer from limitations preventing their use in actual practice. Nevertheless, some approaches based on the evolution of intrinsic compounds detected in fingerprint residue over time appear to be promising. Thus, an exhaustive review of the literature was conducted in order to identify the compounds available in the fingerprint residue and the analytical techniques capable of analysing them. It was chosen to concentrate on sebaceous compounds analysed using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) or Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

GC/MS analyses were conducted in order to characterize the initial variability of target lipids among fresh fingerprints of the same donor (intra-variability) and between fingerprints of different donors (inter-variability). As a result, many molecules were identified and quantified for the first time in fingerprint residue. Furthermore, it was determined that the intra-variability of the fingerprint residue was significantly lower than the inter-variability, but that it was possible to reduce both kind of variability using different statistical pre-treatments inspired from the drug profiling area. It was also possible to propose an objective donor classification model allowing the grouping of donors in two main classes based on their initial lipid composition. These classes correspond to what is relatively subjectively called “good” or “bad” donors. The potential of such a model is high for the fingerprint research field, as it allows the selection of representative donors based on compounds of interest.

Using GC/MS and FTIR, an in-depth study of the effects of different influence factors on the initial composition and aging of target lipid molecules found in fingerprint residue was conducted. It was determined that univariate and multivariate models could be build to

describe the aging of target compounds (transformed in aging parameters through pre-processing techniques), but that some influence factors were affecting these models more than others. In fact, the donor, the substrate and the application of enhancement techniques seemed to hinder the construction of reproducible models. The other tested factors (deposition moment, pressure, temperature and illumination) also affected the residue and their aging, but models combining different values of these factors still proved to be robust. Furthermore, test-fingermarks were analysed with GC/MS in order to be dated using some of the generated models. It turned out that correct estimations were obtained for 60% of the dated test-fingermarks and until 100% when the storage conditions were known. These results are interesting but further research should be conducted to evaluate if these models could be used in uncontrolled casework conditions.

In a more fundamental perspective, a pilot study was also conducted on the use of infrared spectroscopy combined with chemical imaging in order to gain information about the fingerprint composition and aging. More precisely, its ability to highlight influence factors and aging effects over large areas of fingerprints was investigated. This information was then compared with that given by individual FTIR spectra. It was concluded that while FTIR-Cl is a powerful tool, its use to study natural fingerprint residue for forensic purposes has to be carefully considered. In fact, in this study, this technique does not yield more information on residue distribution than traditional FTIR spectra and also suffers from major drawbacks, such as long analysis and processing time, particularly when large fingerprint areas need to be covered.

Finally, the results obtained in this research allowed the proposition and discussion of a formal and pragmatic framework to approach the fingerprint dating questions. It allows identifying which type of information the scientist would be able to bring so far to investigators and/or Justice. Furthermore, this proposed framework also describes the different iterative development steps that the research should follow in order to achieve the validation of an objective fingerprint dating methodology, whose capacities and limits are well known and properly documented.

Table des matières

CHAPITRE 1: Introduction	1
1.1 Contexte : le temps, la science forensique et la datation des traces	1
1.2 But général et organisation du contenu	2
CHAPITRE 2: Etat de l'art	4
2.1 Datation des traces digitales	4
2.1.1 Revue de cas	4
2.1.2 Méthodes existantes	5
2.1.2.1 Informations d'enquête.....	5
2.1.2.2 Variation des caractéristiques physiques dans le temps	6
2.1.2.3 Variation des caractéristiques chimiques dans le temps.....	7
2.1.3 Discussion intermédiaire	8
2.2 Composition des traces digitales	9
2.2.1 Définitions.....	9
2.2.2 Composition initiale.....	10
2.2.3 Vieillissement.....	11
2.2.4 Facteurs d'influence.....	12
2.2.5 Techniques analytiques	13
2.2.6 Discussion intermédiaire	14
CHAPITRE 3: Objectifs pratiques	15
3.1 Remarques liminaires	15
3.2 Objectif 1 : Etude par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS)	16
3.2.1 Etape 1 : Préparation des échantillons et méthode d'analyse	16
3.2.2 Etape 2 : Composition initiale	17
3.2.3 Etape 3 : Vieillissement et facteurs d'influence.....	18
3.3 Objectif 2 : Etude par microspectroscopie infrarouge (μ-FTIR) et imagerie chimique (CI) .	19
3.3.1 Etape 1 : Méthodes d'analyse.....	19
3.3.2 Etape 2 : Composition initiale, vieillissement et facteurs d'influence par FTIR	19
3.3.3 Etape 3 : Composition par imagerie chimique.....	20
3.4 Objectif 3 : Formalisation d'une approche de datation	20
CHAPITRE 4: Etude par GC/MS	22
4.1 Composition lipidique initiale des traces digitales	22
4.1.1 Etude qualitative.....	22
4.1.2 Etude quantitative	24
4.1.3 Etude de la variabilité de lipides cibles	25
4.1.4 Discussion intermédiaire	27
4.2 Vieillissement des composés lipidiques et impact des facteurs d'influence	28
4.2.1 Choix et définitions	28
4.2.2 Effets des facteurs <i>connus</i> : donneur, substrat et technique de révélation	30
4.2.3 Effets des facteurs <i>inconnus</i> : conditions de déposition et environnementales	32
4.2.4 Estimation de l'âge de traces-tests.....	36
4.2.5 Discussion intermédiaire	41

CHAPITRE 5: Etudes par μ-FTIR et FTIR-CI.....	43
5.1 Résultats obtenus par μ-FTIR.....	43
5.1.1 Composition initiale.....	43
5.1.2 Vieillessement et facteurs d'influence.....	44
5.1.3 Discussion intermédiaire.....	48
5.2 Résultats obtenus par FTIR couplée à l'imagerie chimique.....	48
5.2.1 Principales constatations visuelles.....	48
5.2.2 Discussion intermédiaire.....	50
CHAPITRE 6: Discussion générale.....	52
6.1 Eléments clés pour le développement de la recherche.....	52
6.1.1 Composés cibles et techniques analytiques.....	53
6.1.2 Paramètres et modèles de vieillissement.....	53
6.1.3 Modèles d'interprétation et étapes de validation.....	55
6.2 Formalisation d'une approche de datation.....	55
6.2.1 Traces de question (spécimen).....	56
6.2.2 Matériel de comparaison.....	57
6.3 Développements et perspectives.....	58
CHAPITRE 7: Conclusion.....	61
CHAPITRE 8: Bibliographie.....	63
Annexes I – Articles.....	72
Article 1 : La datation des traces digitales (partie I) : revue critique.....	72
Article 2: Fingerprint dating : legal considerations, review of the literature and practical proposition.....	83
Article 3 : Composition of fingerprint residue : a qualitative and quantitative review.....	110
Article 4 : Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS.....	137
Article 5 : Aging of target lipid parameters in fingerprint residue using GC/MS: Effects of influence factors and perspectives for dating purposes.....	164
Article 6 : Fingerprint initial composition and aging using Fourier transform infrared spectroscopy (μ -FTIR).....	191
Article 7 : Can FTIR-chemical imaging be used to investigate differences in the residue distribution of natural fingerprints due to pressure and time ?.....	220
Article 8 : La datation des traces digitales (partie II) : proposition d'une approche formelle....	234
Annexe II – Informations complémentaires.....	254
Questionnaire distribué aux donneurs.....	254
Précisions sur la validation de la méthode GC/MS.....	257
Répétabilité.....	257
Robustesse.....	257
Sensibilité : limites de détection (LoD) et de quantification (LoQ).....	261
Précisions sur la validation de la méthode μ -FTIR.....	262

CHAPITRE 1: Introduction

1.1 Contexte : le temps, la science forensique et la datation des traces

Le temps est une notion encore aporétique pour les nombreux domaines l'étudiant depuis des millénaires, comme la physique ou la philosophie, ceci principalement de par sa nature insaisissable, irréversible et relative [1-6]. Ce temps indéfini permet toutefois d'exprimer différentes choses, dont notamment la durée, la succession et la simultanéité [3]. Ces trois concepts interagissent et se mêlent constamment dans la vie de tous les jours et font également partie intégrante de la science forensique. En effet, cette science cherche à reconstruire, à posteriori, une situation ayant existé pour une certaine durée à un certain moment, découlant d'une succession d'événements antérieurs et influençant une succession d'événements postérieurs, tout en se modifiant également selon d'autres événements simultanés (adapté de [7]). Cette description empirique de la science forensique montre donc bien l'importance du temps dans son application.

De manière concrète, la problématique du temps en science forensique s'illustre notamment dans les cas où il est nécessaire de déterminer le moment d'un crime (par exemple lors d'un cambriolage effectué durant l'absence des habitants), l'âge d'une personne (afin de se prononcer sur l'existence d'un crime ou sa qualification), d'un objet ou encore d'une trace. Deux auteurs se sont récemment penchés sur ces questions, en cherchant à les formaliser afin de proposer des pistes de recherche concrètes dans le domaine de la datation d'évènements ou de traces [8]. Trois approches différentes mais complémentaires ont ainsi été définies et passent par l'étude :

- de *marqueurs temporels numériques* ou *contextuels* : les premiers comprennent par exemple les dates et heures d'un événement sur une vidéo, alors que les seconds correspondent à la date de mise sur le marché/de naissance d'un objet/d'une personne.
- d'une *chronologie* : afin de déterminer par exemple dans quel ordre les traces ont été déposées, ou dans quel ordre des événements se sont déroulés.
- de la *cinétique de vieillissement* : afin d'analyser l'altération de propriétés intrinsèques des traces dans le temps. Si la cinétique de vieillissement est reproductible et modélisable, il est alors envisageable de dater des traces physiques.

Cette dernière approche, l'étude de la *cinétique de vieillissement*, concerne donc principalement la problématique de la datation de traces physiques. Cette problématique est essentielle dans les cas où une trace est prélevée, identifiée, mais que le moment de sa création/de son dépôt est remis en cause. De manière générale, la possibilité d'estimer l'âge d'une trace physique permet donc également de se prononcer sur sa pertinence, puisqu'une trace pertinente est définie comme étant liée au crime [9], ou encore comme ayant été laissée par le criminel durant son méfait [10]. Toutefois, malgré l'importance de ces

questions de datation, peu de travaux publiés leur sont consacrées – notamment dans le cas des traces digitales et des résidus de tir [11-13] – ou alors les résultats obtenus sont contradictoires, comme dans le domaine des encres [14]. Ceci est probablement dû aux obstacles liés à ce type d'études. En effet, les modifications occasionnées par le temps et sur lesquelles les recherches tentent de baser l'estimation de l'âge des traces physiques (*vieillesse*) sont influencées par différents facteurs impossibles à maîtriser et dont les effets exacts sont, pour la plupart, multiples et inconnus (comme par exemple les effets des conditions environnementales). Ces éléments rendent donc ces études longues et fastidieuses, mais démontrent ainsi d'autant plus la nécessité de multiplier les recherches sur le sujet. Il s'agit en effet d'explorer les réelles possibilités et limitations afin de tendre au développement de méthodes applicables dans la pratique et acceptées par la communauté forensique, ce qui est loin d'être le cas actuellement.

La thèse présentée ici traite de la notion de datation des traces physiques en science forensique de manière ciblée, en abordant **la problématique spécifique de la datation des traces digitales**. Ces traces sont en effet très fréquemment rencontrées lors de l'investigation de nombreux types de cas différents, mais très peu de recherches traitent de la possibilité de les dater [11, 12]. Pourtant, les réflexions sur la datation des traces digitales ne sont pas récentes puisque des auteurs en font déjà part au début du siècle passé, comme par exemple Heindl [15] dans son étude sur la persistance des traces digitales exposées à plusieurs conditions environnementales. Toutefois, l'existence de nombreuses « croyances » complique la situation, comme notamment celle prétendant qu'une trace est fraîche lorsqu'une bonne qualité de révélation est obtenue suite à l'application de poudre [15]. De plus, la complexité des analyses à mener et les difficultés d'interprétation des observations effectuées découragent les recherches et/ou les amènent à se focaliser sur les défis techniques, sans traiter réellement d'une application pratique de la datation des traces digitales. De ce fait, l'étude développée ici propose d'aborder ce sujet de manière à la fois fondamentale et pragmatique, en gardant en tête les réalités de l'investigation forensique.

1.2 But général et organisation du contenu

Le but général de cette thèse s'exprime ainsi :

Etudier la possibilité de développer une méthode de datation des traces digitales basée sur l'analyse de certains composés chimiques intrinsèques et sur la modélisation de leur vieillissement, en identifiant clairement son potentiel et ses limitations tout en tenant compte des aspects de contexte pratique de l'investigation forensique.

Afin d'atteindre ce but, un état de l'art précis a été effectué sur les méthodes de datation des traces digitales existantes et sur les composés présents dans les résidus papillaires (**Chapitre 2**). Cette étude de la littérature a permis la définition d'objectifs détaillés (**Chapitre 3**) conduisant à la récolte de résultats à l'aide de deux techniques analytiques différentes (**Chapitres 4 et 5**). La discussion de ces résultats a abouti à une réflexion sur la définition d'une approche pragmatique de datation des traces digitales (**Chapitre 6**). Enfin, une conclusion revenant sur les principaux résultats obtenus dans cette recherche est présentée (**Chapitre 7**), suivie de la bibliographie de ce document (**Chapitre 8**).

Introduction

Durant cette recherche doctorale, un effort particulier a été mis dans la rédaction et publication d'articles concernant l'état de l'art, les résultats ainsi que leur discussion. Ainsi, le choix a été fait de former les chapitres de ce manuscrit en rédigeant des résumés détaillés de chacun de ces articles et d'insérer ces derniers en Annexe (**Annexe I**), en conservant leur langue et mise en page (numérotation des titres, des figures, des tables et des notes de bas de page) originales.

De plus, diverses informations complémentaires concernant principalement les aspects méthodologiques de ce travail sont également présentées dans une seconde annexe à ce manuscrit (**Annexe II**).

CHAPITRE 2: Etat de l'art

2.1 Datation des traces digitales

Ce chapitre se base sur les articles suivants (Annexe I) :

Article 1 : Girod, A. et Weyermann, C. (2013). *La datation des traces digitales (partie I) : revue critique*. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique, 66 (3), 364-377.

Article 2 : Girod A., Ramotowski R., Lambrechts S., Misrielal, P., Aalders M. et Weyermann C. (2015). *Fingermark dating : legal considerations, review of the literature and practical propositions*. Forensic Science international (en révision par les co-auteurs).

2.1.1 Revue de cas

Lorsqu'une personne suspectée admet avoir laissé ses traces digitales sur le lieu d'un crime mais ce à un autre moment que celui incriminé et pour une raison légitime, la question de l'âge de ces traces devient un point crucial pour la résolution du cas en question. Ce genre de scénario est relativement fréquemment rencontré durant l'investigation ou au tribunal lors du procès. Le présent recensement de cas a révélé qu'à l'heure actuelle, cette problématique est abordée de plusieurs manières différentes, particulièrement selon l'expert consulté.

Aux Etats-Unis, de nombreux experts ont déjà tenté de répondre à cette interrogation en se basant principalement sur leur expérience. En effet, sans prétendre proposer ici une liste exhaustive, environ 28 cas ont été recensés dans lesquels le témoignage d'un expert – fondé uniquement sur son expertise – s'est révélé important dans l'établissement des faits. A titre d'exemple, mentionnons les cas *Hearn v. State*¹ (cambriolage), *Commonwealth v. Schroth*² (meurtre) et *Armstrong v. State*³ (cambriolage). Dans ces cas, les personnes suspectées se défendaient en affirmant avoir déposé leurs traces digitales sur la scène de crime avant que ce dernier ne se produise. Toutefois, les experts de l'accusation ont affirmé que les traces de question avaient respectivement 10-24 heures, 6-12 heures et étaient fraîches, ceci en considérant notamment la rapidité et qualité de révélation des traces digitales suite à l'application de méthodes de détection (principalement des poudres). Il est également intéressant de noter ici que dans le cas *Commonwealth v. Schroth*, l'expert a tout d'abord

¹ Hearn v. State, 483 S.W.2d 461 (1972).

² Commonwealth v. Schroth, 435 A.2d 148; 495 Pa. 561 (1981).

³ Armstrong v. State, 742 P.2d 565 (1987).

témoigné qu'il n'existait pas de méthode fiable pour dater des traces digitales, avant de tout de même avancer un âge très précis pour la trace de question.

Dans d'autres cas américains, la problématique de la datation des traces digitales a conduit à la formulation d'un jugement allant dans le sens de la défense. Par exemple, dans les cas *United States v. Collon*⁴ (cambriolage à main armée) et *Matter of J.M.C, Jr.*⁵ (cambriolage), la question de l'âge de traces digitales développées respectivement sur une carte indiquant l'emplacement du cambriolage et sur une bombonne de parfum d'ambiance retrouvée près de la voie d'accès s'est posée. Les experts consultés ont témoigné respectivement que les traces pouvaient avoir été déposées depuis une période de temps indéfinie (au moins plusieurs mois) et depuis plus d'une année. Suite à ces témoignages, les tribunaux respectifs ont observé que, ces objets étant mobiles, ils avaient pu être touchés de manière totalement innocente pour une raison non liée au crime. Il a donc été conclu que l'information apportée par la découverte de ces traces digitales, qu'elles puissent être datées ou non, ne suffisait pas à condamner les personnes suspectées.

En Europe, bien que l'accès aux résumés de cas jugés soit plus difficile, la datation des traces digitales est tout autant controversée qu'aux Etats-Unis. En effet, alors que certains experts témoignent de la fraîcheur d'une trace digitale en se basant sur la qualité de sa révélation à la poudre notamment, d'autres avancent qu'il est impossible de se prononcer sur l'âge de telles traces, opinion reprise par la plupart des avocats de la défense⁶.

2.1.2 Méthodes existantes

Les quelques exemples de cas mentionnés ci-dessus soulignent le manque de consensus flagrant dans la manière actuelle de gérer la question de la datation des traces digitales, ainsi que l'importance donnée aux témoignages d'experts, alors que ceux-ci se basent sur des notions relativement subjectives. Le développement d'une méthode de datation est donc nécessaire à l'harmonisation de la situation. Plusieurs auteurs ont tenté un tel développement et les différentes études résultantes ont été recensées dans ce travail, puis classées en trois catégories, centrées soit sur l'utilisation (1) des informations d'enquête, (2) de la variation des caractéristiques physiques dans le temps ou (3) de la variation des caractéristiques chimiques dans le temps. Ces études sont reprises et résumées ci-après.

2.1.2.1 Informations d'enquête

L'utilisation des informations d'enquête offre la possibilité d'une datation indirecte sur la base de marqueur temporel contextuel [8]. Ceci permet notamment de déterminer l'âge maximal d'une trace [11, 16, 17]. Par exemple, si une trace digitale est retrouvée sur une surface lavée habituellement toutes les semaines, son âge maximal ne peut être que d'une semaine. Ce type d'information est utile afin d'éviter de tirer des conclusions erronées sur l'âge d'une trace en se basant notamment uniquement sur son apparence, comme relaté dans différents cas réels [18-23]. Toutefois, la datation indirecte peut être erronée puisque l'information peut être incomplète, fautive, voire même falsifiée.

⁴ *United States v. Collon*, 426 F.2d 939 (1970).

⁵ *Matter of J.C.M., Jr.*, 502 A.2d 472 (1985).

⁶ Communications personnelles d'experts suisses, suédois et autrichiens travaillant dans des services d'identité judiciaire ou unités équivalentes.

2.1.2.2 Variation des caractéristiques physiques dans le temps

La datation des traces digitales par l'étude des variations des caractéristiques physiques dans le temps comprend l'analyse du nombre de minuties et de pores, de la largeur des vallées ou des crêtes ou encore de la qualité de révélation d'une trace digitale. Certaines études ont effectivement montré que le nombre de minuties/pores diminuait avec le temps, que la largeur des vallées augmentait (et donc celle des crêtes diminuait) et que la qualité/clarté des traces diminuait [17, 24-26]. Toutefois, les modifications précitées peuvent également être influencées par différents facteurs, tels que le donneur lui-même, les conditions environnementales et surtout la qualité initiale de la trace. Ces effets ne sont pourtant que rarement, voire jamais, mentionnés dans les études [27-33]. De plus, de nombreux cas ont reporté la révélation de vieilles traces digitales (par exemple, 2, 15 ou même 55 ans) montrant une très bonne qualité et un grand nombre de minuties/pores, ce qui remet en question la possibilité de dater les traces en se basant sur ces paramètres [20, 32, 34-39]. Des études soutiennent également ces exemples de cas [40-43], puisqu'aucune différence significative reproductible n'a été notée au niveau du détail des crêtes entre des traces fraîches ou âgées de plusieurs semaines, qu'elles aient été révélées à la poudre ou non.

Une autre méthode de datation des traces digitales utilisée depuis 1970 en routine en Pologne s'intéresse également aux caractéristiques morphologiques, tout en prenant en compte bon nombre de facteurs d'influence [44-46]. En effet, une base de données d'images de traces de différentes personnes déposées sur des surfaces lisses et non absorbantes et vieilles dans des conditions différentes a été constituée afin de servir de comparaison lors de la datation d'une trace de question. Le résultat des comparaisons est présenté sous forme de probabilité, mais peu de détails sont donnés quant au modèle probabiliste utilisé, ce qui fut critiqué [47]. Cette méthode comporte donc des limitations puisqu'elle est uniquement applicable aux traces visibles à l'œil nu et apposées sur des surfaces lisses, mais de plus amples détails sur l'évaluation des traces et l'expression des résultats seraient nécessaires afin de se prononcer de manière informée sur son véritable potentiel.

Une méthode plus récente consiste à utiliser un capteur chromatique à lumière blanche (*chromatic white light sensor* ou *sensor CWL*) pour mesurer les différences de contraste entre les crêtes d'une trace digitale et le fond d'un substrat lisse. Il a en effet été observé que ce contraste diminuait sur une période de 24h et était ainsi modélisable sous forme de courbe de vieillissement [48]. Toutefois, lors de tests incluant plusieurs donneurs et un vieillissement plus long, des variations importantes sont apparues, rendant difficile la construction de modèles reproductibles. De plus, il a également été constaté que des contaminations telles que des poussières se déposaient sur les traces avec le temps et compliquaient l'obtention de résultats pertinents. Cette méthode comporte donc des limitations puisqu'elle n'est applicable que pour des traces laissées sur des surfaces lisses. De plus, des courbes de vieillissement reproductibles n'ont été obtenues que sur une période de 24h, et ce en conditions de laboratoire contrôlées. Des investigations plus détaillées doivent donc être menées afin d'évaluer cette méthodologie.

Enfin, mentionnons encore une dernière approche utilisant l'étude de la diminution de la charge électrique des résidus papillaires après déposition. Cette diminution est proportionnelle au temps, mais dépendante de la surface et affectée par différents facteurs d'influence qui n'ont pas été précisément étudiés jusqu'à présent [49]. Ainsi, des recherches

supplémentaires sont encore nécessaires afin de déterminer si ce type de mesures peut effectivement être à la base du développement d'une méthode de datation.

2.1.2.3 Variation des caractéristiques chimiques dans le temps

La première méthode de datation des traces digitales rapportée dans la littérature et utilisant la variation de caractéristiques chimiques dans le temps est celle proposée par Angst aux alentours des années 1960 [50]. Celle-ci se base sur l'étude de la migration des ions chlorures dans le papier, migration mise en évidence par l'application de nitrate d'argent. L'estimation de l'âge des traces passait alors par une appréciation de la diffusion de ces ions ; plus la diffusion était étalée, plus la trace était considérée comme âgée. Cette méthode n'a pas été investiguée plus en détails, certainement à cause des possibilités d'application restreintes (uniquement sur des surfaces poreuses), de la grande variabilité de la diffusion selon les conditions environnementales et de l'appréciation subjective de l'étalement de la diffusion.

Cette première étude mise à part, les autres méthodes recensées proposent toutes des procédures similaires visant à mesurer analytiquement les modifications de composés chimiques intrinsèques aux traces digitales en fonction du temps.

Entre les années 1970 à 1990, des tentatives ont été menées en utilisant la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [51, 52] ou encore la CCM combinée avec la spectroscopie de luminescence [53-55], afin de détecter des modifications dues au temps. Toutefois, ces méthodes ne se sont pas montrées concluantes car les composés d'intérêt n'ont pas pu être identifiés et les techniques analytiques atteignaient très vite leurs limites de détection lorsque peu de matériel était présent dans les résidus papillaires. L'étude de la luminescence des traces digitales a été reprise récemment, et il est supposé que les composés luminescents présents dans les traces fraîches puissent être des protéines liées à l'acide aminé tryptophane [56, 57]. Basé sur un ratio entre ces protéines et d'autres produits d'oxydation encore non identifiés, il a été possible de construire des modèles de vieillissement permettant une estimation de l'âge de traces âgées de 0 à 21 jours déposées par des hommes, et ce avec une erreur de 1.9 jours [58]. Toutefois, seuls 55% des traces d'hommes analysées ont effectivement pu être datées, et aucune trace de femmes. De plus, afin d'obtenir un signal suffisant, plusieurs traces ont été apposées l'une sur l'autre et seules des surfaces poreuses ont été testées. Ces éléments soulignent le caractère préliminaire de ces résultats et ne témoignent pas de la découverte d'une méthode de datation applicable dans la pratique, comme le laissent entendre les auteurs. Des études supplémentaires sont donc nécessaires afin d'évaluer cette méthodologie de manière détaillée.

La fin des années 1990 a été marquée par des développements technologiques importants, notamment l'avènement de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) et celui des colonnes à haute température permettant la séparation de composés peu volatils, tels que les lipides. Les lipides et acides aminés présents dans les traces digitales ont ainsi pu être étudiés plus en détails et les premières approches de datation potentielles tirant parti de ces analyses ont été mentionnées dans la littérature [33, 59-62]. L'étude des lipides, notamment le squalène, le cholestérol, les acides gras et certains esters de cire, a révélé des cinétiques de vieillissement mesurables et modélisables par des courbes de vieillissement exponentielles. Toutefois, des facteurs d'influences tels que les conditions environnementales affectent ce vieillissement et ainsi la

reproductibilité de la modélisation [33, 59]. Ceci correspond donc à la limitation principale d'une méthode de datation basée sur la modélisation du vieillissement de composés cibles. La possibilité d'effectuer des ratios de composés a été proposée et a montré un potentiel intéressant pour réduire la variabilité des résidus et ainsi obtenir des courbes de vieillissement reproductibles [33, 62]. Cette voie de recherche pourrait donc s'avérer particulièrement intéressante.

A partir des années 2000, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) s'est multipliée pour étudier la composition des traces digitales [63-71]. De plus, cette technique a également été testée dans le contexte de l'étude du vieillissement des résidus papillaires, mais de manière très peu intensive puisqu'une seule publication a effectivement traité de ce sujet, sans toutefois faire part de résultats très concluants [69]. Il serait toutefois intéressant de multiplier les études sur le sujet afin d'évaluer plus en détails le potentiel de cette technique dans le développement d'une méthode de datation des traces digitales, car l'avantage de cette méthode est d'être non-destructive.

Enfin, les dix dernières années ont été marquées par le développement de techniques d'imagerie chimique et de spectrométrie de masse avancée couplées à différentes méthodes d'ionisation, offrant de grandes possibilités pour l'analyse et la visualisation des composés présents dans les traces digitales. Concernant l'imagerie chimique, aucune application n'a encore fait état de l'étude détaillée du vieillissement des traces digitales. Par contre, l'utilisation de la spectrométrie de masse par désorption-ionisation assistée par matrice (MALDI-MS) a permis de modéliser le vieillissement d'un lipide (acide oléique) sur sept jours par la construction de courbes de vieillissement [72]. De plus, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a permis de dater une trace digitale relativement à un dépôt d'encre (c'est-à-dire déterminer si l'encre avait été déposée avant ou après la trace digitale) [73]. Toutefois, aucune méthode de datation concrète n'a été proposée en utilisant une de ces techniques, ceci certainement à cause de leur complexité et de leur coût encore inadaptés à une application dans un contexte forensique réel. Toutefois, ces techniques analytiques ont les capacités d'ouvrir de nouvelles voies de recherche encore inexploitées.

2.1.3 Discussion intermédiaire

Il existe un manque de consensus généralisé dans les réponses apportées aux questions de datation des traces digitales posées durant l'investigation forensique et/ou lors de procès au tribunal. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au sein même de la communauté forensique, aucun groupe de travail ou association d'experts ne s'est jamais clairement exprimé sur le sujet, cultivant ainsi une situation peu claire.

Cette problématique n'étant pas récente, différentes tentatives de développement de méthodes de datation ont été rapportées dans la littérature. Toutefois, la plupart se sont principalement focalisées sur la problématique technique de récolte des données, sans considérer le contexte d'utilisation forensique réel. Ces méthodes n'abordent donc en général que peu, voire pas du tout, les problématiques liées à une application pratique. Ceci s'illustre notamment par un évènement récent, à savoir le retrait d'un article publié dans *Science and Justice*. En effet, cette publication⁷ faisait état d'une méthodologie de datation des traces digitales basée sur le vieillissement de composés sébacés prête à être appliquée

⁷ González Amorós B., de Puit M. (2014). A model study into the effects of light and temperature on the degradation of fingerprint constituents. *Science and Justice*, retiré.

dans un futur proche selon les auteurs, alors qu'elle ne reposait que sur l'analyse de standards de lipides, et non pas de traces digitales. Cet article a été retiré et n'est donc plus disponible, mais cette constatation souligne bien le manque de compréhension de la problématique de la datation dans des conditions réalistes. De plus en plus de groupes de recherche semblent s'intéresser à la question de la datation des traces digitales, ce qui est encourageant, mais l'effort de recherche est encore peu coordonné. En effet, une étude sur la composition des traces digitales et les liens avec la datation a été publiée par l'auteure en 2012⁸, et un article très similaire vient d'être publié dans un autre journal, alors qu'il ne contient que très peu d'informations nouvelles [74]. Ceci met en exergue le manque de systématique et d'échanges dans ce domaine, ce qui ne favorise pas son développement.

Une approche semble toutefois montrer un potentiel intéressant, à savoir celle tirant parti de l'analyse du vieillissement de certains composés intrinsèques en utilisant différentes techniques analytiques, comme notamment la GC/MS et/ou la FTIR. Il est en effet intéressant d'étudier plus en détail la composition des traces digitales, les facteurs l'influençant ainsi que la robustesse de la modélisation de son vieillissement afin de déterminer dans quelle mesure l'estimation de l'âge de traces digitales est possible. Pour ces raisons, cette voie de recherche a été poursuivie dans la présente recherche doctorale.

2.2 Composition des traces digitales

Ce chapitre se base sur l'article suivant (Annexe I) :

Article 3: Girod, A., Ramotowski, R. et Weyermann, C. (2012). *Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review*. Forensic Science International, 223 (1-3), 10-24.

De plus, les études pertinentes publiées entre 2012 (année de l'article précité) et le premier semestre de 2015 (rendu du présent manuscrit) ont également été considérées dans ce chapitre.

2.2.1 Définitions

L'approche de datation se basant sur l'étude du vieillissement de composés intrinsèques ayant été choisie pour cette recherche doctorale, un compte-rendu de la littérature sur la composition des traces digitales a été effectuée afin de permettre d'orienter le choix du type de composés cibles et des techniques analytiques.

La composition intrinsèque des traces digitales est un système variable et complexe évoluant dans le temps de la composition initiale (juste après déposition, $t=0$) à la composition âgée (c'est-à-dire l'évolution de la composition initiale dans le temps, $t>0$). De plus, ce système est influencé par différents facteurs groupés en cinq catégories (Figure 1). De nombreuses molécules entrent dans cette composition et sont principalement sécrétées par les glandes sudoripares eccrines et sébacées présentes dans le derme. Une partie minoritaire de ces

⁸ Girod A., Ramotowski R. et Weyermann C. (2012). Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review. Forensic Science International. 223 (1-3); 10-24.

composés provient également du processus de desquamation de l'épiderme (résidus de nature eccrine) et du film hydrolipidique à sa surface (résidus de nature sébacée).

Les sections suivantes se consacrent donc à la description détaillée de la composition des traces digitales en se concentrant sur les composés de nature eccrine et sébacée. La composition initiale, le vieillissement et les effets des facteurs d'influence sont décrits, tout comme les techniques analytiques capables d'analyser ces composés.

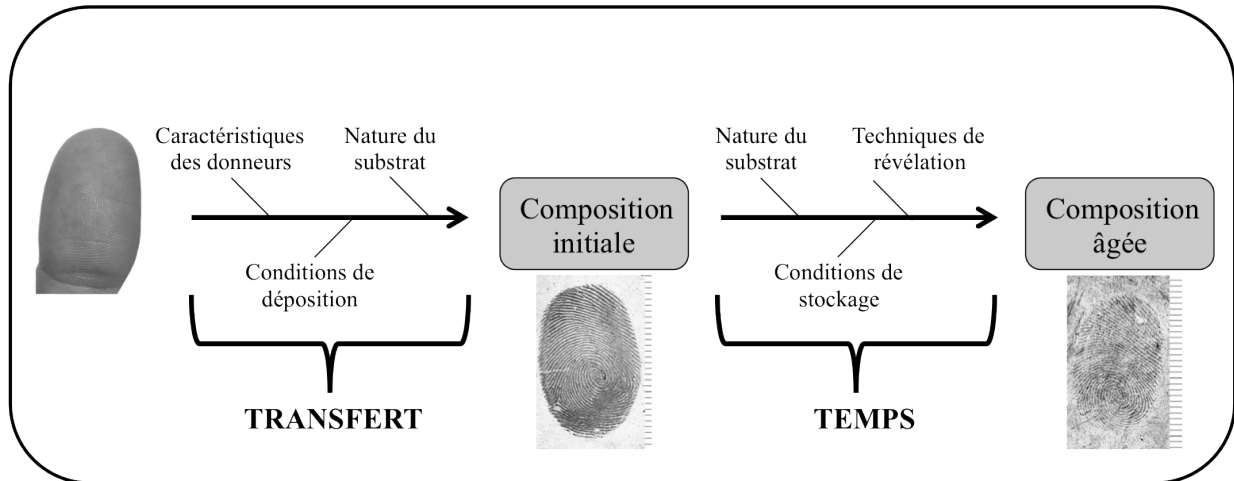


Figure 1: Représentation schématique de la composition des traces digitales affectée par différents facteurs d'influence et évoluant de (1) la composition initiale résultant du transfert des résidus entre le doigt et le substrat à (2) la composition âgée émergeant suite au passage du temps.

2.2.2 Composition initiale

Concernant les composés de nature eccrine, les protéines/polypeptides sont le groupe de molécules majoritaire dans les résidus papillaires frais et le contenu protéinique total a été estimé à 384 µg par trace. Toutefois, seules cinq protéines ont pu être identifiées jusqu'à présent, à savoir l'albumine, la dermcidine, la cathepsine D ainsi que les kératines 1 et 10, ceci à cause de la complexité des analyses [75, 76]. Seize acides aminés ont également été identifiés dans les traces digitales, dont le plus abondant s'avère être la sérine [60, 61, 77-80]. Une variabilité relativement importante a été notée concernant les abondances relatives de ces acides aminés au sein des résidus de vingt donneurs différents [80]. L'acide lactique, le phénol, l'acide urique, la créatinine, certaines vitamines (dont la choline) ainsi que l'urée sont des composés organiques également identifiés dans les résidus papillaires [69, 77, 78, 81-83]. Des composés inorganiques, principalement inertes et donc peu intéressants pour la recherche dans le domaine des traces digitales, ont également été détectés, à savoir des chlorures, du sodium, du potassium, de l'ammoniac et des ions ammonium, du calcium, des sulfures et du magnésium [50, 81, 84-86].

Des composés lipidiques sont également présents dans les traces digitales fraîches, ceux-ci provenant du film hydrolipidique de l'épiderme ainsi que du sébum sécrété par les glandes sébacées. Ces dernières sont présentes sur tout le corps sauf sur les mains et les pieds, mais leurs sécrétions se retrouvent toutefois dans les résidus papillaires par contact des mains avec les autres surfaces du corps. Le sébum contient en majorité des acides gras, des esters de cire, des glycérides, du squalène (et ses dérivés) et du cholestérol, tous dans des quantités de l'ordre du nanogramme par trace. Les acides gras forment 37.6% des composés lipidiques retrouvés dans les résidus papillaires frais et 23 espèces saturées et insaturées

contenant de 8 à 24 carbones ont été identifiées [33, 52, 59-62, 73, 83, 87-92]. Les esters de cire et diglycérides représentent 25% des composés lipidiques mais très peu d'études se sont intéressées à ces espèces et peu, voire aucune donnée quantitative n'est disponible. 24 esters de cire saturés et insaturés ont été identifiés, formés d'alcools gras de 12-20 carbones et d'acide gras de 14-18 carbones [62, 88, 89]. Les mono et triglycérides forment 21% des résidus lipidiques, mais n'ont pas été fréquemment ciblés dans les recherches publiées. Seuls les triglycérides ont fait l'objet d'une étude détaillée permettant l'établissement d'une liste de 25 molécules contenant des acides gras de 14 à 18 carbones saturés ou insaturés [93]. Le squalène est le précurseur de nombreux stéroïdes naturels, dont notamment le cholestérol, et plusieurs études ont identifié ces deux composés dans les traces digitales [33, 52, 59, 61, 62, 64, 66, 68, 69, 73, 77, 79, 81, 83, 88, 89, 91, 94, 95]. De plus, le squalène est très réactif puisqu'il contient plusieurs insaturations et ramifications, c'est pourquoi des produits d'oxydation (hydroperoxydes et époxydes) ont également été détectés dans les résidus papillaires frais [33, 64, 69, 77, 88, 95].

2.2.3 Vieillessement

Les différents composés ou types de composés mentionnés ci-dessus ont été identifiés dans des traces digitales fraîches. Toutefois, les traces vieillissent, ce qui provoque des changements dans leur composition dus à des processus chimiques, biologiques ou encore physiques. Ces changements ont le plus souvent été étudiés dans le contexte du développement de nouvelles techniques de révélation [11, 59, 68, 69, 77, 81, 84, 88, 96, 97] ainsi que, dans une moindre mesure, dans le cadre du développement de méthodes de datation [11, 30, 33, 44, 81].

Le vieillissement des sécrétions de nature eccrine se traduit majoritairement par la perte de l'eau formant le 99% de ces sécrétions et conduisant notamment au phénomène de solidification des traces digitales dans le temps, par perte de leur humidité. Concernant les composés présents, les protéines sont apparemment relativement stables dans le temps [76]. Les acides aminés montrent un vieillissement se traduisant par une diminution de leur quantité, et il en va de même pour l'urée. Ces diminutions sont toutefois peu reproductibles [85]. Les chlorures semblent subir un vieillissement sous forme de diffusion dans le papier, ce qui avait d'ailleurs été investigué dans l'optique du développement d'une méthode de datation des traces digitales dans les années 1960 [50], sans succès. Concernant les autres composés inorganiques, peu de données sont disponibles, mais il semble que ceux-ci soient majoritairement inertes. De manière générale, très peu d'études se sont focalisées sur le vieillissement des composés de nature eccrine au sein des résidus papillaires, ce qui crée un manque important de connaissances sur le sujet.

Concernant les lipides, leur vieillissement se traduit principalement par leur dégradation et donc par la diminution de leur quantité dans le temps, notamment en ce qui concerne le squalène, le cholestérol et les acides gras, et ce de manière relativement reproductible [33, 59, 88]. De plus, en se dégradant par des processus microbiens notamment, le squalène participe à la formation d'époxydes, de cétones, d'alcools et d'hydroperoxydes par réaction avec l'oxygène. Concernant les acides gras, il a été noté que les plus longs se retrouvaient dans les traces digitales fraîches alors que les plus courts étaient majoritairement détectés dans les traces plus âgées. Les acides gras les plus courts sont donc potentiellement des produits de dégradation des acides les plus longs [59]. Le cholestérol subit également des dégradations dans le temps, et des composés tels que les cholestadiènes ou les

cholestérols peuvent émerger, bien qu'ils n'aient jamais été catégoriquement détectés dans les résidus [88]. Enfin, il a également été observé qu'avec le temps, les molécules lipidiques insaturées se transformaient en molécules saturées, ce qui participe également à la solidification des traces digitales, les composés saturés ayant une structure cristalline ordonnée et donc dure.

Deux recherches ont étudié la survie des traces digitales sur des surfaces lisses de manière plus pratique en s'inspirant de cas réels [22, 23]. Il a ainsi été démontré que certaines traces digitales pouvaient « se fixer » sur des surfaces métalliques suite à une interaction entre les composés lipidiques et un revêtement de peinture, et ainsi survivre et être révélées plus de deux ans après leur déposition sur un cadre de fenêtre extérieur [23]. De plus, il a également été démontré que les résidus sébacés des traces digitales résistaient fréquemment à l'application de produits de nettoyage [22]. Ces exemples montrent donc que le vieillissement de l'apparence des traces digitales ne semble pas observable de manière catégorique.

2.2.4 Facteurs d'influence

En plus de varier dans le temps, les composés présents dans les traces digitales varient sous les effets de différents facteurs d'influence classés dans les cinq catégories suivantes: les caractéristiques du donneur, les conditions de déposition, la nature du substrat, les conditions environnementales et les techniques de révélation appliquées (Figure 1). Des recherches, non-exhaustives, sur l'effet de certains de ces facteurs d'influence ont déjà été menées.

Il a ainsi été reporté que l'âge, la consommation ou le contact avec des médicaments ou autres substances, l'état psychologique et le régime (*caractéristiques du donneur*) influençaient la composition des traces digitales, notamment au niveau des lipides et chlorures [33, 59, 62, 68, 69, 77, 81, 84, 88, 89, 96, 98-101].

La pression, la durée de contact avec le substrat et le doigt utilisé (*conditions de déposition*) semblent également affecter la composition eccrine de traces digitales fraîches [81, 84, 101, 102]. Le lavage des mains fait également partie des *conditions de déposition* affectant la composition initiale des résidus papillaires [81, 101].

La porosité du substrat affecte sa capacité à retenir les résidus papillaires (*nature du substrat*) et est dépendante de sa texture, sa structure physico-chimique, sa courbure, sa température, ainsi que des forces électrostatiques et de l'énergie libre de surface [84, 100, 101, 103, 104]. Plus le substrat est poreux, plus les forces d'adhésion sont grandes et plus les composés des traces digitales migrent profondément dans le substrat. Il s'est en effet avéré que les quantités de squalène et cholestérol retrouvées dans des substrats poreux étaient supérieures à celles détectées dans des traces digitales déposées sur du verre [33].

Les *conditions environnementales* influencent également très clairement la composition des résidus papillaires. Les températures élevées favorisent la dégradation des esters, des acides aminés et de l'urée ainsi que la production de produits volatils [69, 77, 97, 101, 105]. Le squalène et les acides gras disparaissent plus rapidement dans des traces exposées à la lumière que dans celles stockées dans la nuit [59], alors que ni les acides aminés, ni l'urée ne montrent de photo-dégradation [105]. L'effet de l'humidité sur les composés des traces digitales n'a pas été étudié en détail [101], mais la qualité de révélation par nitrate d'argent de traces exposées à une haute humidité (~80%) s'avère moins bonne qu'à humidité normale (~50%) [84], ce qui témoigne de l'influence de ce facteur sur la composition. Les effets de la poussière, les frottements et la circulation de l'air n'ont jamais été précisément

étudiés, mais ces facteurs ont sans doute également un effet sur la composition des traces digitales. En 2013, l'effet d'une exposition au vide sur les lipides et l'eau présents dans les traces digitales a été investigué à l'aide de la GC/MS et de l'ATR-FTIR [71]. Il a ainsi été démontré que les traces digitales perdaient environ 26% de leur masse après une exposition au vide. La détection des traces à l'aide de méthodes de révélation impliquant une exposition sous vide (comme par exemple la déposition métallique sous vide ou VMD) est donc à considérer avec prudence si des analyses chimiques subséquentes sont nécessaires. Enfin, l'*application de techniques de révélation* affecte le squalène, le cholestérol et le myristate de myristyle (ester de cire) présents dans les traces digitales, ceci à cause de l'ajout de contaminations (poudre) ou de la diminution des quantités de lipides (pertes dues aux bains d'indanediones) [62].

2.2.5 Techniques analytiques

Pour obtenir les résultats mentionnés ci-dessus, les études précitées ont appliqué différentes techniques analytiques, selon les composés ciblés.

Pour les résidus de nature eccrine, les principales techniques utilisées sont :

- l'électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS-page), cumulée ou non avec un transfert de protéines (western blot)
- la photométrie de flamme
- la chromatographie sur couche mince (CCM)
- la chromatographie liquide à haute performance (HPLC)
- la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)
- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- la spectroscopie Raman
- la spectrométrie de masse par désorption-ionisation laser simple (LDI) ou assistée par surface (SALDI) couplée à un analyseur à temps de vol (TOF/MS)

Pour les composés sébacés, les techniques suivantes ont été recensées :

- la CCM
- la GC/MS
- la FTIR simple ou couplée à de l'imagerie chimique
- la spectrométrie de masse par LDI simple ou assistée par surface ou par matrice (SALDI ou MALDI) ou encore couplée à une (désorption-) ionisation par électro-spray ((D)ESI) associée ou non à de l'imagerie chimique
- la chromatographie en phase liquide par ionisation chimique à pression atmosphérique couplée à la spectrométrie de masse (LC-APCI/MS).

Le nombre de techniques analytiques étant important et croissant avec les développements technologiques constants, il est difficile de déterminer quelle/s technique/s est/sont la/les plus adaptée/s pour l'étude des résidus papillaires. Afin de tenter d'apporter une réponse à cette question, une étude comparative a effectué l'analyse de traces digitales à l'aide de nombreuses techniques analytiques différentes [106]. Deux techniques de spectrométrie de masse avancées récemment développées ont été utilisées⁹, ainsi que quatre techniques plus connues, à savoir la spectroscopie photo-électronique X (XPS), la MALDI/MS, la GC/MS et

⁹ La spectrométrie de masse à ionisation secondaire couplée à un analyseur à temps de vol avec un faisceau d'ions primaires de 0.35 pA (TOF-SIMS) ou accéléré à une énergie de 3 MeV (MEV-SIMS).

l'imagerie chimique basée sur la FTIR par réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Toutes les techniques testées ont permis l'obtention de résultats qualitatifs et quantitatifs comparables, sauf la MALDI pour laquelle la quantification n'était pas possible. Les techniques de spectrométrie avancée et la XPS se sont toutefois avérées les plus complexes et coûteuses, permettant une utilisation dans un environnement académique mais limitant fortement les applications pratiques. Concernant les composés analysés, l'imagerie par ATR-FTIR a permis la visualisation de lipides, la GC/MS a permis l'analyse d'acides aminés et de composés sébacés, la MALDI a détecté des lipides et protéines/peptides, alors que la spectrométrie avancée et la XPS ont permis d'analyser les éléments inorganiques. Enfin, la comparaison s'est également portée sur la préparation des échantillons. L'imagerie chimique par ATR-FTIR, la spectrométrie avancée et la XPS n'en demandent aucune et sont donc considérées comme des techniques non-destructives, alors que la GC/MS et la MALDI requièrent respectivement l'extraction des traces digitales et leur recouvrement par une matrice, ce qui est chronophage et destructif.

2.2.6 Discussion intermédiaire

Les sections ci-dessus démontrent la complexité et variabilité de la composition des traces digitales et de leur vieillissement, ce qui a d'ailleurs été souligné à nouveau dans un compte-rendu récent sur le sujet [63]. De plus, malgré les études existantes, une connaissance approfondie est toujours manquante dans ce domaine. Cette connaissance est pourtant nécessaire à la science forensique afin de poursuivre deux objectifs principaux nécessitant l'identification de composés cibles : le développement de procédés de révélation et de méthodes de datation.

Dans l'optique du développement d'une méthode de datation des traces digitales, il est particulièrement nécessaire de conduire des recherches plus approfondies sur la composition des résidus papillaires, en se focalisant particulièrement sur la collecte de données quantitatives, les cinétiques de vieillissement des composés et les effets des facteurs d'influence. Les composés de nature eccrine et sébacée peuvent s'avérer intéressants dans ce contexte. Toutefois, il semble que le vieillissement des lipides soit plus catégoriquement détectable que celui des acides aminés, ce qui pourrait être un avantage dans la construction de modèles de vieillissement. Concernant les techniques analytiques, au vu des résultats obtenus par les études recensées, la GC/MS semble particulièrement intéressante car elle est accessible à moindre coût et capable d'analyser des composés de nature sébacée et eccrine sur tout type de substrat, et ce de manière qualitative et quantitative. Toutefois cette technique est destructive. Ainsi, afin de pouvoir conserver les traces suite à leur analyse et ainsi permettre l'étude d'une même trace à des âges différents, des techniques de spectroscopie telle que la FTIR, couplées ou non à de l'imagerie chimique, peuvent s'avérer plus adaptées.

CHAPITRE 3: Objectifs pratiques

3.1 Remarques liminaires

Suite à l'état de l'art présenté au chapitre précédent, deux choix importants ont été opérés concernant la nature des composés étudiés ainsi que les techniques analytiques utilisées.

La présente étude se concentre uniquement sur **les composés lipidiques** présents dans les traces digitales, et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les lipides étant hydrophobes, ils ne s'évaporent pas avec la partie aqueuse des résidus papillaires et peuvent ainsi potentiellement subsister plus longtemps que les principaux composés des sécrétions eccrines. Ensuite, dans l'optique de récolter des données utiles à la mise en place d'une méthode de datation des traces digitales, il est nécessaire de choisir des composés se modifiant avec le temps de manière reproductible, ce qui a pu être observé pour les lipides [33, 59], mais pas pour les acides aminés ni les protéines, à la connaissance de l'auteure. De plus, il a été démontré que les lipides pouvaient être analysés de manière efficace à l'aide de techniques analytiques de routine, alors que les résidus des sécrétions eccrines demandent l'utilisation de techniques de pointe plus complexes et onéreuses. Enfin, les études préliminaires les plus prometteuses sur la datation des traces digitales se sont focalisées sur l'analyse des lipides par GC/MS et ont obtenu des résultats encourageants [33].

Quant aux techniques analytiques, la **chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)** ainsi que la **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)** ont été sélectionnées. La GC/MS a été choisie car cette technique a très souvent été utilisée pour l'analyse des résidus lipidiques en fournissant des résultats reproductibles. De plus, les dernières études prometteuses concernant la datation des traces digitales ont été menées par GC/MS [33]. La FTIR a quant à elle été choisie pour sa simplicité d'utilisation et son coût réduit, ainsi que pour sa complémentarité avec la GC/MS. En effet, alors que la GC/MS permet l'identification précise de composés sur n'importe quel substrat, la FTIR ne détecte de manière optimale que des liaisons atomiques de traces déposées sur des surfaces réfléchives et non-poreuses. Toutefois, la FTIR est non-destructive pour les traces digitales et ne demande qu'une préparation des échantillons minimale et un temps d'analyse court, alors que la GC/MS nécessite l'extraction des résidus en utilisant des solvants – ce qui est destructif pour les traces – et comprend des étapes d'analyse bien plus longues. De plus, la FTIR peut se coupler à l'imagerie chimique, permettant ainsi théoriquement d'explorer spatialement la composition des traces digitales. Ceci a d'ailleurs été testé dans cette recherche doctorale, en effectuant une étude pilote au sein de l'University of Technology de Sydney, cette université possédant l'appareillage nécessaire et ayant accueilli l'auteure pour un séjour scientifique.

3.2 Objectif 1 : Etude par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS)

Comme la GC/MS est une technique analytique bien connue et décrite dans de nombreux ouvrages spécialisés, son fonctionnement ne sera pas détaillé ici, mais le lecteur intéressé peut se référer à différents ouvrages spécialisés comme celui de Mahuzier pour la GC [107], ainsi qu'à des sites internet proposant des modules e-learning très complets, comme par exemple celui de la CHROMacademy¹⁰.

3.2.1 Etape 1 : Préparation des échantillons et méthode d'analyse

Cette étape de développement et validation a été effectuée avec un seul donneur et avait pour but d'obtenir des protocoles de préparation des échantillons pour les substrats poreux et lisses, ainsi qu'une méthode d'analyse des composés lipidiques répétable et robuste. Les conditions opératoires utilisées dans ce projet se sont basées sur les paramètres mentionnés dans des études précédentes [33, 62], puis ont été développées et optimisées à partir de différentes publications mentionnées dans l'Etat de l'art [59, 88, 96] et d'observations réalisées en cours d'analyse. Les protocoles de préparation des échantillons (déposition et extraction) et les paramètres de la méthode analytique sont détaillés dans les publications relatant les résultats obtenus (Annexe I, Articles 4 et 5). De plus, la répétabilité, robustesse, et sensibilité (limites de détection *LoD* et de quantification *LoQ* de composés choisis) des analyses ont été mesurées et contrôlées durant toutes les expérimentations selon les principes énoncés dans différents ouvrages et articles de référence [108-113] (Annexe II, Précisions sur la validation de la méthode GC/MS).

Durant l'étape de développement de la méthode analytique, différents choix ont dû être opérés, sans que ceux-ci n'apparaissent toutefois dans les résultats obtenus. C'est pourquoi ces choix sont brièvement mentionnés et justifiés ci-dessous.

Tout d'abord, concernant la préparation des échantillons, il a été décidé de ne pas investiguer l'utilisation d'agents dérivatisants, pourtant proposée par certains auteurs pour l'analyse de lipides [59, 83, 88]. Ce choix a été fait en se basant sur des études publiées récemment n'utilisant aucun dérivatisant tout en montrant une résolution des pics largement suffisante [33, 62]. Seuls les esters de cire semblent produire des pics de moins bonne résolution, ce qui peut s'expliquer par leurs points d'ébullition élevé. Toutefois, les dérivatisants généralement utilisés pour l'analyse de lipides, à savoir le MSTFA¹¹, le BSTFA¹² et le BSTFA+1% TMS¹³ (réactifs de silylation) ainsi que le diazométhane (réactif de méthylation), n'ont pas pour cible les esters de cire [107]. L'utilisation de réactifs de trans-estérifications pourrait potentiellement améliorer l'analyse des molécules d'esters de cire, mais leurs effets sur les autres lipides ne semblent pas optimaux (site de DiscoverySciences, rebaptisé GRACE¹⁴).

Ensuite, pour l'étape de chromatographie, seul le mode d'injection *splitless* a été utilisé, celui-ci permettant l'injection de l'entièreté de l'échantillon. Le second mode existant, le mode *split*, n'injecte en effet qu'une partie définie de ce dernier [107]. Ce choix a été réalisé

¹⁰ <http://www.chromacademy.com/gc-training.html>. Dernière consultation : 20.03.2015

¹¹ N – Methyl – N – (trimethylsilyl) trifluoroacetamide

¹² N, O – Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide

¹³ Trimethylsilyle

¹⁴ <https://grace.com/en-us>. Dernière consultation: 20.03.2015

car le matériel à analyser dans la présente recherche, les lipides, est présent en quantités infimes dans les traces digitales (de l'ordre du nanogramme par trace). Il est alors nécessaire d'injecter la totalité de l'échantillon extrait afin de maximiser le signal.

Enfin, lors de l'analyse par spectrométrie de masse, seul le mode FULL SCAN (balayage total) a été exploité. Ce mode permet d'étudier la composition globale des échantillons en balayant une large série de masses définies par l'analyste [114]. Ceci est particulièrement utile lorsqu'il s'agit de choisir des composés cibles au préalable inconnus. En utilisant le second mode principal existant, le mode SIM (Selected Ion Monitoring), seuls quelques ions précis et spécifiques à certaines molécules peuvent être analysés. Ce mode d'analyse est donc avantageux lorsque les composés ciblés ont déjà été identifiés et que leurs temps de rétention sont connus. Dans cette recherche, il s'agissait d'analyser la composition des traces digitales fraîches, âgées et ayant subi différents facteurs d'influence, ce qui ne permettait pas de connaître les composés d'intérêt au préalable, d'où la conduite des analyses en mode FULL SCAN uniquement.

3.2.2 Etape 2 : Composition initiale

Cette étape a été conduite afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition initiale lipidique des résidus des traces digitales de 25 donneurs (détails donnés dans la Table 1, p. 22), ceci après avoir obtenu l'accord de la commission d'éthique du canton de Vaud¹⁵. Les conditions de déposition et la nature du substrat ont été maintenues constantes au cours de cette expérimentation. Il a ainsi été possible d'étudier l'intra-variabilité (variabilité entre les traces digitales d'un même donneur) et l'inter-variabilité (variabilité entre les traces de donneurs différents) de lipides présents dans la composition initiale des résidus papillaires dues uniquement aux attributs propres à chacun des donneurs. Une information complète sur les donneurs et leurs caractéristiques pouvant influencer la composition des résidus (comme par exemple la prise de médicament ou le contact avec une substance particulière) a été récoltée à l'aide d'un questionnaire approuvé par la commission d'éthique du canton de Vaud (Annexe II, Questionnaire distribué aux donneurs).

L'étude *qualitative* visait principalement à établir une liste de composés lipidiques présents dans les résidus papillaires, afin d'identifier des molécules d'intérêt pour cette recherche. De plus, il s'agissait également d'évaluer la variabilité de ces composés et d'investiguer différents moyens statistiques pour la diminuer, comme l'utilisation de rapports entre les aires des pics par exemple (approche *semi-quantitative*) [33, 62]. Enfin, cette étape avait également pour objectif d'étudier la possibilité de classer les donneurs selon la composition de leurs résidus papillaires en utilisant l'analyse par partitionnement hiérarchique de données (*hierarchical cluster analysis* ou *HCA*) [115]. Cette classification pourrait en effet être utile dans tout type de recherche sur les traces digitales, afin de connaître la qualité des donneurs utilisés.

L'étude *quantitative* s'est portée quant à elle uniquement sur certains composés représentatifs des principaux lipides, ceci afin d'apporter une connaissance manquant au domaine, comme souligné dans l'Etat de l'art.

¹⁵ Protocole 313/11, accepté en septembre 2011.

3.2.3 Etape 3 : Vieillessement et facteurs d'influence

Cette étape a été menée afin d'étudier le vieillissement des composés d'intérêt identifiés lors de l'étape précédente, et ce en utilisant les traces digitales de quatre donneurs connus (car classifiés précédemment).

De plus, différents facteurs d'influence ont été appliqués aux traces digitales de ces donneurs lors de leur récolte ou durant leur vieillissement, à savoir des moments de déposition, des pressions et des substrats différents, ainsi qu'une exposition à la lumière ou à l'obscurité et l'application de poudre de révélation. Ceci dans l'optique d'identifier des paramètres dont le vieillissement peut être modélisé de manière reproductible malgré les effets de facteurs d'influence afin de servir d'outil dans le développement d'une méthode de datation des traces digitales. Ces paramètres sont nommés *paramètres de vieillissement* dans la suite de ce document. Le choix a été fait de se concentrer uniquement sur des paramètres de vieillissement semi-quantitatifs, c'est-à-dire utilisant des rapports d'aires entre différents composés. Des analyses quantitatives n'ont donc pas été conduites durant cette troisième étape.

Afin de modéliser la valeur des paramètres de vieillissement dans le temps, plusieurs outils statistiques ont été appliqués : la classification des échantillons par analyse en composante principale (PCA) [115, 116], la construction de courbes de régression exponentielles univariées [33] et le calcul de régressions des moindres carrés partiels (PLSR) [115, 117]. La reproductibilité de ces modèles a été évaluée pour un vieillissement maximal d'environ 30 jours. Ce vieillissement a été choisi en se basant sur des études précédentes mentionnant une diminution importante des composés après un mois mais soulignant la nécessité d'entreprendre des analyses plus rapprochées pour plus de précisions [3].

Une fois les modèles de vieillissement construits, ceux-ci ont été évalués en tentant de dater des traces tests. La SIMCA (Soft Independent Modelling of class Analogy), une méthode statistique de classification supervisée basée sur l'analogie de classes obtenues suite à la PCA [115, 116] a ainsi été appliquée afin d'associer les traces avec une classe d'âge. Les courbes de régressions univariées et multivariées (PLSR) ont également été utilisées afin de fournir respectivement un âge maximal/minimal ou un âge absolu assorti d'une erreur.

De plus, un modèle interprétatif probabiliste expérimental a également été testé en s'inspirant des développements dans la datation des documents [118-123] et des résidus de tir [13] et en tirant parti de la construction d'un réseau bayésien selon une publication récente sur l'évaluation de l'âge des personnes [149]. En résumé, ce type de modèle permet d'étudier la probabilité d'un résultat analytique selon un certain événement s'étant déroulé à un certain moment (hypothèse temporelle du procureur ou H_p) comparé à la probabilité de ce même résultat si cet événement s'était déroulé à un autre moment (hypothèse temporelle de la défense ou H_d). Le rapport de ces deux probabilités permet de calculer un rapport de vraisemblance ou *likelihood ratio* (LR). En considérant que les données suivent une loi normale, comme proposé dans les deux domaines de datation mentionnés en début de paragraphe, leur moyenne (μ) et déviation standard (σ) peuvent être calculées pour chaque âge étudié et insérées dans le réseau bayésien. Plus de détails sur ce type de modèles graphiques probabilistes peuvent être trouvés dans les ouvrages spécialisés sur la question [150, 151].

3.3 Objectif 2 : Etude par microspectroscopie infrarouge (μ -FTIR) et imagerie chimique (CI)

Le fonctionnement de ces techniques analytiques ne sera pas détaillé ici. Le lecteur peut se référer à différents ouvrages spécialisés concernant la FTIR [124-126] et son couplage avec l'imagerie chimique [127-130].

Les étapes décrites ci-dessous sont similaires à celles poursuivies lors des analyses GC/MS. Toutefois, une quantité de données réduite a été acquise, puisque cet objectif a été réalisé sur une période de temps limitée lors d'un séjour scientifique au sein de l'University of Technology de Sydney.

3.3.1 Etape 1 : Méthodes d'analyse

Cette étape de développement et validation a été effectuée avec un donneur et avait pour but d'obtenir des méthodes d'analyse répétables sur des surfaces lisses. Concernant les composés d'intérêt, des vibrations liées à des molécules de nature sébacée ont été visées en priorité durant les analyses. Toutefois, comme la FTIR permet d'identifier des liens atomiques et non pas des composés précis, des contributions eccrines ont également été considérées.

Les conditions opératoires utilisées pour les analyses par FTIR se sont basées sur les paramètres utilisés dans des études précédentes [68-70, 77] et ont été optimisées à partir d'observations réalisées en cours d'analyse. La FTIR a été utilisé en mode de réflexion simple ainsi qu'en mode de réflexion total atténuée en utilisant un cristal ATR (Attenuated Total Reflection). Les paramètres finaux de la méthode analytique ainsi que le protocole de déposition des échantillons sont détaillés dans la publication relatant les résultats obtenus (Annexe I, Article 6). De plus, la robustesse des mesures par réflexion et ATR a été contrôlée durant toute la durée des expérimentations à l'aide de l'analyse de poudre de cholestérol et du suivi des intensités obtenues pour des bandes vibrationnelles choisies (Annexe II, Précisions sur la validation de la méthode FTIR).

Les conditions appliquées lors de l'étude utilisant la FTIR couplée à l'imagerie chimique ont également été inspirées d'études passées [77, 131-134]. Seul le mode de réflexion a pu être utilisé, un cristal ATR n'étant pas disponible pour l'instrumentation d'imagerie. L'appareillage a été contrôlé avant chaque analyse en suivant les recommandations du fabricant.

3.3.2 Etape 2 : Composition initiale, vieillissement et facteurs d'influence par FTIR

Cette étape avait pour but d'obtenir des informations qualitatives sur la composition initiale et le vieillissement des résidus des traces digitales d'un donneur afin d'établir une liste de bandes spectrales présentes dans les résidus papillaires. Ces bandes représentent des zones d'intérêt potentielles pour cette recherche et correspondent donc également à des *paramètres de vieillissement*.

Les analyses ont été menées par réflexion ainsi qu'en utilisant un crystal ATR afin de tester ces deux modes d'acquisition. De plus, alors que les conditions de déposition ont été maintenues constantes, les effets de deux facteurs d'influence ont été évalués, à savoir le

substrat (papier aluminium ou verre) et les conditions d'illumination lors du vieillissement (obscurité complète ou rythme circadien).

De plus, afin d'investiguer les possibilités de modélisation du vieillissement des zones spectrales ciblées, les outils statistiques suivants ont été appliqués : le calcul de matrice de corrélation [135, 136], l'analyse en composante principale (PCA) [137] ainsi que le calcul de régression des moindres carrés partiels (PLSR) [117]. Les modèles de vieillissement ont été construits sur la base de traces digitales âgées d'un maximum d'environ 30 jours, pour les mêmes raisons que citées précédemment concernant les analyses par GC/MS [3]. Les détails des modèles statistiques utilisés sont donnés dans la publication relatant les résultats obtenus (Annexe I, Articles 6).

Dans cette expérimentation, la datation de traces d'âge inconnu n'a pas pu être menée. Toutefois, sur la base des modèles développés, des conclusions quant aux possibilités de développement d'une méthode de datation des traces digitales basée sur des analyses par FTIR ont pu être tirées.

3.3.3 Etape 3 : Composition par imagerie chimique

Comme mentionné dans l'Etat de l'art, des recherches ont déjà montré la capacité de l'imagerie chimique par FTIR à produire des images montrant des crêtes de traces digitales [77, 131, 133, 134]. Dans cette étape, il ne s'agissait donc pas de revenir sur cette question, mais de mener une étude pilote concernant la possibilité d'obtenir de larges images de traces digitales porteuses d'informations spatiales nouvelles sur la composition et le vieillissement des traces digitales.

Sur la base des résultats obtenus à l'étape précédente par FTIR, des zones spectrales d'intérêt ont donc été choisies afin de générer les images chimiques de traces digitales fraîches et âgées. De plus, les effets de deux facteurs d'influence ont également été testés, à savoir la pression lors de la déposition et les conditions d'illumination lors du vieillissement (obscurité complète ou rythme circadien). Enfin, les informations obtenues par l'étude visuelle des images ainsi générées ont été comparées à celles obtenues par l'étude des spectres infrarouges considérés individuellement.

Une modélisation du vieillissement passant par l'étude statistique des données numériques n'a donc pas été entreprise, puisqu'il s'agissait ici principalement d'évaluer visuellement la plus-value potentielle de l'imagerie par FTIR.

3.4 Objectif 3 : Formalisation d'une approche de datation

L'Etat de l'art a souligné qu'il n'existait actuellement aucune méthode de datation des traces digitales reconnue et acceptée par l'ensemble de la communauté forensique. En effet, les études sur le sujet se font généralement de manière non systématique, sans jamais investiguer complètement une voie de recherche afin de conclure à sa viabilité ou son échec. De plus, les aspects d'applications pratiques sont rarement abordés, ce qui ne favorise pas les développements constructifs.

Ainsi, en se basant sur les résultats obtenus concernant la composition et le vieillissement des résidus papillaires à l'aide des différentes techniques analytiques choisies dans cette

recherche, cette étape s'est concentrée sur le développement d'un canevas détaillé aidant à approcher les questions liées à la datation des traces digitales. Il s'agissait également de décrire les éléments clés sur lesquels focaliser l'effort de recherche en incluant des considérations pratiques sur l'implémentation réelle d'une telle méthode, avec ses capacités et limitations.

Une telle formalisation est utile afin d'identifier le type d'information qu'il est possible d'apporter aux enquêteurs et/ou au tribunal lors de cas de datation des traces digitales à l'heure actuelle, dans quelles conditions, et quels sont les développements encore nécessaires. Ceci également dans l'optique de faire disparaître les croyances erronées et les témoignages d'experts sur l'âge des traces digitales basés uniquement sur des éléments subjectifs et peu documentés.

CHAPITRE 4: Etude par GC/MS

4.1 Composition lipidique initiale des traces digitales

Ce chapitre se base sur l'article suivant (Annexe I) :

Article 4 : Girod, A. et Weyermann, C. (2014). *Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS*. *Forensic Science International*, 238, 68-82.

4.1.1 Etude qualitative

Une étude de population axée principalement sur l'analyse des composés sébacés présents dans les résidus papillaires de 25 donneurs a été menée par GC/MS. Les caractéristiques des donneurs sont présentées dans la Table 1.

#	Genre	Âge	Origine	Fumeur	Régime	Maladie métabolique	Cosmétique
1	F	25	C	Non	O	Non	Poudre
2	F	26	C	Non	O	Non	Fond de teint
3	M	25	C	Non	O	Non	Crème
4	F	25	C	Non	O	Non	Non
5	F	27	C	Oui	O	Non	Gel
6	M	33	C	Non	O	Non	Gel, parfum
7	M	26	C	Oui	O	Acné	Crème
8	M	27	C	Non	V	Non	Non
9	M	25	C	Non	O	Non	Cire cheveux, parfum
10	M	26	C	Non	O	Non	Gel
11	F	32	C+A	Non	O	Non	Crème
12	F	31	C	Non	O	Non	Non
13	M	26	C	Non	O	Non	Non
14	M	26	C	Non	O	Non	Non
15	M	38	C	Non	O	Non	Non
16	M	38	C	Non	O	Non	Non
17	F	33	C	Non	O	Hypercholestérolémie	Crème
18	F	57	C	Oui	O	Non	Non
19	F	24	C	Non	O	Non	Non
20	M	47	C	Non	O	Non	Non
21	F	46	C	Non	O	Hypercholestérolémie Hypothyroïdie	Crème
22	F	26	C	Non	O	Non	Non
23	F	34	C	Oui	O	Non	Crème
24	M	26	C	Non	O	Non	Non
25	F	32	C	Non	O	Non	Non

Table 1: Caractéristiques des donneurs utilisés dans cette étude. Origine: C = caucasien, A = asiatique. Régime : O = omnivore, V = végétarien. * Taux de cholestérol génétique plus élevé que la norme, hypercholestérolémie potentielle (selon le dernier contrôle médical).

Il a ainsi été possible d'identifier 104 composés sébacés, dont:

- 91 lipides: acides gras, esters de cire, squalène et cholestérol
- 8 dérivés du squalène ou du cholestérol: principalement des produits d'oxydation ou d'estérification)
- 4 esters d'acide benzoïque
- 1 vitamine

Il s'est avéré que 43 de ces composés n'avaient jamais été reportés dans la littérature comme étant présents dans les traces digitales. Il s'agissait d'esters de cire (32), de produits d'oxydation du squalène (4), d'esters de cholestérol (2), d'esters d'acide benzoïque (4) ainsi que du gamma-tocophérol, la forme naturelle de la vitamine E.

Concernant plus précisément les acides gras, des molécules saturées et insaturées contenant de 8 à 18 atomes de carbone ont principalement été détectées. Celles-ci avaient déjà toutes été identifiées dans les résidus papillaires. Ces composés étaient présents dans plus de 85% des traces digitales analysées, tous donneurs confondus. Il est intéressant de noter que huit d'entre eux étaient visibles dans tous les échantillons, à savoir les acides nonanoïque [9:0]¹⁶, décanoïque [10:0], myristoléique [14:1], myristique [14:0], palmitoléique [16:1], palmitique [16:0], oléique [18:1] et stéarique [18:0].

Tous ces acides gras sont des composés intrinsèques des traces digitales provenant de l'épiderme (film hydrolipidique protecteur) et des glandes sébacées (sébum), mais ils peuvent toutefois également faire partie de contaminants fréquemment présents sur les doigts, à savoir les produits cosmétiques¹⁷. De ce fait, ces molécules peuvent être utiles dans le développement de techniques de révélation, puisque l'origine des composés et leur quantité ne sont pas primordiales dans ce contexte. Toutefois, elles sont plutôt de mauvaises cibles pour la mise en place d'une méthode de datation, puisque la présence de cosmétiques sur le doigt ne sera jamais connue en pratique et pourrait ainsi fausser la composition des traces tout comme les conclusions tirées.

Les esters de cire identifiés par l'analyse des spectres de masse obtenus selon les recommandations de la littérature [62] étaient formés quant à eux d'acides gras aliphatiques saturés et insaturés contenant entre 11 et 16 atomes de carbone, et d'alcools gras saturés ramifiés ou non de 3 à 21 atomes de carbone. 32 d'entre eux n'avaient jamais été reportés dans la littérature comme présents dans les résidus papillaires et dix ont été trouvés dans tous les échantillons analysés, à savoir le dodécanoate et tétradécanoate d'isopropyle, le myristoléate, palmitoléate et palmitate de myristyle, le palmitoléate et palmitate de palmityle, l'EC[17:0, 16:1]¹⁸, le palmitoléate de stéaryle et l'EC[20:0, 16:1]. Les esters de cire peuvent être présents dans la composition de certains produits cosmétiques, principalement sous forme de très longues molécules contenant de 30-42 atomes de carbones. Ce type de molécules n'a pas été détecté dans les traces digitales analysées dans cette étude. De ce fait, les esters de cire identifiés peuvent être utilisés comme cibles pour des recherches sur la révélation des traces digitales tout comme pour le développement d'une méthode de datation.

¹⁶ [A:B] : les acides gras sont décrits par leur nombre d'atomes de carbone (A) et de double liaisons (B).

¹⁷ <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/>. Dernière consultation : 20.03.2015

¹⁸ EC[A:B, C:D] : les esters de cire (EC) n'ayant pu être identifiés sont décrits par le nombre d'atomes de carbone et de doubles liaisons dans l'alcool gras (respectivement A et B) et dans l'acide gras (respectivement C et D).

Le squalène et le cholestérol ont été identifiés dans tous les échantillons analysés, tous donneurs confondus, tout comme quatre produits d'oxydation du squalène : le 6,10-diméthyl-5,9-undécadiène-2-one (acétone de géranyle, GA), le 5,9,13-triméthyl-tétradéca-4,8,12-triène (TTT), le 4,8,13,17,21-tétraméthyl-octadéca-4,8,12,16,20-pentène (TOP) et le 4,9,13,17-tétraméthyl-octadéca-4,8,12,16-tétraène (TOT). Ces composés sont des cibles intéressantes pour le développement de méthodes de révélation ou d'une méthode de datation car, bien que le squalène et le cholestérol puissent être trouvés dans certaines lotions cosmétiques, ceci est plutôt rare.

Enfin, des alcanes de 25 à 32 atomes de carbone ont également été détectés dans certaines traces digitales. Ces composés correspondent à ceux identifiés par Bortz dans les lipides de surface de la peau humaine [138], mais aucune étude ne les mentionne comme présents au sein des résidus papillaires. De plus, de part leur apparition très irrégulière dans les analyses menées, il n'est pas certain que ces composés soient intrinsèques aux sécrétions présentes à la surface des doigts. Il pourrait en effet également s'agir de contaminations de nature inconnue.

4.1.2 Etude quantitative

Les traces digitales des 25 donneurs ont également été utilisées afin d'effectuer une étude quantitative sur certains composés choisis pour leur représentativité vis-à-vis des principales classes de composés lipidiques identifiés, à savoir l'acide palmitique (acide gras), le squalène (précurseur des stéroïdes), le cholestérol (stéroïde), le myristate de myristyle et le palmitoléate de myristyle (esters de cire). Cette étude a permis de récolter pour la première fois des données quantitatives sur les esters de cire présents dans les résidus papillaires.

Les quantités de ces composés dans les traces digitales analysées étaient de l'ordre du microgramme ou nanogramme (Table 2) et une large inter-variabilité a été notée (variabilité entre des donneurs différents). En moyenne, tous donneurs confondus, l'acide palmitique et le squalène étaient en quantité majoritaire, suivis du cholestérol et du palmitoléate de myristyle puis du myristate de myristyle. De plus, il a été noté que ces quantités étaient corrélées au sein des traces digitales, puisque les résidus montraient des concentrations élevées, ou au contraire réduites, pour tous les composés quantifiés. Cette tendance était également visible dans les chromatogrammes complets, puisque les intensités de tous les pics étaient importantes ou alors faibles.

	Minimum	$\pm S_{x0}$	Maximum	$\pm S_{x0}$	LoD	LoQ
PALM	169.19	± 45.93	13'761.86	$\pm 1'766.51$	45.89	152.97
SQUAL	78.76	± 16.46	5'662.56	± 377.42	16.95	56.50
CHOL	76.71	± 19.22	978.17	± 184.17	20.07	66.90
MM	4.33	± 2.00	70.62	± 8.17	1.25	4.15
MPO	6.56	± 2.86	1023.97	± 108.55	1.71	5.70

Table 2: Quantification en ng/trace digitale de l'acide palmitique (PALM), du squalène (SQUAL), du cholestérol (CHOL), du myristate de myristyle (MM) et du palmitoléate de myristyle (MPO) dans les traces de 25 donneurs. S_{x0} : déviation standard, LoD: limite de détection, LoQ: limite de quantification.

Enfin, il a également été observé que les maladies métaboliques semblaient affecter la composition des traces digitales, notamment l'hypercholestérolémie traitée (très peu de lipides) ou non (larges quantités de cholestérol) ainsi que l'acné non traitée (larges quantités de lipides).

4.1.3 Etude de la variabilité de lipides cibles

Bien que la variabilité de la composition lipidique des traces digitales d'un même donneur et de donneurs différents ait déjà été relevée par des travaux usant de la GC/MS [33, 59, 62], l'étendue de celle-ci n'a jamais été évaluée en détail sur plusieurs donneurs et composés. La présente étude s'est donc penchée sur la question en utilisant les traces digitales des 25 donneurs. Des composés lipidiques ont été ciblés afin de correspondre aux impératifs du développement d'une méthode de datation, et ce en se basant sur les paramètres suivants:

- présence dans toutes les traces analysées
- absence ou présence minimale dans les contaminants usuels des doigts, comme les cosmétiques
- abondance raisonnable dans tous les échantillons: relation signal-bruit > 10
- bonne résolution des pics dans les chromatogrammes

Dix composés ont ainsi été sélectionnés, à savoir le décanoate d'isopropyle (IPD), le squalène (SQUAL), le cholestérol (CHOL), le palmitoléate de myristyle (MPO), le palmitate de myristyle (MP), le palmitoléate de palmityle (PPO), le palmitate de palmityle (PP), l'EC[17:0, 16:1] (appelé WE1 ci-après), le palmitoléate de stéaryle (SPO) et l'EC[20:0, 16:1] (appelé WE2 ci-après). Il s'agit donc uniquement de stéroïdes ou précurseurs et d'esters de cire, les acides gras ayant été mis de côté à cause de leur omniprésence dans les produits cosmétiques.

Les pourcentages de déviation standard relative (%RSD) ont été calculés pour l'intra-variabilité de deux donneurs (D3 et D19, «moyen-pauvres») et l'inter-variabilité des 25 donneurs suite à la normalisation des aires des composés sélectionnés par l'aire du standard interne (Figure 2A). Pour tous les composés, l'intra-variabilité s'élevait en moyenne à des valeurs de l'ordre de 60%. Par contre, alors que l'inter-variabilité de l'IPD, du SQUAL et du CHOL était du même ordre de grandeur, celle des esters de cire s'est révélée beaucoup plus élevée puisqu'elle dépassait les 120%. Toutefois, l'utilisation d'un pré-traitement différent, à savoir la normalisation par la somme des composés (squalène exclu¹⁹ [139]), a été testée et a montré qu'il était possible de diminuer de moitié les deux types de variabilité pour tous les composés (Figure 2B). En effet, les %RSD ont pu être réduits jusqu'à des valeurs moyennes de l'ordre des 30% pour l'intra-variabilité et des 60% pour l'inter-variabilité. Ces constatations sont très importantes pour le développement d'une méthode de datation puisque la variabilité de la composition initiale avait été identifiée comme une limitation majeure [33, 62].

¹⁹ L'exclusion du squalène se justifie par le fait que ce composé était le plus abondant dans tous les échantillons, et que son utilisation dans le calcul de la somme risquait ainsi de biaiser les résultats obtenus. L'exclusion de l'aire du composé majoritaire est une procédure commune dans le domaine du profilage des stupéfiants [139].

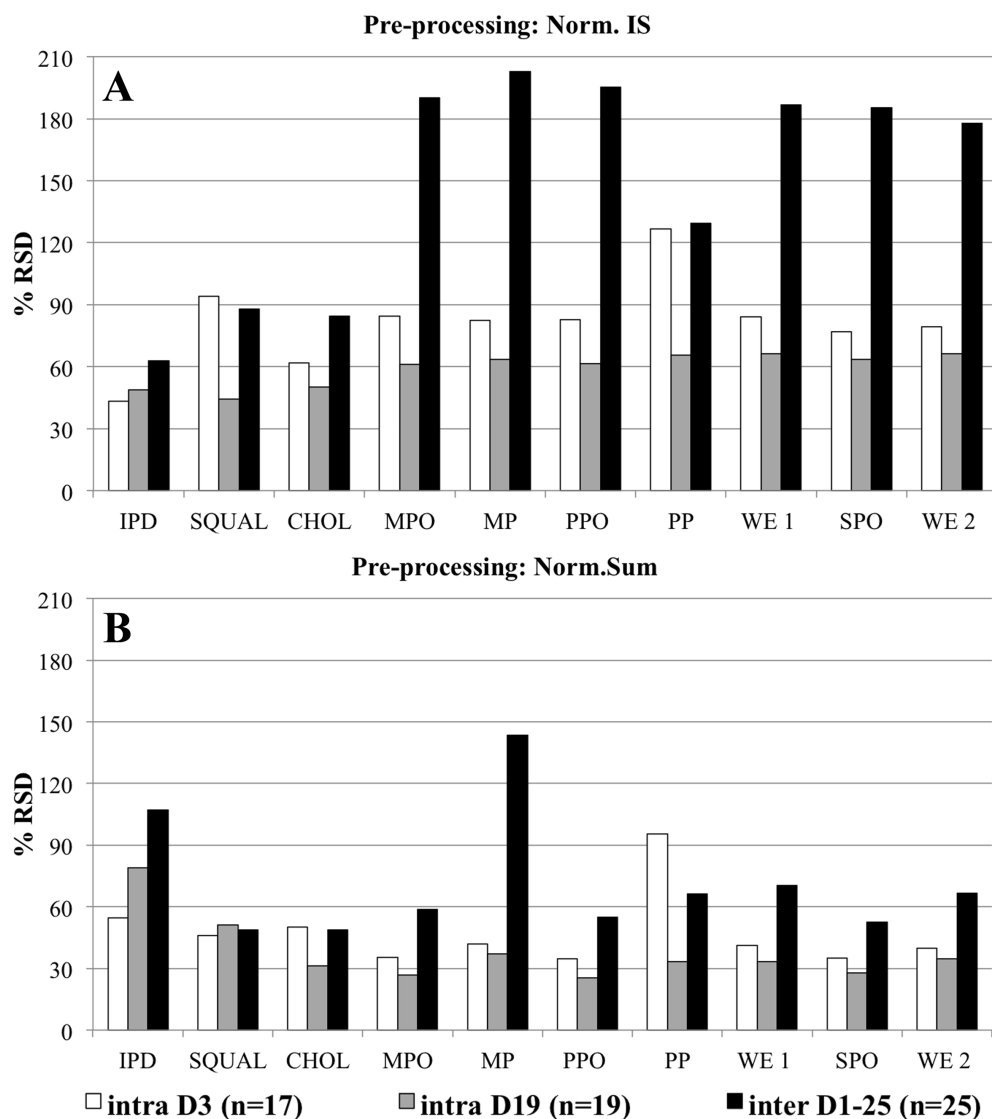


Figure 2 : Pourcentages des déviations standards relatives (% RSD) de dix composés cibles au sein des traces des donneurs 3 (D3) et 19 (D19) (intra-variabilité) et entre les traces de 25 donneurs différents (inter-variabilité). (A) Normalisation au standard interne (Norm.IS), (B) normalisation à la somme (Norm.Sum).

Enfin, huit différents pré-traitements ont également été testés afin d'étudier la possibilité de développer une classification objective des donneurs basée sur les dix composés pré-traités en utilisant comme outil chimiométrique l'analyse par partitionnement hiérarchique de données (*hierarchical cluster analysis* ou *HCA*). Le choix du meilleur pré-traitement s'est basé sur deux critères : (1) l'obtention d'une séparation optimale entre les distributions d'intra et d'inter-variabilité par calcul de courbes ROC (*Receiver Operating Characteristic*) et (2) l'obtention de valeurs de même magnitude pour les dix composés pré-traités, ceci car de grandes différences peuvent influencer significativement les séparations chimiométriques. Il s'est avéré que la normalisation à la somme des composés (squalène exclu) suivie du logarithme permettait d'obtenir les meilleurs résultats. La HCA a donc été conduite sur les dix composés pré-traités de la sorte, et il a été possible de classifier les traces digitales des 25 donneurs en deux groupes principaux correspondant à des donneurs de lipides appelés « pauvres » ou « riches ». Ces deux groupes ont également pu être séparés plus finement en quatre sous-groupes, nommés « pauvres », « moyen-pauvres », « moyen-riches » et « riches » (Figure 3). Afin de tester la robustesse de cette classification, respectivement 17 et

19 nouveaux réplicas des donneurs 3 et 19 ont été ajoutés au modèle HCA et plus de 86% ont été correctement classifiés dans les deux groupes principaux. Quant à la robustesse de la classification plus fine en quatre groupes, celle-ci s'est également montrée élevée avec environ 70% de classification correcte. De plus, visuellement, les donneurs classifiés dans chacun des groupes montraient des chromatogrammes similaires, avec une intensité de tous les composés lipidiques augmentant du groupe « pauvre » au groupe « riche ». Ceci tend à démontrer que la classification obtenue correspond au profil général de lipides des donneurs, bien qu'elle ne soit basée que sur dix composés.

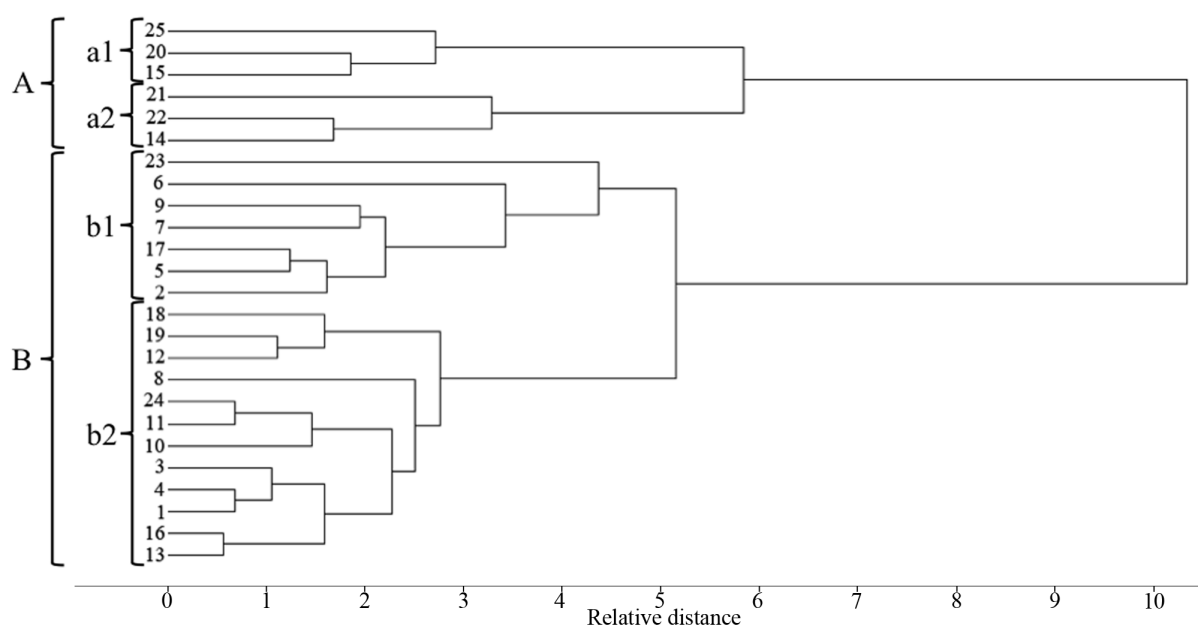


Figure 3: Classification des 25 donneurs (n° 1 à 25) par partitionnement de données hiérarchique (HCA). Les données ont été pré-traitées par normalisation à la somme suivie du logarithme (NormSum+LOG). Deux groupes ont été détectés (A et B) et ont pu encore être séparés en quatre sous-groupes (a1, a2, b1 et b2).

4.1.4 Discussion intermédiaire

Ce chapitre a mis en exergue la variété qualitative des composés lipidiques présents dans les résidus papillaires, avec plus d'une centaine de composés identifiés dans les traces de 25 donneurs. La quantification de cinq de ces composés a permis d'apprécier la variabilité quantitative de ces derniers, principalement entre des donneurs différents.

De plus, en se basant sur des paramètres compatibles avec le développement d'une méthode de datation, dix composés cibles ont été identifiés et leur intra et inter-variabilité ont été évaluées de manière semi-quantitative suite à l'application de pré-traitements statistiques. Bien qu'élévée, il a été démontré que la variabilité de ces composés cibles pouvait être réduite de moitié, ce qui est une des conditions primordiales au développement d'une méthode de datation robuste.

Enfin, les dix composés cibles ont également été utilisés afin de développer, pour la première fois, un modèle objectif de classification des donneurs selon la composition lipidique de leurs résidus papillaires. Un tel modèle peut s'avérer très utile pour soutenir les efforts de recherche dans le domaine des traces digitales. En effet, comme il permet une classification objective des donneurs, ces derniers peuvent être sélectionnés ensuite de manière représentative pour effectuer différents types de recherches. De plus, ce modèle peut encore être complété à l'aide de nouveaux donneurs et d'autres composés.

4.2 Vieillissement des composés lipidiques et impact des facteurs d'influence

Ce chapitre se base sur l'article suivant (Annexe I) :

Article 5: Girod, A., Spyratou, A., Holmes, D. et Weyermann, C. (2015). *Aging of target lipid parameters in fingermark residue using GC/MS: effects of influence factors and perspective for dating purposes*. Science and Justice (soumis, juin 2015).

4.2.1 Choix et définitions

Après avoir étudié la composition lipidique initiale des résidus papillaires de plusieurs donneurs en choisissant certains composés cibles selon des critères correspondant aux impératifs du développement d'une méthode de datation des traces digitales, il s'agissait ici d'étudier le vieillissement de ces composés ainsi que les effets de facteurs d'influence. Ceci afin d'identifier des paramètres de vieillissement dont la modélisation pourrait permettre une estimation de l'âge de traces digitales de question.

Les efforts ont été concentrés ici sur l'étude d'un vieillissement d'environ un mois sur un total de treize composés. Les dix lipides sélectionnés dans l'étude de la composition initiale ont été ciblés²⁰, ainsi que trois dérivés du squalène déjà identifiés dans cette même étude, à savoir le 5,9,13-triméthyl-tétradéca-4,8,12-triène, le 4,8,13,17,21-tétraméthyl-octadéca-4,8,12,16,20-pentène et le 4,9,13,17-tétraméthyl-octadéca-4,8,12,16-tétraène, appelés ici respectivement SD1, SD2 et SD3 (*Squalene Derivatives*).

Afin de réduire la variabilité, principalement l'intra-variabilité observée au sein des traces digitales, différents pré-traitements ont été testés, comme lors de l'étude de la composition initiale. Il s'est avéré que la normalisation à la somme suivie de la racine carrée permettait les meilleures modélisations du vieillissement. Les treize composés ont donc été pré-traités de la sorte, avant de générer les modèles de vieillissement, dans un processus itératif permettant de trouver la meilleure combinaison entre composés, pré-traitement et modèle. Les résultats ont démontré que six des treize composés premièrement sélectionnés étaient suffisants à l'obtention de modèles intéressants, à savoir IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL et CHOL. De plus, il a également été testé si les treize composés étaient nécessaires au calcul de la somme du pré-traitement, et il a pu être déterminé que IPD, SD1, SD2, SD3, CHOL, MPO et MP étaient suffisants. Ainsi, les paramètres de vieillissement (PV) finaux utilisés dans l'étude du vieillissement sont au nombre de six, calculés comme suit (Equation 2) :

$$PV_i = \sqrt{\frac{AP_{cible_i}}{\sum AP(IPD + SD1 + SD2 + SD3 + CHOL + MPO + MP)}} \quad (Equation 2)$$

avec AP = aire du pic, $cible_i$ = composé cible i, i = IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL et CHOL.

Il est intéressant de souligner ici que les composés et pré-traitements sélectionnés dans l'étude de la composition initiale et dans celle du vieillissement sont légèrement différents.

²⁰ Pour rappel : IPD, SQUAL, CHOL, MPO, MP, PPO, PP, EC[17:0, 16:1], SPO et EC[20:0, 16:1]

Le but des pré-traitements est de diminuer la variabilité des résidus papillaires, et le pré-traitement utilisé pour les traces digitales fraîches (pour rappel : normalisation à la somme suivie du logarithme) permettait effectivement cette réduction, mais réduisait également la variabilité due au vieillissement, empêchant la construction de modèles pertinents. Le pré-traitement choisi pour l'étude du vieillissement est donc un « compromis » entre la réduction de la variabilité initiale et la mise en valeur des effets du vieillissement.

Suite au choix définitif des composés et du pré-traitement, différents modèles de vieillissement ont pu être testés. Des modèles multivariés (la PCA et la PLSR) ont été construits en utilisant les six paramètres de vieillissement mentionnés ci-dessus. Des modèles univariés (régression exponentielle-linéaire et calcul de LR) ont également été générés en n'utilisant que le squalène pré-traité comme paramètre de vieillissement. Le choix de considérer des modèles de régression (univarié de type exponentielle-linéaire et multivarié avec la PLSR), un modèle de classification (PCA) et un réseau bayésien (calcul de LR) a été fait afin de proposer une étude originale du vieillissement des traces digitales tout en abordant la question de deux points de vue importants en science forensique, à savoir investigatif ou évaluatif. En effet, les modèles de régressions, fréquemment utilisés dans le domaine de la datation en général et des traces digitales en particulier [13, 24, 33, 59], permettent d'étudier la question de manière investigative, c'est-à-dire afin d'orienter l'enquête en amont de la présentation des résultats au tribunal. Par contre, les modèles de classification et l'approche par LR répondent à une question de type évaluatif, c'est-à-dire lorsque les parties fournissent des hypothèses temporelles concernant l'âge de la trace de question et que seules ces hypothèses sont considérées et discutées. Les modèles de classification n'ont jamais été mentionnés dans la littérature concernant la datation de traces physiques, alors qu'ils sont fréquemment utilisés dans d'autres domaines forensiques comme celui des stupéfiants afin de grouper des échantillons selon différentes caractéristiques intrinsèques (celles-ci pouvant être l'âge dans notre cas) [139], ce qui les rend intéressant à tester dans ce travail. Quant à l'utilisation d'un réseau bayésien et du calcul de LR, celle-ci a été considérée dans le domaine de l'évaluation de l'âge de personnes [149] mais jamais, à la connaissance de l'auteure, dans la problématique de la datation des traces digitales.

Ces modèles ont été construits en utilisant des traces digitales déposées ou stockées en leur appliquant des facteurs d'influence. Précédemment, ces derniers ont été classifiés en cinq groupes: donneur, conditions de déposition, substrat, conditions environnementales et techniques de révélation. Dans cette expérimentation, une différenciation supplémentaire est faite entre les facteurs *connus* (donneurs²¹, substrats et techniques de révélation), potentiellement à disposition des investigateurs lors de cas réels, et les facteurs *inconnus* (conditions de déposition et environnementales), difficilement accessibles avec précision. Cette différenciation est importante pour la construction de modèles de vieillissement basés sur la récolte de traces de comparaison. En effet, les facteurs *connus* pourraient être considérés durant cette récolte, et la variabilité des modèles serait limitée puisqu'uniquement due aux facteurs *inconnus*. Plus de détails quant à cette approche seront donnés dans la discussion générale de ce travail (Chapitre 6).

²¹ Considérer le donneur comme facteur connu sous-entend que ce dernier a pu être identifié par la comparaison de sa trace digitale avec celles de suspects ou d'une base de données. Plus de détails seront donnés au Chapitre 6.

4.2.2 Effets des facteurs *connus* : donneur, substrat et technique de révélation

Les effets des facteurs *connus* sur les paramètres de vieillissement ont été étudiés sur les quatre donneurs suivants :

- Donneurs A : correspond au Donneur 19 (Table 1) et est de type « moyen-riche » selon la classification présentée plus haut
- Donneur B : correspond au Donneur 3 (Table 1) et est de type «moyen-riche» selon la classification présentée plus haut
- Donneur C : correspond au Donneur 1 (Table 1) et est de type «moyen-pauvre» selon la classification présentée plus haut
- Donneur D : correspond au Donneur 25 (Table 1) et est de type « pauvre » selon la classification présentée plus haut

De plus, les effets de deux substrats différents ont été testés (papier filtre et verre), ainsi que ceux résultant de l'application d'une technique de révélation (poudre *Argentoratum*). Les résultats obtenus ont été visualisés à l'aide de deux modèles statistiques, à savoir la PCA (multivarié) et la régression exponentielle-linéaire (univarié). Enfin, notons que lorsqu'un facteur d'influence était testé, les autres étaient maintenus aux valeurs standards suivantes : papier filtre comme substrat, pression de déposition de 500g, moments de déposition étalés sur un mois maximum, température de 20°C, obscurité totale et aucune révélation. Seul le donneur utilisé pouvait être amené à varier, selon la disponibilité de ces derniers.

Il a ainsi été souligné que le pré-traitement « compromis » décrit précédemment n'était pas en mesure de contrôler la variabilité due aux facteurs *connus*. En effet, les différentes PCAs calculées ont permis d'observer que les traces digitales n'étaient pas classifiées par âge, mais par type de donneurs (Figure 4), substrat (Figure 5) et technique de révélation (Figure 6).

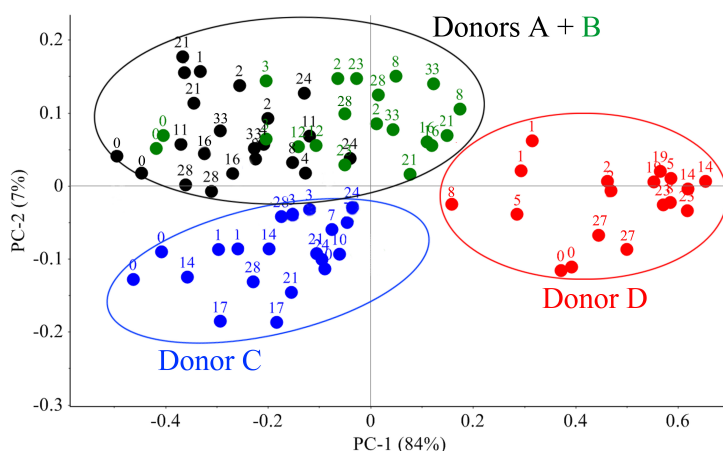


Figure 4: PCA des paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces digitales fraîches et âgées (âge en jours en-dessus des points) de donneurs différents, déposées et vieilles dans les conditions standards. Trois classes sont visibles correspondant au type de donneur : donneurs A et B, donneur C et donneur D.

Figure 5: PCA des paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces digitales fraîches et âgées (âge en jours en-dessus des points) provenant du donneur A, déposées sur du verre (bleu) ou des papiers filtres (noir) et vieilles dans les conditions standards. Deux classes sont formées selon le type de substrat, mais pas selon l'âge des traces.

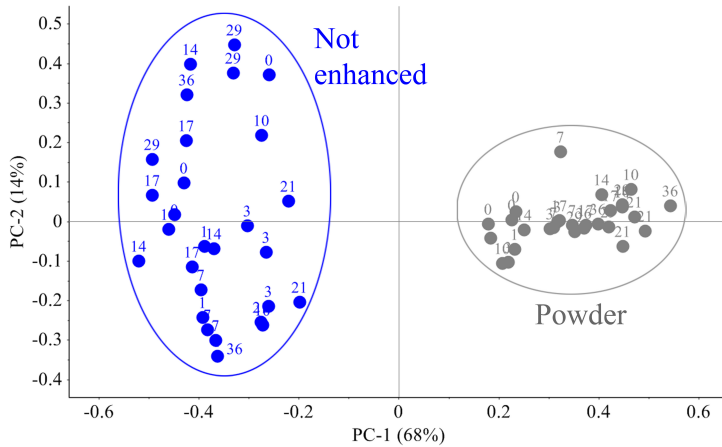
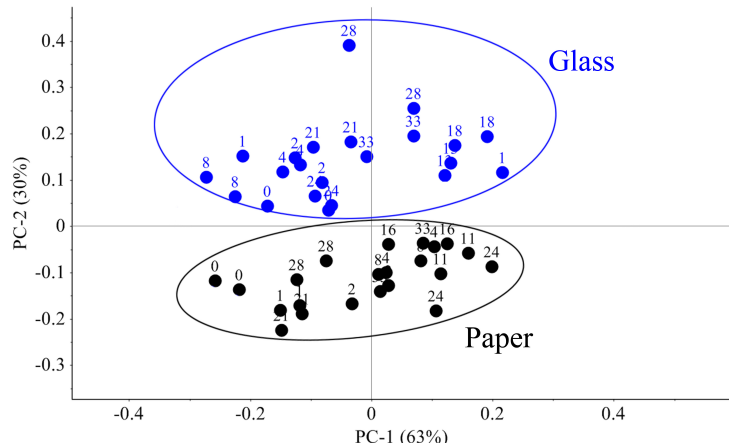


Figure 6: PCA des paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces digitales fraîches et âgées (âge en jours en-dessus des points) provenant du donneur C, déposées sur du verre, vieilles dans les conditions standards et révélées à la poudre (gris) ou non-révlées (bleu) avant analyse. Deux classes sont formées selon la révélation, mais pas selon l'âge des traces.

La régression exponentielle-linéaire a quant à elle clairement montré un vieillissement. Toutefois, la valeur initiale du paramètre de vieillissement choisi était dépendante du type de donneur (Figure 7), du substrat (Figure 8) et de l'application ou non de la poudre (Figure 9), ce qui affectait également significativement la dynamique de vieillissement.

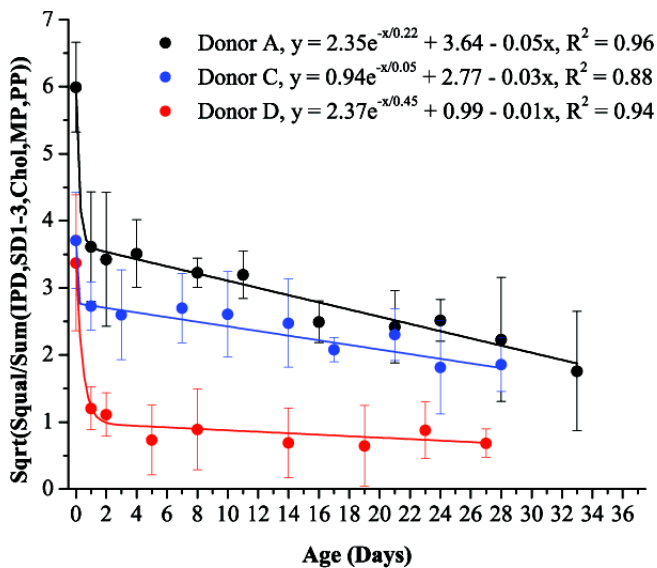


Figure 7: Régressions linéaires-exponentielles réalisées sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces de trois donneurs de type différent (A: noir, C: bleu et D: rouge) déposées et vieilles dans les conditions standards. Des tendances régulières sont visibles pour chaque donneur, mais la valeur initiale du paramètre utilisé est dépendante du type de donneur, ce qui affecte la dynamique de vieillissement.

Figure 8 : Régressions linéaires-exponentielles réalisées sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces du donneur A déposées sur du verre (bleu) ou des papiers filtres (noir) et vieillis dans les conditions standards. Des tendances régulières sont visibles pour chaque substrat, mais la valeur initiale du paramètre utilisé est dépendante de ce dernier, ce qui affecte la dynamique de vieillissement.

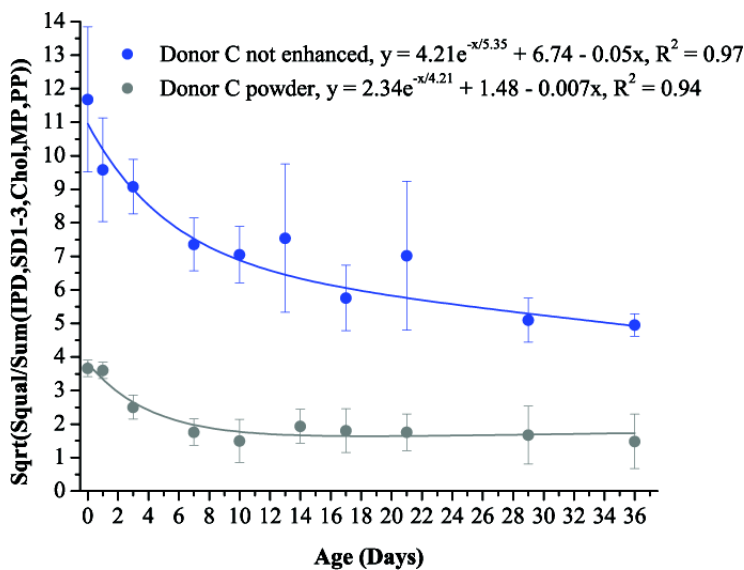
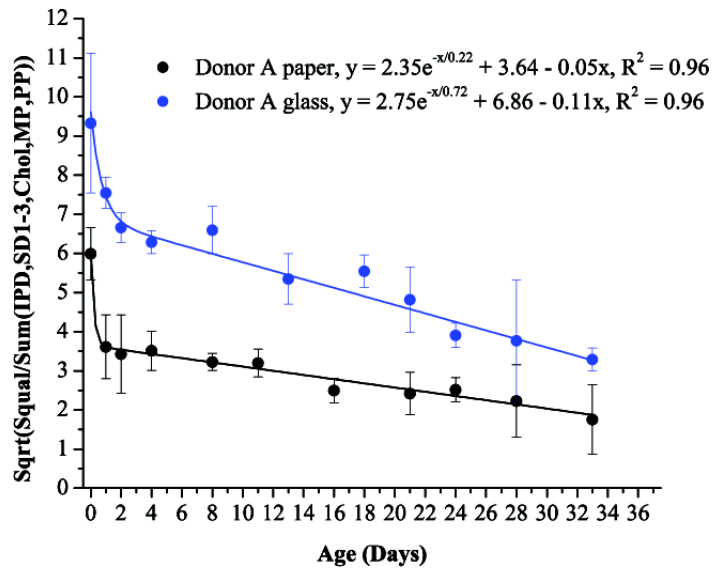


Figure 9 : Régressions linéaires-exponentielles réalisées sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces du donneur C déposées sur du verre, vieillis dans les conditions standards avec révélation à la poudre (gris) ou sans (bleu). Des tendances régulières sont visibles, mais de larges différences dans la valeur initiale du paramètre utilisé sont notées, ce qui affecte la dynamique de vieillissement.

Ces résultats démontrent donc que les facteurs d'influence connus apportent une large variabilité aux paramètres de vieillissement lipidiques sélectionnés, empêchant même la visualisation d'un vieillissement lors de l'utilisation des modèles PCA.

4.2.3 Effets des facteurs inconnus : conditions de déposition et environnementales

Les effets des facteurs inconnus²² sur les paramètres de vieillissement ont été étudiés avec les traces digitales des quatre mêmes donneurs utilisés précédemment (donneurs A et B : «moyen-riches», donneur C : «moyen-pauvre» et donneur D : «pauvre»). Des conditions de déposition différentes ont été étudiées, à savoir deux moments de déposition (au mois d'avril et au mois de mai) et trois pressions (100g, 500g et 1000g). De plus, les conditions environnementales lors du vieillissement ont également été variées, en exposant les traces à trois températures (15, 20 et 25°C) et deux illuminations différentes (obscurité totale et exposition à la lumière²³). Les effets de ces quatre facteurs d'influence ont été évalués en utilisant la PCA, la régression exponentielle-linéaire ainsi que la PLSR.

²² Pour rappel, les facteurs inconnus sont définis comme difficiles à connaître avec précision lors de cas réels.

²³ Plus précisément, les traces conservées dans l'obscurité l'ont été dans des boîtes fermées stockées dans une armoire climatique à 20°C et 50% d'humidité, et celles stockées à la lumière ont été soumises à un cycle circadien normal dans un laboratoire climatisé à 20°C, avec des périodes de jour et de nuit ainsi qu'en présence d'illumination artificielle.

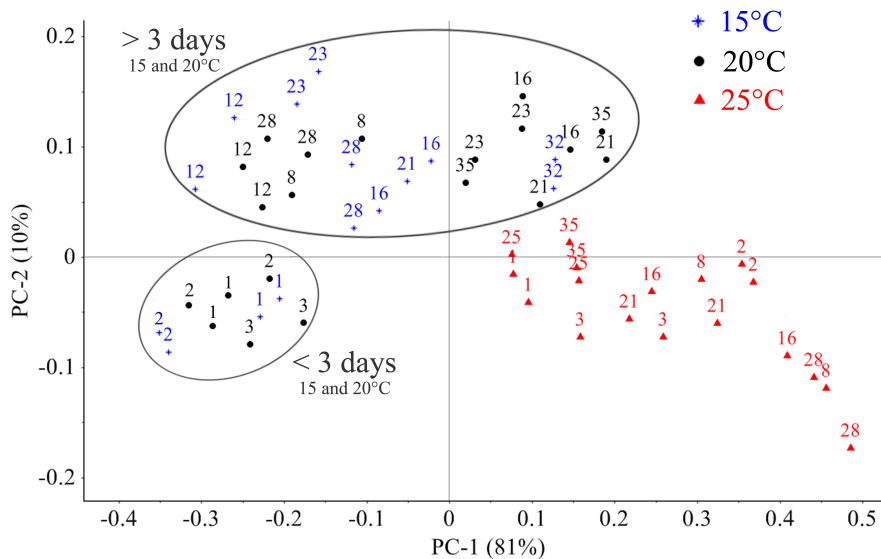


Figure 11: PCA des paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces digitales âgées (âge en jours en-dessus des points) provenant du donneur B, déposées dans les conditions standards et stockées à 15 (étoiles bleues), 20 (ronds noirs) ou 25°C (triangles rouges). Les spécimens vieillis à 15 et 20°C montrent une séparation selon l'âge, mais pas ceux stockés à 25°C.

Les régressions exponentielles-linéaires réalisées ont permis quant à elles d'observer un vieillissement reproductible des traces digitales, quelle que soit la valeur du facteur d'influence appliqué. De plus, en partant du postulat que la valeur de ces facteurs d'influence ne sera pas connue dans des cas réels, des courbes combinant les différentes valeurs de chaque facteur (par exemple, en combinant les traces digitales laissées à 100, 500 et 1000g), ont également été générées. Ainsi, il a pu être observé que les courbes construites sur la base de traces exposées aux différentes valeurs des quatre facteurs testés montraient de très bonnes régressions (R^2 supérieurs à 0.9). Toutefois, les déviations standards calculées pour chaque âge se sont avérées significativement plus élevées lorsque les moments de déposition ou les conditions d'illumination étaient différents que lorsque les diverses pressions ou températures étaient combinées. Ceci signifie qu'avec ce type de modèle, les moments de déposition et l'illumination sont des facteurs causant une plus grande variabilité aux résidus papillaires (Figure 12, exemple de l'illumination) que la pression ou la température (Figure 13, exemple de la pression). Enfin, des intervalles de confiance à 99% ont été ajoutés à chaque courbe, permettant le calcul d'une erreur sur l'estimation de l'âge de traces de question.

Ces résultats montrent que malgré l'application de différents facteurs d'influence *inconnus*, les régressions exponentielles-linéaires permettent la modélisation d'un vieillissement régulier, ce qui est encourageant pour leur utilisation dans le développement d'une méthode de datation des traces digitales. Toutefois, notons que plus les déviations standards sont élevées, plus les estimations fournies risquent d'être larges.

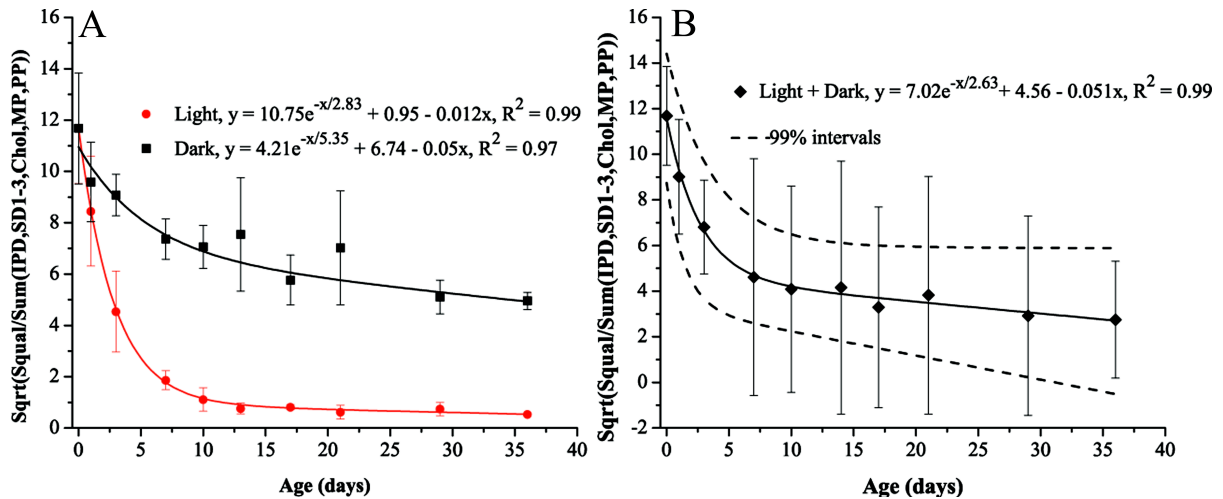


Figure 12: Régressions linéaires-exponentielles réalisées sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces du donneur C **A**) stockées à la lumière (ronds rouges) ou dans l'obscurité (carrés noirs). La courbe des traces exposées à la lumière montre un vieillissement plus rapide. **B**) Régression pour les traces vieilles dans l'obscurité et dans la lumière, et intervalle de confiance à 99%. De larges déviations standards sont visibles, illustrant la variabilité significative causée par l'illumination.

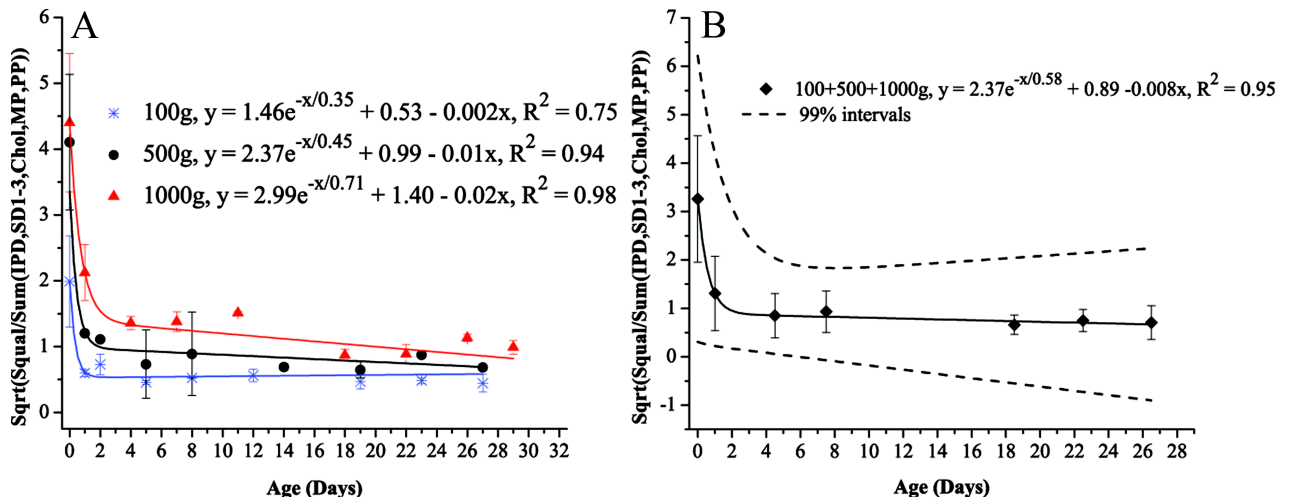


Figure 13: Régressions linéaires-exponentielles réalisées sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l'analyse de traces du donneur D **A**) déposées à 100 (étoiles bleues), 500 (ronds noirs) ou 1000g (triangles rouges). La valeur initiale du paramètre est dépendante de la pression et affecte le vieillissement. **B**) Régression combinant les traces déposées aux différentes pressions, et intervalle de confiance à 99%. Les déviations standards sont réduites, illustrant une variabilité limitée causée par la pression.

Concernant les modèles PLSR, ces derniers ont fourni des résultats relativement pauvres lorsque des pressions, températures et illuminations différentes étaient appliquées sur les spécimens. En effet, de larges déviations ont été observées pour chaque âge et la précision générale des modèles variait entre ± 7 et ± 10 jours (sur un vieillissement de 30 jours) avec des $R^2 < 0.6$. La Figure 14 illustre ces résultats avec l'exemple des effets de l'illumination. Par contre, lorsque des moments de déposition différents ont été testés (en maintenant constantes les autres conditions de déposition ainsi que les conditions environnementales), les modèles PLSR obtenus ont montré de bons paramètres de calibration et de validation avec une précision de l'ordre de ± 3 jours (Figure 15).

La PLSR ne semble donc pas être la technique la plus robuste pour modéliser le vieillissement de traces digitales exposées à différents facteurs d'influence *inconnus*, puisque trois des quatre facteurs testés ont résulté en des modèles peu robustes.

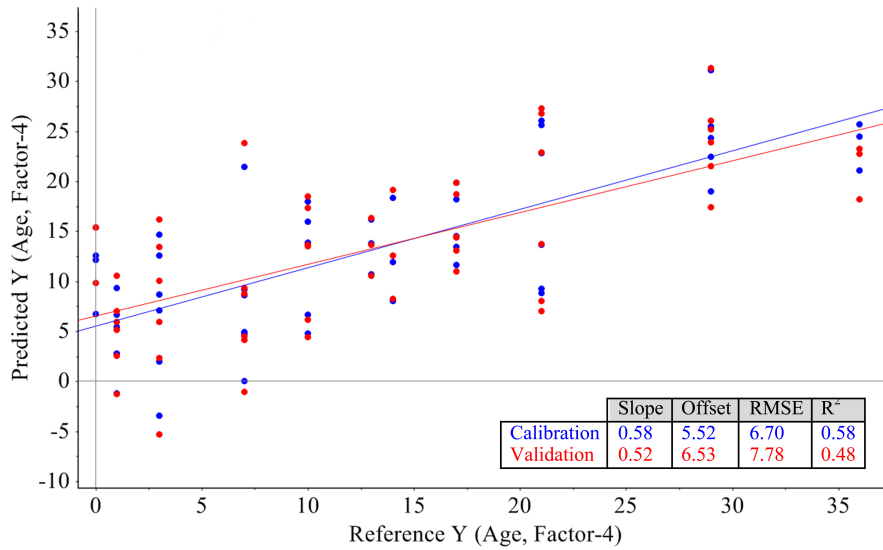


Figure 14: Régression PLS réalisée sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l’analyse de traces du donneur C déposées dans les conditions standards et stockées dans la lumière ou dans l’obscurité. Des courbes de calibration (bleue) et de validation croisée (rouge) ont été calculées et des régressions peu robustes ont été obtenues ($R^2 = 0.58$ et 0.48).

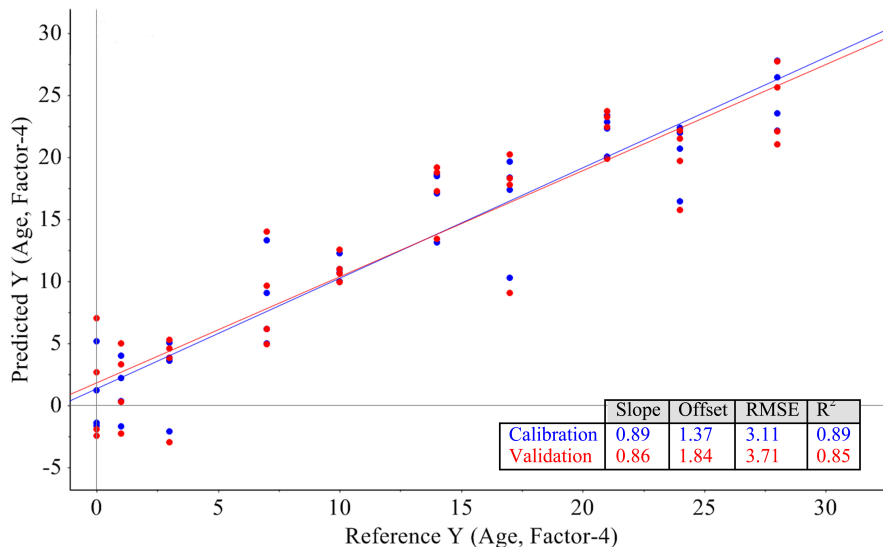


Figure 15: Régression PLS réalisée sur les paramètres de vieillissement extraits suite à l’analyse de traces du donneur C déposées en avril ou en juillet et stockées dans les conditions standards. Des courbes de calibration (bleue) et de validation croisée (rouge) ont été calculées et des régressions régulières ont été obtenues ($R^2 = 0.89$ et 0.85).

Ces résultats soulignent que la variabilité des résidus papillaires causée par les quatre facteurs d’influence *inconnus* testés affecte différemment la représentation du vieillissement, selon les modèles utilisés. En effet, les températures influencent particulièrement la PCA, les moments de déposition et l’illumination créent une variabilité significative aux régressions exponentielles-linéaires, et tous les facteurs sauf les moments de déposition provoquent un manque de robustesse des modèles PLS.

4.2.4 Estimation de l’âge de traces-tests

Afin de déterminer si les modèles construits ci-dessus sur la base de traces exposées à des facteurs d’influence *inconnus* avaient le potentiel d’être appliqués dans des cas pratiques malgré la variabilité observée, ils ont été utilisés dans l’évaluation de l’âge de traces-tests. Ainsi, huit traces ont été déposées par un donneur connu, sur un substrat déterminé et sans

application de techniques de révélation (facteurs *connus*), puis stockées dans des conditions inconnues de l'investigateur et analysées (tests à l'aveugle). Leur datation a ensuite été effectuée à l'aide des modèles construits avec des traces correspondant aux facteurs *connus* susmentionnés et ayant été stockées dans l'obscurité ou dans la lumière. Ces modèles correspondent à ceux représentés ci-dessus dans les Figures 10, 12B et 14.

Il est à noter que les conditions de stockage des traces utilisées dans la construction des modèles ne correspondent pas exactement à celles des traces-tests. En effet, ces dernières ont été conservées dans un tiroir d'un bureau non climatisé ou à côté d'une fenêtre dans ce même bureau. Il y avait donc bien présence de conditions d'illumination différentes, mais sans contrôle de la température, alors que les modèles étaient basés sur des traces stockées à 20°C.

Tout d'abord, les traces-tests ont été classifiées, à l'aide d'une analyse par SIMCA, dans un des deux groupes formés par la PCA présentée en Figure 10, à savoir plus ou moins de dix jours. Cinq traces-tests sur huit (60%) ont ainsi été classées dans le bon groupe, et ce avec un seuil de signification fixé à 0.05. La régression univariée exponentielle-linéaire présentée à la Figure 12B a quant à elle permis l'estimation d'un âge minimal ou maximal sur la base d'un intervalle de confiance à 99%²⁴, cette estimation s'étant également avérée correcte pour cinq traces-tests sur huit (60%). Enfin, la régression PLS illustrée à la Figure 14 a permis de fournir un âge absolu assorti d'une erreur statistique correspondant à l'âge réel de cinq traces-tests sur huit (60%) à nouveau (Table 3).

Il est intéressant de noter que selon le type de modèle utilisé, les estimations correctes obtenues ne concernent pas les mêmes traces-tests et n'ont pas la même précision. Par contre, quel que soit le modèle utilisé, un résultat erroné est obtenu pour la trace 7. Ces observations signifient que la variabilité du vieillissement des traces digitales est prise en compte de manière différente selon les modèles construits, et qu'il est nécessaire d'étudier si la robustesse de ces derniers peut être améliorée.

Traces	Âge	Stockage bureau	SIMCA < 10 / ≥ 10 jours	Régression exp.-linéaire Intervalle de conf. 99%	Régression PLS
1	22	Fenêtre	N.A.	≥ 22	16.2 ± 8.4
2	34	Tiroir	<10	≥ 3	12.1 ± 9.4
3	1	Fenêtre	<10	≤ 2	6.6 ± 7.4
4	34	Fenêtre	≥10	≥ 23	21.1 ± 6.3
5	1	Tiroir	<10	≤ 1	5.8 ± 9.4
6	8	Tiroir	<10	≤ 2	7.9 ± 8.9
7	22	Tiroir	<10	≤ 4	5.5 ± 7.4
8	8	Fenêtre	<10	≤ 6	6.1 ± 7.3

Table 3: Datation (en jours) de huit traces-tests. Le modèle SIMCA, la régression exponentielle-linéaire (âge maximal ou minimal basé sur un intervalle de confiance à 99%) et la régression PLS ont fourni une estimation correcte pour cinq traces (vert) et erronée pour trois (rouge). N.A.: estimation impossible.

En plus de la datation de ces huit traces-tests par des modèles statistiques de classification et de régression, une approche probabiliste tirant parti de la construction d'un modèle

²⁴ Si la valeur du paramètre de vieillissement de la trace-test est basse, il se peut qu'elle ne croise que la courbe inférieure de l'intervalle de confiance (par exemple correspondant à un âge de 12 jours). Il sera alors possible de conclure que la trace est au moins âgée de 12 jours (âge minimal). Au contraire, si la valeur du paramètre est élevée, elle ne croisera peut-être que la courbe supérieure de l'intervalle de confiance, et il sera possible d'évaluer un âge maximal.

bayésien et permettant d’obtenir un rapport de vraisemblance (LR) a également été tentée. Afin de démontrer la faisabilité de ce type d’approche et à titre d’exemple, une paire d’hypothèses temporelles a ainsi été évaluée, celles-ci ayant été choisies sur la base des âges des traces de comparaison récoltées (à savoir 0, 1, 3, 7, 10, 14, 17, 21, 29 et 36 jours) :

- H_p , hypothèse du procureur: la trace est âgée de 10 jours ou moins
- H_d , hypothèse de la défense : la trace est âgée de 14 jours ou plus

Le squalène pré-traité a été choisi comme paramètre de vieillissement et sa valeur a été calculée pour six répliques de traces de comparaison d’âges différents stockées dans l’obscurité (trois répliques) ou la lumière (trois répliques). Les données montrant une adéquation à une loi normale, la moyenne (μ) et la variance (σ^2) de chaque âge ont ensuite été calculées, et ce pour les traces de comparaison stockées dans l’obscurité d’un tiroir (μ_{dark} et σ^2_{dark}) et pour celles exposées à la lumière près d’une fenêtre selon un cycle circadien (μ_{light} et σ^2_{light}). Ces données sont contenues dans la Table 4 et ont servi de base à la construction du réseau bayésien présenté dans la Figure 16. Ce dernier comprend trois nœuds discrets, à savoir le nœud « Hp/Hd » contenant les deux hypothèses temporelles mentionnées ci-dessus, le nœud « Jour » contenant les différents âges des traces de comparaison ainsi que le nœud « Stockage » contenant les conditions auxquelles les traces ont été exposées, à savoir l’obscurité (tiroir) ou la lumière (fenêtre). Tous les états de ces nœuds ont été fixés équiprobables. De plus, un nœud de type continu a également été créé, à savoir le nœud « Squal », celui-ci contenant les moyennes et variances des valeurs du squalène pré-traité choisi comme paramètre de vieillissement, et ce pour les traces de comparaison vieilles dans l’obscurité ou dans la lumière (ce qui correspond aux données de la Table 4). Les relations liant ces nœuds sont les suivantes : « Stockage » et « Jour » influencent « Squalène » puisque la présence de lumière ou non ainsi que l’âge des traces vont avoir un effet sur la valeur du squalène pré-traité, et « Jour » influence « Hypothèse » puisque l’âge des traces définira quelle hypothèse est soutenue.

Âge traces de comparaison [jours]	Squalène pré-traité						Estimateurs			
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	$\mu_{\text{dark R1-R3}}$	$\sigma^2_{\text{dark R1-R3}}$	$\mu_{\text{light R4-R6}}$	$\sigma^2_{\text{light R4-R6}}$
0	12.7	8.4	10.9	12.7	8.4	10.9	10.68	4.69	10.68	4.69
1	10.4	11.8	13.5	10.9	6.9	7.5	11.88	2.38	8.45	4.57
3	8.6	7.2	7.3	5.3	5.5	2.7	7.70	0.65	4.54	2.48
7	12.1	10.5	8.5	1.4	1.4	0.6	10.36	3.20	1.11	0.21
10	9.3	11.0	9.9	2.2	1.4	2.0	10.06	0.71	1.87	0.14
14	8.4	12.8	10.4	0.5	0.9	0.9	10.55	4.88	0.76	0.04
17	9.0	7.7	9.6	0.9	0.8	0.7	8.76	0.95	0.82	0.01
21	8.7	10.2	11.1	0.9	0.4	0.5	10.02	1.48	0.62	0.07
29	6.1	11.1	7.2	1.0	0.6	0.6	8.10	7.06	0.74	0.07
36	5.2	n.a	4.7	0.5	n.a.	0.5	4.96	8.24	0.54	0.10

Table 4: Valeurs du squalène pré-traité (paramètre de vieillissement) obtenues suite à l’analyse GC/MS de six répliques (R) de traces digitales de comparaison d’âges différents. Les traces analysées après vieillissement ont été stockées dans l’obscurité complète (dark, R1-R3, grisé) ou exposées à la lumière selon un cycle circadien (light, R4-R6). La moyenne (μ) et la variance (σ^2) sont les estimateurs définissant la loi normale associée à ces données. Ceux-ci ont été calculés sur la base des traces stockées dans l’obscurité ($\mu_{\text{dark R1-R3}}$ et $\sigma^2_{\text{dark R1-R3}}$) et de celles exposées à la lumière ($\mu_{\text{light R4-R6}}$ et $\sigma^2_{\text{light R4-R6}}$).

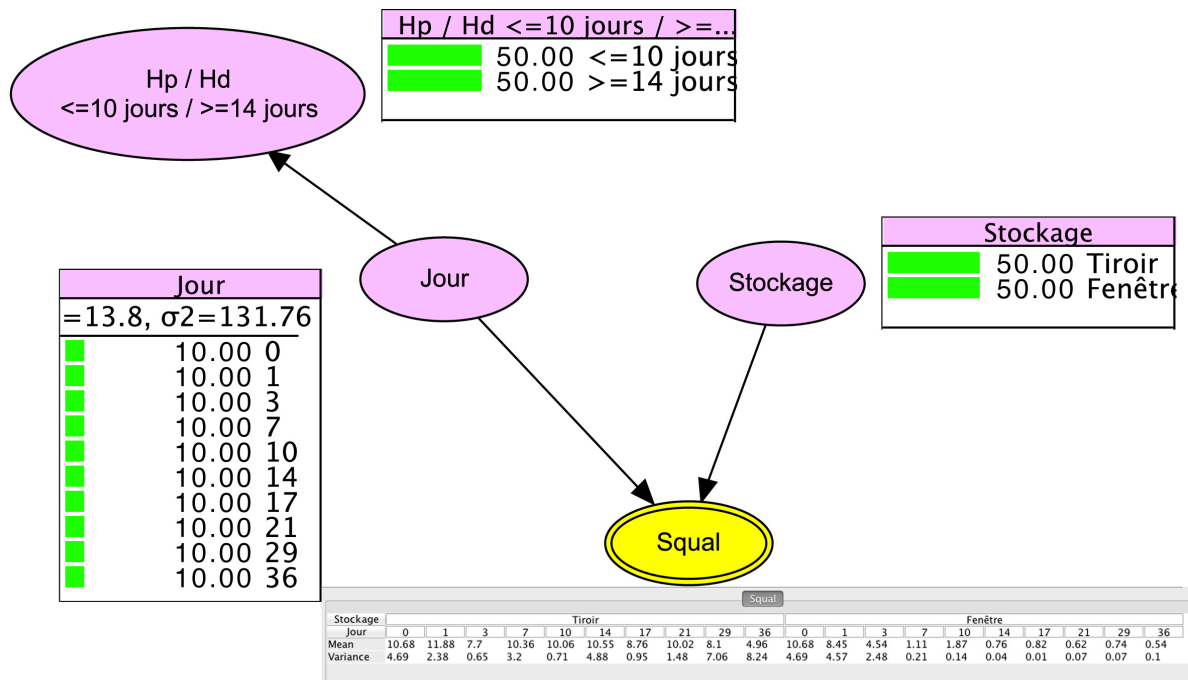


Figure 16 : Réseau bayésien contenant trois nœuds discrets (roses) dont les états sont équiprobables, ainsi qu'un nœud de type continu (jaune). Ce dernier contient les moyennes et variances de la valeur du squalène pré-traité extraite des traces de comparaison analysées à 0, 1, 3, 7, 10, 14, 17, 21, 29 et 36 jours et vieillies dans un tiroir ou à côté d'une fenêtre. La valeur du squalène pré-traité des traces-tests a été insérée dans le nœud « Squal » afin d'obtenir les probabilités à postériori des hypothèses $H_p \leq 10$ jours et $H_d \geq 14$ jours. Par division de la première par la seconde, le LR est obtenu. L'état du nœud « Stockage » peut être laissé équiprobable afin de calculer le LR basé sur toutes les traces de comparaison quelles que soient leurs conditions de stockage, ou alors un des deux états pour être instancié comme vrai, ce qui permet d'obtenir les LR sachant les conditions dans lesquelles les traces-tests ont été stockés.

L'analyse des huit traces-tests a permis d'obtenir la valeur du paramètre de vieillissement pour chacune d'entre elles. Ces valeurs ont ainsi pu être insérée dans le nœud « Squal » afin d'obtenir les probabilités à posteriori pour H_p et H_d . La division de la première par la seconde permet ensuite d'obtenir le LR (puisque les probabilités à priori ont été fixées à 50% chacune). La Table 5 présente le véritable âge de chaque trace-test, la valeur de leur paramètre de vieillissement ainsi que les différents LR obtenus (et ainsi l'hypothèse soutenue).

Notons que les valeurs des traces-tests ont tout d'abord été insérées dans le modèle sans instancier la valeur du nœud « Stockage », c'est-à-dire en considérant les conditions de stockage comme inconnues et équiprobables (LR_{tot}). Ensuite, les conditions de stockage ont été instanciés sur « Tiroir » et la valeur des traces-tests stockées dans l'obscurité a été insérée dans le modèle (LR_{dark}). Enfin, le nœud « Stockage » a été fixé sur « Fenêtre » et la valeur des traces-tests exposées à la lumière a été insérée dans le modèle. D'un point de vue pratique, les LR_{dark} et LR_{light} sous-entendent donc la connaissance des conditions de stockage des traces de question, alors que le LR_{tot} considère cette information inconnue.

Etude par GC/MS

Trace	Âge	Stockage	Y ₀	LR _{tot}		LR _{dark}		LR _{light}	
				Valeur	H _{soutenue}	Valeur	H _{soutenue}	Valeur	H _{soutenue}
1	22	Fenêtre	0.87	0.097	≥ 14	/	/	0.097	≥ 14
3	1	Fenêtre	11.23	2.208	≤ 10	/	/	2.87E+247	≤ 10
4	34	Fenêtre	0.81	0.078	≥ 14	/	/	0.079	≥ 14
8	8	Fenêtre	7.91	1.430	≤ 10	/	/	2.02E+117	≤ 10
2	34	Tiroir	3.35	1.353	≤ 10	0.005	≥ 14	/	/
5	1	Tiroir	13.39	3.634	≤ 10	2.740	≤ 10	/	/
6	8	Tiroir	12.09	2.778	≤ 10	2.077	≤ 10	/	/
7	22	Tiroir	8.85	1.043	≤ 10	0.707	≥ 14	/	/

Table 5 : Evaluation de l'âge des traces-tests par le calcul de rapports de vraisemblance en utilisant la valeur du squalène pré-traité comme paramètre de vieillissement et en tirant parti d'un réseau bayésien. Les LR sont calculés en considérant la totalité des traces de comparaisons quelque soient leurs conditions de stockage (LR_{tot}), ou en instanciant les conditions de stockage comme connues pour n'utiliser que les traces stockées dans l'obscurité d'un tiroir (LR_{dark}) ou uniquement celles exposées à un cycle circadien à côté d'une fenêtre (LR_{light}). Les hypothèses testées étaient : H_p ≤ 10 et H_d ≥ 14 jours. Les résultats surlignés en verts soutiennent l'hypothèse correcte, alors que ceux en rouge soutiennent l'hypothèse erronée.

Plusieurs constatations peuvent être tirées de ces résultats. Tout d'abord, il est à noter que les LR obtenus en considérant les conditions de stockages inconnues (LR_{tot}) soutiennent la bonne hypothèse pour six traces-tests sur huit, deux erreurs étant faites sur les traces 2 et 7, vieilles dans un tiroir durant respectivement 34 et 22 jours mais évaluées comme ≤ 10 jours. Toutefois, les valeurs de tous les LR sont très proches de 1, sauf celles obtenues pour les traces 1 (22 jours, fenêtre) et 4 (34 jours, fenêtre). Ceci signifie qu'en majorité, ce modèle ne permet pas de tirer une conclusion robuste quant à l'hypothèse soutenue et que, dans la pratique, ces résultats seraient interprétés comme étant non conclusifs. Seules les traces les plus vieilles exposées à la lumière pendant plus de 2 semaines permettent d'obtenir un LR légèrement plus robuste. Cela indique qu'un vieillissement plus important se déroule lors d'une exposition prolongée à la lumière et cause la disparition rapide des composés ciblés. Concernant les LR obtenus en considérant les conditions de stockage comme connues (appelés LR_{dark} pour les traces stockées dans l'obscurité et LR_{light} pour les traces exposées à la lumière), l'hypothèse correcte est soutenue pour huit traces-tests sur huit. Toutefois, la force du support amené par les LR calculés pour les traces stockées dans l'obscurité (LR_{dark}) est moindre pour toutes les traces-tests mis à part la trace 2 (la plus vieille, à savoir 34 jours). Cela indique un vieillissement plus lent dans l'obscurité. Au contraire, les LR obtenus avec les traces de comparaison exposées à la lumière sont robustes et significatifs pour l'ensemble des traces-tests concernées. Mais il est tout de même nécessaire de noter que les LR_{light} extrêmement élevés obtenus pour les traces les plus jeunes (traces 3 et 8) sont certainement dus au fait que la valeur du paramètre de vieillissement de ces traces se trouve aux extrêmes de la distribution. Ces valeurs doivent donc être considérées avec prudence.

Ces résultats soulignent l'effet des conditions environnementales, et notamment ici de la lumière, sur la variabilité de la composition des traces digitales. Il a été observé que cette variabilité n'est pas gérée par le modèle probabiliste groupant toutes les traces de comparaison quelles que soient leurs conditions de stockage, puisque les LR obtenus ne sont pas significatifs. De plus, le vieillissement semble plus reproductible dans la lumière que dans l'obscurité, puisque les LR n'incluant que des traces de comparaison exposées à un cycle circadien ont soutenu l'hypothèse correcte pour toutes les traces-tests stockées dans la lumière de manière robuste, alors que les LR basés uniquement sur les traces stockées dans l'obscurité ont produit certains LR inconclusifs.

Ainsi, dans l'état actuel des recherches, l'approche probabiliste testée ne permet pas d'obtenir des résultats informatifs sans prendre en compte les différentes conditions de stockage, ce qui représente une limitation importante dans l'optique d'une implémentation pratique.

4.2.5 Discussion intermédiaire

Les expérimentations décrites ci-dessus ont montré l'actuelle impossibilité de réduire la variabilité des paramètres de vieillissement lipidiques choisis due à des donneurs et des substrats différents, ainsi qu'à l'application de poudre à des fins de détection. Ainsi, il est raisonnable d'en déduire que les modèles de vieillissement construits dans une optique de datation devront l'être sur la base de traces de comparaison. Ces dernières devront provenir du donneur identifié comme étant à la source de la trace de question, être déposées sur un substrat similaire à celui sur laquelle la trace de question a été retrouvée et révélées à l'aide de la même technique de détection qu'appliquée sur la trace. Cette procédure limitera ainsi la variabilité due aux facteurs d'influence dits *connus*.

Les modèles de vieillissement construits sur la base de traces exposées à des facteurs d'influence *inconnus* (moment de déposition, pression, température et illumination), à savoir la SIMCA basée sur des classes établies par PCA, la régression exponentielle-linéaire et la régression PLS, ont permis quant à eux d'obtenir des estimations pertinentes de l'âge de 5 traces-tests sur huit. Toutefois, notons que les estimations fournies étaient parfois très larges, comme par exemple lorsque la régression exponentielle-linéaire estime une trace comme ayant plus de trois jours alors qu'elle est en fait âgée de 34 jours. De plus, une approche probabiliste a permis de calculer les LR associés à un jeu d'hypothèses (≤ 10 ou ≥ 14 jours) en fournissant des supports significatifs et corrects pour huit traces-tests sur huit mais uniquement lorsque les conditions environnementales des traces de comparaison utilisées étaient similaires à celles dans lesquelles les traces-tests avaient été stockées. Des supports non significatifs ont toutefois été obtenus lorsque les conditions de stockage des traces de comparaison étaient différentes de celles des traces à dater.

Les résultats obtenus sont donc intéressants, mais il est évident que des études supplémentaires doivent être conduites afin d'évaluer s'il est possible d'améliorer les modèles proposés. En effet, comme la variabilité des traces digitales due à différents facteurs d'influence ne pourra certainement jamais être complètement supprimée par des traitements statistiques, les modèles construits devraient réussir à la prendre en compte de la manière la plus précise possible. Il s'agit donc d'analyser un plus grand nombre de traces exposées à diverses sources de variabilité en même temps (par exemple, illumination et température), afin de tester plus en détail la robustesse des modèles. De plus, les effets d'autres facteurs d'influence de type *inconnus* doivent également encore être étudiés, comme par exemple le taux d'humidité. De plus, il est important de noter que concernant le réseau bayésien proposé, seul le squalène pré-traité a été utilisé comme paramètre de vieillissement. Il serait toutefois possible d'utiliser toutes les variables sélectionnées précédemment afin de générer un modèle multivarié et ceci en s'inspirant de récents développements sur le sujet, notamment dans l'évaluation de l'âge de personnes [149]. Des nœuds supplémentaires pourraient également être ajoutés afin de représenter l'effet d'autres facteurs d'influence. Dans cette recherche, le réseau bayésien proposé l'a été dans l'optique de prouver la faisabilité d'un tel développement, mais il apparaît important que ce type de modèles soit considéré plus en détails lors de futures recherches sur le sujet de la

datation des traces digitales, puisqu'il fournit un canevas d'interprétation robuste et transparent.

Les études supplémentaires proposées ci-dessus permettront de sélectionner le type de modèle le plus adapté et de conduire une validation complète de la méthodologie décrite. Toutefois, il est nécessaire de garder en tête que d'un point de vue opérationnel, un vieillissement de 30 jours, comme étudié ici, est relativement court. Un vieillissement plus long doit donc être considéré afin d'évaluer les réelles possibilités d'application de ces modèles. Il est également possible que la variabilité du vieillissement observée dans les résultats décrits ci-dessus ne permette pas d'augmenter la robustesse des modèles pour les rendre applicables dans la pratique. Dans ce cas-là, les types de modèles présentés pourront être conservés mais devront être alimentés avec d'autres paramètres de vieillissement, obtenus suite à l'analyse de traces digitales à l'aide de la même technique analytique ou de techniques analytiques différentes. Cette méthodologie itérative permettra, à terme, d'évaluer la capacité d'application pratique de l'évaluation de l'âge des traces digitales basée sur le vieillissement de leurs composés chimiques intrinsèques.

CHAPITRE 5: Etudes par μ -FTIR et FTIR-CI

5.1 Résultats obtenus par μ -FTIR

Ce chapitre se base sur l'article suivant (Annexe I) :

Article 6: Girod, A., Xiao, L., Reedy, B., Roux, C. et Weyermann, C. (2015). *Fingermark initial composition and aging using Fourier transform infrared microscopy (μ -FTIR)*. Forensic Science International, 254, September, 185-196.

5.1.1 Composition initiale

La microscopie infrarouge à transformée de Fourier (μ -FTIR) a été utilisée ici afin d'investiguer la composition initiale des traces digitales du Donneur 1 (aussi appelé Donneur C ci-dessus), classifié en tant que donneur de type « moyen-pauvre » selon le modèle développé par GC/MS et présenté précédemment (voir Figure 3). De plus, les effets potentiels de deux substrats différents (verre et aluminium) ont également été étudiés.

Tout d'abord, deux modes d'analyse ont été testés, à savoir la réflexion totale atténuée (avec l'utilisation d'un cristal ATR en germanium) ainsi que la réflexion simple. Les traces ainsi analysées avaient été déposées dans des conditions contrôlées sur des plaquettes microscopiques en verre ou sur des feuilles d'aluminium maintenues aplaties sur une plaquette microscopique. Il s'est avéré que le mode ATR permettait d'obtenir de meilleurs résultats que le mode réflexion, puisque ce mode générait des spectres plus précis et détaillés, et ce sur les deux types de substrats investigués. La réflexion quant à elle ne permettait l'obtention de spectres intéressants que pour des traces laissées sur l'aluminium. C'est pourquoi les expérimentations subséquentes ont toutes été conduites par ATR uniquement.

Ensuite, la composition des traces digitales fraîches a été étudiée sur la base des spectres ATR obtenus. Des bandes spectrales correspondant à de longues chaînes aliphatiques carbonées, des esters saturés, des amides secondaires, des acides gras et des esters de cire ont ainsi été identifiées. De plus, l'identification de ces vibrations spectrales a permis de sélectionner les régions de $1000-1850\text{ cm}^{-1}$ et $2700-3600\text{ cm}^{-1}$ transformées en unité d'absorbance et pré-traitées par l'application de la dérivée seconde comme paramètre de vieillissement pour la suite des expériences ainsi que pour les traitements statistiques. Ces longueurs d'onde correspondent à des composés de nature majoritairement sébacée ainsi qu'ecrine et contiennent les principales informations concernant la composition des traces digitales.

Enfin, l'effet du substrat sur la composition initiale a été investigué par PCA en utilisant les longueurs d'onde sélectionnées. Aucune différenciation entre les spécimens laissés sur du verre et ceux déposés sur de l'aluminium n'a toutefois pu être observée, puisqu'aucun groupe correspondant au substrat n'a pu être formé. Ceci tend à montrer que les deux substrats testés n'affectent pas de manière significative les spectres des traces fraîches obtenus par FTIR-ATR. Ces observations sont différentes de celles effectuées lors des analyses GC/MS, puisque les traces fraîches déposées sur du verre étaient séparées de celles laissées sur des papiers filtres (voir notamment Figure 5). Toutefois, ceci s'explique par le fait que les deux substrats testés par FTIR sont de même nature (lisse), alors que les substrats utilisés par GC/MS étaient de nature différente, à savoir lisse ou poreuse. La nature du substrat est donc bel et bien un facteur d'influence de la composition initiale, et non pas le substrat en lui-même.

5.1.2 Vieillessement et facteurs d'influence

Suite à l'étude de la composition initiale, le vieillissement des traces digitales du même donneur a été investigué sur une période d'environ 30 jours par FTIR-ATR. De plus, des conditions d'illumination différentes ont été appliquées (obscurité complète ou exposition à la lumière selon un cycle circadien). La modélisation du vieillissement a été entreprise à l'aide de différents outils statistiques (matrices de corrélation de Spearman, PCA et PLSR) dans le but d'évaluer les possibilités de développement d'une méthode de datation des traces digitales. A noter que lorsqu'un facteur d'influence était varié, les autres étaient maintenus à des valeurs constantes identiques à celles utilisées lors des analyses GC/MS.

Le vieillissement a tout d'abord été étudié de manière visuelle. Il a ainsi été observé que les bandes vibrationnelles correspondant au matériel de nature eccrine disparaissaient rapidement avec le temps, alors que celles de nature sébacée diminuaient en intensité sans complètement disparaître sur une période de 34 jours. Concernant l'impact du substrat et des conditions d'illumination sur le vieillissement, aucune observation significative n'a pu être faite visuellement.

Ensuite, des matrices de corrélation (Spearman) et des analyses en composantes principales (PCA) ont été menées sur les zones spectrales sélectionnées. Il a ainsi été noté que les spectres des traces digitales étaient corrélés par âge et pouvaient également être groupés selon leur âge. Cependant, le substrat semble influencer le vieillissement des traces et les spectres résultants, et ce selon les conditions d'illumination. En effet, bien que l'observation visuelle des spectres n'ait pas permis de noter de différences, les corrélations de Spearman ont montré que les traces étaient corrélées par âge quel que soit le substrat lorsqu'elles étaient exposées à la lumière (Figure 17A), alors que dans l'obscurité, les corrélations majeures étaient observées presque uniquement entre les traces de même âge déposées sur le même substrat (Figure 17B). Les PCAs ont révélé la même information, puisque des classes par âge tout substrat confondu étaient visibles lorsque les traces avaient été stockées à la lumière (Figure 18). Par contre, alors que lors d'un vieillissement dans l'obscurité, les traces déposées sur du verre étaient classées par âge, la majorité des traces laissées sur des feuilles d'aluminium formait une unique classe, sans différenciation d'âge (Figure 19). Une explication possible pour ces observations est que le vieillissement à la lumière cause de plus grandes différences au sein des résidus papillaires que celui dans l'obscurité et rend ainsi invisibles les différences dues au substrat, moins importantes.

Il est intéressant de noter que ces résultats correspondent en partie à ceux obtenus par GC/MS. En effet, il a également été observé précédemment que les traces digitales stockées dans l'obscurité étaient principalement regroupées par substrat lors de l'analyse PCA menée sur les données GC/MS, et non pas par âge (pour rappel, voir Figure 5).

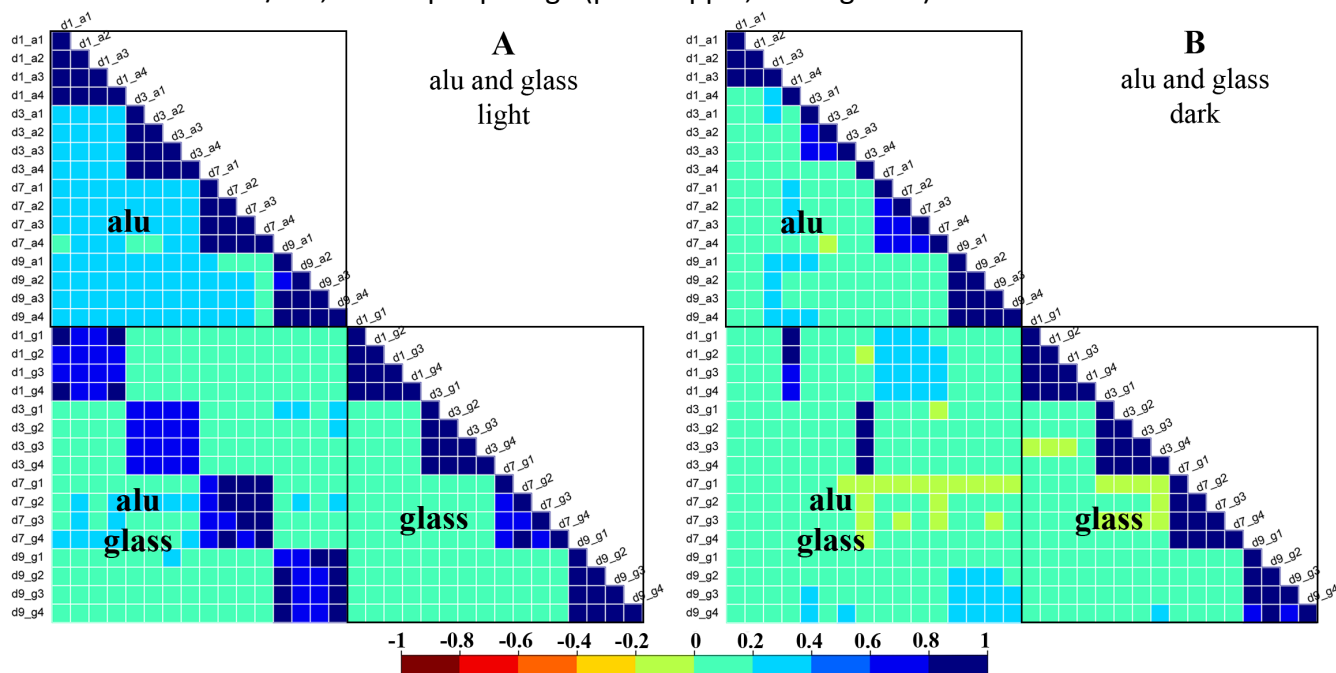


Figure 17: Matrices de corrélation de Spearman des spectres de traces digitales déposées sur des feuilles d'aluminium (a) ou sur du verre (g) et acquies après 1, 3, 7 et 9 jours (days, d) **A)** dans la lumière ou **B)** dans l'obscurité. De hauts coefficients de corrélation (> 0.6) ont été obtenus entre les spécimens de même âge déposés sur le même substrat ou sur des substrats différents lors d'un stockage à la lumière. Par contre, les corrélations se sont révélées plus basses (< 0.6) entre les spécimens d'âge différent et également entre les spécimens de même âge mais laissés sur des substrats différents lors d'un stockage dans l'obscurité.

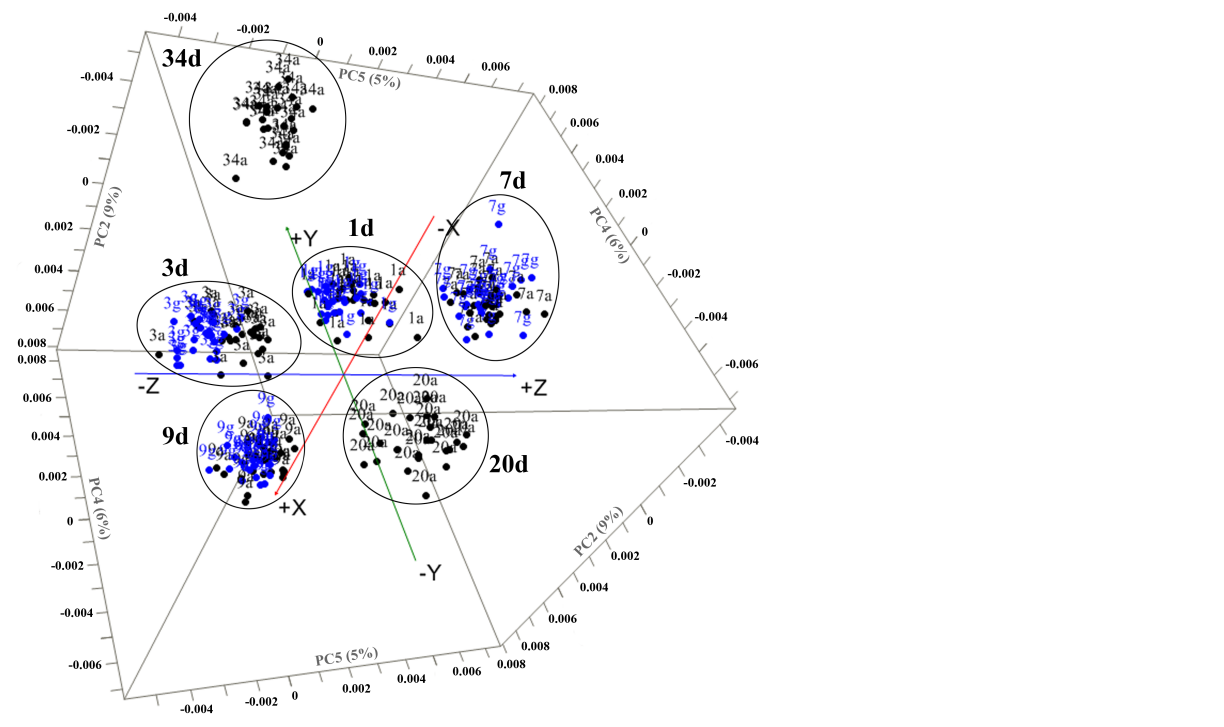


Figure 18 : PCA des spectres FTIR de traces digitales stockées dans la lumière durant 9 jours sur du verre (bleu) et durant 34 jours sur des feuilles d'aluminium (noir). Les PC2, 4 et 5 ont permis la séparation des traces en six groupes selon leur âge (1, 3, 7, 9, 20 et 34 jours) et quel que soit le substrat.

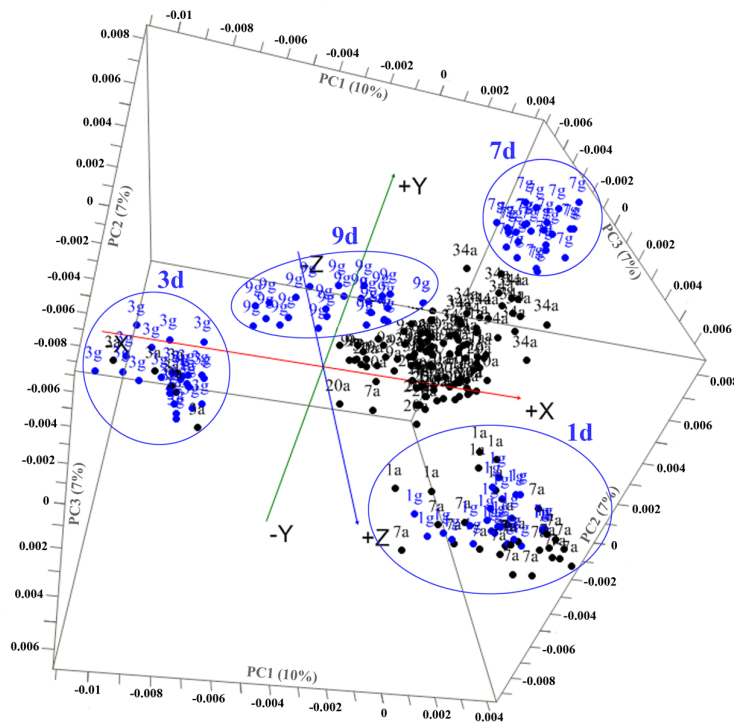


Figure 19 : PCA des spectres FTIR de traces digitales stockées dans l'obscurité durant 9 jours sur du verre (bleu) et durant 34 jours sur des feuilles d'aluminium (noir). Une séparation par âge est visible pour les traces déposées sur du verre uniquement, alors que les traces laissées sur des feuilles d'aluminium forment un seul groupe, sans différenciation d'âge.

De plus, le vieillissement a également été étudié par des régressions PLS. Comme mentionné précédemment, dans des cas pratiques où la datation des traces digitales peut s'avérer importante, le vieillissement des résidus papillaires peut être modélisé en se basant sur des traces de comparaison récoltées sur un suspect identifié par la trace de question et déposées sur un substrat similaire (facteurs *connus*). Toutefois, les modèles se doivent d'être particulièrement robustes vis-à-vis des facteurs *inconnus*, comme par exemple les conditions de stockage, dont fait partie l'illumination. C'est pourquoi, en suivant cette réflexion, des modèles PLSR ont été construits séparément pour chaque substrat. Concernant les conditions d'illumination, différents modèles ont été construits en incluant uniquement les traces exposées à la lumière, uniquement celles stockées dans l'obscurité ou en combinant les traces vieilles dans les deux conditions d'illumination testées.

Ainsi, pour les traces déposées sur de l'aluminium, de bons modèles ont été obtenus puisque leur linéarité dépassait 0.9 dans tous les cas. La précision générale de ces modèles était de ± 2.18 jours pour les traces exposées à la lumière uniquement, ± 2.70 pour les traces stockées dans l'obscurité et ± 3.09 pour la combinaison des traces vieilles dans les deux conditions d'illumination. Ces modèles ont clairement démontré leur capacité à différencier les traces les plus vieilles (âgées de 20 et 34 jours) des traces les plus jeunes (âgées de 1, 3, 7 et 9 jours), même si la précision diminuait en groupant les différentes conditions d'illumination (Figure 20). Des résultats similaires ont été obtenus pour les traces déposées sur du verre.

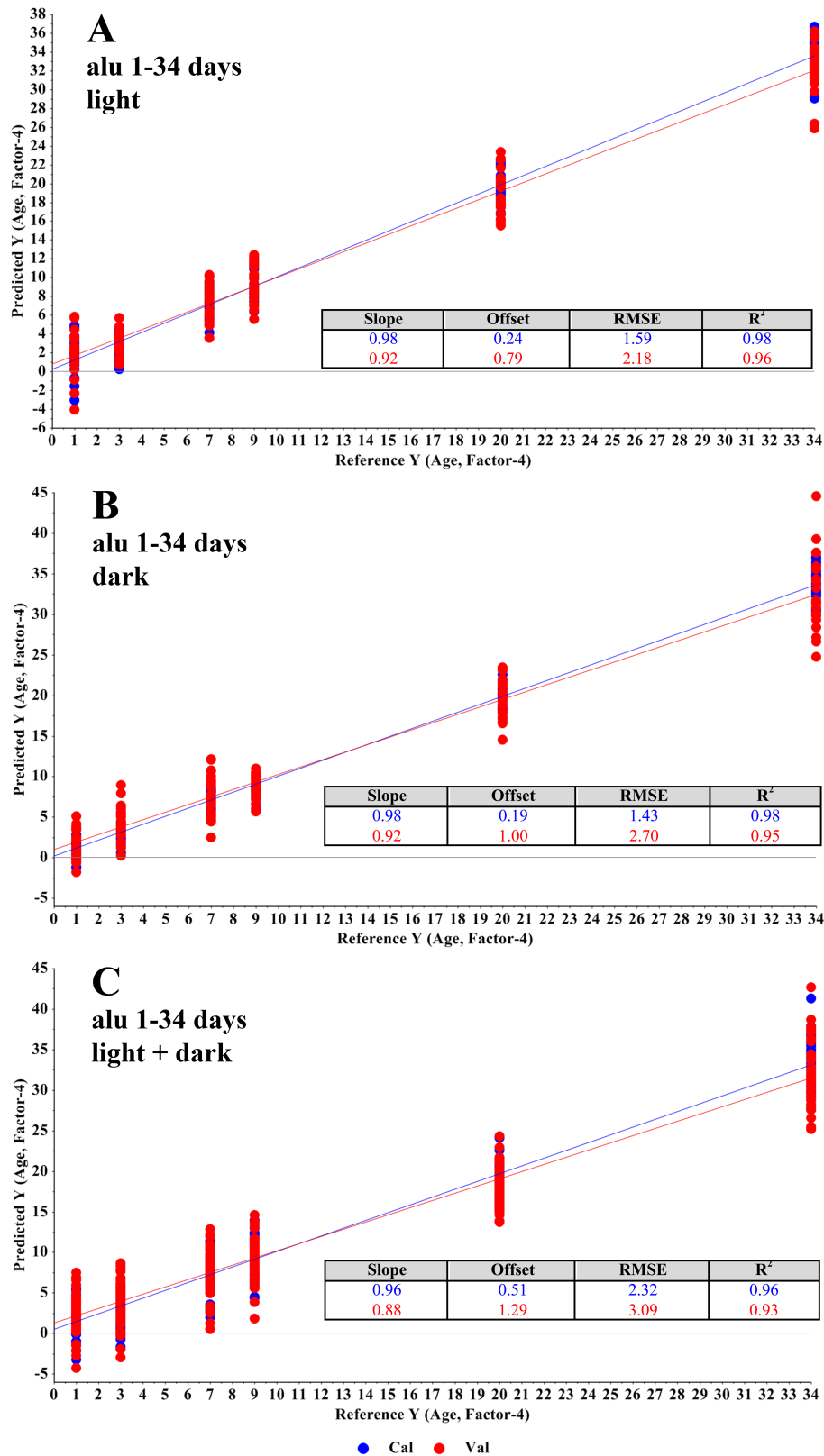


Figure 20: Régressions PLS obtenues sur la base des spectres de traces digitales âgées de 1 à 34 jours déposées sur des feuilles d'aluminium et stockées **A)** dans la lumière, **B)** dans l'obscurité et **C)** dans la lumière ou l'obscurité. Des courbes de calibration (bleue) et de validation croisée (rouge) ont été calculées et de très bonnes régressions ont été obtenues ($R^2 = 0.96$ et 0.93).

5.1.3 Discussion intermédiaire

Le vieillissement des traces digitales analysées par μ -FTIR peut être modélisé par différents outils statistiques (corrélation, PCA et PLSR). Toutefois, il s'est avéré que ce vieillissement est influencé par le substrat lorsque les traces sont stockées dans l'obscurité, empêchant une modélisation pertinente. Ceci correspond aux observations effectuées par GC/MS. Par contre, des conditions d'illumination différentes, bien qu'influençant également le vieillissement, ont tout de même permis d'obtenir des modèles PLSR relativement robustes.

Ces résultats sont prometteurs pour une future utilisation pratique, puisque les conditions d'illumination sont des facteurs *inconnus*. Des recherches supplémentaires sont toutefois encore nécessaires pour tester les modèles proposés lors de l'exposition des traces à d'autres facteurs d'influence. De plus, l'estimation de l'âge de traces connues mais analysées à l'aveugle doit également être menée afin de tester l'application pratique et la fiabilité de tels modèles. Ceci également dans le but de sélectionner le type de modèle le plus adapté. Enfin, des procédures de validation doivent absolument être conduites avant une utilisation pratique.

5.2 Résultats obtenus par FTIR couplée à l'imagerie chimique

Ce chapitre se base sur l'article suivant (Annexe I) :

Article 7: Girod, A., Reedy, B., Xiao, L., Roux, C. et Weyermann, C. (2015). Can FTIR-chemical imaging be used to investigate differences in the residue distribution of natural fingermarks due to pressure and time? *Forensic Science International* (en révision par les co-auteurs).

5.2.1 Principales constatations visuelles

Les résultats présentés ici sont issus d'une étude pilote qui avait pour but de tester la capacité de la spectroscopie infrarouge couplée à l'imagerie chimique (FTIR-CI) de générer de larges images de traces digitales non-traitées déposées à des pressions différentes (100, 500 and 1000g) par le Donneur 1 (aussi appelé Donneur C, de type « moyen-pauvre ») et vieilles de 0 à 50 jours. Les effets de la lumière sur le vieillissement des résidus ont également été étudiés, puisque des traces digitales ont été exposées à un cycle circadien normal et d'autres ont été conservées dans une obscurité complète. Les autres facteurs d'influence ont été contrôlés et maintenus à des valeurs constantes identiques à celles utilisées dans les résultats décrits précédemment.

De larges zones des traces digitales ont pu être analysées ($1.40 \times 1.96 \text{ cm}^2$) en mode réflexion et des images chimiques ont ainsi été générées en se focalisant sur les régions spectrales de $1400\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ (vibration de déformation C-H), $1650\text{-}1750\text{cm}^{-1}$ (élongations C=O) et $2850\text{-}2950\text{cm}^{-1}$ (élongations C-H). Afin de pouvoir comparer les images entre elles, une échelle de trois couleurs représentant l'intensité du signal a été choisie car elle a permis d'obtenir le meilleur contraste entre le fond et les crêtes papillaires (dans l'ordre d'intensité croissante : bleu, blanc et rouge). De plus, les intensités maximales et minimales des images ont été maintenues identiques. Les informations ainsi obtenues sur les images chimiques ont

été comparées à celles des spectres FTIR individuels afin d'évaluer, de manière préliminaire, la valeur ajoutée des images chimiques par rapport à la μ -FTIR traditionnelle.

Ainsi, la FTIR-CI a bel et bien montré sa capacité à analyser de larges zones de traces digitales fraîches et âgées non-révéillées puisque des images montrant des crêtes papillaires bien visibles ont pu être générées, en particulier en utilisant la région spectrale $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$. Toutefois, il a été noté que des informations plus détaillées pouvaient être obtenues à partir de l'analyse visuelle des spectres individuels que sur la base des images chimiques générées. En effet, alors que les spectres FTIR ont montré des différences d'intensité de leurs pics principaux lorsque les traces digitales étaient déposées à 100, 500 ou 1000g, les images chimiques ont permis la différenciation des traces laissées à 100g par rapport aux pressions plus élevées, mais n'ont pas permis de séparer les traces déposées à 500g de celles laissées à 1000g (Figure 21). De plus, le vieillissement n'était pas clairement observable sur les images chimiques, quelles que soient les conditions d'illumination auxquelles les traces avaient été exposées (Figure 22, exemple de vieillissement dans un cycle circadien). Par contre, l'observation des spectres FTIR individuels a montré l'effet du vieillissement des résidus par une diminution de l'intensité des pics principaux, ce qui correspond aux résultats décrits ci-dessus concernant l'étude de la composition et du vieillissement des traces digitales par μ -FTIR.

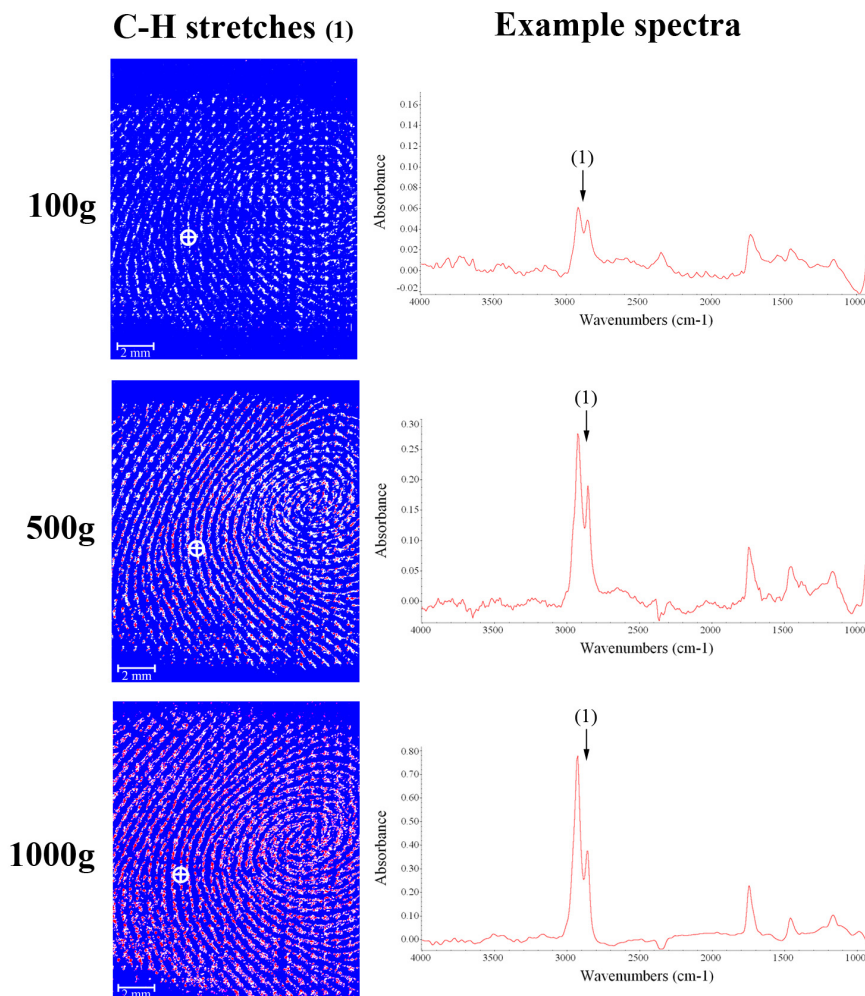


Figure 21 : Exemples d'images chimiques de traces digitales fraîches déposées sur des feuilles d'aluminium à 100g, 500g ou 1000g et générées en utilisant la zone spectrale $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$. Un exemple de spectre extrait à la position marquée sur l'image (cible blanche) est également donné.

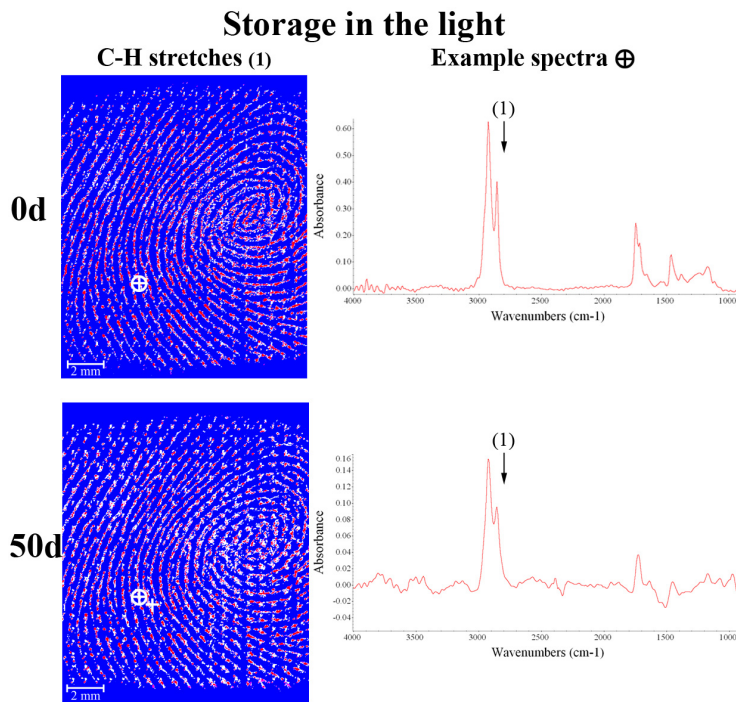


Figure 22 : Exemples d’images chimiques de traces digitales déposées sur des feuilles d’aluminium à 500g, âgées de 0 à 50 jours (days, d) exposées à un cycle circadien et générées en utilisant la zone spectrale 2850-2950 cm^{-1} . Un exemple de spectre extrait à la position marquée sur l’image (cible blanche) est également donné.

5.2.2 Discussion intermédiaire

Les observations mentionnées ci-dessus semblent indiquer que l’imagerie chimique par FTIR en mode réflexion ne permet pas d’obtenir des résultats supplémentaires dans l’étude de la composition des traces digitales par rapport à la μ -FTIR. Ceci est vrai pour l’étude pilote présentée ici, avec les paramètres choisis dans le cas d’espèce, notamment l’échelle de couleurs. Toutefois, le choix d’une échelle de couleur plus fine (en utilisant des logiciels différents de ceux fournis avec l’instrumentation, comme notamment ENVI²⁵) et la correction du signal (par exemple, correction des lignes de base) pourraient permettre d’obtenir des images plus informatives. De plus, l’application de pré-traitements (par exemple, dérivées secondaires) ou d’outils chimiométriques multivariés sur les images (par exemple, PCA) pourraient également améliorer les résultats obtenus et permettre ainsi l’obtention d’informations plus complètes et pertinentes. Ces éléments sont donc des perspectives à considérer afin d’évaluer plus en détails l’apport de l’imagerie chimique par FTIR dans le domaine de l’étude de la composition des traces digitales.

De plus, les résultats obtenus dans cette étude pilote soulèvent également des questions plus fondamentales sur l’intérêt même de générer des images chimiques dans ce domaine. Il a été montré dans différentes publications [127, 131, 132, 140, 141] que cette technologie combinée à des techniques de révélation des traces digitales permettait d’en améliorer le contraste et était ainsi un atout dans la détection de ces dernières. Des composés exogènes aux résidus papillaires ont également été identifiés par imagerie chimique au sein de traces digitales (par exemple, des substances illicites comme des drogues ou explosifs), et leur

²⁵ <http://www.exelisvis.com/ProductsServices/ENVIProducts.aspx>. Dernière consultation: 20.03.2015.

Software permettant l’application de traitements statistiques avancés sur tout type d’images afin d’en tirer les informations pertinentes. Utilisé notamment dans les recherches géo-spatiales.

détection pourrait fournir des informations circonstancielles pertinentes lors d'investigations concernant par exemple le trafic ou l'utilisation illégale de telles substances [142-144]. Ces applications ont donc été proposées dans une perspective forensique pratique. Toutefois, une telle implémentation doit être discutée, notamment à cause de certains des désavantages récurrents de l'imagerie chimique.

En effet, cette technologie nécessite un équipement relativement cher (dès 200'000 \$ et jusqu'à environ 300'000 \$ selon les options) et souffre d'un temps d'acquisition très long. Par exemple, dans cette étude, l'acquisition de l'image d'une zone de 3 cm² prenait environ 3 heures, bien que la résolution spectrale ait été maintenue relativement basse (16 cm⁻¹). Si une résolution plus grande avait été choisie (par exemple 4 cm⁻¹), le temps d'analyse aurait donc largement été augmenté. De plus, si un détail plus important des spectres, et donc théoriquement des images chimiques, avait été souhaité, un cristal ATR aurait dû être utilisé. Toutefois, afin de scanner de larges surfaces d'échantillons avec un ATR, il est nécessaire que ce dernier soit aussi grand que la zone visée, ce qui implique un équipement encore plus coûteux et serait de plus potentiellement destructif pour les traces puisque le cristal serait en contact avec les résidus durant tous ses déplacements. Enfin, puisque les images chimiques générées dans cette étude pilote n'ont pas montré une plus-value visuelle décisive, il apparaît indispensable de traiter les données acquises à l'aide d'outils statistiques. Ainsi, il serait tout d'abord nécessaire de trier les spectres pour ne garder que ceux représentant les crêtes papillaires et non pas le substrat. Pour les analyses effectuées ici, une image contenait 143'360 spectres et 60 images ont été acquises pour un total de 8'601'600 spectres. L'extraction et le triage de ces spectres nécessitent donc des ressources non-négligeables en terme de temps et de coût (par exemple au travers de l'utilisation de logiciels spécialisés).

Cette discussion mène donc à la constatation suivante: si une image des traces digitales est vraiment nécessaire pour la question posée, l'imagerie chimique dans son état de développement actuel entre en jeu. Par exemple, dans le cas de l'amélioration du contraste de traces digitales après révélation. Par contre, si une image n'est pas absolument nécessaire, comme par exemple dans l'identification de composés illicites (ceux-ci pouvant notamment être identifiés par FTIR classique) ainsi que dans l'étude du vieillissement des traces digitales, le temps d'analyse et de traitement des données rend l'application de l'imagerie chimique dans un contexte pratique actuellement peu recommandée. Toutefois, dans le but d'évaluer plus en détail la capacité de cette technologie, notamment sa capacité à fournir des informations spatiales concernant les résidus papillaires, de plus petites zones de traces devraient être analysées à une résolution plus haute. Ceci serait intéressant dans une perspective de recherche fondamentale sur la composition des traces digitales, mais s'éloigne donc d'une application potentiellement pratique.

CHAPITRE 6: Discussion générale

Ce chapitre se base sur les articles suivants (Annexe I) :

Article 2 : Girod A., Ramotowski R., Lambrechts S., Misriela, P., Aalders M. et Weyermann C. (2015). *Fingerprint dating : legal considerations, review of the literature and practical propositions*. Forensic Science international (en révision par les co-auteurs).

Article 8 : Girod, A., Roux, C. et Weyermann, C. (2014). *La datation des traces digitales (partie II) : proposition d'une approche formelle*. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique, 68 (2), 226-249.

6.1 Éléments clés pour le développement de la recherche

En passant en revue les principaux résultats obtenus durant cette recherche, des éléments clés ont été identifiés comme nécessaires à considérer dans le développement d'une méthode de datation des traces digitales basée sur le vieillissement de composés intrinsèques. Il s'agit des :

- composés cibles et techniques analytiques
- paramètres et modèles de vieillissement
- modèles d'interprétation et étapes de validation

Ces éléments sont à étudier dans l'ordre donné ci-dessus. En effet, il s'agit tout d'abord de choisir les composés cibles et techniques analytiques adéquats, avant de pouvoir tester différents paramètres et modèles de vieillissement conduisant à la construction de modèles d'interprétation. Ces derniers doivent être validés, cette validation pouvant être menée de manière statistique en utilisant les échantillons inclus dans la construction des modèles et/ou en effectuant des tests à l'aveugle. Selon les résultats obtenus et/ou pour améliorer une méthode développée, le même processus peut être recommencé en ciblant d'autres composés ou d'autres techniques analytiques. La recherche sur le développement d'une méthode de datation est donc à voir comme un processus itératif dont les éléments clés doivent être étudiés et améliorés les uns après les autres afin de définir une méthodologie pertinente et fiable. Ce processus permet également d'identifier les limites et possibilités pratiques d'une méthode.

La présente recherche doctorale a permis de réaliser un premier cycle de ce processus itératif. En effet, des résultats ont été obtenus pour chacun des éléments clés en ciblant l'étude des composés lipidiques par deux techniques analytiques. Les sections ci-dessous

discutent donc ces résultats afin d'en dégager des perspectives réalistes concernant le développement d'une approche de datation des traces digitales.

6.1.1 Composés cibles et techniques analytiques

Comme démontré précédemment, il existe un grand nombre de composés au sein des traces digitales, ceux-ci étant principalement de nature sébacée ou eccrine. Dans le cadre du développement d'une méthode de datation, il a été défini que les composés cibles idéaux devraient être :

- détectables chez tous les individus, endogènes et différentiables de contaminants courants
- variables dans le temps, et ce de manière reproductible et modélisable
- aussi stables que possible vis-à-vis des facteurs d'influence (faible intra-variabilité)
- mesurables avec des techniques analytiques utilisables dans un contexte pratique, ce qui implique une nouvelles série de critères permettant de choisir les techniques analytiques les plus appropriées, quels que soient les composés cibles:
 - disponibilité pour toute unité forensique à coût réduit
 - différenciation entre les composés cibles et des contaminants potentiels
 - capacité d'analyser les traces digitales déposées sur différents types de substrats
 - non-destructivité pour la trace
 - simplicité et rapidité d'utilisation

Ces paramètres ont permis d'orienter la présente recherche doctorale vers l'étude des composés sébacés par GC/MS et μ -FTIR.

Concernant les analyses menées par GC/MS, l'étude de la composition initiale s'est portée sur dix lipides identifiés dans toutes les traces digitales analysées et rarement utilisés dans les cosmétiques. Il s'agit du squalène, du cholestérol et de huit esters de cire. Ces composés sébacés ont permis la classification de 25 donneurs en quatre groupes principaux sur la base de la composition de leurs traces digitales fraîches. L'étude du vieillissement des ces dix lipides a également été entreprise sur plusieurs donneurs, en y ajoutant également trois produits d'oxydation du squalène, pour un total de treize lipides considérés.

L'utilisation de la μ -FTIR a permis quant à elle d'identifier les zones spectrales $1000-1850\text{ cm}^{-1}$ et $2700-3600\text{ cm}^{-1}$ comme intéressantes sur la base d'analyses menées sur un donneur. Ces zones contiennent en effet la majorité de l'information spectrale disponible et incluent notamment des liaisons atomiques correspondant aux lipides (par exemple, des esters).

Ajoutons ici que l'utilisation de la FTIR couplée à l'imagerie chimique a également été testée, mais ceci à but plus fondamental, car il est clair que cette technologie ne correspond ni au critère de disponibilité, ni à celui du coût et encore moins à celui de simplicité et rapidité.

6.1.2 Paramètres et modèles de vieillissement

Les treize lipides identifiés par GC/MS ont été étudiés dans le temps afin de parvenir à la définition de paramètres de vieillissement relativement stables vis-à-vis de différents facteurs d'influence et permettant la construction de modèles reproductibles. Une étude précédente avait identifié un simple rapport entre les aires du squalène et du cholestérol [33] comme un paramètre de vieillissement intéressant. Toutefois, ceci n'a pas été le cas dans la présente recherche basée sur les traces de plusieurs donneurs ayant été exposées à

différents facteurs d'influence. Ainsi, plusieurs pré-traitements ont été appliqués sur les composés sélectionnés, et la normalisation de l'aire de chaque composé par la somme des aires des autres composés s'est avérée être le pré-traitement le plus adapté. A ce pré-traitement s'est ajoutée l'application du logarithme naturel permettant la réduction maximale de la variation de la composition initiale, mais réduisant également à tel point la variation due au vieillissement qu'aucun modèle pertinent ne pouvait être obtenu. Le choix s'est alors porté sur l'application de la racine carrée, cette dernière réduisant également la variabilité des résidus papillaires tout en permettant l'observation d'un vieillissement reproductible et modélisable. Il est également important de noter que dès le début de cette étude, le choix a été fait de ne se concentrer que sur des paramètres de vieillissement semi-quantitatifs, c'est-à-dire basés sur le calcul de rapports entre les aires des composés et non pas entre leurs quantités absolues. Cette voie de recherche a été suivie afin de travailler avec des valeurs indépendantes de la masse des composés et ainsi éviter l'ajout d'une erreur supplémentaire due à la quantification des composés.

Les paramètres de vieillissement sélectionnés ont ensuite été utilisés dans la construction de différents modèles de vieillissement. Des modèles univariés ont ainsi été établis, à savoir des courbes de régressions exponentielles-linéaires utilisant le squalène pré-traité comme paramètre de vieillissement. Des modèles multivariés ont également été réalisés par PCA et PLSR, en utilisant six des treize composés pré-traités (squalène et trois de ses dérivés, cholestérol et un ester de cire). La robustesse de ces modèles a été évaluée par l'application de facteurs d'influence lors de la déposition ou du vieillissement des traces analysées. Ces facteurs d'influence ont été classés en cinq catégories, à savoir le donneur, le substrat, la technique de révélation, les conditions de déposition et environnementales. Il a ainsi été noté que les facteurs d'influence potentiellement *connus* dans un cas réel, à savoir le donneur, le substrat et les techniques de révélation, causent une variabilité importante au sein de la composition initiale et du vieillissement des traces digitales, que les paramètres de vieillissement et modèles choisis n'ont pas permis de réduire. Par contre, les facteurs *inconnus* testés, à savoir les conditions de déposition (moment et pression de déposition) et environnementales (température et illumination) ont causé une variabilité plus réduite des paramètres de vieillissement et des modèles reproductibles ont pu être obtenus.

Concernant les analyses par μ -FTIR, les zones spectrales sélectionnées ont été transformées en unité d'absorbance, puis la dérivée seconde a été appliquée à toutes les longueurs d'onde pour obtenir les paramètres de vieillissement utilisés dans cette étude. Ces derniers ont servi à la construction de modèles de vieillissement multivariés, à savoir des matrices de corrélation, des PCA et des PLSR. La robustesse de ces modèles a été évaluée en testant quelques facteurs d'influence, à savoir la nature du substrat (facteur *connu*) et les conditions d'illumination (facteur *inconnu*). Il s'est avéré que les spectres des traces digitales étaient bel et bien corrélés par âge (Spearman), pouvaient également être groupés selon ce dernier (PCA) et permettaient la construction de régressions intéressantes (PLSR). Toutefois, il a été noté que le vieillissement des traces était influencé de manière bien plus importante par le substrat que par les différents types d'illumination, ce qui correspond aux résultats obtenus par GC/MS.

6.1.3 Modèles d'interprétation et étapes de validation

Suite à l'obtention des modèles de vieillissement, des modèles permettant d'estimer l'âge de traces de question ont été évalués en utilisant les données obtenues par GC/MS, celles-ci étant les plus complètes et comprenant notamment l'analyse de traces d'âge inconnu.

Huit traces-tests déposées sur du verre par un donneur connu ont été stockées dans des conditions inconnues de l'analyste. Différents modèles de vieillissement construits au préalable sur la base des traces du même donneur ont été utilisés comme outils dans l'interprétation des résultats. Ainsi, la classification des traces-tests dans des groupes d'âge formés lors de la PCA a été effectuée par SIMCA. De plus, l'estimation d'un âge minimal/maximal (par régression exponentielle-linéaire) ou d'un âge absolu assorti d'une erreur statistique (par PLSR) a également été conduite. Enfin, la comparaison de deux hypothèses temporelles alternatives par le calcul de la probabilité du résultat analytique selon l'une ou l'autre de ces hypothèses (approche probabiliste basée sur le calcul d'un rapport de vraisemblance en tirant parti de la construction d'un réseau bayésien) a été appliquée. Toutes ces méthodes d'interprétation ont permis l'obtention de résultats encourageants avec des estimations correctes dans plus de 60% des cas, voire même dans 100% des cas en utilisant l'approche probabiliste et en connaissant les conditions de stockage des traces à dater.

L'estimation de l'âge de traces de question faisant partie des étapes de validation absolument nécessaires au développement de toute méthode de datation potentiellement applicable dans la pratique, ces résultats sont encourageant. Toutefois, d'autres étapes de validation doivent encore être menées. En effet, plusieurs jeux de données indépendants doivent être acquis afin d'augmenter la précision et l'exactitude des modèles en utilisant un nombre de spécimens plus élevé. De plus, des combinaisons de facteurs d'influence doivent être appliquées aux traces analysées afin de tester plus en détails la robustesse des modèles, dans des conditions simulées se rapprochant au plus près de la réalité. Enfin, lors de l'utilisation de méthodes de classification non-supervisées, une « cross-validation » pourrait également être effectuée sur chaque modèle [148].

6.2 Formalisation d'une approche de datation

La section précédente a mis en exergue le fait que les analyses menées dans cette étude par GC/MS principalement ainsi que par μ -FTIR avaient permis de définir des paramètres de vieillissement et de modéliser leur comportement dans le temps. Des estimations quant à l'âge de traces digitales tests ont ainsi pu être obtenues par GC/MS, et ce avec un taux de réussite encourageant. Toutefois, il est à noter que même si des facteurs d'influence ont été appliqués aux traces utilisées durant cette étude, les résultats mentionnés ont été obtenus suite à un dépôt et des analyses effectués dans des conditions contrôlées, en laboratoire. Qu'en est-il alors des possibilités réelles d'application des modèles développés, sont-ils utilisables dans la pratique ? Si oui, comment appréhender un cas de datation des traces digitales dans un contexte forensique réel, quelles sont les étapes à suivre ?

Ces questions ont fait l'objet d'une réflexion ayant abouti à la définition d'une approche de datation des traces digitales définissant pas à pas les étapes à suivre et les éléments à considérer depuis la découverte d'une trace de question jusqu'à l'estimation de son âge. Cette approche est décrite dans les sections suivantes.

6.2.1 Traces de question (spécimen)

Lorsque la question de l'âge de traces digitales se pose, il s'agit tout d'abord de déterminer si une datation est réellement nécessaire et possible à priori, en se basant sur le contexte du cas. Si, par exemple, aucune hypothèse temporelle alternative n'est donnée par la défense, la datation ne sera sans doute pas nécessaire, l'inculpation du suspect ne reposant pas sur la question de l'âge de la trace.

De plus, il faudra également prendre en compte le temps écoulé entre la déposition (supposée) de la trace et le moment de son analyse. En effet, si les composés ciblés ont une espérance de vie déterminée, seuls les cas incluant au moins une hypothèse temporelle correspondant à ce laps de temps pourront être considérés. Dans le cas des lipides étudiés dans cette recherche par exemple, leur longévité précise n'a pas été établie puisqu'elle est également dépendante de différents facteurs d'influence, mais au vu de leur dégradation rapide, des cas âgés de plus de quelques mois ne pourraient sans doute pas être considérés. De manière générale, les chances d'obtenir des résultats seront toujours plus grandes pour des cas récents, et le traitement de « cold case » ne paraît actuellement pas envisageable avec ces composés cibles.

Le type de substrat sur lequel la trace de question a été laissée est également important. Actuellement, les surfaces lisses et poreuses standards (par exemple du verre, du métal ou du papier) ne posent pas de problèmes particuliers. Par contre, les surfaces plastiques et semi-poreuses telles que les étiquettes de produits alimentaires doivent encore être investiguées. En effet, elles pourraient s'avérer problématiques si elles se dissolvent sous l'effet du solvant choisi pour extraire les traces lors de la préparation des échantillons pour la GC/MS, car ceci causerait des contaminations potentiellement gênantes pour le traitement des résultats.

Les conditions environnementales doivent également être considérées. Les scènes de crime intérieures à l'abri des intempéries semblent actuellement adaptées à l'application d'une méthode de datation. Par contre, les effets des environnements extérieurs sur les traces digitales doivent encore être étudiés. Toutefois, au vu de la variabilité montrée par les résidus papillaires exposés aux facteurs d'influence testés dans cette recherche, des conditions trop extrêmes (grosses chaleurs, exposition directe à la lumière du soleil, pluie) risquent d'être délétères et de ne pas permettre l'analyse des composés cibles.

Enfin, il est considéré dans cette recherche que les questions de datation des traces digitales apparaîtront principalement suite aux questions d'identification. De ce fait, il est fort probable que des techniques de révélation aient été appliquées sur les traces avant l'analyse chimique. Toutefois, comme l'application de certaines techniques a montré avoir des effets délétères sur les composés ciblés, notamment les étapes de filtration nécessaires à l'analyse par GC/MS de trace poudrées, il serait préférable d'éviter leur utilisation si la trace est utilisable en l'état à but d'identification. Si l'application de techniques de révélation est inévitable et que la trace doit être analysée par la suite, il est toutefois possible de considérer la révélation comme un facteur d'influence et de l'inclure ensuite dans les modèles de vieillissement utilisés.

6.2.2 Matériel de comparaison

Si tous les éléments de contexte mentionnés ci-dessus sont compatibles avec l'analyse de la trace de question, l'estimation de son âge peut alors être tentée. Pour ce faire, les paramètres de vieillissement pertinents sont extraits du spécimen pour ensuite être introduits dans des modèles de vieillissement construits pour chaque cas.

En effet, lors de l'étude de population de la composition des résidus papillaires par GC/MS, une forte inter-variabilité a été notée, tout comme lors de l'étude du vieillissement des résidus de plusieurs donneurs. De ce fait, et au stade actuel des recherches, il a été considéré que cette inter-variabilité était trop importante pour permettre la construction de modèles généraux pouvant être utilisés dans tous les cas. Ainsi, la récolte de matériel de comparaison est nécessaire, c'est-à-dire la récolte de traces digitales de comparaison provenant de la personne à l'origine des traces, identifiée par une base de données (par exemple, AFIS) ou par les informations d'enquête (suspect). De plus, il a également été noté que les effets du substrat et des techniques de révélation n'étaient pas facilement contrôlables. Les traces de comparaison doivent donc être récoltées sur un substrat similaire à celui sur lequel le spécimen a été retrouvé et les mêmes techniques de révélation doivent leur être appliquées. Ensuite, une partie des traces de comparaison collectées doit être analysée de suite²⁶, et d'autres doivent être vieilles jusqu'à des âges correspondants au contexte du cas investigué²⁷. Si une interprétation probabiliste basée sur deux hypothèses temporelles est envisagée, seules des traces d'âge correspondant aux hypothèses peuvent être analysées et récoltées.

La récolte de ce matériel de comparaison permet de contourner les effets des facteurs d'influence *connus* (donneur, substrat, révélation). Toutefois, les effets des facteurs *inconnus*, à savoir les conditions de déposition et environnementales, doivent être considérés. Ceci est envisageable en déposant des traces de comparaison dans différentes conditions et en les laissant vieillir dans des environnements divers, proches de ceux dans lesquels la trace a été découverte, puis en regroupant toutes ces traces pour construire les modèles de vieillissement. Ceux-ci pourraient donc inclure différentes températures de stockage et/ou différentes conditions d'illumination si ces dernières ne sont pas connues.

Une fois les modèles construits, les paramètres de vieillissement de la trace de question sont insérés dans ces derniers afin de fournir une estimation de son âge. Les résultats obtenus dans la présente étude n'ont pas permis de déterminer lequel des modèles statistiques (SIMCA, régression exponentielle-linéaire ou PLSR) ou du modèle probabiliste testés était le plus adapté puisque leurs taux de réussite étaient tous comparables. Il s'agira donc encore d'étudier cet aspect de la méthode, en considérant la possibilité de combiner un modèle statistique avec le modèle probabiliste.

Notons toutefois que si la variabilité des traces de comparaison fraîches ou âgées est très élevée et qu'aucun modèle de vieillissement fiable ne peut être construit, aucune estimation de l'âge de la trace de question ne doit être tentée, quelque soit le modèle choisi.

²⁶ Ceci permet d'étudier l'intra-variabilité de la composition initiale. La récolte doit être répartie sur plusieurs jours pendant environ un mois, avec au minimum 2-3 traces prélevées par jour.

²⁷ Ceci pour évaluer la variabilité du vieillissement. Plusieurs âges doivent être considérés, selon le contexte et le type de modèle d'interprétation visé, avec un minimum de 2-3 traces par âge.

Pour terminer, soulignons encore que l'approche de datation décrite ci-dessus et schématisée dans la Figure 23 est le fruit des résultats obtenus dans la présente étude, et qu'elle devra donc s'adapter à toute nouvelle découverte effectuée par la recherche.

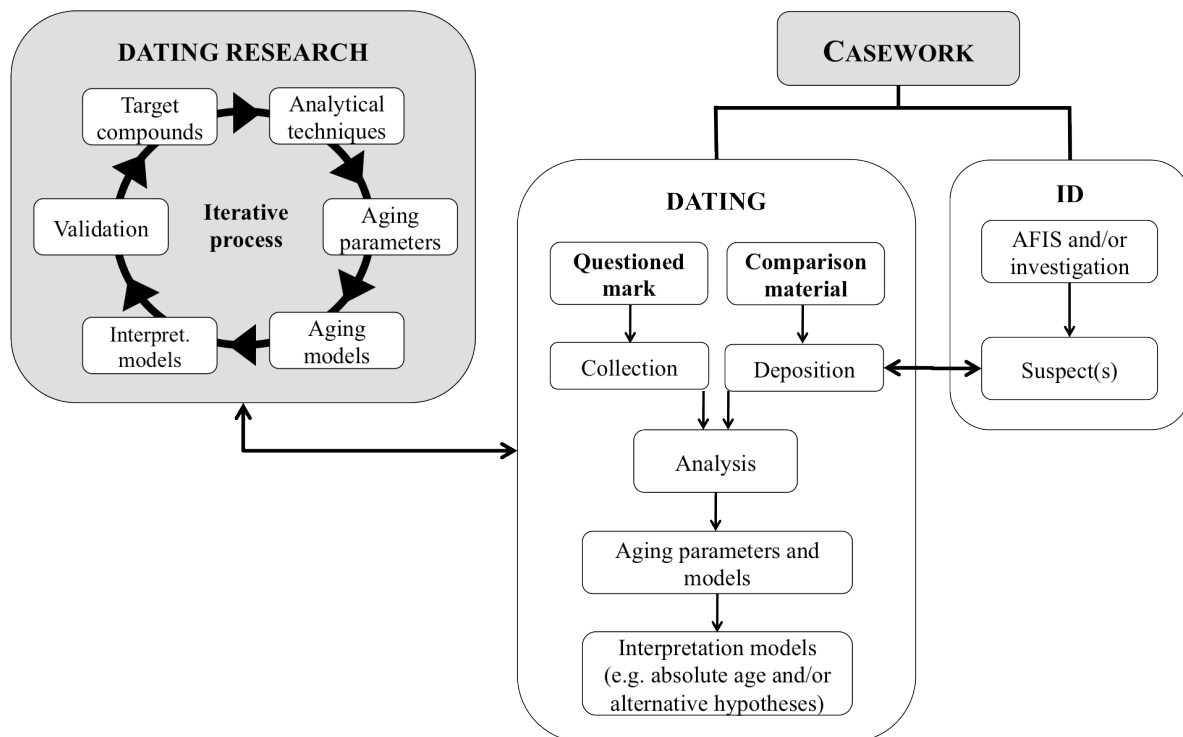


Figure 23: Approche formelle proposée pour aborder la question de la datation des traces digitales en considérant la recherche qui doit être menée de manière itérative sur des éléments clés (gauche), avant d'envisager une application pratique qui devra être conduite en respectant un certain canevas (droite).

6.3 Développements et perspectives

L'approche de datation des traces digitales décrite ci-dessus donne une vision pragmatique de la question en définissant une procédure tangible et concrète. La méthode proposée fait preuve d'objectivité, puisque les paramètres de vieillissement sont clairement décrits, tout comme les modèles de vieillissement et d'interprétation. De plus, ces derniers permettent l'expression d'estimations réalistes assorties de taux d'erreur ou d'une évaluation de la force du support donné à l'une ou l'autre des hypothèses temporelles testées. Toutefois, cette approche comporte également des limitations qu'il s'agit de considérer afin d'identifier les développements à apporter. Les limitations principales sont donc les suivantes :

- l'individu à la source de la trace doit être identifié et à disposition afin de collecter les traces de comparaison.
- la durée de vie des composés ciblés étant relativement courte, la méthode décrite n'est applicable que dans les cas où au moins l'une des hypothèses temporelles considérée se place dans un passé récent (pas plus de quelques mois).
- les traces de question doivent avoir été laissées sur un substrat poreux ou lisse standard, c'est-à-dire du papier, du verre ou du métal. D'autres types de substrats n'ont pas encore été investigués.
- les traces de questions doivent avoir séjourné sur une scène de crime intérieure. Les conditions environnementales plus extrêmes des scènes extérieures peuvent augmenter la variabilité des résidus papillaires, rendant la modélisation de leur vieillissement difficile.

La disponibilité du donneur est une limitation d'importance. Actuellement, les résultats laissent penser que les estimations quant à l'âge de traces de question doivent être réalisées sur la base de modèles construits avec les traces de la personne à l'origine de la trace. Toutefois, cette étude a également permis de former des groupes de donneurs selon la composition initiale de leurs résidus. Il est donc envisageable de poursuivre dans cette voie de recherche afin de déterminer si le vieillissement des traces des membres de chaque classe est également similaire. Si cette hypothèse est confirmée, cela signifierait qu'il serait possible d'identifier des dynamiques de vieillissement selon ces groupes. Moyennant la récolte de nombreuses traces des différents membres, il serait alors concevable de construire des modèles de vieillissement pour chaque type de donneur. Si ce développement s'avérait possible, il serait alors envisageable que dans le cas d'un donneur inconnu, l'âge de la trace de question soit estimé selon ces modèles généraux, permettant ainsi d'obtenir un résultat certes empreint d'une erreur non négligeable, mais pouvant donner une information utile à des fins investigatives notamment.

Il est également important de souligner que, même si le donneur est à disposition, des problèmes peuvent se poser. Tout d'abord, les aspects légaux liés à la récolte des nombreuses traces de comparaison nécessaires à l'approche proposée dans cette étude devraient être considérés. En effet, il se peut que cette récolte importante, nécessitant plusieurs rendez-vous avec le suspect, soit considérée comme trop invasive pour ce dernier. De plus, si la récolte est autorisée, des problèmes peuvent émerger si le suspect n'est pas coopératif. La déposition de traces sera donc forcée, ce qui pourrait affecter leur composition. Des procédures de contrôle des doigts des suspects devraient également être mises en place pour éviter que ces derniers ne contaminent leurs traces de manière volontaire pour modifier leur composition. Enfin, toutes les questions d'atteinte à la sphère privée devraient également être considérées, car l'analyse des résidus papillaires peut donner des informations personnelles sur le suspect, comme par exemple la présence de stupéfiants dans ses sécrétions. Cette dernière problématique serait sans doute facilement réglable si les composés sélectionnés sont neutres et analysés de manière ciblée, sans permettre la détection d'autres molécules.

Une autre limitation concerne l'âge maximal des cas pour lesquels une datation des traces est envisageable. Celui-ci dépend des composés cibles considérés et de leur persistance. D'après les résultats obtenus, les lipides ont une espérance de vie de l'ordre du mois, mais des études supplémentaires sont nécessaires afin de fixer une limite plus précise. De plus, il serait également intéressant de déterminer dans quel état les traces peuvent se trouver afin qu'une analyse soit envisageable. En effet, dans la présente recherche, seules des traces complètes ont été utilisées, mais il est évident que dans la réalité, les traces digitales sont souvent partielles. La question de savoir si la méthodologie proposée peut s'appliquer à de telles traces serait donc utile à investiguer. Ces développements pourraient également s'accompagner d'évolutions concernant les techniques analytiques. La GC/MS pourrait par exemple être utilisée en mode SIM (selected ion monitoring), permettant l'analyse des molécules ciblées uniquement, et ce avec une sensibilité augmentée par rapport au mode SCAN utilisé dans ce travail. De plus, l'utilisation d'autres techniques est également envisageable. La FTIR, non-destructive pourrait se montrer intéressante au vu des résultats prometteurs obtenus dans ce travail. Les techniques de spectroscopie (Raman, fluorescence), également non-destructives, devraient être considérées, tout comme les techniques de spectrométrie de masse avancées telles que la MALDI-MS ou l'*inductively*

coupled plasma mass spectrometry ou ICP). Celles-ci pourraient permettre d'investiguer d'autres types de composés cibles, dont notamment les protéines. Ces molécules sont de taille plus élevée que les lipides et vieillissent apparemment très lentement, ce qui pourrait être avantageux dans l'optique d'une estimation de l'âge de traces sur une période plus longue. Enfin, la combinaison de techniques pourrait également être envisagée, par exemple la FTIR suivi de la GC/MS, si le gain d'une telle procédure est avéré.

La possibilité d'appliquer la méthodologie proposée sur tout type de substrat doit également être étudiée plus en détail. En effet, la préparation des échantillons décrite dans cette étude pour les analyses par GC/MS posera certainement problème pour des surfaces plastiques, car le solvant d'extraction utilisé causera leur destruction. De ce fait, il est nécessaire d'évaluer les possibilités de modifications des procédures proposées afin de les rendre applicables à un plus grand nombre de substrats. Des tests avec un solvant d'extraction différent pourraient être envisagés, tout comme l'utilisation du mode SIM en GC/MS (permettant de ne pas considérer les contaminations dues au substrat). Enfin, l'application d'autres techniques analytiques pourrait également permettre de contourner cette problématique, comme déjà mentionné plus haut concernant l'âge maximal des traces.

L'effet des facteurs d'influence sur les résidus papillaires est également un aspect de la recherche qu'il s'agit de continuer à développer, particulièrement concernant les facteurs dits *inconnus*. Ceci notamment afin d'évaluer l'applicabilité de l'approche proposée à des scènes de crime réelles et notamment en extérieur. Dans cette étude, des moments de déposition, pressions, températures et conditions d'illumination différents ont été testés séparément, mais il serait intéressant de combiner plusieurs de ces facteurs afin d'évaluer la robustesse des modèles dans des conditions encore plus proches de la réalité. Ceci pourrait également permettre de déterminer lequel des modèles statistiques ou du modèle probabiliste (ou d'une combinaison de modèles) serait le plus adapté dans une application pratique. De plus, ces investigations pourraient mener au développement de nouveaux types de modèles de vieillissement, principalement multivariés, vu la multitude d'outils statistiques disponibles dans ce domaine [145].

Les paragraphes ci-dessus montrent qu'à chaque étape de développement, de nombreux choix doivent être pris concernant les éléments clés identifiés plus haut. L'étude de ces éléments est donc itérative et fastidieuse. De ce fait, afin de soutenir de manière efficace les développements proposés ci-dessus, l'utilisation d'un plan d'expérience (design expérimental) est une perspective à considérer sérieusement, puisqu'elle permettrait de tester les effets de variables différentes de manière groupée, sans devoir évaluer chaque paramètre séparément [117].

Pour terminer, il est utile de souligner encore une fois que, quels que soient les développements ou modifications apportés, il est nécessaire d'effectuer des étapes de validation complètes avant d'envisager une application pratique. Cette validation va bien au-delà de celle de la seule méthode analytique. Elle doit inclure toutes les étapes de préparation des échantillons, la construction des modèles, la récolte et l'analyse du matériel de comparaison ainsi que l'estimation de l'âge de traces déposées et vieilles en conditions réelles.

CHAPITRE 7: Conclusion

Le temps est une notion omniprésente dans la science forensique et notamment sous la forme de questions relatives à la datation des traces, comme par exemple les encres ou le sang. Il en va de même pour les traces digitales, dont la datation n'est pas une problématique récente puisque des écrits du début du siècle passé relatent déjà des tentatives de développement de méthodes d'estimation de l'âge de ces traces. Toutefois, de par la complexité de la composition des résidus papillaires et de leurs interactions avec l'environnement, aucune méthode de datation fiable n'a été développée et validée jusqu'à présent. Ainsi, il est particulièrement inquiétant de constater que des estimations subjectives de l'âge des traces digitales ont été reportées lors de procès, sans que les paramètres utilisés ne soient documentés précisément par les experts consultés. Ce point illustre parfaitement la nécessité de conduire des recherches détaillées sur le sujet.

C'est pourquoi le présent travail s'est concentré sur l'évaluation des possibilités de développement d'une méthode objective de datation des traces digitales basée sur le vieillissement de composés chimiques intrinsèques aux résidus papillaires. Cette voie de recherche a en effet été identifiée comme étant la plus prometteuse sur la base d'un état de l'art recensant les différentes tentatives de datation reportées dans la littérature. Cette recherche s'est plus particulièrement articulée autour de l'étude de six éléments clés, à savoir les composés cibles, les techniques analytiques, les paramètres et modèles de vieillissement, les modèles d'interprétation ainsi que les étapes de validation.

Ainsi, les composés sébacés présents dans les traces digitales fraîches et âgées de différents donneurs ont été analysés par GC/MS et FTIR. Durant les analyses par chromatographie, des lipides pré-traités ont été utilisés comme paramètres de vieillissement et ont permis la construction de modèles de vieillissement univariés (régressions) et multivariés (PCA et PLSR) dont la robustesse vis-à-vis de facteurs d'influence dits *connus* (donneurs, substrats et technique de détection) s'est avérée plutôt faible. Ces modèles se sont montrés plus fiables lors de l'application de facteurs dits *inconnus* (moment et pression de déposition, illumination et température lors du vieillissement), puisque l'estimation de l'âge de traces-tests s'est avérée correcte pour environ 60% d'entre elles. De plus, en testant une approche probabiliste permettant le calcul d'un rapport de vraisemblance basé sur la construction d'un réseau bayésien, l'hypothèse temporelle correcte a été soutenue pour 100% des traces-tests mais uniquement lorsque les conditions de stockage de ces dernières étaient connues. Lors des analyses spectroscopiques, deux zones spectrales regroupant environ 900 variables ont été sélectionnées et pré-traitées afin d'obtenir des paramètres de vieillissement. Le comportement de ces derniers a été étudié dans le temps par la construction de matrices de corrélation (Spearman), de modèles PCA et de régressions PLS. Ces modèles se sont montrés sensibles à des substrats différents mais par contre relativement robustes vis-à-vis de diverses conditions d'illumination, ce qui correspond aux

Conclusion

résultats GC/MS. L'estimation de l'âge de traces-tests n'a pas été réalisée sur ces données, mais des procédures similaires à celles appliquées sur les données GC/MS sont parfaitement envisageables. Enfin, la FTIR couplée à l'imagerie chimique a également été utilisée dans cette recherche, mais ceci dans un objectif plus fondamental afin de tester sa capacité à générer des informations supplémentaires sur la composition des traces digitales. Il s'est toutefois avéré que l'imagerie ne semblait actuellement pas adaptée à la recherche sur le développement d'une méthode de datation des traces digitales. En effet, les images générées n'ont pas permis d'ajouter une plus-value par rapport aux spectres FTIR classique. De plus, le coût et la complexité de cette technologie ne sont pas compatibles avec une utilisation autre qu'académique.

Cette recherche a donc souligné le potentiel de l'étude du vieillissement des composés lipidiques comme outil dans le développement d'une méthode de datation des traces digitales. De plus, sur la base des résultats obtenus, la formalisation d'une méthode de datation pratique a été proposée. Cette formalisation comprend la récolte de traces de comparaison provenant de la personne à l'origine de la trace de question, déposées sur un substrat similaire et soumises aux mêmes techniques de révélation que la trace de question, afin de contourner les effets des facteurs d'influence considérés comme *connus*. Ces traces de comparaison permettent la construction de modèles de vieillissement et d'interprétation dans lesquels la valeur des paramètres de vieillissement de la trace de question peut alors être insérée, et ce pour chaque nouveau cas. Cette méthodologie comporte des limitations, principalement concernant la variabilité apportée par les facteurs d'influence *inconnus* (les conditions environnementales notamment), mais possède l'avantage important d'être basée sur des mesures et paramètres objectifs et reproductibles.

En conclusion, le présent travail n'est que le début d'une recherche structurée et transparente sur la datation des traces digitales. En effet, les six éléments clés étudiés ici forment la base de toute recherche sur le sujet, et doivent être considérés de manière itérative. Ainsi, une fois la sélection des composés cibles effectuée, les autres éléments doivent être testés l'un après l'autre afin d'évaluer la robustesse de la méthode et ce processus peut recommencer chaque fois que de nouveaux composés ou de nouvelles méthodes analytiques sont considérés. De nombreuses voies de développement sont donc encore ouvertes et doivent être étudiées afin d'évaluer si, à terme, la validation d'une méthode de datation selon le modèle proposé dans cette recherche s'avère possible. Toutefois, de par la nature labile et variable des résidus papillaires, il est important de garder en tête qu'une telle méthode de datation ne sera fort probablement pas applicable dans les cas de routine, en tout cas pas dans un futur proche. Il est en effet actuellement plus raisonnable de considérer la datation des traces digitales comme un outil supplémentaire dans la résolution de cas graves, ceux-ci permettant l'engagement des moyens et du temps nécessaires à son application.

CHAPITRE 8: Bibliographie

- [1] Saint-Augustin. (354-430). XIème Livre des confessions.
- [2] Lloyd G.E.R. (1972). Le temps dans la pensée grecque. Le développement de la philosophie dans le monde contemporain: temps et histoire dans la diversité des cultures. Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture, Paris.
- [3] Margot P. (2000). A question of time. *Science and Justice*. 40 (2); 64-71.
- [4] Lausberg A. (2005). Le temps selon Newton et Einstein. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. 74 (4); 271-83.
- [5] Müller T. (2007). Philosophie der Zeit: Neue analytische Ansätze. Klostermann Rote Reihe, N° 24.
- [6] Callender, C. (2010). Le temps est-il une illusion?. *Magazine Pour la Science* N° 397.
- [7] Kind S. (1987). Chapter 5: Time and sequence. In: *The Scientific investigation of crime*, Forensic Science Services. Harrogate, England;106-389.
- [8] Weyermann C., Ribaux O. (2012). Situating forensic traces in time. *Science and Justice*. 52 (2); 68-75.
- [9] Hazard D. (2014). La pertinence en science forensique: une (en)quête épistémologique et empirique. Thèse de Doctorat, Ecole des Sciences Criminelles, Université de Lausanne, Suisse.
- [10] Stoney D. (1991). Transfer evidence. In: *The use of statistics in forensic science*, C. G. G. Aitken, D. Stoney. Ellis Horwood, London,107-38.
- [11] Champod C., Lennard C., Margot P., Stoilovic M. (2004). Fingerprints and other ridge skin impressions. 1st ed: CRC Press.
- [12] Martin J.C., Delémont O., Esseiva P., Jacquat A. (2010). Investigation de scène de crime. 3ème ed: Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection sciences forensiques.
- [13] Gallidabino M., Weyermann C., Romolo F.S., Taroni F. (2013). Estimating the time since discharge of spent cartridges: a logical approach for interpreting the evidence. *Science and Justice*. 53 (1); 41-8.
- [14] Koenig A., Bügler J., Kirsch D., Köhler F., Weyermann C. (2015). Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: comparison of results obtained in two laboratories. *Journal of Forensic Science*. 60 (Issue Supplement S1); 152-61.
- [15] Heindl R. (1927). System und Praxis der Daktiloskopie. 3 ed: 3rd ed., Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co., Vereinigung Wissenschaftlichen Verleger.
- [16] Starrs J.E. (1998). The aging of fingerprints. *Scientific Sleuthing Newsletter*. 22 (2); 1-3.
- [17] Howorka H. (1989). Question relating to the determination of the age of objects assuming relevance in criminal investigations. *Fingerprint Whorl*. 15 (57); 23-8.
- [18] Bunter S. (2015). How long can an identifiable fingerprint persist on an exterior surface? - A case study. *Fingerprint Whorl*, 40, 5-14.
- [19] Bunter S. (2007). Fingerprints in paint. *Fingerprint Whorl*. 34 (130); 21-3.
- [20] Greenlees D. (1994). Age determination: case report. *Fingerprint Whorl*. 20 (76); 50-2.

- [21] Davison J. (2007). Duration of latent fingerprints. A case study. Presented at the 6th Biennial International Fingerprint Research Group Meeting. Canberra, Australia.
- [22] Cohen Y., Azoury M., Levin Elad M. (2012). Survivability of latent fingerprints, Part II: the effect of cleaning agents on survivability of latent fingerprints. *Journal of Forensic Identification*. 62 (1); 54-61.
- [23] Cohen Y., Rozen E., Azoury M., Attias D., Gavrielli B., Levin Elad M. (2012). Survivability of latent fingerprints, Part I: adhesion of latent fingerprints to smooth surfaces. *Journal of Forensic Identification*. 62 (1); 47-53.
- [24] Schwabenland J.F. (1992). Case report - Determining the evaporation rate of latent impressions on the exterior surfaces of aluminium beverage cans. *Journal of Forensic Identification*. 42 (2); 84-90.
- [25] De Alcaraz-Fossoul J., Mestres Patris C., Balaciart Muntaner A., Barrot Feixat C., Gené Badia M. (2013). Determination of latent fingerprint degradation patterns - A real fieldwork study. *International Journal of Legal Medicine*. 127 (4); 857-70.
- [26] Barros R.M., Faria B.E.F., Kuckelhaus S.A.S. (2013). Morphometry of latent palmprints as a function of time. *Science and Justice*. 53 (4); 402-8.
- [27] McRoberts A.L., Kuhn K.E. (1992). A Review of the casereport – “Determining the evaporation rate of latent impressions on the exterior surfaces of aluminium beverage cans”. *Journal of Forensic Identification* 42 (3); 213-8.
- [28] Midkiff C.R. (1993). Lifetime of a latent print. How long? Can you tell? *Journal of Forensic Identification*. 43 (4); 386-92.
- [29] Midkiff C.R. (1992). Fingerprints - Determination of time of placement. *Fingerprint Whorld*. 18 (70); 125-8.
- [30] Wertheim K. (2003). Fingerprint age determination: is there any hope? *Journal of Forensic Identification*. 53 (1); 42-9.
- [31] Almog J., Hirshfeld A., Klug J.T. (1982). Reagents for the chemical development of latent fingerprints: synthesis and properties of some ninhydrin analogues. *Journal of Forensic Sciences*. 27 (4); 912-7.
- [32] Almog J., Sasson Y., Anati A. (1979). Chemical reagents for the development of latent fingerprint, II: controlled addition of water vapor to iodine fumes - A Solution to the aging problem. *Journal of Forensic Sciences*. 24 (2); 431-6.
- [33] Weyermann C., Roux C., Champod C. (2011). Initial results on the composition of fingerprints and its evolution as a function of time by GC/MS analysis. *Journal of Forensic Sciences*. 56 (1); 102-8.
- [34] Involstad H. (1976). How long will a fingerprint last? *Fingerprint and Identification Magazine*. 57 (9); 4-5.
- [35] Hoyer C. (1977). Ridge persistency. *Fingerprint Whorld*. 3 (10); 42.
- [36] Illsley C. (1984). Super glue fuming and multiple lifts. *Identification News*. 34 (1); 6-16.
- [37] Clements W.W. (1986). Latent fingerprints - One year later. *Fingerprint Whorld* - Reprinted in: *The Print*, 10 (7); 6.
- [38] Brennan J. (1999). Physical developer: temperature considerations. Presented at the 2nd Biennial International Fingerprint Research Group Meeting. Ottawa, Canada.
- [39] HOSDB. (2003). Fingerprint development and imaging update. *HOSDB Newsletter*. 26 (November).
- [40] Bluhm R.J., Loughheed W.J. (1960). Results of time, temperature and humidity on latent fingerprints. A flint police identification bureau scientific study. *Identification News* 10 (1); 4-12.

- [41] Barnett P.D., Berger R.A. (1977). The effects of temperature and humidity on the permanency of latent fingerprints. *Journal of Forensic Science Society*. 16 (3); 249-54.
- [42] Balloch S.R. (1977). The life of a latent. *Identification News*. 27 (7); 10.
- [43] Belcher G.L. (1982). Relative dating of fingerprints. *Fingerprint Whorld*. 7 (27); 72-3.
- [44] Holyst B. (1987). Kriminalistische Abschätzung des Spurenalters bei Fingerpapillarlinien. *Archiv für Kriminologie*. 179; 94-103.
- [45] Baniuk K. (1990). Determination of age of fingerprints. *Forensic Science International*. 46 (1-2); 133-7.
- [46] Baniuk K. (2000). Polemics - Importance of laboratory experiment in fingerprint age determination. *Problemy Kryminalistyki*. 228; 69-71.
- [47] Marcinowski M. (2000). Evaluation of fingerprint age determination methods. *Problemy Kryminalistyki*. 62-8.
- [48] Merkel R. (2014). New solutions for an old challenge: chances and limitations of optical, non-invasive acquisition and digital processing techniques for the age estimation of latent fingerprints: Thèse de Doctorat, Otto-von-Guericke University, Magdeburg.

And the related references:

- R. Merkel, K. Otte, R. Clausing, J. Dittmann, C. Vielhauer and A. Braeutigam, "First investigation of latent fingerprints long-term aging using chromatic white light sensors," in *Proceedings of the 1st ACM Workshop on Information Hiding and Multimedia Security (IH&MMSec)*, Montpellier, France, 2013.
- R. Merkel, J. Dittmann and C. Vielhauer, "Novel fingerprint aging features using binary pixel sub-tendencies: a comparison of contactless CLSM and CWL sensors," in *Proceedings of the IEEE International Workshop on Information Forensics and Security (WIFS)*, Tenerife, Spain, 2012.
- R. Merkel, S. Gruhn, J. Dittmann, C. Vielhauer and A. Braeutigam, "On non-invasive 2D and 3D chromatic white light image sensors for age determination of latent fingerprints," *Forensic Science International*, vol. 222, no. 1, pp. 52-70, 2012.
- R. Merkel, A. Breuhan, M. Hildebrandt, C. Vielhauer and A. Braeutigam, "Environmental impact to multimedia systems on the example of fingerprint aging behavior at crime scenes," in *Proceedings of SPIE 8436, Optics, Photonics, and Digital Technologies for Multimedia Applications II, 84360Y*, Brussels, Belgium, 2012.
- R. Merkel, J. Dittmann and C. Vielhauer, "How contact pressure, contact time, smearing and oil/skin lotion influence the aging of latent fingerprint traces: first results for the binary pixel feature using a CWL sensor," in *Proceedings of the IEEE International Workshop on Information Forensics and Security (WIFS)*, Foz do Iguacu, Brazil, 2011.
- R. Merkel, J. Dittmann and C. Vielhauer, "Approximation of a mathematical aging function for latent fingerprint traces based on first experiments using a chromatic white light (CWL) sensor and the binary pixel aging feature," in *IFIP CMS 2011, LNCS 7025*, Ghent, Belgium, 2011.
- R. Merkel, A. Krapivskyy, M. Leich, J. Dittmann and C. Vielhauer, "A first framework for the development of age determination schemes for latent biometric fingerprint traces using a chromatic white light (CWL) sensor," in *Proceedings of SPIE 8189, Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting VII, Optical Materials in Defence Systems Technology VIII, and Quantum-Physics-based Information Security, 81890T*, Prague, Czech Republic, 2011.
- R. Merkel, A. Braeutigam, C. Kraetzer, J. Dittmann and C. Vielhauer, "Evaluation of binary pixel aging curves of latent fingerprint traces for different surfaces using a chromatic white light (CWL) sensor," in *Proceedings of the 13th ACM Workshop on Multimedia and Security (MM&Sec)*, New York, USA, 2011.
- R. Merkel and J. Dittmann, "Resolution and size of measured area influences on the short- and long-term aging of latent fingerprint traces using the binary pixel feature and a high- resolution non-invasive chromatic white light (CWL) sensor," in *Proceedings of the 7th International Symposium on Image and Signal Processing and Analysis (ISPA)*, Dubrovnik, Croatia, 2011.

- [49] Watson P., Prance R.J., Beardsmore-Rust S.T., Prance H. (2011). Imaging electrostatic fingerprints with implications for a forensic timeline. *Forensic Science International*. 209 (1-3); 41-5.
- [50] Angst E. (1962). Procédé pour la détermination de l'âge d'empreintes dactyloscopique sur le papier. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 16; 134-46.
- [51] Dikshitulu Y.S., Prasad L., Pal J.N., Rao C.V. (1986). Aging studies on fingerprint residues using thin-layer and high performance liquid chromatography. *Forensic Science International*. 31 (4); 261-6.
- [52] Olsen R.D. (1987). Chemical dating techniques for latent fingerprints: a preliminary report. *Identification News*. 10-2.
- [53] Dalrymple B.E., Duff J.M., Menzel E.R. (1977). Inherent fingerprint luminescence--detection by laser. *Journal of Forensic Sciences*. 22 (1); 106-15.
- [54] Duff J.M., Menzel E.R. (1978). Laser assisted thin-layer chromatography and luminescence of fingerprints: an approach to fingerprint age determination. *Journal of Forensic Sciences*. 23 (1); 129-34.
- [55] Menzel E.R. (1992). Fingerprint age determination by fluorescence. *Journal of Forensic Sciences*. 37 (5); 1212-3.
- [56] Lambrechts S.A.G., van Dam A., de Vos J., van Weert A., Sijen T., Aalders M.C.G. (2012). On the autofluorescence of fingermarks. *Forensic Science International*. 222 (1-3); 89-93.
- [57] van Dam A., Aalders M.C.G., van de Braak K., Hardy H.J.J., Van Leeuwen T.G., Lambrechts S.A.G. (2013). Simultaneous labeling of multiple components in a single fingermark. *Forensic Science International*. 232 (1-3); 173-9.
- [58] van Dam A., Schwarz J.C.V., de Vos J., Siebes M., Sijen T., van Leeuwen T.G., et al. (2014). Oxidation monitoring by fluorescence spectroscopy reveals the age of fingermarks. *Angewandte Chemie*. 53 (24); 6272-5.
- [59] Archer N.E., Charles Y., Elliott J.A., Jickells S. (2005). Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International*. 154 (2-3); 224-39.
- [60] Croxton R.S., Baron M.G., Butler D., Kent T., Sears V.G. (2006). Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components. *Journal of Forensic Sciences*. 51 (6); 1329-33.
- [61] Croxton R.S., Baron M.G., Butler D., Kent T., Sears V.G. (2010). Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. *Forensic Science International*. 199 (1-3); 93-102.
- [62] Koenig A., Girod A., Weyermann C. (2011). Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters. *Journal of Forensic Identification*. 61 (6); 652-76.
- [63] Williams D.K., Schwartz R.L., Bartick E.G. (2004). Analysis of latent fingerprint deposits by infrared microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 58 (3); 313-6.
- [64] Chan K.L.A., Kazarian S.G. (2006). Detection of trace materials with Fourier transform infrared spectroscopy using a multi-channel detector. *The Analyst*. 131; 126-31.
- [65] Hemmila A., McGill, J., Ritter, D. (2008). Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual. *Journal of Forensic Sciences*. 53 (2); 369-76.
- [66] Mou Y., Rabalais J.W. (2009). Detection and identification of explosive particles in fingerprints using attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectromicroscopy. *Journal of Forensic Sciences*. 54 (4); 846-50.

- [67] Antoine K.M., Mortazavi S., Miller A.D., Miller L.M. (2010). Chemical differences are observed in children's versus adults' latent fingerprints as a function of time. *Journal of Forensic Sciences*. 55 (2); 513-8.
- [68] Williams D.K., Brown C.J., Bruker J. (2011). Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy: Forensic implications. *Forensic Science International*. 206 (1-3); 161-5.
- [69] Fritz P., van Bronswijk W., Lepkova K., Lewis S.W., Lim K.F., Martin D.E., et al. (2013). Infrared microscopy studies of the chemical composition of latent fingermark residues. *Microchemical Journal*. 111 (July); 40-6.
- [70] Bright N.J., Willson, T.R., Driscoll, D.J., Reddy, S.M., Webb, R.P., Bleay, S., Ward, N.I., Kirkby, K.J., Bailey, M.J. (2013). Chemical changes exhibited by latent fingerprints after exposure to vacuum conditions. *Forensic Science International*. 230 (1-3); 81-6.
- [71] Banas A., Banas K., Breese M.B.H., Loke J., Lim S.K. (2014). Spectroscopic detection of exogenous materials in latent fingerprints treated with powders and lifted off with adhesive tapes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 406 (17); 4173-81.
- [72] Wolstenholme R., Bradshaw R., Clench M.R., Francese S. (2009). Study of latent fingermarks by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 23; 3031-9.
- [73] Bailey M.J., Jones B.N., Hinder S., Watts J., Bleay S., Webb R.P. (2010). Depth profiling of fingerprint and ink signals by SIMS and MeV SIMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 268 (11-12); 1929-32.
- [74] Cadd S.J., Islam M., Manson P., Bleay S. (2015). Fingerprint composition and aging: a literature review. *Science and Justice*. 55 (4); 219-38.
- [75] Drapel V., Becue A., Champod C., Margot P. (2009). Identification of promising antigenic component in latent fingermark residues. *Forensic Science International*. 184 (1-3); 47-53.
- [76] Reinholz A.D. (2008). Albumin development method to visualize friction ridge detail on porous surface. *Journal of Forensic Identification*. 58 (5); 524-39.
- [77] Ricci C., Phiriavityopas P., Curum N., Chan K.L.A., Jickells S., Kazarian S.G. (2007). Chemical imaging of latent fingerprint residues. *Applied Spectroscopy*. 61 (5); 514-22.
- [78] Connatser R.M., Prokes S.M., Glembocki O.J., Schuler R.L., Gardner C.W., Lewis S.A., et al. (2010). Toward surface-enhanced raman imaging of latent fingerprints. *Journal of Forensic Sciences*. 55 (6); 1462-70.
- [79] Frick A.A., Berryman D., Lewis S.W. (2011). Mass spectral imaging: a powerful new tool for the study of latent fingermark chemistry. *Identification Canada*. 34 (3); 84-96.
- [80] De Puit M., Ismail M., Xu X. (2014). LCMS analysis of fingerprints, the amino acid profile of 20 donors. *Journal of Forensic Sciences*. 59 (2); 364-70.
- [81] Ramotowski R.S. (2001). Composition of latent print residues In: *Advances in fingerprint technology*, H.C. Lee, R.E. Gaensslen. Boca Raton, CRC Press. 63-104.
- [82] Sugase S., Tsuda T. (2002). Determination of lactic acid, uric acid, xanthine and tyrosine in human sweat by HPLC, and the concentration variation of lactic acid in it after the intake of wine. *Bunseki Kagaku - Japan society for analytical chemistry*. 51 (6); 429-35.
- [83] Hartzell-Baguley B., Hipp R.E., Morgan N.R., Morgan S.L. (2007). Chemical composition of latent fingerprints by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chemical Education*. 84 (4); 689-91.
- [84] Cuthbertson F. (1969). The chemistry of fingerprints. United Kingdom Atomic Energy Authority, Atomic Weapons Research Establishment (AWRE). Report no. 013/69.

- [85] Cuthbertson F., Morris J.R. (1972). The chemistry of fingerprints. United Kingdom Atomic Energy Authority, Atomic Weapons Research Establishment (AWRE), SSCD. Memorandum 332.
- [86] Terasawa J., Mitsuya K., Ishii A., Tsuda T. (2001). Quantitative determination of K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ca_2^+ and Mg_2^+ cations in secreted human sweat by capillary zone electrophoresis. *Bunseki Kagaku - Japan society for analytical chemistry*. 50 (12); 813-7.
- [87] Tang H.W., Lu W., Che C.M., Ng K.M. (2010). Gold nanoparticles and imaging mass spectrometry: double imaging of latent fingerprints. *Analytical Chemistry*. 82 (5); 1589-93.
- [88] Mong G.M., Petersen C.E., Clauss T.R.W. (1999). Advanced fingerprint analysis project final report – Fingerprint constituents. Pacific Northwest National Laboratory.
- [89] Asano K.G., Bayne C.K., Horsman K.M., Buchanan M.V. (2002). Chemical composition of fingerprints for gender determination. *Journal of Forensic Sciences*. 47 (4); 805-7.
- [90] Ifa D.R., Manicke N.E., Dill A.L., Cooks R.G. (2008). Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry. *Science*. 321 (5890); 805.
- [91] Lim A.Y., Mab Z., Ma J., Rowell F. (2011). Separation of fingerprint constituents using magnetic silica nanoparticles and direct on-particle SALDI-TOF-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 879; 2244-50.
- [92] Cadd S.J., Mota L., Werkman D., Islam M., Zuidberg M., De Puit M. (2015). Extraction of fatty compounds from fingerprints for GCMS analysis. *Analytical Methods*. 7 (3); 1123-32.
- [93] Emerson B., Gidden J., Lay J.O., Durham B. (2011). Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of triacylglycerols and other components in fingermark samples. *Journal of Forensic Sciences*. 56 (2); 381-9.
- [94] Bramble S. (1995). Separation of latent fingermark residue by thin-layer chromatography. *Journal of Forensic Sciences*. 40 (6); 969-75.
- [95] Mountfort K.A., Bronstein H., Archer N., Jickells S.M. (2007). Identification of oxidation products of squalene in solution and in latent fingerprints by ESI-MS and LC/APCI-MS. *Analytical Chemistry*. 79 (7); 2650-7.
- [96] Buchanan M.V., Asano K., Bohanon A. (1996). Chemical characterization of fingerprints from adults and children. *Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation*, SPIE (International Society for Optical Engineering). 2941; 89-95.
- [97] Richmond-Aylor A., Bell S., Callery P., Morris K. (2007). Thermal degradation analysis of amino acids in fingerprint residue by pyrolysis GC-MS to develop new latent fingerprint developing reagents. *Journal of Forensic Sciences*. 52 (2); 380-2.
- [98] Bohanon A.M. (1998). Latents from pre-pubescent children versus latents from adults. *Journal of Forensic Identification*. 48 (5); 570-3.
- [99] Benton M., Chua M.J., Gu F., Rowell F., Ma J. (2010). Environmental nicotine contamination in latent fingermarks from smoker contacts and passive smoking. *Forensic Science International*. 200 (1-3); 28-34.
- [100] Jones N., Mansour D., Stoilovic M., Lennard C., Roux C. (2001). The influence of polymer type, print donor and age on the quality of fingerprints developed on plastic substrates using vacuum metal deposition. *Forensic Science International*. 124 (2-3); 167-77.
- [101] Jones N., Davis L., Russel C., Brennan J., Bramble S. (2001). A systematic approach to latent fingerprint sample preparation for comparative chemical studies. *Journal of Forensic Identification*. 51 (5); 504-13.
- [102] Jasuja O.P., Toofany M.A., Singh G., Sodhi G.S. (2009). Dynamics of latent fingerprints: The effect of physical factors on quality of ninhydrin developed prints - A preliminary study. *Science and Justice*. 49 (1); 8-11.

- [103] Bobev K. (1995). Fingerprints and factors affecting their conditions. *Journal of Forensic Identification*. 45; 176-83.
- [104] Almog J., Azoury M., Elmaliah Y., Berenstein L., Zaban A. (2004). Fingerprints' third dimension: the depth and shape of fingerprints penetration into paper--cross section examination by fluorescence microscopy. *Journal of Forensic Sciences*. 49 (5); 981-5.
- [105] De Paoli G., Lewis Sr S.A., Schuette E.L., Lewis L.A., Connatser R.M., Farkas T. (2010). Photo- and thermal-degradation studies of select eccrine fingerprint constituents. *Journal of Forensic Sciences*. 55 (4); 962-9.
- [106] Bailey M.J., Bright N.J., Croxton R.S., Francese S., Ferguson L.S., Hinder S., et al. (2012). Chemical characterization of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption ionization, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, mega electron volt secondary mass spectrometry, gas chromatography/mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging: An intercomparison. *Analytical Chemistry*. 84 (20); 8514-23.
- [107] Mahuzier G., Hamon, M., Ferrier, D., Prognon, P. (2002). *Chimie analytique, Tome 2*. Masson, Paris.
- [108] Miller J.N., Miller J.C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 5th ed: Pearson, Prentice Hall.
- [109] Armbruster D.A., Pry, T. (2008). Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation. *Clinical Biochemistry Review*. 29 (i); 49-53.
- [110] Armbruster D.A., Tillman, M. D., Hubbs, L. M. (1994). Limit of detection (LOD)/limit of quantitation (LOQ): comparison of the empirical and the statistical methods exemplified with GC-MS assays of abused drugs. *Clinical Chemistry*. 40 (7); 1233-8.
- [111] Massart D.L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Data handling in science and technology 20A: handbook of chemometrics and qualimetrics, Part A*. Amsterdam: Elsevier.
- [112] Thompson M. (2004). The amazing Horwitz function. *AMC Technical Brief*. 17.
- [113] Hubert P.H., Nguyen-Huu J.J., Boulanger B., Chapuzet E., Chiap P., Cohen N., et al. (2004). Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures: A SFSTP proposal—part I. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 36; 579-86.
- [114] de Hoffmann E., Stroobant, V. (2005). *Spectrométrie de masse*. Dunod, Paris.
- [115] Vandeginste B.G.M., Massart, D.L., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Data handling in science and technology 20B: Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part B*. Amsterdam: Elsevier.
- [116] Jolliffe I.T. (2002). *Principal component analysis (Second Edition): Springer Series in Statistics*.
- [117] Esbensen K.H., Guyot D., Westad F., Houmøller L.P. (2002). *Multivariate data analysis in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design: 5th Edition*, Camo Process AS, Oslo.
- [118] Weyermann C., Kirsch, D., Costa Vera, C., Spengler, B. (2007). A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International*. 168 (2-3); 119-27.
- [119] Weyermann C. (2005). *Mass spectrometric investigation of the ageing processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents: Thèse de Doctorat, Justus-Liebig-Universität, Giessen, Allemagne*.
- [120] Weyermann C., Kirsch D., Costa-Vera C., Spengler B. (2006). Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS. *Journal of American Society of Mass Spectrometry*. 17 (3); 297-306.

- [121] Weyermann C., Schiffer B., Margot P. (2008). A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science and Justice*. 48 (3); 118-25.
- [122] Cantu A.A. (1995). A sketch of analytical methods for document dating part I. The static approach: determining age independent analytical profiles. *International Journal of Forensic Documents Examiners*. 1 (1); 40-51.
- [123] Cantu A.A. (1996). A sketch of analytical methods for document dating part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. *International Journal of Forensic Documents Examiners*. 2 (3); 192-208.
- [124] Stuart B.H. (2005). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- [125] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., Vyvyan J.R. (2009). *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*: 4th edition, Brooks/Cole, Belmont, USA.
- [126] Smith B.C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, Second Edition: CRC Press.
- [127] Tahtouh M. (2008). *Reagents for infrared chemical imaging of fingerprints on difficult surfaces*: Thèse de Doctorat, University of Technology of Sydney, Australia.
- [128] McDonnell L.A., Heeren R.M.A. (2007). Imaging mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*. 26; 606– 43.
- [129] Pacholski M.L., Winograd, N. (1999). Imaging with mass spectrometry. *Chemical Review*. 99; 2977-3005.
- [130] Rubakhin S.S., Jurchen J.C., Monroe E.B., Sweedler J.V. (2005). Imaging mass spectrometry: fundamentals and applications to drug discovery. *Drug Discoveries and Therapeutics*. 10 (12); 823-37.
- [131] Tahtouh M., Kalman, J. R., Roux, C., Lennard, C., Reedy, B. J. (2005). The detection and enhancement of latent fingerprints using infrared chemical imaging. *Journal of Forensic Sciences*. 50 (1); 64-72.
- [132] Tahtouh M., Despland, P., Shimmon, R., Kalman, J. R., Reedy, B. J. (2007). The application of infrared chemical imaging to the detection and enhancement of latent fingerprints: method optimization and further findings. *Journal of Forensic Sciences*. 52 (5); 1089-96.
- [133] Crane N.J., Bartick E.G., Perlman R.S., Huffman S. (2007). Infrared spectroscopic imaging for noninvasive detection of latent fingerprints. *Journal of Forensic Sciences*. 52 (1); 48-53.
- [134] Ricci C., Bleay S., Kazarian S.G. (2007). Spectroscopic imaging of latent fingerprints collected with the aid of a gelatin tape. *Analytical Chemistry*. 79 (15); 5771-6.
- [135] Sheskin D.J. (2004). *Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures*. 3d ed: CRC Press.
- [136] Hauke J., Kossowski T. (2011). Comparaison of values of Pearson's and Spearman's correlation coefficients on the same sets of data. *Questiones Geographicae*. 30 (2); 87-93.
- [137] Adams M.J. (2004). *Chemometrics in analytical spectroscopy*. 2nd ed: RSC Analytical Spectroscopy Monographs.
- [138] Bortz J.T., Wertz P.W., Downing D.T. (1989). The origin of alkanes found in human skin surface lipids. *Journal of Investigative Dermatology*. 93 (6); 723-7.
- [139] Guéniat O., Esseiva P. (2005). *Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne : une méthodologie moderne de lutte contre le trafic illicite*: PPUR, Lausanne.
- [140] De Grazia A., Mikhael M., Stojanovska N., Reedy B., Shimmon R., Tahtouh M. (2012). Diacetylene copolymers for fingerprint development. *Forensic Science International*. 216 (1-3); 189-97.

- [141] Tahtouh M., Scott S.A., Kalman J.R., Reedy B.J. (2011). Four novel alkyl 2-cyanoacrylate monomers and their use in latent fingerprint detection by mid-infrared spectral imaging. *Forensic Science International*. 207 (1-3); 223-38.
- [142] Grant A., Wilkinson T.J., Holman D.R., Martin M.C. (2005). Identification of recently handled materials by analysis of latent human fingerprints using infrared spectromicroscopy. *Applied Spectroscopy*. 59 (9); 1182-7.
- [143] Ng P.H.R., Walker S., Tahtouh M., Reedy B. (2009). Detection of illicit substances in fingerprints by infrared spectral imaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 394 (8); 2039-48.
- [144] Ricci C., Kazarian, S. G. (2010). Collection and detection of latent fingerprints contaminated with cosmetics on nonporous and porous surfaces. *Surface and Interface Analysis*. 42 (5); 386-92.
- [145] Hair J.F., Black W.C., Babin B.J., Anderson R.E. (2010). *Multivariate data analysis*. 7th ed: Pearson Prentice Hall.
- [146] Taverniers I., Van Bockstaele, E., De Loose, M. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. I. Traceability and measurement uncertainty of analytical results. *Trends in Analytical Chemistry*. 23 (7); 480-90.
- [147] Taverniers I., De Loose, M., Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*. 23 (8); 535-52.
- [148] Kuhn M., Johnson K. (2013). *Applied predictive modelling*. New York: Springer-Verlag.
- [149] Sironi E., Gallidabino M., Weyermann C., Taroni F. (2015). Probabilistic graphical models to deal with age estimation of living persons. *International Journal of Legal Medicine* (March 2015, in Press).
- [150] Taroni F., Biedermann A. (2013). Bayesian networks. In: Siegel JA, Saukko PJ (eds) *Encyclopedia of forensic sciences*, vol 1. Academic, Waltham, pp 351–356.
- [151] Taroni F, Biedermann A, Bozza S, Garbolino P, Aitken C (2014) *Bayesian networks for probabilistic inference and decision analysis in forensic science*, 2nd edn. John Wiley & Sons, Chichester.

Annexes I – Articles

Article 1 : La datation des traces digitales (partie I) : revue critique

Girod, A. et Weyermann, C. (2013). La datation des traces digitales (partie I) : revue critique. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique, 66 (3), 364-377.

1. Introduction

Un acte criminel, tout comme n'importe quel événement, peut se définir par une unité d'action, de lieu et de temps (Weyermann et Ribaux 2012). Bien que l'investigation policière permette en général de récolter des informations quant à l'unité de lieu et d'action d'un crime, elle peine parfois à fournir des indications quant à l'unité de temps (Martin, Delémont et al. 2010; Weyermann et Ribaux 2012). Toutefois, cette notion de temps, caractérisée notamment par son irréversibilité, est fondamentale à la compréhension de toute succession d'évènements et de ce fait constitue la base de tout raisonnement scientifique, notamment en science forensique (Margot 2000). En effet, lorsqu'il s'agit de résoudre un crime, le but est de comprendre un événement s'étant déroulé dans le passé, événement influencé par des situations antérieures et influençant des évènements postérieurs mais sur lequel ces derniers n'auront plus aucune influence (Kind 1987). De plus, la notion de temps en science forensique est également directement liée à une autre pierre angulaire de la discipline, à savoir celle de la pertinence des traces. Une trace pertinente est, de manière générale, définie par Stoney comme ayant été laissée par le criminel lors de la commission du crime (Aitken et Stoney 1991). Ceci implique donc qu'une trace pertinente se doit d'avoir été laissée AVANT l'investigation sur la scène de crime, puisqu'elle y est découverte. Il est donc clair que la notion de temps fait partie intégrante du concept de pertinence, ce qui renforce l'importance d'obtenir de l'information quant à cette unité.

Cette notion de temps peut véritablement s'avérer cruciale à la résolution de crimes ou d'infractions. En effet, si une trace digitale est par exemple laissée (action) sur une scène de crime (lieu) puis prélevée, elle peut permettre l'identification directe d'une personne suspecte. Toutefois, si cette personne soutient qu'elle s'est rendue sur la scène de crime à un autre moment que celui de l'infraction (*temps*) et pour une raison légitime, la datation de la trace devient le point critique de l'investigation.

Ce point critique est illustré par de nombreux exemples, notamment aux Etats-Unis. En effet, il y a beaucoup de cas américains reportant la nécessité de pouvoir se prononcer sur l'âge des traces digitales afin que le tribunal puisse conclure à la culpabilité ou l'innocence d'une personne suspecte; c'est pourquoi les cours américaines ont permis à de nombreuses reprises aux experts de l'accusation de se prononcer de manière relativement précise sur

l'âge des traces digitales. Pour illustrer cette situation, mentionnons les cas *Hearn v. State (1)*, *State v. Hulbert (2)*, *Armstrong v. State (3)* et *Mac Kenny v. the State of Texas (4)*. Dans ces cas, les accusés se défendaient en affirmant avoir déposé les traces digitales de question à un autre moment que celui du crime, à savoir avant que ce dernier ne se produise. Les experts de l'accusation ont été autorisés à témoigner concernant l'âge des traces digitales, en affirmant que les traces de question avaient respectivement 10-24 heures, entre 0-2 jours, étaient «fraîches» (par opposition à 3 semaines comme prétendu par le suspect) et âgées de moins de 48h, ce qui a conduit à chaque fois à la condamnation des suspects. Ces affirmations ont été faites sur la base de l'expérience des experts, notamment en considérant la rapidité de réaction des traces digitales avec les méthodes de détection (principalement des poudres). Dans ces cas, il a été statué que la détermination de l'âge d'une trace digitale relève de l'opinion éclairée d'un expert basée sur l'étendue de son expérience et qu'il s'agit donc d'un élément parfaitement tangible et recevable permettant la condamnation d'une personne suspectée.

Il existe toutefois quelques exceptions à cette tendance récurrente à la formulation de témoignages précis quant à l'âge des traces digitales aux Etats-Unis. En effet, dans certains cas, il est mentionné que la datation des traces digitales n'est pas possible et cette question est donc contournée afin de formuler un jugement plus général, allant souvent dans le sens de la défense. Par exemple, dans le cas *United States v. Collon (5)* concernant le cambriolage à main armée d'une banque, une trace digitale développée sur une carte indiquant l'emplacement de la banque cambriolée est identifiée comme appartenant au suspect. L'expert du gouvernement témoigna que cette trace digitale pouvait avoir été déposée depuis une période de temps non définissable. Suite à cela, la Cour observa que cette carte avait pu être touchée de manière totalement innocente pour une raison non liée au crime. Dans ce cas, il a donc été jugé que l'information apportée par la découverte de cette trace digitale, qu'elle puisse être datée ou non, ne suffisait pas à condamner la personne suspectée. Une réflexion similaire a été menée par le juge Gladys Kessler de la Cour d'appel du district de Colombie (6). Dans ce cas de cambriolage et vol, la seule preuve de culpabilité de la personne suspectée était une trace digitale développée sur un bombonne de parfum d'ambiance retrouvée près de la voie d'accès. La Cour jugea dans ce cas que la trace digitale seule n'était pas une preuve de culpabilité suffisante puisqu'elle avait été retrouvée sur un objet mobile et accessible au grand public. De plus, il fut statué que si une telle trace pouvait à elle seule conduire à un verdict de culpabilité, cela mettrait en danger d'accusation toute personne ayant touché un objet quelconque se retrouvant ensuite sur une scène de crime, ce qui est parfaitement inconcevable.

Dans le contexte européen, les cas de datation des traces digitales sont également synonymes de questionnements. Pour certaines affaires, des estimations quant à l'âge des traces digitales ont été faites, principalement basées sur la qualité/facilité de développement des traces suite à l'application de technique de révélation telle que la poudre. Mentionnons ici Robert Heindl, un investigateur-criminaliste ayant introduit la dactyloscopie en Allemagne et qui affirme dans son livre «System und Praxis der Daktyloskopie» (parution de la 3ème édition en 1927) que plus les traces digitales sont vieilles, plus elles se développent difficilement (Howorka 1989). Cette «croyance» semble actuellement être toujours présente chez certains praticiens, bien que dans des cas plus récents, de réelles interrogations ont été soulevées quant à la possibilité de dater une trace digitale, par les corps de police ou les avocats. Dans un cas de meurtre en Suède, par

exemple, une trace digitale est révélée à l'aide de poudre d'aluminium sur un boîtier téléphonique plastique clairement lié à l'acte criminel. Cette trace est le seul élément de preuve dans ce cas, et permet l'identification d'un suspect. Ce suspect est condamné dans un premier jugement, mais fait appel. L'avocat de la défense met en avant la question de l'âge de cette trace digitale, son client affirmant avoir été en contact avec le boîtier téléphonique en question quelques mois au préalable, dans un magasin de seconde main. Certains experts appelés à témoigner sur la question dirent ne pas pouvoir se prononcer sur l'âge de cette trace digitale. Toutefois, d'autres experts témoignèrent que la trace était plutôt fraîche (par rapport à un âge de quelques mois), en se basant sur l'aspect de la trace après développement à la poudre. L'avocat de la défense produisit alors une plaidoirie détaillée basée sur tous les articles scientifiques les plus récents traitant de la datation des traces digitales et démontra qu'il était actuellement impossible de répondre à cette question, ce qui conduisit à l'acquittement du suspect (7). Un exemple similaire s'est déroulé au sein d'un service d'identité judiciaire suisse lors d'un cas de cambriolage. Suite à l'application de fumigations au cyanoacrylate sur un monnayeur, une trace digitale permet l'identification d'un suspect. Comme cette personne affirme avoir déposé la trace de question trois ans avant l'infraction concernée, le juge en charge du dossier et le corps de police entreprennent des démarches pour demander l'avis de forensiciens travaillant sur le sujet de la datation des traces digitales, afin de recueillir un avis objectif et scientifique sur la question (8).

Ces exemples illustrent bien les enjeux juridiques entourant les questions liées à la datation des traces digitales. Ces questions peuvent également s'avérer importantes dans les phases antérieures de l'investigation, afin de permettre, en combinaison avec les informations d'enquête, l'orientation de cette dernière (Weyermann et Ribaux, 2012). Quelque soit la phase durant laquelle ces questions sont posées, il est évident qu'il règne un manque de consensus important dans la gestion de ces cas. En effet, les « croyances » sont toujours vivantes (datation basée sur l'aspect des traces, à l'œil nu), alors même qu'une certaine prise de conscience de la difficulté de ces cas semblent récemment voir le jour au sein des acteurs du système judiciaire et dans la littérature scientifique sur le sujet (McRoberts et Kuhn 1992; Midkiff 1993; Greenlees 1994; Wertheim 2003). Ce manque de consensus est certainement dû au fait que, malgré que l'importance de la datation des traces digitales ait été reconnue il y a plus d'un siècle déjà (Howorka 1989), les études menées sur le sujet n'ont pour l'heure pas permis de développer une méthode de datation des traces digitales reconnue et validée par l'ensemble de la communauté forensique. De plus, il est important de noter que la majorité des publications concernant la datation des traces digitales se concentrent principalement sur l'approche technique de la récolte de données, sans présenter concrètement leur cadre d'utilisation en tant qu'information à communiquer à la justice. Ce manque de cadre génère des situations peu claires où les acteurs du système judiciaire sont seuls à décider de la pertinence d'un témoignage d'experts concernant la datation des traces digitales.

Les pages suivantes se proposent donc de faire le point sur la question de la datation des traces digitales, en présentant une revue critique des méthodes de datation testées jusqu'à présent. Cette revue permettra de mettre en évidence le potentiel et les limitations de ces méthodes, tout en identifiant l'approche semblant la plus à même de fournir une information pertinente lors de cas de datation des traces digitales. Cette approche sera d'ailleurs reprise dans un second article afin de développer un cadre méthodologique formel

permettant de clarifier l'information qu'il sera possible de fournir à la justice et de servir ainsi de premier pas vers l'obtention d'un consensus sur la question.

2. Revue critique des méthodes de datation des traces digitales

Il est possible de regrouper les différentes études menées sur le sujet en trois catégories principales selon les angles de recherche choisis:

- Utilisation des *informations d'enquête*
- Utilisation des *caractéristiques physiques* des traces digitales (avant ou après développement)
- Utilisation de la *composition chimique* des traces digitales

Tout d'abord, concernant la première catégorie, certains auteurs (Howorka 1989; Starrs 1998; Champod, Lennard et al. 2004) proposent d'utiliser les *informations d'enquête* récoltées durant l'investigation afin de fixer un âge maximum de la trace. L'exemple est donné d'une trace retrouvée sur une surface qui est normalement lavée toutes les semaines; dans ce cas, la trace peut au maximum être âgée d'une semaine. Ce type de datation est indirecte et correspond à un «marqueur *temporel contextuel*» selon les notions définies par Weyermann et Ribaux (2012). Les informations ainsi recueillies peuvent être utiles à l'enquête, mais ne sont pas d'une grande précision et peuvent également être erronées (par exemple le fait qu'exceptionnellement, la surface n'ait pas ou pas suffisamment été lavée ou que le témoignage soit faux). C'est pourquoi il est recommandé de récolter ces informations lors de toute investigation, mais en étant conscient qu'elles ne permettent pas à elles seules de fournir une inférence fiable et valide quant à la datation des traces.

Ensuite, concernant les *caractéristiques physiques* des traces digitales (minuties, largeur des crêtes et vallées, présence des pores), une étude a formulé le postulat que celles-ci se modifient dans le temps de manière mesurable et constante; leur observation et comparaison sur des traces digitales d'âge connu permettraient ainsi d'estimer l'âge de traces digitales de question (Popa, Potorac et al. 2010). Dans le même ordre d'idée, d'autres auteurs (Howorka 1989; Wertheim 2003) ont rapporté l'utilisation de l'apparence d'une trace digitale après développement comme estimateur de son âge, en se basant sur la qualité de la révélation et, concernant les développements à l'aide de poudre, sur l'adhérence de celle-ci (plus la qualité et l'adhérence sont bonnes, plus la trace est fraîche). Toutefois, ces méthodes ont été critiquées et sont généralement considérées comme peu fiables car les différences observées peuvent également s'expliquer par différents facteurs d'influence (la nature du substrat ou les conditions de stockage par exemple) et non pas uniquement par l'âge réel de la trace (Almog, Sasson et al. 1979; Almog, Hirshfeld et al. 1982; Midkiff 1993; Wertheim 2003; Weyermann, Roux et al. 2011). De plus, concernant les traces développées, ces critiques sont corroborées par plusieurs exemples de cas rapportant le développement de traces jugées de très bonne qualité mais âgées pourtant de plusieurs années (Almog, Hirshfeld et al. 1982; Clements 1986; Greenlees 1994; Starrs 1998; Champod, Lennard et al. 2004). Toutefois, la «croyance» d'une relation entre qualité de développement et fraîcheur des traces est encore bien ancrée dans la pratique, puisque ces «techniques de datation» ont été utilisées par des experts ayant témoigné lors de jugements et que ces témoignages ont été pris en considération dans le verdict final.

D'autres publications se basent sur des réflexions similaires, en prenant toutefois en compte certains facteurs d'influence. Schwabenland (1992) rapporte par exemple un cas de comparaison de la qualité entre une trace de question poudrée et des traces de comparaison déposées dans des conditions les plus similaires possibles à celles dans lesquelles la trace de question avait été retrouvée. Les conditions de stockage, le type de support ainsi que certains attributs du donneur (contact avec de la nourriture grasse) ont été considérés. Ces traces de comparaison ont été vieillies plus ou moins longtemps puis poudrées et évaluées. Toutefois, cette expérience fut critiquée rapidement après sa publication car, malgré tous les facteurs d'influence pris en compte, les traces de comparaison n'étaient pas celles du suspect mais celles de l'investigateur. En d'autres termes, l'influence de la composition initiale des traces digitales n'avait pas été considérée, alors même que celle-ci peut varier d'une personne à l'autre et ainsi influencer la qualité de révélation à la poudre (McRoberts et Kuhn 1992). Une publication bien plus récente fait également état d'un même genre d'expérimentation et ne prend pas non plus en compte la composition initiale des traces digitales (De Alcaraz-Fossoul, Mestres Patris et al. 2013). Dans cette étude comprenant de nombreux paramètres contrôlés, une approche de datation de traces digitales développées à la poudre est présentée, basée sur l'évaluation de l'aspect de nombreuses traces digitales stockées dans différentes conditions. Cette publication donne ensuite l'estimation de l'âge d'une trace développée dans un cas réel, basée sur les informations recueillies à l'aide des traces utilisées pour l'étude, c'est-à-dire les traces des auteurs de la publication et non pas du suspect identifié dans le cas présenté. Ce type de datation peut s'avérer intéressant, mais il est impératif que la composition initiale soit prise en compte. Ainsi, des études approfondies sont encore nécessaires avant son utilisation dans des cas réels. En effet, les critères utilisés pour juger de la qualité de la révélation ne sont pas clairement explicités, ce qui donne un aspect subjectif aux conclusions tirées.

Par contre, une approche similaire considérant cette fois la composition initiale a été développée en Pologne (Holyst 1987; Baniuk 1990) et est utilisée en routine depuis 1970 déjà, mais uniquement pour les traces déposées sur des surfaces lisses et non absorbantes. Le principe de datation utilisé ici se base sur l'étude des changements dans le temps de la morphologie des lignes papillaires. Une banque de données de traces d'âges différents ayant subi des facteurs d'influence a ainsi été créée. Les traces de question sont tout d'abord comparées aux traces du suspect vieillies dans les conditions de dépôt initiales. Puis, une estimation probabiliste de l'âge de la trace est donnée sur la base des connaissances des experts sur les mécanismes de formation et de vieillissement des traces digitales et de statistiques issues de la banque de données. Cette méthodologie a tout d'abord été critiquée car elle ne donne pas de réponses catégoriques mais probabilistes (Marcinowski 2000). Toutefois, l'établissement de conclusions probabilistes s'avérant être une solution de choix en science forensique, cette critique ne semble pas fondée (Baniuk 2000; Champod, Lennard et al. 2004; Aitken et Taroni 2004) Le fait que l'expérience du scientifique joue apparemment un grand rôle dans les estimations effectuées soulève tout de même des questions; cette expérience a certes une valeur importante dans tout processus évaluatif (concernant tout type de trace) mais peut être influencée par différents biais, la rendant ainsi sujette à caution (Midkiff 1993; Langenburg, Champod et al. 2009; Bynoe 2010). De plus, soulignons encore que cette méthodologie est limitée par le fait qu'elle ne fonctionne que pour un certain type de surface (lisse) et ne fait pas l'unanimité du monde scientifique puisque la Pologne est le seul pays à l'utiliser en routine.

Dans le même ordre d'idée, citons encore les travaux d'un groupe allemand se basant sur l'hypothèse que le contraste d'une image de trace digitale va diminuer lorsque la trace vieillit. Pour leur étude, ce groupe utilise donc un capteur CWL permettant la capture d'images de traces digitales de haute résolution pour ensuite en extraire un paramètre représentant le contraste de l'image (Merkel, Bräutigam et al. 2011; Merkel, Dittmann et al. 2011; Merkel, Gruhn et al. 2012). Ils ont démontré que le contraste des traces digitales d'un donneur semble effectivement diminuer (selon une loi logarithmique) avec l'augmentation de leur âge, et ce en conditions de laboratoire sur des surfaces lisses pour un vieillissement allant jusqu'à 24h. Un vieillissement plus long avec différents donneurs a mis en lumière des difficultés dues à la variabilité entre donneurs (intervariabilité) et au sein des traces d'un même donneur (intravariabilité). De plus, il a été observé que des contaminants se déposaient de manière aléatoire sur les traces avec le temps (poussières par exemple) et créaient des distorsions sur les images. Cette méthodologie a l'avantage d'être non-destructive (la trace n'est pas touchée par le capteur) mais semble toutefois limitée, d'autant plus qu'elle n'est applicable que sur des traces visibles et semble donc exclure les supports poreux (puisque l'application de méthodes de révélation au préalable ne semble pas possible).

Enfin, passons aux études concernant la datation des traces digitales se basant sur *le vieillissement de leurs composants intrinsèques* (approche de datation appelée «vieillesse» selon les notions définies par Weyermann et Ribaux (2012)).

Se différenciant quelque peu des études qui seront exposées ci-dessous, il est utile de mentionner tout d'abord l'expérimentation d'Angst (1962) sur la migration des ions chlorures. Le principe de cette méthode se base sur le postulat que les ions chlorures, présents dans les sécrétions eccrines des traces digitales, migrent et diffusent dans le papier proportionnellement au temps écoulé. La forme de la diffusion peut être mise en évidence par l'utilisation du nitrate d'argent, réactif de développement des traces digitales réagissant avec les chlorures. Angst propose donc d'étudier l'image révélée du côté où la trace a été déposée ainsi que de l'autre côté, où la révélation aura également lieu proportionnellement à la diffusion des ions et donc à l'âge de la trace. L'observation de la forme de la diffusion permet ainsi, sur la base de l'expérience du scientifique et en tenant compte des conditions de stockage pouvant influencer la migration des chlorures (telle l'humidité), d'estimer l'âge de la trace. Cette méthodologie souffre de différents points faibles: elle n'est utilisable que sur le papier, l'observation de la forme de la diffusion et les conclusions tirées semblent dépendre uniquement de l'expérience du scientifique et aucune solution n'est donnée concernant l'effet des conditions de stockage, alors que celles-ci ne seront que rarement connues dans un cas réel. C'est certainement pour toutes ces raisons que cette méthodologie ne semble jamais avoir été reprise dans une étude postérieure.

Mise à part l'étude d'Angst (1962) que l'on vient de décrire, de manière générale, le principe de datation testé dans toutes les autres études considérant la composition chimique consiste à mesurer analytiquement les modifications de la composition des traces digitales dans le temps.

Des tentatives de datation ont donc été réalisées par chromatographie sur couche mince (CCM) et chromatographie liquide à haute performance (HPLC) en visant principalement les lipides (Dikshitulu, Prasad et al. 1986) ou par CCM liée à une détection par spectroscopie de

luminescence en visant des composés luminescents non identifiés (Dalrymple, Duff et al. 1977; Duff et Menzel 1978; Menzel 1992). L'idée derrière ces premières tentatives était d'identifier des composés montrant un comportement différent dans le temps, à savoir respectivement une différence de migration, d'intensité des pics dans les chromatogrammes ou de luminescence. Toutefois, les résultats ne se sont pas montrés concluants, principalement à cause du manque de sensibilité des techniques.

Cette problématique a pu être contournée vers la fin des années 1990, grâce au développement des techniques analytiques et principalement la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). L'avènement de colonnes à haute température a permis, comme l'avait prédit Olsen (1987), de séparer des composés nettement moins volatiles, tels que les lipides. De plus, les développements en spectrométrie de masse ont donné la possibilité d'obtenir une sensibilité plus élevée et ont ainsi permis l'identification de nouveaux composés. C'est pourquoi les études ayant trait à la composition ou datation des traces digitales effectuées à partir des années 1990 se sont principalement intéressées à la GC/MS. Cette dernière a notamment été utilisée pour analyser les lipides présents dans les traces digitales et mettre en évidence des différences de composition significatives entre enfants et adultes (Buchanan, Asano et al. 1996), souligner l'absence de différences significatives entre hommes et femmes (Asano, Bayne et al. 2002) ou encore démontrer l'intervariabilité (variabilité entre les traces de donneurs différents) et l'intravariabilité (variabilité entre les traces d'un même donneur) de la composition des traces digitales (Archer, Charles et al. 2005; Jickells 2008; Weyermann, Roux et al. 2011). La GC/MS a également été utilisée avec succès pour obtenir des informations sur les acides gras et les acides aminés présents dans les traces digitales en une seule analyse (Croxtton, Baron et al. 2006; Croxtton, Baron et al. 2010). Ces études ont également mis en évidence la variabilité des acides gras (intravariabilité et intervariabilité élevées) et la relative stabilité des acides aminés (intravariabilité et intervariabilité faibles). Une revue récente résume l'ensemble des études effectuées sur la composition des traces digitales (Girod, Ramotowski et al. 2012).

Concernant plus spécifiquement la datation des traces digitales, Wertheim (2003) propose une brève revue des méthodes testées, en concluant que l'avenir de la datation de ces traces réside dans l'analyse de leur composition chimique, notamment par GC/MS. En effet, comme il paraît impossible de recréer les conditions exactes de déposition des traces digitales dans un cas réel, une solution pourrait résider dans l'identification de composés peu sensibles aux fluctuations de l'environnement et se modifiant régulièrement dans le temps. Un premier pas vers l'identification de tels composés a été fait par Archer et al. dans leur étude sur le vieillissement du squalène et d'acides gras dans les traces digitales à l'aide de la GC/MS (Archer, Charles et al. 2005). Toutefois, il semble que ces composés montrent des comportements quelque peu différents lorsque le vieillissement a lieu dans l'obscurité ou à la lumière, ce qui peut s'avérer problématique pour une utilisation telle que proposée par Wertheim. L'étude la plus récente sur la datation des traces digitales, également basée sur l'analyse GC/MS, a montré qu'il était possible d'analyser la dégradation des composés lipidiques dans le temps et de construire des courbes de vieillissement reproductibles. Ces dernières peuvent donc s'avérer particulièrement utiles pour le développement d'une méthode de datation basée sur des résultats analytiques (Weyermann, Roux et al. 2011). Toutefois, ce type de datation se heurte également aux problèmes des modifications causées non seulement par le temps, mais également par différents facteurs d'influence, tels

la nature du substrat ou encore les conditions de stockage. Ces paramètres doivent donc être pris en compte pour pouvoir proposer une méthode de datation fiable. De plus, afin de permettre une datation précise des traces digitales sur la base de résultats analytiques, il faut également identifier des constituants cibles dont l'intravariabilité (différence entre les résidus des traces de la même personne) est la plus faible possible et dont la cinétique de vieillissement est stable et mesurable. Concernant ce dernier point, il a été possible de mettre en évidence trois composés potentiellement intéressants: le cholestérol (CHOL), le squalène (SQUAL) ainsi que l'ester de cire myristyle myristate (MM) (Koenig, Girod et al. 2011; Weyermann, Roux et al. 2011). En effet, par le calcul du rapport entre les aires des pics de ces composés, ces études ont montré qu'il était possible de réduire l'intravariabilité de la composition initiale et d'obtenir des courbes de vieillissement potentiellement exploitables. Ces résultats préliminaires doivent donc être approfondis (notamment concernant les facteurs d'influence) et il serait également utile de formuler une approche formelle d'utilisation de tels résultats dans un contexte pratique.

A partir des années 2000, les quelques études menées sur la composition et le vieillissement des traces digitales ont également tiré parti des développements dans la spectrométrie de masse associée à différentes méthodes d'ionisation. Ces dernières permettent de fragmenter les molécules de l'échantillon de manière spécifique pour ainsi créer un spectre de masse permettant l'identification de certains composés. De manière générale, lorsque ces techniques sont utilisées pour analyser la composition des traces digitales et ses modifications dans le temps, les différences d'intensité des fragments spécifiques produits sont étudiées pour des traces digitales fraîches et âgées. L'apparition et la disparition de certains fragments dans le temps sont également considérées, puisque cela représente la présence de nouveaux composés ou l'absence de composés présents précédemment. La spectrométrie de masse à désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI/MS) a par exemple été utilisée pour étudier le vieillissement de l'acide oléique dans des traces digitales jusqu'à sept jours, mettant en évidence la possibilité de construire des courbes de vieillissement de ce composé et la non-destructivité de cette technique (Wolstenholme, Bradshaw et al. 2009). La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a également été proposée pour analyser la composition des traces digitales (Sisco, Demoranville et al. 2013) ainsi que pour dater une trace digitale de manière relative (Bailey, Jones et al. 2010). Cette dernière recherche a effectivement mis en évidence la possibilité de déterminer la séquence de déposition entre un trait d'encre et une trace digitale (approche de datation de type «chronologie» selon Weyermann et Ribaux (2012)). Toutefois, ces méthodes nécessitent encore de nombreux développements et améliorations pour être applicables dans le cadre d'une enquête policière, notamment en termes de complexité des analyses, de coûts et d'application sur des substrats réels en conditions non standardisées.

Notons que toutes les méthodes de datation présentées ci-dessus, mis à part la méthode basée sur les caractéristiques physiques des traces digitales développée par la Pologne, ne sont pour l'instant pas utilisées dans la pratique. De plus, l'applicabilité de ces méthodes est fortement débattue puisqu'aucune d'entre elle n'a été testée dans des conditions proches de la réalité, ce qui est essentiel à l'utilisation pratique de toute méthode (Aitken et Stoney 1991; Miller et Miller 2005). Ces éléments expliquent certainement pourquoi ces méthodes n'ont pas encore fait l'objet de validation par l'ensemble de la communauté forensique.

Toutefois, les développements utilisant l'analyse GC/MS (méthode répandue et peu coûteuse) pour détecter les variations de composition dans le temps semblent particulièrement prometteurs. En effet, les composés lipidiques peuvent potentiellement être des cibles d'intérêt puisqu'ils montrent un vieillissement mesurable dans le temps. Toutefois, l'acquisition de données supplémentaires est encore nécessaire pour bien comprendre la variabilité des composés sélectionnés. De plus, il est nécessaire de déterminer précisément la manière d'appréhender un cas réel de datation de traces digitales ainsi que le type d'information pouvant être fourni au système judiciaire. Il est donc impératif que ces développements s'accompagnent de la création d'une méthodologie formelle permettant l'utilisation et l'interprétation de telles données.

3. Conclusion

Il existe de nombreux exemples de cas soulignant les enjeux juridiques entourant les questions liées à la datation des traces digitales. De plus, ces questions peuvent également s'avérer importante dans les phases antérieures de l'investigation, afin d'orienter cette dernière ou dans une approche proactive de surveillance basée sur le renseignement forensique. Toutefois, la revue présentée dans cet article met en exergue le fait qu'il n'existe actuellement aucune méthode validée et acceptée par l'ensemble de la communauté forensique.

Il semble que pour l'heure, les études portant sur le vieillissement des composés intrinsèques aux traces digitales soient les plus prometteuses. Wertheim (2003) avait déjà proposé une telle approche. En particulier, le vieillissement de certains composés lipidiques semble pouvoir être modélisé et pourrait donc potentiellement servir d'outil pour estimer l'âge d'une trace digitale. Toutefois, des données supplémentaires doivent encore être acquises afin d'identifier et quantifier les composés cibles d'intérêt. Il est entre autre essentiel de déterminer leur intravariabilité (variabilité entre les traces digitales provenant d'un même donneur), ainsi que le type de modèle permettant au mieux de représenter leur vieillissement. De plus, la technique analytique la plus adaptée à l'analyse de ces composés cibles doit également être identifiée. Les impératifs liés à l'utilisation de la technique dans la pratique, à savoir notamment la rapidité, la simplicité et le coût d'analyse doivent alors être pris en compte. Enfin, ces développements techniques doivent impérativement s'accompagner de réflexions quant à l'utilisation et l'interprétation de telles données, afin de savoir, pratiquement, comment appréhender un réel cas de datation de traces digitales. En effet, des réflexions concernant le développement d'une approche formelle doivent être menée afin de permettre de clarifier l'information que l'expert est capable de fournir à la justice. De telles réflexions feront l'objet de la seconde partie de cet article, dans laquelle une formalisation de la question de datation des traces digitales sera proposée, afin d'initier la définition d'une méthodologie reconnue scientifiquement.

Bibliographie

Aitken, C. G. G. et Stoney, D. A. (1991). *The use of statistics in forensic science*. CRC Press. Aitken, C. G. G. et Taroni, F. (2004). *Statistics and the evaluation of evidence for forensic scientists*. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons. Almog, J., Hirshfeld, A. et Klug, J. T. (1982). *Reagents for the chemical development of latent fingerprints: Synthesis and properties of some ninhydrin analogues*. *Journal of Forensic Sciences*, 27(4): 912-917.

- Almog, J., Sasson, Y. et Anati, A. (1979). *Chemical reagents for the development of latent fingerprint, II: Controlled addition of water vapor to iodine fumes - A solution to the aging problem*. Journal of Forensic Sciences 24(2): 431-436.
- Angst, E. (1962). *Procédé pour la détermination de l'âge d'empreintes dactyloscopique sur le papier*. Revue internationale de criminologie et de police technique 16: 134-146.
- Archer, N. E., Charles, Y., Elliott, J. A. et Jickells, S. (2005). *Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface*. Forensic Science International 154(2-3): 224-239.
- Asano, K. G., Bayne, C. K., Horsman, K. M. et Buchanan, M. V. (2002). *Chemical composition of fingerprints for gender determination*. Journal of Forensic Sciences 47(4): 805-807.
- Bailey, M. J., Jones, B. N., Hinder, S., Watts, J., Bleay, S. et Webb, R. P. (2010). *Depth profiling of fingerprint and ink signals by SIMS and MeV SIMS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 268(11-12): 1929-1932.
- Baniuk, K. (1990). *Determination of age of fingerprints*. Forensic Science International 46(1-2): 133-137.
- Baniuk, K. (2000). *Polemics - Importance of laboratory experiment in fingerprint age determination*. Problemy Kryminalistyki: 69-71.
- Buchanan, M. V., Asano, K. et Bohanon, A. (1996). *Chemical characterization of fingerprints from adults and children*. Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation, SPIE (International Society for Optical Engineering) 2941: 89-95.
- Bynoe, S. (2010). *President Message*. Academy News 40(5): 1-4.
- Champod, C., Lennard, C., Margot, P. et Stoilovic, M. (2004). *Fingerprints and other ridge skin impressions*. CRC Press.
- Clements, W. W. (1986). *Latent Fingerprints - One Year Later*. Fingerprint Whorld October.
- Croxtan, R. S., Baron, M. G., Butler, D., Kent, T. et Sears, V. G. (2010). *Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints*. Forensic Science International 199(1-3): 93-102.
- Croxtan, R. S., Baron, M. G., Butler, D., Kent, T. et Sears, V. G. (2006). *Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components*. Journal of Forensic Sciences 51(6): 1329-1333.
- Dalrymple, B. E., Duff, J. M. et Menzel, E. R. (1977). *Inherent fingerprint luminescence—detection by laser*. Journal of Forensic Sciences 22(1): 106-115.
- De Alcaraz-Fossoul, J., Mestres Patris, C., Balaciart Muntaner, A., Barrot Feixat, C. et Gené Badia, M. (2013). *Determination of latent fingerprint degradation patterns - A real fieldwork study*. International Journal of Legal Medicine 127(4): 857-870.
- Dikshitulu, Y. S., Prasad, L., Pal, J. N. et Rao, C. V. (1986). *Aging studies on fingerprint residues using thin-layer and high performance liquid chromatography*. Forensic Science International 31(4): 261-266.
- Duff, J. M. et Menzel, E. R. (1978). *Laser assisted thin-layer chromatography and luminescence of fingerprints: An approach to fingerprint age determination*. Journal of Forensic Sciences 23(1): 129-134.
- Girod, A., Ramotowski, R. et Weyermann, C. (2012). *Composition of fingermark residue: a qualitative and quantitative review*. Forensic Science International 223(1-3): 10-24.
- Greenlees, D. (1994). *Age determination - Case report*. Fingerprint Whorld 20(76): 50-52. Holyst, B. (1987). *Kriminalistische Abschätzung des Spurenalters bei Fingerpapillarlinien*. Archiv für Kriminologie 179: 94-103. Howorka, H. (1989). *Question relating to the determination of the age of objects assuming relevance in criminal investigations*. Fingerprint Whorld July: 23-28.
- Jickells, S. M. (2008). *Fingerprinting: Into the future*. Measurement and Control 41(8): 243-247.
- Kind, S. (1987). Chapter 5: Time and Sequence. The Scientific Investigation of Crime, Forensic Science Services, Harrogate, England: 106-389.
- Koenig, A., Girod, A. et Weyermann, C. (2011). *Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters*. Journal of Forensic Identification 61(6): 652-676.
- Langenburg, G., Champod, C. et Wertheim, P. (2009). *Testing for potential contextual bias effects during the verification stage of the ACE-V methodology when conducting fingerprint comparisons*. Journal of Forensic Sciences 54: 571-582.
- Marcinowski, M. (2000). *Evaluation of fingerprint age determination methods*. Problemy Kryminalistyki: 62-68.
- Margot, P. (2000). *A question of time*. Science & Justice 40(2): 64-71.
- Martin, J. C., Delémont, O., Esseiva, P. et Jacquat, A. (2010). *Investigation de scène de crime*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection sciences forensiques.
- McRoberts, A. L. et Kuhn, K. E. (1992). *A Review of the casereport – "Determining the evaporation rate of latent impressions on the exterior surfaces of aluminium beverage cans"*. Journal of Forensic Identification 42(3): 213-218.
- Menzel, E. R. (1992). *Fingerprint age determination by fluorescence*. Journal of Forensic Sciences 37(5): 1212-1213.

- Merkel, R., Bräutigam, A., Kraetzer, C., Dittmann, J. et Vielhauer, C. (2011). *Evaluation of binary pixel aging curves of latent fingerprint traces for different surfaces using a Chromatic White Light (CWL) sensor*. MM and Sec'11 - Proceedings of the 2011 ACM SIGMM Multimedia and Security Workshop: 41-50.
- Merkel, R., Dittmann, J. et Vielhauer, C. (2011). *Approximation of a mathematical aging function for latent fingerprint traces based on first experiments using a Chromatic White Light (CWL) sensor and the binary pixel aging feature*. International Federation for Information Processing (IFIP): 59–71.
- Merkel, R., Gruhn, S., Dittmann, J., Vielhauer, C. et Bräutigam, A. (2012). *On non-invasive 2D and 3D Chromatic White Light image sensors for age determination of latent fingerprints*. Forensic Science International 222(1-3): 52-70.
- Midkiff, C. R. (1993). *Lifetime of a latent print. How long? Can you tell?* Journal of Forensic Identification 43(4): 386-392.
- Miller, J. N. et Miller, J. C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson, Prentice Hall.
- Olsen, R. D. (1987). *Chemical dating techniques for latent fingerprints: A preliminary report*. The Identification News: 10-12.
- Popa, G., Potorac, R. et Preda, N. (2010). *Method for fingerprints age determination*. Romanian Journal of Legal Medicine 18(2): 149-154.
- Schwabenland, J. F. (1992). *Case report - Determining the evaporation rate of latent impressions on the exterior surfaces of aluminium beverage cans*. Journal of Forensic Identification 42(2): 84- 90.
- Sisco, E., Demoranville, L. T. et Gillen, G. (2013). *Evaluation of C60 secondary ion mass spectro- metry for the chemical analysis and imaging of fingerprints*. Forensic Science International 231(1-3): 263-269.
- Starrs, J. E. (1998). *The aging of fingerprints*. Scientific Sleuthing Review - forensic science in courts 22(2): 1-3.
- Wertheim, K. (2003). *Fingerprint age determination: Is there any hope?* . Journal of Forensic Identification 53(1): 42-49.
- Weyermann, C. et Ribaux, O. (2012). *Situating forensic traces in time*. Science and Justice 52(2): 68-75.
- Weyermann, C., Roux, C. et Champod, C. (2011). *Initial results on the composition of fingerprints and its evolution as a function of time by GC/MS analysis*. Journal of Forensic Sciences 56(1): 102-108.
- Wolstenholme, R., Bradshaw, R., Clench, M. R. et Francese, S. (2009). *Study of latent fingermarks by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids*. Rapid Communications in Mass Spectrometry 23: 3031–3039.

Notes :

- (1) Hearn v. State (1972). Court of Criminal Appeals of Texas (No. 483, S.W.2d 461, 463).
- (2) State v. Hulbert (1981). Court of Appeals of Missouri (No. 621, S.W.2d 310).
- (3) Armstrong v. State (1987). Court of Criminal Appeals of Oklahoma (No. 176, 742 P.2d 565).
- (4) Mac Kenny v. the State of Texas (2002). Appeal from 248th District Court of Harris County, Court of Appeals for the first district of Texas (No. 851,630).
- (5) United States v. Collon (1970). United States Court of Appeals, Sixth Circuit (No. 426 F.2d 939).
- (6) In re J.C.M. (1985). Court of Appeals for the district of Columbia (No. 502 A.2d 472).
- (7) Communication personnelle, avec l'autorisation de l'investigateur en charge de l'affaire (Suède, 2013)
- (8) Communication personnelle, avec l'autorisation du magistrat en charge de l'affaire (Suisse, 2013).

Article 2: Fingermark dating : legal considerations, review of the literature and practical proposition

Girod A., Ramotowski R., Lambrechts S., Misriela, P., Aalders M. et Weyermann C. (2015). Fingermark dating : legal considerations, review of the literature and practical propositions. Forensic Science international (en révision par les co-auteurs).

1. Introduction

Fingermarks were used for more than a century for identification purposes during investigations and as evidence in court [1-3]. While the identification of such marks generally brings a strong link between a location or object and a person, it does not yield any information about the time of contact. However, this information is directly linked to the relevance of these marks, i.e. if they were left during the crime by an implicated person [4, 5], and can thus be crucial for the resolution of a case. This explains why suspects often raise (legitimately or not) alternative temporal explanations for the presence of their fingerprints at the crime scene.

This critical point was illustrated in many American court cases, taken as an example for a worldwide issue and showing the necessity to estimate the age of fingerprints in order for the court to be able to reach a conclusion on the culpability or innocence of suspects. In fact, experts were often allowed to give relatively precise conclusions about the age of fingerprints. However, their conclusions raised controversies among the scientific community because they were rarely based on scientific and systematic research and were rarely tested comprehensively before their implementation [6-11]. This shows that the development and validation of a reliable fingerprint dating methodology would be particularly important in forensic practice.

Therefore, this article aims to outline the state-of-the-art on fingerprint dating in forensic practice and literature, show the limits of current approaches, and assess the potential of new developments in the definition of a framework for fingerprint dating. While the first part focuses on court cases highlighting the practical issues, the second part critically reviews dating methods that were proposed in the literature. Finally, the third part proposes a pragmatic dating framework based on the modelling of aging parameters in order to identify the limits and requirements for the application of such methodologies in practice.

2. Legal considerations based on previous court cases

Although the fingerprint identification community as a whole rejects the notion of assigning a specific age to a particular fingerprint, there are numerous examples of examiners providing such testimony in court (see Table 1). However, neither the International Association for Identification nor the Scientific Working Group on Friction Ridge Analysis, Study, and Technology has formulated an official policy on this issue. Most of the standard fingerprint texts emphatically state that it is essentially impossible to precisely determine the age of latent marks ([12], p. 130-131). Champod et al. ([13], p. 192-193) actually recommend that “... *an age estimation should never be based solely on the quality of a developed mark...*” and that “...*it is generally considered that the determination of the age of a latent finger or palm mark on a particular piece of physical evidence is not possible.*” A

similar statement was made by the UK Home Office in their Manual of Fingerprint Detection Techniques: “It is however impossible to determine reliably the age of a fingerprint by observation of its reaction with a fingerprint detection process.” [14]. Nonetheless, there are numerous reported instances of courts allowing or prosecutors requesting expert witnesses to provide extremely precise age determinations.

A relatively short review of 28 court cases where the age of fingermarks was implicitly or explicitly discussed [15-42] showed that age estimations were rarely sustained by robust scientific procedures (see Table 1). They were generally based solely on the experience of police officers and fingermark experts, in the form of subjective evaluations of the quality and contrast of the developed marks. On several occasions, the experts actually stated that it was impossible to estimate the exact age of fingermarks, but nevertheless provided the court with a personal opinion based on their experience (e.g., see cases 10, 14, 17, and 28). In a significant number of the court cases reported in Table 1, the experts identified the mark(s) as being “fresh” (with estimates ranging from 2 hours up to 1 week). In most of these cases the Appellate Court upheld the original conviction, while in the other cases the court reversed the original conviction, often basing its judgement on the lack of sufficiently specific age estimation for the fingermark(s). Although not included in Table 1, in three of these latter types of cases, specific fingermark age determination testimony was not provided because the marks could have remained on the item of evidence for an indefinite period of time [43] or that the object upon which the mark was placed was publically accessible or that the suspect had legitimate prior access to the object [44, 45].

#	Court cases (USA)	Type of crime	Fingermark substrate	Fingermark age testimony	Alternative explanation for the presence of fingermark?	Appellate Review Outcome	Year of Appeal
1	<i>McNeil v. State</i>	breaking and entering (with intent to steal goods worth at least \$100)	beer bottles	Court: <i>The expert testified that the fingerprint had been left on the bottle not more than 18 hours prior to the crime.</i>	no	appeal denied	1961
2	<i>Beasley v. State</i>	murder, first degree	car	Court: <i>The expert “was allowed to express an opinion as to the time appellant’s finger and palm prints were placed”; “To allow him to so testify was prejudicial error.”</i>	no	appeal accepted; remanded for new trial	1965

Annexes I – Articles

#	Court cases (USA)	Type of crime	Fingerprint substrate	Fingerprint age testimony	Alternative explanation for the presence of fingerprint?	Appellate Review Outcome	Year of Appeal
3	<i>Stevenson v. United States</i>	housebreaking; robbery	tin tea canister	Court: Expert testified that under ideal conditions these fingerprints could last up to two years .	no	appeal denied	1967
4	<i>Townsley v. United States</i>	attempted house breaking; destroying property; petit larceny	glass fragments	Court: Expert testified that impressions could have been left on the glass a day before the crimes were committed.	yes	appeal accepted; acquitted	1967
5	<i>Patten v. State</i>	attempted housebreaking; destruction of private property; possession of implements of crime	paper bag	Court: Expert admitted that the prints could have been on the bag for as long as six months and that mere incidental touching would not have produced such prints.	no	appeal denied	1968
6	<i>United States v. Collon and United States v. Garside</i>	robbery	map	Court: Expert testified that the fingerprints could have been on the map for an indefinite period of time, at least for many months .	yes	appeal accepted (Garside); appeal denied (Collon)	1970
7	<i>Solis v. People</i>	burglary	fragments of broken glass	Court: Expert stated that latent prints would remain for about two years , unless they were exposed to the elements.	yes	appeal accepted	1971
8	<i>Hearn v. State</i>	burglary	safe	Court: Expert indicated that the print was put on the safe 10 to 24 hours prior to the time it was lifted.	no	appeal denied	1972

Annexes I – Articles

#	Court cases (USA)	Type of crime	Fingermark substrate	Fingermark age testimony	Alternative explanation for the presence of fingermark?	Appellate Review Outcome	Year of Appeal
9	<i>People v. Fitzgerald</i>	murder, first degree	chrome strip on car door	Court: Expert testified that the latent thumbprint was fresh, meaning one day old , because a fresh print usually grabs the powder readily.	no	appeal denied; sentence changed to life imprisonment	1972
10	<i>State v. Granberry</i>	murder, first degree; robbery	car	Court: Expert stated it is difficult to determine the age of the fingerprint; could provide an “educated guess” that it was “fresh” from 2 to 24 hours old.	no	appeal denied	1975
11	<i>State v. Pryor</i>	Burglary (simple)	filing cabinet	Court: Citing ([12], p.26-27) noted that fingerprints may be developed by powder only during the first week or so ; depending upon temperature and humidity...”	no	appeal denied	1975
12	<i>Commonwealth v. Crawford</i>	murder, first degree	car	Court: Expert testified that the prints identified as belonging to appellant were placed on the car at the time of the commission of the crime.	no	appeal accepted; new trial ordered	1976
13	<i>State v. Scott</i>	homicide	metal box	Court: Expert testified that the thumbprint might have been placed in the box several weeks before the homicide.	yes	appeal accepted	1979

Annexes I – Articles

#	Court cases (USA)	Type of crime	Fingermark substrate	Fingermark age testimony	Alternative explanation for the presence of fingermark?	Appellate Review Outcome	Year of Appeal
14	<i>Commonwealth v. Schroth</i>	murder (first degree)	apartment door	Expert: “There is no accurate way to determine the age of a print”; “This is a comparatively fresh print”; “...it could be six hours, twelve hours old.”	no	appeal accepted; remanded due to ineffective counsel	1981
15	<i>State v. Hulbert</i>	burglary, second degree	fragments of broken window (glass)	Court: Expert testified that the prints were relatively fresh, that is, deposited there within the previous two days and that the powder went on “fast”	no	appeal denied	1981
16	<i>State v. Nash</i>	burglary, first degree and rape	sliding glass door	Court: Expert testified that the print was dark, clear and fresh and that in adverse weather conditions the prints would deteriorate rapidly and in a matter of days.	no	appeal denied	1981
17	<i>State v. Philips</i>	aggravated robbery/aggravated burglary	stolen merchandise	Court: Expert stated that no method exist to scientifically determine age of fingerprints; characterized prints as “quality” and “fresh” and with “good contrast”	no	appeal denied	1981
18	<i>Edwards v. State</i>	murder, capital	unspecified (crime scene)	Court: Expert stated that the prints were fresh or recent as opposed to being six months old.	no	appeal denied	1983
19	<i>State v. Bradley</i>	felonious breaking and entering	broken pieces of window glass	Court: Expert testified that the palm print could have remained on the window for six months.	no	appeal accepted; new trial ordered	1983

Annexes I – Articles

#	Court cases (USA)	Type of crime	Fingerprint substrate	Fingerprint age testimony	Alternative explanation for the presence of fingerprint?	Appellate Review Outcome	Year of Appeal
20	<i>State v. Wynn</i>	burglary, second degree; stealing in excess of \$150.00	glass beer mug	Expert: Print "... was one of the last things on the glass itself " and that it was " relatively fresh, as opposed to being several weeks old. By relatively fresh I mean several days. "	no	appeal denied	1984
21	<i>Matter of J.M.C., Jr.</i>	burglary/theft	air freshener can in bathroom	Court: Expert testified that the print could have been there over a year (as opposed to being placed there at the time of the crime).	yes	appeal accepted (insufficient evidence of guilt)	1985
22	<i>People v. Joe Butch Santana Jiminez</i>	murder, second degree; manslaughter (voluntary)	beer cans	Court: Expert concluded that both the fingerprint and tire tracks were not more than 24 hours old.	no	appeal denied	1986
23	<i>Armstrong v. State</i>	burglary, second degree	Inside cash drawer	Court: Expert testified that the fingerprint was fresh because of the amount of powder it picked up, indicating the print was still moist and newly made.	no	appeal denied	1987
24	<i>Goodwin v. State</i>	kidnapping, first and second degree; unlawful sexual intercourse	car interior	Court: Expert concluded that the prints found in the victim's car were recent [i.e., within 24 hours] based on his experience.	no	appeal denied	1992
25	<i>State v. Cline</i>	robbery, burglary, and aggravated assault	envelope flap	Expert: this was a "fresh latent print probably about a month or two old "; "...there is leeway either way."	no	Appeal accepted; reversed and remanded	1992

Annexes I – Articles

#	Court cases (USA)	Type of crime	Fingerprint substrate	Fingerprint age testimony	Alternative explanation for the presence of fingerprint?	Appellate Review Outcome	Year of Appeal
26	<i>State vs. Middlebrook</i>	burglary, third degree; larceny, first degree; criminal mischief, third degree	aluminium storm door frame	Court: <i>Expert testified that weather conditions could affect the quality and longevity of a latent print and that a fingerprint found inside of a storm door would last longer than one found on the outside.</i>	no	appeal denied	1999
27	<i>Pouncy v. State</i>	robbery, aggravated	cigar box	Court: <i>Expert testified that the fingerprint discovered at scene of burglary was less than 48 hours old and confirmed that the fingerprint he lifted from the cigar box was fresh.</i>	no	appeal denied	2002
28	<i>State v. Clinkscale</i>	murder, aggravated (prior calculation); murder, attempted aggravated; robbery, aggravated; burglary, aggravated	video game controller; booklet	Expert: <i>"...this print did not exhibit any deterioration at all. It had clear ridge detail. So, in my opinion that was newly deposited."</i>	no	appeal denied	2011

Table 1: A summary of 28 court cases from the United States of America in which the age of fingerprints was implicitly or explicitly discussed (and in some cases influenced to some extent the final judgment). The complete legal citations of these cases are given in the references.

As with the aforementioned cases, courts will often allow the expert's experience to substitute for the lack of scientific accuracy in fingerprint age testimony. Although Professor Andre Moenssens states emphatically that *"It is not possible to determine accurately how long a latent impression will remain on an object or how old an impression is,"* he also concludes that *"At best, print age is the studied opinion of an expert based on the extent of his own experience and investigation."* [12]. The central question then appears to be how much weight should be given to such opinions. American courts were often inclined to allow such testimony to be presented and influence the conclusions of the jury. This outcome is due to the role of the trial judge as being a "gatekeeper" concerning the admissibility of evidence. Judges tend to allow such testimony into evidence under the expectation that vigorous cross examination will properly test the expert witness's opinion. Ultimately, courts rely on the jury to determine the credibility of the witness and to assign the proper

value or weight to his/her testimony. However, it is often up to the defence attorney to prove alternative explanations for the presence of the fingerprint(s), except in few cases where the court stated for example that *“The burden is not upon the defendant to explain the presence of his fingerprint but upon the State to prove his guilt.”* (see e.g., see #13 in Table 1).

In *State v. Cline*, the court quoted *United States v. Baller* [46] (which debated the admissibility of voice spectrograms), *“...it is better to admit relevant scientific evidence in the same manner as other expert testimony and allow its weight to be attacked by cross-examination and refutation.”* With specific regard to fingerprint age testimony, the Cline court stated that *“... while the age of a latent print cannot be established with complete accuracy, experienced examiners can proffer an opinion regarding the age of a latent print based on the examiner’s experience and investigation.”* (see #25 in Table 1). In other cases, the court emphasized the need to determine that fingerprints *“...could have been made only at the time the crime was committed.”* [44] and noted the situation where an item *“...could have been innocently handled ... months before the robbery and found its way into the car in any number of ways without his participation or knowledge.”* (see case #6 in Table 1). Failure to establish an accurate deposition age (or age range) for the fingerprint could ultimately *“...jeopardize the liberty of every person who ever touched anything later found at the scene of a crime.”* (see case #21 in Table 1). These cases show a lack of consensus among courts in the United States as well as the need to provide guidance on assessing the value of temporal evidence.

Yet, some court rulings as far back as the 1960s began to challenge the notion that expert witnesses could provide accurate testimony as to the age of a deposited fingerprint. In *Beasley v. State*, the court ruled:

In order for an expert fingerprint witness to express an opinion as to when finger prints were placed on a given object, a ‘control test’ must first be conducted. In a ‘control test’ a series of latent finger prints are placed on a surface and controls are placed on all governing factors such as air, humidity, dust, and heat in order to determine how long the prints would remain on a given surface and could be dusted out [visualized with powder].

The court noted that *“The witness admitted on voir dire examination he had not conducted a control test...”* and that *“He [the expert] should not, however, have been allowed to express his opinion as to the time they [the prints] were placed there [on the automobile].”* Ultimately the court concluded that *“To allow him [the expert] to so testify was prejudicial error.”* The conviction was reversed and a new trial was ordered. In defending its ruling, the court cited section 780, 20 Am.Jur., Evidence (at 651) [X]: *“...the facts on which an expert opinion is based must permit of reasonably certain deductions as distinguished from mere conjectures.”* Furthermore the court noted that *“...it is essential that the principle or discovery from which a deduction is to be made shall have been sufficiently established to have gained general acceptance in its particular field of science.”* Similarly, in *Levine v. Remolif*, the court ruled that an expert witness may not give an opinion if *“...his conclusions to a substantial degree were the result of guesswork.”* [47]. In this case, the lower court had ruled to strike the testimony of one of the expert witnesses because he *“...had no definite criteria upon which he could base a scientific conclusion...and his testimony, for that reason,*

is nothing more than a guess and is incompetent.” The Supreme Court of Nevada upheld the lower court’s decision to strike the testimony of the expert witness from the record (noting that determining the competency of an expert witness is largely within the discretion of the trial judge).

In *Crawford v. Commonwealth*, although the fingerprint expert originally noted that there was no scientific way to “date” marks, he did go on to say (over vigorous attempts by the defence to prevent him from doing so) “...*the foreign matter [blood on top of the three partial palm prints] that was found and finally analysed had to be placed there during or about the time of the commission of the crime.*” Upon cross examination by the defence, the expert witness admitted that that the Bureau of Alcohol, Tobacco, and Firearms, in Washington, D.C., had told him that there was no way in which the prints could be dated. The court determined that the fingerprint age testimony was “...*beyond the range of training, knowledge, intelligence, and experience of the prosecution’s expert witness.*” The court ruled that this testimony should not have been admitted into evidence and reversed the original sentence of conviction and ordered a new trial.

In some cases, expert witnesses have appeared to take heed of the court’s advice in *Beasley v. State* and conducted limited “control tests” in order to determine the age of the deposited fingerprint. In *Hearn v. State*, the expert conducted a series of experiments to establish the age of the mark deposited on a safe. The expert determined that the mark was deposited between 10 to 24 hours prior to the time that it had been lifted. The appellant objected to having this testimony entered into evidence. However, the court ruled that “*We have examined the testimony of [the expert witness] and the experience upon which he predicated his opinion and have concluded that he was competent to express the opinion which he gave. He testified fully concerning the experiments and was thoroughly cross examined about them.*” Ultimately, the court found the appellant’s argument unpersuasive and the original conviction was upheld. In *Edwards v. State*, the appellant challenged the testimony of the State’s expert as to the age of fingerprints left at the scene of the crime. The appellant argued that the proper predicate was not laid for testifying about the age of the marks because there was no evidence that experiments conducted by the expert witness were performed under “certain conditions.” The Appellate Court disagreed, noting that “...*the prosecutor’s stated purpose was to head off anticipated testimony of appellant to the effect that he had been in the house of the victim some six months prior to the murder and could have made the prints on that occasion.*” Furthermore, the court noted that “*All the prosecutor was attempting to elicit from the expert, and in fact all that he did elicit, was the prints were fresh or recent as opposed to being six months old.*” The Court found no error in admitting this testimony and ultimately affirmed the original sentence. Finally, in *People v. Joe Butch Santana Jiminez*, extensive experiments were performed by the expert to determine the age of fingerprints left on beer bottles at a crime scene. A detailed description of the experiments performed by the expert was published in the *Journal of Forensic Identification* [48] as well a critical review of the experimental design used [7]. The expert witness ultimately testified that based on the experiments, the prints were not more than 24 hours old. Interestingly, in this particular case, the appellant did not choose to challenge the fingerprint age testimony during the appeal.

Although detailed written reports and comprehensive court case review are difficult to find in Europe, the same lack of consensus and misconception concerning fingerprint dating

cases can be identified¹, as well as in Israel and New Zealand [13]. In fact, among practitioners, the belief that easily enhanced/good quality fingermarks are fresh is still broadly accepted and some judges are willing to ask and take into account such expert opinions². This belief persists even if its origin is very old, as illustrated by Robert Heindl, pioneer of dactyloscopy in Germany, who wrote in 1927 that “... *older fingermarks were harder to enhance...*” [49]. While Heindl’s observation may be true, this cannot be generalised or misinterpreted to mean that “fingermarks that are difficult to enhance are always old” or that (even worse) “fingermarks that are easily enhanced are always fresh”. While most reported “age estimation testimonies” lead to convictions of the accused (sometimes based on no other contextual elements than the age of fingermarks), several court cases have resulted in acquittal based on the fact that fingermarks could persist a long time (i.e., an alternative and legitimate explanation for the presence of the fingermarks on the object or at the crime scene was accepted). The majority of cases where fingermark age testimony resulted in a conviction tended to be based on fingermark appearance (i.e., “quality”, “contrast”), while some relied on the fact that no other marks were found to overlap those of the accused (e.g., see cases 20 and 28 in Table 1).

However, it is clear that allowing fingermark age testimony based solely on an expert’s experience can lead to erroneous conclusions. The complex interactions between fingermark, substrate, and environment can combine to preserve or greatly diminish the ability to recover it. A comprehensive review of the factors that can affect the condition and composition of fingermark was previously reported [50]. Many publications have mentioned the development of fingermarks in uncommon circumstances. Some unusual examples include: 110-day-old fingermarks developed with iodine [51], good quality 2-year-old fingermarks on external windows using powder [52], a 35-year-old fingermark developed with ninhydrin [53], a 15-year-old fingermark developed with physical developer (PD) [54], 55-year-old fingermarks developed with PD on an electric bill [55] and a fingermark developed with aluminium powder on a bottle after it had been washed with soap and water [56]. Illsley [57] reported a study involving fingermarks developed with superglue fuming and black powder on a knife blade. The marks were then lifted with transparent lifting tape and transferred to an index card. Illsley was able to repeat this procedure 559 times before the lifts were no longer of identification value. Such experimental results were also observed in another unusual case [58]. In August 1983, a suspect was arrested, prosecuted, and convicted of burglarizing a church. A Los Angeles Police Department (LAPD) fingermark examiner had powdered two fingermarks (left middle and ring fingers) from the point of entry. Approximately one year later LAPD responded to another burglary of the same church. A different fingermark examiner was able to enhance a left middle and ring finger impression of a suspect at the point of entry. The suspect was eventually identified as being the same individual who had committed the first crime. Since this person was still serving time in prison for the previous conviction, it was determined that the second examiner had powdered and lifted one-year-old fingermarks from the previous crime.

Moreover, a few experiments have shown how difficult it is to draw conclusions based only on the visual observation of the quality of natural or enhanced fingermarks (Figures 1 and 2). In fact, natural fingermarks on glass slides showed no significant difference after 5 weeks, as

¹ Personal communications from inspectors and scientists working in forensic science services in different European countries

the ridge detail remained of comparably very good quality (Figure 1). For enhanced fingermarks, while the contrast between the marks and background decreased very quickly, the number of minutiae remained consistent over time when the mark remained undisturbed, and no large differences could be observed between 1-hour and 6-week-old fingermarks. Thus, the initial state of the transferred fingermark may to some extent have more influence on the quality than the passage of time [50].



Figure 1: Natural fingermarks on glass slides imaged in transmission mode with black background and stored in a box during (from left to right): 10 minutes, 1 day, and 5 weeks. No difference in the “quality” of the fingermarks is visible.

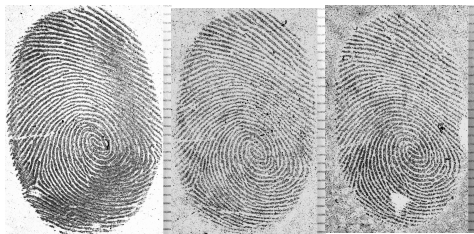


Figure 2: Lifted fingermarks enhanced on glass slides using aluminium fingermark powder (also called “Argentoratum”) and stored in a box during (from left to right): 10 minutes, 1 hour, and 6 weeks. The quality of the enhancement decreased slightly, while the background noise increased very quickly. However, no significant difference can be observed in the “quality” of fingermarks after 1 hour compared to 6 weeks.

Indeed, several published studies have investigated how fingermarks age based on powdering experimentations. Barnett and Berger examined the effects of temperature and humidity on fingermarks [59]. They found some rather surprising results, including that marks stored at high relative humidity were of poorer quality than those stored at a lower relative humidity. Similar results were reported by Bluhm and Loughheed [60]. Barnett and Berger found that it was not possible to determine whether a fingermark was fresh or several weeks old by examining the quality of the mark lift or observing how the fingermark develops when powder is applied. They concluded, “*The identification technician who examines latent fingerprints in the laboratory is not in a position to make any statement concerning the age of the print.*” Balloch examined the ability to powder fingermarks subjected to a normal office environment on a glass surface over time [61]. In some instances, fingermarks dusted after a few months appeared as sharp and clear as those developed after a few days. Belcher reported similar results [6]. With reference to some of the aforementioned court cases, the factors influencing the quality of fingermark enhancement (in particular, fingermark powders) were rarely mentioned and never comprehensively debated. While environmental conditions (see cases #7, 11, 16 and 26 in Table 1) and enhancement methods (see cases #9, 11, 15, 23, 25, and 27 in Table 1) were discussed on several occasions, donor characteristics, substrate influence and deposition conditions were never addressed. This clearly shows the unscientific approach used in some of the above mentioned court cases. Fingermark aging is a complex process and the reliability of each potential dating technique has to be comprehensively and thoroughly tested before considering any implementation in practice.

Finally, it is interesting to note that among the 28 court cases mentioned in Table 1, most of the testimonies appeared before DNA analysis had reached its ultimate potential. Fingermarks were generally the only evidence mentioned. Today, such dating questions are commonly asked related to other types of evidence, such as blood or DNA [62, 63], and temporal questions have indeed been recognised as essential, but complex, issues for forensic science [4, 5]. “*Estimating the age of a trace is a rather difficult challenge in most cases, because ageing processes are influenced by many factors apart from time, some of them considerably accelerating or inhibiting the ageing*” [4]. Thus, it is generally recognized that more research is needed in order to be able to scientifically address fingerprint dating questions in practice. The next section summarizes the published works conducted on these questions from the mid-20th century to the present.

3. Critical literature review of fingerprint dating methods

It is possible to separate the research concerning fingerprint dating in three different categories based on:

- (1) Investigative information,
- (2) Visual changes in fingerprint physical characteristics (e.g., minutia and pores),
- (3) The aging of fingerprint chemical characteristics (i.e., fingerprint composition).

3.1 Investigative information

The first category concerns the use of investigative information in order to estimate the maximum age of a fingerprint [9, 13, 64]. For example, if a surface on which a relevant fingerprint was found is usually cleaned every week, it is possible to infer that the maximum age of this fingerprint is one week. This type of dating gives indirect contextual information and as such, corresponds to what was previously defined as *contextual time tags* [4].

Real cases recently summarized by Bunter [65] also highlighted that contextual information and holistic examination of the surrounding evidence and environment should be used in order to avoid making incorrect conclusions based solely on the quality of fingerprints or considering that weather conditions always have damaging effects. For example, in one case, CSI officers found a hand mark on a surface that had been cleaned down several times and even painted over recently. Thus, they considered that this mark was fresh. However, a careful observation of the surrounding environment of this mark revealed that it had been left in an old layer of paint and had been pressed into the surface, thus being rather old and not fresh [66]. Another case from Australia described a fingerprint that had survived two years on an external window and showed really good ridge quality. Experienced fingerprint officers considered this fingerprint as fresh, even if the identified person, another police officer, said he had been there with a colleague two years ago but not recently. Further investigations showed that other very good quality fingerprints on the window belonged to this police officer’s colleague. The police officer and his colleague had not worked together since they visited the premises for another case two years ago. It was this information that allowed investigators to draw the conclusion that the police officer was telling the truth and that the questioned fingerprint was not recent [52]. Davidson reported a similar case, where a fingerprint survived more than nine years on the external surface of a door exposed to Western Australian weather but showed very good ridge details when developed with magnetic powder. Only contextual and investigative information were able to prove that this fingerprint was not fresh [67].

Cohen also reported cases where fingermarks of really good quality first appeared and were thus considered as fresh, until other investigative information allowed identifying particular conditions leading to the conservation of the mark [68, 69]. For example, a fingermark was recovered more than two years after deposition and could be used for identification purposes because of its fixation onto a metal window frame [69]. This author also noticed that fingermarks could resist cleaning products and that careful consideration of other investigative elements should be made in order to not wrongly consider a fingermark as fresh [68].

All of these cases showed that investigative information could be of great help for the resolution of cases. Thus, this kind of information should be collected whenever possible. However, it should also be highlighted that this information could be wrong or imprecise and lead to biased inferences. Thus, it is important to use this kind of information while keeping in mind that the fingermark is labile in nature and that it must be taken in context with other sources of information.

3.2 Visual changes of physical characteristics

A second category makes use of the visual changes of physical characteristics to estimate the age of fingermarks. One study proposed the use of the general appearance of fingermarks, before or after enhancement, as an aging parameter [64]. In fact, this proposition corresponds to what was often mentioned in the court cases summarised above (see Table 1). In this approach, the quality of a mark and the ease of its enhancement are considered as reliable aging parameters. However, this kind of dating was often criticised because the changes observed are not only due to age but also due to other influence factors [8, 10, 51, 70, 71]. Attempts were made to take some of these influence factors into account, as for example in a case reported by Schwabenland [48] (see #23 in Table 1). The fingermark expert testified on the age of fingermarks based on experiments conducted to recreate the conditions under which the mark and substrate were subjected. However, all the relevant factors were not properly addressed [7]. In fact, the unique chemical composition of the deposit itself was not adequately considered, as Schwabenland's fingermarks were used for the experiments and not those of the suspect. Furthermore, his evaluation was based solely on the comparison of the enhancement quality of the test marks with the question marks, without clearly specifying which criteria were observed. His evaluation was thus rather subjective and no blind testing was reported. Finally, adequate photographic documentation was not available to allow independent verification of results [7]. Recently, two other articles mentioned similar experiments using enhancement powder, one in a practical context [72] and the other in laboratory conditions [73]. While the first article considered influence factors but not the initial composition, the second one investigated differences due to initial composition (as many donors were used) but not to influence factors. Despite the drawbacks of these studies, they both revealed that aging patterns could be observed (e.g., reduction in the width of ridges and on the percentage of visible ridges). However, further studies are still necessary in order to precisely evaluate the potential of this approach.

Another age determination approach, based on physical characteristics but considering the initial composition, has been reported to be in routine use since 1970 by the Dactyloscopy Department of the Main Police in Warsaw, Poland, for assessing the age of fingermarks left on smooth, non-porous surfaces [74, 75]. The changes occurring in the morphology of the ridges (e.g. width, thickness) over time were precisely studied, testing different influence

factors (deposition and environmental conditions) and using numerous fingermarks from different donors. The evaluation and photography of approximately 20,000 fingermarks subjected to various aging conditions lead to the creation of an image database used by the fingermark experts to gain experience on the appearance of different degraded fingermarks. When a questioned fingermark has to be dated, images are taken in controlled conditions (e.g. same illumination, same angle). Then, comparison fingermarks from the suspect are collected on substrates matching the one on which the question mark was found. These comparison marks are then aged in conditions similar to the ones under which the questioned mark was subjected, based on information provided in reports made at the crime scene (e.g., temperature, humidity, pollution, rainfall). Images of these comparison marks are taken and compared with the questioned marks. Finally, a probabilistic estimation of the age is given based on expertise, knowledge of fingermark degradation and statistics from the database. This approach was criticised principally because of its probabilistic component [76], but this criticism does not seem well-founded as the probabilistic approach has been considered by many other authors as relevant to forensic issues [13, 77, 78]. However, this approach might raise other concerns because the estimation is principally based on the fingermark examiner's expertise and it was highlighted that such expertise can be biased and lead to subjective inferences [8, 79, 80]. Furthermore, as this approach is only compatible with smooth, non-porous substrates and that it is actually used only in Poland, it is still far away from a generally accepted and applicable fingermark dating methodology. A similar approach was reported in a more recent paper [81]. The number of minutiae, thickness of valleys and ridges, presence of pores, and the quantity of DNA were considered in this study as reliable aging parameters, as they showed reproducible modifications over time. It was thus proposed to compare these parameters between the questioned mark and known aged marks. However, few details were given about the practical application of this approach – especially how the comparisons were really conducted and under what conditions the aging processes were actually reproducible.

Another dating approach used a chromatic white-light (CWL) contactless sensor to study fingermark physical characteristics over time [82]. The CWL sensor generates a topographic image of different types of samples using the chromatic aberration of light. Numerous experiments were conducted using this sensor and measuring the contrast differences occurring between the fingermark and substrate over time. It was observed that contrast diminished when the age increased (following a logarithmic law). The fingermarks used for the first experiments originated from one single donor and were aged between 0 and 24 hours in laboratory conditions on smooth surfaces. A longer aging period using different donors highlighted reproducibility difficulties due to the inter-variability (variability between different donors) and intra-variability (variability among fingermarks of same donor) of the fingermark's appearance. Furthermore, different influence factors potentially affecting the contrast were tested and sweat composition, temperature, humidity, wind, UV-radiation, surface type, contaminations, scan resolution, and measured area size were determined as having major impacts. Contact time, contact pressure, and smearing of the mark were determined to be of minor importance. Thus, this approach may have some potential, but influence factors are important issues that have not been resolved to date. A further practical limiting factor lies in the fact that CWL sensors can only be used on smooth, clean surfaces.

Finally, a last approach uses an electric field microscopy system to study changes in the

electrical charge of fingerprint residue after deposition [83]. Two main observations were made in this study. Firstly, the spatial resolution of the resulting images was found sufficient for identification purposes. Secondly, the quantification of the decay of the surface charge being well defined and regular, it might be considered as a candidate aging parameter for fingerprint dating. However, this decay is largely material dependent and further studies should be conducted in order to evaluate the effect of influence factors on this potential parameter.

3.3 Aging of fingerprint chemical characteristics

The third category of fingerprint dating techniques is based on the aging and changes of fingerprint chemical characteristics (i.e., fingerprint composition) over time. Forensic practitioners have noticed that time affects fingerprint composition, principally because of differences in enhancement quality, as for example with physical developer, which allows obtaining better results when applied on older fingerprints than on newer ones [84-86]. Numerous compounds have been found in fingerprint residue and are mentioned in different reviews on the subject [50, 87], but only the compounds studied for dating purposes will be addressed here. In general, these research efforts focused on at least one target compound and studied its aging to find reproducible patterns. Angst [88] proposed to use the migration of chloride ions in paper as an aging parameter. This migration was supposed to be proportional to time and was made visible using silver nitrate enhancement. The diffusion pattern on both sides of the paper was studied. Based on experience and taking into account the humidity level, which could influence chloride ion migration, fingerprint age estimations were reported. However, this approach was not studied further because it suffered from several major drawbacks. First, the observation of the diffusion pattern and the age estimation was apparently based mainly on subjective observations and no details were given about the evaluation criteria. In addition, the influence of the storage conditions on the chloride ion migration was not precisely known. Finally, this methodology was applicable on paper only.

Another author proposed the use of thin layer chromatography (TLC) and high performance liquid chromatography (HPLC) to study the behaviour of lipids over time [89, 90], but the results were not conclusive, mainly due to technical limitations. TLC was also used in combination with spectroscopic detection in order to study the varying fluorescence of the separate compounds over time [91, 92]. It was observed that the fluorescence of fresh fingerprints was greenish-yellow, while older fingerprints' fluorescence was orange. Thus, it was hypothesised that this change was due to the formation of riboflavin, the B2 vitamin. However, the final outcomes of these studies were negative as the intra- and inter-variability was far too large [93]. A new study on the autofluorescence of fingerprints was recently carried out in order to identify the compounds responsible for the phenomenon [94]. Protein bound tryptophan (an amino acid) was inferred to be the main source of fluorescence in fresh fingerprints. Furthermore, based on a ratio between the fluorescence of tryptophan-containing proteins and the fluorescence of other oxidation products that are still not known, fingerprint aging could be followed in a reproducible way. An age estimation method was proposed that relies both on the oxidation state and the aging rate of a fingerprint. By including the rate at which a fingerprint ages, the problem of inter-person variability was partially solved. Under controlled laboratory conditions it was possible to estimate the age of 55% of the fingerprints from male donors, up to three weeks old, with an average uncertainty of 1.9 days [95]. Amino acids were also analysed using liquid

chromatography (LC) in order to study their stability to light and temperature. It was observed that amino acids are very stable as they do not exhibit any photo-degradation, and thermo-degradation was observed but only at high temperature (100°C) [96].

Since 1990, important developments have occurred concerning the sensibility and reliability of analytical techniques, in particular gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS), as already foreseen by Olsen [90]. This has led to numerous research efforts about fingermark composition using GC/MS. While the technique is actually destructive for the marks, it allows for the analysis of many compounds from different substrates. The main aim of these research efforts was the improvement of enhancement techniques through a better knowledge of possible target compounds. Furthermore, the development of fingermark dating methodologies based on chemical modifications was also considered. Results highlighted composition differences between children and adults [97], but not between genders [98]. The inter-variability and intra-variability of the initial fingermark composition and aging was also demonstrated [71, 99-103], as well as the variability of fatty acids over time in comparison with the stability of amino acids [104, 105]. Archer et al. [99] showed the reproducibility of fatty acids and squalene aging in fingermarks under controlled conditions, but highlighted the variability occurring with changing environmental conditions (e.g. storage in the light versus in the dark). Another study based on GC/MS analysis showed the possibility of creating reproducible aging curves (following an exponential law) using lipid degradation and calculating ratios between lipids [71]. The ratio of squalene to cholesterol was proposed and the potential of wax esters also seemed promising for dating purposes [101]. However, these studies also noted that influence factors (e.g., donor characteristics, substrate nature, deposition and storage conditions, enhancement techniques) affected the reproducibility of fingermark composition. While the use of ratios of endogenous compounds could reduce part of this variability, other approaches still need to be investigated. The variability of fingermark composition has to be taken into account to develop a reliable fingermark dating technique and studies conducted on real fingermarks should be encouraged in order to simulate conditions closer to forensic casework.

Fourrier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used in 1985 by Humecki on ink traces and he observed changes in the hydroxyl (OH) and carbonyl (CO) infrared absorption band as a function of age [106]. This pioneering research inspired other scientists in different areas of forensic science and FTIR was also used to study the aging of lipid compounds in fingermarks. Antoine et al. [107] observed that fingerprint composition changed differently over time in fingermarks of children versus adults, due to differences in the lipid composition. In fact, children's fingermarks showed higher cholesterol and cholesteryl esters amounts, while adults' fingermarks contained large amounts of wax esters and glycerides. The fingermark composition could thus be a sensitive metric to estimate the age of an individual, as already proposed by Hemmila et al. [108]. Concerning the aging of adult fingermarks only, Fritz et al. [109] did not find any pattern over one month, while another study was able to separate fingermarks into age groups ranging from 0 to 34 days using chemometric tools and observed differences when fingermarks were stored in the light and in the dark [110]. Differences in instrumental parameters and sampling can explain the contrary results obtained in these two studies. This observation again shows that more research should be carried out to better understand influence factors and evaluate actual potential for fingermark age determination. Furthermore, ATR-FTIR analyses also highlighted that exposure to vacuum conditions (2×10^{-5} Torr for 1h) changed the fingermark

composition, as the marks lost 26% of their mass, which is equivalent to around 5 weeks of ageing under ambient conditions. A significant reduction in the lipid composition of fingermarks was also noted, particularly the loss of tetradecanoic and pentadecanoic acid [111]. It is also interesting to note that hyperspectral imaging could also be used as a tool to investigate fingermark aging [112]. This technology combines the use of spectral information with spatial data and can give interesting results when used for blood dating purposes [113, 114].

Recently, advanced techniques in mass spectrometry (MS) linked with different ionisation processes have been developed and offer new capabilities for analysing fingermark residue. For example, matrix assisted laser desorption ionisation (MALDI)-MS was used to study the aging of oleic acid in fingermarks over seven days, highlighting the possibility of creating aging curves [115]. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) was also proposed to analyse fingermark composition [116] as well as to determine if a fingermark was left before or after an ink trace (relative dating) [117]. However, these techniques are still under development and have not been validated for use in forensic laboratories.

4. Propositions for the development of a fingermark dating framework

Based on the previous sections, it is clear that no method for determining the age of fingermarks has been found reliable enough to be applied to actual casework. Unless corroborative evidence exists to assist the assignment of age to a questioned mark, any opinion provided would be speculative at best. In the near future, one would expect to see such testimony significantly hampered by precise guidelines, as established by the U.S. Supreme Court in its landmark decision (e.g., *Daubert v. Merrill Dow Pharmaceuticals* [118]). However, this does not preclude researchers from attempting fingermark dating research. Indeed, if enough research is devoted to this subject in the future, it may be possible to propose reliable protocols. Thus, this section aims at describing a possible approach to guide future fingermark dating research, based on recent discussions on the subject [119]. A choice was made to concentrate this approach on the aging of chemical characteristics because this seems to be the most objective, as predicted by Wertheim [10] more than 10 years ago. The key parameters on which this research effort will focus will be described in the first section, while practical considerations concerning the implementation of a dating technique will be made in the second section, highlighting the possibilities as well as the limitations of such an approach.

4.1 Research on key parameters

In order to use chemical characteristics to evaluate a fingermark's age, it is necessary that the research focuses on the following key parameters in an iterative process (Figure 3).

4.1.1. Target compounds

A fingermark contains numerous compounds, mainly eccrine and sebaceous in nature [50, 87]. However, in order for these compounds to be relevant target compounds, they should fulfil the following criteria:

- The compounds should be detectable in all donors' fingermarks,
- They should be endogenous compounds, i.e. differentiable from contaminants often found on fingertips (e.g., cosmetics),

- The compounds should be detectable and measurable with analytical techniques easily available in operational forensic laboratories,
- The compounds should show a variability as low as possible when exposed to influence factors that can affect fingerprint composition over time,
- The compounds should show reproducible and measurable modifications over time; for example, a decrease or increase of their initial quantity (absolute or relative).

Based on the previous literature review, the lipids available in fingerprint residue could be targeted. In fact, they are present in every person's fingerprints, can be analysed with routinely-used analytical techniques (e.g., GC/MS or FTIR), and show reproducible changes over time under controlled conditions. However, some lipids are also often found in cosmetics. Thus, research should focus on identifying the lipids that are specific to fingerprint residue. Furthermore, the stability of lipids under different influence factors has not yet been fully studied and future research efforts should focus on studying the impact of these factors. Other potential aging parameters could also be considered; for example, the changes in amino acid fluorescence over time. Unfortunately, their variability when exposed to different influence factors has not been well documented either. Thus, influence factors will always have a crucial impact on fingerprint target compounds and as such, on the development of the entire fingerprint dating process. These factors were recently classified into five categories [50]:

- (1) Donor characteristics (e.g., age, diet, and habits),
- (2) Substrate nature,
- (3) Deposition conditions (e.g., contact pressure or time),
- (4) Environmental conditions (e.g. temperature or humidity),
- (5) Enhancement techniques (when fingerprints are latent).

Research efforts should focus on the effects of these factors on fingerprint composition, most of which are rarely known with any level of confidence in real case scenarios. In fact, when the nature of a factor is known, it can be integrated in aging and interpretation models more easily than if it is completely unknown. In a specific case, substrate nature and enhancement techniques will be known factors. Donor characteristics (e.g. age or diet) can also be known by interviewing the suspect if he/she was identified based on a fingerprint comparison (for example through an Automated Fingerprint Identification System (AFIS) database search). On the contrary, the deposition and environmental conditions generally cannot be precisely reconstructed. This is why their impact has to be rigorously investigated in order to choose relevant target compounds.

4.1.2. Analytical techniques

The success of a given analytical technique depends upon the nature of the selected target compounds. However, some criteria should be met by these techniques [119], regardless of what compounds are targeted:

- The technique should be easily available in forensic units at affordable prices (availability and costs),
- The technique should be able to differentiate endogenous compounds of fingerprints from possible contaminants (specificity),
- The technique should be able to analyse compounds available in fingerprints left on different kinds of substrates (polyvalence),

- The technique should ideally be non-destructive to the fingermarks in order to allow other analyses to be conducted afterwards (non-destructivity) and should be applicable after enhancement (applicability in routine sequences),
- The technique should allow quick, easy, and reproducible sample preparation and analysis steps (reliability and robustness).

For the analysis of lipids, numerous techniques could be used, but none of them fulfil all the above-mentioned criteria. Among them, GC/MS and FTIR show good potential, as they are both normally available in most forensic laboratories and they are also complementary. While GC/MS allows for the precise identification and differentiation of endogenous compounds and contaminants, FTIR detects only atomic bonds and as such is less specific. On the other hand, fingermarks left on different kinds of substrates (porous and non-porous) can be analysed by GC/MS, while FTIR is optimal for reflective, non-porous surfaces. However, FTIR is non-destructive for fingermarks, while GC/MS requires the extraction of the fingermarks from the substrate using solvents. Finally, FTIR needs minimal sample preparation and can be conducted *in situ* while GC/MS requires longer extraction and analysis steps. It is also important to note that the extraction efficiency can change dramatically depending upon which solvent is used and that it could be necessary to derivatize some target compounds, which can lead to material losses.

Furthermore, fluorescent fingermark compounds may also be targeted and these could be analysed by TLC and fluorescence spectroscopy. Again, these techniques do not fulfil all of the criteria. However, while TLC is readily available and allows analysis on nearly every kind of substrate, it also requires fingermark extraction. Similarities may be drawn between fluorescence spectroscopy and FTIR, as they are both commonly available, non-destructive, and provide rapid analysis of samples. However, fluorescence spectroscopy detects the fluorescence of the sample as a whole and cannot really differentiate between endogenous compounds and contaminants. These observations highlight that different analytical techniques can be used to study different target compounds. However, as no technique can fulfil all of the above-mentioned criteria, an iterative process should be carried out to select the most reliable options (Figure 3).

4.1.3. Aging parameters and models

To study the aging of fingermarks, aging parameters and models have to be identified, based on target compounds. Aging parameters should show reproducible changes over time and minimize the variability of compounds identified in the fingermark residue caused by influence factors. In order to find such parameters, methodologies applied in other forensic analytical areas were studied. It appeared that in numerous areas, as for example ink dating [120] or drug profiling [121], the use of compound ratios gave good results as it allows achieving mass independency and reduce intrinsic variability. Thus, such ratios were tested between lipid compounds in fingermark residue and also showed good potential [71]. In fact, when numerous fingermarks of one donor were deposited at the same time and analysed with GC/MS over time, the ratio of squalene to cholesterol allowed for the construction of reproducible aging curves based on regression parameters following an exponential law. Reproducible regression curves were also used to illustrate the changes in fingermark fluorescence over time, using a ratio of the fluorescence of tryptophan-containing proteins to the oxidation products [95]. Thus, ratios of compounds appear to be an interesting choice

to find aging parameters for fingerprint dating purposes, as they can correct for sample variability.

Chemometrics, defined as the use of mathematical and statistical tools to obtain information based on chemical data [122, 123], can also be used to model aging using different parameters. For example, Fritz et al. [109] studied changes occurring in fingerprints over time using the FTIR spectral zone of 3000-2800 cm^{-1} as the aging parameter and plotting their results using principal component analysis (PCA). PCA is a non-supervised, exploratory chemometric tool that allows for the reduction of data complexity by calculating a new coordinate system that contains only the most informative dimensions (called principal components) [122, 123]. This chemometric tool was also used by Girod et al. [110] to highlight the grouping of fingerprints up to 34 days in age. The spectral zones used as aging parameters in this second study were different (3020-2760 cm^{-1} , 1800-1500 cm^{-1} , and 1290-650 cm^{-1}) as was the sampling methodology. These aging models are still very preliminary and much more research needs to be carried out to identify reliable aging parameters and models. The robustness of these parameters when exposed to different influence factors should also be carefully studied and evaluated. While the iterative process to select proper models can be very long, the use of experimental design to reduce the number of experiments that have to be carried out represents a promising approach to tackle this issue [124].

4.1.4. Interpretation models and validation

When reproducible aging parameters and models have been found, interpretation models must be developed and tested in order to yield reliable elements that will help the inference on the age of a question mark. Dating research has already been conducted for different types of forensic marks (e.g. ink, gunshot residue and blood) and different interpretation models were proposed in the literature based on decision thresholds [125-128], trend tests [129, 130], regression calculations [62, 113, 131] or likelihood ratios [129, 132, 133]. Depending on the approach used, the inference yielded a time interval during which the trace could have been deposited (decision threshold, trend tests), an absolute age within a confidence interval (regression calculations) or a probabilistic comparison of two alternatives hypotheses (likelihood ratios).

All these approaches have merits and drawbacks and can be combined to some extent. Whatever the chosen models, the inferences should always be based on extended research with large datasets of fingerprints and taking influence factors into account. Hence, research efforts should also be focused on the validation of the overall procedures that goes well beyond the usual validation of analytical techniques. The applicability of dating procedures has to be studied on realistic fingerprints deposited and stored in uncontrolled conditions (as close as possible to the reality of forensic casework). This validation generally ends by submitting the procedures and experts to proficiency tests (also called blind tests) [134].

4.2 Practical considerations

Once a technique is developed based on the key parameters described above, there are important practical considerations that have to be taken into account prior to its implementation in casework (Figure 3).

4.2.1. Casework context

As mentioned above, if a reliable fingerprint dating technique is developed, it will not be a quick and easy process and will imply costs that have to be taken into consideration before ordering the necessary analyses. In fact, fingerprint dating should only be conducted for specific cases where the fingerprint age is really of crucial importance. The *casework context* should thus be carefully considered in order to account for the relevancy of conducting fingerprint dating. For example, if there are no legitimate explanations for the presence of the question mark at the crime scene, its dating will probably not be necessary [135]. Furthermore, fingerprint dating should only be applied on recent cases, *recent* being defined as corresponding to the lifetime of the targeted compounds (e.g., for lipids, this would be some months). This period of time has to be determined by research and is dependent upon the chosen target compounds. To give an example, if lipids are considered as target compounds, ages between 1 to 3 months could be considered, but probably not older. The influence factors that could potentially have affected the composition of the question mark should also be considered in order to decide if analyses are possible (e.g., was the fingerprint stored inside or outside). Research has to yield the necessary information concerning which factors are the most problematic ones. For example, the environmental conditions and the impact of enhancement techniques on fingerprint residue should be taken into account, as they can significantly affect target compounds [99, 101].

4.2.2. Questioned mark and comparison material

If the dating issue is proven to be relevant and it is possible to analyse it in this particular case, then the collected *questioned mark* has to be analysed with the appropriate analytical techniques based on previous research results (see Figure 3 - left side). The aging parameters of the question mark have to be determined and their values have to be introduced into the aging and interpretation models in order to infer about the age of the questioned mark. These models have to be constructed using relevant *comparison material*. As mentioned in the literature review, the variability of fingerprint chemical characteristics is quite large, particularly between donors. At this stage, it is thus unreasonable to develop a fingerprint dating approach applicable to everyone in every possible case scenario. Thus, comparison material should be collected from the suspect's fingerprints in order to build the necessary aging and interpretation models, thus avoiding the inter-variability induced when considering different donors. The suspect must first be identified and localised, either through direct comparison or by comparison with a database (e.g., AFIS). His/her fingerprints should be collected on a substrate similar to the one on which the question mark was found, in order to avoid the substrate effect highlighted in the literature [71, 99]. Different deposition conditions should be investigated based on contextual information and on the activity having led to the question mark. Following these requirements, two different sets of comparison fingerprints should be collected:

- *Initial set*: numerous fingerprints should be collected on different days at different times and analysed right after collection in order to evaluate the intra-variability of the aging parameters in the suspect's fingerprints at the initial time ($t=0$). This intra-variability should be sufficiently low to construct reliable aging and interpretation models. If the initial intra-variability is too high, the models would be too variable and dating attempts should be avoided.

- *Aging set*: numerous fingerprints should be collected and analysed over time at different intervals in order to account for the reproducibility of the aging parameters over time. These comparison fingerprints should be allowed to age as long as it is relevant to the case. This set should be used to develop a specific aging and interpretation model for the particular case being investigated.

Finally, since influence factors affect target compounds and aging parameters in their initial state and over time, comparison fingerprints for the initial and aging sets should be collected under different conditions, based on contextual information. For example, different pressures could be applied during deposition and fingerprints could be aged in different environments. Aging and interpretation models should then take these factors into account. Future research should give precise information about the relevance of such models. However, it can be foreseen that for question marks collected in some unique environments, the constructed models will be unreliable as the fingerprint's induced variability will be too large. This represents the most important limitation of this proposed dating protocol. Yet, this protocol accounts for casework conditions, is up to date, and is the most realistic and scientific approach for fingerprint dating proposed to date.

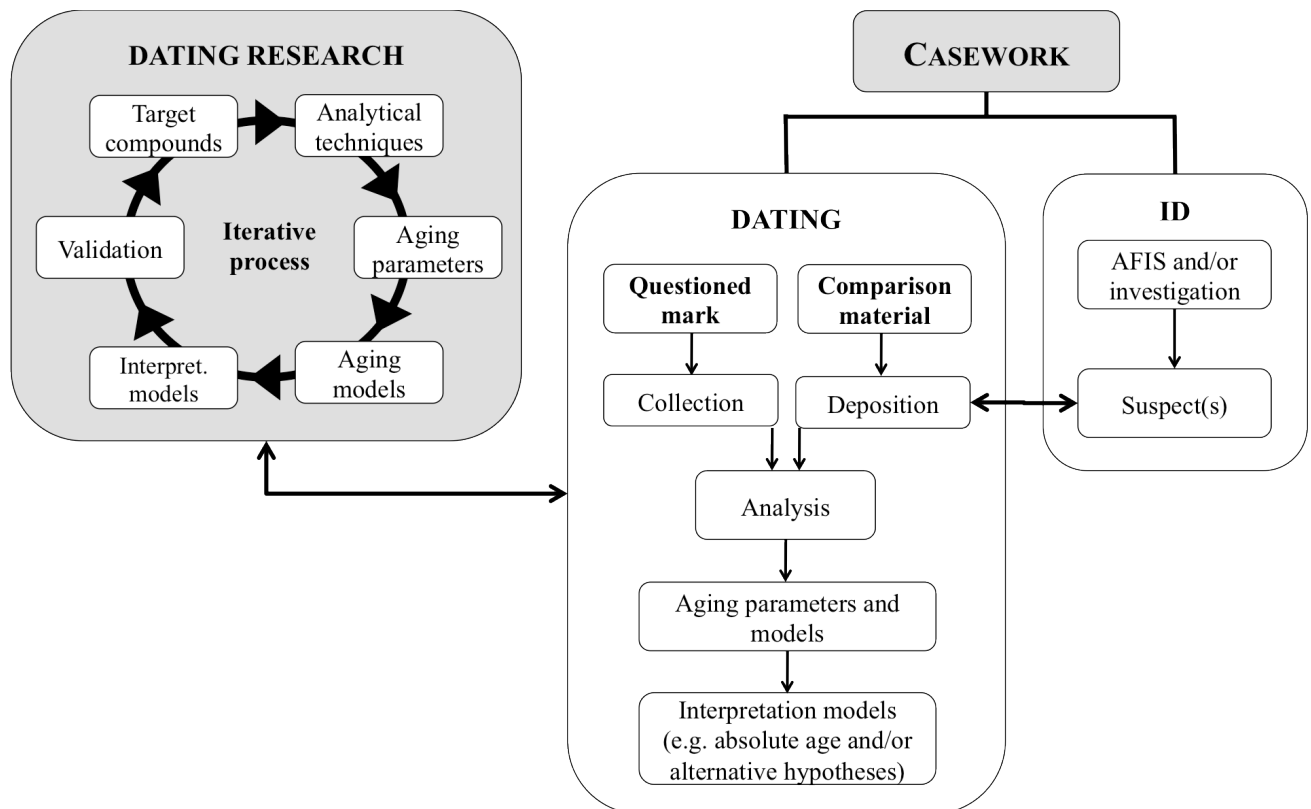


Figure 3: Proposed approach to address the fingerprint dating issue considering the research (left) that has to be carried out prior to any potential practical application (right).

5. Conclusion

The case review presented in this article clearly highlights the lack of consensus prevailing worldwide in the way questions about the age of fingerprints are managed. In fact, while the literature generally states that fingerprint dating is impossible, numerous expert testimonies contain fingerprint age estimations, mostly based on subjective and non-valid parameters,

such as the mark “quality” (before or after enhancement). Furthermore, these testimonies are taken into account by the judge and jury and may lead to erroneous or biased conclusions.

As such dating issues are not new, research has already been conducted on these questions. Different methodologies have been proposed, principally based on the aging of physical (e.g., minutia, ridges) or chemical characteristics (composition) of fingermarks. The aim of these methodologies was principally the same, i.e. to identify reproducible measurable aging parameters that can be used to make age estimations. However, none of the fingerprint dating techniques proposed to date have been accepted and validated, principally because they are still in early stage of development or because practical considerations were missing from the developments preventing actual use in real forensic caseworks.

Thus, much more research has to be conducted in order to clearly assess the potential of developed methodologies and to prevent the use of erroneous or subjective protocols. Efficient research efforts have to be focused and this article has proposed a formal framework based on the study of chemical characteristics that can be used as a guide to carry out and achieve the necessary research steps. However, due to the labile and variable nature of fingerprints, researchers and practitioners have to keep in mind that fingerprint dating will not be applicable to routine casework in a near future. Thus, it is important to comprehensively highlight the potential, as well as the limitations of fingerprint dating methodologies to the forensic community.

Finally, it is also important to make a last comment on the practicality of implementing such a fingerprint dating method in actual casework. First, it should be clear whether or not there are any legal issues about obtaining multiple impressions of the suspect's prints. In fact, for the usual analyses of fingerprints, such a large amount of comparison prints as described in this article is never necessary and could potentially raise concerns. Problems could also be encountered with uncooperative suspects. A strict protocol should be established in order to assure the quality of the deposited prints, but it has to be kept in mind that similar issues could still be encountered as when Bertillon measurements were taken in the last century (suspect's refusal to leave his/her print resulting in a forced deposition with the help of police officers). Furthermore, a controlled procedure should also be developed in order to avoid the suspect applying external contaminations on purpose on his/her print in an attempt to modify their composition. The privacy aspects should also be considered, as the proposed analyses could reveal chemical information about the suspect (e.g., presence of illegal drug metabolites). However, this concern could probably be solved if the adopted methodologies focus on neutral target compounds, i.e. compounds that do not reveal any private aspects of the suspect (e.g. lipids).

References

- [1] Berry J., Stoney D.A. (2001). Chapter 1: The History and Development of Fingerprinting In: *Advances in Fingerprint Technology*: H. C. Lee, R. E. Gaensslen, Boca Raton, CRC Press.
- [2] Cole S. (2001). *Suspect identities: a history of fingerprinting and criminal identification*: Harvard University Press.
- [3] Sengoopta C. (2003). *Imprint of the Raj – How fingerprinting was born in colonial India*: Macmillan, London.
- [4] Weyermann C., Ribaux O. (2012). Situating forensic traces in time. *Science and Justice*. 52 (2); 68-75.
- [5] Margot P. (2000). A Question of Time. *Science and Justice*. 40 (2); 64-71.
- [6] Belcher G.L. (1982). Relative dating of fingerprints. *Fingerprint Whorld*. 7 (27); 72-3.

- [7] McRoberts A.L., Kuhn K.E. (1992). A Review of the Casereport – “Determining the Evaporation Rate of Latent Impressions on the Exterior Surfaces of Aluminium Beverage Cans”. *Journal of Forensic Identification* 42 (3); 213-8.
- [8] Midkiff C.R. (1993). Lifetime of a Latent Print. How Long? Can You Tell? *Journal of Forensic Identification*. 43 (4); 386-92.
- [9] Starrs J.E. (1998). The aging of fingerprints. *Scientific Sleuthing Review - forensic science in courts*. 22 (2); 1-3.
- [10] Wertheim K. (2003). Fingerprint Age Determination: Is There Any Hope? *Journal of Forensic Identification*. 53 (1); 42-9.
- [11] Midkiff C.R. (1992). Fingerprints - Determination of time of placement. *Fingerprint Whorld*. 18 (70); 125-8.
- [12] Moenssens A.A. (1971). *Fingerprint Techniques*: Chilton Book Company: Philadelphia, USA.
- [13] Champod C., Lennard C., Margot P., Stoilovic M. (2004). *Fingerprints and other ridge skin impressions*. 1st ed: CRC Press.
- [14] Police Scientific Development Branch - British Home Office (1998). *Manual of Fingerprint Development Techniques*. 2nd ed. Chapter: 1-4.
- [15] *McNeil v. State*, 227 Md. 298; 176 A.2d 338 (1961).
- [16] *Beasley v. State*, 404 P.2d 911; 81 Nev. 431 (1965).
- [17] *Stevenson v. United States*, 380 F.2d 590 (D.C. Cir., 1967).
- [18] *Townsley v. United States*, 236 A.2d 63 (1967).
- [19] *Patten v. United States*, 248 A.2d 182 (1968).
- [20] *United States v. Collon (United States v. Garside)*, 426 F.2d 939 (1970).
- [21] *Solis v. People*, 485 P.2d 903 (1971).
- [22] *Hearn v. State*, 483 S.W.2d 461 (1972).
- [23] *People v. Fitzgerald*, 29 Cal. App. 3d 296 (Cal. Ct. App. 1972).
- [24] *State v. Granberry*, 530 S.W.2d 714 (Mo. Ct. App. 1975).
- [25] *State v. Pryor*, 306 So. 2d 675 (1975).
- [26] *Commonwealth v. Crawford*, 468 Pa. 565; 364 A.2d 660 (1976).
- [27] *State v. Scott*, 251 S.E.2d 414; 296 N.C. 519 (1979).
- [28] *Commonwealth v. Schroth*, 435 A.2d 148; 495 Pa. 561 (1981).
- [29] *State v. Hulbert*, 621 S.W.2d 310 (1981).
- [30] *State v. Nash*, 621 S.W.2d 319 (1981).
- [31] *State v. Philips*, Ohio App. LEXIS 13473 (1981).
- [32] *Edwards v. State*, 660 S.W.2d 622 (1983).
- [33] *State v. Bradley*, 309 S.E.2d 510 (1983).
- [34] *State v. Wynn*, 666 S.W.2d 862 (1984).
- [35] *Matter of J.M.C., Jr.*, 502 A.2d 472 (1985).
- [36] *People v. Joe Butch Santana Jiminez*, 188 Cal. App.3d 159; 232 Cal. Rptr. 494; 1986 Cal. App. LEXIS 2368 (1986).
- [37] *Armstrong v. State*, 742 P.2d 565 (1987).
- [38] *Goodwin v. State*, 608 A.2d 727, 1992 WL 53432 (Del.Supr 1992).
- [39] *State v. Cline*, 909 P.2d 1171 (1996).
- [40] *State v. Middlebrook*, 725 A.2d 351 (1999).
- [41] *Pouncy v. State*, 2002 WL 31388799 (tex.App.-Hous. (1 Dist.), 2002).
- [42] *State v. Clinkscale*, 2011 WL 6202436 (Ohio App. 10 Dist., 2011).
- [43] *Cooper v. United States*, 218 F.2d 39 (1954).
- [44] *Ivey v. State*, 176 So.2d 611 (1965).
- [45] *Musgrove v. State*, 237 A.2d 804 (1968).
- [46] *United States v. Baller*, 519 F.2d 463 (4th Cir. 1975).
- [47] *Levine v. Remolif* 80 Nev. 168, 390 P.2d 718, 720 (1964).
- [48] Schwabenland J.F. (1992). Case report - Determining the Evaporation Rate of Latent Impressions on the Exterior Surfaces of Aluminium Beverage Cans. *Journal of Forensic Identification*. 42 (2); 84-90.
- [49] Heindl R. (1927). *System und Praxis der Daktiloskopie*. 3 ed: Walter de Gruyter & Co., Vereinigung Wissenschaftlichen Verleger, Berlin und Leipzig.
- [50] Girod A., Ramotowski R., Weyermann C. (2012). Composition of fingermark residue: a qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*. 223 (1-3); 10-24.
- [51] Almog J., Sasson Y., Anati A. (1979). Chemical Reagents for the Development of Latent Fingerprint, II: Controlled Addition of Water Vapor to Iodine Fumes - A Solution to the Aging Problem. *Journal of Forensic Sciences*. 24 (2); 431-6.

- [52] Greenlees D. (1994). Age Determination - Case Report. *Fingerprint Whorld*. 20 (76); 50-2.
- [53] Involtdstad H. (1976). How long will a fingerprint last? *Fingerprint and Identification Magazine*. 57 (9); 4-5.
- [54] Brennan J. (1999). Physical developer: temperature considerations. Presented at the 2nd Biennial International Fingerprint Research Group Meeting. Ottawa, Canada.
- [55] HOSDB. (2003). Fingerprint development and imaging update. *HOSDB Newsletter*. 26 (November).
- [56] Hoye C. (1977). Ridge Persistency. *Fingerprint Whorld*. 3 (10); 42.
- [57] Illsley C. (1984). Super glue fuming and multiple lifts. *Identification News*. 34 (1).
- [58] Clements W.W. (1986). Latent Fingerprints - One Year Later. *Fingerprint Whorld*. October.
- [59] Barnett P.D., Berger R.A. (1977). The Effects of Temperature and Humidity on the Permanency of Latent Fingerprints. *Journal of Forensic Science Society*. 16 (3); 249-54.
- [60] Bluhm R.J., Loughheed W.J. (1960). Results of Time, Temperature, and Humidity on Latent Fingerprints. A Flint Police Identification Bureau Scientific Study. *Ident News* 10 (1); 4-12.
- [61] Balloch S.R. (1977). The life of a latent. *Identification News*. 27 (7); 10.
- [62] Bremmer R.H., Nadort A., van Leeuwen T.G., van Gemert M.J.C., Aalders M.C.G. (2011). Age estimation of blood stains by hemoglobin derivative determination using reflectance spectroscopy. *Forensic Science International*. 206 (1-3); 166-71.
- [63] Raymond J.J., van Oorschot R.A.H., Gunn P.R., Walsh S.J., Roux C. (2009). Trace evidence characteristics of DNA: A preliminary investigation of the persistence of DNA at crime scenes. *Forensic Science International: Genetics*. 4 (1); 26-33.
- [64] Howorka H. (1989). Question relating to the determination of the age of objects assuming relevance in criminal investigations. *Fingerprint Whorld*. 15 (57); 23-8.
- [65] Bunter S. (2014). How Long Can an Identifiable Fingerprint Persist on an Exterior Surface? *CSEye - The home of crime scene science articles*. April.
- [66] Bunter S. (2007). Fingerprints in Paint. *Fingerprint Whorld*. 34 (130); 21-3.
- [67] Davison J. (2007). Duration of Latent Fingerprints. A case study. Presented at the 6th Biennial International Fingerprint Research Group Meeting. Canberra, Australia.
- [68] Cohen Y., Azoury M., Levin Elad M. (2012). Survivability of Latent Fingerprints Part II: The Effect of Cleaning Agents on Survivability of Latent Fingerprints. *Journal of Forensic Identification*. 62 (1); 54-61.
- [69] Cohen Y., Rozen E., Azoury M., Attias D., Gavrielli B., Levin Elad M. (2012). Survivability of Latent Fingerprints Part I: Adhesion of Latent Fingerprints to Smooth Surfaces. *Journal of Forensic Identification*. 62 (1); 47-53.
- [70] Almog J., Hirshfeld A., Klug J.T. (1982). Reagents for the chemical development of latent fingerprints: Synthesis and properties of some ninhydrin analogues. *Journal of Forensic Sciences*. 27 (4); 912-7.
- [71] Weyermann C., Roux C., Champod C. (2011). Initial Results on the composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *Journal of Forensic Sciences*. 56 (1); 102-8.
- [72] De Alcaraz-Fossoul J., Mestres Patris C., Balaciart Muntaner A., Barrot Feixat C., Gené Badia M. (2013). Determination of latent fingerprint degradation patterns - A real fieldwork study. *International Journal of Legal Medicine*. 127 (4); 857-70.
- [73] Barros R.M., Faria B.E.F., Kuckelhaus S.A.S. (2013). Morphometry of latent palmprints as a function of time. *Science and Justice*. 53 (4); 402-8.
- [74] Holyst B. (1987). Kriminalistische Abschätzung des Spurenalters bei Fingerpapillarlinien. *Archiv für Kriminologie*. 179; 94-103.
- [75] Baniuk K. (1990). Determination of age of fingerprints. *Forensic Science International*. 46 (1-2); 133-7.
- [76] Marcinowski M. (2000). Evaluation of Fingerprint Age Determination Methods. *Problemy Kryminalistyki*. 62-8.
- [77] Baniuk K. (2000). Polemics - Importance of laboratory experiment in fingerprint age determination. *Problemy Kryminalistyki*. 69-71.
- [78] Aitken C.G.G., Taroni F. (2004). *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. 2nd ed: John Wiley & Sons, Chichester, England.
- [79] Langenburg G., Champod C., Wertheim P. (2009). Testing for Potential Contextual Bias Effects During the Verification Stage of the ACE-V Methodology when Conducting Fingerprint Comparisons. *Journal of Forensic Sciences*. 54 (3); 571-82.
- [80] Bynoe S. (2010). President Message. *Academy News*. 40 (5); 1-4.
- [81] Popa G., Potorac R., Preda N. (2010). Method for fingerprints age determination. *Romanian Journal of Legal Medicine* 18 (2); 149-54.
- [82] Merkel R., Gruhn S., Dittmann J., Vielhauer C., Bräutigam A. (2012). On non-invasive 2D and 3D Chromatic White Light image sensors for age determination of latent fingerprints. *Forensic Science International*. 222 (1-3); 52-70.

- [83] Watson P., Prance R.J., Beardsmore-Rust S.T., Prance H. (2011). Imaging electrostatic fingerprints with implications for a forensic timeline. *Forensic Science International*. 209 (1-3); 41-5.
- [84] Bayford F. (1977). The aging of fingerprints. *Fingerprint Whorld*. 3 (9); 14.
- [85] Johnson P.L. (1973). Life of latents. *Identification News*. 23 (4); 10-3.
- [86] Cantu A., Johnson J. (2001). Chapter 7: Silver Physical Development of Latent Prints. In: *Advances in Fingerprint Technology*, 2nd ed: H.C. Lee, R.E. Gaensslen. Boca Raton, CRC Press.
- [87] Ramotowski R.S. (2001). Chapter 3: Composition of Latent Print Residues In: *Advances in Fingerprint Technology*, H.C. Lee, R.E. Gaensslen. Boca Raton, CRC Press.
- [88] Angst E. (1962). Procédé pour la détermination de l'âge d'empreintes dactyloscopique sur le papier. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 16; 134-46.
- [89] Dikshitulu Y.S., Prasad L., Pal J.N., Rao C.V. (1986). Aging studies on fingerprint residues using thin-layer and high performance liquid chromatography. *Forensic Science International*. 31 (4); 261-6.
- [90] Olsen R.D. (1987). Chemical Dating Techniques for Latent Fingerprints: A Preliminary Report. *The Identification News*. 10-2.
- [91] Dalrymple B.E., Duff J.M., Menzel E.R. (1977). Inherent Fingerprint Luminescence--Detection by Laser. *Journal of Forensic Sciences*. 22 (1); 106-15.
- [92] Duff J.M., Menzel E.R. (1978). Laser Assisted Thin-Layer Chromatography and Luminescence of Fingerprints: An Approach to Fingerprint Age Determination. *Journal of Forensic Sciences*. 23 (1); 129-34.
- [93] Menzel E.R. (1992). Fingerprint Age Determination by Fluorescence. *Journal of Forensic Sciences*. 37 (5); 1212-3.
- [94] Lambrechts S.A.G., van Dam A., de Vos J., van Weert A., Sijen T., Aalders M.C.G. (2012). On the autofluorescence of fingermarks. *Forensic Science International*. 222 (1-3); 89-93.
- [95] van Dam A., Schwarz J.C.V., de Vos J., Siebes M., Sijen T., van Leeuwen T.G., et al. (2014). Oxidation Monitoring by Fluorescence Spectroscopy Reveals the Age of Fingermarks. *Angewandte Chemie*. 53 (24); 6272-5.
- [96] De Paoli G., Lewis Sr S.A., Schuette E.L., Lewis L.A., Connatser R.M., Farkas T. (2010). Photo- and thermal-degradation studies of select eccrine fingerprint constituents. *Journal of Forensic Sciences*. 55 (4); 962-9.
- [97] Buchanan M.V., Asano K., Bohanon A. (1996). Chemical characterization of fingerprints from adults and children. *Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation*, SPIE (International Society for Optical Engineering). 2941; 89-95.
- [98] Asano K.G., Bayne C.K., Horsman K.M., Buchanan M.V. (2002). Chemical composition of fingerprints for gender determination. *Journal of Forensic Sciences*. 47 (4); 805-7.
- [99] Archer N.E., Charles Y., Elliott J.A., Jickells S. (2005). Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International*. 154 (2-3); 224-39.
- [100] Jickells S.M. (2008). Fingerprinting: Into the future. *Measurement and Control*. 41 (8); 243-7.
- [101] Koenig A., Girod A., Weyermann C. (2011). Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters. *Journal of Forensic Identification*. 61 (6); 652-76.
- [102] Girod A., Weyermann C. (2014). Lipid composition of fingermark residue and donor classification using GC/MS. *Forensic Science International*. 238; 68-82.
- [103] Mong G.M., Petersen C.E., Clauss T.R.W. (1999). Advanced Fingerprint Analysis Project Final Report – Fingerprint Constituents. Pacific Northwest National Laboratory.
- [104] Croxton R.S., Baron M.G., Butler D., Kent T., Sears V.G. (2006). Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components. *Journal of Forensic Sciences*. 51 (6); 1329-33.
- [105] Croxton R.S., Baron M.G., Butler D., Kent T., Sears V.G. (2010). Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. *Forensic Science International*. 199 (1-3); 93-102.
- [106] Humecki H. (1985). Experiments in ballpoint ink aging using infrared spectroscopy. Presented at the International Symposium on Questioned Documents. Forensic Science Research and Training Center, F.B.I. Academy, Quantico, VA. .
- [107] Antoine K.M., Mortazavi S., Miller A.D., Miller L.M. (2010). Chemical Differences Are Observed in Children's Versus Adults' Latent Fingerprints as a Function of Time. *Journal of Forensic Sciences*. 55 (2); 513-8.
- [108] Hemmila A., McGill, J., Ritter, D. (2008). Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual. *Journal of Forensic Sciences*. 53 (2); 369-76.
- [109] Fritz P., van Bronswijk W., Lepkova K., Lewis S.W., Lim K.F., Martin D.E., et al. (2013). Infrared microscopy studies of the chemical composition of latent fingermark residues. *Microchemical Journal*. 111 (0); 40-6.
- [110] Girod A., Xiao L., Reedy B., Weyermann C., Spindler X., Roux C. (2013). Fingermark composition and aging: μ -FTIR and FTIR coupled with chemical imaging. Presented at the 9th International Fingerprints Research Group Meeting. Jerusalem, Israel.

- [111] Bright N.J., Willson, T.R., Driscoll, D.J., Reddy, S.M., Webb, R.P., Bleay, S., Ward, N.I., Kirkby, K.J., Bailey, M.J. (2013). Chemical changes exhibited by latent fingerprints after exposure to vacuum conditions. *Forensic Science International*. 230 (1-3); 81-6.
- [112] Edelman G.J., Gaston E., van Leeuwen T.G., Cullen P.J., Aalders M.C.G. (2012). Hyperspectral imaging for non-contact analysis of forensic traces. *Forensic Science International*. 223 (1-3); 28-39.
- [113] Edelman G., van Leeuwen T.G., Aalders M.C.G. (2012). Hyperspectral imaging for the age estimation of blood stains at the crime scene. *Forensic Science International*. 223 (1-3); 72-7.
- [114] Edelman G.J. (2014). Spectral analysis of blood stains at the crime scene. PhD Thesis, University of Amsterdam.
- [115] Wolstenholme R., Bradshaw R., Clench M.R., Francese S. (2009). Study of latent fingermarks by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 23; 3031–9.
- [116] Sisco E., Demoranville L.T., Gillen G. (2013). Evaluation of C60 secondary ion mass spectrometry for the chemical analysis and imaging of fingerprints. *Forensic Science International*. 231 (1-3); 263-9.
- [117] Bailey M.J., Jones B.N., Hinder S., Watts J., Bleay S., Webb R.P. (2010). Depth profiling of fingerprint and ink signals by SIMS and MeV SIMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 268 (11-12); 1929-32.
- [118] Daubert v. Merrill Dow Pharmaceuticals, 509 U.S. 579 (1993).
- [119] Girod A., Roux C., Weyermann C. (2014). La datation des traces digitales (partie II): proposition d'une approche formelle. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 68 (2); 226-49.
- [120] Koenig A., Weyermann C. (2014). Evaluation of ballpoint pen ink ageing parameters using GC/MS analyses. Presented at the 8th European Document Experts Working Group Conference. Ankara, Turkey.
- [121] Esseiva P., Gaste, L., Alvarez, D., Anglada, F. (2011). Illicit drug profiling, reflection on statistical comparisons. *Forensic Science International*. 207; 27-34.
- [122] Massart D.L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). Data handling in science and technology 20A: Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part A. Amsterdam: Elsevier.
- [123] Miller J.N., Miller J.C. (2005). Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 5th ed: Pearson, Prentice Hall.
- [124] Esbensen K.H., Guyot D., Westad F., Houmøller L.P. (2002). Multivariate data analysis in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design: 5th Edition, Camo Process AS, Oslo.
- [125] Aginsky V. (1996). Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Forensic Document examiners*. 2 (2); 103-16.
- [126] Bugler J.H., Buchner H., Dallmayer A. (2008). Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*. 53 (4); 982-8.
- [127] Gaudreau M., Aginsky V. (2010). Essentials of the solvent loss ratio method. Presented at the 68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners. Victoria, British Columbia, Canada.
- [128] Persin B., Touron P., Mille F., Bernier G., Subercazes T. (2007). Evaluation de la date d'un tir. *Canadian Society of Forensic Science Journal*. 40 (2); 65-8.
- [129] Weyermann C., Almog J., Bügler J., Cantu A.A. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*. 210 (1-3); 52-62.
- [130] Koenig A., Bügler J., Kirsch D., Köhler F., Weyermann C. (2014). Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories. *Journal of Forensic Science*. In Press.
- [131] Andrasko J., Norberg T., Stahling S. (1998). Time since discharge of shotguns. *Journal of Forensic Sciences*. 43 (5); 1005-15.
- [132] Weyermann C., Schiffer B., Margot P. (2008). A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science and Justice*. 48 (3); 118-25.
- [133] Gallidabino M., Weyermann C., Romolo F.S., Taroni F. (2013). Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence. *Science and Justice*. 53 (1); 41-8.
- [134] Almog J., Cantu A.A., Champod C., Kent T., Lennard C. (2014). Guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques International Fingerprint Research Group (IFRG). *Journal of Forensic Identification*. 64 (2); 174-97.
- [135] Margot P. (2014). Traçologie: la trace, vecteur fondamental de la police scientifique. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 67 (1); 72-97.

Article 3 : Composition of fingerprint residue : a qualitative and quantitative review

Girod, A., Ramotowski, R. et Weyermann, C. (2012). Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review. Forensic Science International, 223 (1-3), 10-24.

1. Introduction

The composition of skin and perspiration originating from the eccrine secretory glands has already been studied extensively for medical and dermatological purposes [1–6]. However, the information provided in these studies is not sufficient for the forensic scientist working in the field of fingerprints. In fact, the chemical composition of fingerprint residue differs qualitatively and quantitatively from the general chemical composition of sweat, because it contains a complex mixture of compounds coming from different glands and not exclusively from the eccrine ones. Numerous contaminants can also be present such as cosmetics, food residue or drugs and their metabolites. Furthermore, in practice, a forensic scientist will never collect fingerprints right after deposition. Therefore, chemical, physical and biological alterations over time will also affect the fingerprint residue left on surfaces during a crime and hence modify its initial composition.

Many forensic studies have thus been carried out in order to gain a better knowledge about the precise nature of fingerprint residue and its modification over time. These studies concentrated on the chemical characterization of fingerprints, but focused on three distinct objectives:

- (1) The development and/or the improvement of enhancement techniques [1,7–35].
- (2) The development of fingerprint dating techniques [13,14,20,21,36–49]
- (3) The capacity to distinguish between people using their personal characteristics (e.g., age, gender) [8,50–52] as well as extrinsic components found in their fingertip secretions (e.g., drugs) [7,9,53–62].

Despite these numerous studies, there has been no recent overview covering the chemical composition of fingerprints since the last review was published in 2001 [17]. Therefore, the present article aims to provide an up-to-date review of the literature regarding the qualitative and quantitative analysis of compounds identified in fingerprint residue. Recent developments and improvements in analytical instrumentation and increasing interest on this topic during the last decade have led to a better understanding of fingerprint chemistry. This paper will thus begin with a preliminary definition of fingerprint composition and then continue with a detailed description of the compounds identified in fresh fingerprint residue originating from different sources (initial composition). The aging of fingerprints will then be considered (aged composition), as well as the variability of the composition due to influence factors. Finally, perspectives in the field of chemical analysis of fingerprint residue will be outlined.

2. Fingerprint composition

Numerous analytical techniques have been proposed and tested to elucidate fingerprint composition, resulting in an expensive and complex combination of analytical procedures. However, despite the large amount of research carried out on this topic, advanced

knowledge has not been achieved yet, mainly because of the technical difficulty of the needed analyses. In fact, determining the composition of fingerprint residue is an analytical challenge because of its complex and multifaceted nature, which can be described as a system evolving between different states over time as follows:

- (1) The initial composition: This corresponds to the transferred fingerprint residue immediately after the contact between the finger and a substrate. All compounds having been identified in fingerprint residue are taken into consideration.
- (2) The aged composition: This corresponds to the evolution of the initial composition over time. Products emerging over time in fingerprint residue are also considered.

The two states of the chemical composition of fingerprints are highly variable, because of numerous influence factors. When considering fingerprint composition, it is therefore necessary to take into account the combination of initial and aged compositions, as well as the role of influence factors (Fig. 1).

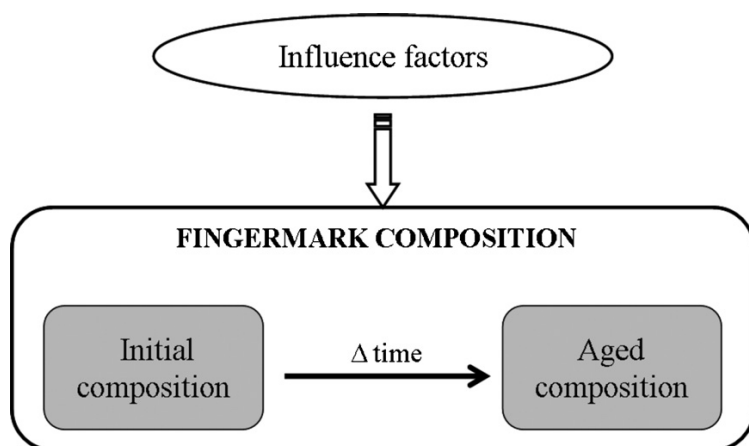


Fig. 1. Schematic representation of the composition of fingerprint residue being affected by influence factors and containing two different states: (1) the initial composition and (2) the aged composition.

The complexity of the fingerprint composition is well illustrated by the difference in effectiveness of fingerprint enhancement techniques applied on fresh or old fingerprints. For example, the efficiency of physical developer is known to be higher on aged fingerprints than on fresh ones [63]. While this observation highlights the fact that the composition between fresh and aged fingerprints significantly differs, no fundamental knowledge about specific compounds responsible for this difference is available yet. Among other things, such knowledge would help understand reaction pathways of enhancement techniques, such as physical developer. Differences in the enhancement quality between adult and children's fingerprints were also observed. In fact, enhanced fingerprints of children seem to be generally of poorer quality than those of adults, due to chemical differences of fingerprint residue [16,25,64,65]. The age of the donor is thus one example of influence factors affecting the chemical composition of fingerprints and making it complex (see Section 2.3 for more details).

The following sections describe the qualitative and quantitative information available in the literature regarding the initial and aged fingerprint composition as well as the different influence factors affecting this composition.

2.1 Initial fingerprint composition

The initial composition of fingerprint secretions is a mixture of numerous substances originating from three sources: (1) epidermis, (2) secretory glands in the dermis and (3) extrinsic contaminants. The compounds that have been previously identified in fingerprint residue are described below and classified according to their origin.

2.1.1 Compounds from the epidermis

The epidermis is the outermost layer of the skin, which is made of epithelium (tissue formed from cells very densely packed together), divided into distinct strata (layers) (Fig. 2). The horny layer (stratum corneum) is the most external layer of the epidermis and is composed of dead cells regularly eliminated through the continuous desquamation process needed for skin renewal [66– 68]. During this process, cells migrate through the epidermis from the basal layer (stratum basale) towards the surface in approximately 30 days. Different proteins are expressed during desquamation [31,67,69–74], which could then be transferred to fingerprint residue during contact between the horny layer and a substrate.

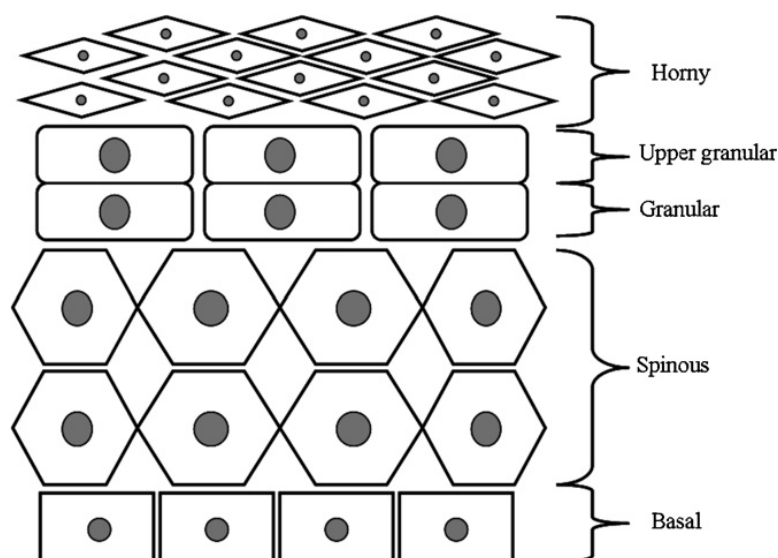


Fig. 2. Schematic representation of the epidermis layers, the horny layer being the most external layer. Adapted from [67].

Only one study identified proteins actually expressed during the desquamation process in fingerprint residue [31]: keratins 1 and 10 (56 and 64 kDa) and cathepsin D (the 48 and 52 kDa forms). This study used sodium-dodecyl-sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) coupled with Western Blotting to identify proteins and peptides. The overall protein content was estimated at 384mg per trace, but no detailed quantitative information was obtained for the specific proteins.

In addition to the desquamation process, the purpose of the horny layer is to form a barrier, which protects the underlying tissue from infections, dehydration, chemicals and mechanical stress. This protective role is mainly assured through the hydrolipidic film covering the horny layer. The lipid compounds comprising this film are glycerides and fatty acids (65%), cholesterol (20%), and sterol esters (15%). These compounds are mainly synthesized by the keratinocytes in the granular layer (stratum granulosum), but can also come from the sebum secreted by the sebaceous glands [66–68,75]. Details regarding these compounds are discussed below in the section addressing compounds from the sebaceous secretory glands.

2.1.2 Compounds from the dermis

The dermis is the bottom layer of the skin and contains – among others constituents – five million secretory glands including apocrine, eccrine and sebaceous, whose secretions reach the skin surface through epidermal pores [76]:

- Apocrine glands are found in the genital, breast, inguinal and axillary regions. The compounds emanating from these glands were the subject of only a few studies [22,77,78]. No study has directly discussed their contribution to fingerprint secretions. This lack of details may be due to the technical complications generated through contamination emanating from the eccrine and sebaceous glands and also to the fact that apocrine gland secretions generally play a minor role in fingerprint composition because of their localization. They may however be significant in crimes of a sexual nature [17].
- Eccrine glands are present all over the body without any exceptions and thus play an important role in fingerprint composition. The main constituent of their secretions is water (99%), but many other inorganic and organic compounds have also been identified.
- Sebaceous glands are found all over the body except on the hands and feet. These glands secrete sebum, which is a major component of fingerprint composition. As hands and feet are free from sebaceous glands, sebum is transferred onto fingertips only after contact with other parts of the body (e.g., face and hair).

Numerous publications have studied the compounds secreted by the eccrine and sebaceous glands for dermatological or medical purposes [1–6,68,79–84], but only a few focused on the ones generated by these glands and identified in fingerprint residue. Thus, the sections below summarize relevant information about compounds clearly identified in fingerprint residue.

2.1.2.1 Compounds from eccrine glands

The proteins/polypeptides represent the most abundant group of compounds from eccrine origin present in fingerprint residue (Table 1). However, only a small number of proteins were actually identified in these residues until now. SDS-PAGE was used to identify albumin, keratins 1 and 10 and cathepsin D in fingerprint residue [31,85]. The presence of dermcidin, a peptide playing a protective antibacterial role in eccrine secretions, was additionally identified in fingerprint secretions through immunodetection reactions [31]. Studies using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and FTIR-imaging also observed the presence of proteins, but without identifying or quantifying them [8,10,27,50,54]. More exhaustive studies regarding proteins in fingerprint residue were never carried out until now because of the difficulty of such analyses due to low sample concentration (fingerprint residue has a very low protein content) and high background interferences [91,92]. Advanced mass spectrometry techniques with careful sample preparation may yield detailed results in the future, but these techniques are particularly time consuming and costly [93,94].

On the contrary, amino acids in fingerprint residue have been quite thoroughly studied using several different analytical techniques, the oldest one being thin-layer chromatography (TLC) and the most recent being laser desorption ionization techniques alone (LDI) or assisted by a surface (surface assisted LDI, i.e., SALDI) coupled with a time-of-flight mass analyser (TOF) and mass spectrometry (MS) or imaging mass spectrometry (IMS) (Table 1). This interest for amino acids in forensic science is probably due to the fact that they are target compounds for routine detection techniques used on porous surfaces, such as ninhydrin, 1,8-

diazafluoren-9-one (DFO) and indanedione [14]. Many of these amino acids were identified using the following protocol: extraction using different solvent systems (e.g., sodium hydroxide, ethanol, and pyridine), derivatization (e.g., with ethyl chloroformate) and analysis using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) [11,12,19,45]. Chemical imaging using Raman, FTIR and mass spectrometry (using laser desorption ionization, i.e., LDI) was successfully used to identify fingerprint amino acid composition as well [8,33,35]. However, no quantitative data are available yet. Results were presented as serine ratios (Table 2), with serine being the most abundant amino acid in fingerprint residue (Fig. 3).

Concerning lactic acid, this compound was identified and quantified in fingerprint residue through analysis conducted with GC/MS [12,17,45] and high performance liquid chromatography (HPLC) [86]. Infrared microspectroscopy [10] and Raman imaging [33] also allowed for its identification. The sodium salt of lactic acid was also identified through infrared microspectroscopy, but without quantification [10].

Phenol, uric acid and creatinine were all identified in sweat and in fingerprint residue through flame photometry in the late 1960s and reported in the last review of fingerprint composition [17]. No other studies seem to have focused on the analysis of phenol in fingerprint residue, probably because of its very low concentration. On the contrary, uric acid was also identified and quantified using HPLC analysis [86] and creatinine was identified through Raman spectroscopy [33].

Concerning vitamins, a study using laser-assisted thin layer chromatography identified B-complex vitamins in fingerprint residue, in particular riboflavin. This compound seems to be responsible for the fluorescence observed in fingerprint residue under laser illumination (argon laser, 488–514.5 nm excitation wavelengths) [41]. Choline, a water-soluble essential nutrient usually grouped within the B-complex vitamins, was also identified in fingerprint residue using flame photometry [17].

Urea was identified and quantified using GC/MS [12,45,89]. This compound was also identified using Raman imaging [33] and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using the attenuated total reflection mode (ATR) [8].

Finally, the following inorganic compounds of eccrine origin were also identified and quantified in fingerprint residue: chloride, sodium, potassium, ammonia, calcium, sulphide, magnesium (Table 1). The chloride components of fingerprints are targeted by the silver nitrate method, which is a fingerprint enhancement technique used for nearly 150 years especially on paper and untreated wood [14]. The other inorganic compounds identified in fingerprint residue are mostly inert compounds (low reactivity and high stability over time) and are therefore not typically targeted for forensic applications [17].

Annexes I – Articles

Compounds	Quant. data/FM	Analytical techniques	Literature
Proteins Polypeptides	384 µg All proteins mixed up	SDS-PAGE and/or Western Blot FTIR (imaging or not)	a. [31,85] b. [8,10,27,50,54]
Lactic acids	9-10 µg or 154 mM	GC/MS HPLC RAMAN imaging FTIR	a. [12,17,45] b. [86] c. [33] d. [10]
Chloride	1-15 µg (0.09 – 1.22 µg/cm ²)	Silver nitrate Flame photometry	a. [34,39,87] b. [17]
Amino acids	0.2-1 µg	TLC GC/MS GC/MS pyrolysis FTIR and RAMAN imaging LDI-TOF/IMS SALDI-TOF/MS	a. [24] b. [11-12,19,45] c. [29] d. [8] et [33] e. [35] f. [88]
Urea	0.4-1.8 µg	GC/MS FTIR and RAMAN imaging	a. [12,45,89] b. [8] et [33]
Sodium	0.2-6.9 µg or 54.0 mM	Flame photometry Capillary zone electrophoresis	a. [17] b. [90]
Potassium	0.2-5 µg or 39.9 mM	Flame photometry Capillary zone electrophoresis	a. [17] b. [90]
Ammonia (NH₃) Ammonium (NH₄⁺)	0.2-0.3 µg or 5.13 mM	Flame photometry Capillary zone electrophoresis	a. [17] b. [90]
Phenol	0.06-0.25 µg	Flame photometry	[17]
Calcium	0.03-0.3 µg or 5.49 mM	Flame photometry Capillary zone electrophoresis	a. [17] b. [90]
Sulphide	0.02-0.2 µg	Flame photometry	[17]
Magnesium	1.67 mM	Capillary zone electrophoresis	[90]
Choline	-	Flame photometry RAMAN imaging	a. [17] b. [33]
Uric acid	150 µM	HPLC Flame photometry	a. [86] b. [17]
Vitamins	-	Fluorescence spectroscopy and TLC	[41]
Creatinine	-	Flame photometry RAMAN imaging	a. [17] b. [33]

Table 1: Compounds from eccrine origin identified in fingerprint residue, FM: fingerprint, Quant.: quantitative

Amino acids	Serine ratio (%)	Literature
Serine	100	[11-12,17,19,33,88]
Glycine	54-67	[11-12,17,19,33]
Ornithine	32-45	[33,88]
Alanine	22-35	[11-12,17,19,29,88]
Aspartic acid	11-24	[11-12,17,19,29,88]
Threonine	9-18	[11,33]
Histidine	13-17	[33]
Valine	7-12	[11-12,17,19]
Glutamic acid	3-12	[11-12,17,19,33]
Lysine	5-10	[11,88]
Leucine	7-10	[11-12,17,19,33]
Isoleucine	6-8	[11-12,17,19,33]
Phenylalanine	5-7	[11-12,17,19]
Tyrosine	3-6	[11,33]
Proline	-	[19]
Cysteine	-	[19]

Table 2: Amino acids identified in fingerprint residue

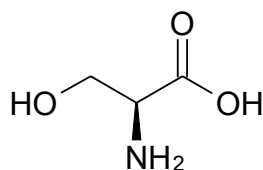


Fig. 3. Serine molecular structure

2.1.2.2 Compounds from sebaceous glands:

Many compounds of sebaceous origin were also identified in fingerprint residue (Table 3). Squalene, wax esters, triglycerides and phospholipids are the main constituents of sebum produced by the sebaceous glands. Other glycerides, cholesterol, cholesterol esters and free fatty acids are also contained in sebum, but originate mainly from the epidermis (hydrolipidic film).

Free fatty acids represent the most abundant group of lipid compounds identified in fingerprint residue using different analytical techniques, the more recent being laser desorption ionization techniques (LDI) assisted by a matrix (matrix assisted LDI, i.e., MALDI) or by a surface (surface assisted LDI, i.e., SALDI) and desorption electrospray ionization (DESI) coupled with mass spectrometry (MS) or imaging mass spectrometry (IMS) (Table 3). The identified fatty acid species are enumerated in Table 4 and molecular structure examples are presented in Fig. 4 [11,15,25,37].

Compounds	Quant. data /FM	Analytical techniques	Literature
Free fatty acids	37.6%	TLC GC/MS FTIR (imaging or not) LDI-TOF/MS and IMS (LDI, MALDI and SALDI) DESI/IMS	a. [24] b. [11-13,15,19,21,25,37,44,46,45,52,89] c. [8,50-51] d. [7,20,35,88] e. [61]
Wax esters Diglycerides	25%	TLC GC/MS FTIR (imaging or not)	a. [24] b. [12-13,25,37,45-46,52] c. [8,10,27,50]
Triglycerides Monoglycerides Cholesterol esters	21%	TLC GC/MS FTIR (imaging or not) LDI-TOF/MS DESI/IMS	a. [24] b. [12,44] c. [8,10] d. [48] (triglycerides) e. [61]
Squalene	14.6 % or 28-5311 ng	TLC GC/MS FTIR (imaging or not) SALDI-TOF/MS ESI and LC-APCI/MS	a. [24] b. [12-13,15,19,21,25,37,44-46,52,89] c. [8,10,27,50-51] d. [88] e. [28]
Squalene oxidation products	-	GC/MS FTIR ESI and LC-APCI/MS	a. [25,37] b. [10,27] c. [28]
Cholesterol	3.8% or 1032 ng	TLC GC/MS FTIR imaging LDI-TOF/IMS (LDI and MALDI)	a. [24] b. [12-13,15,21,37,44-46,52,89] c. [50] d. [20,35]

Table 3: Compounds from sebaceous origin identified in fingerprint residue, FM: fingerprint, Quant.: quantitative

Fatty acids (Cn : DBn)	ng/FM	Literature
Octanoic acids (8:0)	-	[11]
Nonanoic acid (9:0)	-	[25,46,88-89]
Decanoic acid (10:0)	-	[11]
Dodecanoic acid (12:0)	68	[52,11-12,19,25,45-46,88-89]
Tridecanoic acid (13:0)	21-89	[12,25,46]
Myristoleic acid (14:1)	10-428	[25,46]
Myristic acid (14:0)	16-712	[7,11-12,15,19,25,44-46,52,61,89,88]
Pentadecenoic acid (15:1)	-	[46]
Pentadecanoic acid (15:0)	23-720	[7,11-12,19,25,45-46,61]
Palmitoleic acid (16:1)	0-4326	[7,12,15,20,25,46,52,61,88-89]
Palmitic acid (16:0)	75-1637	[7,11-13,15,21,19,25,37,44-46,52,61,88-89]
9-Hexadecenoic acid (16:1)	-	[25]
Margaric acid (17:0)	6-316	[25,45]
Heptadecenoic acid (17:1)	8-450	[25]
Linoleic acid (18:2)	33-277	[11,25]
Oleic acid (18:1)	32-1675	[7,12-13,15,19-21,25,45-46,52,61,88-89]
Stearic acid (18:0)	22-904	[7,11-12,15,19-21,25,44-46,52,61,88-89]
Nonadecanoic acid (19:0)	-	[11,19-20,45]
Eicosanoic acid (20:0)	9-43	[21,25,45]
Heneicosanoic acid (21:0)	-	[25,45]
Docosanoic acid (22:0)	-	[21,25,45]
Tricosanoic acid (23:0)	-	[25,45]
Tetracosanoic acid (24:0)	18-69	[11,21,25,45]

Table 4: Fatty acids identified in fingermark residue, Cn: carbon number, DBn: number of double bonds, FM: fingermark

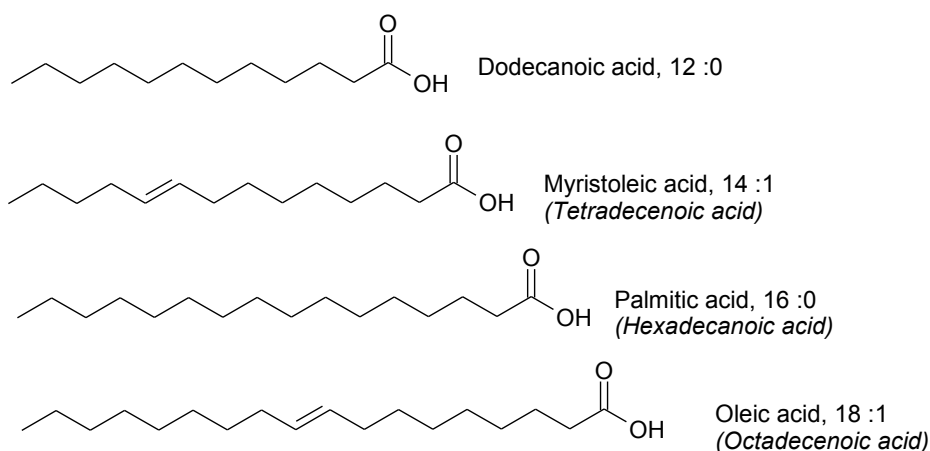


Fig. 4. Molecular structures of fatty acids identified in fingermark residue

Wax esters were also identified in fingermark residue but have generally not been detailed. Only one study identified specific wax esters in fingermark residue but did not provide quantitative data (Table 5) [46]. Wax esters are the result of an esterification between a fatty acid and a fatty alcohol. The involved fatty acids are linear and frequently contain double bonds. On the contrary, the involved fatty alcohols are mostly saturated. It is interesting to note that these fatty alcohols were never identified in the lipids on the surface of the skin; this may indicate that bacteria are unable to hydrolyse wax esters [95]. In fingermark residue, wax esters composed of fatty acids and fatty alcohols containing 14 or 16 carbon atoms were the most commonly encountered [46] (Fig. 5).

Wax esters (Cn in Fal : DBn / Cn in Fac : DBn)	Literature
Dodecyl pentadecanoate (12:0 / 15:0)	[45]
Dodecyl palmitoleate (12:0 / 16:1)	[45-46]
Tridecyl palmitoléate (13:0 / 16:1)	[45]
Myristyl myristoleate (14:0 / 14:1)	[46]
Myristyl myristate (14:0 / 14:0)	[46]
Myristyl pentadecanoate (14:0 / 15:0)	[46]
Myrisytl palmitoleate (derivate) (14:0 / 16:1)	[46]
Myrisytl palmitoleate (14:0 / 16:1)	[45-46]
Palmityl myristoleate (16:0 / 14:1)	[46]
Myristyl palmitate (14:0 / 16:0)	[46]
Palmityl pendecenoate (16:0 / 15:1)	[46]
Myristyl heptadecenoate (14:0 / 17:1)	[46]
Heptadecyl myristoleate (17:0 / 14:1)	[46]
Pentadecyl palmitoleate (15:0 / 16:1)	[45-46]
Palmityl pentadecenoate (16:0 / 15:1)	[46]
Palmityl palmitoleate (16:0 / 16:1)	[25,45-46,52]
Stearyl myristate (18:0 / 14:0)	[46]
Palmityl palmitate (16:0 / 16:0)	[46]
Stearyl myristate (18:0 / 14:0)	[46]
Heptadecyl palmitoleate (17:0 / 16:1)	[46]
Stearyl palmitoleate (18:0 / 18:1)	[25,46,52]
Stearyl palmitate (18:0 / 18:0)	[25,46,52]
Eicosyl pentadecanoate (20:0 / 15:0)	[46]
Eicosyl palmitoleate (20:0 / 16:1)	[25,46,52]

Table 5: Wax esters identified in fingerprint residue, Cn: carbon number, DBn: number of double bonds, Fal: fatty alcohol, Fac: fatty acid

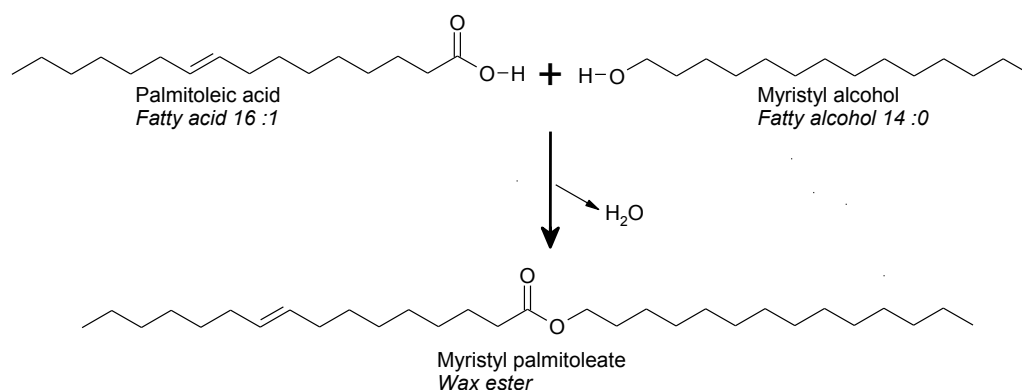


Fig. 5. Esterification reaction between a fatty acid (palmitoleic acid) and a fatty alcohol (myristyl alcohol) resulting in the emergence of a wax ester (myristyl palmitoleate)

Triglycerides are esters derived from glycerol and three fatty acids (Fig. 6). These compounds are also present in fingerprint residue, but have been the focus of only a few studies (Table 3). Recently, a study using laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (LDI/TOF-MS) established a list of triglycerides found in fingerprint residue [48] (Table 6). However, as isomeric triglycerides have the same mass, exact identification could not be determined based only on the m/z value obtained through LDI/TOF-MS. Table 6 reports the m/z of the molecules that were conclusively identified through further tandem MS/MS experiments (fragmentation) [48].

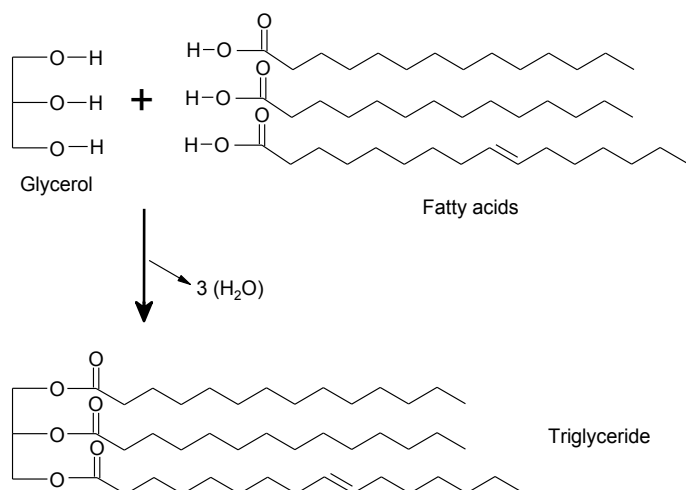


Fig. 6. Reaction pathway between glycerol and fatty acids resulting in the emergence of tryglycerides (also called triacylglycerols or TAGs)

m/z observed	Cn : DBn	TAGs
771.6	44:1	14:0, 14:0, 16:1
773.6	44:0	14:0, 14:0, 16:0
785.6	45:1	14:0, 15:0, 16:1
787.6	45:0	14:0, 14:0, 16:1
799.6	46:1	14:0, 16:0, 16:1
801.6	46:0	14:0, 14:0, 16:0
813.6	47:1	14:0, 16:0, 17:1
815.6	47:0	15:0, 16:0, 16:0
825.6	48:2	14:0, 16:0, 18:2
827.6	48:1	14:0, 16:0, 18:1
829.7	48:0	14:0, 16:0, 18:0
839.6	49:2	15:0, 16:0, 18:2
841.7	49:1	15:0, 16:0, 18:1
843.6	49:0	15:0, 16:0, 18:0
851.6	50:3	16:0, 16:1, 18:2
853.7	50:2	16:0, 16:0, 18:2
855.7	50:1	16:0, 16:0, 18:1
857.6	50:0	16:0, 16:0, 18:0
865.7	51:3	16:0, 17:1, 18:2
867.7	51:2	16:0, 17:1, 18:1
869.7	51:1	16:0, 18:0, 17:1
877.7	52:4	16:0, 18:2, 18:2
879.7	52:3	16:0, 18:1, 18:2
881.7	52:2	16:0, 18:0, 18:2
883.7	52:1	16:0, 18:0, 18:1

Table 6: Fatty acids identified in triglycerides (also called triacylglycerols) found in fingermark residue using LDI/TOF-MS and MS/MS analysis [48], Cn: carbon number, DBn: number of double bonds, TAGs: triacylglycerols

Squalene (Fig. 7) is the precursor of many steroids including cholesterol and has been very frequently identified in fingermark residue using quite simple analytical techniques such as thin-layer chromatography (TLC) as well as more advanced techniques such as electrospray ionization (ESI) and liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization (LC-APCI) coupled with mass spectrometry (MS) (Table 3). However, the absence of squalene from adult fingermark residue left on porous filter papers was also reported, even if this absence seems to be an exception [25]. This compound contains six double bonds and is

ramified, giving this molecule a high capacity to react and degrade (Fig. 7). This is the reason why oxidation products of squalene were identified in fresh fingermark residue using GC/MS [25], ESI/MS and LC-APCI/MS [28] as well as FTIR spectroscopy [8,10,27]. These oxidation products are mainly squalene (SQ) hydroperoxides, in particular squalene monohydroperoxide (SQ-[OOH]) (main oxidation product) and SQ-[OOH]₅. Squalene epoxides were also identified [28].

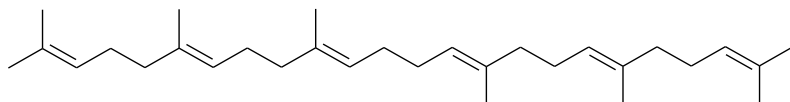


Fig. 7. Squalene molecular structure

Cholesterol (Fig. 8) is the most abundant sterol in animal tissues (Table 3). While the sebaceous glands do not normally secrete it, it is contained in sebum. It seems that cholesterol enters into the sebum through blood circulation and through the plasma. Cholesterol identified in fingermark residue is probably from sebum and epidermal origin [17].

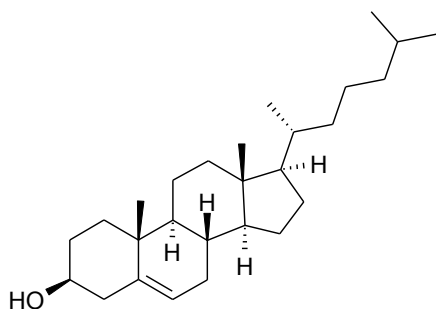


Fig. 8. Cholesterol molecular structure

2.1.3 Contaminants

In addition to compounds coming from the epidermis and secretory glands, fingermark residue also contains many contaminants, such as food residue, dust and/or bacteria spores [17]. Cosmetics, like hair products, perfume residue, face or body creams were also quite often identified in fingermark residue using GC/MS [19,25,37,46]. It should be noted that cosmetics can be difficult to differentiate from intrinsic fingermark residue, because they may contain lipid compounds that are also naturally present in fingermark secretions, for example, fatty acids (e.g., palmitic acid) or wax esters (e.g., myristyl myristate).

Nicotine contamination was also identified in fingermark residue through surface assisted laser desorption ionization-time of flight (SALDI-TOF) mass spectrometry [96]. The aim of this study was to evaluate if the presence of nicotine in fingermark residue could be used to assess the donor's smoking habits. It was observed that active cross-contamination from a smoker to a non-smoker could occur through handshakes and that passive cross-contamination was also possible through contact with surfaces. However, when comparing the peak intensities, these cross-contaminations occurred at lower levels than the direct contamination due to contact with nicotine during smoking.

Different chemical imaging techniques were proposed for the development of new enhancement techniques for latent fingermarks based on the detection of exogenous materials (illicit drugs, explosives, gunshot residue, aspirin, diazepam and caffeine). FTIR and

Raman spectral imaging [53,59,62] as well as time-of-flight secondary ion (TOF-SI) [56] and desorption electrospray ionization (DESI) mass spectrometry (MS) were used to analyse these exogenous substances [61]. However, such applications have a limited usefulness in practice because they do not correspond to routine casework. In fact, cases where a suspect does have enough of these contaminants on his hands are not common and these circumstances are not often known beforehand. Therefore, it is quite unrealistic to propose such techniques to visualize finger- marks in routine cases, even without taking into account that such technologies are not portable and quite expensive. However, it should be noted that future developments of these applications might to some extent have relevance for terrorism investigations.

Finally, drugs (e.g., sulfonamides, L-dimethylamphetamine) have also been identified in eccrine sweat with concentrations being proportional to plasma levels. Aided by their low ionization processes, these drugs seem to enter the eccrine glands through simple diffusion. Furthermore, the metabolite of L-dimethylamphetamine was also found to be secreted in eccrine sweat after consumption of L-dimethylamphetamine [97,98]. Thus, the finger- mark residue can probably also contain drug traces due to the consumption of such substances and their integration into the metabolism.

2.2 Aged fingermark composition

Like all materials, fingermarks undergo modifications over time (i.e., they age). Thus, the aged composition of fingermarks can be defined as resulting from the chemical, biological and physical processes occurring over time on the initial composition of fingermarks.

Aging can follow many different pathways at varying rates [99]. Alteration and/or disappearance of the initial compounds will occur over time in a continuous process involving a large number of phenomena such as degradation, metabolism, drying, evaporation, migration, oxidation or polymerization.

Several studies on the aging of the initial composition of fingermarks were carried out to gain a better understanding of those mechanisms and their kinetics. These studies mainly concentrated on the aging of amino acids, proteins, fatty acids, squalene, cholesterol and wax esters but were carried out with the following different practical objectives:

- (1) The development and/or improvement techniques [8,10,13–17,25,29,34,50].
- (2) The development of fingermark [13,14,17,36,37,49].

The general effect of aging on eccrine fingermark residue is the loss of water, with water being the main constituent of palmar eccrine sudation [25,38]. In fact, a study reported a loss of 85% of the fingermark weight over a two-week timeframe and presumed that it was primarily due to the loss of water [25]. Concerning the effect of aging on amino acids, a study on the development of ninhydrin analogues for the visualization of fingermarks highlighted the general stability of amino acids over time. In fact, this study showed that old fingermarks could still be developed on paper with amino acid visualizing reagents [100]; the given explanation is that the amino acids have an affinity for cellulose and can thus remain stable for long periods of time, principally on paper substrates. However, Cuthbertson observed that over a period of 236 days, the amino acid content of a fingermark left on paper decreased from 0.083 mg/cm² to 0.046 mg/cm² [87]. These results tend to suggest that the amino acids are not fully stable over time, but that their concentration still remains

high enough to be detected with amino acid visualizing reagents. Similar observations were also made for proteins present in fingerprint residue. A study on the enhancement of fingerprints using antibody reactions with albumin showed that good quality enhancement was obtained on both fresh and old fingerprints (up to 130 days) [85]. These observations were explained by the stability of the albumin on paper. Another study using FTIR also observed the stability of certain acidic salts, like lactic acid [10].

Concerning chloride and urea concentrations in fingerprint residue over time, Cuthbertson observed that, over a period of 236 days, the chloride content was constant (change from 0.223 mg/cm² to 0.217 mg/cm² observed, but not significant) and the urea content from 0.083 mg/cm² to 0.028 mg/cm² (significant) [87]. However, only limited data exists at present regarding the general behavior of other fingerprint eccrine compounds over time, such as phenol, choline, uric acid, vitamins and creatinine.

The aging of sebaceous compounds is mainly illustrated by their qualitative and quantitative decrease over time, principally squalene, cholesterol and fatty acids [13,15,25,37]. These compounds undergo significant degradation as a function of time, resulting in the production of new constituents, mostly small oxidized molecules [15,25,37]. Squalene, being the precursor of steroids, can degrade through microbial processes, resulting in degradation products such as epoxides, ketones, alcohols and hydroperoxides through reaction with oxygen. These reactions end with the formation of molecules in fully oxidized forms (hexadioic and pentadioic acids). Short fatty acids were mostly observed in old fingerprints and long fatty acids mainly in fresh fingerprints; the authors thus concluded that short fatty acids were derived from the long ones [15]. Cholesterol also degrades upon aging. Cholestadiene or cholestenones are possible degradation products, but were not clearly identified in aged fingerprint residue [25]. Another project (never published) was undertaken at the Savannah River Technical Center (SRTC) in cooperation with the United States Secret Service (USSS) to study fingerprint compounds and their changes over time [17]. Efforts were directed at the characterization of the degradation products formed over time (principally hydroperoxides) to determine if any of these compounds could be targeted by enhancement techniques. Standard lipids were used as samples (not natural fingerprints) and they were derivatized before being analysed by GC/MS. Hydroperoxides were measured using iodine/starch testing and chemiluminescence. The SRTC found that unsaturated compounds are rapidly degraded even under cool, dark storage conditions. Concerning the aging of squalene samples, it was observed that after one month of exposure to ambient conditions, 10% of each sample was composed of hydroperoxides. The hardening of fingerprints over time was also observed. This phenomenon seems mainly due to the loss of moisture and to the transformation of unsaturated moieties to saturated molecules. These saturated molecules have a more orderly crystal structure, which leads to a more crystalline surface in older fingerprints. This consolidation process of the surface of fingerprint residue is similar to that of “drying oils” observed in many natural products. This process causes the materials to darken and thicken on exposure to air, which results in the emergence of a type of varnish [25].

Concerning the aging of inorganic compounds, it was observed that the silver nitrate enhancement technique based on the chloride ions available in fingerprint residue is considerably less effective on old fingerprints. This observation is due to the diffusion of chloride through the substrate over time [14,39]. The shape and size of this diffusion pattern

was studied by Angst and proposed as a fingerprint dating parameter in the early 1960s [39]. However, this technique is highly dependent on the storage conditions of the substrate and the conclusions are mainly subjective and based on the examiner's experience. This is probably the reason why this dating technique was not studied further.

Additional data in the literature regarding the aging of fingerprint residue was generally linked to environmental conditions, particularly with respect to sebaceous components. This information is thus presented in the next section, where the discussion focuses more particularly on the influence factors causing the greatest variability in fingerprint residue composition.

2.3 Variability of fingerprint composition: influence factors

As described in the preceding sections, fingerprint aging occurs over time and this modifies the initial composition to give a subsequent state referred to as the aged composition. Additionally, many influence factors affect the initial and aged composition of fingerprint residue, thus resulting in a very complex and variable matrix.

The variability of fingerprint composition is the result of two major successive stages leading to the initial and aged composition (Fig. 9):

- (1) Transfer leads to the creation of the initial composition through the deposition of a fingerprint on a surface. The residue transferred depends on different influence factors, which can be classified into three categories: the donor characteristics (e.g., diet, age, gender), the deposition conditions (e.g., deposition pressure, contact duration) and the substrate nature (porous, semi-porous and non-porous). These factors may be significantly different from fingerprint to fingerprint, and thus lead to variability in initial composition.
- (2) The elapsed time between the transfer of a fingerprint on a surface (initial composition) and its discovery results in the emergence of the aged composition. During this elapsed time, three types of factors influence the aging process, leading to variability among the aged composition: the substrate nature, the environmental conditions and the enhancement techniques used to visualize latent marks. Thus, the variability of the aged composition is the addition of the variability of the initial composition (starting point of the aged composition) with the variability of the influence factors occurring over time.

The influence factors are particularly important to explain the complexity of fingerprint composition. More information is given in the following sub-sections, based on research that mentions the extent of influence of different factors on the initial and aged fingerprint composition [8,10,14–17,25,29,32,34,36,37,46,49– 52,64,96,100–112].

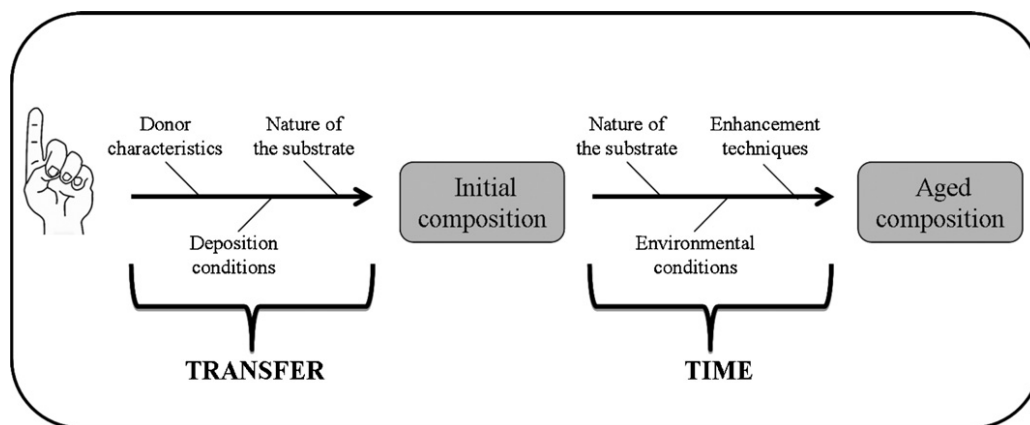


Fig. 9. Schematic representation of the variability of fingerprint composition induced by numerous influence factors occurring during two distinct and successive stages: (1) transfer, leading to the emergence of the initial composition and (2) elapsed time, leading to the emergence of the aged composition. These influence factors can be classified into five categories: donor characteristics, deposition conditions, substrate nature, environmental conditions and enhancement techniques.

2.3.1 Donor characteristics

The donor characteristics include age, ethnic origin, medication, psychological state, health, metabolism and diet as well as external parameters such as contact with other products such as drugs, food or cosmetics [17,25,37,46,96,105,106,109–112].

Studies showed that the age of the donor influences fingerprint residue [10,16,25,50,51,64,110,111]. Secretions from children were observed to disappear much more rapidly after deposition on a surface than those of adults. This phenomenon was explained in the literature by the fact that residue from children mainly contains aqueous saline compounds and fewer free fatty acids. These compounds are very volatile and thus disappear quickly. The residue from adults, on the contrary, includes squalene, cholesterol, large fatty acid esters, wax esters and glycerides. These compounds are far less volatile and thus persist on substrates [10,16,25,50,64,65]. Interestingly, residue from adolescents show a very inhomogeneous pattern: some adolescents yielded fingerprints that are only composed of eccrine related compounds, others appeared to secrete sebaceous components in the same way as adults, while some others showed a high amount of cholesterol, even higher than in adult residue. These variations were explained by the maturation process occurring in adolescent metabolism [25,82,84]. In fact, the so-called “puberty” begins at different ages for each adolescent – sometimes with several years’ difference between individuals – which may explain the large variability observed in their secretions. Based on these observations, it is probably possible to predict the onset of “puberty” based on the analysis of the lipid compounds secreted from an individual. Concerning the inorganic compounds available in fingerprint residue, it is interesting to note that the chloride amount in fingerprint residue is inversely proportional to the age of the donor: the chloride amount decreases as the age of a person increases [34]. The differences in fingerprint composition due to age were investigated in studies aimed at determining the age of a person based on the chemical composition of their fingerprint residue as analyzed by FTIR [50,51]. These studies highlighted that the spectra of children and adults’ fingerprints differed when considering the lipid composition. It was thus proposed to construct calibration curves with combinations of lipid compounds to then infer the age of a person (within 4 years) [51].

The influence of gender has also been studied. However, contradictory results were obtained. In fact, Asano et al. [52] and Cuthbertson [34] concluded that no significant differences can be identified in fingermark residue between males and females (concerning respectively the lipid compounds and the chloride ions), while Buchanan et al. [16] and Hartzell-Baguley et al. [89] highlighted that some compounds (e.g., urea and fatty acids) may be useful to differentiate between genders. In her article, Buchanan explains that differences could be due to the different metabolism processes concerning glands and hormones, which are mainly illustrated by differences in the position of double bonds in the unsaturated fatty acids.

It has also been observed that diseases and medications may significantly influence the recovered fingermark residue. For example, concerning the lipid composition, a person affected by acne has a higher amount of fatty acids and squalene than an otherwise healthy person [17]. However, when this hormonal disorder was treated (e.g., with an anti-acne cream), these compounds were observed to decrease dramatically [46].

Contact with different products, for example drugs or cosmetics, can affect the fingermark composition, as these products have been identified in fingermark residue [53,56,59,61,62,96]. Donor habits (e.g., drug consumption) thus influence the composition of fingermark residue. Contact with food will also influence the composition of the fingermark residue. No precise study on this influence was reported in the literature, but this parameter was taken into account in published casework [109,112]. Concerning cosmetics, some lipid constituents of commonly encountered products (e.g., face creams and hair gels) have been identified in fingermark residue [15,17,19,25,46].

Finally, no study has focused on the effect of the ethnic origin, psychological state or diet on the composition of fingermark residue. However, Jones mentions these parameters as factors to be considered when preparing fingermark samples for comparative chemical studies, because they can affect the fingermark composition [106].

The above subsection describes the different donor characteristics influencing the fingermark composition and causing large qualitative and quantitative variability. However, it is unclear if this variability is sufficiently large and reproducible so that the composition can be considered unique, i.e., that each person has their own specific and unique fingermark composition. However, the study of human body odors and the capacity of dogs to recognize these scents give some indications about this question. Some very interesting studies highlight the fact that human scent is so variable among individuals, that each human has specific sweat odor patterns that animals such as dogs can detect and even individualize and that can also be analytically differentiated [113– 117]. The body odors of humans have been classified in the literature into the three following groups: “primary odor” (genetically based constituents staying stable), “secondary odor” (endogenous constituents influenced by diet and environment) and “tertiary odor” (exogenous constituents, e.g., soaps and perfumes) [113,114]. It seems that dogs principally base their individualization of humans on the “primary odor”. However, tests showed that properly trained dogs are also able to discriminate correctly scents of monozygotic twins, i.e., individuals who are genetically the same, using secondary and tertiary odors [115]. The compounds detected and used by dogs to individualize humans have yet to be clearly identified. Research on human odor composition concluded that human scents are mainly

comprised of eccrine and sebaceous secretions as well as scents coming from the microbial degradation of these secretions [113]. One study on the identification of the compounds emanating from human hands has resulted in a list of more than 300 compounds using thermo-desorption (TD) coupled with a GC/MS analysis [116,117]. A more recent study focused on the volatile secretions coming from human hands identified 63 different compounds using solid-phase microextraction (SPME) coupled with GC/MS analysis [113,114]. The compounds identified in these studies are: carboxylic acids, alcohols, aldehydes, hydrocarbons, amides/amines, esters, halides, heterocyclics, ketones, sulfides and thiol/thioesters/sulfonyls. Numerous compounds have thus already been identified in human body odors. The capacity of dogs to differentiate between individuals based on these compounds supports the hypothesis that human scents are individual, as analytically studied in the publications of Curran [113,114]. As the compounds identified in human scents are similar to those found in fingerprint residue, it may be hypothesized that the composition of fingerprint residue is also individual.

2.3.2 Deposition conditions

The deposition conditions refer to the pressure, the contact duration, the time of day (e.g., morning, afternoon, night), the dimension of the fingertip area in contact with the substrate, the finger itself and the washing of the hands [11,19,34,37,106,107].

The pressure and the contact duration between the fingertip and a surface influence the initial composition of fingerprints [106,107]. In fact, a study revealed that the greater the pressure exerted, the stronger the coloration of fingerprints with ninhydrin [107]. The authors concluded that this increase in coloration may be due to a higher amount of transferred compounds.

The influence of the time of the day on fingerprint composition was also studied (morning versus afternoon), but this factor seemed to have no significant influence over the initial chemical composition [52]. However, the time of the day could have an influence on the composition of fingerprint residue because of some metabolism aspects. In fact, as mammalian metabolism is mainly regulated through circadian control, i.e., clock-controlled processes roughly corresponding to 24-h cycles, and thus the rhythmic expression and activity of different compounds can differ during the day [118]. These differences could thus be observed in compounds forming the fingerprint residue.

The dimension of the fingertip area being in contact with the substrate could also influence the composition of the fingerprint residue. However, only one study seems to have studied this parameter and concluded that the differences between fingertip dimensions were not significantly correlated with the amounts of squalene and cholesterol measured [37].

One study on the chloride amount found in fingerprint residue showed that the finger itself seems also to be a parameter influencing the fingerprint composition [34]. Two main observations were made: (1) the fingers of the left hand left fingerprint residue that contained larger amount of chloride than the fingers of the right hand and (2) the thumb, index and middle fingers gave fingerprints containing significantly smaller amount of chloride than the ring and little fingers. The author suggests that these observations can be explained by the fact that most people are right handed and thus use this hand more than the left one and that they use their thumb, index and middle fingers more than the ring and

little fingers. Therefore, the most commonly used fingers lose their secretions because of frequent contact with different surfaces, while the less used fingers can build up and keep larger amount of secretions before coming into contact with a surface.

The washing of the hands was not precisely reported in the literature, but is however listed as a possible influence factor when preparing fingerprint samples for comparative chemical studies [106]. In fact, emulsification of the lipid compounds can occur when washing hands with soap and water. A decrease of the concentration of these compounds on the fingertip surface will then occur and thus modify the fingerprint composition.

2.3.3 Substrate nature

The influence of the substrate on the fingerprint composition is dependent upon the porosity of the substrate and its capacity to retain compounds. This will in turn be dependant upon its texture, physico-chemical structure, curvature, temperature, electrostatic forces and surface free energy (related to surface tension). The physico-chemical processes occurring on the surface and inside the substrate are thus of great importance and a study concluded that the more porous the surface was, the higher the adhesion forces were and thus the more the fingerprint compounds migrated into the substrate [101]. It was also observed that the depth of penetration of the residue in the substrate was proportional to the support porosity; the more porous the substrate was, the more significant the penetration. The same study measured the mean penetration depth as being between 40 and 60 nm [102]. The paper surface free energy is another factor influencing the penetration depth of fingerprint residue into paper. In fact, while paper with low surface free energy reacts in rather the same way as non-porous surfaces (good enhancement quality with cyanoacrylate fuming, low residue penetration), paper with higher surface free energy shows the same behavior as porous surfaces (good enhancement quality with amino acid visualizing reagents, significant residue penetration) [119]. The different types of substrates are summarized in Table 7.

The initial amount of squalene and cholesterol on different substrates was studied [37]. It was observed that these amounts were higher for both compounds on microfilter paper, normal paper and polyvinylidene difluoride (PVDF) paper than on glass surfaces. The behavior of some lipids in fingerprint residue was also reported in the same study. The concentration of squalene decreased very rapidly over the first day and could not be detected after seven days on glass (non-porous). On the contrary, its diminution was significantly slower on filter paper (porous) because squalene was still detectable after 30 days. The same tendencies were observed for cholesterol; its diminution was slower on filter paper than on glass. Another study on the chloride available in fingerprint residue reported the same observations; fingerprints left on a non-porous surface (aluminium foil) contain less chloride than fingerprints left on a porous surface (filter paper) [34]. These results support the observations described above [101].

Finally, it is also important to note that the adhesive forces are inversely proportional to temperature. In fact, when touching or holding different objects, the lipid fingerprint compounds stick to the surfaces because, in most cases, those objects are cooler than the human fingertip [101].

Substrate nature	Characteristics	Examples
Porous	Eccrine compounds rapidly absorbed. Sebaceous compounds absorbed but more slowly.	Paper, cotton, wood
Semiporous	Eccrine compounds absorbed but need much more time than on porous substrates. Sebaceous compounds very slowly absorbed, need more time than eccrine compounds.	Varnished wood, waxy surfaces, plastics, glossy papers
Nonporous	All fingerprint compounds (eccrine and sebaceous) stay on the surface of the substrates until physical, chemical or biological degradation occurs.	Glass, metal, paint, plastics

Table 7: Summary of the different types of substrates and their fingerprint residue absorption characteristics, in accordance with the published results [37,101-102]

2.3.4 Environmental conditions

The relevant environmental conditions include humidity, light exposure, temperature, dust, rain, condensation, friction, air circulation and contaminants present in the atmosphere or on adjacent materials or surfaces [36].

Exposure to high temperatures was tested and FTIR analyses showed that the higher the temperature, the more rapid the ester degradation. Furthermore, small molecules appeared and were identified as volatile degradation products [8,10]. High temperatures also have a significant influence on amino acids in fingerprint residue [29,32]. Degradation of amino acids into smaller molecules was observed to occur faster when the temperature increased than at a stable room temperature. The degradation process for urea in fingerprint residue was also found to accelerate through exposure to high temperatures [8]. On the contrary, acid salts were much more resistant to high temperature; after heating at 70 8C for 72 h, their presence could still be observed through FTIR analysis [10].

Exposure to light is another factor that was observed to influence the composition of fingerprints. Squalene, for example, was observed to disappear much faster when exposed to light than in the dark. On the contrary, for saturated fatty acids, an increase was observed up to 20 days followed by a decrease below the initial amounts for fingerprints exposed to light as well as stored in the dark [15,32]. These observations can probably be explained by the breakdown of triglycerides into fatty acids by bacteria causing first an increase in fatty acids followed then by a decrease when triglycerides have been completely broken down. In dark conditions with no airflow, a temperature of 20–25 8C and a relative humidity of 40–80%, the compounds containing double bonds (e.g., squalene, palmitic and oleic acid) appeared to substantially decrease both qualitatively and quantitatively over one month, the main loss occurring during the first week. The saturated compounds (e.g., palmitic and stearic acid), the wax esters and cholesterol decreased as well, but more slowly. Moreover, saturated acids with low molecular weights also appeared to increase over time, originating from the oxidation products of squalene and some fatty acids (e.g., nonanoic, hexadecanoic and pentadecanoic acids) [37].

Other studies observed the negative influence of electron beam irradiation [103] and formaldehyde (used for biological agent decontamination) [104]. These studies were carried out to assess the influence of these factors on the enhancement of fingerprints using different techniques. As low enhancement quality was observed, it was concluded that the fingerprint residue was adversely affected by the treatments.

The effect of humidity on fingerprint composition was not directly studied but research on the enhancement quality of fingerprints depending on the humidity level was conducted [34,120]. In fact, Cuthbertson observed that the higher the humidity rate is, the worse the quality of enhanced fingerprints using the silver nitrate technique [34]. A more recent publication concerning the effect of humidity on the effectiveness of cyanoacrylate fuming for fingerprint development highlighted the fact that at high humidity, eccrine fingerprints presented a higher enhancement quality than sebaceous ones [120]. It has thus been suggested that sodium chloride salt crystals (comprised in the eccrine secretions) absorb more water into fingerprint ridges at higher humidity and that the water molecules are then responsible for initiating polymerization, thus resulting in a larger quantity of cyanoacrylate deposited on the ridges (i.e., higher enhancement quality). On the contrary, it is thought that some specific proteins (mucoproteins, the type of glycoproteins mainly found on the surface of the epidermis, in the horny layer) protect lipid secretions by forming a barrier against humidity, thus resulting in poorly enhanced sebaceous fingerprints at high humidity. It therefore appears that eccrine constituents of fingerprints are more affected by humidity changes than the sebaceous compounds [120]. These results therefore support the hypothesis that humidity influences the compounds available in fingerprint residue. However, as enhancement quality is assessed in a subjective way and is largely dependent on the enhancement technique used, this parameter is probably not the best adapted to reliably determine the effect of humidity on the fingerprint composition. Precise qualitative and quantitative data on fingerprint composition after exposure to different humidity rates are thus missing.

The effects of dust, friction and air circulation on fingerprint composition have not been precisely addressed in published studies, although these parameters are generally considered as possible influence factors that should be controlled when preparing fingerprint samples for chemical analysis [106].

2.3.5 Enhancement techniques

Enhancement techniques will also influence the composition of fingerprint residue in operational cases. In fact, when a fingerprint is enhanced for visualization purposes, different solvents or compounds (e.g., powders) are applied to this fingerprint and hence influence its composition. This influence will depend on when the enhancement techniques are applied; right after deposition of the fingerprint or later. However, in practical cases, enhancement techniques will mainly be applied when the fingerprint is already a few hours or even days old, because crime scene technicians seldom encounter fingerprints immediately after they were deposited by a perpetrator.

Only one study observed the effects of enhancement techniques on fingerprint composition and focused only on the initial composition [46]. The fingerprint lipid residue was analyzed using GC/MS after the application of the following common enhancement techniques: indanedione, aluminum fingerprint powder (also called “argenteratum”; powder composed of flat aluminum particles and 3–5% (w/w) stearic acid) [121–123] and cyanoacrylate fuming. The results focused on three lipid compounds: squalene, cholesterol and myristyl myristate. It appeared that aluminum powder did not influence the qualitative analysis but contaminated the samples, thus affecting the resulting chromatograms. Contamination was also observed after treatment with indanedione. Furthermore, the solvent used in the indanedione formulation influenced the recovered amount of compounds. For example,

when dichloromethane was used, significantly smaller amounts of squalene, cholesterol and myristyl myristate were found. This loss of quantity could be due to the capacity of the solvent to extract the lipid compounds during the enhancement protocol. Finally, cyanoacrylate fuming did not significantly influence the recovered amounts of the three targeted lipids and no contaminants were found in the analysis.

2.4 Synthetic fingermark composition

In order to improve and develop enhancement techniques, numerous fingermarks are generally deposited on different surfaces before being developed with the tested techniques. The composition of the fingermark residue will influence the quality of the obtained results. Thus, the variability in naturally deposited fingermarks can impact on the assessment of the effectiveness of an enhancement method. For this reason, attempts to produce synthetic fingermark secretions have been made [17]. In fact, sebaceous and eccrine synthetic secretions are now available on the market and aim to help fingermark examiners to standardize fingermark deposition. However, the composition of these synthetic secretions remains confidential and questionable results have sometimes been obtained using certain enhancement techniques focused principally on sebaceous compounds. For example, aged synthetic residue revealed with physical developer showed poorer quality in comparison to naturally aged fingermarks. This observation is contradictory to the fact that the physical developer usually yields good results on aged samples (up to 50 years) [63,124]. This difference in effectiveness between natural and synthetic fingermarks clearly indicates that the constituents of these synthetic fingermark secretions do not correspond to the natural sebaceous compounds found in fingermarks. The difficulty to reproduce natural fingermark secretions illustrates the lack of knowledge of fingermark composition and highlights the necessity of future research on the topic.

Thus, although studies to standardize fingermark deposition could indeed be useful, more precise knowledge about fingermark composition must still be obtained in order to create synthetic secretions corresponding to real fingermark specimens. However, problems are still going to remain when using synthetic residue. For example, improper storage may lead to degradation of the compounds in solution, particularly for the sebaceous residue (lipids being very sensible to environmental factors such as light or temperature). Furthermore, the eccrine and sebaceous solutions should be mixed in order to obtain secretions corresponding to real fingermark residue. However, this mixture would require emulsification to become a truly homogeneous solution. The behavior of synthetic solutions over time and exposure to different storage conditions should also be further studied. Given limited current knowledge, it is thus recommended that natural latent fingermarks continue to be used to confirm any results obtained using commercial synthetic solutions.

3. Conclusion and perspectives

Fingermark composition is a complex and variable system described by the initial composition (i.e., transferred fingermark residue right after contact between a finger and a surface) and the aged composition (i.e., evolution of the initial composition over time). Moreover, five main types of influence factors were identified as affecting this system: the donor characteristics, the deposition conditions, the nature of the substrate, the environmental conditions and the enhancement techniques.

Numerous compounds of eccrine and sebaceous origin have been identified in fingerprint residue using many different analytical techniques. It would be unrealistic to obtain a comprehensive list of all compounds available in fingerprint residue, particularly if the fingerprint composition is highly variable and unique to an individual, as suggested in this paper. However, more precise information on quantitative data, aging kinetics and effects of influence factors could be obtained but remains generally unavailable. The lack of knowledge regarding these three topics seems to be due to two main causes:

- (1) Lack of utility in operational work: as the available enhancement techniques are working relatively well, there is no urgent operational interest to know precisely what happens to fingerprint residue over time or what the effects of influence factors are. While such information is important to improve our fundamental knowledge of fingerprint residue, it is not the focus of current operational research programs.
- (2) Technical difficulties involved with such studies: samples need to be prepared and stored under controlled conditions to conduct aging studies, taking into account influence factors. Numerous samples are necessary to obtain significant quantitative results and high performance analytical methods are often required. These aspects thus complicate and slow down research, resulting in a lack of data in this particular field.

However, a better in-depth fundamental knowledge of fingerprint composition would prove to be important for advances in fingerprint enhancement and for the development of reliable fingerprint dating methods. In fact, it is necessary to possess qualitative and quantitative data concerning the compounds available in fingerprint residue to develop or improve enhancement techniques, particularly when focusing on target compounds that have received little attention to date. Moreover, information on aging kinetics and effects of influence factors on fingerprint composition is needed in order to understand the reaction pathways for existing enhancement techniques (e.g., physical developer). Research concerning the dating of fingerprint residue could also take advantage of the information gained through research efforts focused on the initial and aged composition (including the effect of influence factors). In fact, the most promising dating approach relies on the use of aging curves built by quantifying intrinsic fingerprint compounds (or ratio of compounds) over time [37]. Thus, the initial fingerprint composition and its aging kinetics are of primary importance for this particular application.

Concerning the analytical techniques used to gain more information about fingerprint composition, it was not the aim of this review to give precise directives because all analytical techniques enumerated in this review could be used for this purpose. However, the following recommendations can be made:

- (1) As shown in this review, GC/MS has often been used to study eccrine and sebaceous fingerprint residue, probably because it is a relatively simple and inexpensive technique to implement. Thus, GC/MS could be employed to gain more quantitative information on the wide range of lipids and amino acids available in fingerprint residue.
- (2) In order to explore the protein content of fingerprints, more advanced mass spectrometry techniques should be tested, comprising modern ion sources (e.g. DESI, MALDI, SALDI) and mass analysers (e.g., TOF, Quadrupole, Orbitrap). However, it has to be noted that such techniques are quite expensive. Furthermore, in order to obtain quantitative data concerning proteins, high performance analytical methods and well-trained analysts are necessary because the task remains particularly challenging [93,94].

- (3) Chemical imaging techniques (FTIR, Raman, and mass spectrometry) should also be taken into consideration as exploratory techniques to study fingerprint composition. In fact, such techniques have garnered much interest in forensic science in general as well as in the field of fingerprints because of their ability to identify and map the compounds present in complex biological samples [35].

In conclusion, this review provides an update on the compounds that have been studied in fingerprint residue and their variability. Furthermore, it highlights the missing fundamental knowledge on fingerprint composition and the need to conduct future research on this topic to help to develop the fingerprint analysis field. Quantitative data should be collected on all compounds identified in fingerprint residue and aging kinetics should also be studied in detail, in order to gain more information on the reactions occurring over time and how these are affected by several types of influence factors.

References

- [1] R.D. Olsen, The Chemical Composition of Palmar Sweat. *Fingerprint and Identification Magazine* 53 (10) (1972) 3-23.
- [2] E. Fuchs, Epidermal Differentiation - the Bare Essentials. *Journal of Cell Biology* 111 (6) (1990) 2807-2814.
- [3] P.M. Quinton, Sweating and its disorders. *Annual Review of Medicine* 34 (429-452) (1983).
- [4] K. Wilke, A. Martin, L. Terstegen, S.S. Biel, A short history of sweat gland biology. *International Journal of Cosmetic Science* 29 (3) (2007) 169-179.
- [5] M.Harker, H.Coulson, I.Fairweather, D.Taylor, C.A. Daykin, Study of metabolite composition of eccrine sweat from healthy male and female human subjects by ¹H NMR spectroscopy. *Metabolomics* 2(3) (2006) 105-112.
- [6] G.E. Folk, A. Semken, The evolution of sweat glands. *International Journal of Biometeorology* 35(3) (1991) 180-186.
- [7] H.W. Tang, W. Lu, C.M. Che, K.M. Ng, Gold nanoparticles and imaging mass spectrometry: Double imaging of latent fingerprints. *Analytical Chemistry* 82 (5) (2010) 1589-1593.
- [8] C. Ricci, P. Phiriyavityopas, N. Curum, K.L.A. Chan, S. Jickells, S.G. Kazarian, Chemical imaging of latent fingerprint residues. *Applied Spectroscopy* 61 (5) (2007) 514-522.
- [9] S.M. Jickells, Fingerprinting: Into the future. *Measurement and Control* 41 (8) (2008) 243-247.
- [10] D.K. Williams, C.J. Brown, J. Bruker, Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy: Forensic implications. *Forensic Science International* 206 (1-3) (2011) 161-165
- [11] R.S. Croxton, M.G. Baron, D. Butler, T. Kent, V.G. Sears, Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components. *Journal of Forensic Sciences* 51 (6) (2006) 1329-1333.
- [12] F. Wehrli, Réactivité du Révélateur Physique et Composition des Sécrétions d'Empreintes Digitales. Master project, Institut de Police Scientifique, Lausanne University (1998).
- [13] A. Jacquat, Evolution des substances grasses des empreintes digitales au cours du temps: Analyse par TLC et GC-MS. Master project, Institut de Police Scientifique, Lausanne University (1999).
- [14] C. Champod, C. Lennard, P. Margot, M. Stoilovic, *Fingerprints and other ridge skin impressions*, 1 ed., CRC Press, 2004.
- [15] N.E. Archer, Y. Charles, J.A. Elliott, S. Jickells, Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International* 154 (2-3) (2005) 224-239.
- [16] M.V. Buchanan, K. Asano, A. Bohanon, Chemical characterization of fingerprints from adults and children. *Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation*, SPIE (International Society for Optical Engineering) 2941 (1996) 89-95.
- [17] R.S. Ramotowski, Composition of Latent Print Residues, *Advanced in Fingerprint Technology*, H.C. Lee and R.E. Gaensslen Eds, Boca Raton, FL: CRC Press, 2001, pp. 63-104.
- [18] S. Jickells, N. Jones, Preliminary studies on the lipid chemistry of individual fingerprints and changes with time. *Forensic Science International* 136 (2003) 131-131.
- [19] R.S. Croxton, M.G. Baron, D. Butler, T. Kent, V.G. Sears, Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. *Forensic Science International* 199 (1-3) (2010) 93-102.
- [20] R. Wolstenholme, R. Bradshaw, M.R. Clench, S. Francese, Study of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23 (2009) 3031-3039.

- [21] C. duPreez, L. Xiao, X. Spindler, P. Maynard, C. Weyermann, C. Lennard, C. Roux, A transfer study of fingermark material by GC-MS, 20th International Symposium on the Forensic Sciences, Sydney (AUS), 2010.
- [22] A.M. Knowles, Aspects of physicochemical methods for the detection of latent fingerprints. *Journal of Physics. E: Scientific Instruments* 11 (1978) 713-721.
- [23] G.L. Thomas, The physics of fingerprints and their detection. *Journal of Physics. E: Scientific Instruments* 11 (1978) 722-731.
- [24] S. Bramble, Separation of Latent Fingermark Residue by Thin-Layer Chromatography. *Journal of Forensic Sciences* 40 (6) (1995) 969-975.
- [25] G.M. Mong, C.E. Petersen, T.R.W. Clauss, Advanced Fingerprint Analysis Project Final Report – Fingerprint Constituents. Pacific Northwest National Laboratory (1999).
- [26] N.E. Jones, L.M. Davies, J.S. Brennan, S.K. Bramble, Separation of visibly-excited fluorescent components in fingerprint residue by thin-layer chromatography. *Journal of Forensic Sciences* 45 (6) (2000) 1286-1293.
- [27] D.K. Williams, R.L. Schwartz, E.G. Bartick, Analysis of Latent Fingerprint Deposits by Infrared Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy* 58 (3) (2004) 313-316.
- [28] K.A. Mountfort, H. Bronstein, N. Archer, S.M. Jickells, Identification of oxidation products of squalene in solution and in latent fingerprints by ESI-MS and LC/APCI-MS. *Anal Chem* 79 (7) (2007) 2650-2657.
- [29] A. Richmond-Aylor, S. Bell, P. Callery, K. Morris, Thermal Degradation Analysis of Amino Acids in Fingerprint Residue by Pyrolysis GC-MS to Develop New Latent Fingerprint Developing Reagents. *Journal of Forensic Sciences* 52 (2) (2007) 380-382.
- [30] M. Tahtouh, Reagents for infrared chemical imaging of fingerprints on difficult surfaces, PhD Thesis, University of Technology, 2008.
- [31] V. Drapel, A. Becue, C. Champod, P. Margot, Identification of Promising Antigenic Component in Latent Fingermark Residues. *Forensic Science International* 184 (1-3) (2009) 47-53.
- [32] G. DePaoli, S.A. Lewis Sr, E.L. Schuette, L.A. Lewis, R.M. Connatser, T. Farkas, Photo- and thermal-degradation studies of select eccrine fingerprint constituents. *Journal of Forensic Sciences* 55(4)(2010) 962-969.
- [33] R.M. Connatser, S.M. Prokes, O.J. Glembocki, R.L. Schuler, C.W. Gardner, S.A. Lewis, L.A. Lewis, Toward surface-enhanced raman imaging of latent fingerprints. *Journal of Forensic Sciences* 55 (6) (2010) 1462-1470.
- [34] F. Cuthbertson, The chemistry of fingerprints. United Kingdom Atomic Energy Authority, Atomic Weapons Research Establishment (AWRE) Report no. 013/69 (1969).
- [35] A.A. Frick, D. Berryman, S.W. Lewis, Mass spectral imaging: a powerful new tool for the study of latent fingermark chemistry. *Identification Canada* September (2011).
- [36] K. Wertheim, Fingerprint Age Determination: Is There Any Hope? . *Journal of Forensic Identification* 53 (1) (2003) 42-49.
- [37] C. Weyermann, C. Roux, C. Champod, Initial Results on the composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *Journal of Forensic Sciences* 56 (1) (2011) 102-108.
- [38] J. Almog, Y. Sasson, A. Anati, Chemical Reagents for the Development of Latent Fingerprint, II: Controlled Addition of Water Vapor to Iodine Fumes - A Solution to the Aging Problem. *Journal of Forensic Sciences* 24 (2) (1979) 431-436.
- [39] E. Angst, Procédé pour la détermination de l'âge d'empreintes dactyloscopique sur le papier. *Revue internationale de criminologie et de police technique* 16 (1962) 134-146.
- [40] Y.S. Dikshitulu, L. Prasad, J.N. Pal, C.V. Rao, Aging studies on fingerprint residues using thin-layer and high performance liquid chromatography. *Forensic Science International* 31 (4) (1986) 261-266.
- [41] J.M. Duff, E.R. Menzel, Laser Assisted Thin-Layer Chromatography and Luminescence of Fingerprints: An Approach to Fingerprint Age Determination. *Journal of Forensic Sciences* 23 (1) (1978) 129-134.
- [42] B.E. Dalrymple, J.M. Duff, E.R. Menzel, Inherent Fingerprint Luminescence--Detection by Laser. *Journal of Forensic Sciences* 22 (1) (1977) 106-115.
- [43] E.R. Menzel, Fingerprint Age Determination by Fluorescence. *Journal of Forensic Sciences* 37 (5) (1992) 1212-1213.
- [44] R.D. Olsen, Chemical Dating Techniques for Latent Fingerprints: A Preliminary Report. *The Identification News* (1987) 10-12.
- [45] N. Rosset, Aspects Divers de la Composition des Traces Digitales - Une Revue. Bachelor Research, Institut de Police Scientifique, Lausanne University (2000).
- [46] K. Koenig, A. Girod, C. Weyermann, Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters. *Journal of Forensic Identification* 61 (6) (2011) 652-676.
- [47] M.J. Bailey, B.N. Jones, S. Hinder, J. Watts, S. Bleay, R.P. Webb, Depth profiling of fingerprint and ink signals by SIMS and MeV SIMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (11-12) (2010) 1929-1932.

- [48] B. Emerson, J. Gidden, J.O. Lay, B. Durham, Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Triacylglycerols and Other Components in Fingerprint Samples. *Journal of Forensic Sciences* 56 (2) (2011) 381-389
- [49] B. Holyst, Kriminalistische Abschätzung des Spurenalters bei Fingerpapillarlinien. *Archiv für Kriminologie* 179 (1987) 94-103.
- [50] K.M. Antoine, S. Mortazavi, A.D. Miller, L.M. Miller, Chemical Differences Are Observed in Children's Versus Adults' Latent Fingerprints as a Function of Time. *Journal of Forensic Sciences* 55 (2) (2010).
- [51] A. Hemmila, J. McGill, D. Ritter, Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual. *Journal of Forensic Sciences* 53 (2) (2008) 369-376.
- [52] K.G. Asano, C.K. Bayne, K.M. Horsman, M.V. Buchanan, Chemical composition of fingerprints for gender determination. *Journal of Forensic Sciences* 47 (4) (2002) 805-807.
- [53] M.J. West, M.J. Went, The spectroscopic detection of exogenous material in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. *Forensic Science International* 174 (1) (2008) 1-5.
- [54] K.L.A. Chan, S.G. Kazarian, Detection of trace materials with Fourier transform infrared spectroscopy using a multi-channel detector, *The Analyst*, Vol. 131, 2006, pp. 126-131.
- [55] T.J. Wilkinson, M.C. Martin, W.R. McKinney, D.L. Perry, Application of FTIR spectromicroscopy to the analysis of latent human fingerprints, 22th National Meeting of the American Chemical Society, Anaheim - Canada, 2004.
- [56] M.I. Szyrkowska, K. Czerski, J. Rogowski, T. Paryjczak, A. Parczewski, ToF-SIMS application in the visualization and analysis of fingerprints after contact with amphetamine drugs. *Forensic Science International* 184 (2009) e24-e26.
- [57] M.I. Szyrkowska, K. Czerski, J. Rogowski, T. Paryjczaka, A. Parczewski, Detection of exogenous contaminants of fingerprints using ToF-SIMS. *Surface and Interface Analysis* 42 (5) (2010) 393-397.
- [58] M.I. Szyrkowska, K. Czerski, J. Grams, T. Paryjczak, A. Parczewski, Preliminary studies using imaging mass spectrometry TOF-SIMS in detection and analysis of fingerprints. *Imaging Science Journal* 55(3) (2007) 180-187.
- [59] M. West, M. Went, The spectroscopic detection of drugs of abuse in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2009) 1984-1988.
- [60] A. Grant, T.J. Wilkinson, D.R. Holman, M.C. Martin, Identification of Recently Handled Materials by Analysis of Latent Human Fingerprints Using Infrared Spectromicroscopy. *Appl. Spectrosc.* 59 (9) (2005) 1182-1187.
- [61] D.R. Ifa, N.E. Manicke, A.L. Dill, R.G. Cooks, Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry. *Science* 321 (5890) (2008) 805.
- [62] P.H. Ronnie, S. Walker, M. Tahtouh, B. Reedy, Detection of illicit substances in fingerprints by infrared spectral imaging. *Anal Bioanal Chem* 394 (2009) 2039-2048.
- [63] J. Salama, S. Aumeer-Donovan, C. Lennard, C. Roux, Evaluation of the fingerprint reagent oil red O as a possible replacement for physical developer. *Journal of Forensic Identification* 58 (2) (2008) 203-237.
- [64] A.M. Bohanan, Latents from Pre-pubescent Children Versus Latents from Adults. *Journal of Forensic Identification* 48 (5) (1998) 570-573.
- [65] D.R. Kimbrough, R. DeLorenzo, Solving the Mystery of Fading Fingerprints with London Dispersion Forces. *Journal of Chemical Education* 75 (10) (1998) 1300-1301.
- [66] L.M. Milstone, Epidermal desquamation. *Journal of dermatological science* 36 (2004) 131-140.
- [67] E. Candi, Schmidt, R., Melino, G., The cornified envelope: a model of cell death in the skin. *Nature review* 6 (2005).
- [68] A. Claudy, Cutaneous lipids: From physiology to clinics. *Pathologie Biologie* 51 (5) (2003) 260-263.
- [69] R. Moll, W.W. Franke, D.L. Schiller, The catalog of human cytokeratins: Patterns of expression in normal epithelia, tumors and cultured cells. *Cell* 31 (1) (1982) 11-24.
- [70] L. Eckhart, W. Declercq, J. Ban, M. Rendl, B. Lengauer, C. Mayer, S. Lippens, P. Vandenabeele, E. Tschachler, Terminal differentiation of human keratinocytes and stratum corneum formation is associated with caspase-14 activation. *Journal of Investigative Dermatology* 115 (6) (2000) 1148-1151.
- [71] L. Alibardi, M. Dockal, C. Reinisch, E. Tschachler, L. Eckhart, Ultrastructural localization of caspase-14 in human epidermis. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* 52 (12) (2004) 1561-1574.
- [72] S. Igarashi, T. Takizawa, Y. Yasuda, H. Uchiwa, S. Hayashi, H. Brysk, J.M. Robinson, K. Yamamoto, M.M. Brysk, T. Horikoshi, Cathepsin D, but not cathepsin E, degrades desmosomes during epidermal desquamation. *British Journal of Dermatology* 151 (2) (2004) 355-361.
- [73] R.L. Eckert, M.T. Sturniolo, A.M. Broome, M. Ruse, E.A. Rorke, Transglutaminase function in epidermis. *Journal of Investigative Dermatology* 124 (3) (2005) 481-492.

- [74] H. Bazzi, A. Getz, M.G. Mahoney, A. Ishida-Yamamoto, L. Langbein, J.K. Wahl, A.M. Christiano, Desmoglein 4 is expressed in highly differentiated keratinocytes and trichocytes in human epidermis and hair follicle. *Differentiation* 74 (2-3) (2006) 129-140.
- [75] M. Haftek, Données structurales et ultrastructurales sur les lipides cutanés humains. *Pathologie Biologie* 51 (2003) 264-266.
- [76] J.-C. Guimberteau, Delage, J.-P., Wong, J., Faire peau neuve. *Annales de chirurgie plastique esthétique* 55 (2010) 255–266.
- [77] I. Toth, I. Faredin, Steroid excreted by human skin. II. C19-steroid sulfates in human axillary sweat. *Acta Medica Hungarica* 42 (1985) 21-28.
- [78] J.N. Labows, G. Preti, E. Hoelzle, J. Leyden, A. Kligman, Steroid analysis of human apocrine secretion. *Steroids* 34 (1979) 249-258.
- [79] A. Pappas, Anthonavage, M., Gordon, J. S., Metabolic Fate and Selective Utilization of Major Fatty Acids in Human Sebaceous Gland. *Journal of Investigative Dermatology* 118 (2002) 164-171.
- [80] R.S. Greene, D.T. Downing, P.E. Pochi, J.S. Strauss, Anatomical variation in the amount and composition of human skin surface lipid. *Journal of Investigative Dermatology* 54 (3) (1970) 240-247.
- [81] E. Haahti, Major Lipid Constituents of Human Skin Surface - Gas-Chromatographic Methods. *Scandinavian Journal of Clinical & Laboratory Investigation* 13 (1961) 13.
- [82] P.E. Pochi, J.S. Strauss, D.T. Downing, Age-related changes in sebaceous gland activity. *Journal of Investigative Dermatology* 73 (1) (1979) 108-111.
- [83] D.T. Downing, J.S. Strauss, Synthesis and Composition of Surface lipids of Human Skin. *Journal of Investigative Dermatology* 62 (3) (1974) 228-244.
- [84] P. Ramasastry, Downing, D. T., Pochi, P. E., Strauss, J. S., Chemical composition of human skin surface lipids from birth to puberty. *Journal of Investigative Dermatology* 54 (2) (1970) 139-144.
- [85] A.D. Reinholz, Albumin development method to visualize friction ridge detail on porous surface. *Journal of Forensic Identification* 58 (5) (2008) 524-539.
- [86] S. Sugase, T. Tsuda, Determination of lactic acid, uric acid, xanthine and tyrosine in human sweat by HPLC, and the concentration variation of lactic acid in it after the intake of wine. *Bunseki Kagaku - Japan society for analytical chemistry* 51 (6) (2002) 429-435.
- [87] F. Cuthbertson, J.R. Morris, The chemistry of fingerprints. United Kingdom Atomic Energy Authority, Atomic Weapons Research Establishment (AWRE), SSCD, Memorandum 332 (1972).
- [88] A.Y. Lim, Z. Mab, J. Ma, F. Rowell, Separation of fingerprint constituents using magnetic silica nanoparticles and direct on-particle SALDI-TOF-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 879 (2011) 2244-2250.
- [89] B. Hartzell-Baguley, R.E. Hipp, N.R. Morgan, S.L. Morgan, Chemical Composition of Latent Fingerprints by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chemical Education* 84 (4) (2007) 689-691.
- [90] J. Terasawa, K. Mitsuya, A. Ishii, T. Tsuda, Quantitative determination of K⁺, NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ cations in secreted human sweat by capillary zone electrophoresis. *Bunseki Kagaku - Japan society for analytical chemistry* 50 (12) (2001) 813-817.
- [91] B.O. Keller, J. Sui, A.B. Young, R.M. Whittal, Interferences and contaminants encountered in modern mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 627 (1) (2008) 71-81.
- [92] P.G. Riches, B. Polce, R. Hong, Contaminant bands on SDS-polyacrylamide gel electrophoresis are recognised by antibodies in normal human serum and saliva. *Journal of Immunological Methods* 110 (1988) 117-121.
- [93] K. Helsens, L. Martens, J. Vandekerckhove, K. Gevaert, Mass spectrometry-driven proteomics: an introduction. *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.) 753 (2011) 1-27.
- [94] M. Bantscheff, M. Schirle, G. Sweetman, J. Rick, B. Kuster, Quantitative mass spectrometry in proteomics: A critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 389 (4) (2007) 1017-1031.
- [95] F. Kanda, E. Yagi, M. Fukuda, K. Nakajima, T. Ohta, O. Nakata, Elucidation of chemical compounds responsible for foot malodour. *British Journal of Dermatology* 122 (1990) 771-776.
- [96] M. Benton, M.J. Chua, F. Gu, F. Rowell, J. Ma, Environmental nicotine contamination in latent fingermarks from smoker contacts and passive smoking. *Forensic Science International* 200 (1-3) (2010) 28-34.
- [97] H.L. Johnson, H.I. Maibach, Drug excretion in human eccrine sweat. *Journal of Investigative Dermatology* 56 (3) (1971) 182-188.
- [98] M. Clubley, C.E. Bye, T. Henson, A technique for studying the effects of drugs on human sweat gland activity. *European Journal of Clinical Pharmacology* 14 (3) (1978) 221-226.
- [99] C. Weyermann, O. Ribaux, Situating forensic traces in time. *Science and Justice* (in press).
- [100] D.B. Hansen, M. Jouille, The development of novel ninhydrin analogues. *Chemical Society Reviews* 34 (2005) 408-417.

- [101] K. Bobev, Fingerprints and factors affecting their conditions. *Journal of Forensic Identification* 45 (1995) 176-183.
- [102] J. Almog, M. Azoury, Y. Elmaliyah, L. Berenstein, A. Zaban, Fingerprints' third dimension: the depth and shape of fingerprints penetration into paper--cross section examination by fluorescence microscopy. *Journal of Forensic Sciences* 49 (5) (2004) 981-985.
- [103] R.S. Ramotowski, E.M. Regen, The effect of electron beam irradiation on forensic evidence. 1. Latent print recovery on porous and non-porous surfaces. *Journal of Forensic Sciences* 50 (2) (2005) 298-306.
- [104] R. Hoile, S.J. Walsh, C. Roux, Bioterrorism: processing contaminated evidence, the effects of formaldehyde gas on the recovery of latent fingermarks. *Journal of Forensic Sciences* 52 (5) (2007) 1097-1102.
- [105] N. Jones, D. Mansour, M. Stoilovic, C. Lennard, C. Roux, The influence of polymer type, print donor and age on the quality of fingerprints developed on plastic substrates using vacuum metal deposition. *Forensic Science International* 124 (2-3) (2001) 167-177.
- [106] N. Jones, L. Davis, C. Russel, J. Brennan, S. Bramble, A Systematic Approach to Latent Fingerprint Sample Preparation for Comparative Chemical Studies. *Journal of Forensic Identification* 51 (5) (2001) 504-513.
- [107] O.P. Jasuja, M.A. Toofany, G. Singh, G.S. Sodhi, Dynamics of latent fingerprints: The effect of physical factors on quality of ninhydrin developed prints - A preliminary study. *Science and Justice* 49 (1) (2009) 8-11.
- [108] S. Fieldhouse, Consistency and reproducibility in fingermark deposition. *Forensic Science International* 207 (1-3) (2011) 96-100.
- [109] A.L. McRoberts, Kuhn, K. E., A Review of the Casereport – “Determining the Evaporation Rate of Latent Impressions on the Exterior Surfaces of Aluminium Beverage Cans. *Journal of Forensic Identification* 42 (3) (1992) 213-218.
- [110] E. Jacobsen, J.K. Billings, R.A. Frantz, C.K. Kinney, M.E. Stewart, D.T. Downing, Age-related changes in sebaceous wax ester secretion rates in men and women. *Journal of Investigative Dermatology* 85 (5) (1985) 483-485.
- [111] M.E. Stewart, W.A. Steele, D.T. Downing, Changes in the relative amounts of endogenous and exogenous fatty acids in sebaceous lipids during early adolescence. *Journal of Investigative Dermatology* 92(3)(1989) 371-8.
- [112] J.F. Schwabenland, Case report - Determining the Evaporation Rate of Latent Impressions on the Exterior Surfaces of Aluminium Beverage Cans. *Journal of Forensic Identification* 42 (2) (1992) 84-90.
- [113] A.M. Curran, C.F. Ramirez, A.A. Schoon, K.G. Furton, The frequency of occurrence and discriminatory power of compounds found in human scent across a population determined by SPME-GC/MS. *Journal of Chromatography B* 846 (2007) 86-97.
- [114] A.M. Curran, P.A. Prada, K.G. Furton, The differentiation of the volatile organic signatures of individuals through SPME-GC/ms of characteristic human scent compounds. *Journal of Forensic Sciences* 55(1)(2010) 50-7.
- [115] L. Pinc, L. Bartos, A. Reslova, R. Kotrba, Dogs Discriminate Identical Twins. *PLoS One* 6 (6) (2011).
- [116] U.R. Bernier, D.L. Kline, D.R. Barnard, C.E. Schreck, R.A. Yost, Analysis of human skin emanations by gas chromatography/mass spectrometry. 2. Identification of volatile compounds that are candidate attractants for the yellow fever mosquito (*Aedes aegypti*). *Analytical Chemistry* 72 (4) (2000) 747-756.
- [117] U.R. Bernier, M.M. Booth, R.A. Yost, Analysis of human skin emanations by gas chromatography/mass spectrometry. 1. Thermal desorption of attractants for the yellow fever mosquito (*aedes aegypti*) from handled glass beads. *Analytical Chemistry* 71 (1) (1999) 1-7.
- [118] F. Gachon, N. Leuenberger, T. Claudel, P. Gos, C. Jouffe, F. Fleury Olela, X. de Mollerat du Jeu, W. Wahli, U. Schibler, Proline- and acidic amino acid-rich basic leucine zipper proteins modulate peroxisome proliferator-activated receptor α (PPAR α) activity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)* 108 (12) (2011) 4794-4799
- [119] M. Paine, H.L. Bandey, S.M. Bleay, H. Willson, The effect of relative humidity on the effectiveness of the cyanoacrylate fuming process for fingermark development and on the microstructure of the developed marks. *Forensic Science International* 212 (1-3) (2011) 130-142.
- [120] G.L. Thomas, The physics of fingerprints. *Criminology* 8 (1973) 21-38.
- [121] G.L. Thomas, The resistivity of fingerprints. *Journal of Forensic Science Society* 15 (1975) 133-135.
- [122] A. Becue, S. Moret, C. Champod, P. Margot, Use of stains to detect fingermarks. *Biotechnic & Histochemistry* 86 (3) (2011) 140-160.
- [123] Fingerprint Development and Imaging Update. Home Office Scientific Development Branch (HOSDB), Newsletter No. 26/2003 (November) (2003).

Article 4 : Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS

Girod, A. et Weyermann, C. (2014). Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS. Forensic Science International, 238, 68-82.

1. Introduction

During the last 50 years, numerous forensic publications focused on the study of fingerprint composition [1–15]. These studies showed that fingerprint residue mainly contains eccrine (proteins, amino acids, salts and inorganic compounds) and sebaceous compounds (glycerides, wax esters, fatty acids, squalene, cholesterol and sterol esters). It was also observed that the composition of fingerprint residue is highly variable [2–15]. In fact, this composition was defined as a complex system changing over time from an “initial composition” state to an “aged composition” state; the whole system being significantly influenced by numerous factors. These influence factors have been classified in five groups affecting the initial composition and/or the aged composition [1]: (1) donor characteristics, (2) deposition conditions, (3) substrate nature, (4) storage conditions and (5) contaminations. Therefore, it was emphasized that knowledge about fingerprint composition is still incomplete. In fact, more qualitative and quantitative data should be acquired concerning the initial composition and an in-depth study of its variability is also necessary. Furthermore, information is also missing about aging kinetics and influence factors affecting the fingerprint residue over time [1,8,14].

This lack of knowledge can be an issue for the development and/ or improvement of enhancement techniques. For example, the target compounds of the physical developer are still not precisely known. Lipids definitively play a role in this reaction, but the research on that issue did not identify which lipids and which reaction pathways were producing the fingerprint enhancement [16]. Thus, there is a need for more qualitative data in order to solve this issue. Furthermore, fingerprints of different types of donors are usually chosen based on subjective criteria to conduct representative experiments on enhancement techniques. The donors are thus classified into “poor”, “medium” and “good” donors within their institution/research laboratory, based on the enhancement quality usually obtained with their fingerprints [17,18]. As this kind of classification is very subjective, it could lead to incorrect result assessment. A recent study proposed a donor classification based on the visual observation of fingerprint residue chromatograms [15]. Using seven donors, the authors made three groups based on presence and intensities of fatty acids, squalene, cholesterol and wax esters. However, this classification remained subjective (based on visual observation) and an objective way of classifying donors based on target compounds would actually be an asset for research purposes.

Knowledge about the variability of fingerprint residue is also important for the research about fingerprint dating. In fact, a recent study about aging kinetics of lipid compounds highlighted the need to gain more fundamental knowledge about the initial lipid composition of fingerprints and its variability over time [14]. Furthermore, the fingerprint dating research could also take advantage of an objective classification of donors based on their fingerprint composition. Donors could be objectively selected in order to develop dating methodologies on a representative population.

As lipids are important targets for fingerprint enhancement and dating techniques, this article mainly aimed at gathering information on these compounds through a population study of fresh fingerprint residue of 25 donors. Qualitative and quantitative results were collected through GC/MS analyses and compared with the literature when possible. Based on these results, target lipid compounds were selected in order to study their variability within fingerprints of a same donor (intra-variability) and between fingerprints of different donors (inter-variability). These compounds were selected as potential targets for fingerprint dating purposes, and potentially for enhancement purposes as well. Finally, a donor classification model was proposed using chemometric tools in order to objectively classify donors in groups based on these target lipids. This model was built after testing different data pre-treatments and its robustness was also tested. Such a classification could be used for fingerprint dating or enhancement research.

2. Materials and methods

2.1 Sampling : donors, deposition protocol and data sets

For this study, the fingerprints of 25 different donors were collected, 13 females and 12 males, between 25 and 40 years old (except one 57 years old donor). The detailed characteristics of these donors are described in Table 1.

All the fingerprints collected for this study were deposited in the morning on 25 mm diameter glass microfiber filters (Whatman, Bottmingen, Switzerland) according to the following deposition protocol (adapted from [15]):

1. The donors were asked to follow their tasks normally before deposition. The only condition was to avoid hand washing with soap within the last 45 min preceding the deposition.
2. Both thumbs were gently rubbed on the forehead and the edge of the nose, miming a natural movement.
3. The pressure and time of deposition were controlled. Each fingerprint was deposited on a kitchen scale with an approximate pressure of 500 ± 100 g during 15 s.
4. During each deposition session, the right and left thumbs were collected.
5. After the deposition, the donors were asked to answer a questionnaire about their habits and health in order to gather important information on donor characteristics. This questionnaire was built following the recommendations of the literature concerning the influence factors affecting the fingerprint composition [6]. It was submitted and accepted by the ethic commission of Canton de Vaud in Switzerland¹.

This protocol was chosen because it optimized the fingerprint composition toward donor characteristics.

Two different data sets were acquired for this work according to the deposition protocol described above:

- Inter-variability data set: the fingerprints of 25 donors were collected within one month, on 13 different days. Two samples per donor were collected for this data set (left and right thumbs). This number was chosen in order to collect fingerprints from the same finger (same size) at the same time to avoid interference from other influence factors.

¹ Commission cantonale (VD) d'éthique de la recherche sur l'être humain, Protocole 313/11, accepted in September 2011

- Intra-variability data set: Two donors were selected. Donor 3 (D3) deposited fingerprints on five different days within one month (for a total of 34 fingerprints) and donor 19 on six different days within one month (for a total of 38 fingerprints). A maximum of four deposition sessions were conducted per day in order to have at least two hours between each deposition. Fingerprints from the right and left thumbs were collected at each deposition sessions.

The inter-variability data set was firstly used in order to conduct the qualitative and quantitative population study to gather information about lipid compounds available in fingerprint residue. Based on this study, target lipid compounds were selected and their variability was evaluated and compared using both data sets. The inter-variability data set was then used to build a donor classification model using chemometrics. Finally, the intra-variability data set was used to test this classification by evaluating if fingerprints from the same donor were always classified into the same donor group.

No.	Sex	Age	Origin	Smoke	Diet	Metabolic disease	Cosmetics
1	F	25	C	No	O	No	Face powder
2	F	26	C	No	O	No	Foundation crème
3	M	25	C	No	O	No	Face crème
4	F	25	C	No	O	No	No
5	F	27	C	Yes	O	No	Hair gel
6	M	33	C	No	O	No	Hair gel, perfume
7	M	26	C	Yes	O	Acne	Face crème
8	M	27	C	No	V	No	No
9	M	25	C	No	O	No	Hair wax, perfume
10	M	26	C	No	O	No	Hair gel
11	F	32	C+A	No	O	No	Face crème
12	F	31	C	No	O	No	No
13	M	26	C	No	O	No	No
14	M	26	C	No	O	No	No
15	M	38	C	No	O	No	No
16	M	38	C	No	O	No	No
17	F	33	C	No	O	Hyperchol.*	Face crème
18	F	57	C	Yes	O	No	No
19	F	24	C	No	O	No	No
20	M	47	C	No	O	No	No
21	F	46	C	No	O	Hyperchol. Hypothyroid.	Face crème
22	F	26	C	No	O	No	No
23	F	34	C	Yes	O	No	Face crème
24	M	26	C	No	O	No	No
25	F	32	C	No	O	No	No

Table 1: Characteristics of the fingerprint donors, *Origin: C = Caucasian, A = Asian, Diet: O = omnivore, V = vegetarian, * Genetic cholesterol level higher than the norm, possible hypercholesterolemia (based on last medical control)*

2.2 Sample extraction and analysis

The extraction of fingerprint residue occurred between 5 and 10 minutes after deposition. The microfiber filters were immersed in cap glass vials (32 x 11.6 mm, purchased from Laubscher, Geneva, Switzerland) filled with 1.5 mL dichloromethane (99.99%, purchased from Fisher Scientific, Wohlen, Switzerland) for 60 seconds and then removed. In order to

concentrate the extracted residue, dichloromethane was evaporated under a stream of nitrogen until only a few microliters were left. The remaining liquid was transferred into an insert of 50 μL installed on a spring (inserts and springs purchased from Laubscher, Geneva, Switzerland) and evaporated to dryness under a stream of nitrogen. The residue was then dissolved in 20 μL of dichloromethane containing an internal standard (0.05 mg/mL of 1-decanol, purchased from Sigma-Aldrich, Buchs, SG, Switzerland). The internal standard was chosen based on its retention time and its similarity with the targeted compounds [15]. Blank samples were extracted and analysed for each analysis run.

The composition of the collected fingermarks was analysed with a gas chromatograph Clarus 500 equipped with an autosampler and coupled with a mass spectrometer Clarus 560 in electron impact (EI) mode maintained at 230°C, both instruments from PerkinElmer. The column used for the analysis was an HP5-MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm from Agilent and the carrier gas was helium with a constant flow of 1 mL/min. Sample quantity of 2 μL was injected in splitless mode using a purge time of 1.5 min. through the injector maintained at a temperature of 250°C. The temperature program was the following: 80°C during 1 min., increase from 80 to 230°C at a rate of 10°C/min, isothermic step at 230°C during 2 min., increase from 230 to 290°C at a rate of 6°C/min and then from 290 to 320°C at a rate of 3°C/min and finally, last isothermic step at 320°C during 2min. A solvent delay of 3.6min was applied and the transfer line temperature was maintained at 300°C. The mass analyser used was a quadrupole maintained at 150°C and set in scan mode between 40 and 550 m/z.

To ensure the result quality, a control solution containing one representative compound for each main lipid group (fatty acids, sterols and wax esters) and the internal standard (1-decanol, 0.05 mg/mL) was injected and analysed with the above mentioned method every week. Control charts were edited following the recommendations of the literature [19, 20]. The selected representative compounds were palmitic acid (1mg/mL), squalene (1mg/mL), cholesterol (1mg/mL), myristyl myristate (0.1 mg/mL), and myristyl palmitoleate (0.1 mg/mL). The fatty acid and sterols were purchased from Sigma-Aldrich (Buchs, SG, Switzerland) and the wax esters from Nu-Chek Prep (Elysian, MN).

Compounds found in the chromatograms were qualitatively identified using the mass spectra information. Three different methods of identification were used:

1. Comparison with the computerized database NIST08 (Gaithersburg, MS) and/or published data (DB).
2. Study of the mass spectra to reconstruct the molecule (MS). This method was principally used for the wax esters [15, 21, 22], as these compounds could not precisely be identified using the commercial databases. Other compounds were identified through their mass spectra when the database gave poor results and/or no standards were available.
3. Comparison of the retention time and mass spectra with standard compounds analysed using the same GC/MS method (STD).

It is important to note that the identifications made by MS have some limitations, because it is impossible to determine precisely the position of double bonds and branched carbons (i.e., isomers are not differentiable). More advanced mass spectrometry techniques should be used to obtain a precise characterization of isomers (e.g., for wax esters). This is why combinations of the three different ways of identification were often used in this work (e.g., MS + STD used for the identification of the most abundant wax esters). After the

identification of each compound, target ions were selected and used for the automatic recognition of these compounds in all samples. The base peak, i.e. the most abundant peak, was selected as target ion for all compounds and if necessary, qualifier ions were used as well.

Quantitative results were obtained for palmitic acid (fatty acids), cholesterol and squalene (sterol and precursor), myristyl myristate and myristyl palmitoleate (wax esters). These compounds were selected for quantification because they are representative of the main classes of compounds found in fingerprint residue. In order to obtain calibration curves, standards compounds were analysed at different concentrations and the peak areas of target ions (TI) were extracted: TI=129 for palmitic acid, TI=145 for cholesterol, TI=69 for squalene, TI=229 for myristyl myristate and TI=236 for myristyl palmitoleate. An internal standard (1-decanol, TI = 55) was used to build the calibration curves. These calibration curves were also used to calculate the limits of detection (LoD) and quantification (LoQ) using recommendations of the literature [19]. Further details are provided in Appendix 1.

2.3 Data treatment

Pre-treatments are often used when dealing with classification purposes in order to reduce the variability of the data and allow an objective evaluation of the variability among different populations [23]. In this study, after averaging the peak areas of the two fingerprint samples collected during each deposition session (right and left thumbs), four basic pre-treatments were selected based on relevant literature coming from other forensic areas, such as drug profiling or questioned ink comparison [24-31]: Normalisation to the internal standard (NormIS) and to the sum of compounds (NormSum), standardisation (STD), square root (sq. root) and logarithm in base 10 (LOG). Details about these pre-treatments are provided in Appendix 2.

Eight combinations of these five pre-treatments were used, applying normalisation in each combination as this pre-treatment allows minimising errors of sample preparation and analysis: (1) NormIS, (2) NormSum, (3) NormIS+STD, (4) NormIS+sq.root, (5) NormIS+LOG, (6) NormSum+STD, (7) NormSum+sq.root and (8) NormSum+LOG (absolute values). In order to study the variability of target compounds, the first two pre-treatments were applied, allowing an objective evaluation and comparison. Then, in order to obtain a robust donor classification, the eight combinations of pre-treatments were tested combined with measurements of similarity (Pearson correlation) and dissimilarity (Euclidean distance) [23, 25, 26]. In this study, the best results were obtained using Euclidean distance and as such, only this type of measurements is reported in the results.

Receiver Operating Characteristics (ROC) curves were used to evaluate the efficiency of the combinations of the above-described pre-treatments with Euclidean distance, in order to discriminate between two distributions: fingerprints of the same donor and fingerprints from different donors. ROC curves are built by plotting the *true positive rate* (sensitivity) against the *false positive rate* (1-specificity). The value of the *area under the ROC curve* (AUC) allows identifying the best metrics for a given purpose, i.e. generally allowing the best discrimination between two populations. AUC values range from 0.5 (distributions completely overlapped) to 1 (distribution completely separated) [32].

Finally, in order to develop a classification model for fingerprint donors based on target lipid compounds, a hierarchical cluster analysis (HCA) was conducted. HCA is an unsupervised classification method allowing object grouping based on distance measurements. Different solutions can be used in order to group object using HCA: divisive or agglomerative clustering linkage. By the former, clustering starts with a single cluster, containing all samples, which is successively divided into smaller clusters. By the latter, clustering starts with single objects and joins them successively together according to the distance between them in order to build larger clusters. The complete linkage clustering is the more common algorithm used for agglomerative clustering [33]. The result of this type of clustering is visible using dendrograms [23, 33]. In this study, different types of agglomerative linkages clustering (single, average, median and complete linkage) and different distance measurements (Pearson and Euclidean) were tested. However, the best results were obtained using complete linkage clustering combined with Euclidean distance and as such, only this type of clustering is reported in the results.

To conduct the above-mentioned steps, different softwares were used. Pre-treatments and distance measurements were computed using Microsoft Excel® 2011 for Mac (Microsoft Corporation), the ROC curve were built using SPSS® Statistics 20 for Mac (IBM Corporation) and HCA was conducted with The Unscrambler® X 10.3 (Camo Process AS).

3. Results and discussions

3.1 Qualitative population study

104 compounds were detected in this study (Table 2):

- 91 lipids: 13 fatty acids, 76 wax esters, cholesterol and squalene (sterol and precursor)
- 8 lipid derivatives: 6 oxidation products of squalene, 1 cholesterol ester and 1 cholesterol intermediate
- 4 benzoic acid esters
- 1 vitamin: gamma-tocopherol, the natural molecule of vitamin E

A typical fingerprint residue chromatogram is shown in Figure 1, together with the temperature gradient used for the GC method.

Rt (min)	Compounds names (alternative names)	MW	Target (qualifiers)	Type	ID	# donors n=25
5.63	Octanoic acid (caprylic acid)	144	60	FA	MS+DB	22
7.2	Nonanoic acid (pelargic acid)	158	60	FA	MS+DB	25
8.52	Decanoic acid (capric acid)	172	60	FA	MS+DB	25
9.774	Squalene oxidation product (GA)	194	69	SQUAL OX	MS+DB	25
11.008	Dodecanoic acid (lauric acid)	200	60	FA	MS+DB	25*
11.822	Isopropyl dodecanoate (isopropyl laurate)	242	60 (102, 201)	WE	MS+DB	25
12.155	Tridecanoic acid	214	73	FA	MS+DB	25*
13.082	Tetradecenoic acid (myristoleic acid)	226	55	FA	MS+DB	25
13.269	Tetradecanoic acid (myristic acid)	228	73	FA	DB+STD	25
13.989	Isopropyl tetradecanoate (isopropyl myristate)	270	60 (102)	WE	DB	25
14.049	Isopropyl-12-methyltetradecanoate	285	57 (185)	WE	DB	12
14.129	Pentadecenoic acid	240	55	FA	MS+DB	22
14.189	Squalene oxidation product (TTT)	248	69	SQUAL OX	MS+DB	25
14.316	Pentadecanoic acid	242	73	FA	DB+STD	22
15.143	Hexadecenoic acid (palmitoleic acid)	254	55	FA	MS+DB	25

Annexes I – Articles

15.336	Hexadecanoic acid (palmitic acid)	256	73	FA	DB+STD	25
15.963	Isopropyl hexadecanoate (isopropyl palmitate)	298	60 (102)	WE	MS+DB	23
17.117	Octadecenoic acid (oleic acid)	282	55	FA	MS+DB	25
17.377	Octadecanoic acid (stearic acid)	284	73	FA	DB+STD	25
17.99	Pentyl benzoate (benzoic acid pentyl ester)	192	105	Benz. ac. ester	MS+DB	15
19.377	Hexyl benzoate (benzoic acid hexyl ester)	206	105	Benz. ac. ester	MS+DB	15
19.437	Squalene oxidation product (TOP)	316	69	SQUAL OX	MS+DB	25
20.771	Heptyl benzoate (benzoic acid heptyl ester)	220	105	Benz. ac. ester	MS+DB	13*
21.951	Unknown WE	-	112 (239, 256)	WE	MS	16**
22.118	Octyl benzoate (benzoic acid octyl ester)	234	105	Benz. ac. ester	MS+DB	12**
23.732	WE (10:0, 11:0)	326	187	WE	MS	11*
24.485	Unknown WE	-	112 (267, 284)	WE	MS	12**
25.266	WE (14:0, 12:0)	396	201	WE	MS	15*
25.299	WE (12:0, 15:0)	410	243	WE	MS	18
25.419	Squalene oxidation product (TOT)	384	69	SQUAL OX	MS+DB	25
25.766	WE (14:0, 13:0)	410	215	WE	MS	11
26.053	Squalene (SQUAL)	410	69	STprec	DB+STD	25
26.933	Cholesterol ester (Cholest-5-en-3-ol-propanoate)	-	145 (368, 386)	ST	MS	22
27.146	WE (14:0, 14:0)	424	229	WE	MS	5
27.32	WE (12:0, 16:1)	422	236	WE	MS	19
27.386	Myristyl myristoleate (14:0, 14:1)	422	208	WE	MS+STD	25
27.47	Possible squalene oxidation product	-	69	SQUAL OX	MS	9
27.53	Possible squalene oxidation product	-	69	SQUAL OX	MS	6
27.573	Myristyle myristate (14:0, 14:0)	424	229	WE	MS+STD	22
28.053	WE (14:0, 15:1)	436	222	WE	MS	24
28.26	WE (14:0, 15:0)	438	243	WE	MS	21*
28.407	WE (14:0, 15:0)	438	243	WE	MS	20
28.467	WE (14:0, 15:1)	436	222	WE	MS	22
28.6	Gamma – tocopherol (vitamin E)	416	151 (416)	VIT	DB	2
28.68	WE (14:0, 15:0)	438	243	WE	MS	21
28.960	WE (13:0, 16:1)	436	236	WE	MS	11
29.15	WE (14:0, 16:1)	450	236	WE	MS	9
29.447	Cholesterol (CHOL)	386	145 (368, 386)	ST	DB+STD	25
29.594	Myristyl palmitoleate (14:0, 16:1)	450	236	WE	MS+STD	25
29.667	Palmityl myristoleate (16:0, 14:1)	450	208	WE	MS+STD	22*
29.854	Myristyl palmitate (14:0, 16:0)	452	257	WE	MS+STD	25
30.307	WE (14:0, 17:1)	646	250	WE	MS	6
30.394	WE (16:0, 15:1)	464	222	WE	MS	12*
30.454	WE (14:0, 17:0)	466	271	WE	MS	20
30.581	WE (17:0, 14:1)	464	208	WE	MS	22
30.814	WE (15:0, 16:1)	464	236	WE	MS	22
31.087	WE (15:0, 16:0)	466	257	WE	MS	20
31.168	WE (16:0, 16:0)	480	257	WE	MS	6
31.328	WE (17:0, 15:1)	478	222	WE	MS	8
31.608	WE (16:0, 16:1)	478	236	WE	MS	12*
31.634	Cholesterol intermediate (lanost-8-en-3β-ol)	428	395	ST	MS+DB	9
31.794	WE (17:0, 15:1)	478	222	WE	MS	19
31.868	WE (16:0, 16:0)	480	257	WE	MS	17
32.088	Palmityl palmitoleate (16:0, 16:1)	478	236	WE	MS+STD	25
32.181	WE (18:0, 14:1)	478	208	WE	MS	22
32.348	Palmityl palmitate (16:0, 16:0)	480	257	WE	MS+STD	25
32.394	WE (18:0, 14:0)	480	229	WE	MS	18
32.58	WE (17:0, 16:1)	492	236	WE	MS	10*
32.901	WE (17:0, 16:1)	492	236	WE	MS	19
32.968	WE (18:0, 15:1)	492	222	WE	MS	3

Annexes I – Articles

33.088	WE (major 17:0, 16:1)	492	236	WE	MS	25
33.168	WE (17:0, 16:0)	494	257	WE	MS	22**
33.421	WE (16:0,16:1)	492	236	WE	MS	23
33.695	WE (18:0, 15:0)	494	243	WE	MS	17
33.768	WE (18:0, 16:1)	506	236	WE	MS	3
33.988	WE (19:0, 15:1)	506	222	WE	MS	2
34.075	WE (20:0, 14:0)	508	229	WE	MS	7
34.262	WE (18:0, 16:1)	506	236	WE	MS	11*
34.388	WE (20:0, 14:1)	506	208	WE	MS	21
34.495	WE (18:0, 16:1)	506	236	WE	MS	20
34.602	WE (20:0, 14:0)	508	229	WE	MS	22
34.802	Stearyl palmitoleate (18:0, 16:1)	506	236	WE	MS+STD	25
34.902	WE (20:0, 14:1)	506	208	WE	MS	22
35.075	Stearyl palmitate (18:0, 16:0)	508	257	WE	MS+STD	23
35.442	WE (20:0, 15:0)	522	243	WE	MS	9
35.669	WE (19:0, 16:1)	520	236	WE	MS	10
35.862	WE (20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	1
35.969	WE (21:0, 15:0)	536	243	WE	MS	24
36.216	WE (20:0, 15:0)	522	243	WE	MS	19
36.46	WE (20:0, 15:0)	522	243	WE	MS	7
36.582	WE (20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	1
36.836	WE (20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	7
37.122	WE (20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	8
37.363	WE (20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	24
37.46	WE (22:0, 14:0)	536	229	WE	MS	22
37.663	WE (major 20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	25
37.923	WE (20:0, 16:0)	536	257	WE	MS	19
38.236	WE (20:0, 16:1)	534	236	WE	MS	5
38.43	WE (21:0, 16:1)	548	236	WE	MS	13*
38.59	WE (21:0, 16:1)	548	236	WE	MS	8
38.79	WE (21:0, 16:1)	548	236	WE	MS	20
39.17	WE (21:0, 16:1)	548	236	WE	MS	18
39.503	WE (21:0, 16:0)	550	257	WE	MS	3
39.616	WE (21:0, 16:1)	548	236	WE	MS	1

Table 2: List of the 104 compounds detected in the fingerprints of 25 donors. The **bold** compounds were reported for the first time as endogenous constituents of fingerprint residue, while the 10 **highlighted** compounds were selected as target compounds for the evaluation of the variability and the development of the classification model. The following abbreviations and indications were used: **Rt**: retention time, **MW**: molecular weight, **FA**: fatty acids, **WE**: wax esters, **ST**: sterol, **STprec**: ST precursor, **OX**: oxidation products, **VIT**: vitamin, **MS**: analysis of mass spectra, **DB**: comparison with a mass spectra library, **STD**: comparison with a standard, **TTT**: 5,9,13-trimethyl-tetradeca-4,8,12-triene-al, **TOP**: 4,8,13,17,21-tetra-methyl-octadeca-4,8,12,16,20-pentaene-al, **TOT**: 4,9,13,17-tetramethyl-octadeca-4,8,12,16-tetraene-al, **GA**: geranyl acetone, **WE (A:B, C:D)**: **A**: # of carbons in fatty alcohol, **B**: # of double bonds in fatty alcohol, **C**: # of carbons in fatty acid, **D**: # of double bonds in fatty acid.

* Compound only present in one fingerprint over the two fingerprints of **one** donor or ****** of **two** donors

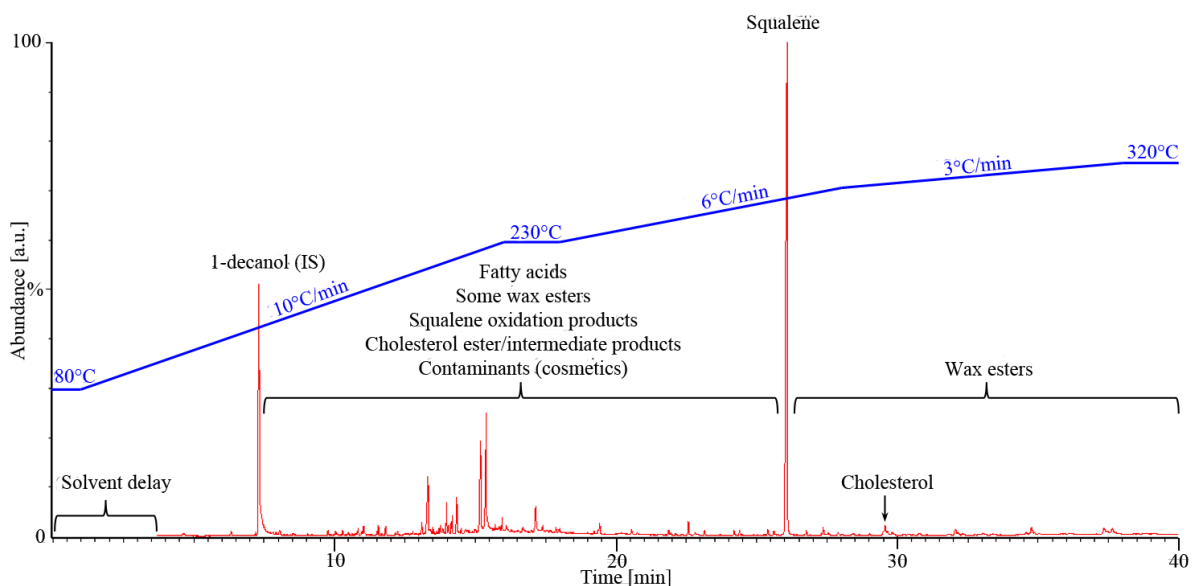


Figure 1: Example of chromatogram of fingermark residue (donor 19). The main lipid classes are indicated and the line represents the temperature gradient of the GC analysis.

3.1.1 Fatty acids

The fatty acids identified in this work include saturated and unsaturated molecules containing from 8 to 18 carbon atoms. All these compounds were mentioned in a recent review about fingermark composition [1]. Other fatty acids containing from 17 to 24 carbon atoms were previously detected, but were not observed in the samples analysed in the present study. This absence can be explained through differences in the sample preparation and the analytical technique. In fact, three of the publications mentioning these large fatty acids added derivatizing agents during the sample preparation [5, 10, 11], and another publication applied MALDI/MS instead of GC/MS [34].

All identified fatty acids were present in a large majority of the analysed fingermarks (>85%) and eight were actually present in all fingermarks and donors: nonanoic acid (9:0), decanoic acid (10:0), myristoleic acid (14:1), myristic acid (14:0), palmitoleic acid (16:1), palmitic acid (16:0), oleic acid (18:1) and stearic acid (18:0). The identified fatty acids are fingermark endogenous compounds as they originate from the epidermis (hydrolipidic film covering the horny layer) and the sebaceous glands [1]. However, all these fatty acids can be extrinsic contaminants as well, as all of them can be found in cosmetics based on the European Commission database about cosmetic substances and ingredients (Cosing²) and in relevant literature [35-37]. Fatty acids can thus be particularly interesting for enhancement purposes in order to obtain a visible reaction with target compounds whose origin and exact amounts are not the main focus. However, fatty acids seem to be rather poor targets for dating purposes. Indeed, information about the presence of cosmetics in a question fingermark will be very difficult to obtain and the study of their aging kinetics may thus be biased.

3.1.2 Wax esters

Wax esters originate from the sebaceous glands and result from the esterification between a fatty acid and a fatty alcohol. In this study, numerous wax esters were identified including saturated and unsaturated aliphatic fatty acids containing between 11 and 16 carbon atoms and saturated fatty alcohols with 3 to 21 carbon atoms (branched or not). Only one recent

² <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/>, last access on the 13th December 2013

study focused on wax ester detection and reported 29 wax esters in fingerprint residue [15], all of which were identified in this work, along with 32 additional ones. These 32 wax esters have never been mentioned previously in the literature concerning fingerprint composition. Among them, four isopropyl molecules were identified through the database and the analysis of their mass spectra: isopropyl dodecanoate, isopropyl tetradecanoate (myristate), isopropyl-12-methyl-tetradecanoate (myristate) isopropyl-hexadecanoate (palmitate). 19 were identified using their mass spectra alone³. The identification of these additional wax esters can be explained by the optimization of the GC/MS method and by the increased number of donors. It should be noted that numerous wax ester isomers have also been found in this study (particularly from the esterification of myristic or palmitic acid with myristyl or palmityl alcohol⁴). However, it is not possible to differentiate isomers using GC/MS [22] and it was thus difficult to know whether each isomer had already been mentioned in the literature or not. This is the reason why all isomers were considered as a group and if one of them had already been mentioned in the literature, none of them were counted as additionally identified.

10 wax esters were identified in all analysed fingerprints: isopropyl dodecanoate, isopropyl tetradecanoate (myristate), myristyl myristoleate, myristyl palmitoleate and myristyl palmitate, palmityl palmitoleate and palmityl palmitate, WE[17:0, 16:1] (Rt=33.088), stearyl palmitoleate and WE[20:0, 16:1] (Rt=37.663). The fatty acid parts of these wax esters correspond to the fatty acids identified in all donor fingerprints. Other large wax esters were found in a very limited number of fingerprints⁵. These large wax esters were present in fingerprint residue coming from donors showing high amounts of wax esters in general. All the wax esters found in this study are fingerprint endogenous compounds, but some of them are also used in the cosmetic industry. In fact, isopropyl myristate and isopropyl palmitate, as well as wax esters made from the esterification of myristic or palmitic acid with myristyl or palmityl alcohol can be encountered in some emollients⁶. However, the most common wax esters found in cosmetics are larger ones, not identified in fingerprint residue: triacontanyl palmitate ((30:0, 16:0), main constituent of beeswax) and wax esters containing from 40 to 42 carbon atoms (main constituents of jojoba oil). All wax esters are thus good targets for enhancement purposes, for the same reason as the fatty acids. Furthermore, wax esters being rarely used in the industry are also interesting for dating purposes, because they are reactive compounds and their aging kinetics may yield useful information for this particular field.

3.1.3 Squalene and cholesterol

Squalene is the precursor of cholesterol and both compounds were found in all fingerprints and donors. Squalene is a very reactive non-volatile triterpene present in the sebum and containing numerous unsaturated moieties. It can thus be easily oxidized through UVA, UVB, environmental oxidants (e.g., ozone) and microbes [38, 39]. This is the reason why oxidation products of squalene have already been identified in fresh fingerprint residue [5, 40]. Based on Montfort's work, the most common oxidation products of squalene in fresh fingerprints are squalene monohydroperoxides and squalene peroxides. However, smaller oxidation

³ WE(10:0, 11:0), WE(14:0, 12:0), WE(14:0, 13:0), WE(14:0, 15:1), WE(14:0, 17:0), WE(15:0, 16:0), WE(17:0, 15:1), WE(18:0, 14:1), WE(18:0, 15:1), WE(17:0, 16:0), WE(18:0, 15:0), WE(19:0, 15:1), WE(20:0, 14:0), WE(20:0, 14:1), WE(19:0, 16:1), WE(21:0, 15:0), WE(22:0, 14:0), WE(20:0, 16:0) and WE(21:0, 16:1)

⁴ WE(14:0, 14:0), WE(14:0, 15:1), WE(14:0, 15:0), WE(14:0, 16:1), WE(16:0, 16:1), WE(16:0, 16:0), WE(18:0, 16:1), WE(20:0, 15:0), WE(20:0, 16:1) and WE(21:0, 16:1)

⁵ WE(18:0, 15:1), WE(18:0, 16:1), WE(19:0, 15:1), WE(20:0, 16:1), WE(20:0, 15:0), WE(21:0, 16:0) and WE(21:0, 16:1)

⁶ <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/>, last access in December 2013

products as aldehydes and ketones can also be produced by ozonolysis of squalene [39]. In fact, the oxidation of squalene through reaction at bond 1, 1', 2, 2', 3 and 3' can produce acetone, 6-methyl-5-hepten-2-one (6-MHO), 4-OPA, geranyl acetone (GA), and long-chain aldehydes (ozonolysis mechanism postulated by Petrick [39]). In this study, the four following oxidation products of squalene were identified in all fingerprints based on their mass spectra and comparison with the oxidation products described by Petrick [39]:

- 5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-, (E)- (Geranyl acetone, GA)
- 5,9,13-trimethyl-tetradeca-4,8,12-triene-al (TTT)
- 4,8,13,17,21-tetra-methyl-octadeca-4,8,12,16,20-pentaene-al (TOP)
- 4,9,13,17-tetramethyl-octadeca-4,8,12,16-tetraeneal (TOT)

Two additional oxidation products of squalene were found in fingerprint residue ($R_t=27.47$ and 27.53 min). As no identification based on the literature could be made, these compounds were classified as “possible” squalene oxidation products because their spectra contained specific ions of squalene (69 and 81).

The cholesterol present in fingerprint residue may originate from two distinct sources. The first one is the sebum, which is reached by cellular cholesterol located in the plasma through blood circulation. The second one is the epidermis, more particularly the hydrolipidic film covering the horny layer [1]. Cholesterol undergoes oxidation because of the presence of a double bond in position 5,6 of the B ring. Cholesterol oxidation follows similar pathways as monounsaturated fatty acids and the following hydroperoxycholesterols (HPC), hydroxycholesterols (HC), ketocholesterol (KC) and epoxycholesterol (EC) have been identified as cholesterol oxidation products: 5α -HPC, 6α -HPC, 6β -HPC, 7α -HPC, 7β -HPC, 7α -HC, 7β -HC, 7-KC, 5α - 6α -EC, 5β - 6β -EC [41, 42]. Despite its oxidation capacity, no cholesterol oxidation products were detected in this study. However, a cholesterol ester (cholest-5-en-3-ol-propanoate or cholesteryl propionate, $R_t=26.93$ min) was identified in the analysed fingerprints. This molecule can be the result of side reactions between cholesterol and other compounds (e.g. fatty acids) [43]. It can also be present in fingerprint residue because it is the storage form for cholesterol when there is an excess of intracellular cholesterol in membranes [44]. Lanosterol ($R_t=31.634$) was also found in the fingerprint residue analysed in this study. The presence of this molecule may be explained because it is an intermediate in cholesterol biosynthesis [45]. Identification of these molecules was based on their mass spectra, comparison with the database and information found in the literature.

Squalene and cholesterol are rarely found in cosmetics, but can be present in some emollients and hair conditioning products⁷. Concerning their oxidation products or other derivatives, none are mentioned in cosmetic lists. Squalene, cholesterol and their oxidation/derivation products are thus interesting targets for enhancement purposes and can be promising as well for dating purposes.

3.1.4 Other compounds

Oxidation happens at the surface of the skin, as mentioned above. However, in order to prevent too much oxidation, the skin is equipped with enzymatic and non-enzymatic antioxidant systems. Vitamin E was identified as predominant antioxidant in the uppermost human skin layers, the stratum corneum and skin surface lipids [42]. The most biologically active form of Vitamin E, the alpha-tocopherol, is thus used in numerous cosmetics⁷. In this

⁷ <http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/>, last access on the 13th of December 2013

study, the gamma-tocopherol form of vitamin E was found in the fingermarks of donors 2 and 17 ($R_t=28.60$). These donors reported the use of, respectively, foundation crème and face crème. However, gamma-tocopherol was not found in the composition of these cosmetics. Its origin (contaminant or endogenous compounds) is thus unsure.

Finally, major alkanes containing from 25 to 32 carbon atoms were also found in some fingermarks analysed for this study (Figure 2). These compounds appeared and disappeared irregularly during the analyses and the presence of some kind of contaminations (from plastics, rubbers or mechanical waxes) could not be excluded. Therefore, they were not considered as fingermark endogenous compounds and not mentioned in Table 2. However, even if the origin of these compounds remains unclear, it is interesting to note that these alkanes correspond to the ones identified by Bortz in his study about human skin surface lipids [46]. Therefore, further studies should be conducted in order to precisely identify the source of such alkanes in trace analysis.

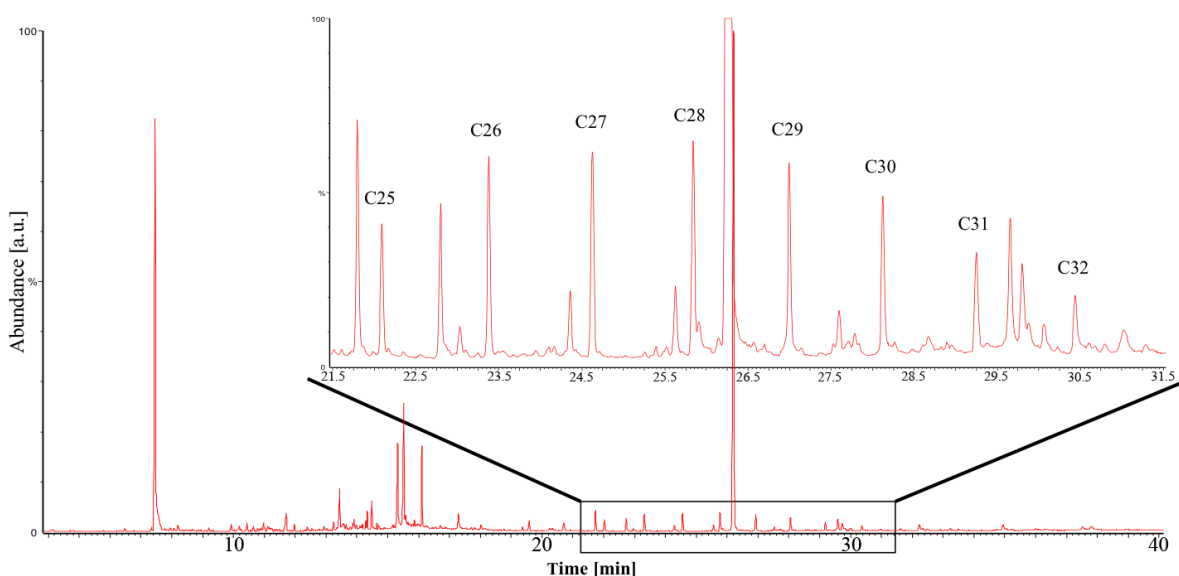


Figure 2: Example of a chromatogram containing alkanes (C25-C32).

3.2 Quantitative population study

Palmitic acid (PALM), squalene (SQUAL), cholesterol (CHOL), myristyl myristate (MM) and myristyl palmitoleate (MPO) were chosen for quantification because they represent the main categories of lipids identified in this work and were detected in all fingermarks. To the best of our knowledge, a few studies already quantified PALM [5, 8, 11, 47], SQUAL [5, 8, 11, 14, 47] and CHOL [5, 48] in fingermark residue, but no quantitative information is available about MM and MPO yet. Table 3 summarizes the quantitative results obtained in this study, expressed in nanogram (ng) per fingermark (FM), as well as the standard deviation of each concentration S_{x0} (i.e., the error calculated from the calibration curves).

	Minimum	$\pm S_{x0}$	Maximum	$\pm S_{x0}$	LoD	LoQ
PALM	169.19	± 45.93	13'761.86	$\pm 1'766.51$	45.89	152.97
SQUAL	78.76	± 16.46	5'662.56	± 377.42	16.95	56.50
CHOL	76.71	± 19.22	978.17	± 184.17	20.07	66.90
MM	4.33	± 2.00	70.62	± 8.17	1.25	4.15
MPO	6.56	± 2.86	1023.97	± 108.55	1.71	5.70

Table 3: Quantification of palmitic acid (PALM), squalene (SQUAL), cholesterol (CHOL), myristyl myristate (MM) and myristyl palmitoleate (MPO) in the fingermarks of 25 donors, expressed in ng/FM.

S_{x0} : standard deviation of the concentration, **LoD**: limit of detection, **LoQ**: limit of quantification.

Five values of palmitic acid concentrations were under the limit of quantification (LoQ) and were thus not included in Table 3 (fingermarks of donors 11, 15, 20 and 21). The lowest concentrations above the LoQ belonged to one fingermark of donors 15 and one of donor 22 (respectively 169.19 and 177.18 ng/FM). The maximum values were found in the fingermarks of donor 6 (13'761.86 and 11'334.81 ng/FM) and were much higher than the concentrations of found in the fingermarks of the other donors. Fingermarks of donor 5 yielded the second maximal concentrations (3'107 and 2'646.10 ng/FM). The palmitic acid concentrations obtained in this study are similar to previously published data, if donor 6 is not considered. Indeed, the literature mentioned concentration from 75 to 1'637 ng/FM [5, 8, 11]. No particular parameters could explained the high values obtained for donor 6, except the fact that this donor wore hair gel. However, it was not possible to control the content of this cosmetic, as the donor did not remember the brand used. This observation highlighted the large quantitative inter-variability among fingermark residue.

The concentrations of squalene were above the LoQ in all fingermarks, except for one value between the LoD and LoQ (belonging to donor 20, not shown in Table 3). The minimal concentrations being above the LoQ were found in one fingermark of donor 21 and one fingermark of donor 20 (respectively 78.76 and 89.78 ng/FM). The maximum concentrations were again found in fingermarks of donor 6 (5'662.56 and 5'280.42 ng/FM), followed by one fingermark of donors 18 and 7 respectively (4'772.05 and 4'633.38 ng/FM). The concentrations found in this study were comparable to previously published data showing concentration between 28 to 5'311 ng/FM [5, 8, 11, 14].

The concentration of cholesterol was found to be above the LoQ in all fingermarks. The minimal values were obtained in fingermarks of donor 21 (76.71 and 92.22 ng/FM) while donor 17 showed this time the maximal concentrations (978.17 and 910.55 ng/FM), followed by one fingermark of donors 6 and 9 respectively (703.87 and 701.05 ng/FM). The only cholesterol concentration mentioned in the literature is 1,032 ng/FM [5] and is thus comparable with the values obtained in this study. Donor 17 showed high concentration values in comparison with the other donors. While this donor reported the use of face crème, no cholesterol was found in its composition. A possible explanation may be that donor 17 suffers from hypercholesterolemia (see Table 1). In fact, his last medical control identified relatively high cholesterol values but this diagnosis is not confirmed yet and donor 17 is not treated against this disease. On the contrary, donor 21 showed the minimal concentrations of cholesterol while suffering from hypercholesterolemia (confirmed diagnosis). However, this donor is treated against this disease. In case of hypercholesterolemia, high levels of cholesterol are found in the blood and are thus present in the blood plasma, which reaches the sebum through blood circulation. As the sebum is one source of cholesterol in fingermark residue, a high level of cholesterol in the plasma can result in a higher level of cholesterol in fingermark residue. This hypothesis should be further tested in order to determine what kind of relation exists between the concentration of cholesterol in blood and fingermark residue cholesterol.

The concentrations of myristyl myristate of six fingermarks were below the LoQ and are thus not considered in Table 3 (donors 15, 20 and 22). The minimal values above the LoQ were obtained with one fingermark of donor 11 and 16 respectively (4.33 and 4.54 ng/FM). The maximal values were obtained with one fingermark of donor 6 and 9 respectively (70.62 ng/FM and 68.39 ng/FM).

The myristyl palmitoleate concentrations of five fingermarks were under the LoQ and are thus not considered in Table 3 (donors 15, 20 and 21). The minimal concentrations being above the LoQ belonged to one fingermark of donor 21 and 8 respectively (6.56 ng/FM and 13.46 ng/FM). The maximum concentrations were found in the fingermarks of donors 6 (1023.97 and 713.70 ng/FM) and 17 (241.00 and 218.15 ng/FM). As for the palmitic acid concentrations, no parameters could explain the high values obtained for donors 6, except the possible presence of hair gel whose exact composition could not be controlled.

No reports of myristyl myristate and myristyl myristoleate concentrations in fingermark residue were found in the literature for comparison.

It is interesting to highlight that fingermark from the same donors gave the lowest concentrations for all compounds: donors 15, 20, 21 and 22. The same was also observed for the largest concentrations: fingermarks of donor 6 contained the highest concentrations of each compound except cholesterol and fingermarks of donors 5, 7, 9, 17 and 18 were generally the most concentrated samples. These observations tend to show that the amounts of different lipids are correlated among one fingermark. It is also interesting to note that some diseases influenced lipid content. In fact, hypercholesterolemia seemed to increase cholesterol amounts in fingermarks when no treatment was taken. Furthermore, donor 7 reported suffering from acne and his fingermarks contained high amounts of all lipids, particularly fatty acids, what corresponds to a previous study [15].

3.3 Evaluation of the variability of target lipid compounds

In order to assess and compare the intra-variability (variability among fingermarks of a same donor) and inter-variability (variability between fingermarks of different donors) of fingermark residue, target lipid compounds were selected. These compounds could be good targets for the research about fingermark dating or enhancement, as their selection was based on the following criteria: (1) presence in all analysed fingermarks, (2) no usual constituents of common fingermark contaminants (e.g., cosmetics), (3) reasonable abundance in all the tested samples (signal to noise ratio: $S/N > 10$) and (4) good resolution. The following 10 compounds were thus chosen (highlighted in Table 2):

- Isopropyl dodecanoate (IPD)
- Squalene (SQUAL)
- Cholesterol (CHOL)
- Myristyl palmitoleate (MPO)
- Myristyl palmitate (MP)
- Palmityl palmitoleate (PPO)
- Palmityl palmitate (PP)
- Wax ester 1 (WE[17:0, 16:1], Rt=33.088) (WE 1)
- Stearyl palmitoleate (SPO)
- Wax ester 2 (WE[20:0, 16:1], Rt=37.663) (WE 2)

The peak area of each target compounds was extracted from all collected fingermarks. The average of these peak areas was then calculated between the two fingermarks collected at each deposition session and normalisation was applied. In order to evaluate the variability objectively, the relative standard deviations (RSD) were finally calculated (Figure 3):

- For the intra-variability of fingerprint residue from donors 3 (17 averages obtained from 34 fingerprints) and donor 19 (19 averages obtained from 38 fingerprints)
- For the inter-variability of fingerprint residue from 25 different donors (25 averages obtained from 50 fingerprints).

The RSD values calculated from normalisation to the internal standard are reported in Figure 3A. The RSD values obtained for intra-variability were much lower than for inter-variability concerning the larger wax esters (i.e., from MPO to WE2). In fact, the RSD ranged from 77 to 126% for intra-variability while it ranged from 130 to 203% for inter-variability. Concerning the other target compounds, RSD values were more similar between intra and inter-variability as they ranged from 44 to 94 % and from 63 to 90 % respectively. It is interesting to note that donor 3 generally showed higher RSD values than donor 19, even if mainly lower than the inter-variability. While the intra-variability was comparable to past studies [14, 15], the inter-variability showed higher RSD values. This observation may be explained by the difference in the number of donors used (25 in this study against six or seven in the previous studies) and actually confirmed the large variability of lipid amounts between different donors.

When normalisation to the sum of the target compounds (excluding squalene) was applied (Figure 3B), the RSD values of intra and inter-variability were reduced for all compounds in comparison with the normalisation to the internal standard, except for IPD. An explanation for this observation could be that IPD amount was influenced by different factors than the other compounds, what can explain this increase in variability when the normalisation to the sum was used. If IPD is chosen for research purposes, the cause of this variability should be further investigated. Furthermore, concerning PP, the RSD value of intra-variability for donor 3 was higher than for inter-variability. This observation can be explained by the fact that the amount of PP in donor 3 was rather low in comparison with the other compounds and the RSD was thus greatly influenced by the normalisation to the sum. It is also interesting to note that RSD values were similar for all compounds. The difference between large wax esters and the other compounds was not significant anymore using the normalisation to the sum. In fact, the RSD values of all compounds ranged from 25 to 95 % for the intra-variability and from 48 to 143 % for the inter-variability (maximum value for MP).

This comparison of the intra and inter-variability showed that, in general, the RSD was significantly lower for the intra-variability, what corresponds to past studies [14, 15]. It was also shown that the pre-treatment used had an influence on the results. In fact, the normalisation to the sum was able to reduce the intra and inter-variability of nearly all compounds in comparison with the normalisation to the internal standard.

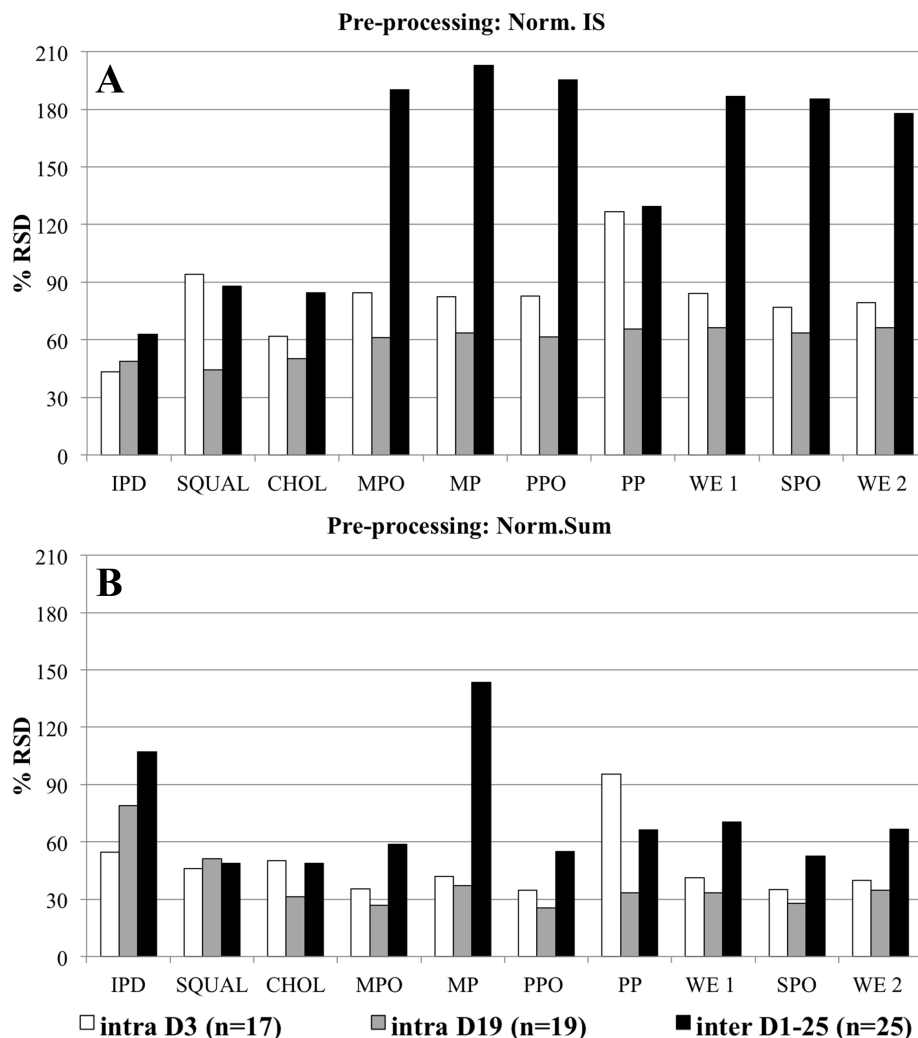


Figure 3: Comparison of the relative standard deviations (% RSD) of 10 target compounds for the variability within fingermarks of Donor 3 (*D3*) and Donor 19 (*D19*) (*intra-variability* or *intra*) and between fingermarks of 25 different donors (*inter-variability* or *inter*): (A) *normalisation to the internal standard (Norm.IS)*, (B) *normalisation to the sum without squalene (Norm.Sum)*.

3.4 Proposition of an objective donor classification model

3.4.1 Choice of pre-treatments

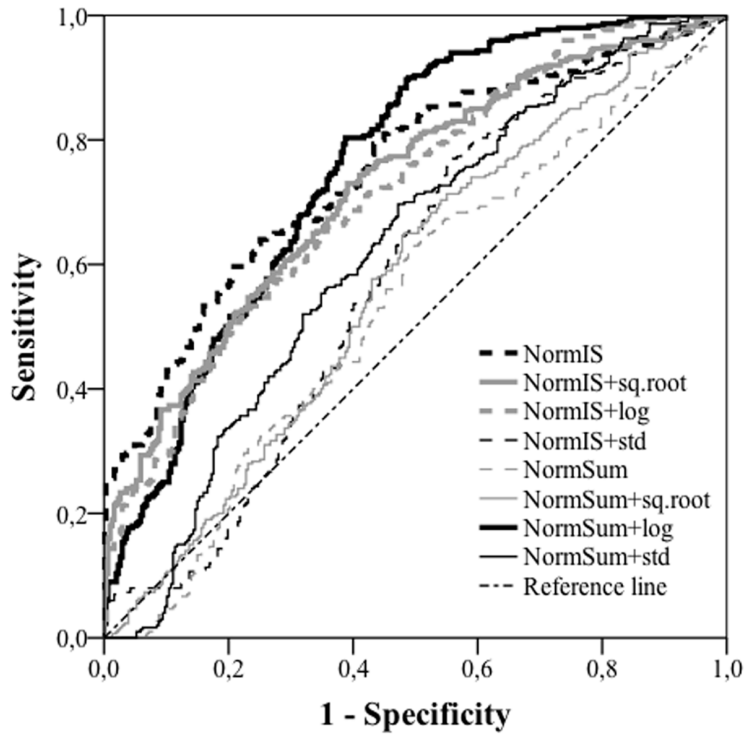
In order to develop an objective donor classification model, the present study used 10 target compounds found in the fingermark residue of 25 donors. Before building the classification model itself, eight different pre-treatments were tested on the data sets, combining normalisation to the internal standard (NormIS) and to the sum without squalene (NormSum) with square root (sq.root), logarithm (LOG, absolute values) or standardisation (STD). The choice of the best pre-treatment to build a classification model was based on the following two objectives:

- **Objective 1:** Reach an optimal separation of the intra and inter-variability distributions, in order to be able to differentiate between fingermarks of a same donor and fingermarks from different donors. The donor classification will be robust if fingermarks of a same donor are always classified into the same group. In order to find the metric fulfilling this objective, the eight pre-treatments were applied on the data sets and followed by Euclidean distance calculation.

The results were studied using ROC curves (see Figure 4). According to Fawcett [32], the metrics yielding AUC values between 0.5 and 0.7 offer a worthless or poor separation. Thus, only two combinations did actually yield a fair separation over 0.7 when a confidence interval of 95% was taken into consideration: NormIS (0.711-0.788) and NormSum+LOG (0.718-0.794) (bold and highlighted in Figure 4). It is important to note here that a fair separation is probably the best possible result under the tested conditions. As the aim of this work was to propose a classification model usable for fingerprint dating or enhancement research, the 10 target compounds were selected particularly with regard to their presence in all fingerprints samples. If compounds only available in fingerprints of some donors had been chosen, the separation would have been better. However, the obtained classification would have been useless for fingerprint dating or enhancement research because compounds only available in the fingerprints of some donors would never be targeted for such purposes.

- **Objective 2:** Scale the target compounds on a comparable magnitude. Indeed, relative proportions critically influences distance calculation and separation using chemometric tools [49]. If some compounds have a much larger magnitude, they also have a larger influence on the separation. In order to fulfil this aim, the pre-treatments pre-selected through the first objective were used to build boxplots of each compound and study their relative proportions.

The results showed that squalene had a much larger magnitude than the other compounds using NormIS (Figure 5A). Apart from squalene the relative proportions of other compounds were comparable. However, using this pre-treatment, extreme values were very much spread out for each compound. On the contrary, NormSum+LOG (Figure 5B) yielded similar relative proportions between the 10 target compounds. Furthermore, the extreme values were not spread out, resulting in an optimal result according to the two objectives. NormSum+LOG was thus selected in order to build a donor classification model.



Pre-treatments	Area	Standard error	Asymptotic significance	Asymptotic confidence interval 95%	
				Lower bound	Upper bound
NormIS	0.750	0.020	0.000	0.711	0.788
NormIS + sq. root	0.724	0.020	0.000	0.684	0.764
NormIS + log	0.713	0.020	0.000	0.673	0.754
NormIS + std	0.582	0.023	0.000	0.536	0.627
NormSum	0.538	0.024	0.105	0.492	0.584
NormSum + sq. root	0.570	0.023	0.003	0.524	0.615
NormSum + log	0.756	0.019	0.000	0.718	0.794
NormSum + std	0.620	0.023	0.000	0.575	0.664

Figure 4: ROC curves and separation parameters between intra and inter-variability distributions using different pre-treatments coupled with Euclidean distance. The **bold and highlighted** metrics offered a significant separation and acceptable errors using a confidence interval of 95%.

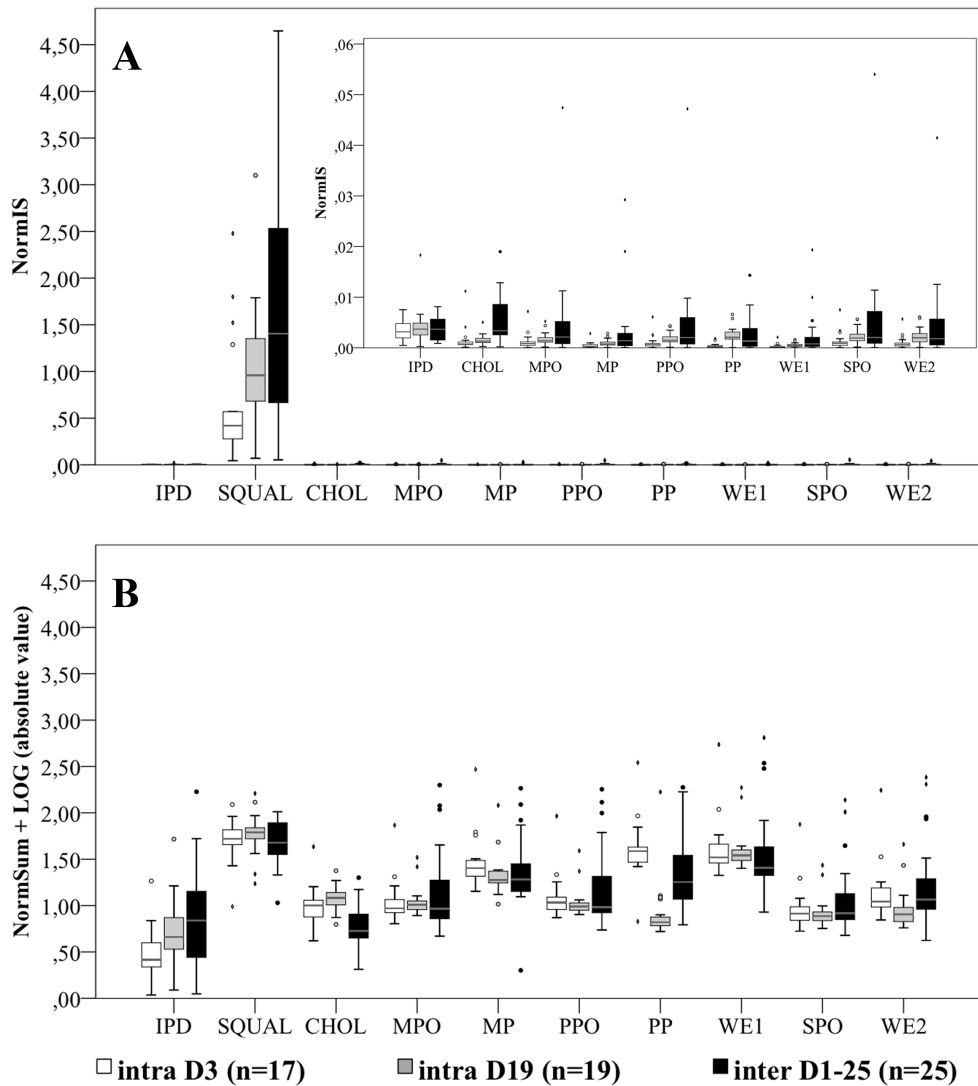


Figure 5: Relative proportions of the 10 target compounds among fingermarks of donor 3 (intra D3), fingermarks of donor 19 (intra D19) and fingermarks from 25 different donors (inter) using two different pre-treatments: (A) Normalisation to the internal standard and (B) Normalisation to the sum without squalene followed by the logarithm (absolute values).

3.4.2 Classification using hierarchical cluster analysis (HCA)

In order to classify donors in groups based on the 10 selected target compounds, HCA was conducted after applying the selected pre-treatment (NormSum+LOG) and using complete linkage clustering with Euclidean distance. The obtained dendrogram allowed the detection of two clearly separated main groups (Figure 6):

(A) Donors 14, 15, 20, 21, 22 and 25: This main group can be further separated into two sub-groups: (a1) donors 15, 20 and 25 and (a2) donors 14, 21 and 22, corresponding respectively to “poor” and “medium-poor” lipid donors.

(B) Donors 1-13, 16-19, 23 and 24: This main group can also be differentiated into two additional sub-groups: (b1) donors 2, 5, 6, 7, 9, 17 and 23 and (b2) donors 1, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 13, 16, 18, 19 and 24, corresponding respectively to “rich” and “medium-rich” lipid donors.

Chromatograms were selected to illustrate each group (Figure 7). This figure also showed that while the classification model is only based on 10 target compounds, the whole lipid content was visibly correlated to the classification. Indeed, fingermarks of “rich” donors (b1) contained larger amount of all lipids and fingermarks of “poor” donors (a1) showed lower amount of all lipids. Furthermore, the two main groups (A) and (B) actually corresponded to the quantification results presented above. In fact, donors 15, 20 and 21 yielded fingermarks containing the minimal amounts of the four quantified compounds and were classified together as “poor” donors (group A), while donors 5, 6, 7, 9, 17 and 18 showed large amounts of the quantified compounds and were classified together as “rich” donors (group B). These observations supported the fact that the proposed classification illustrated real differences between fingerprint residue from different donors based on general lipid content.

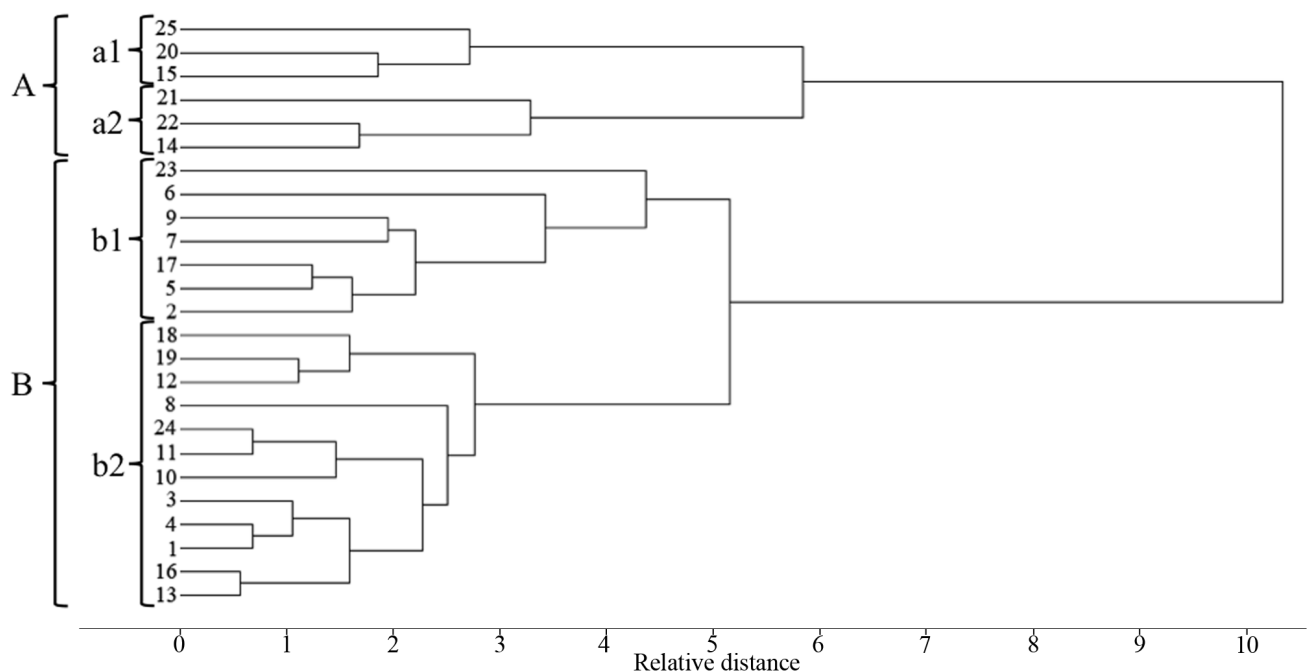


Figure 6: Classification of the 25 donors using hierarchical cluster analysis with Euclidean distance and complete linkage clustering. The normalisation to sum followed by the logarithm (NormSum+LOG) was applied as pre-treatment. Two major clusters were clearly visible (A and B) and were further separated into four sub-groups (a1 and a2) and (b1 and b2).

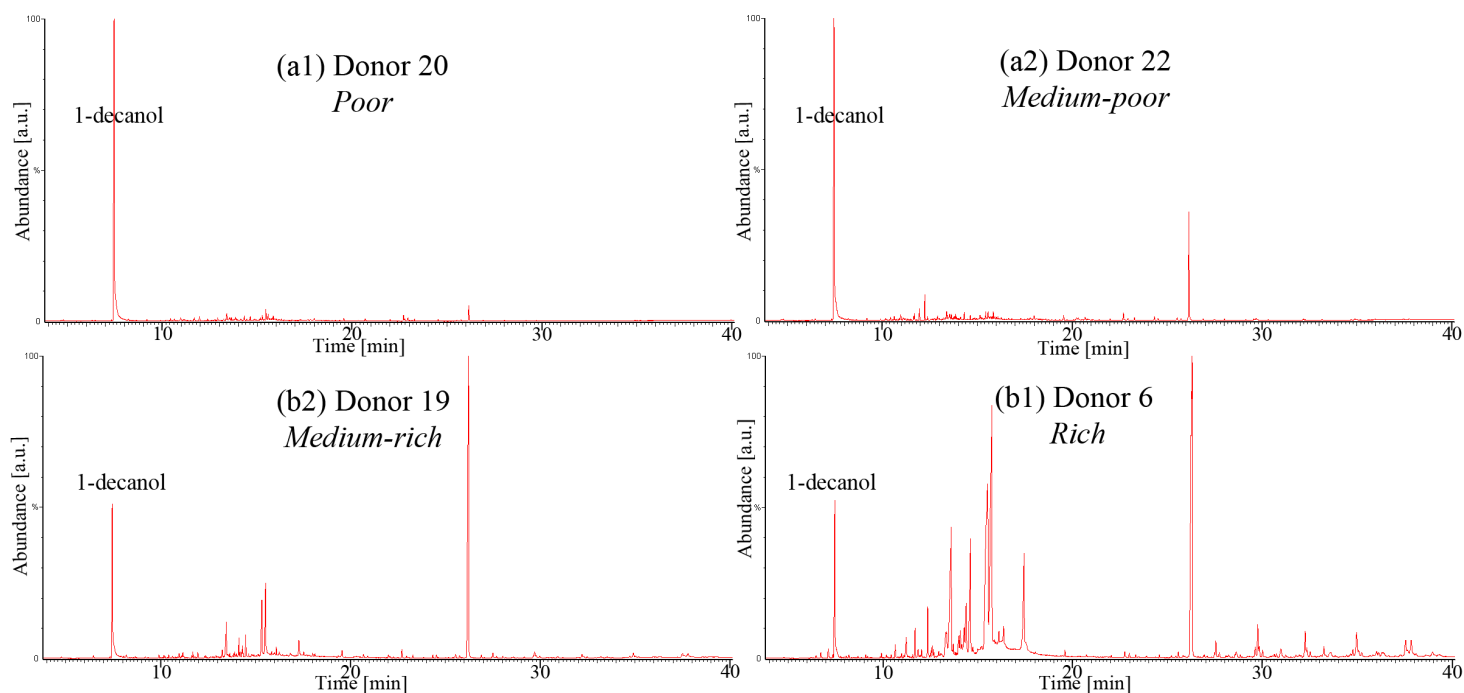


Figure 7: Chromatogram examples of the four donor sub-groups identified through hierarchical cluster analysis. 1-decanol is the internal standard and its concentration is identical in the four chromatograms.

In order to study the robustness of the proposed model, the intra-variability data set gathering respectively 17 and 19 fingermark replicates of donor 3 and 19 was introduced into the classification model to test if fingermarks of the same donor were always classified into the same group. Previously, fingermarks of donor 3 and 19 were classified into main group B and sub-group b2 (Figure 6).

A new dendrogram was thus built (Figure 8) and showed that a majority of the fingermark replicates of donor 3 and 19 were classified into the correct main group B (highlighted in light green in Figure 8 and Table 4). However, five exceptions were classified into main group A (highlighted in dark red in Figure 8 and Table 4). These false classifications were probably due to the intra-variability of each donor, as no external factors could explain the differences showed by these replicates. Both donors gave similar results, as Donor 3 reached a correct classification rate in more than 80% of the cases (14 over 17 replicates) and donor 19 in nearly 90% of the cases (17 over 19 replicates) Overall, a correct classification into the two main groups was reached in about 86% of the cases (31 over 36 replicates).

Main groups A and B could be further separated into four sub-groups corresponding to a1, a2, b1 and b2 (Figure 8 and Table 4). These sub-groups were very similar to those in Figure 6. However, fingermarks of donors 12 and 18 were classified into b1 in Figure 8 instead of b2 in Figure 6. This difference showed that introducing the replicates of donor 3 and 19 in the model actually influenced the separation. Furthermore, when studying the classification of fingermark replicates among the four sub-groups, 6 additional fingermarks were wrongly classified into b1 instead of b2 (Figure 8). Donor 3 reached a correct classification rate in above 75% of the cases (13 over 17 replicates) and Donor 19 obtained more than 60% of correct classification (12 over 19 replicates). Donor 3 showed thus a smaller intra-variability than Donor 19 concerning sub-groups. Overall, a correct classification into the four sub-groups was reached in about 69% of the cases (26 over 36 replicates).

As demonstrated, the proposed classification model represents a particularly useful way to objectively classify and select different types of donors for research purposes. The pool of 25 donors could be reproducibly classified into “poor” and “rich” lipid donors with a relatively low false classification rate (about 14%). Furthermore, a more precise classification into four sub-groups called “poor”, “medium-poor”, “medium-rich” and “rich” lipid donors was also possible with acceptable false classification rate (about 31%).

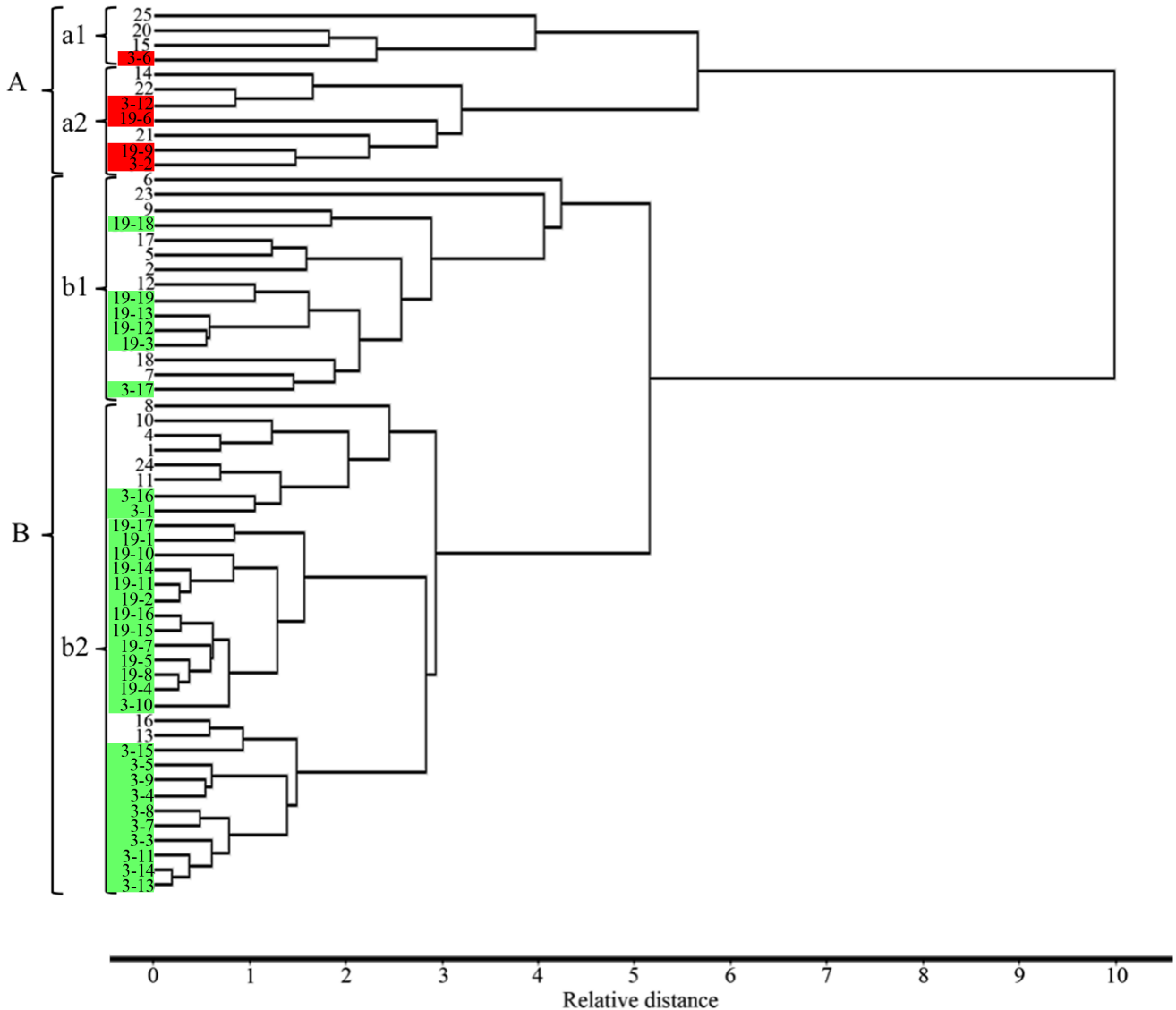


Figure 8: Classification of donors 1, 2, 4-18, 20-15 and replicates of donor 3 (17 replicates) and donor 19 (19 replicates) using hierarchical cluster analysis with Euclidean distance and complete linkage clustering. The normalisation to sum followed by the logarithm (NormSum+LOG) was used. Two major clusters are clearly visible: (A) donors 14, 15, 20, 21, 22 and 25 as well as three replicates of donor 3 and two replicates of donor 19 and (B) donors 1, 2, 4-13, 16-18, 23 and 24 as well as 14 replicates of donor 3 and 17 replicates of donor 19. Highlighted in **red dark** are the wrong-classified replicates and in **light green** the correct-classified replicates when considering main groups (A) and (B).

			Figure 6	Figure 8		
			Donors No.	Donors No.	# replicates of D3 (n = 17)	# replicates of D19 (n = 19)
Groups	A	a1	15, 20, 25	15, 20, 25	1	/
		a2	14, 21, 22	14, 21, 22	2	2
	B	b1	2, 5, 6, 7, 9, 17, 23	2, 5, 6, 7, 9, 12* , 17, 18* , 23	1	5
		b2	1, 3, 4, 8, 10, 11, 12* , 13, 16, 18* , 19, 24	1, 4, 8, 10, 11, 13, 16, 24	13	12

Table 4: Summary and comparison of the classification obtained in the dendrograms of Figures 6 and 8. Highlighted in **dark red** is the number of wrongly-classified replicates (5) and in **light green** the number of correctly-classified replicates (31) into the main groups (A) and (B). Donors 12 and 18 (**bold***) were classified into different sub-groups when dendrograms of Figures 6 and 8 were compared.

4. Conclusion and perspectives

Lipids available in fingermark residue play an important role in forensic science research. They represent interesting target compounds for enhancement techniques and may also be useful in the development of a fingermark dating methodology. This work proposed a comprehensive population study of the lipids available in fingermark residue of 25 donors using GC/MS and allowed the identification of 104 compounds. Among them, 43 were reported for the first time as endogenous fingermark compounds. These were mainly wax esters (32), squalene oxidation products (4), benzoic acid esters (4), cholesterol esters (2) as well as gamma-tocopherol, the natural form of vitamin E.

Quantitative data about fingermark residue were also collected during this study. While the quantities detected for palmitic acid, squalene and cholesterol corresponded to those reported in the literature, quantitative information about wax esters (myristyl myristate and myristyl palmitoleate) was collected for the first time. Palmitic acid and squalene showed the larger amounts in all fingermarks, followed by cholesterol, myristyl palmitoleate and myristyl myristate. Furthermore, the amount of these compounds proved to be correlated within fingermark residue. Finally, it was observed that hypercholesterolemia and acne affected the lipid content.

Ten target lipids were then selected based on their presence in all fingermark samples. These were moreover rarely encountered in contaminants such as cosmetics and could thus be interesting targets for enhancement and dating purposes. The variability of these compounds was studied among fingermarks from the same donor (intra-variability) and between fingermarks of different donors (inter-variability). It was shown that their relative standard deviation was significantly lower for the intra-variability than for the inter-variability. However, it was observed that the use of data pre-treatments could significantly reduce both kind of variability. This observation could be particularly useful for the development of a fingermark dating methodology in order to reduce the variability of fingermark residue, which was previously identified as the main drawback for the development of such a methodology [14, 15].

Finally, several statistical pre-treatments were tested in order to propose an objective donor classification model based on the previously selected target lipid compounds. Normalisation to the sum (apart from squalene) followed by the logarithm gave the best results.

Hierarchical cluster analysis (HCA) was then applied on the pre-treated data and it was possible to classify the fingermarks of the 25 donors in two main groups corresponding to “poor” and “rich” lipid donors. These two main groups could be sub-divided more finely in four sub-groups (i.e., “poor”, “medium-poor”, “medium-rich” and “rich”). In order to test the robustness of the proposed classification, numerous fingermark replicates from two donors (deposited within one month) were added to the classification and more than 86% of these fingermarks were correctly classified into the two main group. Furthermore, a more precise classification into the four sub-groups was also possible with a slightly higher false classification rate (up to 31%). Such a model could be particularly useful for research and development purposes, because it allows an objective classification and selection of representative donors based on target compounds of interest. The robustness of such a model should be further tested and other compounds (e.g., additional lipids or amino acids) could be used, according to the research purposes.

Appendix

Appendix 1 : Details on section 2.1.

In this study, calibrations curves were built using the following equation:

$$x = PA_{Ti} * (C_{IS} / PA_{IS}) \quad Eq. (1)$$

,where x is the concentration of the quantified compound, PA the peak area, C the concentration and IS the internal standard.

Based on this equation, calibration curves were built for each selected compound using the following concentrations and calculating the coefficient of determination R^2 (indicates the quality of the calibration):

- Palmitic acid: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2= 0.98$)
- Cholesterol: 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0.97$)
- Squalene: 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250, 300 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2:0.99$)
- Myristyl myristate: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2: 0.99$)
- Myristyl palmitoleate: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2: 0.99$)

In order to identify compounds (qualitative analysis) and to build the calibration curves, the following standards compounds were purchased from Sigma-Aldrich (Buchs, SG, Switzerland): nonanoic acid (C9:0)⁸, myristic acid (C14:0), pentadecanoic acid (C15:0), palmitic acid (C16:0), palmitoleic acid (C16:1), stearic acid (C18:0), oleic acid (C18:1), squalene (SQUAL) and cholesterol (CHOL). Wax esters [palmityl myristoleate (PMO), palmityl palmitate (PP), palmityl palmitoleate (PPO), myristyl myristate (MM), myristyl myristoleate (MMO), myristyl palmitate (MP), myristyl palmitoleate (MPO), stearyl palmitate (SP) and stearyl palmitoleate (SPO)] used as references were purchased from Nu-Chek Prep (Elysian, MN).

⁸ For fatty acids, (Cx ;y) means (number of carbons ; number of double bonds).

Appendix 2 : Details on section 2.3

The equations of the different pre-treatments applied on the data are the following:

Normalisation (Norm.): The normalisation allows mainly minimising errors of sample preparation and analysis. Normalisation can be done to an internal standard (Eq.(2)) or to the sum of all target compounds (Eq.(3)):

$$Norm.IS = \frac{PA_{TC_i}}{PA_{IS}} \quad Eq. (2)$$

$$Norm.Sum = \frac{PA_{TC_i}}{\sum PA_{TC_i}} \quad Eq. (3)$$

where *Norm.IS* = normalisation to the internal standard, *Norm.Sum* = normalisation to the sum, *PA* = peak area, *TC_i* = target compound i, *IS* = internal standard.

It is important to note that when the normalisation to the sum was applied in this work, the largest peak (squalene) was excluded from the sum (its contribution would otherwise have been too important).

Standardisation (STD): This pre-treatment aims at giving the same importance to all peaks, whatever their intensity is (if their standard deviation is the same).

$$STD = \frac{PA_{TC_i}}{SD_{TC_i}} \quad Eq. (4)$$

where *SD* = standard deviation.

Square root (sq. root): The application of the square root allows minimising the influence of large peaks.

$$sq.root = \sqrt[2]{PA_{TC_i}} \quad Eq. (5)$$

Logarithm in base 10 (LOG): This pre-treatment is also commonly used to reduce the influence of large peaks and to place the compounds on a similar scale.

$$LOG = \text{Log}(PA_{TC_i}) \quad Eq. (6)$$

References

- [1] Girod A, Ramotowski R, Weyermann C. Composition of fingermark residue: a qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*. 2012;223:10-24.
- [2] Olsen RD. The Chemical Composition of Palmar Sweat. *Fingerprint and Identification Magazine*. 1972;53:3-23.
- [3] Thomas GL. The physics of fingerprints and their detection. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 1978;11:722-31.
- [4] Buchanan MV, Asano K, Bohanon A. Chemical characterization of fingerprints from adults and children. *Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation*, SPIE (International Society for Optical Engineering). 1996;2941:89-95.

- [5] Mong GM, Petersen CE, Clauss TRW. Advanced Fingerprint Analysis Project Final Report – Fingerprint Constituents. Pacific Northwest National Laboratory. 1999.
- [6] Jones N, Davis L, Russel C, Brennan J, Bramble S. A Systematic Approach to Latent Fingerprint Sample Preparation for Comparative Chemical Studies. *Journal of Forensic Identification*. 2001;51:504-13.
- [7] Asano KG, Bayne CK, Horsman KM, Buchanan MV. Chemical composition of fingerprints for gender determination. *Journal of Forensic Sciences*. 2002;47:805-7.
- [8] Archer NE, Charles Y, Elliott JA, Jickells S. Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International*. 2005;154:224-39.
- [9] Hemmila A, McGill, J., Ritter, D. Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual. *Journal of Forensic Sciences*. 2008;53:369-76.
- [10] Croxton RS, Baron MG, Butler D, Kent T, Sears VG. Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components. *Journal of Forensic Sciences*. 2006;51:1329-33.
- [11] Croxton RS, Baron MG, Butler D, Kent T, Sears VG. Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. *Forensic Science International*. 2010;199:93-102.
- [12] Antoine KM, Mortazavi S, Miller AD, Miller LM. Chemical Differences Are Observed in Children's Versus Adults' Latent Fingerprints as a Function of Time. *Journal of Forensic Sciences*. 2010;55.
- [13] Williams DK, Brown CJ, Bruker J. Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy: Forensic implications. *Forensic Science International*. 2011;206:161-5
- [14] Weyermann C, Roux C, Champod C. Initial Results on the composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *Journal of Forensic Sciences*. 2011;56:102-8.
- [15] Koenig A, Girod A, Weyermann C. Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters. *Journal of Forensic Identification*. 2011;61:652-76.
- [16] Cantu A, Johnson J. Silver Physical Development of Latent Prints. Chapter 7, *Advances in Fingerprint Technology*, Second Edition: CRC Press; 2001.
- [17] Kent T. Standardizing protocols for fingerprint reagent testing. *Journal of Forensic Identification*. 2010;60:371-9.
- [18] Sears VG, Bleay SM, Bandey HL, Bowman VJ. A methodology for finger mark research. *Science and Justice*. 2012;52:145-60.
- [19] Miller JN, Miller JC. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 5th ed: Pearson, Prentice Hall; 2005.
- [20] Massart DL, Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Song, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. Control charts. *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part 2A*. Amsterdam: Elsevier; 1997. p. 151-70.
- [21] Fitzgerald M, Murphy RC. Electrospray mass spectrometry of human hair wax esters. *J Lipid Res*. 2007;48:1231-46.
- [22] Urbanová K, Vrkoslav V, Valterová I, Háková M, Cvačka J. Structural characterization of wax esters by electron ionization mass spectrometry. *Journal of Lipid Research*. 2012;53:204-13.
- [23] Vandeginste BGM, Massart, D.L., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. Data handling in science and technology 20B, *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part B*. Amsterdam: Elsevier; 1997.
- [24] Locicero S, Esseiva P, Hayoz P, Dujourdy L, Besacier F, Margot P. Cocaine profiling for strategic intelligence, a cross-border project between France and Switzerland. Part II. Validation of the statistical methodology for the profiling of cocaine. *Forensic Science International*. 2008;177:199-206.
- [25] Weyermann C, Marquis R, Delaporte C, Esseiva P, Lock E, Aalberg L, et al. Drug intelligence based on MDMA tablets data I. Organic impurities profiling. *Forensic Science International*. 2008;177:11-6.
- [26] Marquis R, Weyermann C, Delaporte C, Esseiva P, Aalberg L, Besacier F, et al. Drug intelligence based on MDMA tablets data: 2. Physical characteristics profiling. *Forensic Science International*. 2008;178:34-9.
- [27] Weyermann C, Bucher L, Majcherczyk P. A statistical methodology for the comparison of blue gel pen inks analyzed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Science and Justice*. 2011;51:122-30.
- [28] Weyermann C, Bucher L, Majcherczyk P, Mazzella W, Roux C, Esseiva P. Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Forensic Science International*. 2012;217:127-33.
- [29] Guéniat O, Esseiva P. *Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne : Une méthodologie moderne de lutte contre le trafic illicite.*: PPUR, Lausanne; 2005.
- [30] Broséus J, Anglada F, Esseiva P. The differentiation of fibre- and drug type Cannabis seedlings by gas chromatography/mass spectrometry and chemometric tools. *Forensic Science International*. 2010;200:87-92.
- [31] Broséus J, Vallat M, Esseiva P. Multi-class differentiation of cannabis seedlings in a forensic context. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2011;107:343-50.
- [32] Fawcett T. An introduction to ROC analysis. *Pattern Recognition Letters*. 2006;27:861-74.

- [33] Adams MJ. *Chemometrics in analytical spectroscopy*. 2nd ed: RSC Analytical Spectroscopy Monographs; 2004.
- [34] Wolstenholme R, Bradshaw R, Clench MR, Francese S. Study of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2009;23:3031–9.
- [35] Barel A, Paye, M., Maibach, H. *Handbook of cosmetic science and technology*. 3rd ed. New York: Informa Healthcare; 2009.
- [36] Lautenschläger H. Lipophilic substances - oils and lipids in cosmetic products. *Kosmetik International*. 2004;4:46-8.
- [37] Rabasco Alvarez AM, Gonzalez Rodriguez, L. M. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. *Grasas y aceites*. 2000;51:74-96.
- [38] Kostyuk V, Potapovich A, Stancato A, de Luca C, Lulli D, Pastore S, et al. Photo-Oxidation Products of Skin Surface Squalene Mediate Metabolic and Inflammatory Responses to Solar UV in Human Keratinocytes. *PLoS One*. 2012;7.
- [39] Petrick L, Dubowski Y. Heterogeneous oxidation of squalene film by ozone under various indoor conditions. *Indoor Air*. 2009;19:381-91.
- [40] Mountfort KA, Bronstein H, Archer N, Jickells SM. Identification of oxidation products of squalene in solution and in latent fingerprints by ESI-MS and LC/APCI-MS. *Anal Chem*. 2007;79:2650-7.
- [41] Dzeletovic S, Breuer O, Lund E, Diczfalusy U. Determination of cholesterol oxidation products in human plasma by isotope dilution-mass spectrometry. *Analytical Biochemistry*. 1995;225:73-80.
- [42] Cardenia V, Rodriguez-Estrada MT, Boselli E, Lercker G. Cholesterol photosensitized oxidation in food and biological systems. *Biochimie*. 2013;95:473-81.
- [43] Klanssek JJ, Yancey P, St. Clair RW, Fischer RT, Johnson WJ, Glick JM. Cholesterol quantitation by GLC: Artifactual formation of short-chain sterol esters. *Journal of Lipid Research*. 1995;36:2261-6.
- [44] Lund E, Andersson O, Zhang J, Babiker A, Ahlborg G, Diczfalusy U, et al. Importance of a novel oxidative mechanism for elimination of intracellular cholesterol in humans. *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*. 1996;16:208-12.
- [45] Miao L, Nielsen M, Thewalt J, Ipsen JH, Bloom M, Zuckermann MJ, et al. From lanosterol to cholesterol: Structural evolution and differential effects on lipid bilayers. *Biophysical Journal*. 2002;82:1429-44.
- [46] Bortz JT, Wertz PW, Downing DT. The origin of alkanes found in human skin surface lipids. *Journal of Investigative Dermatology*. 1989;93:723-7.
- [47] Bailey MJ, Bright NJ, Croxton RS, Francese S, Ferguson LS, Hinder S, et al. Chemical characterization of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption ionization, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, mega electron volt secondary mass spectrometry, gas chromatography/mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging: An intercomparison. *Analytical Chemistry*. 2012;84:8514-23.
- [48] Ramotowski RS. Composition of Latent Print Residues. *Advanced in Fingerprint Technology*, HC Lee and RE Gaensslen Eds. 2nd ed. ed: Boca Raton, FL: CRC Press; 2001. p. 63-104.
- [49] Esseiva P, Gaste, L., Alvarez, D., Anglada, F. Illicit drug profiling, reflection on statistical comparisons. *Forensic Science International*. 2011;207:27-34.

Article 5 : Aging of target lipid parameters in fingermark residue using GC/MS: Effects of influence factors and perspectives for dating purposes

Girod, A., Spyratou, A., Holmes, D. et Weyermann, C. (2015). Aging of target lipid parameters in fingermark residue using GC/MS: effects of influence factors and perspective for dating purposes. Science and Justice (accepté avec modification, juillet 2015).

1. Introduction

Fingermarks have been commonly used in forensic investigations for more than a century, essentially for identification purposes [1-4]. However, other useful information could be extracted from fingermarks. For example, the estimation of their age, i.e. the time of their transfer, can be crucial for the resolution of cases. Indeed, this information is directly linked to the relevance of these marks, as it allows determination of whether they were left during the crime or not [5, 6]. It is not uncommon that an identified suspect admits to having been at a crime scene, but claims that the contact occurred at a time different to that of the crime and for legitimate reasons. Despite the recurrence of such issues and the research conducted on this topic, no fingermark dating methodology has yet been validated by the entire forensic community [7-9].

Among the fingermarks dating methodologies proposed so far, the study of the aging of chemical characteristics seems to offer good perspectives because numerous target compounds can be studied using various analytical techniques, as already foreseen by Olsen [10] and later supported by Wertheim [11]. Studies reported that lipids were interesting targets for aging research, as they can be analysed by techniques commonly available in forensic laboratories (e.g., GC/MS or FTIR) and undergo oxidation over time [7-9, 12-15]. Furthermore, reproducible aging patterns following an exponential decay could be detected, particularly for fatty acids, cholesterol and squalene extracted from fingermarks stored under controlled conditions and analysed using GC/MS [14, 15]. However, it was also highlighted that the initial composition and aging of lipids was significantly affected by different influence factors, classified in five groups: the donor, the substrate, the enhancement techniques, the deposition and the storage conditions [13]. Some research using GC/MS were already conducted to study the impact of the donor [15-18], the substrate [15], the application of enhancement technique [17] and the exposition to light [14] on the initial composition and aging of some lipids (particularly fatty acids, squalene and cholesterol). Overall, large variability was observed. The calculation of ratios of compounds using squalene, cholesterol and wax esters was proposed to reduce part of the variability due to donors, substrate and enhancement techniques [15, 17]. However, the efficiency of these ratios still needs to be further tested on larger sets of fingermarks exposed to various influence factors. Based on recent papers proposing a formal practical fingermark dating framework [8, 9], the five groups of influence factors mentioned above can be further categorized as *known* or *unknown* factors. In fact, as it seems reasonable to consider that fingermark dating questions would mostly be raised after the collection, enhancement and identification of the questioned marks, donor, substrate and enhancement techniques can be considered as *known* influence factors. Thus, specific aging models could be built for each new case taking these particular parameters into account, i.e. using comparison fingermarks collected from the identified donor, on the same substrate and applying the same enhancement techniques to the comparison and questioned marks. The variability brought

by these three sources could thus be limited. On the contrary, deposition and storage conditions can generally be considered as *unknown* factors, as they will never be precisely obtained in caseworks. For fingerprint dating perspective, it is therefore particularly important to study the effects of these factors on target compounds (e.g., lipids) and take them into account in aging models.

The aim of the present research was to study the aging of target lipid parameters available in fingerprint residue and exposed to different influence factors using GC/MS. Whether the residue variability reported in the literature could be reduced in such a way that robust aging models could be developed and used for fingerprint dating perspectives was assessed. First, the effects of *known* factors on selected lipid parameters were evaluated over time using principal component analysis (PCA) and univariate regression, in order to collect fundamental knowledge about the variability brought by such factors. Four donors, two substrates (microfiber filters and glass) and one enhancement technique (aluminium fingerprint powder, also called *Argentorat*) were tested. Then, the effects of *unknown* factors on lipid parameters were also studied over time with PCA and univariate regression. Partial least square regression (PLSR) was also used in order to evaluate if multivariate regression was more appropriate to model aging affected by these factors. Two different deposition moments (three months apart) and three different deposition pressures (100g, 500g, 1000g) were tested, as well as three different storage temperatures (15, 20 and 25°C) and two different lighting conditions (darkness and light). Furthermore, in order to evaluate the real potential of such modelling for fingerprint dating purposes, blind analyses of eight test fingerprints were carried out and their age was estimated using the relevant PCA, univariate regression and PLSR models.

2. Material and methods

2.1 Sampling: donors, deposition protocol and data sets

Four different donors were selected for this study, based on their availability during the different research phases. All donors were Caucasian, non-smoker and omnivores who had no diagnosed metabolic disease. Furthermore, these donors were classified based on a recent study proposing a donor classification based on their fingerprint lipid composition [18] (Table 1).

Name	Donor classification	Sex	Age	Cosmetics
A	Medium-rich	F	26	No
B	Medium-rich	M	27	Face cream
C	Medium-poor	F	27	Face cream
D	Poor	F	32	No

Table 1: Characteristics of the fingerprint donors

All the fingerprints collected for this study were deposited on 25 mm diameter glass microfiber filters (Whatman, Böttmingen, Switzerland) or on glass microscope slides (VWR international SA, China) according to the following deposition protocol:

1. The donors were asked to follow their tasks normally before deposition. The only condition was to avoid hand washing with soap within the last 45 min preceding the deposition.

2. Both thumbs were gently rubbed on the forehead, miming a natural movement.
3. The time of deposition was maintained at 15 s and each fingermark was deposited on a kitchen scale to obtain the desired pressure (variations of ± 50 g were observed). During each deposition session, the right and left thumbs were collected.

After deposition, some fingermarks were directly analysed ($t = 5-10$ min) and others were aged under different storage conditions up to around one month before analysis. For each age, two fingermark specimens were analysed. As mentioned in the introduction, seven influence factors were studied in this work (i.e. donor, substrate, enhancement, deposition moment, deposition pressure, temperature and lighting) and blind tests were also conducted. Table 2 summarized the acquired data sets.

When one influence factor was tested, the others were fixed to the following standard values (unless other precisions are given under *Description* in Table 2):

- Substrate: paper
- Enhancement: none
- Deposition moment: fingermarks used in a specific data set were left within one month
- Pressure: 500g
- Temperature: 20°C (climate chamber)
- Lighting: complete darkness

# sets	Tested factors	Description	Aging [days]
1	Donors 3 different donor types	Donors A and B: medium-rich Donor C: medium-poor Donor D: poor	0-33 0-28 0-27
2	Substrates Microfiber filters or glass	Donors A and B	0-33
3	Enhancement Powdered with <i>Argentorat</i> or not enhanced	Donor C Fingermarks left on glass and stored in the dark or exposed to a normal circadian cycle	0-36
4	Deposition moments In April 2012 or in July 2012	Donor C	0-24
5	Pressure 100g, 500g or 1000g	Donor D	0-29 (1000g) 0-27 (100+500g)
6	Temperature 15°C, 20°C or 25°C	Donors A and B Fingermarks left on paper or glass within 3 months	0-35 (20+25°C) 0-32 (15°C)
7	Lighting Dark or normal circadian cycle	Donor C Fingermarks left on glass and not enhanced or powder-enhanced (This set actually corresponds to set #3)	0-36
8	Blind tests 8 test fingermarks	Donor C Fingermarks left on glass and stored in an office under unknown temperature and lighting conditions. Ages evaluated using models of set #7 without enhancement, as this set corresponds to the known influence factors of the test fingermarks (i.e. donor, substrate and enhancement)	Unknown Max. 36 days

Table 2: Description of the data sets collected to study the effects of different influence factors on the aging of target lipid parameters (sets #1-7) and to evaluate the robustness of aging models using test fingermarks of unknown ages (set #8).

It is important to note that the effects of enhancement techniques (sets # 3) were tested using the *Argentorat* powder (Paine Spurensicherung, Arni, CH) because this technique is

one of the most widely used on non-porous surfaces such as glass [4]. The application of the powder was made when the fingerprints reached the desired age and analysis was then conducted around 30 minutes after enhancement. Concerning the lighting conditions (sets #3 and 7), the fingerprints stored in the dark were put in closed boxes kept in an air-conditioned laboratory. The fingerprints exposed to light were stored in an open box in the same laboratory close to the window, being thus exposed to light during the day and to darkness during the night (normal circadian cycle). Finally, it should be highlighted that, as the analyses were conducted using GC/MS, the fingerprint specimens were destroyed. New specimens were thus analysed for each age group. This added some uncontrollable variability to each data set, due to the variations of the initial composition of fingerprints [12, 13, 18].

2.2 Fingerprint analysis and target compounds (procedures based on [18])

For extraction of the fingerprints left on microfiber filters, the substrates were immersed in capped glass vials (32 mm x 11.6 mm, purchased from Laubscher, Geneva, Switzerland) filled with 1.5mL dichloromethane (99.99%, purchased from Fisher Scientific, Wohlen, Switzerland) for 60 s and then removed. To extract the fingerprints left on glass, a microfiber filter was taken using forceps, immersed in dichloromethane and rubbed against the glass surface in order to collect the fingerprint residue. The microfiber filter was then immersed in a capped glass vial filled with 1.5mL dichloromethane for 60 s and removed. A second microfiber filter was taken with forceps and dry rubbed against the glass to maximise the amount of the extracted residue. This second microfiber filter was also immersed in the same vial as previously described, for 60 s and removed. In order to concentrate the extracted residue, the dichloromethane was evaporated from each sample under a stream of nitrogen until only a few microliters were left. The remaining liquid was transferred into an insert of 50 mL installed on a spring (inserts and springs purchased from Laubscher, Geneva, Switzerland) and evaporated to dryness under a stream of nitrogen. The residue was then dissolved in 20 mL of dichloromethane containing an internal standard (0.05 mg/mL of 1-decanol, purchased from Sigma-Aldrich, Buchs, SG, Switzerland). The internal standard was chosen based on its retention time and its similarity with the targeted compounds.

For powder-enhanced fingerprints on glass, the same steps were conducted until the second microfiber filter was removed; a filtration step was included at this point in order to avoid injecting carbon contaminants on the GC column. The dichloromethane containing the extracted residue was thus first put into a syringe with a head filter of RC 0.45µm provided by Laubscher (Geneva, Switzerland) and then injected into a new, clean vial before concentration and inclusion of the internal standard.

Blank samples (clean microfiber filters and clean microscope slides) were also extracted and analysed for each analysis run.

The composition of the collected fingerprints was analysed using a gas chromatograph Clarus 500 equipped with an autosampler and coupled with a mass spectrometer Clarus 560 in electron impact (EI) mode maintained at 230 °C, both instruments from PerkinElmer. The column used for the analysis was an HP5- MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 mm from Agilent and the carrier gas was helium with a constant flow of 1 mL/min. Sample quantity of 2 mL was injected in splitless mode using a purge time of 1.5 min through the injector maintained at a

temperature of 250°C. The temperature program used was: 80°C for 1 min, followed by an increase from 80 to 230°C at a rate of 10°C/min, isothermal step at 230°C held for 2 min, an increase from 230 to 290°C at a rate of 6°C/min and then from 290 to 320°C at a rate of 3°C/min and finally a last isothermal step at 320°C for 2 min. A solvent delay of 3.6 min was applied and the transfer line temperature was maintained at 300 °C. The mass analyser used was a quadrupole maintained at 150°C and set in scan mode between 40 and 550 m/z.

To ensure the result quality, a control solution containing representative lipids and the internal standard (1-decanol, 0.05 mg/mL) was injected and analysed every week. Control charts were maintained in accordance with the literature [22, 23]. The selected representative compounds were squalene (1 mg/mL), cholesterol (1 mg/mL), myristyl palmitoleate (0.1 mg/mL), and palmityl palmitate (0.1 mg/mL). The sterols were purchased from Sigma-Aldrich (Buchs, SG, Switzerland) and the wax esters from Nu-Chek Prep (Elysian, MN).

Compounds found in the chromatograms were qualitatively identified using mass spectra information, comparison with reference substances and the NIST05 database. Ten target lipids proposed in a previous research [18] were studied in this work, as they were identified in all analysed fingermarks, showed reasonable abundance (S/N > 10) and good resolution. These characteristics indicate good target compounds for fingerprint dating purposes [8, 9]. Furthermore, three squalene derivatives (SD1, SD2 and SD3) that were also identified in this previous study were added for a total of 13 target lipids, called *aging variables* or *parameters* hereafter (Table 3). Target ions were selected for each compound to be able to identify them automatically in all chromatograms. The base peak, i.e. the most abundant peak, was selected as target ion and when necessary, qualifier ions were used to help identification process (Table 3).

Rt (min)	Aging parameters	Abbr.	MW	Targets (qualifiers)	Type
11.822	Isopropyl dodecanoate	IPD	242	60 (102, 201)	WE
14.189	5,9,13-trimethyl-tetradeca-4,8,12-triene-al	SD1	248	69	SD
19.437	4,8,13,17,21-tetramethyl-octadeca-4,8,12,16,20-pentaene-al	SD2	316	69	SD
25.419	4,9,13,17-tetramethyl-octadeca-4,8,12,16-tetraeneal	SD3	384	69	SD
26.053	Squalene	SQUAL	410	69	STprec
29.447	Cholesterol	CHOL	386	145 (368, 386)	ST
29.594	Myristyl palmitoleate	MPO	450	236	WE
29.854	Myristyl palmitate	MP	452	257	WE
32.088	Palmityl palmitoleate	PPO	478	236	WE
32.348	Palmityl palmitate	PP	480	257	WE
33.088	Wax ester 1 (WE [17:0, 16:1])	WE1	492	236	WE
34.802	Stearyl palmitoleate	SPO	506	236	WE
37.663	Wax ester 2 (WE [20:0, 16:1])	WE2	534	236	WE

Table 3: Characteristics of the target lipid parameters studied in this research. The following abbreviations and indications were used: Rt: retention time, MW: molecular weight, WE: wax esters, ST: sterol, STprec: ST precursor, SD: squalene derivatives, WE (A:B, C:D): A: # of carbons in fatty alcohol, B: # of double bonds in fatty alcohol, C: # of carbons in fatty acid, D: # of double bonds in fatty acid.

2.3 Processing steps

2.3.1 Data pre-processing

All the data sets were pre-processed in an attempt to reduce the variability of the data induced by the natural intra-variability of fingermarks specimens [12, 13, 15, 18] and by the preparation and analysis steps [24]. Six basic pre-processing combinations often encountered in forensic literature were tested [18, 25-32]: normalisation to the internal standard (NormIS), normalisation to the sum of all targets except squalene (NormSum)¹, NormIS + standardisation (STD), NormIS + square root (sq.root), NormSum + STD and NormSum + sq.root. It was observed that the best pre-processing method was NormSum + sq.root. Furthermore, it was also tested if all target lipids were useful in the sum. As good results were actually obtained using only IPD, SD1, SD2, SD3, CHOL, MPO and MP, only these compounds were included in the sum of the selected pre-processing (Equation 1).

$$\text{NormSum} + \text{sq.root} = \sqrt{\frac{\text{PA}_{\text{TC}_i}}{\sum \text{PA}(\text{IPD}, \text{SD1-3}, \text{CHOL}, \text{MPO}, \text{MP})}} \quad (\text{Equation1})$$

where PA = peak area and TC_i = target lipids i .

2.3.2 Chemometrics

Using the software The Unscrambler® X (version 10.3, Camo ASA, Oslo, Norway) and Origin® 8.1 (Academic), several statistical treatments were carried out on the pre-processed data sets (Table 4):

# sets	Applied statistics
1 – 3 <i>known factors</i>	PCA and univariate exponential linear regression
4 – 7 <i>unknown factors</i>	PCA, univariate exponential linear regression and PLSR
8 <i>test fingermarks</i>	Age estimation applying models from data set #7 and using: SIMCA based on PCA models Regression parameters (univariate and PLSR)

Table 4: Statistics applied on the different data sets collected in this study

PCA is a commonly used multivariate unsupervised classification chemometric technique. It allows reducing the dimension of multivariable data sets through the calculation of new latent variables called principal components (PCs), which are linear combinations of the original variables [33]. Thus, PCA allows detecting sample groups and studying their spread along the different PCs. By studying the coefficients of the linear combinations associated with each PC (i.e. loading plots), the variables influencing the observed separations can also be identified. Furthermore, PCA can be combined with Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA) in order to predict the membership of a new sample (a questioned fingermark) to one class (age). When conducting SIMCA, a general PCA has first to be performed on the entire data set in order to identify sample classes. Then, new PCAs are computed for each identified sample class. Finally, by comparing the residual variance of a

¹ Squalene was the most abundant compounds in fingermark residue. Thus, in order to avoid its influence to significantly affect the sum, it had to be removed from it. This process is also applied in drug profiling, where the major compounds are often excluded from the sum [30].

new sample to the average residual variance of the samples used to make up the different classes, it is possible to obtain a direct measure of the similarity of the new sample to one class or another. Validation processes of PCA and SIMCA were conducted by internal cross-validation in this study [24].

Exponential regressions based on one aging parameter (univariate statistics) were already reported as fitting the aging of forensic traces, as for examples gunshot residue [21], ink [19, 28] and fingermarks left and aged in controlled conditions [15]. In this study, the choice was made to test two exponential regressions: simple exponential regression (*Expdec1* in Origin®) and exponential linear combination regression (*Explinear* in Origin®). Overall better results were obtained using the *Explinear* function and only this regression will thus be shown in the results (Equation 2). The parameter p_1 corresponds to the offset and $1/p_2$ to the slope of the exponential part of the curve, while the parameter p_3 is the offset and p_4 the slope of the linear part of the curve. These regression parameters and their respective errors can furnish an age estimation of a questioned fingermark, based on its y-value and confidence intervals [8, 9], for example at 99%. The lower and upper limits of the confidence interval can be used in order to furnish respectively a minimal and/or maximal age, depending of which limit is crossed by the y-value of the questioned fingermark.

$$y = p_1 e^{-x/p_2} + p_3 + p_4 x \quad (\text{Equation 2})$$

PLSR is a frequently used multivariate supervised chemometric technique, well adapted to multivariate and highly correlated datasets [34]. While similar to PCA, the main difference is that the dependant variables Y (in this study, the ages) are known. PLSR models simultaneously both the X- and Y-matrices to find new X-variables (independent or predictive variables) that will best predict the Y-variables, using linear transformations. These new latent variables are generally called PLSR components [24]. The root mean square errors (RMSE) and the coefficients of determination (R^2) for calibration and prediction allow evaluation of the robustness of the models. Such models can be used to predict the ages of new samples and the prediction errors are computed using the standard equations for x error calculation of linear regressions [22]. PLS validation was conducted using internal cross-validation [24].

3. Results and discussion

3.1 Selection of aging parameters

As mentioned above, 13 aging variables were selected for this study. Univariate analyses (i.e. univariate exponential regression) were thus conducted separately for each parameter. However, it was noted that the best results were obtained using the pre-processed SQUAL. This is probably due to the fact that this variable was the most abundant in all analysed residue, which allowed more detailed observations to be made. Thus, this results' section will only present the univariate statistics obtained using the pre-processed variable SQUAL.

Concerning the multivariate analyses (i.e. PCA and PLSR), all the 13 pre-processed lipids (i.e. aging variables) were firstly computed to build the models. However, the loading plots indicated that SQUAL was the only variable influencing the results. This was due to the fact that its value was larger than all the other variables. As this could lead to biased analyses [23, 24, 30], a reduction factor of 20 was applied on the SQUAL value after the pre-processing step in order for all the variables to be on a same scale. The scaled models were

then computed and the loading plots indicated six parameters having a major impact on the results: IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL. The multivariate models were thus computed using only these six variables.

In summary, from the 13 aging parameters firstly selected, the six following were eventually selected and pre-processed: IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL. MPO and MP were also used but only for the definition of the sum calculated at the denominator of the applied pre-processing (see Equation 1). The five other lipids were all wax esters and the conducted analyses showed that they were not useful for this study. This result may be due to the irregular presence of these compounds in older fingermark specimens, thus introducing variability preventing relevant results from being obtained.

3.2 Effects of *known* factors: donors, substrate and enhancement techniques

Aging models built for casework dating purposes can include the specific values of *known* factors. Thus, this section focused on investigating the impact of these factors on the selected aging variables using PCA and exponential linear regressions.

3.2.1 Donors (set #1)

In order to evaluate the effects of the donors on the selected aging parameters, fingermarks of the four selected donors were collected and aged following the fixed standard values.

The PCA computed using the selected six variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL showed that fingermarks were grouped by donors' type but not by age (Figure 1). In fact, fingermarks from Donors A and B were grouped together in the left superior part of the PCA and could not be differentiated, which can be explained by the fact that they both belong to the same donor category, i.e. "medium-rich". Then, fingermark specimens of Donor C ("medium-poor") formed a separated group in the left inferior part of the PCA, differentiable from Donors A and B based on the PC-2. This PC accounted for 7% of the total variance and was mainly influenced by SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL. Finally, samples of Donor D were all gathered together and completely separated from the other groups on PC-1, which accounted for 84% of the total variance and was mainly influenced by IPD. Thus, the large variability observed on PC-1 represented the differences in donor type, "medium-rich" and "medium-poor" donors being on the left of the PCA and "poor" donor being on the right. The observations made based on this PCA highlighted that the effects of the donors' type on the selected variables were larger than the aging effects, as no aging patterns were visible over 27 to 33 days.

Using the value of the pre-processed SQUAL (aging parameter), an exponential linear regression could be fitted on the fingermarks of each donor. Figure 2 illustrated the obtained results for one donor of each type only (Donors A, C and D), in order to facilitate the visualisation (as Donor B curve was similar to Donor A). Aging patterns showed good exponential linear decay for each donor, particularly for Donors A and D ($R^2=0.96$ and 0.94 respectively), Donor C presented a slightly poorer fit ($R^2=0.88$). However, it was observed that the initial value of the aging parameter was different between the donors' class: the highest value was obtained in the fresh fingermarks of Donor A, then in those of donor C and the smallest value was observed for Donor D. Furthermore, while the "medium-rich" Donor A and the "medium-poor" Donor C showed aging pattern until 28 days old and above, no more aging were visible after 14 days for the "poor" Donor D. Exponential linear regression

thus allowed observing aging patterns but highlighted large differences due to donor, as PCA did.

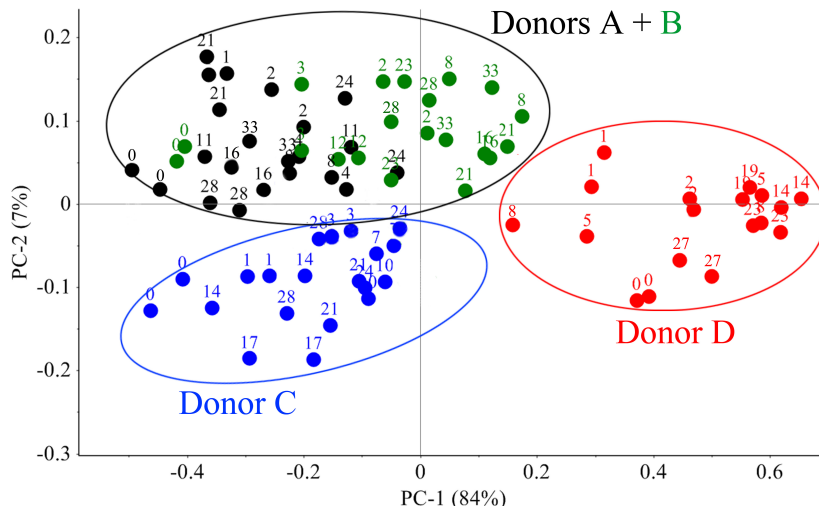


Figure 1: PCA of fresh and old fingermark specimens from different donors left on filters and aged in the fixed standard conditions. Fingermarks of “medium-rich” Donors A (black) and B (green) were aged from 0 to 33 days, fingermarks of the “medium-poor” Donor C (blue) were 0 to 28 days old and fingermarks of the “poor” Donor D (red) were aged from 0 to 27 days. Groups were observed based on the type of donor, but not on the age of the fingermarks (the numbers above the points are the fingermark age in days).

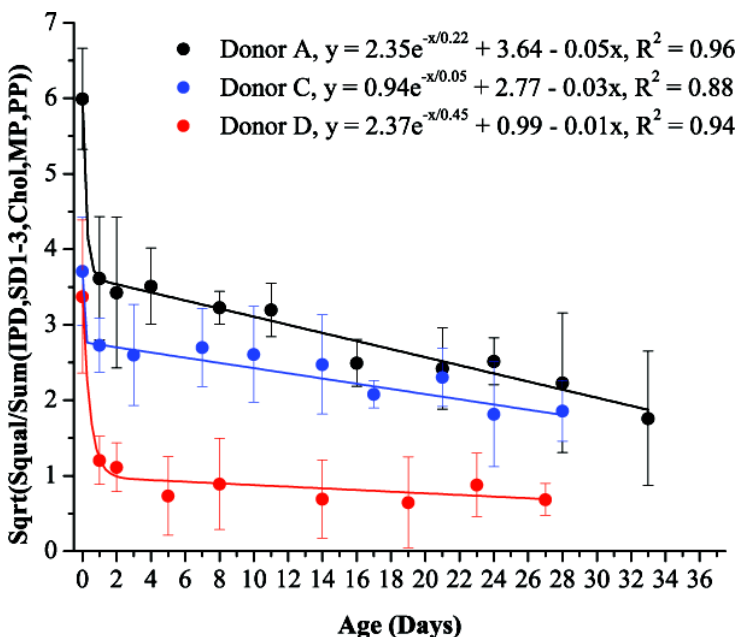


Figure 2: Exponential linear regressions of fingermarks from Donor A (“medium-rich”, black), C (“medium-poor”, blue) and D (“poor”, red) left on filters and aged in the fixed standard conditions. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter and good fits were visible for each donor. Differences in the value of the parameter were due to donors’ class and induced different aging dynamics.

3.2.2 Substrate (set #2)

The effects of substrates on the selected aging parameters were studied leaving fingermarks on microfiber filters and glass. The deposition and storage conditions of the fingermarks were fixed at the standard values. As similar results concerning substrate effects were obtained for each donor, the results are illustrated in this section using only Donor A.

The PCA computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL

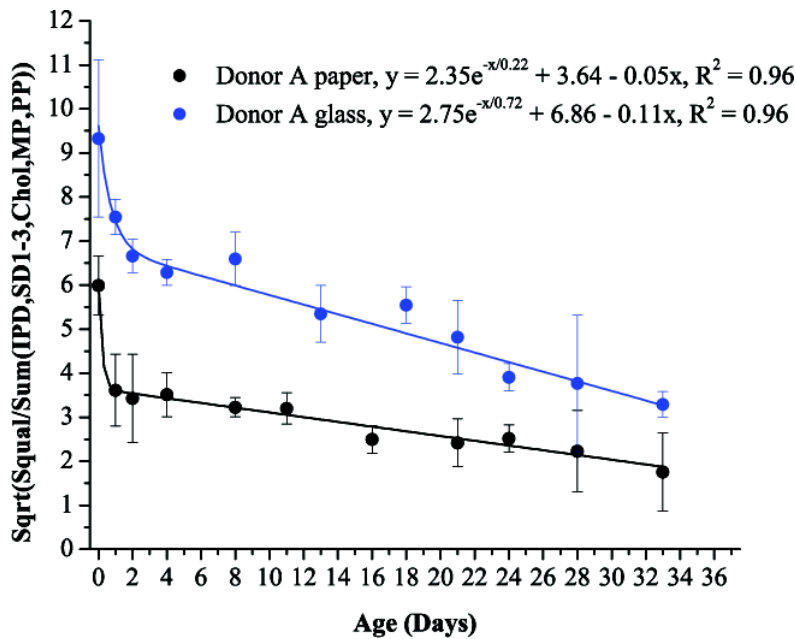


Figure 4: Exponential linear regressions using fingerprints from Donor A (“medium-rich”) left on glass (blue) or microfiber filter (black) and aged in the fixed standard conditions. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter and good fits were visible on each substrate. Differences in the initial value of the parameter were observed between substrate and induced different aging dynamics.

3.2.3 Enhancement (set #3)

The effects of aluminium powder application (*Argentorat*) on the targeted aging parameters over time were studied using the “medium-poor” Donor C. Fingermarks were left on glass, the deposition conditions were fixed at the standard values and they were left to age at 20°C in the dark or exposed to a normal circadian cycle. However, as similar results concerning the effect of enhancement were obtained when fingerprints were stored under both lighting conditions, the results are illustrated using only the fingerprints stored in the dark.

The PCA computed using the six selected aging variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL showed two clear groups corresponding to enhanced and not enhanced fingerprints, but no age tendency could be observed (Figure 5). This separation occurred principally on the PC-1, which accounted for 68% of the total variance and was influenced by the six variables. PC-2 accounted for 14% of the total variance but no clear grouping tendency could be observed and this variance was probably due to the uncontrollable variability of fingerprints [12, 13]. The observations made based on this PCA highlighted that the effects of the application of enhancement powder affected the studied aging variables in such a way that aging effects were not visible.

Based on the value of the pre-processed SQUAL (aging parameter), an exponential linear regression could be fitted based on the enhanced and not-enhanced fingerprints (Figure 6). Aging patterns were visible for powdered and non-powdered fingerprints and showed good exponential linear decay ($R^2=0.94$ and 0.97 respectively) corresponding to what was observed for fingerprints left on glass (section 3.2.2). However, it was observed that the initial value of the aging parameter was different: a much higher value was obtained for non-enhanced fingerprints than for enhanced ones, as already highlighted in the literature [17]. This difference in the initial composition was probably due to the filtration steps necessary to analyse enhanced fingerprints and also affected the aging decay. In fact, while the non-

enhanced fingermarks showed aging pattern until 36 days, no further aging was visible after 10 days for powder-enhanced fingermarks. Exponential linear regression thus allowed observing aging patterns but also highlighted large differences due to the application of enhancement powder.

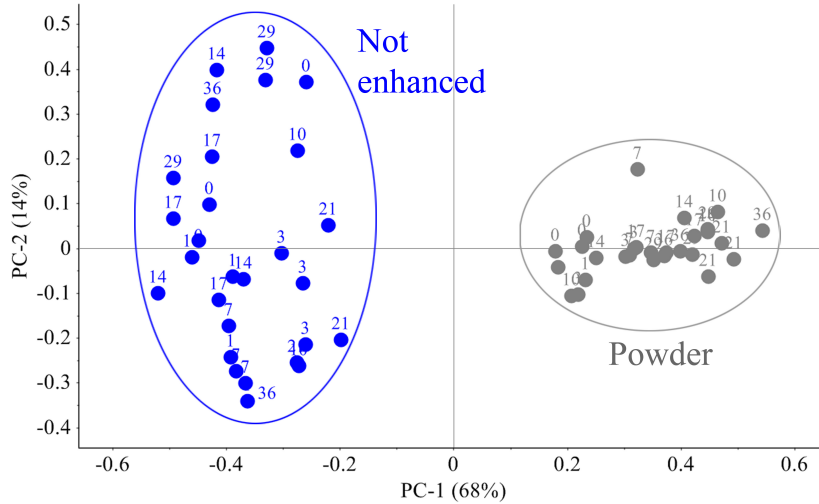


Figure 5: PCA of fresh and old fingermark specimens from Donor C (“medium-poor”) left on glass, aged in the fixed standard conditions and powdered (grey) or not (blue) before analysis. Fingermarks were aged from 0 to 36 days. Groups were observed based on the presence of powder before analysis or not, but not on the age of the fingermarks (the numbers above the points are the fingermark age in days).

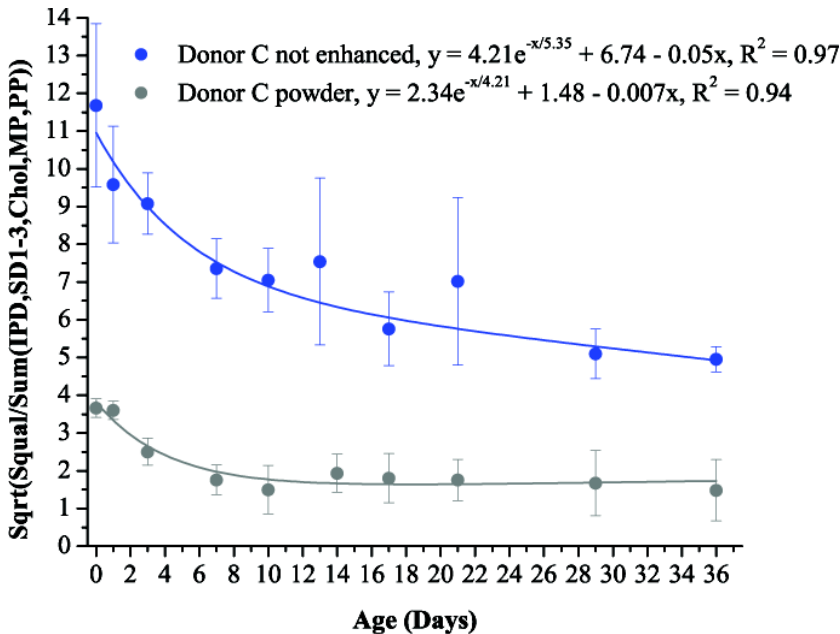


Figure 6: Exponential linear regressions of fingermarks from Donor C (“medium-poor”) left on glass, aged in the fixed standard conditions and powdered (grey) or not (blue) before analysis. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter and good fits were visible for each curve. However, large differences in the initial values of the aging parameter were observed due to the powder and induced different aging dynamics.

3.3 Effects of *unknown* factors: deposition moment and pressure, temperature and lighting conditions

It is essential that aging models built for casework dating purposes show robustness to the effects of *unknown* factors. This section investigated the impact of some of these factors on the selected aging variables. The possibility to build robust aging models using chemometrics commonly used in other forensic areas, i.e. PCA, exponential linear regressions and PLSR,

was also studied. This allowed evaluating the potential of these modelling techniques for fingerprint dating purposes.

3.3.1 Deposition moment (set #4)

The effects of deposition moments, i.e. at which period a fingerprint was left, were studied using fingerprints of donor C (“medium-poor”) left in April (C1) or July (C2) of the same year. The deposition and storage conditions were fixed at the standard values.

The PCA computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL showed an age separation between fingerprints at 0, < 10 and ≥ 10 days old (Figure 7). The younger fingerprints were mainly grouped in the upper part of the PCA, while the older were in the lower part. This age separation was mainly due to PC-2, which accounted only for 7% of the total variance. This means that even if the variability due to age was visible, it represented a very small part of the data set variance. PC-2 was influenced by SD1, SD2 and SD3; the squalene derivatives were thus responsible for the visible aging groups. Far more variability was accounted by the PC-1 (87%), which was influenced by IPD, SQUAL and CHOL. It was responsible for a separation corresponding to the moment at which the fingerprints were left. In fact, the fingerprints left in April (C1) were mainly grouped on the left of the PCA, while July samples (C2) were gathered together on the right. Only the 0 day old samples of C1 and C2 were grouped together on the left. This observation did not mean that no differences existed between fresh fingerprints left at different deposition moments, but that these differences were less important than the differences due to aging. Thus, the PCA presented in Figure 7 highlighted that the deposition moment affected the selected variables, but that this influence factor still allowed the observation of aging effects.

Based on the value of the pre-processed SQUAL (aging parameter), an exponential linear regression could be fitted on each set (C1 and C2) as illustrated in Figure 8A. These regressions showed very good fits ($R^2 = 0.94$ and 0.99 respectively) and similar aging decays were observed on each curve. However, the initial value of the aging parameter was different for each deposition moment and affected the aging dynamics. Exponential linear regression thus allowed observing aging patterns, as PCA did, but also highlighted differences in the initial value of the parameter due to the deposition moment, which was not visible with PCA. Furthermore, in order to study the possibility of building a relevant aging model combining both tested deposition moments (as this factor would not be precisely known in caseworks), an exponential linear regression was fitted using C1 and C2 fingerprints together (Figure 8B). An aging decay showing a good fit ($R^2 = 0.95$) was observed, but large standard deviations were visible for each age. The calculated confidence intervals at 99% were large, principally because of these large deviations. These results highlighted the importance to consider the deposition moment as significant influence factor while developing fingerprint dating methodologies based on univariate regressions.

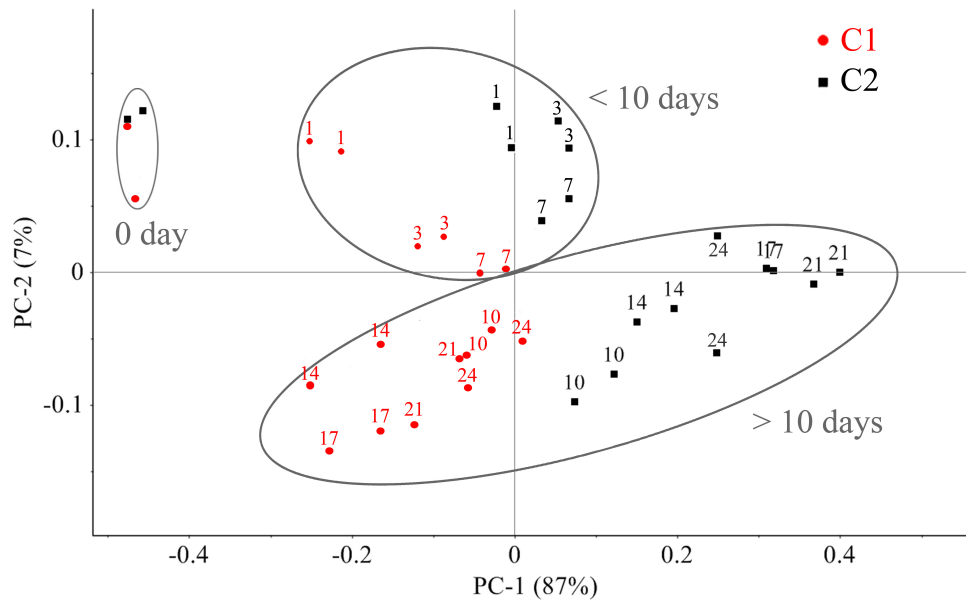


Figure 7: PCA of fresh and old fingermark specimens from Donor C (“medium-poor”) left on microfiber filters in April (C1, red circles) or in July (C2, black squares) and stored in the fixed standard conditions. Fingermarks were aged from 0 to 24 days. Three groups based on fingermark age were visible: 0, < 10 or ≥ 10 days old (the numbers above the points are the fingermark age in days). However, a separation due to deposition moment was also visible, as C1 were mainly grouped on the right and C2 on the left of this PCA.

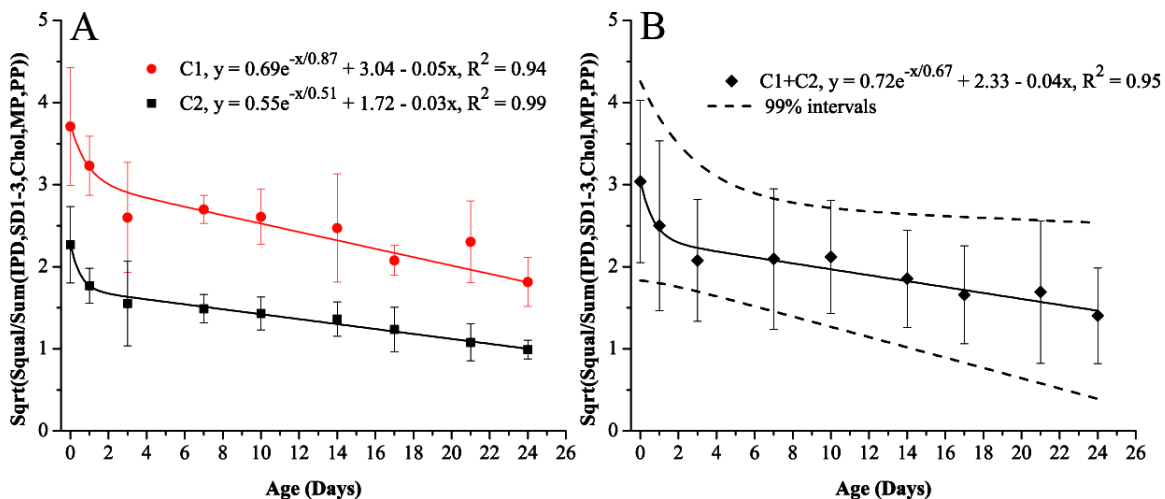


Figure 8: Exponential linear regressions using fingermarks of Donor C (“medium-poor”) left on microfiber filters in April (C1) or in July (C2) and stored in the fixed standard conditions. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter. A) Regressions computed for C1 (red circles) and C2 (black squares) fingermarks. Good aging decays were obtained for both deposition moments, but large differences in the initial value were observed and induced different aging dynamics. B) Regression when combining C1 and C2. A good aging decay was observed, but large standard deviations were visible.

Finally, PLSR was computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL (Figure 9). The obtained model showed good linearity ($R^2 > 0.8$) and the Root Mean Square Errors of Calibration (RMSEC) and Validation (RMSEV), expressing the general model fitting, were good (respectively ± 3.11 days and ± 3.71 days). Fingermarks of 0, 1 and 3 days old could not be separated from each other's but were completely differentiated from fingermarks of 10 days old and older. On the contrary, fingermarks of 7 days old showed a larger spread and could be included in younger or older fingermarks. This model can thus reliably differentiate ≤ 3 or ≥ 10 days old fingermarks. This result is similar to the observations made using PCA (Figure 7) and highlighted the capacity of PLSR to model aging in a promising way, even when fingermarks were left at different deposition moments.

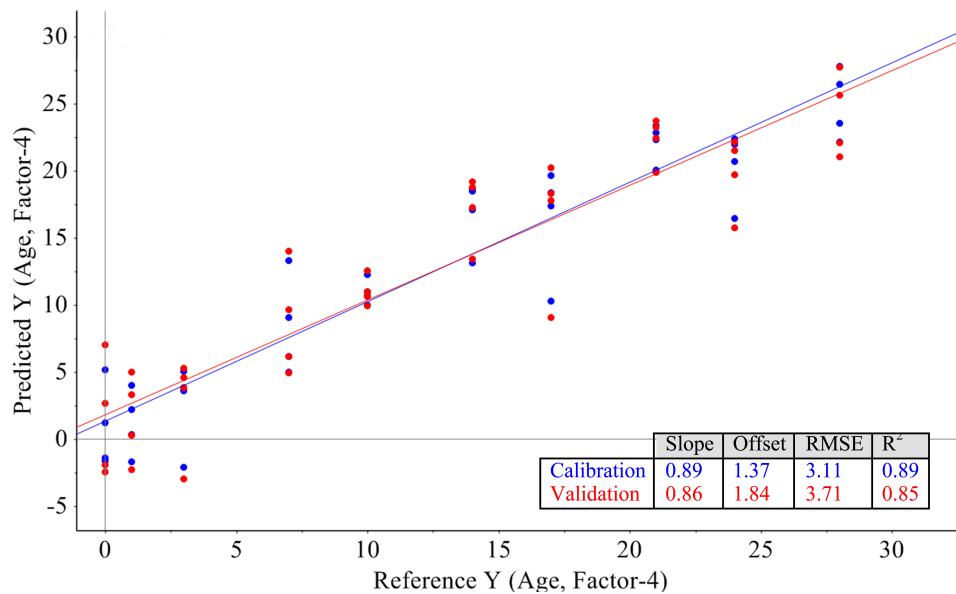


Figure 9: PLS regression using fingermarks of Donor C (“medium-poor”) left on filters in April or in July and stored in the fixed standard conditions. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points were calculated and good fits were obtained. Fingermarks of 0, 1 and 3 days old could be differentiated from those of 10 days old and older. However, significant spreading due to different deposition moments was visible.

3.3.2 Pressure of deposition (set #5)

The effects of the deposition pressure on the selected aging parameters were studied using fingermarks of Donor D (“poor”) left at 100, 500 or 1000 ± 50g. The other deposition and storage conditions were fixed at the standard values.

The PCA computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL showed an age separation between ≤ 8 and > 8 days old fingermarks (Figure 10). The younger fingermarks were visible in the right part of the PCA, while the older ones were grouped in the left part. Thus, this age separation mainly happened on PC-1 (accounting for 84% of the total variance) and was due to all the six variables. However, it should be noted that the younger fingermarks were very widely spread, particularly those at 0 days. As this spreading was not due to pressure, this observation is most likely due to the uncontrollable initial intra-variability of the fingermark specimens [12, 13]. PC-2 accounted for 11% of the total variance but no relevant grouping was observed on this axis. This variability was thus probably again due to the uncontrollable intra-variability of fingermark specimens. Furthermore, no groups based on the deposition pressure were observed in this PCA. Thus, the deposition pressure did not seem to significantly affect the selected variables using PCA, as groups could be formed based on fingermark age but not based on the applied pressure.

Based on the value of the pre-processed SQUAL, an exponential linear regression could be fitted on each pressure, as illustrated in Figure 11A. The 500 and 1000g regressions showed good fits ($R^2 = 0.94$ and 0.98 respectively), while the 100g regression was poorer ($R^2 = 0.75$). Furthermore, differences in the initial value of the aging parameter due to the different pressures were also noted and affected the aging decay. In fact, aging was visible until around 18 days for 1000g fingermarks, while aging tendencies stopped after around 14 days for 500g and 5 days for 100g fingermarks respectively. Exponential linear regression thus allowed aging patterns to be observed, as PCA did, but also highlighted differences in the initial value of the aging parameter due to the deposition pressure, which was not the case using PCA. Furthermore, in order to study the possibility of building a relevant aging model

combining the three tested deposition pressures (as this factor would not be precisely known in caseworks), an exponential linear regression was fitted using 100, 500 and 1000g fingermarks together (Figure 11B). An aging decay showing a good fit ($R^2 = 0.95$) was observed, but only until around 4 days, because the curve flattened after this point. This is likely due to the type of donor used (“poor”). In fact, as this donor left little material in the fresh fingermark residue, aging probably became difficult to observe, because compound amount diminished over time. Relatively small standard deviations were visible for each age, and the calculated confidence intervals at 99% included them all. Pressure is thus not a factor largely influencing the creation of fingermark aging regression model, which is a positive result for the development of fingermark dating methodologies based on univariate regressions.

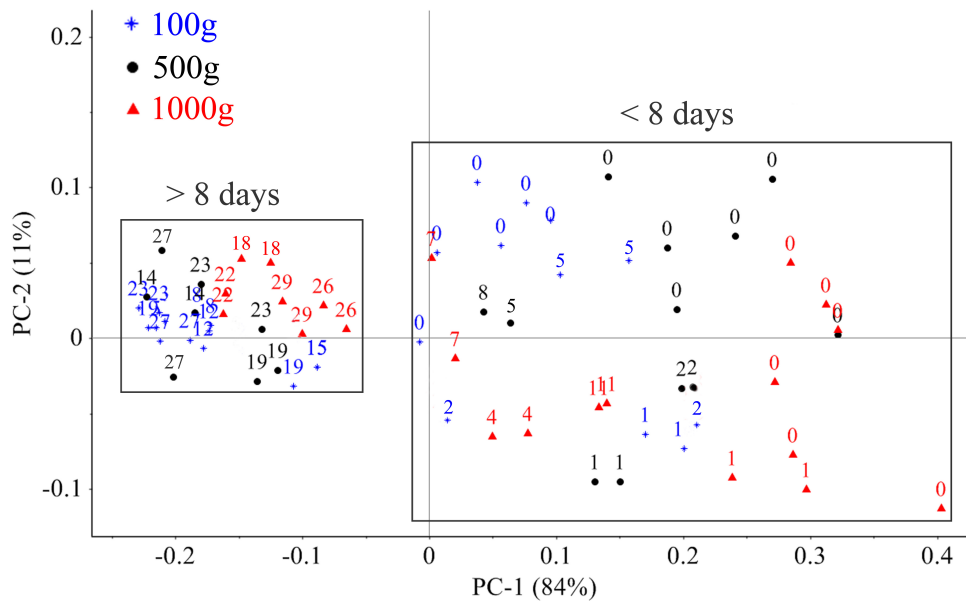


Figure 10: PCA of fresh and old fingermark specimens from Donor D (“poor”) left on filters at 100 (blue stars), 500 (black circles) or 1000g (red triangles) and stored in the fixed standard conditions. Fingermarks were aged from 0 to 27 (100 and 500g) or 29 (1000g) days. Two groups based on fingermark age were visible: ≤ 8 and > 8 days old (the numbers above the points are the fingermark age in days). No separation based on deposition pressure was observed.

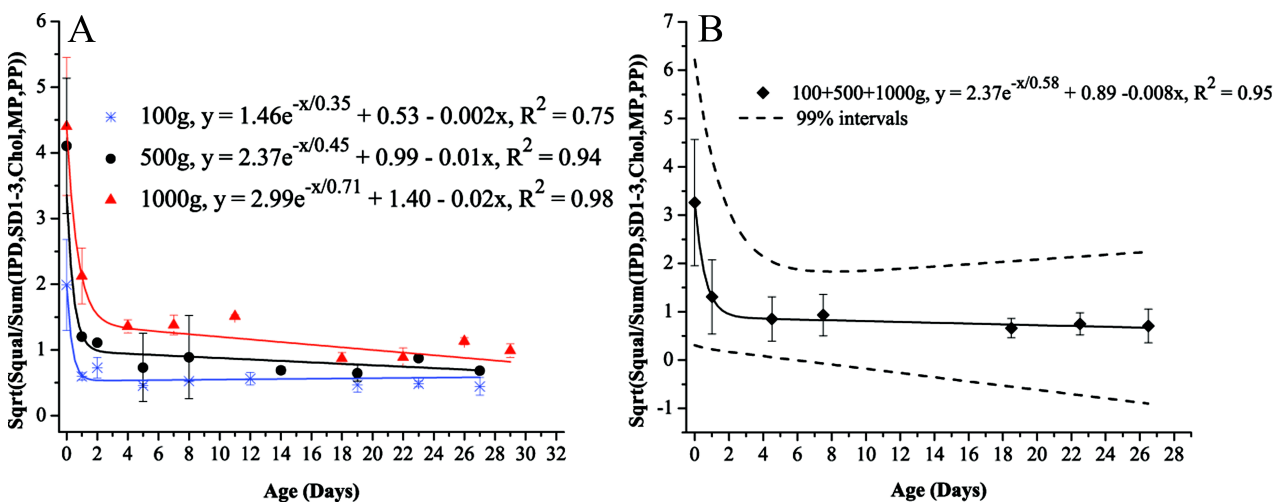


Figure 11: Exponential linear regressions using fingermarks of Donor D (“poor”) left on filters at 100, 500 or 1000g and stored in fixed standard conditions. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter. A) Regressions computed for fingermarks left at 100g (blue stars), 500g (black circles) and 1000g (red triangles). Aging decays were visible at each pressure, but the initial values were different and affected the aging dynamics. B) Regression obtained using the three pressures. An aging decay was visible until around 4 days. Confidence intervals at 99% included the standard deviations.

Finally, PLSR was computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL (Figure 12). The obtained model showed a very poor fit for calibration and validation ($R^2 = 0.52$ and 0.48 , respectively) and large spreading was visible for each age. The Root Mean Square Errors of calibration (RMSEC) and validation (RMSEV), were relatively high (respectively ± 6.72 days and ± 7.13 days). Because of the large spreading observed at each age, fingermark ages could not be differentiated. These results are poorer than the separation obtained by PCA and the regression obtained using an univariate exponential linear function. This highlighted that PLSR did not show good robustness to model aging when very different pressures were applied.

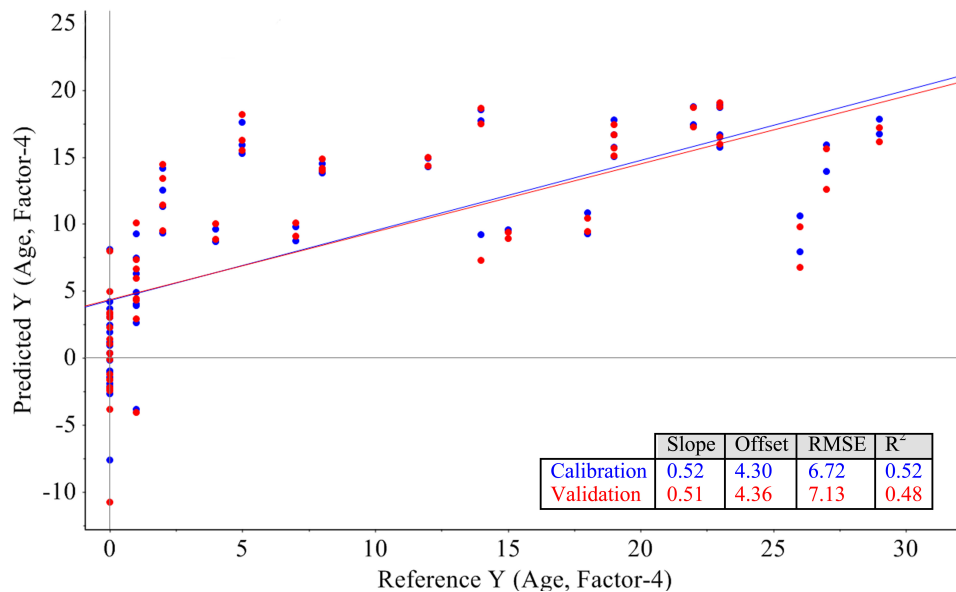


Figure 12: PLS regression using fingermarks of Donor D (“poor”) left on filters at 100, 500 or 1000g and stored in the fixed standard conditions. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points were calculated and poor fits were obtained ($R^2 = 0.52$ and 0.48 , respectively). Significant spreading due to difference in deposition pressures was visible for each age and no age could be clearly separated from another.

3.3.3 Temperature conditions (set #6)

The effects of storage temperature on the selected aging parameters were studied using fingermarks stored at 15, 20 or 25°C. These samples were left at the standard pressure on glass or microfiber filters and aged in the dark. As similar observations were made concerning temperature effects between different donors and substrates, this section illustrates the results using fingermarks of Donor B left on microfiber filters.

The PCA was conducted using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL (Figure 13). The fresh fingermarks ($t=0$) were not included in this model because their values prevented the proper visualisation of age and/or temperature groups. An age separation was detectable for fingermarks stored at 15 and 20°C. In fact, the fingermarks up to 3 days old were visible in the lower left part of the PCA, while the older ones were grouped in the upper part (fingermarks above 3 days old). This separation occurred on PC-2, which accounted for 10% of the total explained variance and was influenced by CHOL and SQUAL. Concerning fingermarks stored at 25°C, no separation based on age was visible and all specimens were gathered together in the lower right part of the PCA. Thus, this analysis highlighted that storage temperature should be carefully considered when dealing with fingermark dating purposes. In fact, aging patterns were visible for fingermarks stored at 15 and 20°C, but not for those stored at 25°C. This temperature probably induced a higher variability among the targeted variables.

Based on the value of the pre-processed SQUAL, an exponential linear regression could be fitted for each temperature (Figure 14A). These regressions showed very good fits ($R^2=0.98$ for 15 and 20°C and 0.94 for 25°C), but differences in aging dynamics were observed. In fact, the 15°C curve had a sharper slope in its exponential part and the 25°C regression showed a far quicker decay than the other curves. Differences were also observed in the initial value of the aging parameter, corresponding to the variability caused by different deposition moments (see section 3.3.1). Thus, exponential linear regressions allowed observing aging patterns for each temperature, which was not the case using PCA. It also highlighted that the storage temperature caused complex effects on the kinetics of the selected aging parameter (particularly for 25°C), which, this time, corresponded to PCA results. Furthermore, in order to study the possibility to build a relevant aging model combining the three tested storage temperatures (as this factor could be difficult to precisely know in casework), an exponential linear regression was fitted using 15, 20 and 25°C fingermarks together (Figure 14B). Fingermark specimens of 0, 1, 16, 21 and 28 days old were analysed for each temperature and were thus used to build this general curve. A very good aging decay was observed ($R^2 = 0.99$). The calculated confidence intervals at 99% were calculated and included the standard deviation of each age. Temperature seems thus not a factor largely influencing the creation of fingermark aging regression model, which is a positive result for the development of fingermark dating methodologies based on univariate regressions.

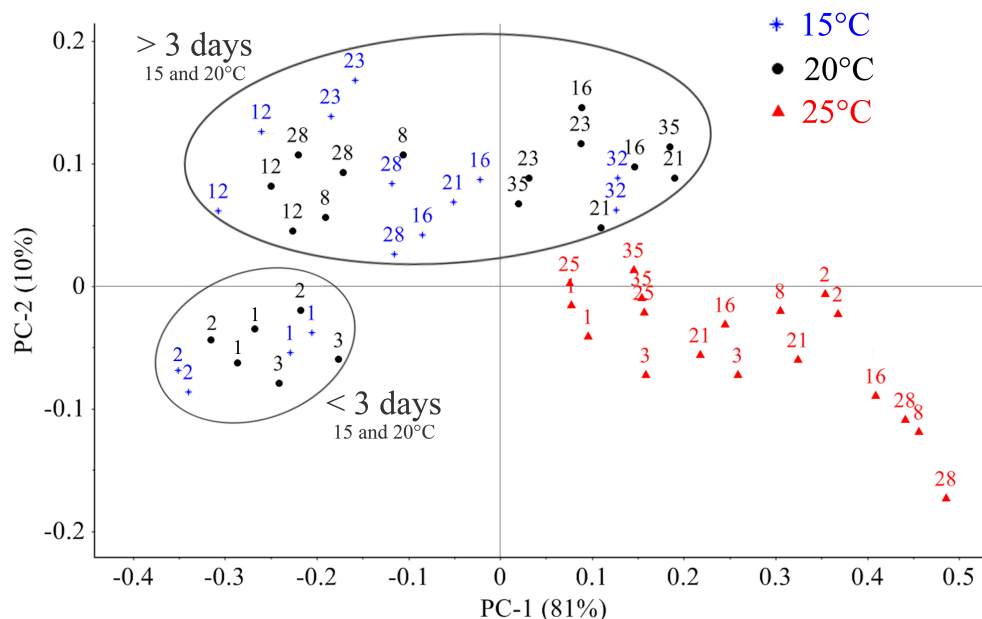


Figure 13: PCA of aged fingermark specimens from Donor B (“medium-rich”) left on microfiber filters and stored at 15 (blue stars), 20 (black circles) or 25°C (red triangles). Fingermarks were 1 to 32 (15°C) or 35 (20 and 25°C) days old. Two age groups were visible for 15 and 20°C: ≤ 3 and > 3 days old (the numbers above the points are the fingermark age in days). Fingermarks stored at 25°C showed no age separation.

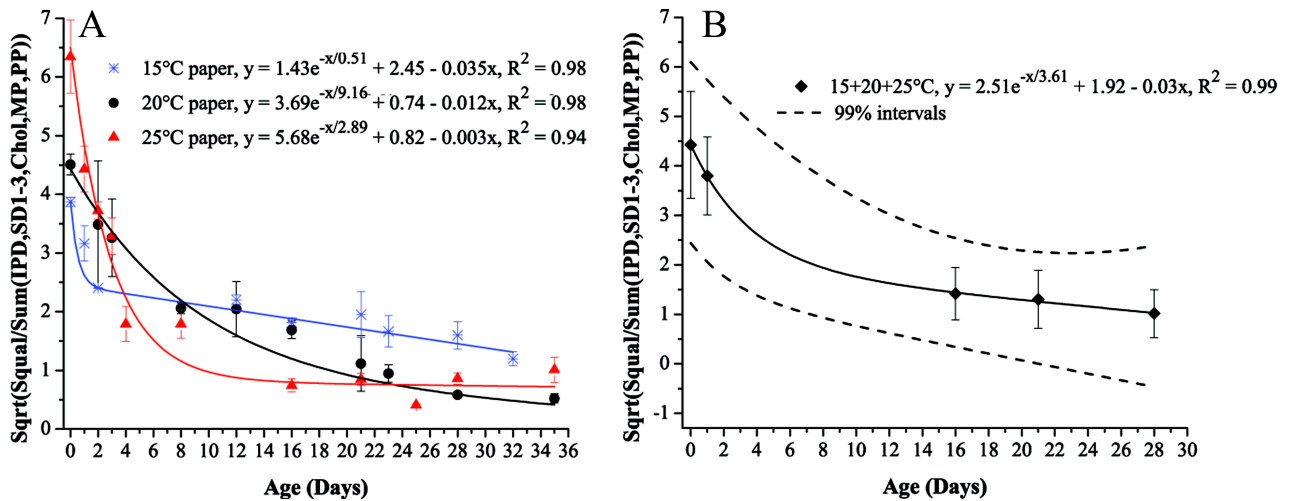


Figure 14: Exponential linear regressions using fingermarks of Donor B (“medium rich”) left on microfiber filters and stored at 15, 20 or 25°C. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter. A) Regressions computed for fingermarks left at 15°C (blue stars), 20°C (black circles) or 25°C (red triangles). The visible aging dynamics showed differences between the temperatures, particularly for fingermarks stored at 25°C. The initial values were also different, because of different deposition moments. B) Regression obtained by combining the specimens of the same age stored under different temperatures. A regular aging decay was visible and confidence intervals at 99% included the standard deviation of each age.

Finally, PLSR was computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL (Figure 15). However, the obtained model showed a very poor fit for calibration and validation ($R^2 = 0.53$ and 0.41 , respectively). Large spreading was visible for each age. The Root Mean Square Errors of calibration (RMSEC) and validation (RMSEV) corresponded to about 7 days, which is relatively high as the older fingermarks were 35 days. Because of the large spreading observed at each age, only fingermarks of 0 day old could be completely separated from fingermarks of 12 days old and above. Thus, in this study, PLSR did not show a good robustness to model the age of fingermark stored under different temperatures.

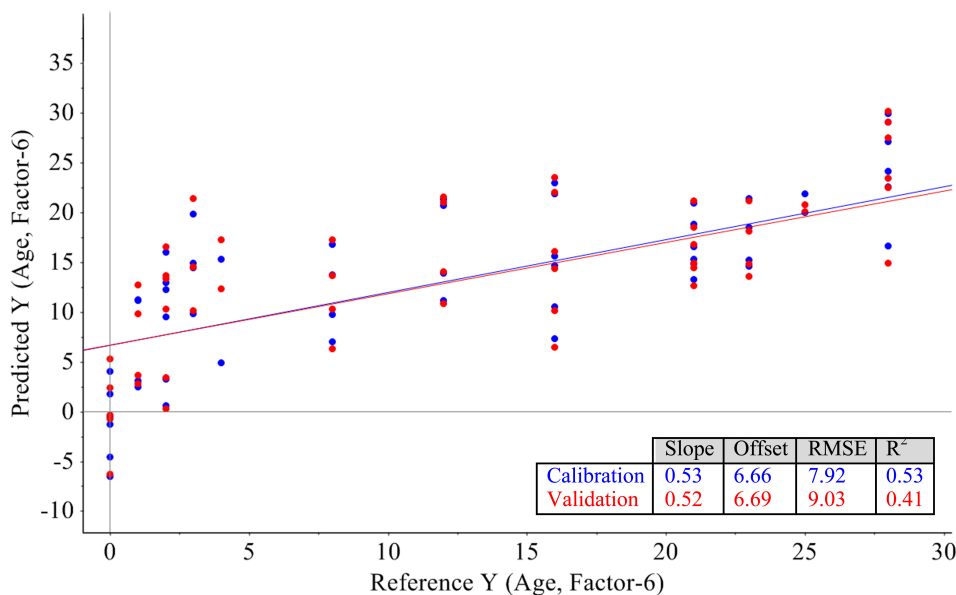


Figure 15: PLS regression using fingermarks of Donor B (“medium rich”) left on microfiber filters and stored at 15, 20 or 25°C. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points were calculated. Poor fits were obtained ($R^2=0.53$ and 0.41 , respectively). Significant spreading due to different storage temperatures was visible for each age. Only fingermarks of 0 day old could be completely separated from fingermarks of 12 days old and above.

3.3.4 Lighting conditions (set #7)

The effects of lighting conditions on the selected aging parameters were studied based on the fingermarks of Donor C (“medium-poor”) stored in the dark or exposed to a normal circadian cycle (called *light* hereafter), at standard temperature. The fingermarks were left on glass at the standard pressure and some were enhanced before analysis. Similar observations were done concerning lighting effects based on enhanced or not enhanced fingermarks. Thus, this section illustrated the results using only non-enhanced specimens.

The PCA computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL firstly showed a clear separation between fingermarks stored in the dark and those stored in the light (Figure 16). This separation was mainly visible on PC-1, which accounted for 49% of the total variance and was influenced by SD2, SQUAL and CHOL. However, an age separation between < 10 and ≥ 10 days old fingermarks was also visible on the PC-2, older specimens being mainly in the upper part of the PCA and younger in the lower part. PC-2 accounted for 23% of the total variance and was mainly influenced by IPD, SD1 and SD3. The storage in the dark or in the light clearly affected the selected aging parameters using PCA, but still allowed the formation of groups based on fingermark ages.

Based on the value of the pre-processed SQUAL, an exponential linear regression could be fitted for each lighting condition (Figure 17A). These regressions showed very good fits ($R^2=0.99$ and 0.97 , for storage in the light and dark, respectively), but differences in aging dynamics were observed. In fact, the values of the aging parameter of fingermarks stored in the light decreased much more rapidly than those for fingermarks stored in the dark. A clear aging pattern was visible until 36 days for fingermarks stored in the dark, while fingermarks stored in the light seemed to show no more aging tendency after 14 to 17 days. Furthermore, fingermarks stored in the dark showed more variability at each age than fingermarks stored in the light. This is probably because in the light, the initial composition differences between specimens are rapidly masked by the large aging effects, while in the dark, this intra-variability is still visible, as aging is rather slower. Thus, these observations highlighted the capacity of exponential linear regression to observe aging patterns for fingermarks stored in the light or in the dark. Furthermore, it also indicated that the kinetics of the selected aging parameter was influenced differently by the different lighting conditions.

In order to study the possibility of building a relevant aging model combining the two tested lighting conditions (as this factor would not be precisely known in casework), an exponential linear regression was fitted on fingermarks stored in the light and in the dark (Figure 17B). Very good aging decay was observed ($R^2 = 0.99$) until 36 days, but the standard deviations calculated for each age were significant. Thus, the calculated confidence intervals at 99% were very large. As this model showed an aging dynamic, it could be used for the estimation of the age of a questioned mark, but a very large uncertainty should be expected. This highlights the importance to consider the lighting conditions as a potentially limiting factor while developing fingermark dating methodologies based on univariate regressions.

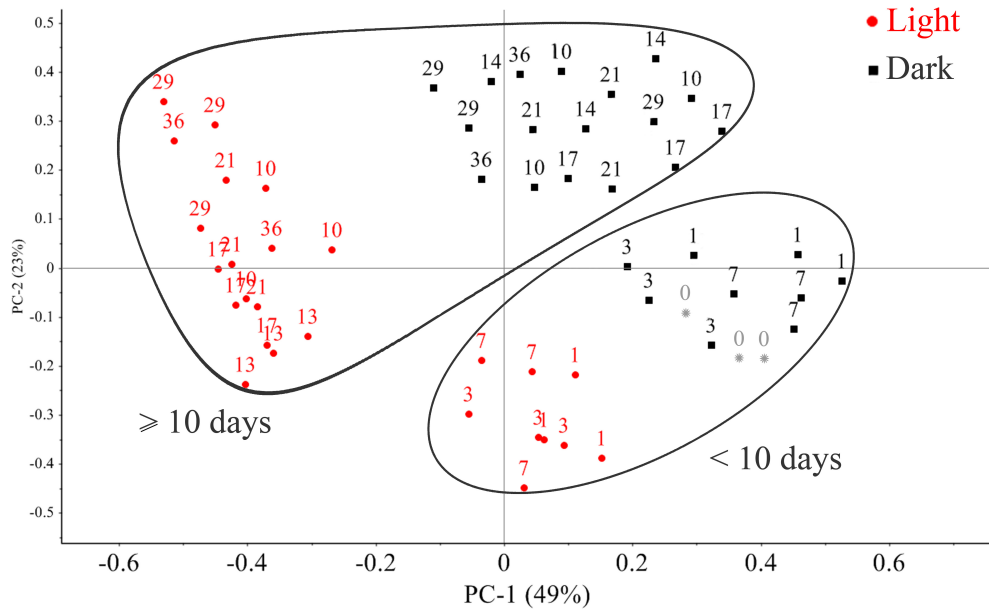


Figure 16: PCA of fresh (grey stars) and old fingermark specimens from Donor C (“Medium-poor”) left on glass and stored in the light (red circles) or in the dark (black squares). Fingermarks were aged from 0 to 36 days. Lighting conditions clearly affected the specimens (fingermarks stored in the light on the left, in the dark on the right). However, two groups based on fingermark age were visible: < 10 and ≥ 10 days old (the numbers above the points are the fingermark age in days).

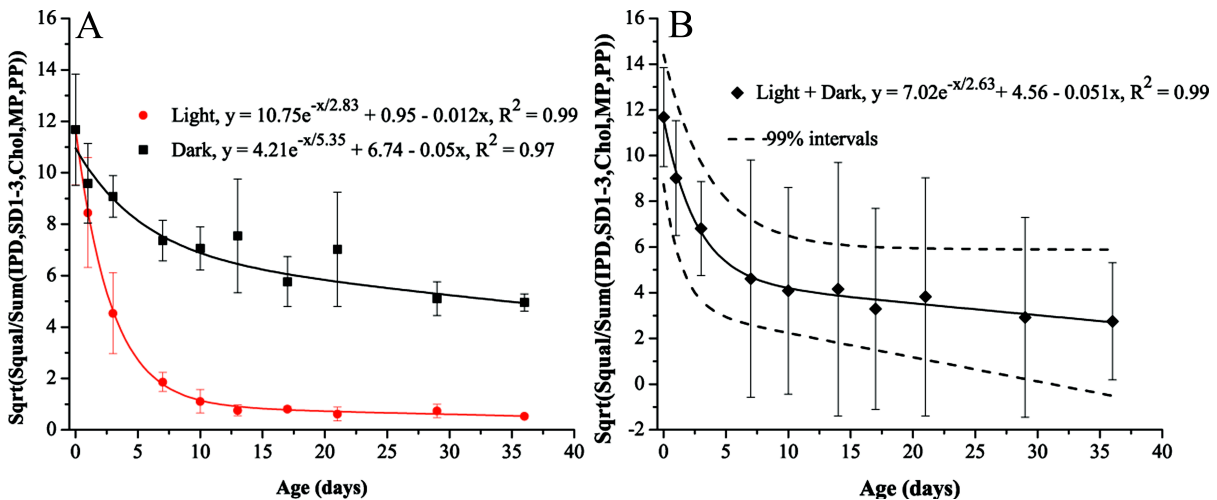


Figure 17: Exponential linear regressions using fingermarks of Donor C (“medium-poor”) left on glass and stored in the light or in the dark. The pre-processed SQUAL was used as aging parameter. A) Regressions computed for fingermarks stored in the light (red circles) or in the dark (black squares). The visible aging dynamics showed clear differences between lighting conditions, the decay being much quicker for fingermarks stored in the light. B) Regression obtained by combining all the tested lighting conditions. An aging decay was visible until 36 days, but very large standard deviation were visible for each age.

Finally, PLSR was computed using the six selected variables IPD, SD1, SD2, SD3, SQUAL and CHOL (Figure 18). However, the obtained model showed a poor fit for calibration and validation ($R^2=0.58$ and 0.48 , respectively) and large spreading was visible for each age. The Root Mean Square Errors of calibration (RMSEC) and validation (RMSEV), expressing the general model fitting, were relatively high (respectively ± 6.70 and ± 7.78 days). Because of the large spreading observed at each age, only fingermarks of 0 and 1 day old could be separated from specimens of 29 days old and older. Thus, in this study, PLSR did not show a good robustness to model the age of fingermark stored under different lighting conditions.

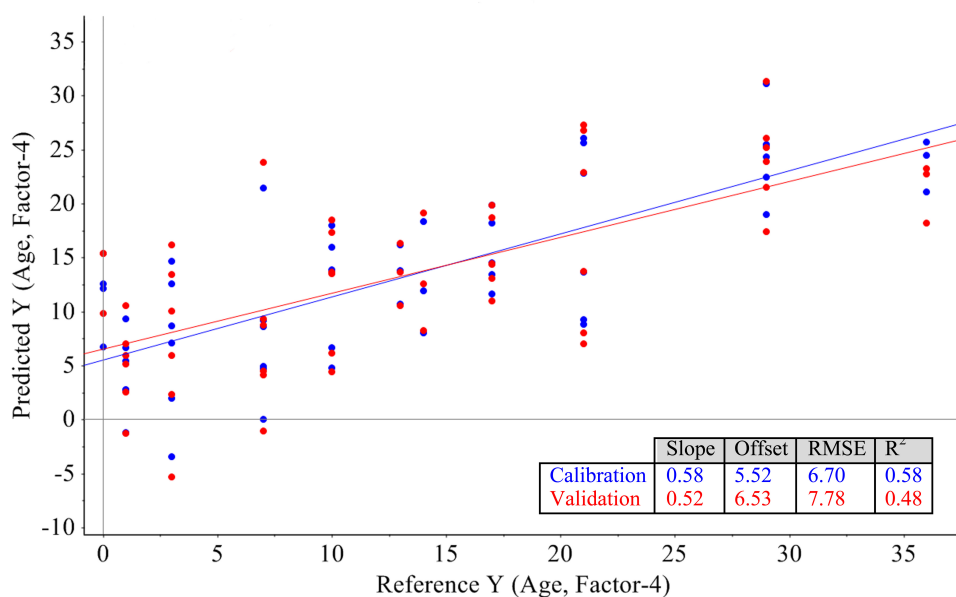


Figure 18: PLS regression using fingermark of Donor C (“Medium-poor”) left on glass and stored in the light or in the dark. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points were calculated and poor fits were obtained ($R^2 = 0.58$ and 0.48 , respectively). Significant spreading was visible for each age and only fingermarks of 0 and 1 day old could be separated from fingermarks of 29 days and above.

3.4 Blind tests (set #8): age estimation based on classification and regression models developed using set #7

In order to evaluate the potential of aging modelling for fingermark dating, blind tests were conducted with eight test fingermarks (FM 1-8) left at 500g on glass by Donor C (“medium-poor”). The responsible investigator was made aware of the age of these fingermarks and of the applied storage conditions only after having conducted the GC/MS analyses and age estimations. The models built using the non-enhanced fingermarks of set #7 stored in the dark or in the light (section 3.3.4) were used because the *known* influence factors corresponded to the test fingermarks. The models grouping the specimens stored in both lighting conditions were used, as this factor is *unknown* in the practice. Age estimations were firstly conducted using classification statistics (SIMCA based on PCA classes) and univariate (exponential linear function) or multivariate (PLS) regressions.

Based on the PCA presented in section 3.3.4 (Figure 16), an age classification was observed between < 10 and ≥ 10 days old fingermarks, regardless of the tested lighting conditions. Thus, two new PCAs were computed for each identified sample class and SIMCA was then applied. By comparing the residual variance of the test fingermarks to the average residual variance of the samples used to make up the different classes, it was possible to obtain a direct measure of the similarity of the test samples to the < 10 or ≥ 10 days old class. Five of the eight test fingermarks were correctly classified ($> 60\%$ correct classification); FM3-6 and FM8 (Table 5). One fingermark could not be classified (FM1) because its residual variance exceeded the upper limit for every modelled class. This fingermark was 22 days old and had been stored next to a window in an open box. The incapacity of the model to classify this fingermark could be due to the fact that the > 10 days old class was largely spread, highlighting a high variability. Furthermore, two fingermarks (FM2 and 7) were classified in the wrong group. In fact, these fingermarks were respectively 34 and 22 days old and stored in a closed drawer, but they were classified in the < 10 days old group. This could be due to

the fact that, even if a separation was visible between < 10 and ≥ 10 days old fingermarks stored in the dark, these two classes were very close, which could lead to a wrong classification. These observations highlighted that while PCA and SIMCA demonstrated encouraging results concerning fingermark age classification, more samples should be included in the models in order to better define the variability of each class and increase the robustness of the model. Furthermore, these results tend to highlight that the aging of fingermarks in the dark is more variable than in the light, probably because it is slower and still affected by the initial variability of fresh fingermarks.

The exponential linear regression models with 99% confidence intervals obtained for fingermarks stored in both lighting conditions were used to estimate the age of the test fingermarks (Figure 17B). These estimations yielded a minimal or maximal age, depending if the aging parameter value crossed the lower or upper limit of the confidence interval. For example, for a low value crossing the lower limit of confidence, it was concluded that the fingermark was equal or older than the age given by the lower limit (i.e. minimal age). On the contrary, if the obtained value crossed the upper limit, it was estimated that the fingermark was equal or younger than the age given by the upper limit (i.e. maximal age). The age of the test fingermarks 1-5 was correctly evaluated, while wrong estimations were obtained for FM 6-8 ($> 60\%$ of correct estimation) (Table 5). It is important to note that some estimations were correct but very large; for example, FM2 was estimated to be ≥ 3 days old and this fingermark was actually 34 days old. The estimations obtained for FM6-8 were incorrect, probably because of the large variability observed in the middle of the regression curve, corresponding to the real ages of these fingermarks (i.e. 8 and 22 days old). Overall, the univariate regression gave interesting results, but the age estimations were not very precise. Thus, larger sample size should be examined in order to determine if better results could be obtained.

The parameters of the PLSR model obtained using fingermarks stored in the light and in the dark (Figure 18) were used to estimate the age of the test fingermarks and the associated error. The age of FM1, FM3, FM5-6 and FM8 was correctly estimated, while incorrect estimations were obtained for FM2, 4 and 7 ($> 60\%$ of correct estimations). The correct estimations were obtained along with an error of around 8 days (the oldest fingermarks being 36 days old). The incorrectly estimated fingermarks were the oldest ones (22 and 34 days old). This can be explained by the fact that the PLSR model showed particularly large variance at around 20 days, thus likely causing wrong estimations. Furthermore, the fit of the PLSR was very poor (R^2 0.58 for calibration and 0.48 for validation), which could also explain that this model gave correct estimations with relatively large errors along with wrong estimations. It should be further studied whether more robust results and smaller errors could be obtained by including more specimens in PLSR models.

FM	Age	Storage In an office	SIMCA	Univariate regression Conf. interval 99%	PLS regression
1	22	window	N.A.	≥ 22	16.2 ± 8.4
2	34	drawer	<10	≥ 3	12.1 ± 9.4
3	1	window	<10	≤ 2	6.6 ± 7.4
4	34	window	≥10	≥ 23	21.1 ± 6.3
5	1	drawer	<10	≤ 1	5.8 ± 9.4
6	8	drawer	<10	≤ 2	7.9 ± 8.9
7	22	drawer	<10	≤ 4	5.5 ± 7.4
8	8	window	<10	≤ 6	6.1 ± 7.3

Table 5: Real age, storage conditions and age estimations [in days] of the eight test fingermarks (FM). The estimations were conducted using three models: SIMCA (< 10 or ≥ 10 days old), univariate regression (minimal or maximal age based on 99% confidence intervals) or PLS regression (absolute age and errors). Correct estimations were shaded in light green and wrong results in dark red. N.A.: not assigned.

4. Discussion and conclusion

This study investigated the effects of influence factors on aging parameters based on selected lipids analysed in fingermarks over 1 month using GC/MS. Out of 13 selected lipids, the following six were eventually targeted to follow aging: isopropyl dodecanoate (IPD), squalene (SQUAL), 3 squalene derivatives (SD1, 2 and 3) and cholesterol (CHOL). These compounds were pre-processed using normalisation to the sum followed by the square root in order to reduce specimen variability. The values of myristyl palmitoleate (MPO) and myristyl palmitate (MP) were added to calculate the sum. The six pre-processed variables were used as aging parameters in the construction of multivariate models (i.e. PCA and PLSR), while univariate models were built (i.e. exponential linear regression and LR calculations) using only the pre-processed SQUAL.

This study first evaluated the effects of *known* influence factors on aging parameters (i.e. different donors, substrates and fingermark enhancement). It was highlighted that these factors significantly affected the initial value of the selected aging parameters and also had an impact on their aging dynamics. In fact, fingermarks were mainly classified based on the values of these influence factors, thus largely preventing relevant age classification using PCA. Exponential linear regressions highlighted that the “poorer” the donor was (in lipid composition), the lower were the values of the selected aging parameter and the shorter were the periods during which aging tendencies were detectable. These observations thus clearly demonstrated that the *known* factors brought large variability to fingermark initial composition and aging. Therefore, aging models built for fingermarks dating perspective using the targeted aging parameters should be based on comparison fingermarks of a given donor (identified with the questioned mark), left on a comparable substrate and enhanced with the same technique than the one used for the questioned mark, in order to avoid these sources of variability.

The effects of *unknown* influence factors (i.e. deposition pressure, deposition moment, temperature and light conditions) were then evaluated using PCA, exponential linear regression and PLSR in order to study the robustness of aging models for dating purposes. PCA was able to group fingermarks based on their age, mainly separating specimens under 8 or 10 days old from older ones, except when different storage temperatures were applied. In fact, fingermarks stored at 15°C and 20°C showed an age separation between specimens

under 3 days old from older ones, but no age separation could be observed at all for specimens stored at 25°C, as these showed a higher variability.

Exponential linear regressions highlighted aging patterns for each tested influence factors. Good regression curves ($R^2 \geq 0.95$) were obtained even when combining different values of each influence factor (for example, combining fingermarks left at 100, 500 and 1000g). However, the 99% confidence interval was significantly larger when different lighting conditions were applied, because the regression levelled off much earlier for fingermarks stored in the light than for those stored in the dark.

PLSR gave poor results when different pressures, temperatures and lighting conditions were applied on the fingermark specimens. Large spreading was observed for each age. On the contrary, when different deposition moments were tested, the obtained PLSR model showed good calibration and validation fit parameters. These results highlighted that PLSR was not the better way to model fingermark aging based on the chosen aging parameters when unknown influence factors were applied.

In order to test these modelling techniques in pseudo realistic situation, eight test fingermarks were prepared in controlled conditions (known donor, substrate, enhancement and pressure) but stored in unknown temperature and lighting conditions. The age of these fingermarks was evaluated using models built with fingermarks of the same donor, left on the same substrate and unenhanced. SIMCA based on PCA classes, exponential linear regression and PLSR allowed correct age evaluation for five fingermarks out of eight.

It is particularly important to highlight that the variability of fingermark residue would probably never be completely erased by data processing and thus, fingermark dating development has to consider ways to avoid and reduce it. This study revealed difficulties to reduce the variability due to donor, substrate and enhancement techniques using the selected lipid aging parameters and models. The value of these *known* factors should thus be included in the aging models built for dating purposes for each new case. The deposition moment and pressure as well as the temperature and lighting conditions also brought variability to fingermark residues, but relevant aging models could still be built.

To conclude, this study showed that reproducible aging modelling could be obtained based on fingermark residue exposed to *unknown* influence factors. Correct fingermark dating was also possible using SIMCA and univariate or multivariate regression models (> 60% of correct estimations). Thus, these results should be completed by further studies aiming at precisely evaluating how many fingermark specimens should be collected to build robust models usable in practice. Furthermore, these models should be properly optimised and validated before any application in real caseworks could be envisaged and other models types could be tested, as for example probabilistic approach allowing the calculation of likelihood ratio based on probabilistic graphical models (Bayesian networks), as recently published for the age estimation of living persons [38].

References

- [1] Berry J, Stoney DA. (2001). *The History and Development of Fingerprinting* in Advances in Fingerprint Technology: H. C. Lee, R. E. Gaensslen, Boca Raton, CRC Press. 1-40.
- [2] Cole S. (2001). *Suspect identities: a history of fingerprinting and criminal identification*: Harvard University Press.
- [3] Sengoopta C. (2003). *Imprint of the Raj – How fingerprinting was born in colonial India*. London, Macmillan

- [4] Champod C, Lennard C, Margot P, Stoilovic M. (2004). Fingerprints and other ridge skin impressions. 1st ed: CRC Press.
- [5] Margot P. (2000). A Question of Time. *Science and Justice*. 40:(2); 64-71.
- [6] Weyermann C, Ribaux O. (2012). Situating forensic traces in time. *Science and Justice*. 52:(2); 68-75.
- [7] Girod A, Weyermann C. (2013). La datation des traces digitales (partie I): Revue critique. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 66:(3); 364-77.
- [8] Girod A, Roux C, Weyermann C. (2014). La datation des traces digitales (partie II): proposition d'une approche formelle. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 68:(2); 226-49.
- [9] Girod A, Ramotowski R, Lambrechts S, Misriela P, Aalders M, Weyermann C. (2015). Fingermark dating: legal considerations, review of the literature and practical propositions. *Forensic Science International*. (to be submitted).
- [10] Olsen RD. (1987). Chemical Dating Techniques for Latent Fingerprints: A Preliminary Report. *The Identification News*. 10-2.
- [11] Wertheim K. (2003). Fingerprint Age Determination: Is There Any Hope? *Journal of Forensic Identification*. 53:(1); 42-9.
- [12] Ramotowski RS. (2001). *Composition of Latent Print Residues* in *Advances in Fingerprint Technology*: H.C. Lee, R.E. Gaensslen, Boca Raton, CRC Press. 63-104.
- [13] Girod A, Ramotowski R, Weyermann C. (2012). Composition of fingermark residue: a qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*. 223:(1-3); 10-24.
- [14] Archer NE, Charles Y, Elliott JA, Jickells S. (2005). Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International*. 154:(2-3); 224-39.
- [15] Weyermann C, Roux C, Champod C. (2011). Initial Results on the composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *Journal of Forensic Sciences*. 56:(1); 102-8.
- [16] Mong GM, Petersen CE, Clauss TRW. (1999). Advanced Fingerprint Analysis Project Final Report – Fingerprint Constituents. Pacific Northwest National Laboratory.
- [17] Koenig A, Girod A, Weyermann C. (2011). Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters. *Journal of Forensic Identification*. 61:(6); 652-76.
- [18] Girod A, Weyermann C. (2014). Lipid composition of fingermark residue and donor classification using GC/MS. *Forensic Science International*. 238; 68-82.
- [19] Weyermann C, Almog J, Bügler J, Cantu AA. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*. 210:(1-3); 52-62.
- [20] Weyermann C, Schiffer B, Margot P. (2008). A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science and Justice*. 48:(3); 118-25.
- [21] Gallidabino M, Weyermann C, Romolo FS, Taroni F. (2013). Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence. *Science and Justice*. 53:(1); 41-8.
- [22] Miller JN, Miller JC. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 5th ed: Pearson, Prentice Hall.
- [23] Massart DL, Vandeginste, B. G. M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Data handling in science and technology 20A: Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part A*. Amsterdam: Elsevier.
- [24] Vandeginste BGM, Massart, D.L., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Data handling in science and technology 20B: Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part B*. Amsterdam: Elsevier.
- [25] Locicero S, Esseiva P, Hayoz P, Dujourdy L, Besacier F, Margot P. (2008). Cocaine profiling for strategic intelligence, a cross-border project between France and Switzerland, Part II: Validation of the statistical methodology for the profiling of cocaine. *Forensic Science International*. 177:(2-3); 199-206.
- [26] Marquis R, Weyermann C, Delaporte C, Esseiva P, Aalberg L, Besacier F, et al. (2008). Drug intelligence based on MDMA tablets data: 2. Physical characteristics profiling. *Forensic Science International*. 178:(1); 34-9.
- [27] Weyermann C, Marquis R, Delaporte C, Esseiva P, Lock E, Aalberg L, et al. (2008). Drug intelligence based on MDMA tablets data I. Organic impurities profiling. *Forensic Science International*. 177:(1); 11-6.
- [28] Weyermann C, Bucher L, Majcherczyk P. (2011). A statistical methodology for the comparison of blue gel pen inks analyzed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Science and Justice*. 51:(3); 122-30.
- [29] Weyermann C, Bucher L, Majcherczyk P, Mazzella W, Roux C, Esseiva P. (2012). Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Forensic Science International*. 217:(1-3); 127-33.
- [30] Guéniat O, Esseiva P. (2005). *Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne : Une méthodologie moderne de lutte contre le trafic illicite*: PPUR, Lausanne.

- [31] Broséus J, Anglada F, Esseiva P. (2010). The differentiation of fibre- and drug type Cannabis seedlings by gas chromatography/mass spectrometry and chemometric tools. *Forensic Science International*. 200:(1-3); 87-92.
- [32] Broséus J, Vallat M, Esseiva P. (2011). Multi-class differentiation of cannabis seedlings in a forensic context. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 107:(2); 343-50.
- [33] Jolliffe IT. (2002). *Principal Component Analysis (Second Edition)*: Springer Series in Statistics.
- [34] Esbensen KH, Guyot D, Westad F, Houmøller LP. (2002). *Multivariate data analysis in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design*: 5th Edition, Camo Process AS, Oslo.
- [35] Aitken CGG, Taroni F. (2004). *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. 2nd ed. Chichester, England: John Wiley & Sons.
- [36] Taroni F, Bozza S, Biedermann A, Garbolino P, Aitken CGG. (2010). *Data analysis in forensic science: a bayesian decision perspective*. Chichester, England: John Wiley & Sons.
- [37] Jackson G. (2000). The scientist and the scales of justice. *Science and Justice*. 40:(8).
- [38] Sironi E., Gallidabino M., Weyermann C., Taroni F. (2015). Probabilistic graphical models to deal with age estimation of living persons. *International Journal of Legal Medicine* (March 2015, in Press).

Article 6 : Fingerprint initial composition and aging using Fourier transform infrared spectroscopy (μ -FTIR)

Girod, A., Xiao, L., Reedy, B., Roux, C. et Weyermann, C. (2015). Fingerprint initial composition and aging using Fourier transform infrared microscopy (μ -FTIR). Forensic Science International, 254, September, 185-196.

1. Introduction

Fingerprint composition has been studied for decades because of its significance in the development of detection and enhancement techniques. This type of information is also required for research into fingerprint aging and dating. Numerous analytical techniques have been used in order to gain more fundamental knowledge about initial fingerprint composition. Gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) [1-11], advanced mass spectrometry techniques (e.g. laser desorption, electrospray or atmospheric pressure chemical ionisation) [12-19], Raman spectroscopy [20-25] and Fourier Transform infrared spectroscopy combined with a microscope (μ -FTIR) [26-47] have been applied in this context. Other studies have also been carried out in order to study the changes occurring in fingerprint composition over time. While GC/MS has often been used for this purpose [1-4, 7, 9, 48], the use of advanced mass spectrometry techniques [12, 14], liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC/MS) [49] and μ -FTIR [36, 41, 43, 45, 46] have also been successful. Further details about these studies are summarized in a number of reviews [50-52].

All the above-mentioned techniques are useful in order to gain knowledge about fingerprint composition. However, some of them are time-consuming, expensive and destructive. In fact, most chromatographic techniques (in particular GC/MS and LC/MS) require long sample preparation times and do not allow sample conservation after analysis, as fingerprints have to be extracted from their substrates using solvents. In contrast, spectroscopic techniques are faster to implement, cheaper and non-destructive, allowing the analysis of the same fingerprint in its initial state and over time. This can be an asset for research into fingerprint aging and dating. While a few studies have reported the use of Raman spectroscopy or Raman chemical imaging to analyse fingerprint composition and contaminants, μ -FTIR is the most commonly reported spectroscopic technique for fingerprint analysis. For fingerprint samples, μ -FTIR is generally used in reflection or attenuated total reflection (ATR) modes, coupled with chemical imaging or not. The analysis of fresh fingerprints left on porous and non-porous substrates has been carried out by numerous authors, and better spectral quality has been reported for fingerprints left on metal and glass [26, 27, 33-37, 45, 53-55]. Further analyses have revealed that the main spectral features found in the fingerprints of various donors are very similar to each other, and correspond to esters and fatty acids. However, the relative amounts secreted from these two classes of compounds varied significantly between donors [45, 55]. Differences in fingerprint composition between children and adults were also noted [37, 41, 43]; residue from children contained far more eccrine volatile compounds (e.g. carboxylic acid salts, amino acids and proteins) than lipid compounds. While one study proposed the development of a regression model allowing the estimation of the age of a person between 4 and 68 years old based on these composition differences [37], other research found no significant age trend for people aged from under 20 years old to more than 50 years old (no precise ages were mentioned) [45]. This study

also noted no significant variation in the lipid composition as a function of gender. Numerous studies have also been conducted to determine the ability of FTIR to analyse and identify extrinsic fingermark compounds, such as explosive residue [38-40, 42, 47], drugs [32] and other substances [36, 47, 57]. In the area of fingermark aging, only a few studies have been conducted using μ -FTIR. One study noted an overall decrease in the signal intensity of fingermark spectra over a 9-month period, probably due to evaporation of the fingermark deposit [45]. While this study also reported the greatest loss of lipid material during the first 3 months following deposition, no relevant classification of fingermarks based on age could be obtained using principal component analysis (PCA). Another study compared fingermark aging under ambient and vacuum conditions and observed that exposure to vacuum caused a significant reduction in the lipid composition of fingermarks, with the loss of tetradecanoic and pentadecanoic acid particularly noted [41, 46]. The effect of temperature on the aging of fingermark residue (from room temperature to 80°C) was also studied, and a general decrease in the absorbance of the main bands of lipid components was noted with increasing temperature; this was postulated to be the result of degradation to lower molecular weight compounds with subsequent volatilization [36]. Two studies focused on children's fingermarks [41, 43]. They noted that children's marks were very stable over time because salts were the most abundant compounds in them. Chemometric analyses using hierarchical cluster analysis (HCA) revealed that children's and adults' fingermarks were distinguishable for up to four weeks after deposition, based on differences in sebum composition.

All of these studies demonstrated that μ -FTIR has the ability to analyse the composition of fresh and aged fingermarks. Vibrational bands corresponding to eccrine and sebaceous compounds have been identified in fresh fingermarks, while some aging processes have been briefly described in previous studies. However, few studies have actually focused on fingermark aging using μ -FTIR. As a result, it would be particularly interesting to further investigate the capacity of μ -FTIR to gain more fundamental knowledge about fingermark aging processes. Furthermore, since μ -FTIR is a quick and non-destructive analytical technique available to most forensic science laboratories, it could also be an asset in the research and development of fingermark dating methodologies, as its implementation in practical contexts could easily be done at relatively low costs.

The aim of the current work was to use μ -FTIR to study fingermark composition from its initial stage (fresh fingermarks) and over time (up to one month old fingermarks). The effects of two different acquisition modes (reflection and ATR) on the composition and variability of fresh fingermarks were first evaluated. Further, the influence of two substrates (aluminium foils and glass slides) and two different storage conditions (in the light and in the dark) on fingermark aging was investigated. As μ -FTIR data are highly multivariate (hundreds of variables in each spectrum), the technique lends itself to chemometric processing for various sample types [41, 57-60]. In addition to visual observation of spectra, principal component analysis (PCA), correlation calculations and partial least squares regression (PLSR) were used in the current work to thoroughly assess the dataset structure. PCA and correlation calculations were used in a first step to assess the variability of fresh and aged fingermarks, to evaluate their similarity and whether they could be grouped by age. Based on these results, PLSR was then conducted in order to study the possibility of modelling infrared spectral data for potential fingermark dating applications.

2. Materials and Methods

2.1 Sampling: donor, data sets and deposition protocol

This research was conducted according to a previously published formal framework for fingerprint dating [61, 62]. This framework considers it impossible to build one aging model that works for all donors' fingerprints because of the large inter-variability of fingerprints from different donors. This framework rather suggests the building of a new aging model for each person. Therefore, in this study, the fingerprints of one single donor were used to study their initial composition and aging. This donor was a Caucasian female aged 27, with a typical diet and wearing no cosmetics. Fingerprints were first deposited on aluminium foil (as available in Australian supermarkets) because of the perfect reflective properties of this surface; these were left to age for 0, 1, 3, 7, 9, 20 and 34 days. Fingerprints were also deposited on glass (Livingstone microscope slide glass Pathology Grade) and left to age for 0, 1, 3, 7 and 9 days. This enabled a comparison of the effects of using different substrates. Two different acquisition modes were tested (reflection and ATR) and fingerprints were stored in two different conditions (in the dark and in the light). For each age, four fingerprint specimens were deposited two by two on two different days and six spectra replicates were acquired per specimen, for a total of 24 spectra per age. No more than four fingerprints were deposited per day. Table 1 summarizes the acquired datasets:

Dataset	Substrates	Mode	Storage	Ages [days]	# FM/age (specimens)	Deposition days	# spectra/FM (replicates)	# total spectra
1	Alu	Reflection	Light	0, 1, 3, 7, 9, 20, 34	4	Day 1 Day 2	6	168
2	Alu	Reflection	Dark	0, 1, 3, 7, 9, 20, 34	4	Day 1 Day 2	6	168
3	Alu	ATR	Light	0, 1, 3, 7, 9, 20, 34	4	Day 3 Day 4	6	168
4	Alu	ATR	Dark	0, 1, 3, 7, 9, 20, 34	4	Day 3 Day 4	6	168
5	Glass	ATR	Light	0, 1, 3, 7, 9	4	Day 5 Day 6	6	120
6	Glass	ATR	Dark	0, 1, 3, 7, 9	4	Day 5 Day 6	6	120

Table 1: Datasets acquired in this study

During fingerprint deposition, the following standardized protocol was used:

- 1) The donor performed her tasks normally before deposition. The only condition was to avoid hand washing with soap within the last 45 min preceding the deposition.
- 2) Both thumbs were gently rubbed on the forehead and the edge of the nose, mimicking a natural movement.
- 3) The pressure and time of deposition were controlled. Each fingerprint was deposited on a kitchen scale with an approximate pressure of 500 ± 100 g for 15 s.
- 4) The donor performed her tasks normally for another 30 min.
- 5) A second deposition from each thumb was performed.

After deposition, fingerprints were directly analysed (15 to 30 minutes after deposition) and/or stored according to the chosen storage conditions.

2.2 Fingerprint analysis

Analyses were carried out on a Thermo Scientific Nicolet Continuum infrared microscope equipped with a conventional liquid-nitrogen-cooled mercury cadmium telluride (MCT) detector. During ATR analysis, the tip of the germanium crystal touched the fingerprints in order to gather spectral information from the surface layer of the samples only.

128 scans were taken per sample with 4 cm^{-1} resolution over a range of $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (1738 variables). All the spectra were collected with the OMNIC 3.2 software and each was saved in *.SPA and *.CSV formats before being further processed.

Before all sample analyses, background spectra were acquired under the same conditions as the sample spectra from a clean (fingerprint-free) area of the substrate. Furthermore, the sensitivity of the infrared microscope was monitored by analysing a controlled amount of cholesterol powder each time before each set of sample analyses. This allowed the establishment of a set of control intensities for specific vibrational bands (e.g., $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})_{\text{aliphatic}}$ and $\nu(\text{CH})_{\text{aromatic}}$). This procedure ensured the quality and comparability of the acquired sample spectra.

2.3 Processing steps

Before any processing steps, all spectra were transformed from reflectance to absorbance units and presented as a function of wavenumber (cm^{-1}). Identification of the chemical compounds was then conducted, based on the frequency values found in the general FTIR literature [63-65] and in papers related to fingerprint analysis [27, 36, 41, 43, 45]. Only the most intense bands were taken into consideration.

2.3.1 Data pre-processing

Before applying chemometric tools as PCA and PLSR, undesirable scattering effects (e.g. baseline shift or non-linearities), which strongly affect the sample spectra, were reduced by testing different pre-processing steps [57, 66]. These included: normalisation, baseline correction (offset), 1st and 2nd derivative combined with Savitzky-Golay smoothing, Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Standard Normal Variate (SNV). In this study, 18 different combinations of these techniques were eventually tested.

For each pre-processing combination and each dataset, the root mean square error (RMSE) and the coefficient of determination (R^2) for calibration and prediction were calculated using cross-validated partial least squares regression (PLSR) in order to choose the pre-processing protocol that gave the best-fitted model (i.e. the lowest RMSE and the highest R^2) across the ages. These PLSR models were built on a subset of the data in order to accelerate the calculation processes. Replicate spectra from only one fingerprint per age (i.e. six spectra per age) were used.

For each dataset, the best results were obtained using the Savitzky-Golay 2nd derivative. This pre-processing corrects broad baseline features and allows overlapping peaks to be resolved because 2nd derivative peaks are always narrower than the original spectral peaks [40, 66]. The 2nd Savitzky-Golay derivative was thus systematically applied on each spectrum before any other calculations.

2.3.2 Data reduction – choice of variable intervals

A single FTIR spectrum collected according to the parameters described above contains 1,738 variables. However, many of the variables are strongly correlated (represent the same chemical species) and many of them do not necessarily explain a significant part of the variance of the phenomenon under observation (i.e., effect of substrates, acquisition modes, ages and storage conditions). This is why variable selection has to be conducted in order to obtain better results, particularly when using chemometric tools. This study thus concentrated on manual data reduction, i.e. elimination of the spectral regions containing little or no chemical information, based principally on the spectra acquired from fresh fingerprints.

2.3.3 Chemometrics

After applying the pre-processing and data reduction steps, different statistical tools were applied using The Unscrambler® X (version 10.3, Camo ASA, Oslo, Norway) and R© 3.03 for Macintosh software packages.

PCA is a commonly used unsupervised exploratory chemometric technique. The main utility of PCA is to reduce the dimensionality of multivariate datasets through the calculation of new latent variables, which are linear combinations of the original variables. These linear combinations, called principal components (PC), are calculated along the directions of maximum variance and are perpendicular to each other. PCA can be applied on highly correlated data, such as spectroscopic data [57], and their normality is not a strict requirement, as it is not a p-value driven technique [57, 67]. Thus, PCA allows the exploration of the data structure in order to detect sample groups and study their distribution along the different PCs (scores plots). Furthermore, by studying the coefficients of the linear combinations associated with each PC (i.e. loadings plots), the variables influencing the observed separations can be identified.

PCA was applied on fresh fingerprints to study the impact of the acquisition mode on the variability of the acquired spectra. The mode allowing the acquisition of the most reproducible spectra was chosen. Then, the effect of the substrate on the initial composition was assessed; i.e. whether fresh fingerprint spectra could be grouped by substrate or not. Furthermore, PCA was also applied on aged fingerprint spectra in order to explore potential groupings (by age) of fingerprints left on different substrates and stored under different lighting conditions. Variables influencing the separations were also identified and validation processes were conducted by internal cross-validation [68].

Correlation coefficients allow the measurement of the association between univariate or multivariate samples and are thus easily adapted to spectroscopic data. The correlation between the spectra of aged fingerprints acquired on different substrates and stored under different conditions was measured. In order to calculate the most appropriate coefficients, the normality of the datasets was tested using two different multivariate normality tests (Mardia and Royston test [69, 70]). It was observed that the six datasets taken separately and as a whole did not follow the normality assumption. This result may be due to the fact that the aging kinetics of biological materials (e.g., lipids, solvents) follow exponential laws [71-74], which are a monotonic but non-linear functions and as such, do not correspond to a normal distribution. The Spearman rank correlation was therefore chosen because it is a non-parametric statistic measuring monotonic association between variables acquired at the

ordinal level, and is thus applicable to non-normal datasets [75, 76]. For better visualisation, the results are presented here as colour correlation matrices.

PLSR is a popular supervised chemometric technique well-adapted to multivariate and highly correlated datasets [77]. While similar to PCA, the main difference is that the dependent variables Y (in this study, the ages) are known. PLSR models simultaneously both the X - and Y -matrices to find new X -variables (independent or predictive variables) that will best predict the Y -variables, using linear transformations. These new latent variables are generally called PLSR components. PLSR actually maximizes the covariance between X and Y by mixing two PCA computations, one for X and one for Y [68]. PLSR with internal cross-validation [68] was carried out on aged fingerprint spectra in order to study the possibility of modelling fingerprint aging for potential fingerprint dating applications.

3. Results and discussion

3.1 Initial composition of fingerprints

In this study, the main vibrational bands identified in all fresh fingerprint spectra were comparable to those identified in earlier research on fingerprint composition [35, 41, 45]. Eccrine secretions were observed through N-H stretches at 3298 and 1541 cm^{-1} , C-N stretches at 1541 and 1200 - 1250 cm^{-1} and C=O stretches at 1649 cm^{-1} . These vibrations mainly represent secondary amides (e.g., proteins). It is important to note that these eccrine vibrational bands were not always visible in fresh fingerprints. In fact, some spectra showed only sebaceous material, as reported earlier [27]. Sebaceous material was indicated by C-H bands (C-H, C-H₂ or C-H₃) at 1955 , 2919 , 2850 , 1465 , 1411 and 1379 cm^{-1} . These bands showed the presence of fatty acids and wax esters. Furthermore, C=O stretches were observed at 1741 cm^{-1} , C-C-O stretches at 1246 and 1115 cm^{-1} and O-C-C peaks at 1116 and 1051 cm^{-1} . These peaks represent saturated esters and thus confirm the presence of lipid compounds. Based on these results, it was possible to identify the most informative regions of the spectra as being 1000 - 1850 cm^{-1} and 2700 - 3600 cm^{-1} (Figure 1 and Table 2). Thus, it was decided to concentrate on these areas in further chemometric analyses, reducing the number of variables from 1738 (entire spectrum) to 910 (selected areas).

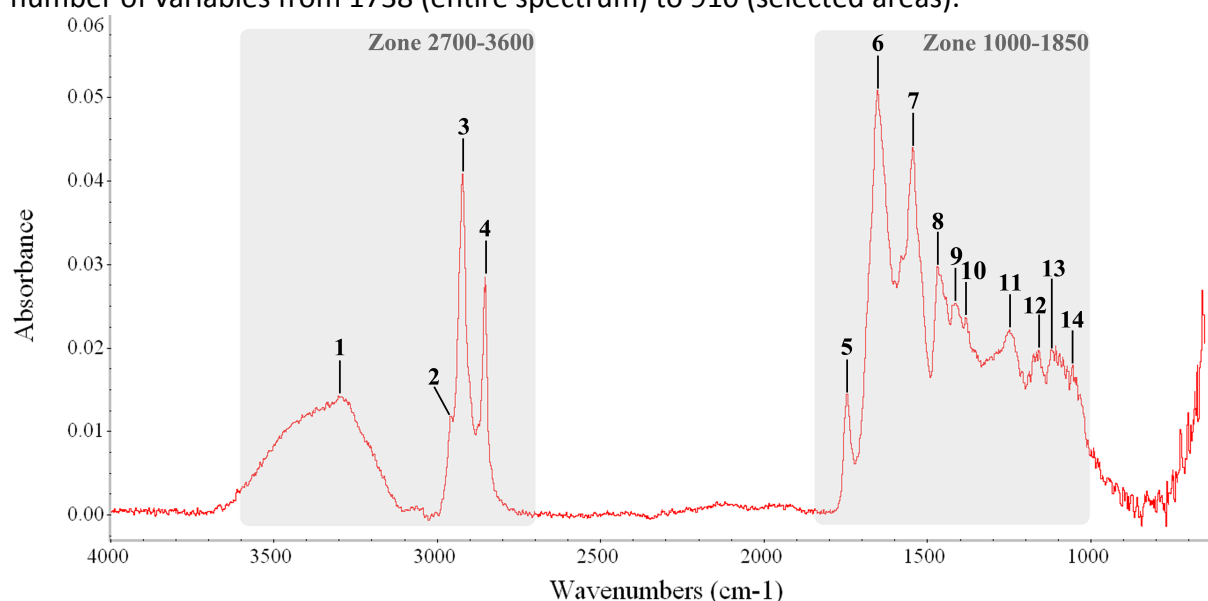


Figure 1: Example of a typical fresh fingerprint spectrum containing sebaceous (peaks 2-5 and 8-11) and eccrine (peaks 1, 6 and 7) material. The main vibrational bands are numbered and identified in Table 1. The shaded zones were selected for further chemometric analyses.

Peaks	cm ⁻¹	Vibrations	Compounds	Secretion
1	3298 3150-3600	Possible N-H stretch Large water peak	Secondary amide	Eccrine
2	2955	C-H ₂ stretch	Wax esters or fatty acids	Sebaceous
3	2919	C-H stretch (1 st carbon)	Long aliphatic C chains	Sebaceous
4	2850	C-H stretch (2 nd carbon)	Long aliphatic C chains	Sebaceous
5	1743	C=O stretch	Saturated esters	Sebaceous
6	1649	C=O stretch	Secondary amide	Eccrine
7	1541	N-H and C-N	Secondary amide	Eccrine
8	1465	C-H ₃ (asymmetric bend) C-H ₂ (symmetric bend)	Aliphatic C chains	Sebaceous
9	1411	C-H ₃ (asymmetric. bend)	Aliphatic C chains	Sebaceous
10	1379	C-H ₃ (symmetric bend)	Aliphatic C chains	Sebaceous
11	1246 1200-1250	C-C-O stretch (asymmetric bend) C-N stretch	Esters Secondary amide	Sebaceous Eccrine
12	1155	C-C-O stretch	Saturated esters	Sebaceous
13	1116	O-C-C stretch	Saturated esters	Sebaceous
14	1051	O-C-C stretch	Saturated esters	Sebaceous

Table 2: Major vibrational bands corresponding to eccrine and sebaceous material observed in the IR spectra of fresh fingermarks.

Similar sebaceous spectra were obtained using the two acquisition modes, but while spectra containing both eccrine and sebaceous compounds were obtained using ATR, no eccrine material could be observed using reflection (Figure 2A and 2B). Furthermore, as previously reported [78], ATR yielded better-resolved and more detailed spectra than reflection. Comparing the substrates (aluminium or glass), results were obtained using ATR and reflection on aluminium, but, as expected, only ATR yielded good quality spectra on glass, due to the highly absorbing nature of this substrate. It is also important to note that visual observations of the ATR spectra did not reveal any significant influence due to substrate (Figures 2B and 2C). The only observed difference was the large band located at around 1000 cm⁻¹ on glass but not aluminium foil, which was due to Si-O stretching vibrations in glass. It was also noted that the presence of the large water peak visible at 3150-3600 cm⁻¹ was not consistent, whatever the acquisition mode or substrate. This may be due to non-homogenous repartition of water on fingerprint residue.

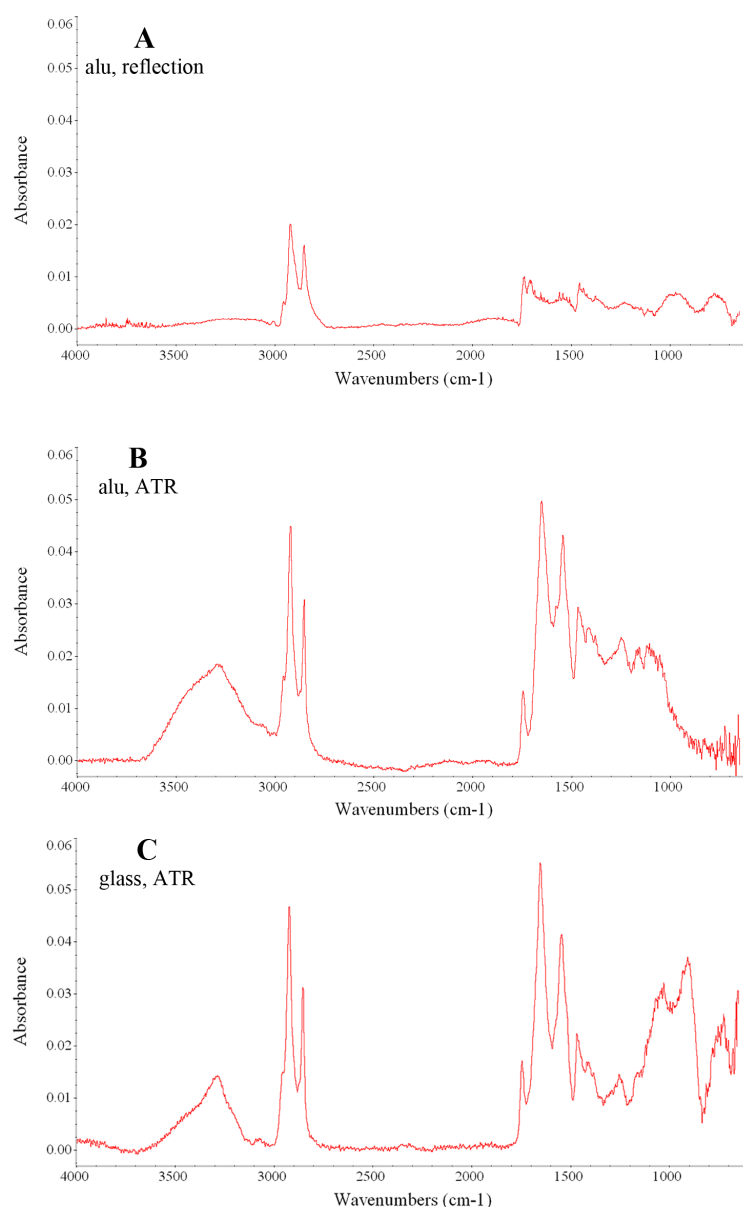


Figure 2: Examples of typical spectra obtained after analysis of fresh fingermarks on **A)** aluminium with reflection, **B)** aluminium with ATR and **C)** glass with ATR.

The visible differences between reflection and ATR modes were corroborated by using PCA on all spectra of fresh fingermarks left on aluminium on two different days (acquisition day 1 and 2). In fact, ATR and reflection spectra were clearly separated when plotting PC1 and PC2, which together accounted for 39% of the total variance (Figure 3). The ATR spectra were grouped along PC1, while the PC2 separated the reflection spectra based on acquisition day. This second separation can potentially be explained by differences from the donor over the two acquisition days (day 1 and day 2). This difference is however less visible on ATR spectra, which were also acquire on two different days (day 3 and day 4). This can mean that donor composition differences can appear between two different days, but are irregular. This observation is compatible with the large intra-variability of fingermark samples already reported in previous work [4, 9, 11, 41, 45] and should be further studied in order to better understand its origin. By studying the loading plots, it was observed that the C-H, C-H₂ and C-H₃ bands (sebaceous compounds), as well as the C=O (sebaceous and eccrine compounds) stretches had the most significant influence on the separation based on PC1 and PC2 (see Figure 1 in the supplementary data).

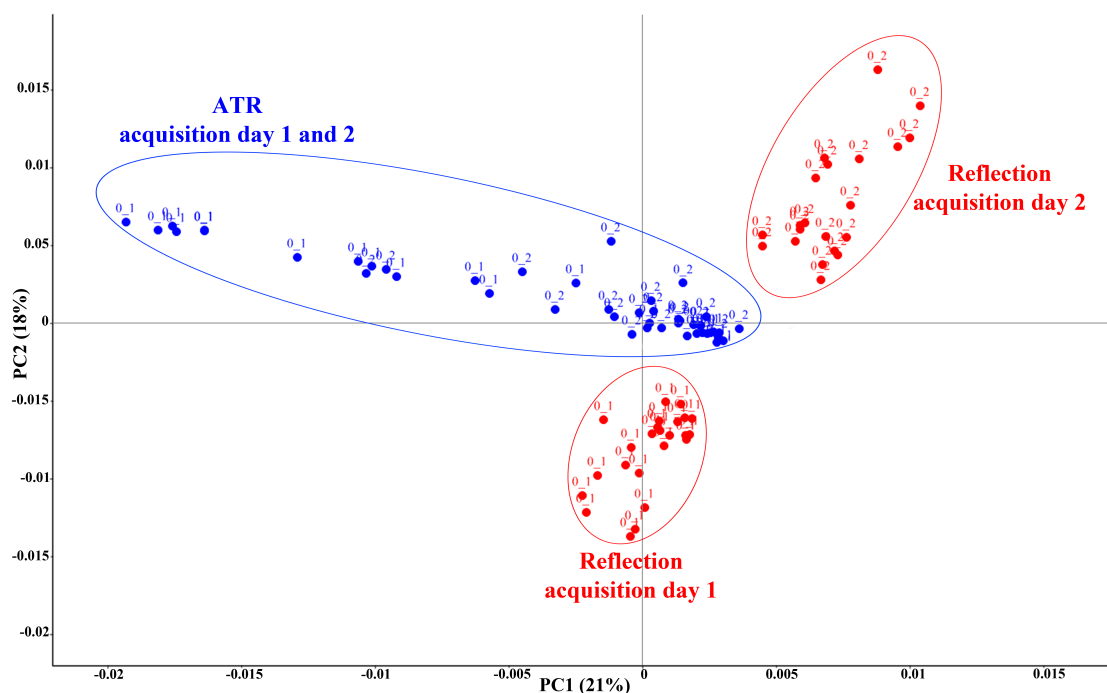


Figure 3: PCA scores plot of fresh fingermarks left on aluminium and acquired using FTIR in ATR and reflection mode on two different days. Three main groups were detected when plotting PC1 and PC2: all ATR spectra (independently from the acquisition day), reflection spectra acquired at day 1 and reflection spectra acquired at day 2.

As only the ATR mode allowed the acquisition of spectra of fingermarks left on both glass and aluminium, and since it proved to be more sensitive than reflection, further analyses were carried out using only ATR spectra. As a result, the substrate effect on fresh fingermarks was assessed by conducting another PCA experiment on ATR spectra only. However, this analysis did not reveal any differentiation between samples left on aluminium or glass, as no groups could be separated. This indicated that the tested substrates did not significantly influence the acquired fresh fingermark spectra.

3.2 Aged composition of fingermarks

The spectra of aged fingermarks originally containing mainly lipid compounds (i.e., sebaceous secretions) showed a decrease in the intensity of all vibrational bands (Figure 4A), while spectra containing both eccrine and sebaceous compounds showed the same decrease in lipid peak intensity, and the complete disappearance of eccrine material over time (Figure 4B). Comparing the effects of substrates (aluminium and glass) and storage conditions (light and dark), no significant visual differences were observed over time. However, chemometric processing was carried out in order to further study these datasets and the results are presented below.

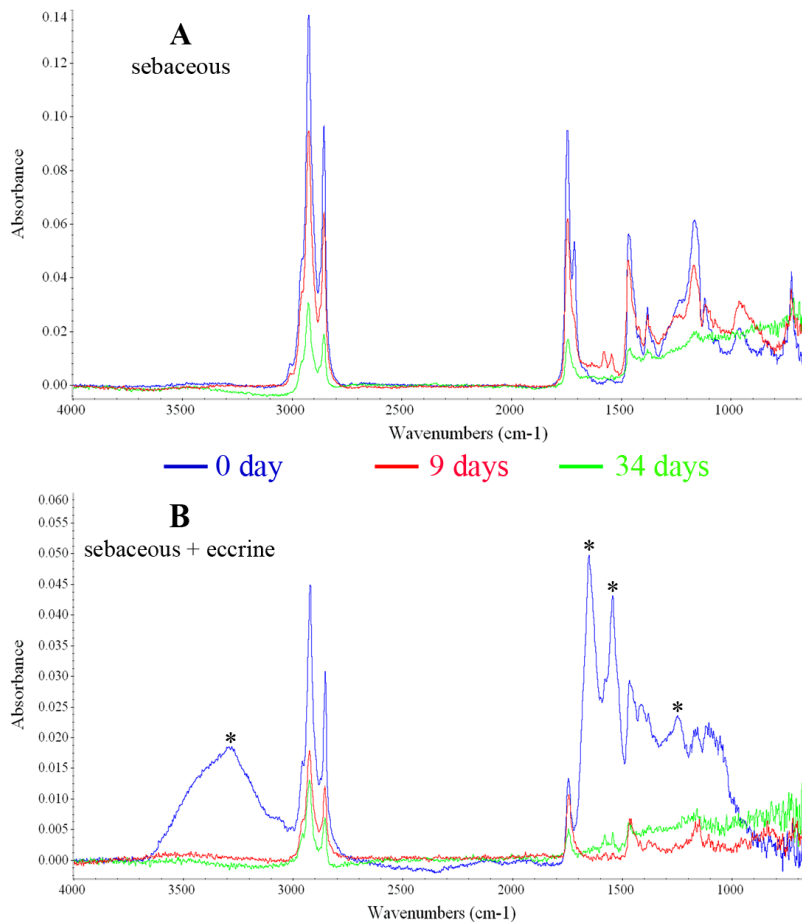


Figure 4: Examples of the aging pattern for fingerprint spectra containing mainly **A)** sebaceous material and **B)** sebaceous and eccrine (*) material.

3.2.1 Correlations between fingerprints according to their age

Spearman correlation coefficients were calculated and colour matrices were computed to study the effects of substrates and storage conditions on aging. The average spectra of the six replicates acquired per fingerprint were used in order to obtain four results per age and allow better visualisation of sample correlations.

Correlation matrices were calculated for fingerprint samples aged from 1 to 9 days on aluminium and glass, and stored in the light (Figure 5A) and in the dark (Figure 5B). The highest correlation coefficients, between 0.6 and 1 (marked in medium to dark blue in Figure 5), were found between replicates of the same age, and not between replicates of different ages (i.e., those coefficients were under 0.6). This indicated that fingerprints were correlated by age regardless of the substrate and storage conditions. It was interesting to note that for storage in the light, the correlation coefficients between fingerprints of different ages were very low on glass (i.e., between 0 and 0.2, marked in green colour) and slightly higher on aluminium (i.e., up to 0.4, marked in light blue) (Figure 5A). In other words, the differentiation between ages was stronger on glass than on aluminium. Furthermore, high correlation coefficients were also obtained between samples left on different substrates in the light (i.e., fingerprints on aluminium compared to fingerprints on glass; see the pattern in the “alu-glass” section of the matrix in Figure 5A). This indicates similar aging patterns for the substrates. On the contrary, for fingerprints stored in the dark, almost none of the correlation coefficients between samples left on different substrates were high (the “alu glass” section in Figure 5B). These results indicate that the aging of fingerprints was

dependent on the substrate when stored in the dark but not when stored in the light. One possible explanation might be that aging caused larger differences in fingerprints stored in the light, thus hiding the smaller substrate effects.

Further observations showed that fingerprint aging was significantly influenced by storage conditions. In fact, the correlation coefficients obtained for fingerprints left on aluminium from 1 to 34 days were higher between samples having the same age and storage conditions (see medium to dark blue colours in the matrix in Figure 6). On the other hand, no high coefficients were computed between samples stored in the light and in the dark (see light-dark in the matrix in Figure 6). The same clear tendencies were observed for fingerprints left on glass, i.e. higher correlation coefficients between samples having the same age and being stored under the same conditions (see Figure 5 in supplementary data). These observations meant that fingerprint spectra were changing over time and that these changes were dependent on the storage conditions.

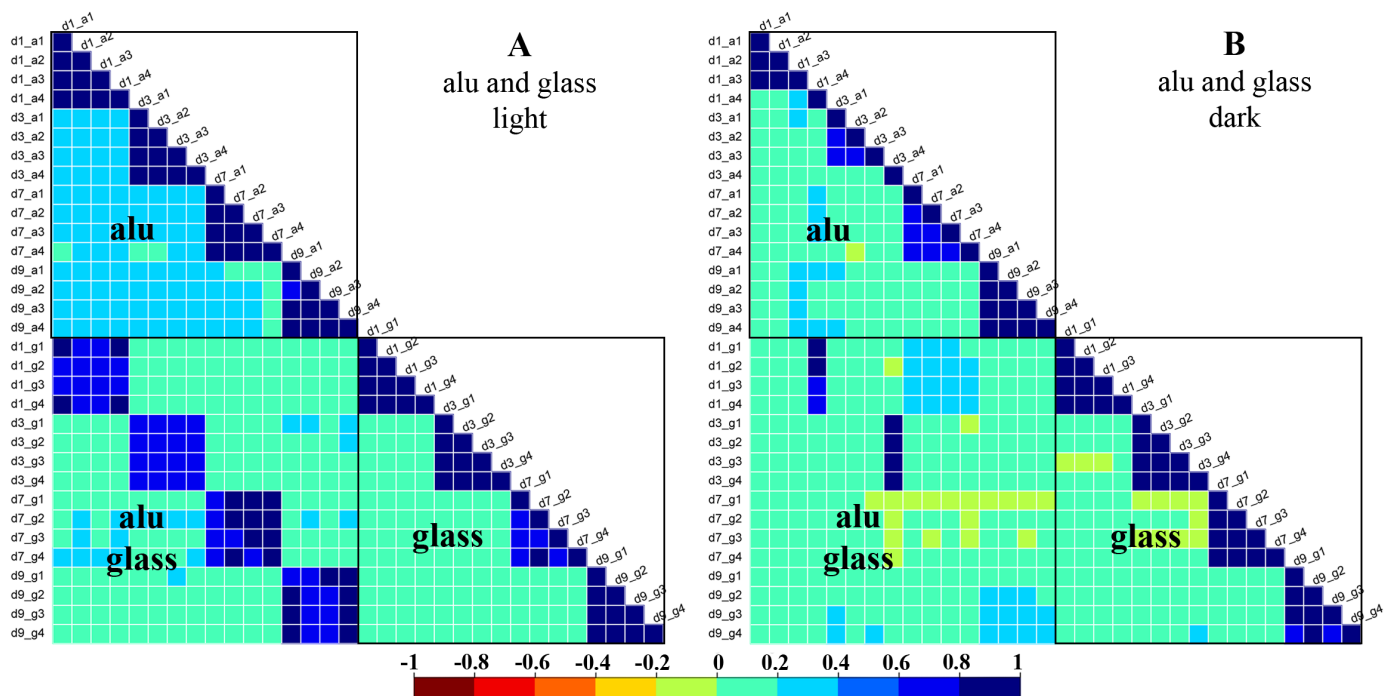


Figure 5: Spearman correlation matrices for the spectra of fingerprints deposited on aluminium (*a*) or glass (*g*) and acquired with ATR after 1, 3, 7 and 9 days (*d*) of storage **A**) in the light or **B**) in the dark. High correlation coefficients were generally obtained between specimens of the same age on the same substrate, and also between specimens on different substrates when stored in the light (value above 0.6). Correlations were lower between specimens of different ages (values below 0.6), and generally also between specimens left on different substrates when stored in the dark.

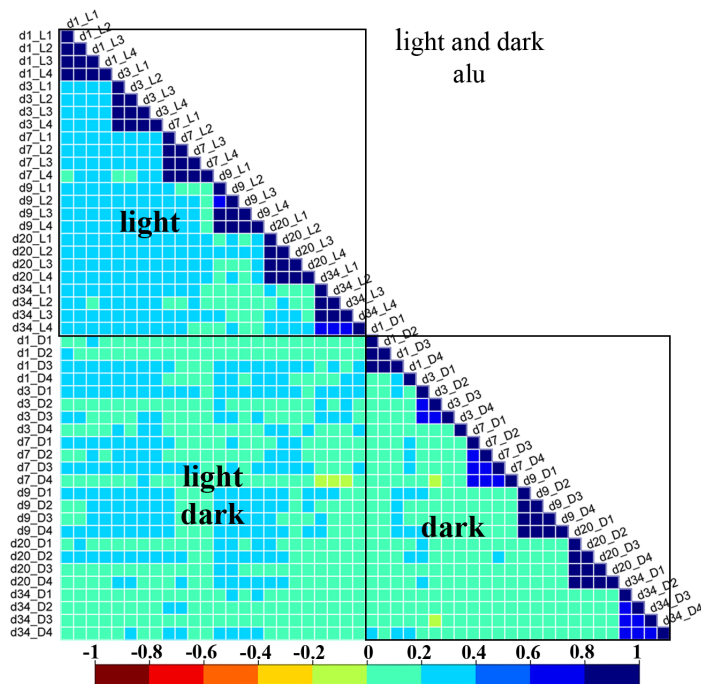


Figure 6: Spearman correlation matrices for the spectra of fingermarks deposited on aluminium and acquired with ATR after 1, 3, 7, 9, 20 and 34 days (*d*) of storage in the light (*L*) or in the dark (*D*). High correlation coefficients were only obtained between specimens of the same age stored under the same storage conditions (values over 0.6).

3.2.2 Classification of fingermarks according to their age

PCA was conducted in order to further explore fingermark aging and the effects of substrate and storage conditions. The spectra from all fingermark specimens from 1 to 34 days old on aluminium and 1 to 9 days old on glass were used.

The PCA scores plot for fingermark specimens stored in the light exhibited a clear age separation using PCs 2, 4 and 5 (Figure 7). Aluminium and glass specimens were grouped together, showing again that substrate had no influence on aging for this storage condition. PCs 2, 4 and 5 accounted together for 20% of the total variance, meaning that age differences were responsible for only 20% of the total variance available in the dataset. Age was thus not the main source of variability, but still brought enough differences to allow age grouping. The other 80% of the variance could have many origins, such as the large intra-variability of fingermark specimens due to different factors, as previously reported in other studies [4, 9, 11, 41, 45].

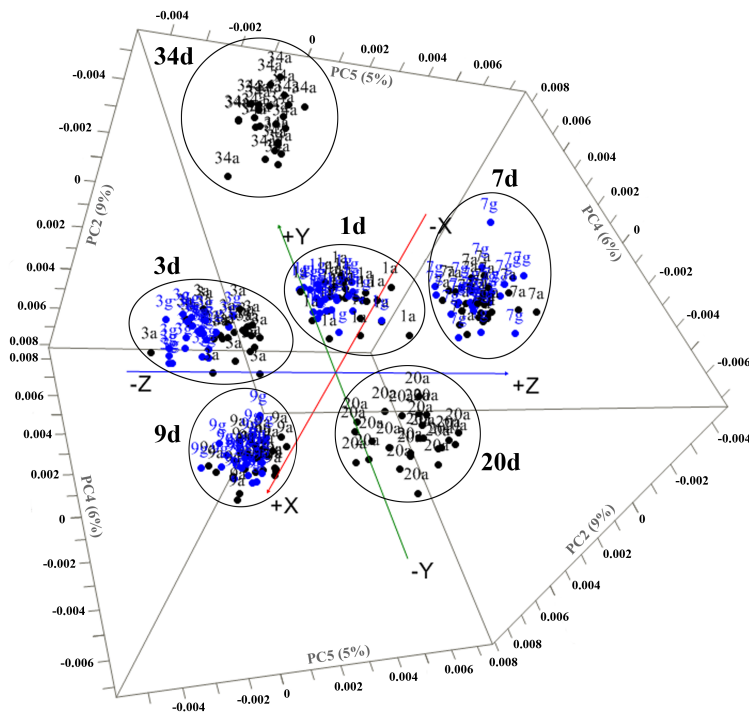


Figure 7 - Aging in the light from 1 to 34 days: PCA score plot of FTIR spectra (acquired with ATR) of fingermark specimens stored in the light over 9 days on glass (g, blue) and 34 days on aluminium (a, black). PCs 2, 4 and 5 allowed the separation of all ages into 6 groups (1, 3, 7, 9, 20 and 34 days). No effect of substrate was observed; specimens of the same age were grouped together no matter which substrate they were deposited on.

Results obtained from fingermarks stored in the dark were again more ambiguous than those from fingermarks stored in the light. In fact, while the fingermarks left on glass could be grouped by age using PCs 1-3, no PC combination allowed the age-based separation of aluminium specimens (Figure 8A). In fact, nearly all of the aluminium specimens stayed together in one main group in the middle of the scores plot. Only 1-day and some 7-days old fingermarks were separated from this main group using PCs 1-3, and were actually grouped together with 1-day old specimens on glass. These observations highlighted again the effects of substrate on the aging of fingermarks in the dark. However, in the PC 4-6 scores plot (Figure 8B), a clear separation of the older specimens (20 and 34-days old fingermarks) deposited on aluminium was possible, while younger specimens left on aluminium and glass were grouped together in the middle of the plot. PCs 1-3 accounted together for 24% of the total variance and PCs 4-6 for 14%. Age differences and substrate effects were thus responsible for 38% of the variability of this dataset. The 62% of variance left may again be explained by the large variability of fingermark specimens as explained above.

These observations indicated that fingermarks could be grouped by age when stored in the light, regardless of the substrate, while specimens stored in the dark showed a substrate dependency. This corresponds to what was found using Spearman correlation coefficients. However, Spearman coefficients allowed the age separation of younger samples on aluminium. The fact that this was not possible with PCA might be due to the high influence of 20 and 34-days old fingermarks on the separation. Therefore, another PCA was conducted without these older specimens (Figure 9). In this new PCA, a good separation of younger aluminium samples was visible in the scores plot using PCs 4-6, while glass samples mostly remained unseparated in the middle of the plot, except for 1-day old specimens. PCs 4-6 accounted for 15% of the variability and represented the variability due to aging effects of younger aluminium samples.

In summary, the PCA results showed that fingerprints could be grouped by age, but that aging was significantly influenced by storage conditions and also by substrate when specimens were stored in the dark.

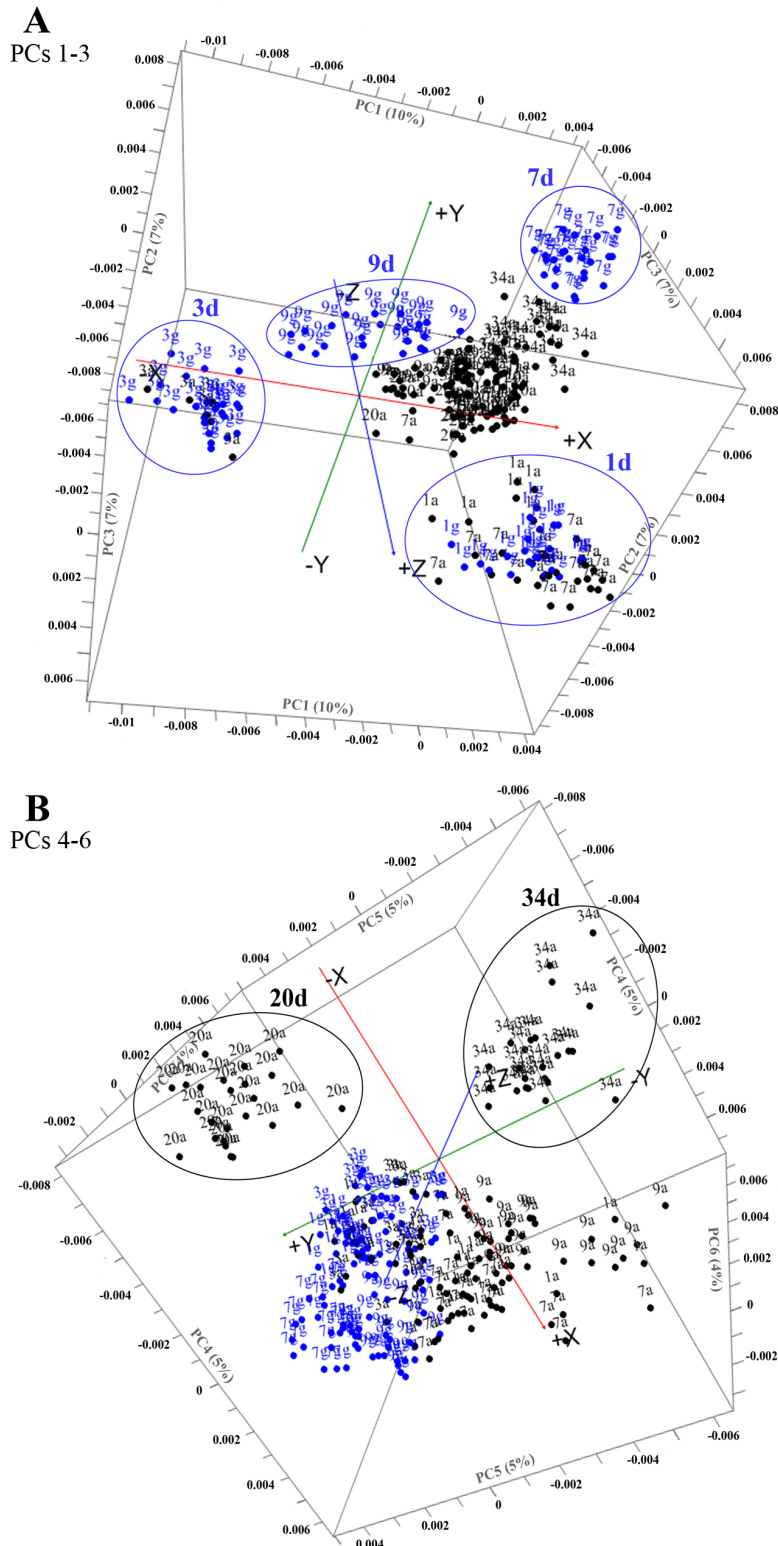


Figure 8 - Aging in the dark from 1 to 34 days: PCA scores plot for FTIR spectra (acquired with ATR) of fingerprint specimens stored in the dark for 9 days on glass (g, blue) and 34 days on aluminium (a, black).

(A) PCs 1-3 allowed the age separation of glass samples.

(B) PCs 4-6 allowed the separation of 20d and 34d aluminium samples.

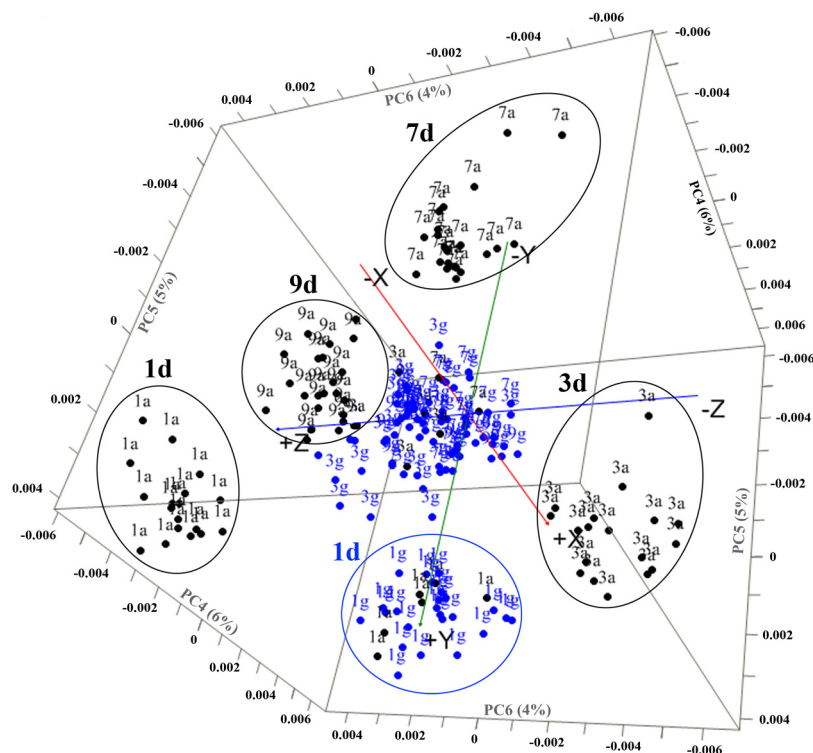


Figure 9 - Aging in the dark from 1 to 9 days: PCA scores plot of FTIR spectra (acquired with ATR) of fingermark specimen stored in the dark for 9 days on glass (g, blue) and aluminium (a, black). PCs 4-6 allowed the separation of aluminium samples by age (1, 3, 7 and 9 days old), and of 1-day old glass specimens.

In order to further understand the observations made in Figures 7-9, the loadings plots of the relevant PCs (see Figures 2-4 in the supplementary data) were studied in order to identify the variables influencing the separations. Five groups of influencing variables were identified from the FTIR spectra:

- (1) C-H and C-H₂, sebaceous,
- (2) C=O, sebaceous and eccrine,
- (3) N-H and C-N, eccrine,
- (4) C-H₃, sebaceous,
- (5) C-C-O and O-C-C sebaceous.

The impact of these variables on aging is summarized in Table 3.

	Aging in the light		Aging in the dark	
	Aluminium	Glass	Aluminium	Glass
Mains variables	C=O N-H and C-N C-C-O and O-C-C	C=O N-H and C-N C-C-O and O-C-C	C-H and C-H ₂ C=O N-H and C-N C-H ₃ C-C-O and O-C-C	C-H and C-H ₂ C=O N-H and C-N C-C-O and O-C-C

Table 3: Summary of the vibrational bands (variables) influencing aging of fingermarks deposited on aluminium and glass and stored in the light and dark.

C=O, N-H and C-N and C-C-O and O-C-C stretches were responsible for the age separation on both substrates in the light and in the dark. These bonds mainly correspond to saturated esters from sebaceous compounds and secondary amides from eccrine compounds. The C-H

and C-H₂ stretches correspond to long aliphatic carbon chains from sebaceous compounds and also had an impact on the separation according to age, but only when the fingermarks were stored in the dark. The C-H₃ stretches corresponding mainly to lipids also influenced the age separation of fingermarks stored in the dark, but only for specimens left on aluminium. Thus, these observations indicated that the separation of fingermarks according to their age was based on both sebaceous and eccrine compounds, while differences due to storage conditions and substrates were mainly caused by sebaceous compounds. Furthermore, the loadings also highlighted differences concerning the impact of the storage conditions (light or dark). In fact, C-H bonds (C-H, C-H₂ and C-H₃, sebaceous compounds) influenced the separation in the dark but apparently not in the light. This observation might indicate that C-H differences only caused small variability in the spectra and were thus overwhelmed by larger impacts from other variables when the fingermarks were stored in the light. In fact, esters (C=O) and eccrine compounds (N-H, C-N) quickly degrade in the light, causing the relevant peaks to disappear, with a large impact on the spectra. This could possibly mask the C-H variability. On the other hand, when fingermarks were aged in the dark, esters and eccrine compounds caused less drastic differences and the impact of C-H degradation remained important for the separation.

3.2.3 Modelling of fingermark aging

Since Spearman coefficients and PCA indicated that fingermarks were correlated and could be grouped by age, aging modelling was trialled using PLSR. These models might represent a first step in the development of a fingermark dating methodology [61, 62] and should be as robust as possible to variations in storage conditions, as these impact on the aging of fingermarks but cannot be strictly controlled. On the contrary, the impact of the substrate is less important, as it might precisely be known in a particular case context and could thus be taken into account when building the model. Thus, independent PLSR models were built for each substrate. First, models were developed using fingermarks deposited on aluminium for 1, 3, 7, 9, 20 and 34 days and stored in the light (Figure 10A), in the dark (Figure 10B) and in both storage conditions (Figure 10C).

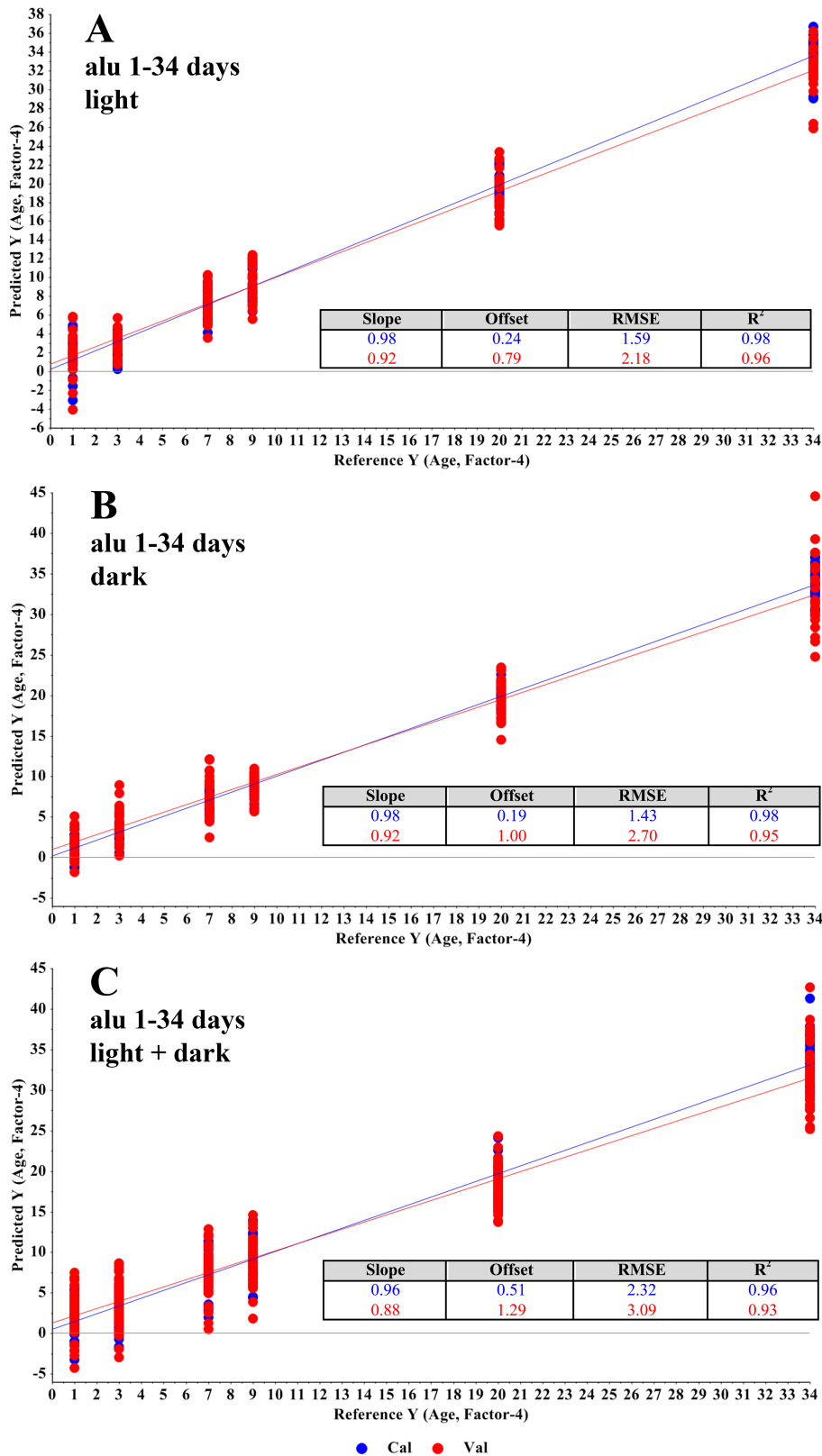


Figure 10 - Aging on aluminium from 1 to 34 days: PLS regression models obtained using fingerprint spectra from 1 to 34 days old deposited on aluminium, acquired with ATR and stored **A)** in the light, **B)** in the dark and **C)** in the light or in the dark. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points are shown. RMSE: root mean square error, R²: coefficient of determination.

Good linearity was obtained for the different storage conditions, as the R^2 values were all above 0.90 (Figure 10). The Root Mean Square Error of validation (RMSEV) expresses the general model error and was ± 2.18 days in the light, ± 2.70 days in the dark and ± 3.09 days for the combination of the two storage conditions¹. Thus, the model precision decreased when combining storage conditions, because the variability of each predicted age increased. In the light, 20 and 34-day old fingermarks could be completely separated from 1, 3, 7 and 9-days old specimens but overlapped with each other (Figure 10A). Values obtained for fingermarks 9-days old and younger also showed overlap and the individual ages were thus not clearly differentiable either. In the dark (Figure 10B) and when combining both storage conditions (Figure 10C), 34-day old fingermarks could not be separated from the 20-day old ones but were differentiable from 9, 7, 3 and 1-day old specimens, while 20-day old fingermarks could be separated from 0, 1 and 3-day old fingermarks, but not from 7 and 9-day old specimens.

It is important to note that an extreme Y-value (in our case, age) can influence PLS regressions. In this study, 20 and 34-day old fingermarks yielded significantly larger values than younger fingermarks. Thus, new PLSR models were built without these specimens (Figure 11). The main parameters of these new PLSR models were comparable to those represented in Figure 10, except for their significantly lower RMSEV values: ± 0.66 day for the fingermarks stored in the light, ± 0.72 day in the dark and 0.94 day for the combination of the two storage conditions. In the light, 9 and 7-day old fingermarks showed good separation from the younger ones, but overlapped with each other (Figure 11A). In the dark (Figure 11B) and when combining both storage conditions (Figure 11C), 9-day old fingermarks could not be separated from 7-day old fingermarks but were differentiable from the younger ones, while 7-day old fingermarks could be separated from 1-day old but not from 3-day old fingermarks. The separation of 7 and 9-day old fingermarks from the younger ones was not possible when the model included 20 and 34-day old fingermarks.

¹ RMSE indicates the quality of the regression fit; the lower the RMSE value, the better the model. While it can be considered as the global model error, the prediction error is recalculated for each new sample based on standard x-error calculations for linear regressions [69].

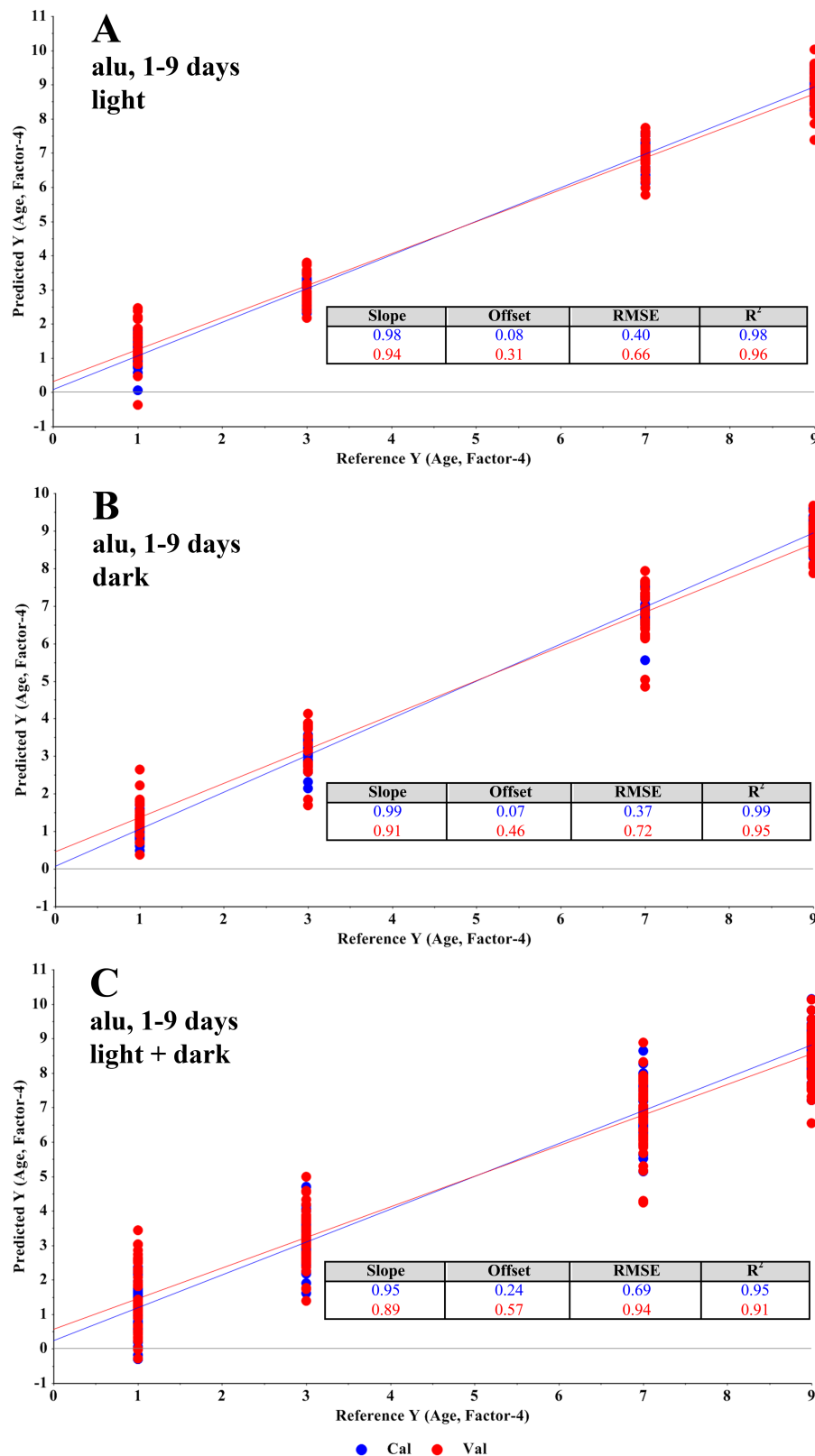


Figure 11 – Aging on aluminium from 1 to 9 days: PLS regression models obtained using fingerprint spectra from 1 to 9-days old deposited on aluminium, acquired with ATR and stored **A)** in the light, **B)** in the dark and **C)** in the light or in the dark. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points are shown. RMSE: root mean square error, R²: coefficient of determination.

PLS regressions were also conducted on fingerprints deposited on glass for 1, 3, 7 and 9 days and the results were obtained were similar to those for fingerprints deposited on aluminium during the same time period (see Figure 6 in the supplementary data).

4. General Discussion and Conclusions

In this work, the initial composition of fingerprints of one donor was studied using μ -FTIR. The spectral regions $1000\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ and $2700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ were identified as being the most informative and corresponded to molecular vibrations of eccrine and sebaceous material. Reflection and ATR modes were compared and ATR was selected for further analyses (substrate effects and aging) as it yielded better-resolved spectra on both aluminium and glass.

No significant differences due to the substrate were observed in fresh fingerprints. With respect to fingerprint aging, it was observed that vibrational bands corresponding to eccrine material quickly disappeared over time, while sebaceous material decreased without completely disappearing over a period of up to 34 days. Using Spearman correlation calculations and PCA, it was also noted that fingerprint spectra were correlated and could be grouped according to their age. However, influences of the substrate (i.e. aluminium vs. glass in this study) and storage conditions (i.e. storage in the light and in the dark in this study) on fingerprint aging were noted. In fact, while no significant impacts were visually observed on the spectra, Spearman correlation calculations and PCA showed that the substrate had an effect on the aging of fingerprints when they were stored in the dark, but not in the light.

These observations are particularly important from a fingerprint dating perspective. In fact, in practice, fingerprint aging could be modelled based on the comparison of fingerprints from one suspect and taking into account known influence factors (e.g. substrate). However, these models should be as robust as possible to influence factors that cannot be precisely known (e.g. storage conditions). Thus, in this study, PLSR analyses encompassed fingerprints aged in the dark or in the light, but were conducted separately for each substrate. While the model precision decreased when both storage conditions were combined, it was still possible to differentiate 20 and 34-day old fingerprints from younger ones and a model precision of ± 3 days was obtained. It was also noted that, when excluding the older fingerprints from the models (20 and 34-day old), the overall model precision increased to ± 1 day, allowing the separation of 9 and 7-day old fingerprints from 1-day old specimens. Similar results were obtained for fingerprints deposited on aluminium and glass.

PLS regression models based on μ -FTIR analyses should be further investigated for fingerprint dating applications. Other influence factors should be considered and larger independent datasets should be collected in order to conduct full validation procedures using independent fingerprint specimens. Furthermore, FTIR cannot be used on every type of surface, as it works best on non-porous substrates. Thus, the potential of PLSR to model aging of fingerprints left on porous surfaces could also be tested using data acquired with other analytical techniques, such as GC/MS.

Supplementary data

Loading plots of the PCAs showed in Figures 3 and 7-9

Five main groups of variables have an impact on the different PCs and are marked in the loading plots:

1. C-H and C-H₂ (sebaceous)
2. C=O (sebaceous and eccrine)
3. N-H and C-N (eccrine)
4. C-H₃ (sebaceous)
5. C-C-O and O-C-C (sebaceous)

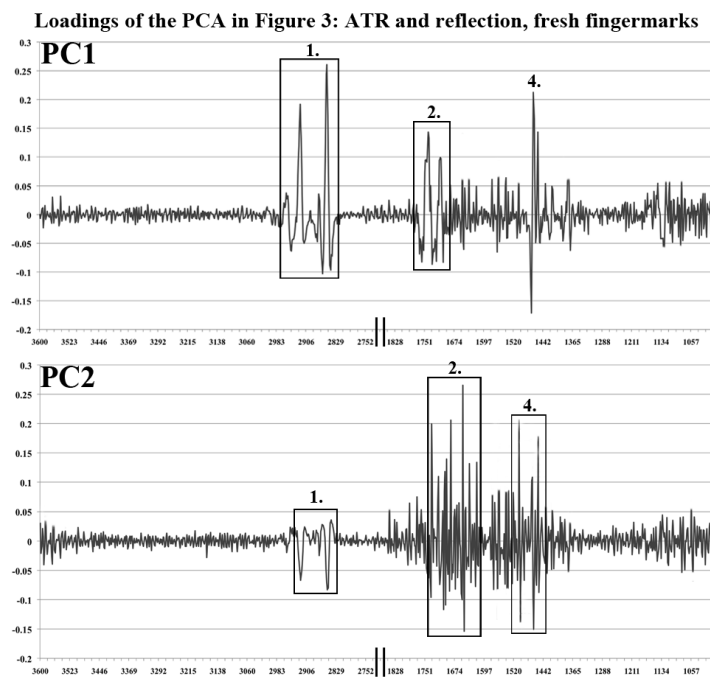


Figure 1: Loadings plots of the PCA in Figure 3 showing the variables responsible for the separation between ATR and reflection spectra.

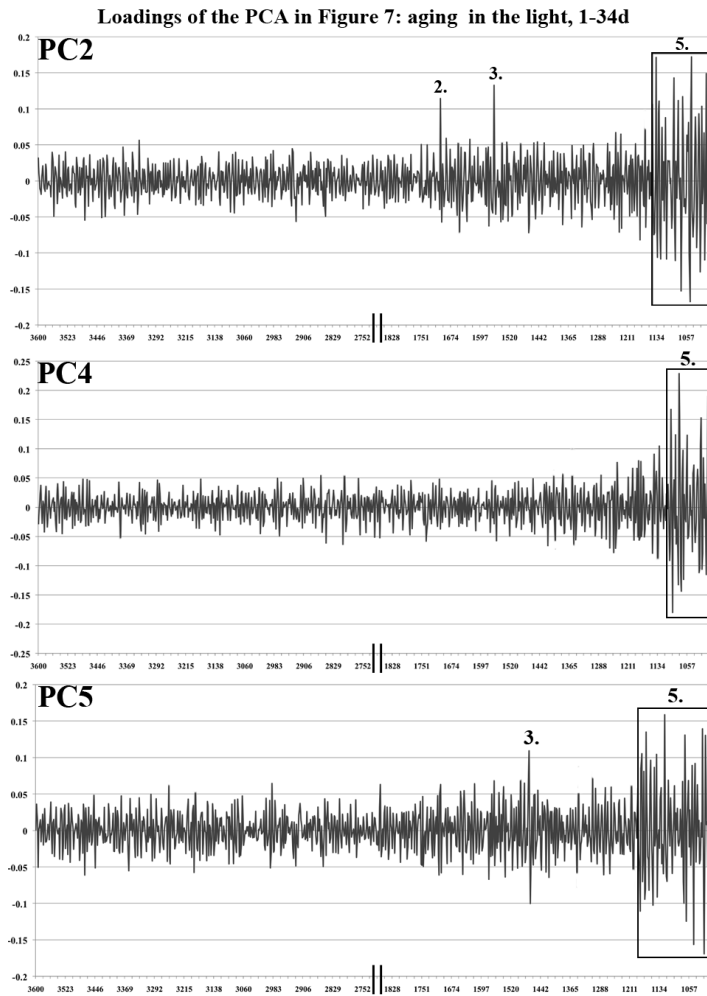


Figure 2: Loadings plots of the PCA in Figure 7 showing the variables having an impact on aging of fingermarks left on glass and aluminium foils, acquired with ATR and stored from 1 to 34 days in the light.

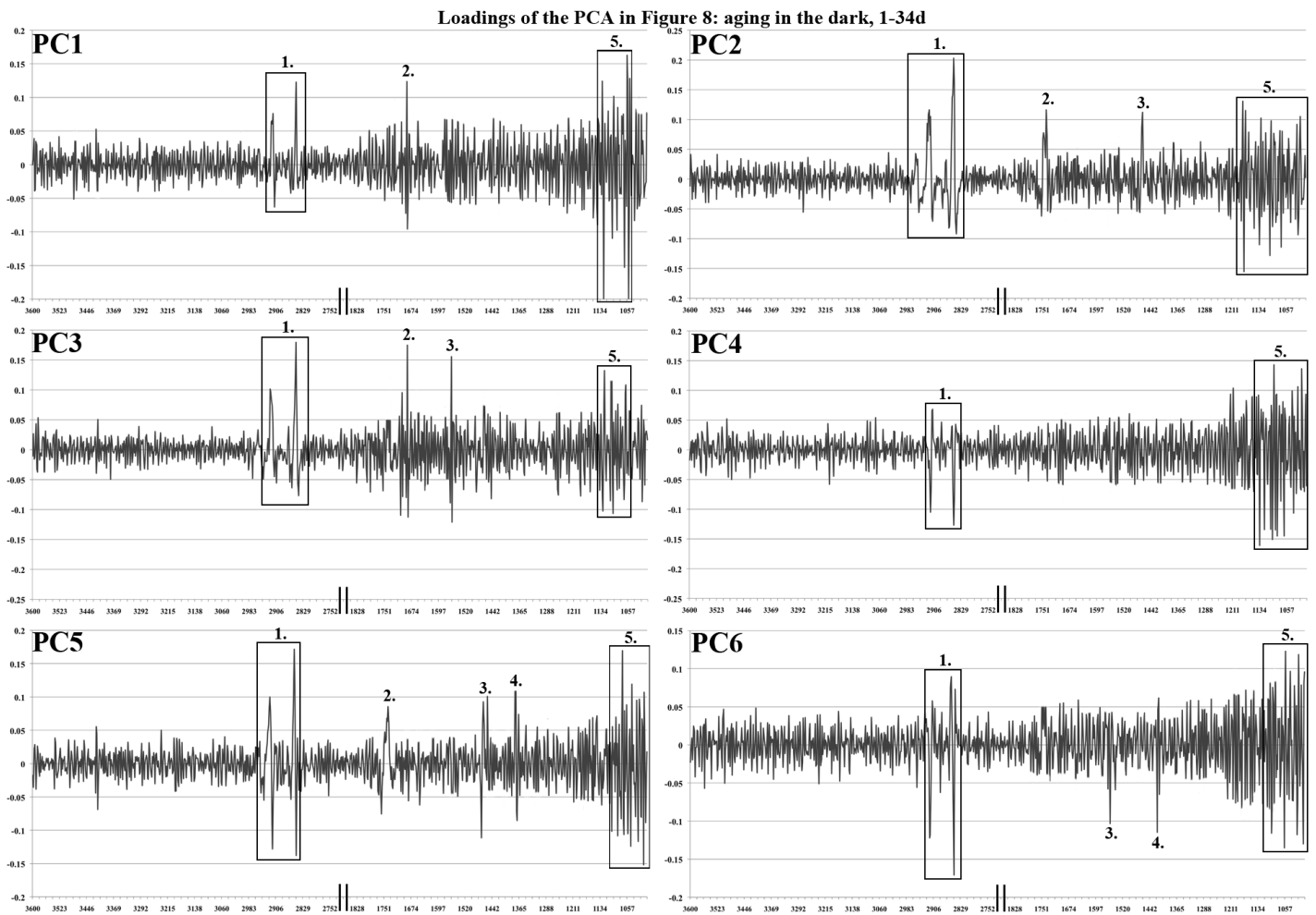


Figure 3: Loadings plots of the PCA in Figure 8 showing the variables having an impact on the aging of fingermarks left on glass and aluminium foils, acquired with ATR and stored from 1 to 34 days in the dark.

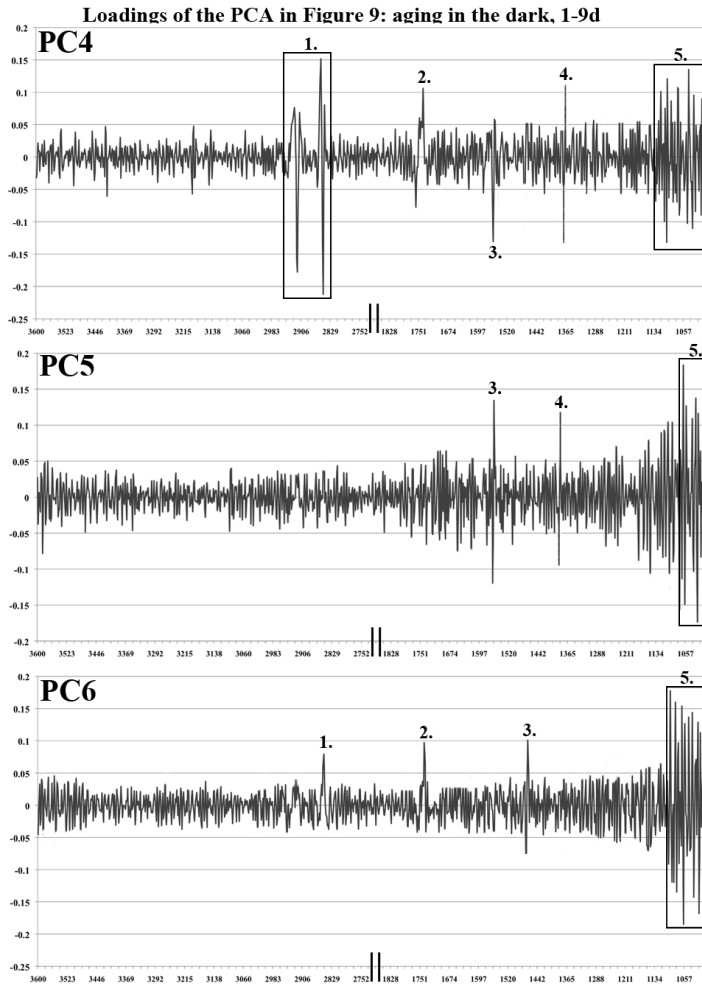


Figure 4: Loadings plots of the PCA in Figure 9 showing the variables having an impact on the aging of fingermarks left on glass and aluminium foils, acquired with ATR and stored from 1 to 9 days in the dark.

Spearman correlation coefficients on glass

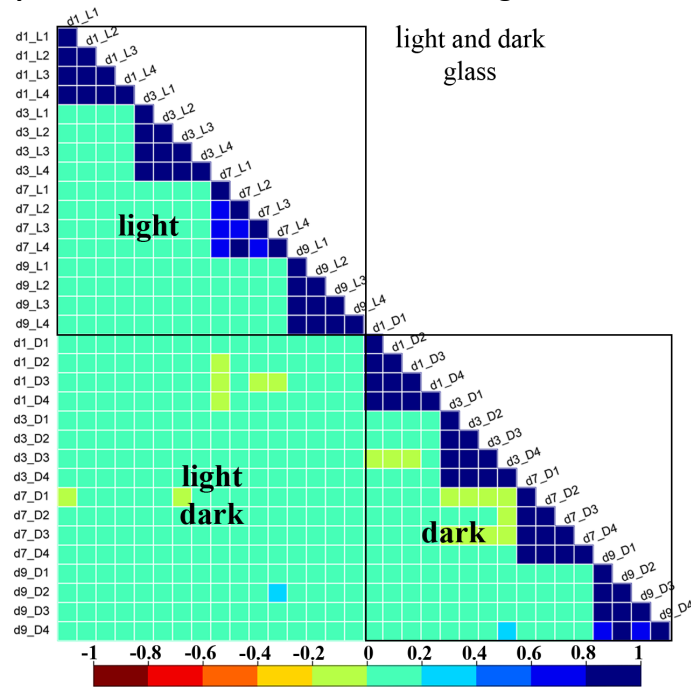


Figure 5 - Aging in the light and dark from 1 to 9 days: Spearman correlation matrices of fingermark spectra left on glass and acquired with ATR after 1, 3, 7 and 9 days (*d*) of storage in the light (*L*) or in the dark (*D*).

PLS of fingermarks left on glass from 1 to 9 days

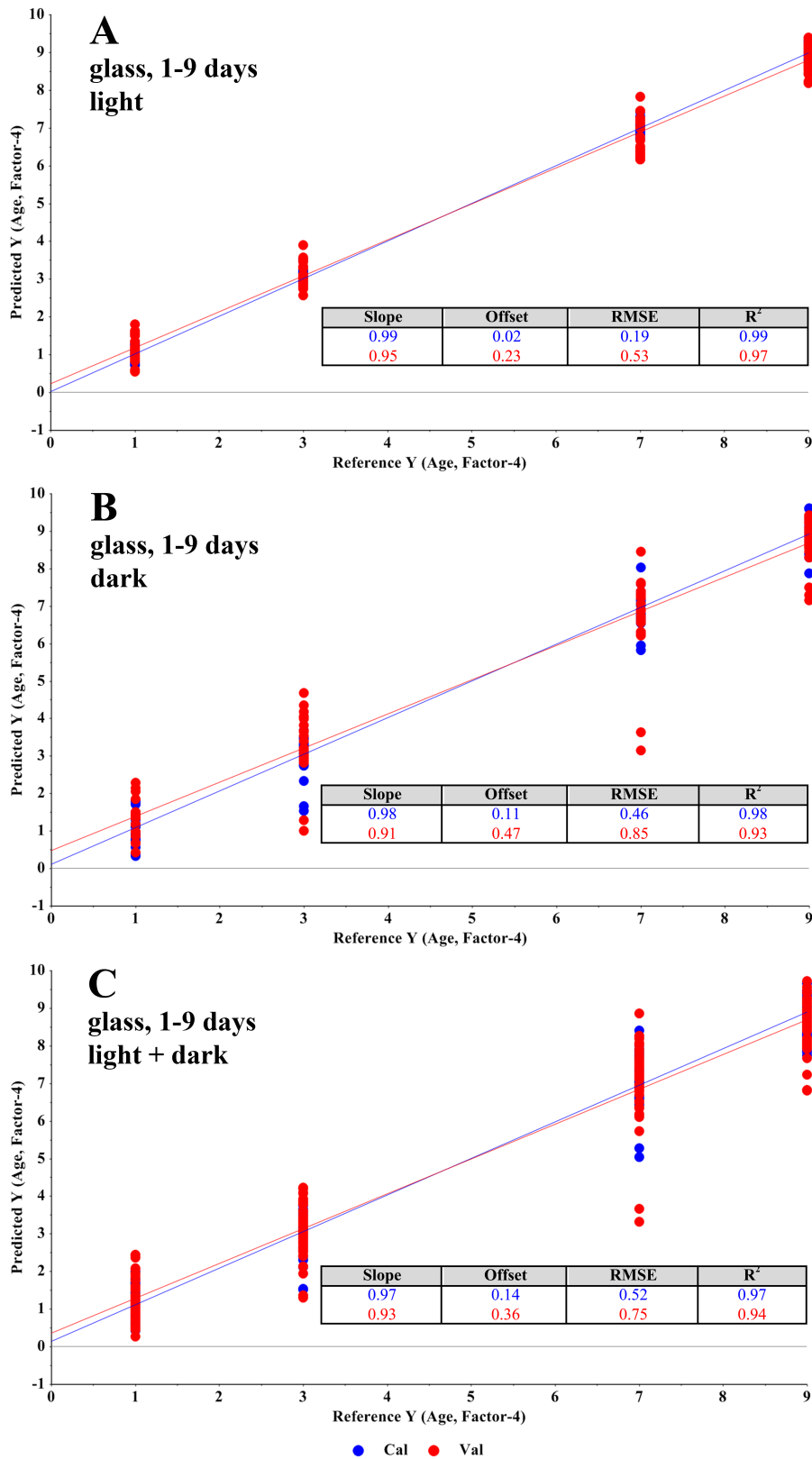


Figure 6 – Aging on glass from 1 to 9 days: PLS regression models obtained using fingermark spectra from 1 to 9 days-old left on glass, acquired with ATR and stored **A)** in the light, **B)** in the dark and **C)** in the light or in the dark. Calibration (Cal, blue) and cross-validation (Val, red) points are shown. RMSE: root mean square error, R²: coefficient of determination.

References

- [1] Cuthbertson F. (1969). The chemistry of fingerprints. United Kingdom Atomic Energy Authority, Atomic Weapons Research Establishment (AWRE). Report no. 013/69.
- [2] Buchanan MV, Asano K, Bohanon A. (1996). Chemical characterization of fingerprints from adults and children. *Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation*, SPIE (International Society for Optical Engineering). 2941; 89-95.
- [3] Mong GM, Petersen CE, Clauss TRW. (1999). Advanced Fingerprint Analysis Project Final Report – Fingerprint Constituents. Pacific Northwest National Laboratory.
- [4] Archer NE, Charles Y, Elliott JA, Jickells S. (2005). Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International*. 154:(2-3); 224-39.
- [5] Croxton RS, Baron MG, Butler D, Kent T, Sears VG. (2006). Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components. *Journal of Forensic Sciences*. 51:(6); 1329-33.
- [6] Croxton RS, Baron MG, Butler D, Kent T, Sears VG. (2010). Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. *Forensic Science International*. 199:(1-3); 93-102.
- [7] Richmond-Aylor A, Bell S, Callery P, Morris K. (2007). Thermal Degradation Analysis of Amino Acids in Fingerprint Residue by Pyrolysis GC-MS to Develop New Latent Fingerprint Developing Reagents. *Journal of Forensic Sciences*. 52:(2); 380-2.
- [8] Koenig A, Girod A, Weyermann C. (2011). Identification of wax esters in fingermark residues by GC/MS and their potential use as aging parameters. *Journal of Forensic Identification*. 61:(6); 652-76.
- [9] Weyermann C, Roux C, Champod C. (2011). Initial Results on the Composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *Journal of Forensic Sciences*. 56:(1); 102-8.
- [10] Mink T, Voorhaar A, Stoel R, de Puit M. (2013). Determination of efficacy of fingermark enhancement reagents; the use of propyl chloroformate for the derivatization of fingerprint amino acids extracted from paper. *Science and Justice*. 53:(3); 301-8.
- [11] Girod A, Weyermann C. (2014). Lipid composition of fingermark residue and donor classification using GC/MS. *Forensic Science International*. 238; 68-82.
- [12] Mountfort KA, Bronstein H, Archer N, Jickells SM. (2007). Identification of oxidation products of squalene in solution and in latent fingerprints by ESI-MS and LC/APCI-MS. *Analytical Chemistry*. 79:(7); 2650-7.
- [13] Ifa DR, Manicke NE, Dill AL, Cooks RG. (2008). Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry. *Science*. 321:(5890); 805.
- [14] Wolstenholme R, Bradshaw R, Clench MR, Francese S. (2009). Study of latent fingermarks by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 23; 3031-9.
- [15] Tang HW, Lu W, Che CM, Ng KM. (2010). Gold nanoparticles and imaging mass spectrometry: Double imaging of latent fingerprints. *Analytical Chemistry*. 82:(5); 1589-93.
- [16] Lim AY, Mab Z, Ma J, Rowell F. (2011). Separation of fingerprint constituents using magnetic silica nanoparticles and direct on-particle SALDI-TOF-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 879; 2244-50.
- [17] Frick AA, Berryman D, Lewis SW. (2011). Mass spectral imaging: a powerful new tool for the study of latent fingermark chemistry. *Identification Canada*. September.
- [18] Emerson B, Gidden J, Lay JO, Durham B. (2011). Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Triacylglycerols and Other Components in Fingermark Samples. *Journal of Forensic Sciences*. 56:(2); 381-9
- [19] Bailey MJ, Bright NJ, Croxton RS, Francese S, Ferguson LS, Hinder S, et al. (2012). Chemical characterization of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption ionization, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, mega electron volt secondary mass spectrometry, gas chromatography/mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging: An intercomparison. *Analytical Chemistry*. 84:(20); 8514-23.
- [20] West M, Went M. (2009). The spectroscopic detection of drugs of abuse in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 71; 1984-8.
- [21] West MJ, Went MJ. (2008). The spectroscopic detection of exogenous material in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. *Forensic Science International*. 174:(1); 1-5.

- [22] Emmons ED, Tripathi A, Guicheteau JA, Christesen SD, Fountain 3rd AW. (2009). Raman chemical imaging of explosive-contaminated fingerprints. *Applied Spectroscopy*. 63:(11); 1197-203.
- [23] Connatser RM, Prokes SM, Glemboki OJ, Schuler RL, Gardner CW, Lewis SA, et al. (2010). Toward surface-enhanced raman imaging of latent fingerprints. *Journal of Forensic Sciences*. 55:(6); 1462-70.
- [24] Tripathi A, Emmons ED, Guicheteau JA, Christesen SD, Wilcox PG, Emge DK, et al. (2010). Trace explosive detection in fingerprints with Raman chemical imaging. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Orlando (FL), USA*
- [25] Tripathi A, Emmons ED, Wilcox PG, Guicheteau JA, Emge DK, Christesen SD, et al. (2011). Semi-Automated detection of trace explosives in fingerprints on strongly interfering surfaces with raman chemical imaging. *Applied Spectroscopy*. 65:(6); 611-9.
- [26] Batrick E, Schwartz, R., Bhargava, R., Schaeberle, M., Fernandez, D., Levin, I. (2002). Spectrochemical analysis and hyperspectral imaging of latent fingerprints. 16th Meeting of the International Association of Forensic Sciences. Montpellier - France.
- [27] Williams DK, Schwartz RL, Bartick EG. (2004). Analysis of Latent Fingerprint Deposits by Infrared Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 58:(3); 313-6.
- [28] Wilkinson TJ, Martin, M.C., McKinney, W. R., Perry, D.L. (2004). Application of FTIR spectromicroscopy to the analysis of latent human fingerprints. 22th National Meeting of the American Chemical Society. Anaheim - Canada.
- [29] Tahtouh M, Kalman, J. R., Roux, C., Lennard, C., Reedy, B. J. (2005). The detection and enhancement of latent fingermarks using infrared chemical imaging. *Journal of Forensic Sciences*. 50:(1); 64-72.
- [30] Tahtouh M, Despland, P., Shimmon, R., Kalman, J. R., Reedy, B. J. (2007). The application of infrared chemical imaging to the detection and enhancement of latent fingerprints: Method optimization and further findings. *Journal of Forensic Sciences*. 52:(5); 1089-96.
- [31] Tahtouh M, Scott SA, Kalman JR, Reedy BJ. (2011). Four novel alkyl 2-cyanoacrylate monomers and their use in latent fingerprint detection by mid-infrared spectral imaging. *Forensic Science International*. 207:(1-3); 223-38.
- [32] Chan KLA, Kazarian SG. (2006). Detection of trace materials with Fourier transform infrared spectroscopy using a multi-channel detector. *The Analyst*. 131; 126-31.
- [33] Ricci C, Chan KLA, Kazarian SG. (2006). Combining the tape-lift method and fourier transform infrared spectroscopic imaging for forensic applications. *Applied Spectroscopy*. 60:(9); 1013-21.
- [34] Ricci C, Bleay S, Kazarian SG. (2007). Spectroscopic imaging of latent fingermarks collected with the aid of a gelatin tape. *Analytical Chemistry*. 79:(15); 5771-6.
- [35] Crane NJ, Bartick EG, Perlman RS, Huffman S. (2007). Infrared spectroscopic imaging for noninvasive detection of latent fingerprints. *Journal of Forensic Sciences*. 52:(1); 48-53.
- [36] Ricci C, Phiriyavityopas P, Curum N, Chan KLA, Jickells S, Kazarian SG. (2007). Chemical imaging of latent fingerprint residues. *Applied Spectroscopy*. 61:(5); 514-22.
- [37] Hemmila A, McGill, J., Ritter, D. (2008). Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual. *Journal of Forensic Sciences*. 53:(2); 369-76.
- [38] Mou Y, Rabalais JW. (2009). Detection and Identification of Explosive Particles in Fingerprints Using Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectromicroscopy. *Journal of Forensic Sciences*. 54:(4); 846-50.
- [39] Chen T, Schultz ZD, Levin IW. (2009). Infrared spectroscopic imaging of latent fingerprints and associated forensic evidence. *The Analyst*. 134:(9); 1902-4.
- [40] Ng PH, Walker S, Tahtouh M, Reedy B. (2009). Detection of illicit substances in fingerprints by infrared spectral imaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 394:(8); 2039-48.
- [41] Antoine KM, Mortazavi S, Miller AD, Miller LM. (2010). Chemical Differences Are Observed in Children's Versus Adults' Latent Fingerprints as a Function of Time. *Journal of Forensic Sciences*. 55:(2); 513-8.
- [42] Abdelhamid M, Fortes FJ, Harith MA, Laserna JJ. (2011). Analysis of explosive residues in human fingerprints using optical catapulting-laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26:(7); 1445-50.
- [43] Williams DK, Brown CJ, Bruker J. (2011). Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy: Forensic implications. *Forensic Science International*. 206:(1-3); 161-5
- [44] De Grazia A, Mikhael M, Stojanovska N, Reedy B, Shimmon R, Tahtouh M. (2012). Diacetylene copolymers for fingerprint development. *Forensic Science International*. 216:(1-3); 189-97.

- [45] Fritz P, van Bronswijk W, Lepkova K, Lewis SW, Lim KF, Martin DE, et al. (2013). Infrared microscopy studies of the chemical composition of latent fingermark residues. *Microchemical Journal*. 111:(0); 40-6.
- [46] Bright NJ, Willson, T.R., Driscoll, D.J., Reddy, S.M., Webb, R.P., Bleay, S., Ward, N.I., Kirkby, K.J., Bailey, M.J. (2013). Chemical changes exhibited by latent fingerprints after exposure to vacuum conditions. *Forensic Science International*. 230:(1-3); 81-6.
- [47] Banas A, Banas K, Breese MBH, Loke J, Lim SK. (2014). Spectroscopic detection of exogenous materials in latent fingerprints treated with powders and lifted off with adhesive tapes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 406:(17); 4173-81.
- [48] Olsen RD. (1987). *Chemical Dating Techniques for Latent Fingerprints: A Preliminary Report*. The Identification News. 10-2.
- [49] De Puit M, Ismail M, Xu X. (2014). LCMS Analysis of Fingerprints, the Amino Acid Profile of 20 Donors. *Journal of Forensic Sciences*. 59:(2); 364-70.
- [50] Ramotowski RS. (2001). *Composition of Latent Print Residues in Advances in Fingerprint Technology*: H.C. Lee, R.E. Gaensslen, Boca Raton, CRC Press. 63-104.
- [51] Champod C, Lennard C, Margot P, Stoilovic M. (2004). *Fingerprints and other ridge skin impressions*. 1st ed: CRC Press.
- [52] Girod A, Ramotowski R, Weyermann C. (2012). Composition of fingermark residue: a qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*. 223:(1-3); 10-24.
- [53] Tahtouh M. (2008). *Reagents for infrared chemical imaging of fingerprints on difficult surfaces*: PhD Thesis, University of Technology of Sydney, Australia.
- [54] Ricci C, Chan KLA, Kazarian SG. (2006). Fourier transform infrared spectroscopic imaging for the identification of concealed drug residue particles and fingerprints. Presented at the Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting II Conference. Stockholm, Sweden.
- [55] Ricci C, Kazarian SG. (2006). Enhancing forensic science with spectroscopic imaging. Presented at the Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting II Conference, Stockholm.
- [56] Ricci C, Kazarian, S. G. (2010). Collection and detection of latent fingermarks contaminated with cosmetics on nonporous and porous surfaces. *Surface and Interface Analysis*. 42:(5); 386-92.
- [57] Adams MJ. (2004). *Chemometrics in analytical spectroscopy*. 2nd ed: RSC Analytical Spectroscopy Monographs.
- [58] Geladi P, Sethson B, Nyström J, Lillhonga T, Lestander T, Burger J. (2004). Chemometrics in spectroscopy: Part 2. Examples. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 59:(9); 1347-57.
- [59] Muehlethaler C, Massonnet G, Esseiva P. (2011). The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. *Forensic Science International*. 209:(1-3); 173-82.
- [60] Rohman A, Man YBC. (2012). The chemometrics approach applied to FTIR spectral data for the analysis of rice bran oil in extra virgin olive oil. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 110:(1); 129-34.
- [61] Girod A, Ramotowski R, Lambrechts S, Misriela P, Aalders M, Weyermann C. (2015). Fingermark dating: legal considerations, review of the literature and practical propositions. *Forensic Science International*. (to be submitted).
- [62] Girod A, Roux C, Weyermann C. (2014). La datation des traces digitales (partie II): proposition d'une approche formelle. *Revue internationale de criminologie et de police technique*. 68:(2); 226-49.
- [63] Stuart BH. (2005). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*: John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- [64] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. (2009). *Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*. 3rd ed: 4th edition, Brooks/Cole, Belmont (USA).
- [65] Smith BC. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition: CRC Press.
- [66] Rinnan A, van den Berg F, Balling Engelsen S. (2009). Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *Trends in Analytical Chemistry*. 28:(10); 1201-22.
- [67] Jolliffe IT. (2002). *Principal Component Analysis (Second Edition)*: Springer Series in Statistics.
- [68] Vandeginste BGM, Massart, D.L., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Data handling in science and technology 20B: Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part B*. Amsterdam: Elsevier.
- [69] Mecklin CJ, Mundfrom DJ. (2004). An Appraisal and Bibliography of Tests for Multivariate Normality. *International Statistical Review*. 72:(1); 123-38.

- [70] Farrell PJ, Salibian-Barrera M, Nackz K. (2006). On tests for multivariate normality and associated simulation studies. *Journal of Statistical Computation and Simulation*. 00:(00); 1-14.
- [71] Bartlett AA. (2004). *The Essential Exponential: For the Future of Our Planet*: University of Nebraska Press: Lincoln, NE.
- [72] Locicero S, Dujourdy L, Mazzella W, Margot P, Lock E. (2004). Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Science and Justice*. 44:(3); 165-71.
- [73] Weyermann C, Kirsch, D., Costa Vera, C., Spengler, B. (2007). A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International*. 168:(2-3); 119-27.
- [74] Gallidabino M, Weyermann C, Romolo FS, Taroni F. (2013). Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence. *Science and Justice*. 53:(1); 41-8.
- [75] Sheskin DJ. (2004). *Handbook of Parametric and Nonparametric Statistical Procedures*. Third Edition ed. Chapman & Hall / CRC.
- [76] Hauke J, Kossowski T. (2011). Comparaison of values of Pearson's and Spearman's correlation coefficients on the same sets of data *Questiones Geographicae*. 30:(2); 87-93.
- [77] Esbensen KH, Guyot D, Westad F, Houmøller LP. (2002). *Multivariate data analysis in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design*: 5th Edition, Camo Process AS, Oslo.
- [78] Ramer G, Lendl B. (2013). *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy* in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd.

Article 7 : Can FTIR-chemical imaging be used to investigate differences in the residue distribution of natural fingermarks due to pressure and time ?

Girod, A., Reedy, B., Xiao, L., Roux, C. et Weyermann, C. (2015). Can FTIR-chemical imaging be used to investigate differences in the residue distribution of natural fingermarks due to pressure and time? Forensic Science International (en révision par co-auteurs).

1. Introduction

Chemical imaging (CI) is a rapidly developing group of technologies that involve the simultaneous acquisition of spatial and chemical information from numerous types of samples [1-5]. In the last decade, CI has increasingly been applied in the context of fingermark detection and visualization using mass spectrometry (MS-CI), absorption luminescence [6, 7], near infrared [8] and more particularly infrared spectroscopy (FTIR-CI) because of its rapidity (no sample preparation steps) and non-destructivity (sample can be re-analyzed indefinitely) [9]. The majority of proposed FTIR-CI applications have aimed to detect the manipulation (or ingestion) of illicit substances such as drugs, explosives or cosmetics based on their presence (or the presence of their metabolites) in fingermark residue [10-13]. Furthermore, it has been shown that for fingermarks left on surfaces presenting background interferences (e.g., polymer banknotes), the combination of the usual enhancement technique (e.g., cyanoacrylate fuming) with FTIR imaging could increase the resulting contrast by targeting the functional groups of the reagent [14-18]. FTIR imaging also allows the digital separation of overlapping fingermarks in controlled conditions [19, 20]. Some research has focused on the analysis of small areas of natural (unprocessed) fresh [16, 21-23] and aged [23] fingermarks in order to study their residue distribution. These studies showed that natural fingermarks could be imaged and that better contrast was obtained based on vibrational bands corresponding to lipids, in particular the O-C-O ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$, especially 1016 cm^{-1}), C=O ($1700-1760\text{ cm}^{-1}$) and C-H ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) stretches.

Thus, FTIR-CI has a proven ability to image unprocessed fingermarks. However, this technology has rarely been used to collect information about residue distribution and aging on large fingermark areas to observe the influence of factors such as deposition and storage conditions. Furthermore, the added value of FTIR-CI relative to the information gained through traditional μ -FTIR has not been evaluated in this context. Thus, this research aimed at studying the ability of FTIR-CI to image large areas of fingermarks and thus yield relevant information about initial and aged residue distribution under different controlled conditions. For that purpose, fresh fingermarks deposited at different pressures were analyzed, along with aged fingermarks stored in the light or in the dark over a period of 50 days.

2. Materials and methods

2.1 Sampling

For this preliminary study, the fingermarks (right thumb) of a Caucasian female aged 27, with no particular diet and wearing no cosmetics, were left on aluminium foils (as available in Australian supermarkets). This substrate was used because it is 100% reflective to infrared light. Twelve fingermark specimens were left at three different pressures: 100 g (n=3), 500 g (n=6) and 1000 g (n=3). Three images per fingermark specimens were acquired. Fingermarks left at 100 g and 1000 g were imaged at time 0, while 500 g samples were imaged after 0, 1,

4, 8, 12, 16, 20, 40 and 50 days of storage in the dark (n=3) and in the light (n=3). Table 1 summarizes the acquired datasets.

	Initial t = 0 day	Aged t = 1, 4, 8, 12, 16, 20, 40 and 50 days	# of images
100 g	FM1, FM2, FM3	n.a.	3
500 g	FM1, FM2, FM3 FM4, FM5, FM6	FM1-3 stored in the dark FM4-6 stored in the light	54
1000 g	FM1, FM2, FM3	n.a.	3

Table 1: Fingermark specimens acquired in this study

The fingermarks were collected using the following deposition protocol:

- 1) The donor followed her tasks normally before deposition. The only condition was to avoid hand washing with soap within the last hour preceding the deposition.
- 2) Both thumbs were gently rubbed on the forehead and the edge of the nose and then together, miming a natural movement.
- 3) The right thumb was then deposited on a piece of aluminium foil mounted on a microscope glass slide and left on a kitchen scale in order to control the deposition pressure. Each fingermark was deposited with an approximate pressure of 100 g, 500 g or 1000 g \pm 100 g for a duration of 15 s.

After deposition, fingermarks were either analyzed immediately (within 15 to 30 minutes of deposition) or (in the case of the 500 g fingermarks) stored according to the described conditions.

2.2 Fingermark analysis

Infrared spectral imaging of fingermarks was carried out using a Digilab Stingray system comprising a FTS 7000 FTIR spectrometer coupled with a UMA 600 infrared microscope. The detector was a Lancer 64 x 64 focal plane array (FPA) detector. All fingermarks were imaged in reflection mode from 900-4000 cm^{-1} using the expanded field of view (EFOV) setting, in which each individual image tile is approximately 700 μm x 700 μm in size. 560 tiles (20 x 28) were used, generating images of 1.40 x 1.96 cm^2 and comprising 143,360 spectra when a pixel aggregation factor of 16 (pixel size 44 x 44 μm^2) was selected. The spectral resolution was fixed at 16 cm^{-1} and 16 co-added scans were collected for all images.

These parameters were chosen based on literature [16, 17, 21-23] and allowed the acquisition of one image in approximately 3 hours.

2.3 Image processing

All images were acquired and processed in Digilab Win IR Pro software (version 3.4.2). Based on the literature [16, 21-23], three wavenumber zones often encountered in fingermark residue were selected to generate images: 1400-1500 cm^{-1} (C-H bending vibrations), 1650-1750 cm^{-1} (C=O stretches) and 2850-2950 cm^{-1} (C-H stretches). C-H stretches and bends originate from sebaceous material (long hydrocarbon chains), while C=O stretches can represent sebaceous (fatty acids, triglycerides) or eccrine (secondary amides) material. The areas under these wavenumber zones were used to form infrared images using a color palette representing integrated intensity, ranging from blue (low) through white to red (high intensity) and allowing the best visualization of the ridges. In order to be able to make comparisons between images, the extreme z-values were fixed at the same upper and lower color intensities (16 and -6, respectively) for each selected integration range. As a last step

to optimize the contrast, the color balance tool of Photoshop CS5 Extended (Adobe®, version 12.0.4. for Macintosh) was used to increase the blue value up to 100% for all images.

3. Results

3.1 Fresh fingermarks

Fresh fingermark specimens were analyzed to generate chemical images using targeted spectral zones at 2850-2950 cm^{-1} (C-H stretches), 1650-1750 cm^{-1} (C=O stretches) and 1400-1500 cm^{-1} (C-H bends). For clarity, only one fingermark specimen per pressure was selected to illustrate the results in Figure 1 (replicates FM1). The chemical images of all fingermark replicates are, however, available in the supplementary data (Figures 1-3), together with one example of an FTIR spectrum per fingermark replicate and per applied pressure (Figure 4).

When chemical images were generated based on the 2850-2950 cm^{-1} region, good ridge continuity was obtained and level I (general pattern) and II (minutia) features were visible on fingermarks left at 500 g and 1000 g. Furthermore, the ridges of these fingermarks were mainly red, meaning that the C-H stretch intensities were high, as confirmed by the extracted FTIR spectra. However, the ridges of fingermarks left at 100g appeared discontinuous, without visible level I or II features and white, which correspond to smaller C-H stretch intensities, as illustrated by the example spectra. Thus, while the spectral zone 2850-2950 cm^{-1} allowed a chemical image to be obtained for each fingermark replicate, it also highlighted the effects of pressure on the variations in the amount of deposit, particularly between fingermarks left at 100 g and fingermarks left at 500 g or 1000 g.

The spectral range 1650-1750 cm^{-1} (C=O) allowed the observation of ridges, but continuity was poor and no level I or II features could be observed. For fingermarks left at 100 g, the results only showed a few discontinuous ridges or none at all. For the fingermarks left at 500 g and 1000 g, all specimens yielded ridges with some continuous parts, but better quality images could not be obtained. Furthermore, all the visible ridges were white, meaning that the C=O stretch intensities were rather weak, as shown in the example spectra. While the chemical images did not allow the observation of pressure effects because of the poor ridge details, the C=O stretches on the FTIR spectra increased slightly with increasing pressure. This observation tends to highlight that for C=O stretches, more information could be obtained from the FTIR spectra than from the resulting chemical images.

The wavenumbers 1400-1500 cm^{-1} (C-H bends) gave the poorest results, as numerous fingermark specimens did not show any ridges. In fact, no images could be obtained with any of the 100 g fingermark specimens. Furthermore, only two specimens over six of the 500g fingermarks showed some ridges, but they were discontinuous, white and without visible level I or II features. For the fingermarks left at 1000 g, two of the three specimens showed some ridge details but no level I or II features were visible. The C-H bending vibrations thus did not allow the observation of pressure effects in the resulting chemical images and no additional relevant observations could be made from an examination of the individual FTIR spectra.

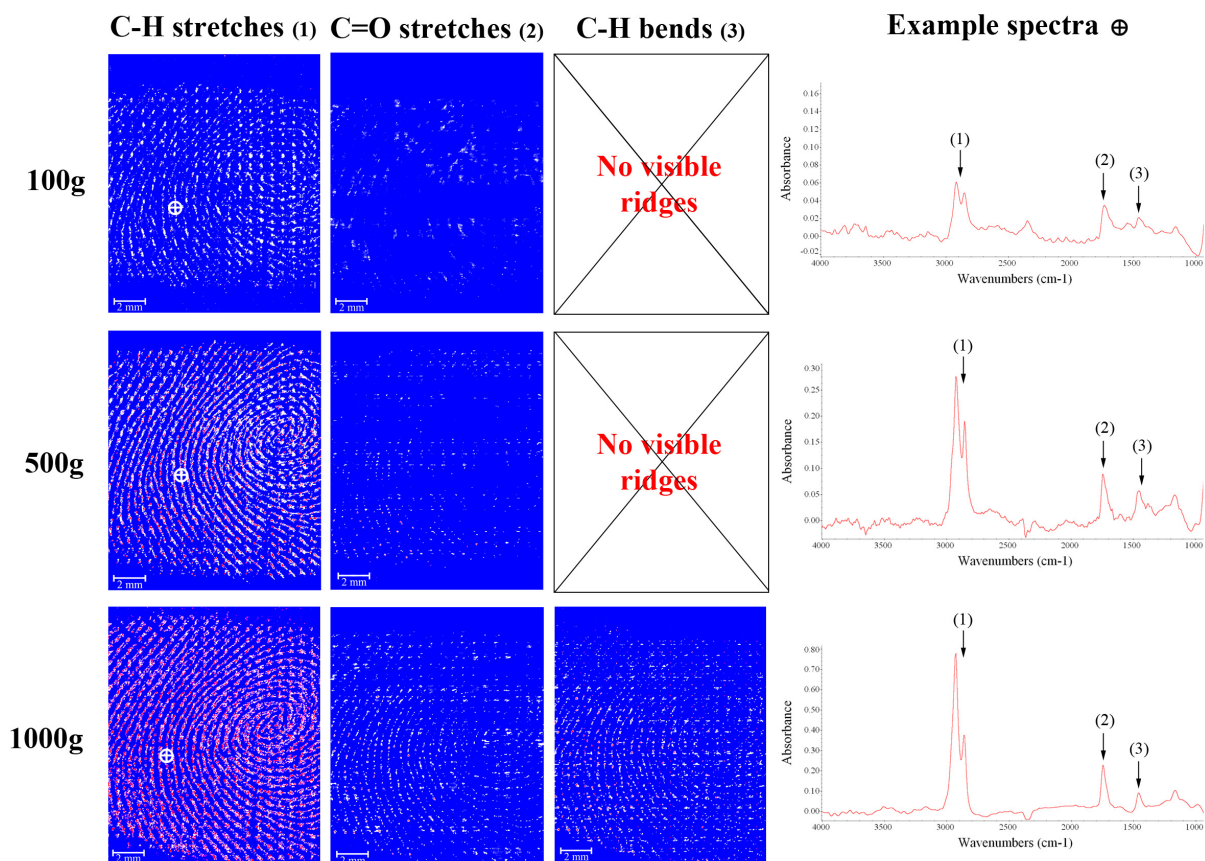


Figure 1: Examples of chemical images of fresh natural fingermarks left on aluminium foils at 100g, 500g or 1000g and obtained using three different spectral zones: (1) 2850-2950 cm^{-1} (C-H stretches), (2) 1650-1750 cm^{-1} (C=O stretches) and (3) 1400-1500 cm^{-1} (C-H bends). An example spectrum was extracted at the same position on each fingermark (white circled cross) and illustrates the selected spectral zones and the pressure effect.

With regard to the variability of different fingermarks left at the same pressure (intra-variability between specimens), the chemical images did not reveal large visual differences (see supplementary data, Figures 1-3). However, the individual FTIR spectra did show variability in the mean absolute intensities of the main peaks of the targeted spectral zones (see supplementary data, Figure 4). This demonstrates that the FTIR spectra are more sensitive to small variations than the resulting chemical images. For fundamental research aimed at highlighting differences in fingermark composition or distribution, FTIR spectra thus seemed better suited.

Concerning the spatial distribution of compounds in the fingermark ridges, no significant observations could be made in this work. In fact, the observed chemical species seemed to be present with the same relative intensities at all locations across the fingermarks, consistent with the way in which they were deposited.

3.2 Aged fingermarks

Based on the results obtained for fresh fingermarks, chemical images of aged fingermarks were only generated using the C-H stretching region (2850-2950 cm^{-1}). Furthermore, only 500 g fingermark specimens were aged, as this pressure was easy to achieve and gave satisfactory results on fresh fingermarks in term of ridge details and level I and II features. Thus, six fingermarks were left on aluminium foils; three of these were stored in the dark (replicates FM1-3) and three in the light (replicates FM4-6), before images were acquired at 0, 1, 4, 8, 12, 16, 20, 40 and 50 days old. For clarity, only the chemical images of one

fingermark replicate stored in the dark (replicate FM1) and another fingermark replicate stored in the light (replicate FM4) during 0, 1, 20 and 50 days were selected to illustrate the results in Figure 2. The chemical images of all fingermark replicates at all ages are, however, available in the supplementary data (Figures 5 and 6).

With regards to the fingermarks stored in the dark, the observations made on two specimens (FM1 and FM3) highlighted that aging differences were visible, particularly when comparing 0-day old fingermarks with 20-days old or older ones. In fact, while fresh fingermarks showed red ridges and level I and II features, white and discontinuous ridges without clearly identifiable level I or II features were visible on 20-days old and older fingermarks. However, it is important to note that the chemical images of one specimen (FM2) did not show any clear aging differences. When studying the FTIR spectra extracted at the same ridge position over time, a decrease of the C-H peak intensity was observed for the three specimens. For example, in the spectra of Figure 2, the C-H stretch intensity decreased from 0.3 absorbance units at 0 day, to around 0.18 after 1 day, 0.12 after 20 days and 0.07 after 50 days. The fact that aging was not observed on the chemical images of one specimen but was noted in its FTIR spectra could be due to the fact that the intensity differences were too small to be visible on the color scale of chemical images.

When observing the chemical images of fingermarks stored in the light, no clear differences were visible over time on the three studied specimens. In fact, the ridges showed good continuity, were mainly red, and level I and II features were visible up to 50 days. However, the FTIR spectra extracted from the same ridge over time showed a decrease in the C-H stretching peak intensity for each specimen, for example from 0.6 absorbance units at 0 day, to 0.5 after 1 day, 0.2 after 20 days and 0.15 after 50 days (Figure 2). Again, the difference between the information obtained based on the chemical images or based on the FTIR spectra could be due to the fact that the intensity decrease was too small to be visible on the color scale of the chemical images.

These observations tend to highlight that the aging of fingermarks was not easily and reproducibly observable using chemical images. However, inspection of the FTIR spectra showed a general intensity decrease corresponding to what has been previously reported concerning fingermark aging by FTIR [24-28]. Thus, FTIR spectra brought again more relevant information about the changes occurring in fingermark over time than chemical images. Concerning the spatial distribution of compounds over time, no relevant information could be observed on the chemical images, suggesting that, using the applied settings, different regions of fingermarks aged comparably.

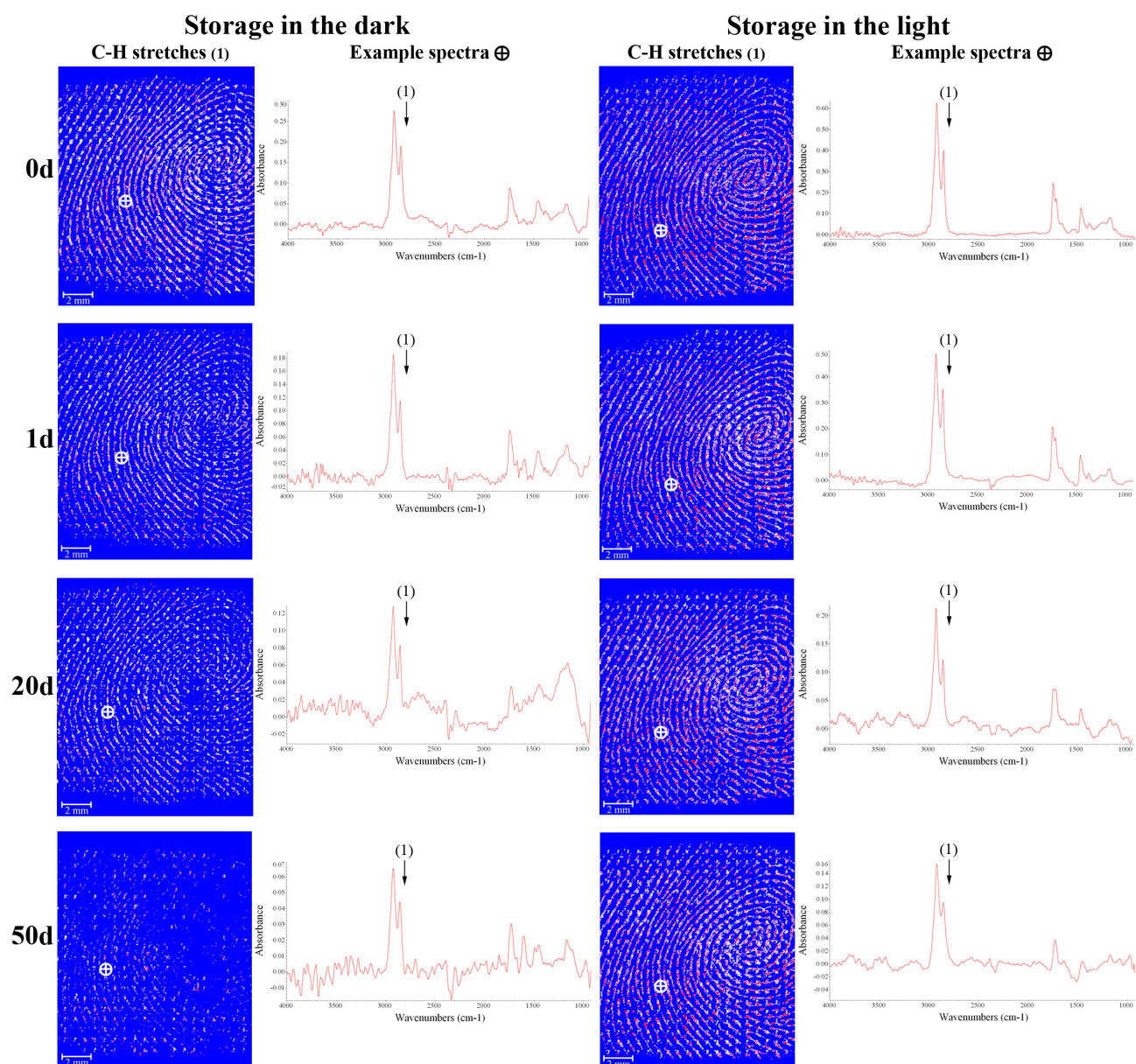


Figure 2: Typical examples of chemical images of fingerprints left on aluminium foils at 500 g, aged for 0, 1, 20 and 50 days in the dark (replicate FM1) or in the light (replicate FM4) and obtained using the spectral zone $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ (C-H stretches). An example spectrum was extracted at the same position on each fingerprint over time (white circled cross) and illustrates the selected spectral region and the fingerprint aging.

4. Discussion and conclusion

It has previously been shown that chemical imaging can be combined with existing enhancement techniques to improve contrast in fingerprint detection and other applications. Examples include the detection of illicit substances such as drugs, explosives or cosmetics in fingerprint residue. Thus, by combining digital imaging and spectroscopic information, chemical imaging is undoubtedly a powerful tool. However, its use for fingerprint research purposes in a forensic context still has to be carefully considered, in order to establish whether it yields better information than the more traditional analytical techniques for a given research/casework question.

In this study, FTIR-CI proved its capacity to spatially analyze large zones of fresh and aged natural fingerprints. However, it should be highlighted that, as for all other chemical imaging

techniques, such analyses still require costly equipment and suffer from extended imaging times. In this work, the scan of about 3 cm² took approximately 3 hours, even if the spectral resolution was kept low (16 cm⁻¹) in order not to extend imaging time. Analysis time would thus be significantly larger to image entire fingerprints at a higher spectral resolution (i.e. 4 cm⁻¹). It is also important to note that this study was conducted using reflection mode, as the available equipment did not allow the use of ATR crystal. In fact, in order to scan large surfaces using ATR, the crystal has to be as large as the selected area, and this would require even more costly equipment and be destructive on the mark (as the crystal would be brought into contact with the residues). Furthermore, it was noted that more detailed information could be obtained from the FTIR spectra than from the chemical images. In fact, while FTIR spectra allowed the differentiation of fingerprints left at 100 g, 500 g and 1000 g, chemical images only showed pressure effects between fingerprints left at 100g and specimen left at a higher pressure. Concerning the effect of time and storage conditions, aging patterns were neither easily observable nor reproducible on chemical images regardless of the storage conditions. Conversely, the study of individual FTIR spectra showed aging effects on fingerprints stored in the dark and in the light, as already reported by previous publications [23, 25]. These observations highlighted the fact that chemical images were not able to reliably illustrate fingerprint aging and that individual FTIR spectra gave more relevant information about changes over time.

An advantage of CI is that many FTIR spectra can be obtained simultaneously, unlike FTIR mapping techniques, where the samples have to be analyzed point by point. Large datasets can thus be obtained using CI and can be processed using chemometric tools, which allow thorough study of data structures. However, to reach meaningful conclusions in fingerprint research, the obtained spectra must be extracted and sorted out so only the ridge spectra are kept and the background spectra are removed. In this study, one image was made of 143,360 spectra and 60 images were acquired for a total of 8,601,600 spectra. The extraction and sorting of these spectra require specialized software packages and knowledge, which are costly and time-consuming to use. Furthermore, a recent study showed that interesting results could already be obtained about the initial composition and aging of fingerprints by acquiring only six FTIR spectra per fingerprint and processing them using appropriate chemometric tools [28]. Thus, even though larger datasets can be acquired using CI, they are not absolutely required in the context of fingerprint residue studies and mapping techniques seem to be sufficient to acquire fundamental relevant knowledge.

Another interesting characteristic of CI is its capacity to give spatial information about chemical compounds. However, in this work, no significant observations concerning compound distribution could be obtained over large zones of fingerprints, regardless of the applied pressure or storage condition over time. The fingerprint controlled deposition protocol could explain the homogeneity of the compound distribution. Furthermore, this could also be a result of the chosen spatial resolution (44 μm). In order to further investigate if spatial information could be extracted from chemical images of fingerprints, smaller area may be analysed with a higher spatial resolution.

Based on this study, FTIR-CI does not currently seem to be an appropriate technique for research about composition or distribution differences on large zones of fresh or aged natural fingerprints, as pressure and time variation were not clearly visible. Furthermore, its

actual operational applicability, for fingerprint dating purposes for example, is clearly not realistic because of its long analysis and data processing time. Even if these technical drawbacks could be solved by technological developments, FTIR-CI results acquired in this study did not show any added value in comparison with traditional FTIR results in the context of natural fingerprint studies. Conventional single-point FTIR is fit for purpose as a technique used to obtain meaningful information about fingerprint composition and aging.

Supplementary data

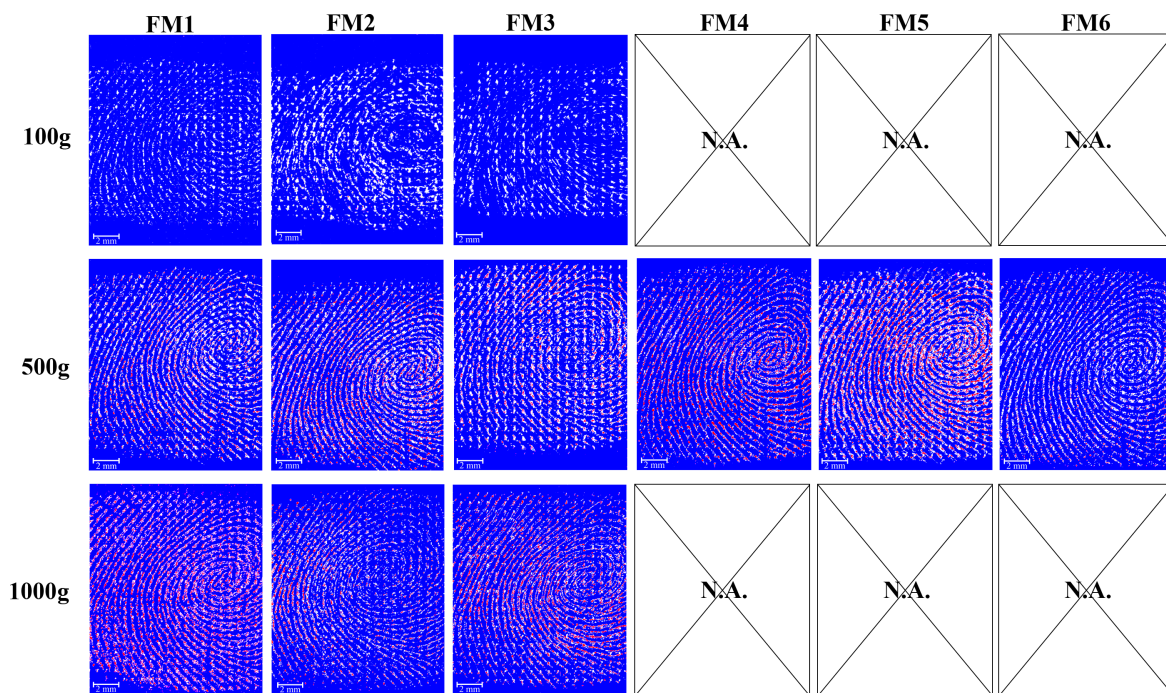


Figure 1: Chemical images obtained using the spectral zone $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ (C-H stretches) and showing all replicates of fresh fingerprints left on aluminium foils at different pressures (100g, 500g and 1000g). Three replicates were acquired at 100g and 1000g (FM1-FM3), while six replicates were collected at 500g (FM1-6).

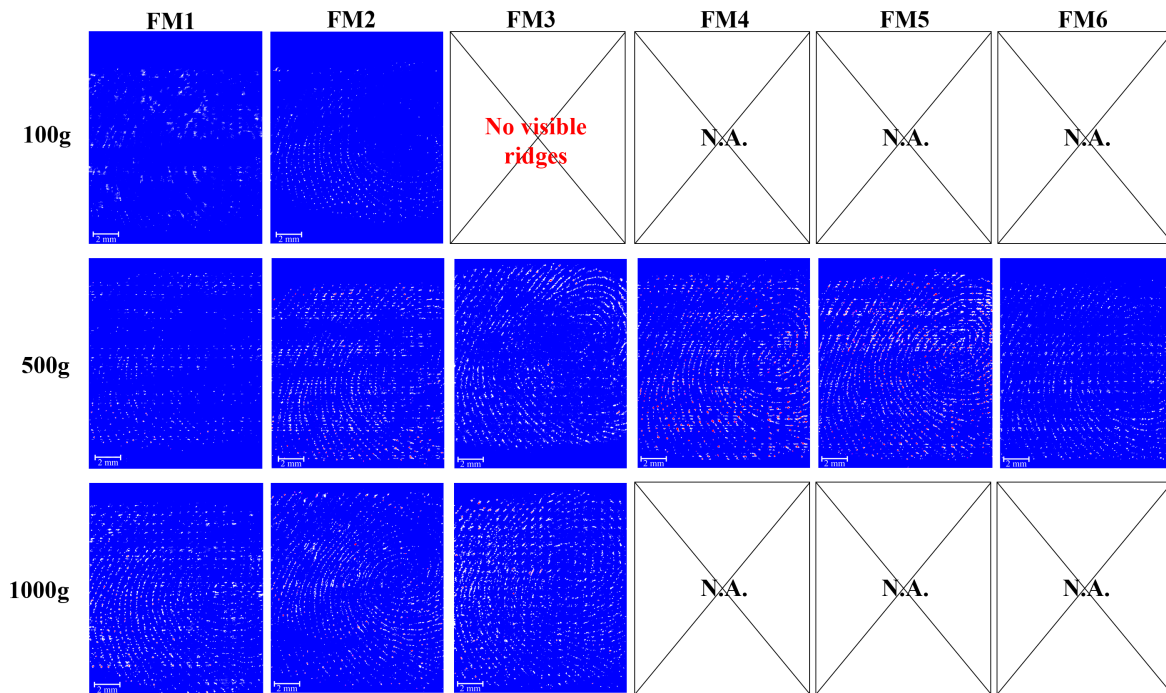


Figure 2: Chemical images obtained using the spectral zone $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ (C=O stretches) and showing all replicates of fresh fingermarks left on aluminium foils at different pressures (100g, 500g and 1000g). Three replicates were acquired at 100g and 1000g (FM1-FM3), but no ridges were visible for FM3 at 100g. Six replicates were collected at 500g (FM1-6).

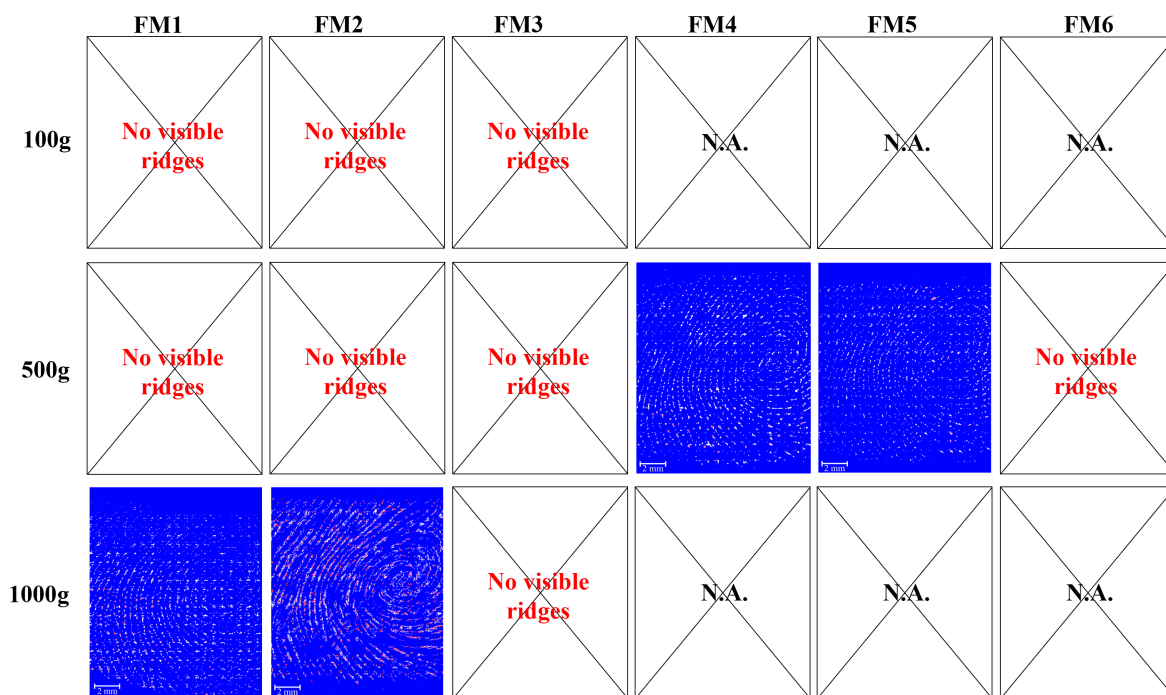


Figure 3: Chemical images obtained using the spectral zone $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (C-H bends) and showing all replicates of fresh fingermarks left on aluminium foils at different pressures (100g, 500g and 1000g). Three replicates were acquired at 100g and 1000g (FM1-FM3). No ridges were visible on the three replicates left at 100g and on one replicate left at 1000g (FM3). Six replicates were collected at 500g (FM1-6) and four of them (FM1-3, FM6) did not show any ridges.

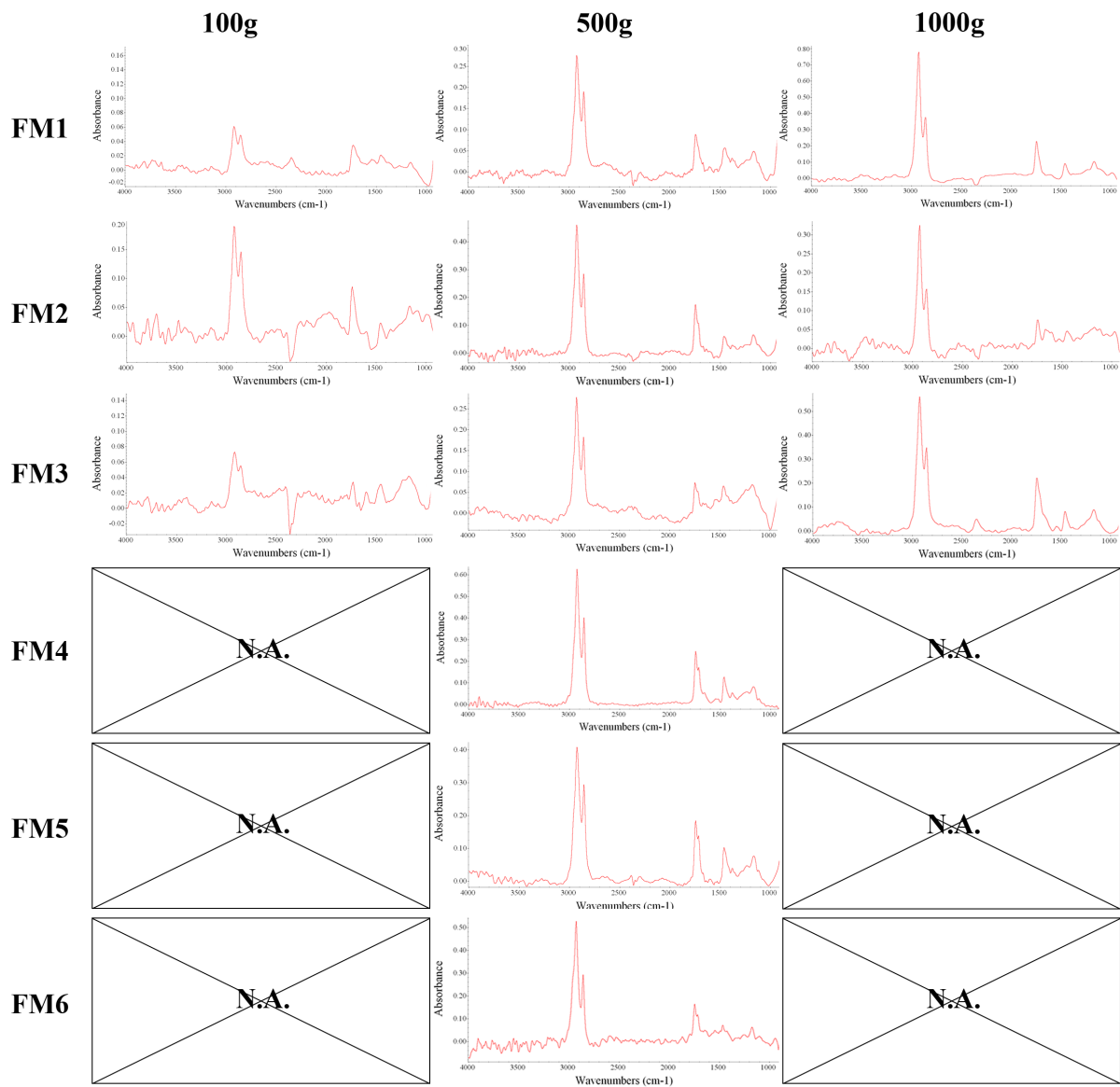


Figure 4: Example of FTIR spectra extracted from the chemical images of each replicate of fresh fingerprints left on aluminium foils at different pressures (100g, 500g and 1000g). Three replicates were acquired at 100g and 1000g (FM1-FM3), while six replicates were collected at 500g (FM1-6).

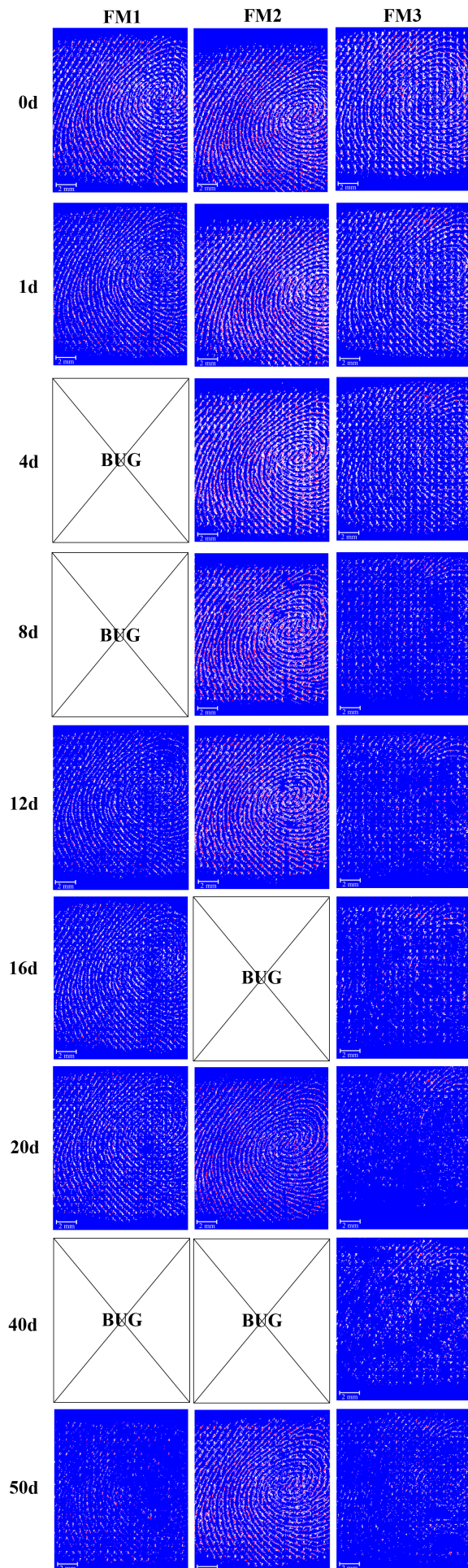


Figure 5: Chemical images obtained using the spectral zone $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ (C-H stretches) and showing all fingerprint replicates (FM1, FM2, FM3) left on aluminium foils at 500g and aged for 0, 1, 4, 8, 12, 16, 20, 40 and 50 days **in the dark**. Some instabilities of the instrumentation caused different bugs, which prevented the acquisition of some images.

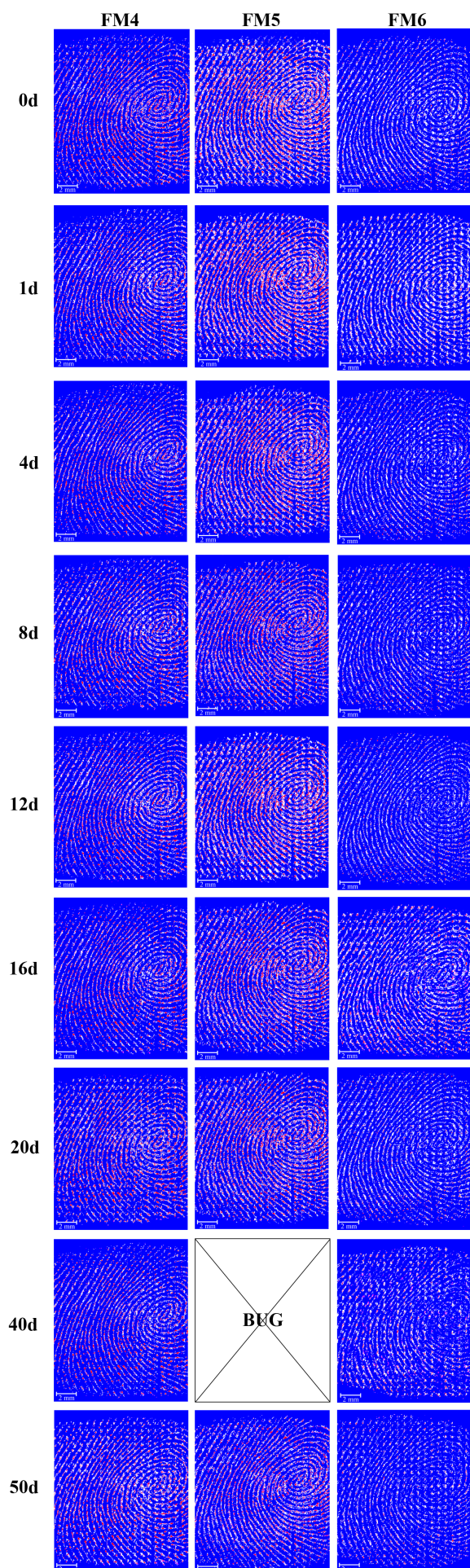


Figure 6: Chemical images obtained using the spectral zone $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ (C-H stretches) and showing all fingerprint replicates (FM4, FM5, FM6) left on aluminium foils at 500g and aged for 0, 1, 4, 8, 12, 16, 20, 40 and 50 days **in the light**. Some instabilities of the instrumentation caused one bug, which prevented the acquisition of one image.

References

- [1] Pacholski M.L., Winograd, N. (1999). Imaging with Mass Spectrometry. *Chemical Revue.* 99; 2977-3005.
- [2] Kidder L.H., Haka A.S., Lewis N.E. (2002). Instrumentation for FTIR imaging. In: *Handbook of vibrational spectroscopy*: John Wiley & Sons, LTD: Nottingham, Vol.2. 1386-404.
- [3] Rubakhin S.S., Jurchen J.C., Monroe E.B., Sweedler J.V. (2005). Imaging mass spectrometry: fundamentals and applications to drug discovery. *Drug Discoveries and Therapeutics.* 10 (12); 823-37.
- [4] McDonnell L.A., Heeren R.M.A. (2007). Imaging mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews.* 26; 606–43.
- [5] Edelman G.J., Gaston E., van Leeuwen T.G., Cullen P.J., Aalders M.C.G. (2012). Hyperspectral imaging for non-contact analysis of forensic traces. *Forensic Science International.* 223 (1-3); 28-39.
- [6] Exline D.L., Wallace C., Roux C., Lennard C., Nelson M.P., Treado P.J. (2003). Forensic applications of chemical imaging: Latent fingerprint detection using visible absorption and luminescence. *Journal of Forensic Sciences.* 48 (5); 1047-53.
- [7] Payne G., Reedy B., Lennard C., Comber B., Exline D., Roux C. (2005). A further study to investigate the detection and enhancement of latent fingerprints using visible absorption and luminescence chemical imaging. *Forensic Science International.* 150 (1); 33-51.
- [8] Maynard P., Jenkins J., Edey C., Payne G., Lennard C., McDonagh A., et al. (2009). Near infrared imaging for the improved detection of fingerprints on difficult surfaces. *Australian Journal of Forensic Sciences.* 41 (1); 43-62.
- [9] Bécue A. (2014). Emerging latent fingerprint technologies: a review. *Research and Reports in Forensic Medical Science.* In Press.
- [10] Grant A., Wilkinson T.J., Holman D.R., Martin M.C. (2005). Identification of Recently Handled Materials by Analysis of Latent Human Fingerprints Using Infrared Spectromicroscopy. *Applied Spectroscopy.* 59 (9); 1182-7.
- [11] Ng P.H.R., Walker S., Tahtouh M., Reedy B. (2009). Detection of illicit substances in fingerprints by infrared spectral imaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 394 (8); 2039-48.
- [12] Ricci C., Kazarian, S. G. (2010). Collection and detection of latent fingerprints contaminated with cosmetics on nonporous and porous surfaces. *Surface and Interface Analysis.* 42 (5); 386-92.
- [13] Ricci C., Chan K.L.A., Kazarian S.G. (2006). Fourier transform infrared spectroscopic imaging for the identification of concealed drug residue particles and fingerprints. Presented at the Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting II Conference. Stockholm, Sweden.
- [14] De Grazia A., Mikhael M., Stojanovska N., Reedy B., Shimmon R., Tahtouh M. (2012). Diacetylene copolymers for fingerprint development. *Forensic Science International.* 216 (1-3); 189-97.
- [15] Tahtouh M. (2008). Reagents for infrared chemical imaging of fingerprints on difficult surfaces: Thèse de Doctorat, University of Technology of Sydney, Australie.
- [16] Tahtouh M., Kalman, J. R., Roux, C., Lennard, C., Reedy, B. J. (2005). The detection and enhancement of latent fingerprints using infrared chemical imaging. *Journal of Forensic Sciences.* 50 (1); 64-72.
- [17] Tahtouh M., Despland, P., Shimmon, R., Kalman, J. R., Reedy, B. J. (2007). The application of infrared chemical imaging to the detection and enhancement of latent fingerprints: Method optimization and further findings. *Journal of Forensic Sciences.* 52 (5); 1089-96.
- [18] Tahtouh M., Scott S.A., Kalman J.R., Reedy B.J. (2011). Four novel alkyl 2-cyanoacrylate monomers and their use in latent fingerprint detection by mid-infrared spectral imaging. *Forensic Science International.* 207 (1-3); 223-38.
- [19] Bhargava R., Schwartz Perlman R., Fernandez D.C., Levin I.W., Bartick E.G. (2009). Non-invasive detection of superimposed latent fingerprints and inter-ridge trace evidence by infrared spectroscopic imaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 394 (8); 2069-75.
- [20] Chen T., Schultz Z.D., Levin I.W. (2009). Infrared spectroscopic imaging of latent fingerprints and associated forensic evidence. *The Analyst.* 134 (9); 1902-4.
- [21] Crane N.J., Bartick E.G., Perlman R.S., Huffman S. (2007). Infrared spectroscopic imaging for noninvasive detection of latent fingerprints. *Journal of Forensic Sciences.* 52 (1); 48-53.
- [22] Ricci C., Bleay S., Kazarian S.G. (2007). Spectroscopic imaging of latent fingerprints collected with the aid of a gelatin tape. *Analytical Chemistry.* 79 (15); 5771-6.
- [23] Ricci C., Phiriyavityopas P., Curum N., Chan K.L.A., Jickells S., Kazarian S.G. (2007). Chemical imaging of latent fingerprint residues. *Applied Spectroscopy.* 61 (5); 514-22.
- [24] Antoine K.M., Mortazavi S., Miller A.D., Miller L.M. (2010). Chemical Differences Are Observed in Children's Versus Adults' Latent Fingerprints as a Function of Time. *Journal of Forensic Sciences.* 55 (2); 513-8.
- [25] Williams D.K., Brown C.J., Bruker J. (2011). Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy: Forensic implications. *Forensic Science International.* 206 (1-3); 161-5

- [26] Fritz P., van Bronswijk W., Lepkova K., Lewis S.W., Lim K.F., Martin D.E., et al. (2013). Infrared microscopy studies of the chemical composition of latent fingerprint residues. *Microchemical Journal*. 111 (0); 40-6.
- [27] Bright N.J., Willson, T.R., Driscoll, D.J., Reddy, S.M., Webb, R.P., Bleay, S., Ward, N.I., Kirkby, K.J., Bailey, M.J. (2013). Chemical changes exhibited by latent fingerprints after exposure to vacuum conditions. *Forensic Science International*. 230 (1-3); 81-6.
- [28] Girod A., Xiao L., Reedy B., Roux C., Weyermann C. (2015). Fingerprint initial composition and aging using Fourier transform infrared microscopy (μ -FTIR). *Forensic Science International*. (*submitted*).

Article 8 : La datation des traces digitales (partie II) : proposition d'une approche formelle

Girod, A., Roux, C. et Weyermann, C. (2014). La datation des traces digitales (partie II) : proposition d'une approche formelle. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique, 68 (2), 226-249.

1. Introduction

L'usage des traces digitales comme moyen d'identification durant une investigation ou au tribunal date de plus d'un siècle et fait l'objet d'une littérature spécialisée de plus en plus abondante (Berry et Stoney 2001; Cole 2001; Sengoopta 2003). Alors que la question de la source (« qui ? ») est fréquemment abordée et fait l'objet d'un grand nombre de recherches, il n'en est pas de même pour les questions liées à l'activité (« comment ? » ; « quand ? »). En se penchant sur les cas jugés dans les tribunaux américains et européens, il apparaît que la datation de traces digitales peut prendre un rôle primordial dans les conclusions formulées quant à la culpabilité ou l'innocence d'une personne suspecte, et peut également s'avérer importante dans les phases précédant le jugement, afin d'orienter l'investigation judiciaire (Girod et Weyermann 2013). En effet, s'il est possible de déterminer que la trace digitale d'un suspect a été déposée au moment du crime ou, au contraire, à un autre moment, l'âge de cette trace digitale devient un élément central permettant d'incriminer ou non une personne suspectée. La pertinence de la trace digitale peut donc dépendre, dans certain cas, de son âge.

La datation des traces digitales sert ainsi deux des trois buts de la datation des traces en science forensique identifiés par Weyermann et Ribaux (2012): aider l'investigation (*aspect investigatif*) et servir de preuve lors du jugement (*aspect judiciaire*). D'ailleurs, que la trace soit légitime ou non, la stratégie de défense de personnes suspectées consiste de plus en plus fréquemment à mettre en doute la pertinence des traces digitales en invoquant la date ou époque de leur déposition (Girod et Weyermann 2013). C'est pourquoi le développement d'une méthodologie de datation des traces digitales serait particulièrement utile dans la pratique forensique. Pourtant, comme la première partie de cet article l'a mis en évidence, une telle méthodologie n'est actuellement ni validée, ni acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique. Ce second article propose donc une approche formelle permettant d'aborder la datation de traces digitales en se basant sur la modélisation du vieillissement de composés détectés dans les résidus papillaires à l'aide de techniques analytiques généralement accessibles dans les laboratoires forensiques. Cette approche considère la problématique dans son ensemble et propose une méthodologie pragmatique mettant en évidence les possibilités actuelles tout en précisant les éléments devant encore être étudiés de manière approfondie dans le cadre de la recherche sur le sujet.

Le premier chapitre de cet article concerne la sélection de composés endogènes cibles utilisables dans le contexte de la datation des traces digitales. La problématique de l'estimation de l'âge d'une trace par la modélisation du vieillissement de ces composés cibles est ensuite abordée au travers d'exemples concrets. Finalement, les aspects pratiques de l'approche proposée sont discutés.

2. Choix des composés cibles et des techniques analytiques

Plusieurs recherches ont été conduites sur l'identification de composés présents dans les résidus de traces digitales, et il s'avère que ces derniers sont majoritairement de nature eccrine ou sébacée. Les composés de nature eccrine sont principalement des protéines, des acides aminés, des sels et des composés inorganiques, alors que les sécrétions sébacées sont essentiellement composées de glycérides, d'esters de cire (esters créés entre un alcool gras et un acide gras), d'acides gras libres, de squalène, de cholestérol et d'esters de stérol. Les détails liés à l'identification de ces composés dépassant toutefois le cadre de cet article, le lecteur intéressé peut se tourner vers une récente revue sur le sujet (Girod, Ramotowski et al. 2012). Ce qu'il est important de mentionner ici est que les composés cibles choisis pour une méthode de datation doivent faire partie des composés endogènes identifiés dans les résidus de traces digitales et, idéalement, doivent répondre à l'ensemble des critères suivants:

1. Les composés cibles doivent être détectables chez tous les individus et donc fréquemment présents dans les résidus papillaires. De plus, ils doivent être endogènes et différenciables des contaminants pouvant se trouver sur les doigts, tels que les cosmétiques.
2. La présence des composés cibles doit être mesurable à l'aide de techniques analytiques utilisables dans un contexte pratique.
3. Les composés cibles doivent montrer une variabilité aussi faible que possible vis-à-vis des différents facteurs d'influence affectant la composition initiale ou le vieillissement des traces digitales.
4. Les composés cibles doivent montrer des modifications reproductibles et mesurables dans le temps, comme, par exemple, une diminution ou une augmentation de leur quantité (absolue ou relative).

En se basant sur l'ensemble de ces critères et en considérant l'état actuel des recherches, il est possible de déterminer que les composés de nature lipidique représentent des cibles plus adéquates dans le développement d'une méthodologie d'estimation de l'âge des traces digitales que les principaux composés de nature eccrine tels que les acides aminés et les protéines. En effet, les acides aminés, bien qu'analysables à l'aide de techniques relativement simples et répandues (p. ex. la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC/MS) ne semblent pas présenter de modifications reproductibles dans le temps (Croxtton, Baron et al. 2006; Croxtton, Baron et al. 2010). Leur intérêt pour la datation des traces digitales est donc moindre. Concernant les protéines identifiées au sein des résidus papillaires (Reinholz 2008; Drapel, Becue et al. 2009; Lambrechts, van Dam et al. 2012; Van Dam, Aalders et al. 2013), aucune donnée concernant leur variabilité et leur cinétique de vieillissement n'a été récoltée à ce jour. Ceci s'explique par le fait que ce type d'analyses nécessite la mise en œuvre de techniques d'ionisation avancées (telles que FAB, ESI, APCI ou encore MALDI⁴⁰) couplées à de la spectrométrie de masse simple ou en tandem, à cause des quantités limitées de matériel à disposition dans les traces, ainsi qu'à la masse moléculaire élevée des protéines (Riches, Polce et al. 1988; Bantscheff, Schirle et al. 2007; Keller, Sui et al. 2008; Helsens, Martens et al. 2011). L'utilisation de ce genre de techniques dans un contexte pratique étant peu probable, les protéines ne sont donc pas non plus des cibles pertinentes à l'heure actuelle. Certains lipides, par contre, répondent à la majorité des

⁴⁰ FAB : Fast Atom Bombardment, ESI : ElectroSpray Ionisation, APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionisation, MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation

critères mentionnés ci-dessus. Chacun de ces critères va donc être détaillés en fonction des recherches actuelles sur les composés de nature sébacée identifiés dans les résidus des traces digitales.

2.1 Composés fréquents, endogènes et différenciables des contaminants courants

Les composés sébacés ayant été identifiés ci-dessus comme intéressants, il s'agit maintenant de déterminer plus précisément quelles sont les molécules à cibler. Ces dernières doivent être présentes chez une majorité d'individus, afin qu'elles puissent être recherchées et analysées dans toutes les traces de question et pour chaque cas. De plus, elles doivent être endogènes, c'est-à-dire provenir des sécrétions naturelles de la peau. En effet, elles ne doivent pas être originaire de contaminants se déposant fréquemment sur les doigts tels les cosmétiques, car leur présence serait alors aléatoire et rendrait ainsi difficile toute analyse à but de datation. Seuls les travaux ayant étudié les composés sébacés présents dans les traces digitales de manière générale, sans viser un type de lipides particulier, sont donc considérés dans cette section.

Une étude de population récente réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) a permis d'identifier 26 composés lipidiques présents dans toutes les traces de 25 donneurs, dont 10 acides gras, le squalène et 4 de ses produits d'oxydation, le cholestérol et 10 esters de cire (Girod et Weyermann 2014). Toutefois, bon nombre de ces composés, principalement les acides gras et certains esters de cire, se retrouvent également dans des produits cosmétiques courants, tels que les crèmes hydratantes ou le maquillage. D'après cette étude, 10 composés lipidiques sont présents chez tous les individus testés mais rarement utilisés dans les cosmétiques, à savoir le squalène, le cholestérol et 8 esters de cire (EC)⁴¹. Ces composés endogènes représentent donc des cibles intéressantes pour l'estimation de l'âge de traces digitales.

D'autres études réalisées sur des traces digitales par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont également permis d'identifier des zones spectrales présentes chez tous les individus testés, à savoir 3020-2800 cm⁻¹, 1800-1700 cm⁻¹ et 1300-1000 cm⁻¹ (Hemmila 2008; Fritz et al. 2012). Ces longueurs d'ondes représentent respectivement les liaisons atomiques C-H, C=O (esters) et (C-O), ce qui correspond aux molécules d'intérêt identifiées par GC/MS. Ces zones spectrales peuvent toutefois également correspondre aux acides gras fréquemment rencontrés dans les cosmétiques. Il est donc nécessaire d'être prudent dans l'utilisation de ces zones de spectres et des recherches supplémentaires doivent être menées à ce sujet.

Enfin, des analyses usant de techniques d'ionisation avancées (ESI ou DESI, APCI, LDI, SALDI ou encore MALDI⁴²) combinées à de la spectrométrie de masse et/ou de l'imagerie hyper spectrale ont également permis d'identifier les composés sébacés cités ci-dessus (Tang, Lu et al. 2010; Wolstenholme, Bradshaw et al. 2009; Mountfort, Bronstein et al. 2007; Frick,

⁴¹ Les molécules d'EC se décrivent par leur nombre de carbones (A) et d'insaturations (B) dans la partie alcool gras et le nombre de carbones (C) et d'insaturations (D) dans la partie acide gras ; EC[A:B, C:D].

Les 8 esters de cire sélectionnés sont donc les suivants: EC[3:0,12:0] (laurate d'isopropyle), EC[14:0, 16:1] (palmitoleate de myristyle), EC[14:0, 16:0] (palmitate de myristyle), EC[16:0, 16:1] (palmitoleate de palmityle), EC[16:0, 16:0] (palmitate de palmityle), EC[17:0, 16:1], EC[18:0, 16:1] (palmitoleate de stearyle), EC(20:0, 16:1).

⁴² (D)ESI : (Desorption) ElectroSpray Ionisation, APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionisation, (M/SA)LDI : (Matrix/Surface Assisted) Laser Desorption Ionisation

Berryman et al. 2011; Emerson, Gidden et al. 2011; Ifa, Manicke et al. 2008; Lim, Mab et al. 2011). Toutefois, le contexte pratique dans lequel une méthode de datation des traces digitales doit s'inscrire rend l'utilisation de ces techniques de pointe coûteuses peu probable. Elles ne seront donc pas détaillées dans cet article.

2.2 Composés mesurables à l'aide de techniques utilisables dans un contexte pratique

De nombreuses techniques analytiques sont capables de mesurer les composés de nature sébacée présents dans les résidus papillaires (Girod, Ramotowski et al. 2012). Idéalement, la technique de choix dans le cadre de l'estimation de l'âge d'une trace digitale devrait être :

- (i) facilement accessible pour toute unité forensique et peu coûteuse (*disponibilité et coût*)
- (ii) capable de différencier les composés endogènes des traces digitales de leurs contaminants (*spécificité*)
- (iii) capable d'analyser des traces digitales sur une majorité de substrats (*polyvalence*)
- (iv) non-destructive pour la trace (*non-destructivité*)
- (v) simple et rapide d'utilisation (*simplicité et rapidité*)

Les paragraphes suivants visent ainsi à comparer deux techniques analytiques particulièrement intéressantes dans ce contexte, sans toutefois expliquer précisément leur fonctionnement, car ce dernier ne représente pas le propos principal de ce chapitre. Le lecteur intéressé peut toutefois se tourner vers la littérature spécialisée mentionnée ci-dessous.

Deux techniques fréquemment utilisées en science forensique (par exemple, pour l'analyse de stupéfiants ou microtraces) permettent de détecter les composés sébacés d'intérêt identifiés ci-dessus et répondent au critère de disponibilité et coût abordable (point (i)). Il s'agit de la GC/MS (Mahuzier, Hamon et al., 2002; de Hoffmann et Stroobant, 2005) et de la FTIR (Pavia, Lampman et al., 2001). En effet, ces techniques relativement peu coûteuses sont à disposition dans de nombreux laboratoires et les unités forensiques peuvent donc facilement y avoir accès.

Toutefois, des différences notables sont à relever concernant les autres points mentionnés ci-dessus (Table 1). Tout d'abord, la GC/MS permet d'identifier précisément les lipides et peut donc faire la différence entre des composés endogènes et des contaminants (tels que les acides gras présents dans les cosmétiques), alors que la FTIR ne permet de détecter que des liaisons atomiques et non des composés cibles précis. En FTIR, il s'agit donc de définir des zones spectrales d'intérêt correspondant principalement à des composés endogènes et non à des contaminants, ce qui peut s'avérer difficile puisque ces derniers sont fréquemment constitués de molécules similaires. De plus, alors que la GC/MS permet d'analyser des traces digitales laissées sur des substrats poreux et non poreux, la FTIR ne permet pas une analyse de qualité sur supports poreux, puisque le principe de cette technique implique une réflexion que seul un support non-poreux peut fournir. Par contre, la FTIR permet une analyse non-destructive de la trace, alors que la GC/MS nécessite l'extraction des composés formant cette dernière, ce qui cause sa destruction. Enfin, concernant la simplicité et rapidité d'utilisation, il apparaît que la FTIR ne demande qu'une préparation d'échantillons minimale puisque l'analyse peut se faire *in-situ* en quelques minutes, alors que l'extraction nécessaire à la préparation des traces pour l'analyse par GC/MS prend un certain temps, tout comme l'analyse de l'extrait (environ 1h30 au total selon la méthode proposée par Girod et Weyermann (2014)).

	FTIR	GC/MS
(i) disponibilité et coût	✓	✓
(iii) spécificité	✗	✓
(iv) polyvalence (substrat)	✗	✓
(v) non-destructivité	✓	✗
(iv) simplicité et rapidité	✓	✗

Table 1 : Comparaison de la FTIR et de la GC/MS pour l'analyse des lipides dans les traces digitales selon cinq points considérés importants dans le cadre d'une application pratique.

Cette comparaison montre donc que la GC/MS et la FTIR sont des techniques complémentaires concernant l'analyse des lipides au sein des traces digitales. Selon le contexte des cas en question, il s'agira donc d'utiliser une ou l'autre de ces techniques, voir même de les appliquer en séquence sur des supports non poreux (FTIR puis GC/MS). La recherche doit toutefois encore déterminer le gain réel qu'apporterait une telle combinaison, celle-ci n'ayant à la connaissance des auteurs jamais été testée dans le contexte de l'analyse des lipides présents dans les résidus de traces digitales. De plus, il est également essentiel de déterminer quelle quantité de matériel – et donc quelle qualité de trace (en terme de complétude) – est nécessaire à l'analyse.

2.3 Composés faiblement variables vis-à-vis de facteurs d'influence

La composition des traces digitales a été définie comme un système de nature complexe évoluant dans le temps entre un état de « composition initiale » (résidus transférés sur un substrat juste après le contact entre le doigt et ce substrat) et un état de « composition âgée » (évolution de la composition initiale dans le temps jusqu'à l'analyse) (Girod, Ramotowski et al. 2012). Le premier état influence le second et le système dans son ensemble est également affecté par les effets de nombreux facteurs d'influence classés en cinq groupes principaux (Figure 2, adaptée de Girod et al. (2012)) :

1. les caractéristiques du donneur
2. les conditions de déposition
3. la nature du substrat
4. les conditions environnementales
5. l'application de techniques de revelation

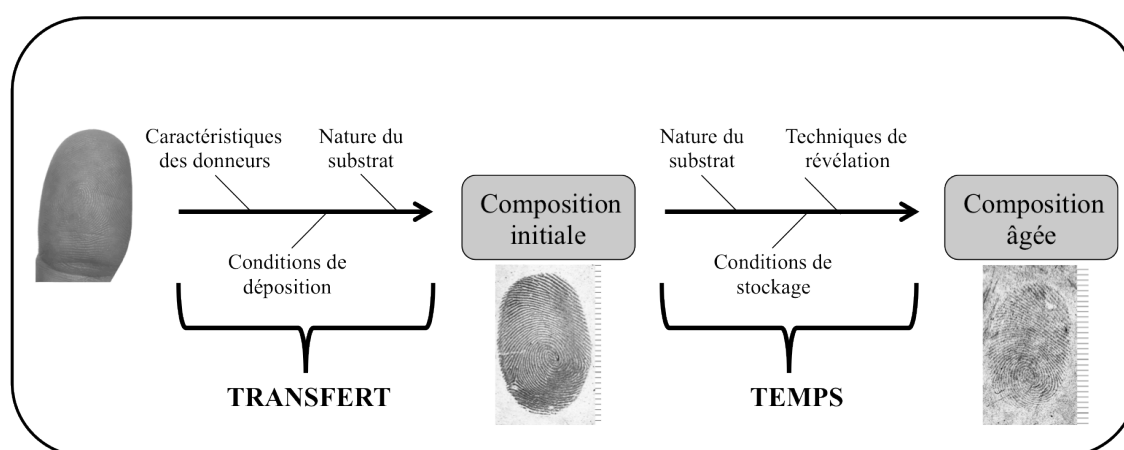


Figure 1: Représentation schématique de la variabilité de la composition des traces digitales induite par différents facteurs d'influence s'exerçant lors de deux phases successives: (1) le transfert entre le doigt et le substrat résultant en la création de la trace digitale dans sa composition initiale et (2) le temps conduisant à l'émergence de la composition après vieillissement. Les facteurs influençant la composition peuvent être classifiés en cinq groupes : les caractéristiques des donneurs, les conditions de déposition, la nature des substrats, les conditions de stockage et l'application de techniques de révélation (Figure adaptée et traduite de Girod et al. (2012)).

La composition des traces digitales est donc variable, et cette variabilité concerne tous les types de composés, y compris les composés lipidiques cibles sélectionnés. Il a ainsi été observé que la variabilité entre différents donneurs (inter-variabilité) est plus grande qu'au sein des traces digitales d'un même donneur (intra-variabilité) pour ce type de sécrétions (Archer, Charles et al. 2005; Koenig, Girod et al. 2011; Weyermann, Roux et al. 2011; Bailey, Bright et al. 2012; Girod et Weyermann 2014). Cette variabilité peut être diminuée par prétraitement de données ou calculs de rapports entre différents composés, mais elle ne peut pas être entièrement supprimée. De plus, ces différentes études ont également montré que l'intra-variabilité des lipides est propre à un donneur et ne peut donc pas être considérée similaire pour tous les donneurs. Des variations ont également été notées selon le type de substrat sur lequel la trace est déposée, notamment entre surface poreuse (papier) et non poreuse (verre) (Weyermann, Roux et al. 2011). Selon les recherches en cours des auteurs⁴³, la pression appliquée lors du dépôt ainsi que la température de stockage ont également une influence sur la composition initiale et le vieillissement des traces. L'application des techniques de révélation impliquant de baigner les traces dans des solvants (ex. application de l'indanedione) affecte également la composition lipidique des traces digitales. En effet, une partie des lipides sont extraits lors de ce trempage puisque les quantités relatives retrouvées dans les traces digitales sont diminuées de moitié (Koenig, Girod et al. 2011). Par contre, l'application de poudrage et cyanoacrylate ne semble pas influencer significativement la composition lipidique (Koenig, Girod et al. 2011). Enfin l'exposition à la lumière a également un effet sur le vieillissement des traces digitales, puisqu'une diminution de la quantité de squalène plus rapide a été notée lorsque les traces sont exposées à la lumière que lorsqu'elles sont stockées dans l'obscurité, ceci étant dû à l'oxydation de ce composé (Archer, Charles et al. 2005).

La variabilité due aux différents facteurs d'influence mentionnés ci-dessus ne peut pas être complètement contrôlée ni supprimée lors de cas pratiques. Il apparaît en effet raisonnable de penser qu'il n'existe aucun composé totalement stable face aux facteurs d'influence. Cette variabilité doit donc être prise en compte dans la définition d'une méthodologie d'estimation de l'âge des traces digitales basée sur des composés cibles.

2.4 Composés se modifiant dans le temps de manière reproductible et mesurable

Il a été mentionné plus haut que les composés lipidiques cibles analysés par GC/MS ou FTIR montrent une certaine variabilité dans les traces fraîches, mais il s'agit maintenant de déterminer si le vieillissement de ces composés montrent des tendances mesurables et reproductibles. Différentes études ont montré que la GC/MS était capable de suivre les modifications de composés lipidiques dans le temps (leur vieillissement) sur une période de l'ordre du mois de manière relativement fiable (Archer, Charles et al. 2005; Weyermann, Roux et al. 2011). Le vieillissement du squalène et du cholestérol par GC/MS a notamment montré des tendances régulières qu'il était possible de détecter par la construction de courbes de vieillissement (Weyermann, Roux et al. 2011). Ces courbes ont été construites en analysant plusieurs traces digitales d'âges différents provenant d'un seul donneur (déposées au même moment et analysées dans le temps). Dans cette étude, un paramètre de vieillissement reproductible a été identifié à savoir le rapport entre l'air du pic du squalène et l'air du pic du cholestérol et une courbe de régression exponentielle a été calculée (Figure

⁴³ Présentation orale : Girod, A. and Weyermann, C. Aging kinetic of lipid compounds in fingerprint residue: towards the development of a dating technique. 21th international Symposium on the Forensic Sciences of the Australian and New Zealand Forensic Science Society (ANZFSS), Hobart (TAS), September 2012.

2). Plusieurs traces digitales du même âge ont été considérées afin de construire ces courbes, dans le but de pouvoir calculer l'erreur due à leur variabilité. Il n'existe actuellement pas d'autres publications mentionnant de telles courbes sur des lipides présents dans les traces digitales. La recherche doit donc encore évaluer si ce paramètre de vieillissement est applicable aux traces digitales de toute personne, ou tout du moins d'une population élargie. De plus, il est nécessaire de déterminer si la régression est similaire pour d'autres courbes faites avec des traces digitales d'un même donneur mais récoltées à des moments différents (étude de l'intra-variabilité dans le temps). La robustesse de ces courbes doit également être testée en variant d'autres facteurs tel que les conditions de stockage. Finalement, d'autres paramètres de vieillissement doivent encore être étudiés, notamment en utilisant les 10 lipides mentionnés plus haut comme composés cibles.

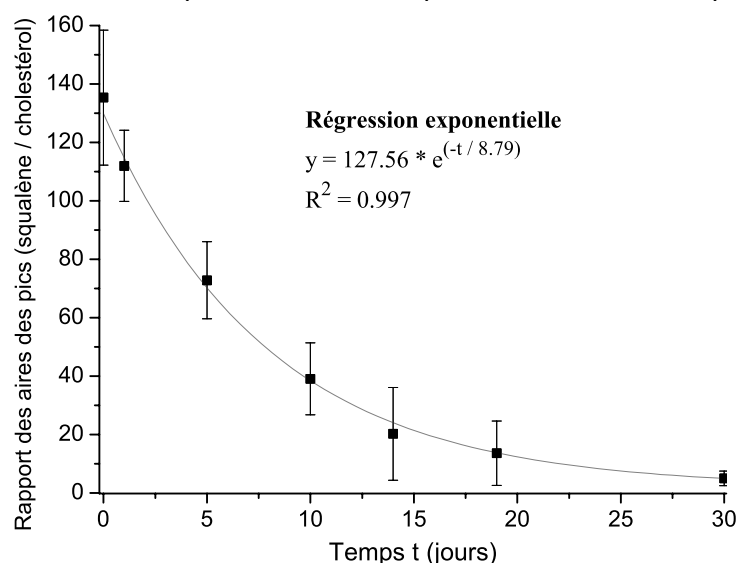


Figure 2: Courbe de vieillissement obtenue par analyse de traces digitales déposées sur des papiers par GC/MS. Le rapport de l'aires des pics du squalène et du cholestérol est représenté en fonction du temps (Figure adaptée et traduite de Weyermann, Roux et al. (2011))

Concernant la spectroscopie infrarouge, Fritz et al. (2012) ont étudié les modifications se produisant au sein des composés lipidiques dans des traces digitales d'âges différents en se focalisant sur la zone spectrale $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ et en utilisant la microscopie IR couplée à une source synchrotron. Lors du dépôt des traces, un doigt a été apposé plusieurs fois au même endroit afin d'augmenter la quantité de résidus déposés et cette « superposition » de traces a ensuite été analysée. Toutefois, aucune modification reproductible n'a pas pu être observée dans le temps en analysant des traces fraîches, âgées de 3, 6 et 9 mois. Par contre, dans une autre recherche réalisée par FTIR (Girod, Xiao et al., 2013), les traces digitales d'un donneur déposées sur des feuilles aluminium sans superposition (mais avec répliques, c'est-à-dire plusieurs traces de même âge), ont pu être groupées selon leur âge, sur une période d'un mois. Cette classification a été obtenue par traitement chimiométrique⁴⁴. Un modèle utilisant l'analyse en composante principale (*principal component analysis* ou PCA⁴⁵) a ainsi pu être créé en se basant sur les zones spectrales $3020-2760 \text{ cm}^{-1}$, $1800-1500 \text{ cm}^{-1}$ et $1290-$

⁴⁴ La chimiométrie est l'utilisation d'outils mathématiques et statistiques dans le but d'obtenir de l'information à partir de données chimiques (Miller et Miller 2005).

⁴⁵ La PCA est une technique exploratoire (non supervisées) typique de la chimiométrie et peut être appliquée à pratiquement tout type de données. Elle permet de réduire la complexité d'un jeu de données en calculant un nouveau système de coordonnées ne contenant que les dimensions les plus informatives, dimensions appelées PC_x (les PC₁₋₃ étant les plus souvent utilisées) (Miller et Miller 2005).

650 cm^{-1} traitées en absorbance (Figure 3). La technique d'analyse, l'échantillonnage des traces, les zones spectrales considérées et le traitement appliqué aux données semblent donc permettre la mise en évidence du vieillissement de la composition lipidique des traces digitales sur une période d'environ 1 mois, ce qui est prometteur pour le développement d'une méthode de datation. La recherche doit toutefois se poursuivre afin d'évaluer si ce type de classification est applicable aux traces digitales d'une large population. De plus, il est aussi nécessaire de déterminer si cette classification est reproductible avec des traces digitales d'un même donneur mais récoltées à des moments différents (étude de l'intra-variabilité dans le temps). Enfin, la robustesse de ces classifications doit également être testée en variant les facteurs d'influence (par exemple, les conditions de stockage).

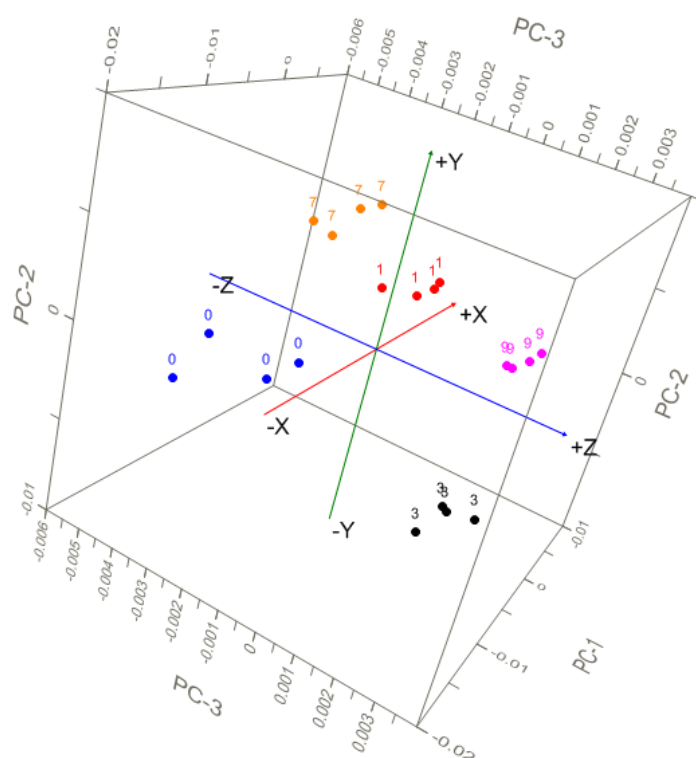


Figure 3: Modèle PCA obtenu par analyse des traces digitales d'un donneur déposées sur du papier aluminium et analysées par FTIR aux âges suivants (jours): 0, 1, 3, 7 et 9. Les zones des spectres FTIR 3020-2760, 1800-1500 et 1290-650 cm^{-1} ont été utilisées (Girod, Xiao et al., 2013).

Les courbes de régression et modèles PCA décrits ci-dessus sont capables de représenter le vieillissement de composés lipidiques cibles présents dans les traces digitales, mais montrent également des limitations majoritairement inhérentes à la variabilité des traces digitales due à des facteurs d'influence non contrôlables dans la pratique. La recherche doit donc encore déterminer quels facteurs ont le plus d'influence sur les modèles proposés. De plus, il s'agit aussi d'étudier différents paramètres de vieillissement pour les techniques analytiques retenues afin d'identifier ceux permettant d'obtenir la modélisation du vieillissement la plus reproductible. Enfin, il est également nécessaire que la recherche génère des informations quant aux limites d'application des techniques d'intérêt dans le temps afin de déterminer l'âge maximal des traces permettant encore la détection d'un signal et le traitement statistique de ce dernier.

3. Datation des traces digitales par modélisation du vieillissement de composés cibles

Des composés cibles ayant été identifiés ci-dessus, il est possible de se pencher sur les possibilités de datation de traces digitales à l'aide de ces composés. A la connaissance des auteurs, aucune publication n'a pour l'heure proposé de méthodologie pratique et objective d'estimation de l'âge des traces digitales basée sur le vieillissement de composés cibles. Dans d'autres domaines de la science forensique toutefois, des propositions de modèles permettant une telle estimation ont déjà été faites et seront résumées ci-dessous. Deux approches principales, utilisables indépendamment ou en séquence, ont ainsi pu être identifiées et vont être détaillées et appliquées à la problématique de la datation des traces digitales à l'aide d'exemples : (1) l'estimation d'un âge absolu associé à un intervalle de confiance et (2) la comparaison de deux hypothèses temporelles alternatives dans le but d'estimer la force de l'une par rapport à l'autre.

3.1 Estimation d'un âge absolu associé à un intervalle de confiance

Dès le début d'une investigation et jusqu'à la phase de jugement d'une affaire, il peut être particulièrement utile de déterminer l'âge absolu d'une trace digitale, par exemple pour déterminer si une trace est contemporaine à la commission d'un crime ou si son âge est compatible avec un alibi.

Les questions de datation en science forensique se posent pour de nombreux types de traces. Des recherches ont notamment été effectuées sur la datation des encres, des résidus de tir et des traces de sang. Concernant la datation d'encres, de nombreux modèles consistent à définir des seuils de décisions. Ces seuils se basent sur l'étude de nombreuses données provenant de l'analyse de traits d'encre d'âges différents effectués avec une population de stylos considérée représentative du marché. Lorsqu'un trait d'encre de question est analysé, le résultat est ensuite comparé aux seuils prédéfinis (Aginsky 1996; Bugler, Buchner et al. 2008; Gaudreau et Aginsky 2010). Il a également été proposé d'effectuer plusieurs analyses du trait d'encre dans le temps, sur plusieurs semaines, afin de pouvoir effectuer un calcul de tendance dans le but de déterminer si l'encre vieillit encore (Weyermann, Almog et al. 2011; Koenig, Bügler et al. 2014). En ce qui concerne de la datation de résidus de tir, des modèles représentant la diminution des résidus volatils dans le canon d'une arme après le tir, ou dans la cartouche, ont également été proposés (Andrasko, Norberg et al. 1998). La mesure effectuée sur la cartouche de question est ainsi comparée à une courbe de vieillissement servant de calibration dans l'estimation de l'âge du tir. L'utilisation de seuils a également été proposée dans ce domaine afin de définir des intervalles durant lesquels le tir a pu avoir lieu (Persin, Touron et al. 2007).

Les approches de datation d'encres et de résidus de tir par seuils comportent toutefois des limitations liées à la fixation parfois arbitraire de ceux-ci et au fait qu'ils ne permettent que de déterminer si une trace se trouve au-dessous ou au-dessus de seuils prédéfinis, sans donner d'informations précises quant à son âge absolu. L'utilisation de courbes de vieillissement permet quant à elle d'estimer plus précisément un âge absolu, mais très peu de détails sont généralement fournis sur les taux d'erreur et les intervalles de confiance, ce qui limite pour l'instant la fiabilité de cette approche (Gallidabino, Weyermann et al. 2013).

Deux études sur la datation des traces de sang proposent des modèles de régression en utilisant la méthode des moindres carrés pour représenter la diminution de l'hémoglobine dans le temps sous forme de courbe de vieillissement également (Bremmer, Nadort et al.

2011; Edelman, van Leeuwen et al. 2012). Il a de plus été proposé de combiner ces courbes avec un algorithme permettant de calculer la distance entre le point représentant le résultat d'analyse de la trace de question et tous les autres points représentant des traces d'âges connus. La distance minimale calculée indique ainsi un point d'âge connu sur la courbe correspondant théoriquement à l'âge de la trace de question (Edelman, van Leeuwen et al. 2012). Un âge absolu peut ainsi être déterminé et des erreurs peuvent également être calculées de manière transparente en se basant sur les paramètres de la régression. Ce type d'approche est parfaitement adaptable à la datation de l'encre, des résidus de tir et des traces digitales, et pourrait fortement diminuer les limitations actuelles identifiées dans la datation des traces.

En se basant sur ces travaux, et plus précisément sur les propositions faites quant à la construction de courbes de régression, le principe de l'estimation de l'âge absolu d'une trace digitale peut être illustré par un exemple utilisant la courbe de régression présentée en Figure 2 et dont les données sont détaillées dans la Table 1. Cette courbe a été obtenue suite à des analyses GC/MS et représente la diminution du rapport des airs des pics du squalène et du cholestérol en fonction du temps. Son équation exponentielle est:

$$y = 127.56 * e^{(-t/8.79)} \text{ (Eq. 1)}$$

Si une valeur $y_0 = 60$ est obtenue pour le rapport du squalène sur le cholestérol suite à l'analyse d'une trace de question, il est possible d'utiliser l'équation 1 afin d'estimer t , c'est-à-dire l'âge absolu de la trace de question en jours :

$$t = LN\left(\frac{y_0}{127.56}\right) * (-8.79) = LN\left(\frac{60}{127.56}\right) * (-8.79) = 6.63 \text{ jours (Eq. 2)}$$

Il est ensuite nécessaire d'affiner cette première estimation en y associant un intervalle de confiance, fixé par exemple à 95% (Miller et Miller 2005). Deux nouvelles courbes encadrant la courbe de régression originale peuvent ainsi être calculées⁴⁶, tout comme leurs équations respectives (Figure 4). Il est alors possible d'estimer l'âge minimal et maximal pouvant correspondre au résultat y_0 :

$$t_{min} = LN\left(\frac{60}{102.71}\right) * (-4.47) = 2.40 \text{ jours (Eq. 3)}$$

$$t_{max} = LN\left(\frac{60}{167.16}\right) * (-9.83) = 10.01 \text{ jours (Eq. 4)}$$

Dans le cas de figure présenté ici, on estimerait ainsi l'âge de la trace de question entre 2 et 10 jours. Il est à noter que cet exemple ne prend pas de facteurs d'influence en compte. Toutefois, il est tout à fait envisageable de générer des courbes de régression dans différentes conditions représentant les facteurs d'influence pertinents et de conduire cette estimation en utilisant l'ensemble des courbes ainsi créées.

⁴⁶ Ce calcul utilise la Loi t de Student permettant de déterminer des intervalles de confiance sur de petits jeux de données (Miller et Miller 2005).

Précisons également que l'exemple présenté ci-dessus se base sur une courbe de régression, mais pourrait tout aussi bien s'appuyer sur un modèle de classification tel la PCA. Il s'agirait alors de classer la trace de question dans ce modèle⁴⁷ et de calculer l'erreur liée à cette classification. Différents facteurs d'influence pourraient également être considérés dans ce modèle.

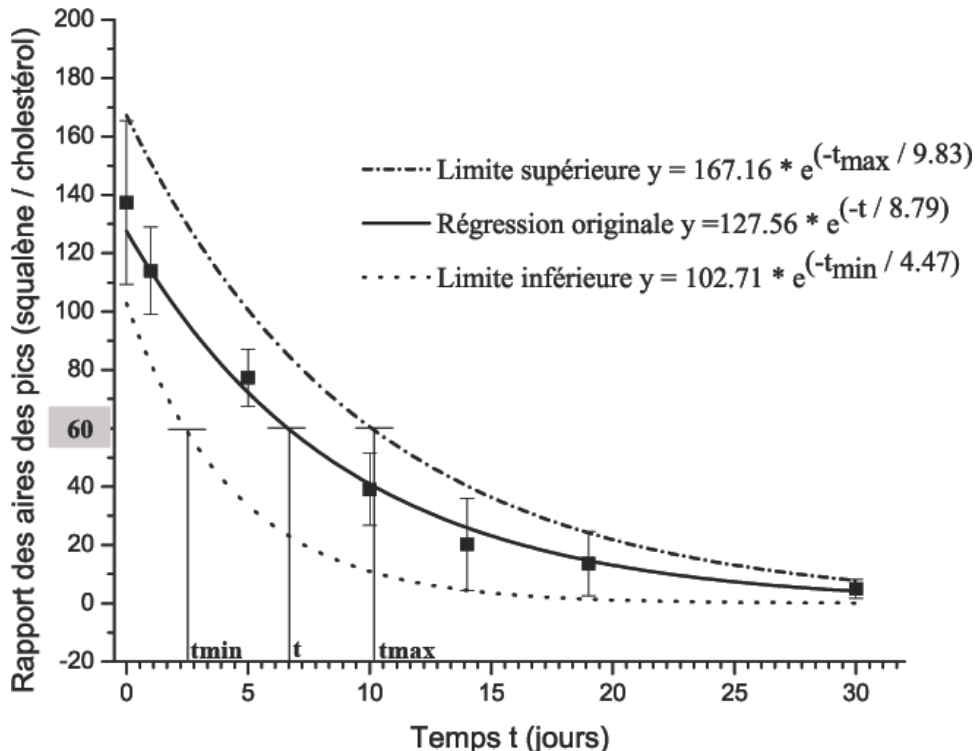


Figure 4: Courbe de vieillissement représentée en Figure 2, associée à un intervalle de confiance à 95%. Si, suite à l'analyse d'une trace de question, le résultat $y_0=60$ est obtenu, il est possible d'estimer l'âge absolu de cette trace t (courbe continue), ainsi que l'âge minimal t_{\min} et maximal t_{\max} (courbes discontinues).

L'estimation de l'âge absolu de traces digitales est donc possible. Toutefois, cette estimation ne peut avoir lieu que si la personne à l'origine de la trace est identifiée et à disposition des enquêteurs, ce qui est une précision d'importance. Celle-ci explique d'ailleurs pourquoi l'estimation par seuils effectuée dans d'autres domaines n'est pas envisageable dans le domaine des traces digitales. En effet, dans le cas des encres ou des résidus de tir, les données de référence utilisées pour créer les modèles de vieillissement et fixer des seuils proviennent généralement d'analyses d'instruments scripturants et de cartouches différents du stylo et de la munition à l'origine de la trace de question. Or, dans le cas des traces digitales, l'inter-variabilité entre donneurs est trop importante pour permettre l'utilisation de modèles généraux. Il est donc essentiel que le matériel de comparaison provienne de la même source que la trace de question. Il en va de même pour l'estimation de l'âge relatif de plusieurs traces digitales apposées par différentes personnes, car cette approche, fréquemment utilisée pour les encres notamment (Weyermann 2008), mais également pour les résidus de tir (Andersson 1999) et les traces de sang (Edelman 2014), nécessite l'utilisation de modèles généraux.

⁴⁷ Cette classification peut avoir lieu par Soft Independent Modeling of Class Analogies (SIMCA) par exemple, qui est une méthode de classification supervisée permettant d'attribuer une nouvelle observation (la trace de question) à des groupes préexistants (le modèle PCA) avec un taux d'erreur connu (Miller et Miller 2005).

3.2 Comparaison de deux hypothèses temporelles alternatives

Le type d'approche présenté ci-dessus permet d'obtenir un intervalle temporel pouvant s'avérer utile tout au long d'une investigation. Toutefois, lorsque différents scénarios expliquant les faits sont avancés (dans un cadre investigatif ou judiciaire), il peut également s'avérer intéressant de comparer deux hypothèses temporelles alternatives provenant de ces scénarios. Cette comparaison peut s'effectuer de différentes manières, notamment en adoptant une approche probabiliste basée sur le calcul d'un rapport de vraisemblance (LR pour *likelihood ratio* en anglais). Ce type d'approche permet d'évaluer la probabilité d'un événement ou d'un résultat (par exemple, la valeur du paramètre de vieillissement obtenu pour la trace de question suite à son analyse) selon deux hypothèses alternatives appelées H_a (hypothèse de « l'accusation ») et H_d (hypothèse de « la défense ») :

- H_a : la trace digitale a été déposée au moment du crime (exemple $t=5$ jours ou $t=4$ à 6 jours)
- H_d : la trace digitale a été déposée avant le crime de manière légitime (exemple $t=19$ jours ou $t>19$ jours)

Le rapport de ces deux probabilités est ainsi appelé LR et permet de déterminer quantitativement sous laquelle des deux hypothèses le résultat obtenu est le plus probable. Il est à noter ici que les hypothèses peuvent prendre la forme d'un âge fixe ou d'un intervalle d'âges. De plus, cette approche permet également d'englober l'évaluation d'autres éléments, tels que les facteurs d'influence (Aitken et Taroni 2004; Taroni, Bozza et al. 2010; Gallidabino, Weyermann et al. 2013).

En science forensique, l'approche probabiliste a déjà été fréquemment proposée, notamment dans le processus d'identification de traces digitale (Champod et Evett 2001). Concernant la datation des traces, une interprétation probabiliste discrète basée sur un calcul de LR a précédemment été rapportée concernant les encres (Weyermann, Schiffer et al. 2008; Weyermann, Almog et al. 2011). Une publication sur la datation du tir d'armes à feu par l'analyse des résidus présents dans les douilles propose également le calcul d'un LR en se basant sur des modèles de régression considérant une distribution normale des résultats obtenus pour chaque âge mesuré (Gallidabino, Weyermann et al. 2013).

En s'inspirant de ces travaux, un exemple d'application est donc proposé ci-dessous pour l'estimation de l'âge des traces digitales. Quel que soit le type de modèles utilisé pour représenter le vieillissement des traces de comparaison, les valeurs du paramètre de vieillissement choisi (par exemple, le rapport des aires des pics du squalène et du cholestérol) seront calculées pour plusieurs traces d'âges différents avec des répliques. Si les données montrent une adéquation à une loi mathématique telle qu'une loi normale, il s'agit alors d'estimer la moyenne (μ) et la variance (σ^2) des valeurs obtenues pour le paramètre de vieillissement selon l'âge des traces (voir Table 2).

Âge des traces de comparaison [jours]	Air (Squal) / Air (Chol)				Estimateurs	
	T1	T2	T3	T4	μ	σ^2
0	124	134	177	114	137	783
1	127	120	93	116	114	224
5	82	64	86	78	77	96
10	46	23	51	36	39	151
14	37	11	30	3	20	251
19	30	6	12	6	14	121
30	n.a.	8	5	3	5	6

Table 2: Exemple de données obtenues suite à l'analyse GC/MS de traces digitales d'âges différents (0 à 30 jours) y compris des réplicas pour chaque âge (T1 à T4). Ces traces étaient déposées sur du papier. La moyenne (μ) et la variance (σ^2) du paramètre de vieillissement Air(Squal)/Air(Chol) sont les estimateurs définissant la loi normale associée à ces données (provenant de Weyermann et al. (2011)).

Ainsi, pour un résultat donné y_0 obtenu par l'analyse de la trace de question, il est possible d'obtenir la fonction de densité de probabilité pour chacune des hypothèses H_a et H_d préalablement définies (Equation 5). Le LR peut ensuite être calculé selon l'Equation 6 (Jackson 2000; Aitken et Taroni 2004; Gallidabino, Weyermann et al. 2013).

$$f(y_0 | \mu_{Hi}, \sigma_{Hi}^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu_{Hi})^2}{2\sigma_{Hi}^2}\right] \quad (Eq. 5)$$

$$LR = \frac{P(y_0|H_a)}{P(y_0|H_d)} = \frac{f(y_0|\mu_{H_a},\sigma_{H_a}^2)}{f(y_0|\mu_{H_d},\sigma_{H_d}^2)} \quad (Eq. 6)$$

Pour un résultat $y_0 = 60$ obtenu suite à l'analyse de la trace de question et en considérant les hypothèses données en exemple ci-dessus $H_a=5$ jours et $H_d= 19$ jours alors :

$$LR = \frac{f(y_0=60|\mu_{5j}=77,\sigma_{5j}^2=96)}{f(y_0=60|\mu_{19j}=14,\sigma_{19j}^2=121)} = \frac{9 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-6}} = 1500 \quad (Eq. 7)$$

Ce résultat signifie qu'il est 1500 fois plus probable d'obtenir un rapport de l'air du pic du squalène sur celui du cholestérol $y_0 = 60$ si la trace de question est âgée de 5 jours (H_a) que si elle est âgée de 19 jours (H_d). Ce résultat correspond à l'estimation de l'âge absolu obtenue précédemment (trace âgée de 2 à 10 jours).

Une approche probabiliste basée sur le calcul d'un LR et liée à la construction d'un modèle de vieillissement permet donc d'évaluer la force probante d'une hypothèse par rapport à une autre, et peut également être utilisée de manière complémentaire à l'estimation d'un âge absolu. A noter que tout comme pour l'estimation d'un âge absolu, cette approche nécessite la récolte de matériel de comparaison provenant de la personne à la source de la trace de question et comporte également quelques autres limitations. En effet, si les hypothèses quant à l'âge de la trace sont vagues ou changent radicalement, il peut s'avérer nécessaire de prélever des traces de comparaison supplémentaires et de conduire un nombre plus élevé d'analyses afin d'obtenir un modèle adapté. Pour contourner ce problème, la proposition de construire un modèle de régression paramétrique non linéaire a été faite dans le cadre de la datation des résidus de tir (Gallidabino, Weyermann et al. 2013). Un tel modèle peut être combiné à une approche bayésienne et permet de décrire la relation entre deux variables (dans notre cas, ces variables étant le paramètre de vieillissement choisi et le temps) quelles que soient les hypothèses soulevées, sans

nécessiter une récolte supplémentaire de traces de comparaison. Des développements sont encore nécessaires avant l'application d'un tel modèle dans la pratique, puisqu'il s'agit de l'entraîner à l'aide d'un grand nombre de données que la recherche doit encore collecter, dans le domaine des résidus de tir et des encres, tout comme dans celui des traces digitales. Toutefois, ces développements peuvent s'avérer très intéressants pour l'estimation de l'âge des traces et sont à considérer comme perspectives futures dans ce domaine.

4. Considérations pratiques

Les chapitres précédents décrivent les composés cibles intéressants ainsi que la manière de représenter leur vieillissement et d'estimer l'âge de traces digitales. La présente section aborde maintenant précisément les étapes pratiques à effectuer dès la découverte d'une trace de question. Ces étapes sont résumées dans la Figure 5.

4.1 Trace de question (spécimen)

Tout d'abord, avant toute analyse, il s'agit de déterminer si la question de la datation est bel et bien pertinente dans le cas d'espèce. En effet, l'estimation de l'âge d'une trace digitale nécessitant des analyses chimiques pouvant prendre du temps et impliquant un coût non-négligeable, il est raisonnable de considérer que ces analyses ne seront conduites que dans des cas jugés importants (par ex. un meurtre avec traces sur le couteau qui a été utilisé pour le crime), et non pas dans les cas de routine (par ex. cambriolages avec traces sur le cylindre arraché). A noter que, dans n'importe quel cas, si aucune explication légitime quant à la présence des traces digitales ne peut être apportée, la tentative de datation des traces digitales ne sera sans doute pas nécessaire (Margot 2014). De plus, le type de datation proposée se basant sur l'analyse de composés cibles disparaissant dans le temps, elle doit préférentiellement être conduites sur des cas récents, et non pas sur des « cold cases » datant de plusieurs années puisque les composés cibles auront probablement complètement disparus. La recherche doit encore déterminer jusqu'à quel laps de temps il est possible de détecter ces composés. A l'heure actuelle, concernant les composés lipidiques, ce laps de temps est de l'ordre de deux à trois mois. Il s'agit donc d'utiliser les informations contextuelles à disposition afin de déterminer rapidement si une estimation de l'âge de la trace de question est possible et nécessaire.

Ensuite, il s'agit de déterminer si le support sur lequel la trace se trouve et les conditions environnementales permettent une analyse chimique. S'il s'agit d'un support poreux ou non poreux standard (papier, verre ou métal), l'analyse est possible. S'il s'agit d'un plastique ou de surfaces semi-poreuses, la recherche doit encore se prononcer sur les possibilités d'analyses. Quant aux conditions environnementales, si l'objet se trouve à l'intérieur, les analyses sont envisageables, alors que s'il se trouve à l'extérieur, les données manquent encore à ce sujet.

Si l'analyse chimique peut être conduite, la possibilité d'estimer l'âge d'une trace digitale de question devient donc réelle. Toutefois, il est considéré ici que généralement, la datation interviendra suite aux questions habituelles d'identification. Cela signifie qu'avant l'analyse chimique de la trace, la révélation de cette dernière aura pu avoir lieu. Les techniques de révélation devront donc être choisies avec soin. S'il s'agit de cyanoacrylate ou de poudres, les analyses ne semblent pas problématiques. Si une technique de révélation implique de baigner l'objet dans un solvant, des pertes de composés sont par contre observables

(Koenig, Girod et al. 2011). Il s'agit donc d'effectuer un seul bain rapide dans la solution. Des données plus précises sur le sujet seraient toutefois encore utiles. C'est pourquoi, si la trace est visible et identifiable en l'état, il est préférable de n'appliquer aucune technique de révélation avant les analyses chimiques. De plus, entre chaque étape et à la fin des étapes permettant l'identification de la trace, cette dernière devrait être conservée au congélateur dans l'obscurité afin de stopper le vieillissement des composés cibles, comme cela est proposé dans les cas de datation des encres.

Enfin, lorsque les étapes permettant l'identification de la trace ont été menées à bien, cette dernière peut être analysée par GC/MS ou FTIR. Selon le substrat sur lequel la trace de question est déposée et selon la nécessité de conserver cette trace, la technique la plus adéquate sera sélectionnée, sans oublier la possibilité de les appliquer en séquence (voir Table 1). Quelle que soit l'analyse choisie, il s'agit ensuite d'extraire les paramètres de vieillissement appropriés. En l'état actuel des recherches, le rapport entre l'air du pic du squalène et l'air du pic du cholestérol pour les analyse GC/MS et les valeurs des zones 3020-2760 cm^{-1} , 1800-1500 cm^{-1} et 1290-650 cm^{-1} traitées en absorbance pour les analyses FTIR représentent les paramètres de vieillissement les plus prometteurs.

4.2 Matériel de comparaison

Une fois la trace de question analysée, il est nécessaire de confronter ce résultat avec du matériel de comparaison afin de pouvoir se prononcer sur son âge. Il n'est pas envisagé ici d'utiliser les données de recherche récoltées sur des donneurs ne correspondant pas à la personne ayant laissé la trace, puisque l'inter-variabilité élevée de la composition des traces digitales rendrait cette approche peu fiable. Les données de recherche sont principalement utiles pour déterminer les conditions dans lesquelles une estimation de l'âge peut être tentée, mais ne peuvent pas être utilisées pour estimer cet âge à proprement parler. De ce fait, il est nécessaire d'avoir identifié et localisé la personne à l'origine de la trace afin de permettre la récolte de matériel de comparaison pertinent. Cette identification aura lieu grâce à la trace elle-même en utilisant par exemple une base de données (telle qu'AFIS) ou grâce à d'autres informations d'enquête conduisant à l'identification de suspects dont les empreintes pourront être comparées avec la trace de question.

Ce matériel de comparaison doit être récolté sur un support similaire au support original et est constitué de deux sets de traces digitales différents :

- « **Composition initiale** » : ce set doit être prélevé afin de pouvoir évaluer l'intra-variabilité de la composition initiale des traces du suspect (analyses à temps $t=0$). Au vu des recherches en cours, trois à six récoltes réparties sur quatre semaines à raison de trois traces digitales par dépôt (pour un total de 9 à 18 traces) devraient être effectuées.
- « **Vieillessement** » : ce set doit être récolté afin d'étudier le vieillissement durant la période pertinente selon les conditions du cas (analyses au temps $t>0$). Si possible, il s'agit d'analyser un large panel d'âges afin de maximiser les chances de pouvoir répondre au mandant. Un vieillissement de l'ordre de deux à trois mois serait donc idéal. L'intervalle entre les âges analysés doit être plus rapproché au début du vieillissement. Il est donc conseillé d'analyser des traces de comparaison de 0, 1, 2, et 3 jours, puis de continuer avec un intervalle de 5 jours. Enfin, un nombre minimum de trois traces par âge est nécessaire. Par contre, si une évaluation par hypothèses alternative est envisagée, il peut être suffisant de récolter des traces uniquement pour les âges mis en cause par les hypothèses énoncées (avec, si possible, un nombre plus élevé de répliques).

Comme vu précédemment, différents facteurs d'influence affectent la composition et le vieillissement des traces digitales (Figure 1). Les paragraphes ci-dessus ont montré qu'il est possible de contourner les effets des « caractéristiques des donneurs » et de la « nature du substrat » en faisant déposer des traces de comparaison par le suspect à l'origine de la trace de question sur un support similaire. Toutefois, il reste encore les effets non contrôlables des « conditions de dépositions », telles que la pression lors du dépôt, des « conditions de stockage » de la trace de question, telles que la température ou l'humidité ainsi que de l'application de techniques de révélation. Il s'agit donc d'évaluer les conditions plausibles d'après les informations contextuelles du cas et de récolter plusieurs sets « vieillissement » pour chaque condition jugée pertinente. La recherche doit toutefois encore déterminer les limites d'applicabilité de modèles englobant différentes conditions. Il est en effet possible que l'incertitude liée à de tels modèles soit trop élevée et que la datation de traces digitales devienne impossible si le contexte du cas ne peut pas être précisé.

Lorsque les traces de comparaison sont récoltées et atteignent l'âge ciblé, elles sont analysées avec la même technique analytique que celle utilisée pour l'analyse de la trace de question (par exemple la GC/MS ou la FTIR). Les mêmes paramètres de vieillissement sont ensuite extraits et utilisés afin de construire un modèle de vieillissement approprié (par exemple, des courbes de régression ou des modèles PCA). Ces modèles permettent d'étudier la stabilité et reproductibilité du vieillissement des traces. Si ces paramètres sont fiables, le matériel de comparaison peut alors être utilisé dans l'estimation de l'âge de la trace de question. Cette estimation peut passer par le calcul d'un âge absolu associé à un intervalle de confiance et/ou la comparaison d'hypothèses alternatives. Dans le cas contraire, si la composition initiale est très variable ou que les paramètres de vieillissement ne correspondant à aucune régression ou ne donnant aucune séparation pertinente par PCA, une évaluation de l'âge de la trace de question ne sera pas possible.

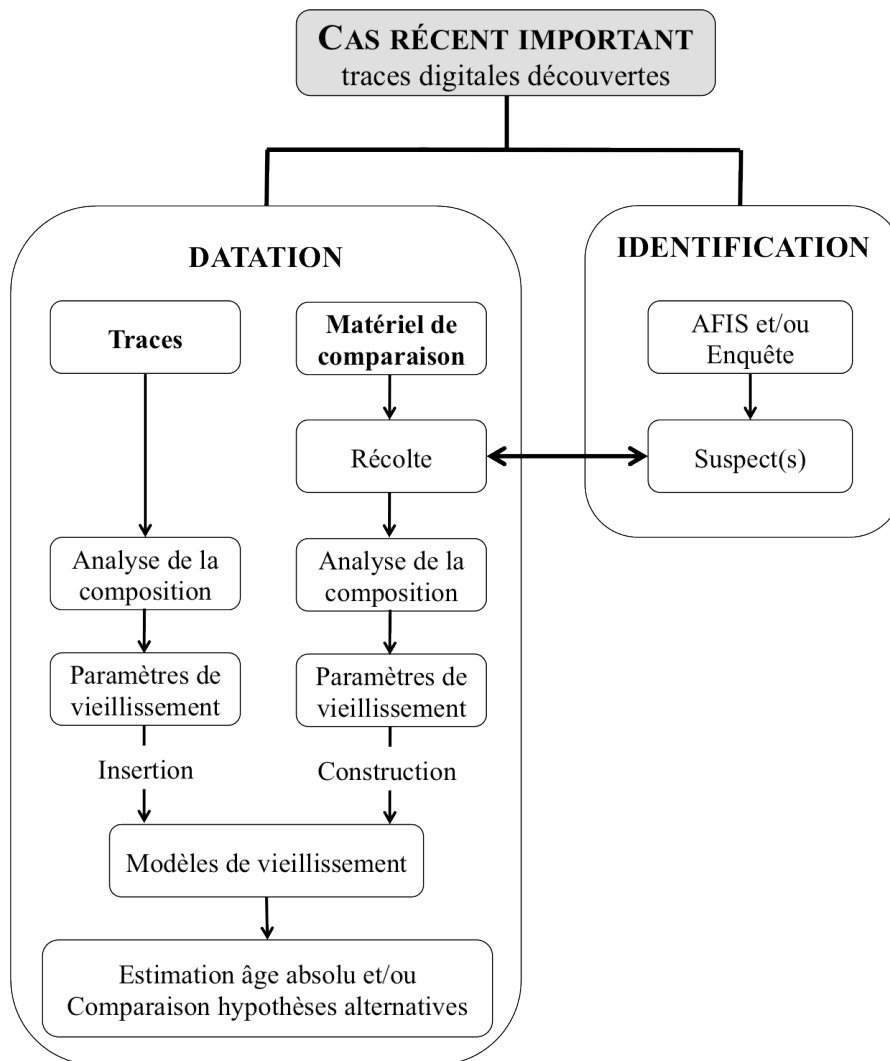


Figure 5: Approche formelle de datation des traces digitales proposée dans le cadre de cas récents jugés importants. L'identification et la datation sont envisagées parallèlement. La datation passe par l'analyse de la composition des traces (par exemple par GC/MS ou FTIR) afin d'en extraire des paramètres de vieillissement. Ceux-ci sont ensuite insérés dans un modèle de vieillissement construit à partir du matériel de comparaison collecté. Ceci est possible uniquement si le suspect à l'origine de la trace a été identifié et localisé. L'information temporelle ainsi fournie peut prendre la forme d'une estimation d'âge absolu associé à un intervalle de confiance et/ou d'une comparaison de deux hypothèses alternatives.

5. Conclusion

Cet article propose, pour la première fois, une formalisation du problème de datation des traces digitales, qui pourrait conduire, à terme, à un consensus quant au traitement de ce type de cas et à une meilleure orientation de la recherche dans le domaine. Cette approche a été développée sur la base de résultats de recherches impliquant l'analyse de composés lipidiques endogènes à l'aide de GC/MS ou FTIR, dans le but d'aider l'enquête (aspect « *investigatif* ») et/ou de servir de preuve lors d'un jugement (aspect « *judiciaire* »). Ces analyses ont permis de définir des paramètres de vieillissement pouvant être utilisés dans le développement de modèles d'estimation de l'âge d'une trace. Sur la base de ces modèles, le scientifique en charge de l'analyse de la trace de question peut alors formuler une réponse quant à l'âge de cette dernière. Cette réponse peut prendre la forme d'une estimation d'âge absolu associé à un intervalle de confiance et/ou d'une comparaison de deux hypothèses temporelles alternatives au travers du calcul d'un LR par exemple.

A l'heure actuelle, cette approche de datation ne serait envisageable que dans le cadre de cas récents jugés importants dont les traces digitales ne datent pas de plus de deux à trois mois et ont été déposées à l'intérieur sur du papier, du verre ou du métal. Idéalement, un minimum de techniques de révélation devrait avoir été appliquées avant l'analyse afin de préserver les composés cibles présents dans les traces de question. De plus, comme les paramètres de vieillissement identifiés considèrent uniquement les sécrétions sébacées, cette approche n'est actuellement pas applicable à des traces majoritairement eccrines. Enfin, il est essentiel de construire les modèles de vieillissement sur la base de traces de comparaison provenant de la personne à l'origine des traces de question, car l'intervariabilité des traces digitales est trop importante pour considérer des modèles généraux. Cette personne doit donc avoir été identifiée et être à disposition des enquêteurs afin de pouvoir considérer l'application pratique de cette approche. Ces éléments représentent les limites d'application actuelles principales de la datation des traces digitales et doivent absolument être considérés dans la pratique afin d'éviter des analyses inutiles ou biaisées.

Des études supplémentaires quant au choix des composés cibles, des techniques analytiques et des modèles de vieillissement doivent encore être menées afin de déterminer notamment dans quelle mesure des supports supplémentaires, des traces plus âgées ou eccrines pourraient également être considérés. Les modèles de vieillissement proposés doivent également être testés sur différents donneurs et dans des conditions réalistes tenant compte de l'impact de différents facteurs d'influence. De plus, tout laboratoire devra valider ses méthodes et procédures en accord avec son système de gestion de qualité avant de proposer un service sur des questions de datation de traces digitales. Enfin, l'entièreté de l'approche devra impérativement être validée par des tests à l'aveugle avant son implémentation pratique. Ces différents aspects de la datation des traces digitales font donc partie intégrante de l'effort de recherche devant encore être fourni dans le domaine.

Bibliographie

- Aginsky, V. (1996). *Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry*. International Journal of Forensic Document examiners **2**(2): 103-116.
- Aitken, C. G. G. et Taroni, F. (2004). *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. Chichester, England, John Wiley & Sons.
- Andersson, C., Andrasko, J. (1999). *A novel application of time since the latest discharge of a shotgun in a suspect murder*. Journal of Forensic Sciences **44**(1): 211-213.
- Andrasko, J., Norberg, T. et Stahling, S. (1998). *Time since discharge of shotguns*. Journal of Forensic Sciences **43**: 1005.
- Archer, N. E., Charles, Y., Elliott, J. A. et Jickells, S. (2005). *Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface*. Forensic Science International **154**(2-3): 224-239.
- Bailey, M. J., Bright, N. J., Croxton, R. S., Francese, S., Ferguson, L. S., Hinder, S., Jickells, S., Jones, B. J., Jones, B. N., Kazarian, S. G., Ojeda, J. J., Webb, R. P., Wolstenholme, R. et Bleay, S. (2012). *Chemical characterization of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption ionization, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, mega electron volt secondary mass spectrometry, gas chromatography/mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging: An intercomparison*. Analytical Chemistry **84**(20): 8514-8523.
- Bantscheff, M., Schirle, M., Sweetman, G., Rick, J. et Kuster, B. (2007). *Quantitative mass spectrometry in proteomics: A critical review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **389**(4): 1017-1031.
- Berry, J. et Stoney, D. A. (2001). *The History and Development of Fingerprinting* in Advances in Fingerprint Technology: H. C. Lee, R. E. Gaensslen, Boca Raton, CRC Press: 1-40.
- Bremmer, R. H., Nadort, A., van Leeuwen, T. G., van Gemert, M. J. C. et Aalders, M. C. G. (2011). *Age estimation of blood stains by hemoglobin derivative determination using reflectance spectroscopy*. Forensic Science International **206**(1-3): 166-171.

- Bugler, J. H., Buchner, H. et Dallmayer, A. (2008). *Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry*. *Journal of Forensic Sciences* **53**(4): 982-988.
- Champod, C. et Evett, I. W. (2001). *A probabilistic approach to fingerprint evidence*. *Journal of Forensic Identification* **51**(2).
- Cole, S. (2001). *Suspect identities: a history of fingerprinting and criminal identification*. Harvard University Press.
- Croxton, R. S., Baron, M. G., Butler, D., Kent, T. et Sears, V. G. (2010). *Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints*. *Forensic Science International* **199**(1-3): 93-102.
- Croxton, R. S., Baron, M. G., Butler, D., Kent, T. et Sears, V. G. (2006). *Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latent fingerprint components*. *Journal of Forensic Sciences* **51**(6): 1329-1333.
- de Hoffmann, E., Stroobant, V. (2005). *Spectrométrie de masse*. Dunod, Paris.
- Drapel, V., Becue, A., Champod, C. et Margot, P. (2009). *Identification of Promising Antigenic Component in Latent Fingerprint Residues*. *Forensic Science International* **184**(1-3): 47-53.
- Edelman, G., van Leeuwen, T. G. et Aalders, M. C. G. (2012). *Hyperspectral imaging for the age estimation of blood stains at the crime scene*. *Forensic Science International* **223**(1-3): 72-77.
- Edelman, G. J. (2014). *Spectral analysis of blood stains at the crime scene*. PhD., University van Amsterdam.
- Emerson, B., Gidden, J., Lay, J. O. et Durham, B. (2011). *Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Triacylglycerols and Other Components in Fingerprint Samples*. *Journal of Forensic Sciences* **56**(2): 381-389
- Frick, A. A., Berryman, D. et Lewis, S. W. (2011). *Mass spectral imaging: a powerful new tool for the study of latent fingerprint chemistry*. *Identification Canada* **September**.
- Fritz, P., van Bronswijk, W., Lepkova, K., Lewis, S. W., Lim, K. F., Martin, D. E. et Puskar, L. (2012). *Infrared microscopy studies of the chemical composition of latent fingerprint residues*. *Microchemical Journal* (0).
- Gallidabino, M., Weyermann, C., Romolo, F. S. et Taroni, F. (2013). *Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence*. *Science and Justice* **53**(1): 41-48.
- Gaudreau, M. et Aginsky, V. (2010). *Essentials of the solvent loss ratio method*. 68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE), Victoria, USA.
- Girod, A., Ramotowski, R. et Weyermann, C. (2012). *Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review*. *Forensic Science International* **223**(1-3): 10-24.
- Girod, A. et Weyermann, C. (2013). *La datation des traces digitales (partie I): Revue critique*. *Revue internationale de criminologie et de police technique* **66**(3): 364-377.
- Girod, A., Xiao, L., Reedy, B., Weyermann, C., Spindler, X. and Roux, C. *Fingerprint composition and aging: μ -FTIR and FTIR coupled with chemical imaging*. 9th International Fingerprints Research Group meeting (IFRG), Tel-Aviv (IL), June 2013.
- Girod, A. et Weyermann, C. (2014). *Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS*. *Forensic Science International* **238**(May): 68-82.
- Helsens, K., Martens, L., Vandekerckhove, J. et Gevaert, K. (2011). *Mass spectrometry-driven proteomics: an introduction*. *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.) **753**: 1-27.
- Hemmila, A., McGill, J., Ritter, D. (2008). *Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual*. *Journal of Forensic Sciences* **53**(2): 369-376.
- Ifa, D. R., Manicke, N. E., Dill, A. L. et Cooks, R. G. (2008). *Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry*. *Science* **321**(5890): 805.
- Jackson, G. (2000). *The scientist and the scales of justice*. *Science & Justice* **40**(8).
- Keller, B. O., Sui, J., Young, A. B. et Whittal, R. M. (2008). *Interferences and contaminants encountered in modern mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta* **627**(1): 71-81.
- Koenig, A., Bügler, J., Kirsch, D., Köhler, F. et Weyermann, C. (2014). *Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories*. *Journal of Forensic Science* **In Press**.
- Koenig, A., Girod, A. et Weyermann, C. (2011). *Identification of wax esters in fingerprint residues by GC/MS and their potential use as aging parameters*. *Journal of Forensic Identification* **61**(6): 652-676.
- Lambrechts, S. A. G., van Dam, A., de Vos, J., van Weert, A., Sijen, T. et Aalders, M. C. G. (2012). *On the autofluorescence of fingerprints*. *Forensic Science International* **222**(1-3): 89-93.
- Lim, A. Y., Mab, Z., Ma, J. et Rowell, F. (2011). *Separation of fingerprint constituents using magnetic silica nanoparticles and direct on-particle SALDI-TOF-mass spectrometry*. *Journal of Chromatography B* **879**: 2244-2250.
- Mahuzier, G., Hamon, M., Ferrier, D., Prognon, P. (2002). *Chimie analytique, Tome 2*. Masson, Paris.
- Margot, P. (2014). *Traçologie: la trace, vecteur fondamental de la police scientifique*. *Revue internationale de criminologie et de police technique* **LXVII** (1): 72-97.

- Miller, J. N. et Miller, J. C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson, Prentice Hall.
- Mountfort, K. A., Bronstein, H., Archer, N. et Jickells, S. M. (2007). *Identification of oxidation products of squalene in solution and in latent fingerprints by ESI-MS and LC/APCI-MS*. *Anal Chem* **79**(7): 2650-2657.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. et Vyvyan, J. R. (2009). *Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*. 4th edition, Brooks/Cole, Belmont (USA).
- Persin, B., Touron, P., Mille, F., Bernier, G. et Subercazes, T. (2007). *Evaluation de la date d'un tir*. *Canadian Society of Forensic Science Journal* **40**(2): 65-68.
- Reinholz, A. D. (2008). *Albumin development method to visualize friction ridge detail on porous surface*. *Journal of Forensic Identification* **58**(5): 524-539.
- Riches, P. G., Polce, B. et Hong, R. (1988). *Contaminant bands on SDS-polyacrylamide gel electrophoresis are recognised by antibodies in normal human serum and saliva*. *Journal of Immunological Methods* **110**: 117-121.
- Sengoopta, C. (2003). *Imprint of the Raj – How fingerprinting was born in colonial India*. London, Macmillan.
- Tang, H. W., Lu, W., Che, C. M. et Ng, K. M. (2010). *Gold nanoparticles and imaging mass spectrometry: Double imaging of latent fingerprints*. *Analytical Chemistry* **82**(5): 1589-1593.
- Taroni, F., Bozza, S., Biedermann, A., Garbolino, P. et Aitken, C. G. G. (2010). *Data analysis in forensic science: a bayesian decision perspective*. Chichester, England, John Wiley & Sons.
- Van Dam, A., Aalders, M. C. G., van de Braak, K., Hardy, H. J. J., Van Leeuwen, T. G. et Lambrechts, S. A. G. (2013). *Simultaneous labeling of multiple components in a single fingerprint*. *Forensic Science International* **232**(1-3): 173-179.
- Weyermann, C. (2008). *Revue des méthodes de datation de l'encre : Est-il possible de déterminer l'âge d'un document en analysant l'encre?* *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique* **3 (LXI)**: 359-376.
- Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J. et Cantu, A. A. (2011). *Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework*. *Forensic Science International* **210**(1-3): 52-62.
- Weyermann, C. et Ribaux, O. (2012). *Situating forensic traces in time*. *Science and Justice* **52**(2): 68-75.
- Weyermann, C., Roux, C. et Champod, C. (2011). *Initial Results on the composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis*. *Journal of Forensic Sciences* **56**(1): 102-108.
- Weyermann, C., Schiffer, B. et Margot, P. (2008). *A logical framework to ballpoint ink dating interpretation*. *Sci Justice* **48**(3): 118-125.
- Wolstenholme, R., Bradshaw, R., Clench, M. R. et Francese, S. (2009). *Study of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging of endogenous lipids*. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **23**: 3031-303

Annexe II – Informations complémentaires

Questionnaire distribué aux donneurs

Nom et prénom : _____

Année de naissance : _____

N° identification (ne pas compléter) : _____

Date et heure du dépôt des TDs (ne pas compléter) : _____

Je garantis que toutes les informations données dans ce questionnaire resteront confidentielles et que les résultats de l'étude seront présentés de manière totalement anonyme.

Les prénoms et noms sont demandés ci-dessus uniquement afin de pouvoir vous recontacter s'il s'avère que j'ai à nouveau besoin de vos traces.

1. Questions générales

1) Origine raciale (géographique) :

Europe de l'ouest

Europe de l'est

Amérique centrale et du sud

Amérique du nord

Afrique sub-saharienne

Afrique du nord

Asie

Moyen-Orient

Australie

Pacifique

2) Fumeur :

Oui : nb. par semaine : _____

Non

3) Type de régime

Omnivore

Végétarien

Végétalien

Autre

Si autre, décrivez : _____

Annexe II – Informations complémentaires

4) Prise de médicaments (pilule contraceptive comprise)

Oui

Non

Si oui, quels médicaments, depuis combien de temps et quelle posologie ?

5) Pour les femmes seulement : Période du cycle menstruel (début, milieu, fin):

6) Souffrez-vous de maladies métaboliques diagnostiquées (p.ex. désordre endocrinien conduisant à un taux de cholestérol trop élevé, au diabète, à l'acné...) ?

Oui

Non

Si oui, quelles maladies, depuis combien de temps et suivez-vous un traitement?

7) Etes-vous en contact avec des produits particuliers dans le cadre professionnel ou privé (drogues, solvants, produits inflammables, huiles, cires...) ?

Oui

Non

Si oui, quels produits et à quelle fréquence environ ?

2. Questions concernant l'état des mains, du visage et des cheveux lors du dépôt

8) Durant l'heure suivant le lavage des mains, avez-vous consommé quelque chose (nourriture, boisson) ?

Oui

Non

Si oui, quoi et combien de temps avant le dépôt ?

9) Durant l'heure suivant le lavage des mains, vos mains ont-elle été en contact avec des produits particuliers (produits cosmétiques, nicotine, drogues, solvants, produits inflammables, huiles, cires...) ?

Oui

Non

Si oui, quels produits et durant combien de temps ?

Annexe II – Informations complémentaires

10) Avez-vous utilisé des cosmétiques pour le visage et/ou les cheveux avant le dépôt des traces (crème de jour, gel, maquillage,...) ?

Oui

Non

Si oui, quels produits ?

11) Etat des mains au moment du dépôt (plusieurs états possibles) :

Froides

Chaudes

Sèches

Moites

Précisions sur la validation de la méthode GC/MS

Répétabilité

La répétabilité a été mesurée en calculant les pourcentages de déviation standard (%RSD) des aires de l'acide palmitique (PALM), du squalène (SQUAL), du cholestérol (CHOL), du myristate de myristyle (MM) et du palmitoléate de myristyle (MPO) normalisées à l'air du 1-décanol utilisé comme standard interne (SI). Tous ces composés étaient rassemblés dans une solutions stock préparée fraîchement chaque mois. Le PALM, SQUAL et CHOL étaient à une concentration de 1mg/ml (1000ppm), le MM et MPO à 0.1mg/ml (100ppm) et le SI à 0.05mg/ml (50ppm).

Cette solution a été analysée directement sous sa forme liquide afin d'étudier la répétabilité de la méthode analytique uniquement, ainsi qu'après déposition de 20µl de solution sur un papier microfibre puis extraction par la procédure décrite dans l'Article n° 4 (Annexe I), afin d'obtenir la répétabilité de la méthode complète. Ces analyses ont été menées sur quatre semaines à raison de deux fois trois réplicas par semaine (24 réplicas), et ceci à chaque nouvelle session d'analyse.

Les résultats obtenus pour une session d'analyse sont présentés dans la Table 6 ci-dessous, en %RSD, et sont représentatifs de ce qui a été obtenu à chaque session :

Normalisation	Analyse liquide (n=24, %RSD)	Analyse après extraction sur filtre (n=24, %RSD)
PALM/SI	1.8	6.6
SQUAL/SI	1.6	5.4
CHOL/SI	1.8	6.5
MM/SI	2.5	8.2
MPO/SI	2.7	9.1

Table 6: Pourcentages de déviation standard obtenus pour les aires de l'acide palmitique (PALM), du squalène (SQUAL), du cholestérol (CHOL), du myristate de myristyle (MM) et du palmitoléate de myristyle (MPO) normalisées à l'air du 1-décanol utilisé comme standard interne (SI) après analyse liquide ou suite à déposition sur un papier filtre puis extraction.

Les déviations obtenues ont été jugées acceptables par rapport à la concentration des composés en se basant sur la littérature spécialisée [108, 112, 113].

Comme cette étape de validation a démontré la répétabilité de la méthode complète (extraction suivie de l'analyse), la robustesse et la sensibilité ont été évaluées en analysant directement la solution stock liquide.

Robustesse

La robustesse de la technique analytique a été évaluée pour toutes les sessions d'expérience. Les aires de chaque composé présent dans la solution stock ont été normalisées par celle du standard interne et ce résultat a été monitoré à l'aide de la construction de cartes de contrôle (*control charts*) selon la littérature pertinente [108, 111]. Les limites indiquant un problème dans la robustesse des analyses et nécessitant une maintenance quelconque (injecteur, colonne... etc.) se nomment limite d'action supérieure ou inférieure (*Upper et Lower Action Limits, UAL et LAL*) et celles alertant d'un problème

potentiel mais permettant encore la conduite d'analyses s'appellent limite d'alerte supérieure ou inférieure (*Upper et Lower Warning Limits, UWL et LWL*).

Les analyses permettant la construction de ces cartes de contrôle ont été menées sur quatre semaines à raison d'une série d'analyse tous les cinq jours environ (six séries), une série comptant dix réplicas de la solution stock. Les cartes de contrôle construites présentent les moyennes des dix réplicas. Les résultats obtenus pour une session d'analyse sont présentés dans les graphiques ci-dessous (Figure 24 à 28), ceux-ci étant représentatifs de ce qui a été obtenu à chaque session.

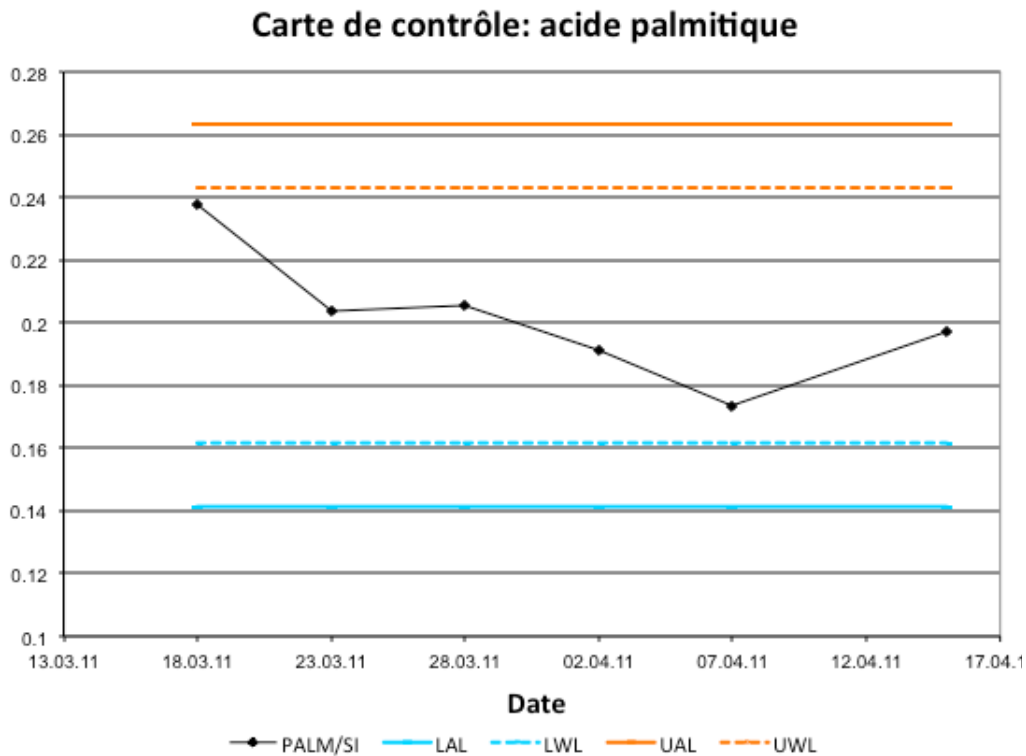


Figure 24 : Carte de contrôle de l'acide palmitique (PALM) monitoré sur environ 1 mois en calculant le rapport entre l'aire de ce pic et celle du standard interne, le 1-décanol (SI).

Carte de contrôle: squalène

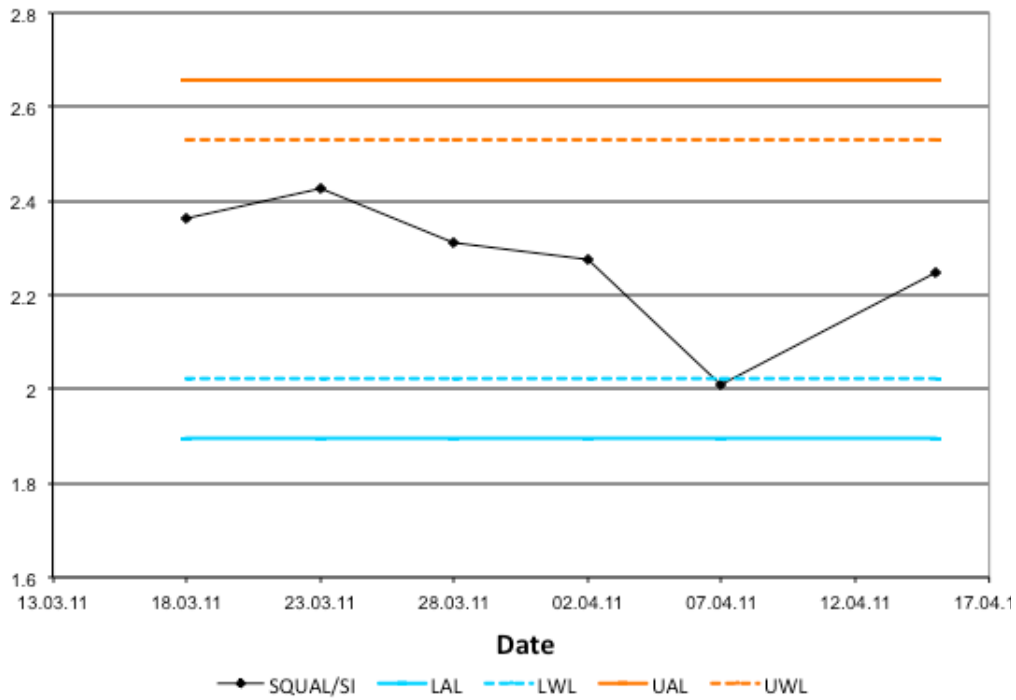


Figure 25 : Carte de contrôle du squalène (SQUAL) monitoré sur environ 1 mois en calculant le rapport entre l'aire de ce pic et celle du standard interne, le 1-décanol (SI).

Carte de contrôle: cholestérol

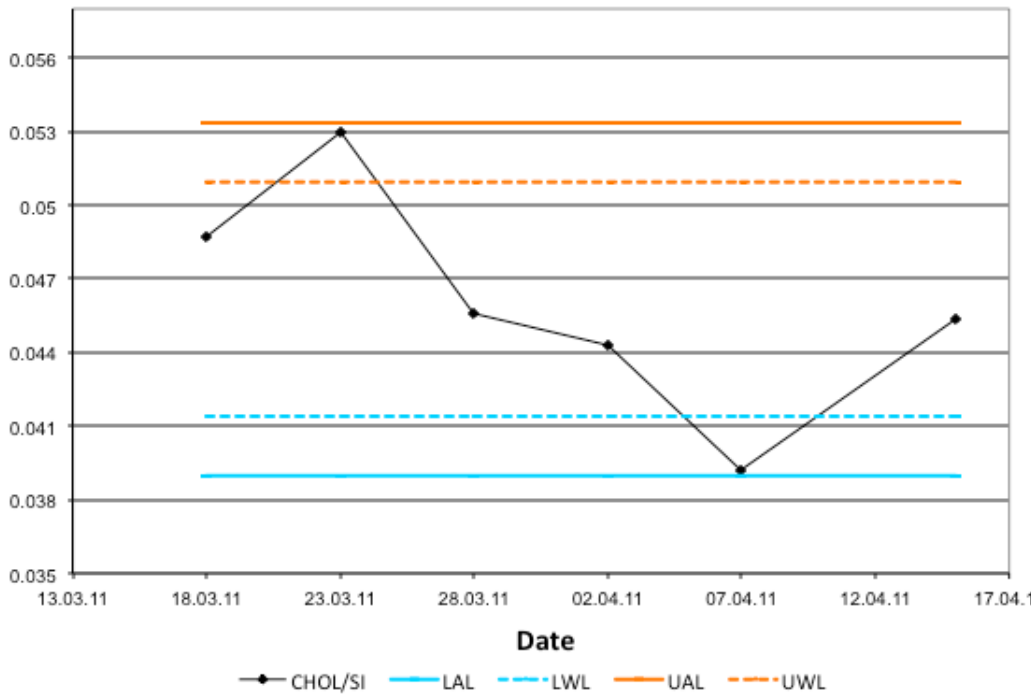


Figure 26 : Carte de contrôle du cholestérol (CHOL) monitoré sur environ 1 mois en calculant le rapport entre l'aire de ce pic et celle du standard interne, le 1-décanol (SI).

Carte de contrôle: myristate de myristyle

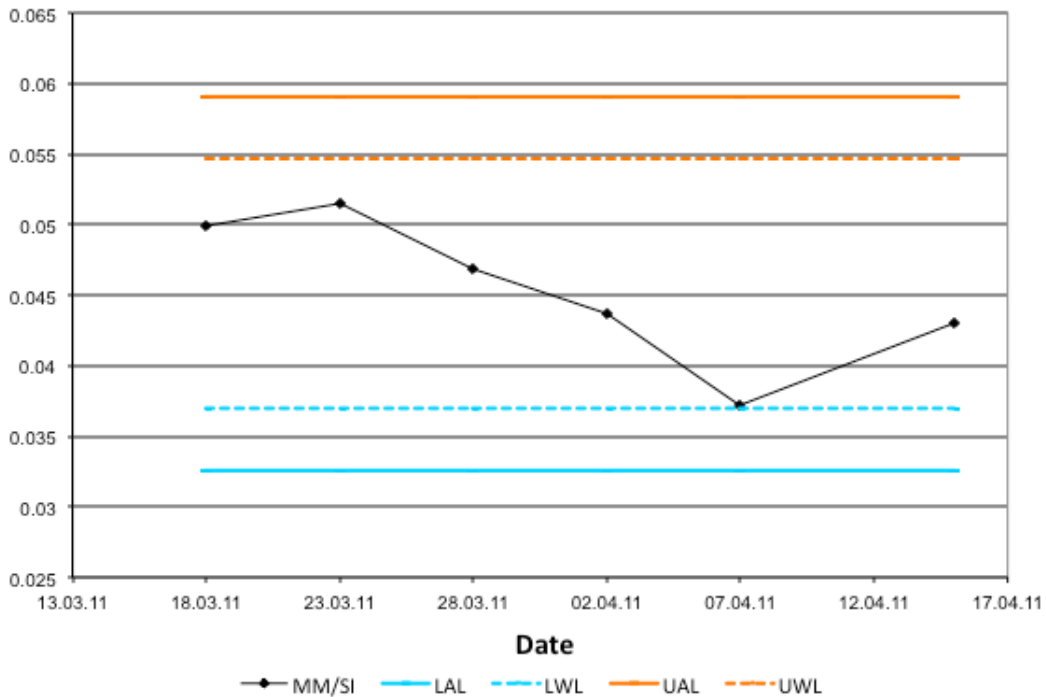


Figure 27 : Carte de contrôle du myristate de myristyle (MM) monitoré sur environ 1 mois en calculant le rapport entre l'aire de ce pic et celle du standard interne, le 1-décanol (SI).

Carte de contrôle: palmitoléate de myristyle

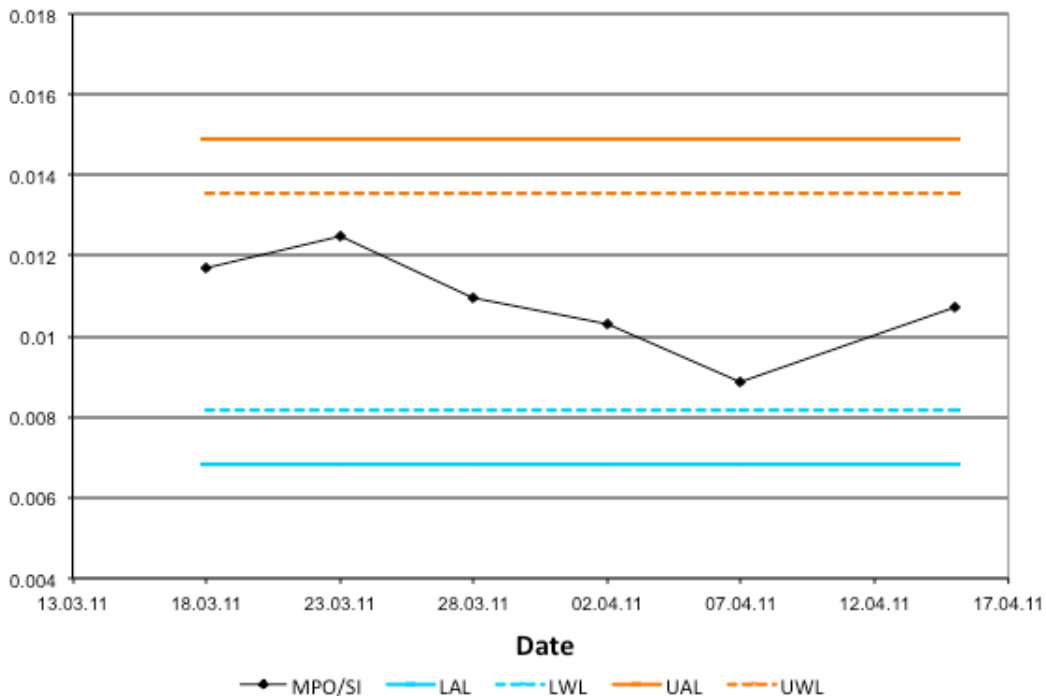


Figure 28 : Carte de contrôle du palmitoléate de myristyle (MPO) monitoré sur environ 1 mois en calculant le rapport entre l'aire de ce pic et celle du standard interne, le 1-décanol (SI).

Ces cartes de contrôle montrent un comportement similaire pour tous les composés monitorés. La méthode d'analyse est donc adaptée à tous les composés puisque leurs signaux restent proportionnels. De plus, sur un mois, la robustesse de la méthode est avérée, les limites d'action n'étant jamais dépassées.

Sensibilité : limites de détection (LoD) et de quantification (LoQ)

La sensibilité des composés quantifiés dans les traces digitales fraîches, à savoir le PALM, SQUAL, CHOL, MM et MPO, a été évaluée à l’aide des calculs de la limite de détection et de la limite de quantification, respectivement abrégée LoD et LoQ.

La manière de calculer ces limites pour des analyses GC/MS n’est pas si détaillée et établie que l’on pourrait le croire. En effet, la plupart du temps, une estimation statistique basée sur la construction d’une courbe de calibration est utilisée, comme par exemple dans l’ouvrage de Miller [108]. Toutefois, pour certains autres auteurs [109, 110, 146, 147], cette approximation ne correspond pas à la réalité. Des méthodes empiriques ont ainsi été proposées, dont notamment celle de Taverniers [146, 147], qui peut se résumer en différentes étapes comme suit :

- analyser dix blancs de substrat et intégrer le signal de l’ion cible au temps de rétention pour chaque composé dont on veut déterminer les LoD et LoQ
- calculer la moyenne (Xblanc) et la déviation standard (SDblanc) des blancs
- calculer $LoD = X_{blanc} + 3 * SD_{blanc}$ et $LoQ = X_{blanc} + 10 * SD_{blanc}$
- construire une courbe de calibration pour chaque composé d’intérêt
- utiliser ces courbes pour déterminer la concentration des LoD et LoQ obtenues au point 3
- analyser dix réplicas d’au minimum six concentrations différentes encadrant les concentrations calculées au point précédent
- calculer les %RSD de ces dix réplicas
- la LoD final correspond à la concentration testée pour laquelle le %RSD est de 33%
- la LoQ finale correspond à la concentration testée pour laquelle le %RSD est de 10%

Dans cette recherche, les LoD et LoQ des composés quantifiés ont été déterminées avec la méthode statistique décrite par Miller tout comme avec la méthode empirique de Taverniers, afin de les comparer objectivement. Pour ce faire, des analyses de réplicas de la solution stock ont été effectuées et la Table 7 ci-dessous présente les résultats obtenus dans les deux situations, exprimés en µg/ml.

Composés	LoD (µg/ml)		LoQ (µg/ml)	
	Statistique	Empirique	Statistique	Empirique
PALM	2.29	1.50	7.65	5.00
SQUAL	0.85	0.50	2.82	3.00
CHOL	1.00	1.00	3.35	3.50
MM	0.06	0.02	0.21	0.08
MPO	0.09	0.03	0.29	0.10

Table 7 : Limites de détection (LoD) et de quantification (LoQ) obtenues pour l’acide palmitique (PALM), le squalène (SQUAL), le cholestérol (CHOL), le myristate de myristyle (MM) et le palmitoléate de myristyle (MPO) en utilisant la méthode statistique ou empirique.

La méthode empirique semble donc fournir des limites légèrement plus basses pour certains composés. Toutefois, l’ordre de grandeur des valeurs obtenues est similaire entre les deux méthodes. Ainsi, comme la mise en œuvre de la méthode empirique est bien plus longue et complexe que celle de la méthode statistique, le choix a été pris dans cette recherche de n’utiliser que les valeurs obtenues avec la méthode statistique.

Précisions sur la validation de la méthode μ -FTIR

La robustesse des mesures a été évaluée sur toute la période durant laquelle les analyses par réflexion et ATR ont été menées. Ceci a été effectué en analysant de la poudre de cholestérol et en calculant un rapport entre les intensités maximales détectées dans les zones des spectres suivantes: $3390\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$ (alcool), $3040\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ (aromatique), $2950\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ (alcane), $1680\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ (alcène), $1380\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ (alcane), $1060\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ (alcool) et $840\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ (aromatique).

Le rapport choisi a été obtenu en additionnant les intensités des pics des alcools et des alcanes, puis en divisant ce résultat par la somme des intensités des pics des alcènes et des aromatiques : (alcools+alcanes/alcènes+aromatiques). Ce rapport a ensuite été monitoré à l'aide de la construction de cartes de contrôle (*control charts*) selon la littérature pertinente [108, 111]. Les limites indiquant un problème dans la robustesse des analyses et nécessitant une maintenance se nomment limite d'action supérieure ou inférieure (*Upper et Lower Action Limits, UAL et LAL*) et celles alertant d'un problème potentiel mais permettant encore la conduite d'analyses s'appellent limite d'alerte supérieure ou inférieure (*Upper et Lower Warning Limits, UWL et LWL*).

Pour les analyses par réflexion, les cartes de contrôle ont été construites sur la base de mesures effectuées sur environ 35 jours à raison d'une série d'analyse tous les cinq jours environ (dix séries), une série comptant trois réplicas de la poudre de cholestérol (Figure 29). Pour les analyses par ATR, les mesures ont été menées sur environ 45 jours, à la même fréquence et avec le même nombre de réplicas que pour les analyses par réflexion (Figure 30). Les moyennes des trois réplicas ont été prises comme valeur pour chaque zone de spectre utilisée dans le calcul du rapport d'intensité. Les résultats obtenus montrent que la robustesse des mesures est avérée sur toute la période des expérimentations.

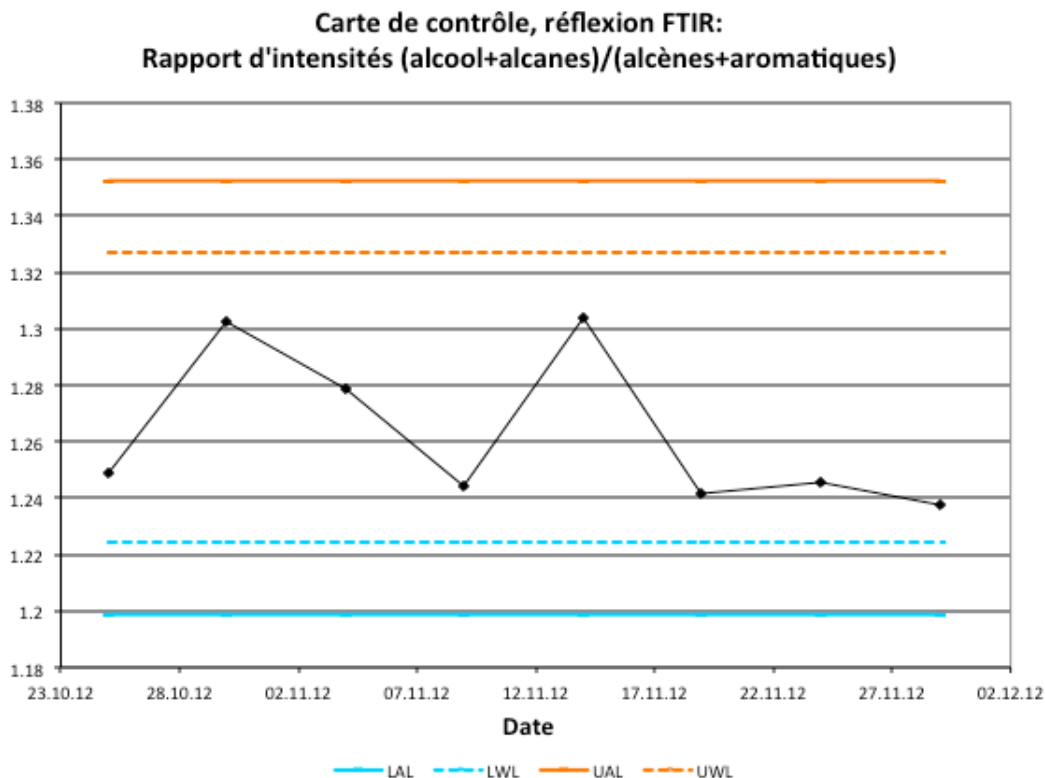


Figure 29 : Carte de contrôle du rapport d'intensité choisi monitoré sur un peu plus d'un mois par FTIR en mode réflexion.

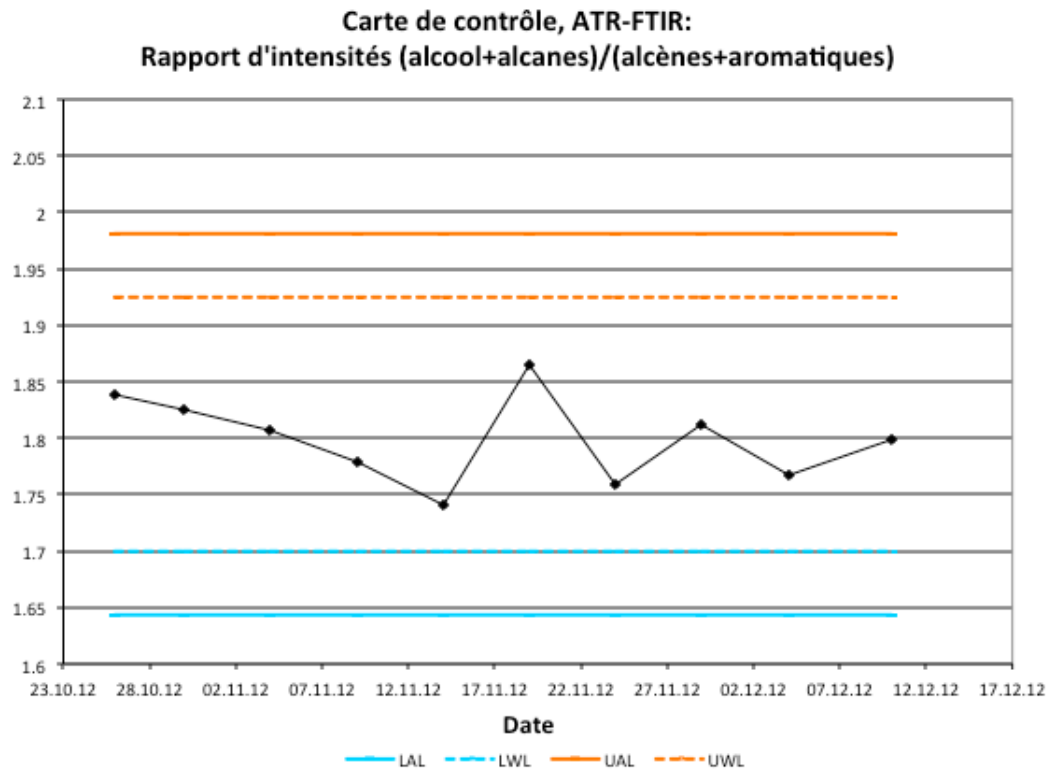


Figure 30 : Carte de contrôle du rapport d'intensité choisi monitoré sur plus d'un mois par FTIR-ATR.