—原著—

ニンヒドリン/ InCl_3 処理およびパルスグリーンレーザー励起による
着色紙からの潜在指紋の蛍光検出高津正久^{*1}, 住田乃昭^{*2}, 下田 修^{*1}, 立石幸宣^{*2}
中田 豊^{*3}, 平柳滋敏^{*3}, 大西 彰^{*3}, 大栗直毅^{*3}兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所^{*1}, 兵庫県警察本部刑事部鑑識課^{*2}
日本分析工業株式会社^{*3}
〒650-8510 兵庫県神戸市中央区下山手通 5 丁目 4 番 1 号^{*1,*2}
〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208^{*3}**Detection of Latent Fingerprints on Colored Papers by Fluorescence
Using Ninhydrin/ InCl_3 Treatment Followed by Pulsed Green Laser Excitation**Masahisa Takatsu^{*1}, Noriaki Sumida^{*2}, Osamu Shimoda^{*1}, Yukinori Tateishi^{*2}
Yutaka Nakada^{*3}, Shigetoshi Hirayanagi^{*3}, Akira Onishi^{*3}, and Naoki Ohguri^{*3}*Forensic Science Laboratory^{*1}, Identification Division^{*2}, Hyogo Prefectural Police H.Q.
5-4-1, Shimoyamate-dori, Chuo-ku, Kobe 650-8510, Japan^{*1,*2}
Japan Analytical Industry Co., Ltd.
208 Musashi, Mizuho, Nishitama, Tokyo 190-1213, Japan^{*3}*

(Received 17 February 2002; accepted 26 June 2002)

Latent fingerprint images visualized with ninhydrin can be enhanced by treatment with indium chloride (InCl_3) followed by blue-green light excitation of formed fluorescent Ruhemann's Purple (RP)- InCl_3 complex. The RP- InCl_3 complex showed stronger fluorescence than the well-known RP-zinc complex.

A Crime Scope filtered lamp, an Ar-laser (6 W), a CW green laser (532 nm, 5 W and 10 W) and a pulsed green laser (532 nm, pulse width: 10 ns, pulse repetition rate: 20 kHz, average power: 1 W) were evaluated as light sources for excitation of the fluorescent RP- InCl_3 complex, and the pulsed green laser gave the strongest fluorescence on latent fingerprint detection.

By using this ninhydrin- InCl_3 -pulsed green laser method, latent fingerprints on some kinds of colored paper, the black-printed part of newspaper and the black-toner-printed part of photocopied paper were well-detected with enough fluorescence utilizing an adequate liquid nitrogen temperature. The pulsed green laser was also suitable for a light source for excitation under liquid nitrogen cooling, since it gave very little rise in temperature on the surface of the sample paper.

On the basis of these results, a fluorescence detection system comprised of pulsed green laser, CCD camera, sample chiller and computer has been constructed.

Key words: Fluorescence detection, Latent fingerprint, Ninhydrin/indium chloride, Pulsed green laser, Black paper

緒言

著者らは先に、潜在指紋中のアミノ酸成分とニンヒドリンから生成される紫～青紫色の色素 (Ruhemann's purple; RP) をさらに塩化インジウム (InCl_3) を用いて蛍光錯体に変換することにより、紙面から潜在指紋蛍光像 (蛍光指紋) を高感度に検出する方法を開発し報告した¹⁾。

このニンヒドリン/ InCl_3 蛍光検出法は、良好なニンヒドリン検出指紋像 (ニンヒドリン指紋) が得られなかった部分にだけ InCl_3 を二次的に使えばよいという点で、ニンヒドリンを用いず直接蛍光指紋を検出する方法²⁻⁸⁾ に比べ有利であり、またニンヒドリンと塩化亜鉛 (ZnCl_2) を用いる Menzel らの方法⁹⁾ よりさらに高感度である。

今回、本法と種々の励起光源を組み合わせ、8種の着色紙、潜在指紋の蛍光検出が難しい新聞紙の黒色印刷面、そして同じく潜在指紋の蛍光検出が難しいコピー紙 (フォトコピー複写機で白色紙にコピーしたもの) の黒色トナー面について、潜在指紋の蛍光検出を検討した。また、その結果に基づき蛍光指紋検出用の装置を開発した。

実験材料および方法

試薬：ニンヒドリン、 ZnCl_2 は和光純薬製特級試薬、また InCl_3 (四水塩) は新興化学工業 (株) 製のものをを用いた。

励起光源：①SPEX 社製 CS-16型クライムスコープ、②Spectra-physics 社製 Stabilite 2017 型 Ar (アルゴンイオン) レーザー (458–514 nm, 6 W)、③Coherent 社製 Verdi-5 および 10 型 LD 励起固体 (Nd: YVO_4) CW (連続光) グリーンレーザー (532 nm, 5 W および 10 W)、④Coherent 社製 Vector 532-1000-20 型 LD 励起固体 (Nd: YVO_4) パルスグリーンレーザー (532 nm, 10 ns, 20 kHz, 1 W) を使用した。

蛍光測定：Leica 社製 MPV 型顕微分光光度計を用い、450–490 nm の青色光励起で蛍光スペクトルを測定した。

実験：①紫、青、緑、黄緑、オレンジ、赤、灰、黒の8種の着色紙 (千代紙)、新聞紙およびコピー紙に、手指を1秒間程度押し当て潜在指紋を付着させたものを試料紙とした。なお、潜在指紋成分は着色面や印刷面に固着しにくく、付着後すぐに検出操作を行うとにじんだり失われたりすることがあるため、試料紙は室温で24時間放置したものを使用した。②試料紙を0.6%ニンヒドリン溶液 (アセトン：リグロイン=3：7) に浸漬した後すぐに引き上げ、溶剤を揮散させ、少量の水を共存させた55–60°Cのインキュベータ中で1–2時間加熱し、紫～青紫色のニンヒドリン指紋を発色させた。この時、加熱時間が長すぎたり温度が高すぎたりすると、色素骨格が壊れたり指紋以外の部分に変色するため、注意して発色させた。なお、試料紙をニンヒドリン溶液に浸漬するかわりに、試料紙にニンヒドリンの2%メタノール溶液を噴霧して発色させても以下の蛍光検出は可能であった。③2% InCl_3 メタノール溶液を噴霧した。また、指紋像がにじまないよう、微細な噴霧器 (グンゼ産業 (株) 製 PRO-SPRAY Mk-3 及び田宮模型製 Spray-work HG air compressor REVO) を用いた。蛍光錯体化反応は30秒程度で完了し、紫～青紫色のニンヒドリン指紋が赤紫色に変化した。試料紙への噴霧量はおよそ0.1 ml/cm² とした。④

Fig. 1 Scheme for fingerprint fluorescence detection by laser.

励起光の照射と蛍光指紋の撮影は、Fig. 1 に示すように、発泡スチロール容器に入れた液体窒素で試料紙を冷却しながらカラーフィルム（フジ，ISO 100）を装着した光学カメラで行った．絞りは11，露光時間は1～4秒で，励起光を遮断するため560 nm のシャープカットフィルター（Kenko 製 YA-3(SO-56)）を用いた．鮮明な蛍光指紋を検出するために照射面積を小さくして強い光を当て，また反射光を少なくするため試料紙の裏に黒い紙を当てた．なお，肉眼での観察は580 nm 以下の光をカットするオレンジ色ゴーグルを通して行った．

実験結果および考察

ニンヒドリンで検出した指紋が薄かったり，途切れたりして読みとりにくい場合， ZnCl_2 ⁹⁾ や InCl_3 ¹⁾ で処理することにより高感度な蛍光指紋に変換することができる．また，これらの方法で得られる蛍光の強度は，液体窒素冷却（ -196°C ）により飛躍的に増大することも知られている¹²⁾．

白色紙，特に上質白色紙からの潜在指紋の蛍光検出は比較的容易であり，室温下，クライムスコープ

等の通常光励起でも検出可能である．Fig. 2(a) は，コントラストの極めて弱いニンヒドリン指紋で，Fig. 2(b) は，それを2分割した後それぞれ ZnCl_2 と InCl_3 で処理し，クライムスコープの青色光（495 nm）照射下で蛍光観察した蛍光指紋である．この495 nm の励起波長はニンヒドリン RP- InCl_3 錯体の吸収極大（510 nm）よりニンヒドリン RP- ZnCl_2 錯体の吸収極大（496 nm）に近いので，後者の励起により有利である．それにも関わらず，励起能力に優れる RP- InCl_3 錯体（Fig. 2(b) の右半分）の方が RP- ZnCl_2 錯体（Fig. 2(b) の左半分）より強い蛍光を生じた．なお RP- InCl_3 錯体の吸収極大に近い515 nm 励起では，これらの蛍光強度差はさらに大きくなった．

最近，新聞や雑誌においてもカラー印刷が多用されるようになった．これら着色された紙類から検出されるニンヒドリン指紋は判別困難なことが多い．一例としてFig. 3 に紫色の着色紙からの検出例を示すが，ニンヒドリン指紋（RP）と同系色であるため，肉眼的にはまったく判別不能である（Fig. 3(a)）．そこで， InCl_3 処理を行い，パルスグリーン

Fig. 2 Effect of ninhydrin/metal salts treatment on detection of weak latent fingerprint on white paper; (a): ninhydrin, (b)-left: ninhydrin/ ZnCl_2 , (b)-right: ninhydrin/ InCl_3 ; Crime Scope (495 nm, room temp.) was used for excitation.

Fig. 3 Effect of pulsed green laser excitation (532 nm, 10 ns pulse width, 20 kHz pulse repetition rate, 1 W average power, -196°C , 560 nm filter) after InCl_3 treatment on latent fingerprint detection on purple paper; ninhydrin (a) and ninhydrin/ InCl_3 fluorescence (b).

Table 1 Intensity of fingerprint fluorescences on the colored papers excited by the four light sources after ninhydrin/ InCl_3 treatment.

Paper Color	Crime Scope	Ar Laser	Green Laser	Pulsed Green Laser
	515 nm CW	458–514 nm CW: 6 W	532 nm CW: 5 W (or 10 W)	532 nm 10 ns, 20 kHz: 1 W
Purple	Good	Good	Good	Good
Blue	Weak	Good	Good	Good
Green	—	Weak	Good	Good
Yellowish Green	—	—	Good	Good
Orange	—	—	—	—
Red	—	—	—	—
Gray	Good	Good	Good	Good
Black	Weak	Good	Good	Good
Black				
(Newspaper)	—	—	Weak	Good
Black (Copy)	—	—	Weak	Good

レーザーの緑色光 (532 nm) で励起したところ、鮮明な蛍光指紋を観察することができた (Fig. 3 (b)).

4 種の光源を用いて、種々の着色紙、新聞紙の黒色印刷面およびコピー紙の黒色トナー面から検出を

試みた結果を Table 1 に示す。検出はいずれも液体窒素冷却下で行った。励起能力は、オレンジ、赤の 2 着色紙以外から鮮明な蛍光指紋を検出したパルスグリーンレーザーが最も高く、次いで CW グリーンレーザー、Ar レーザー、クライムスコープの順

であった. CW グリーンレーザーでは, 出力 5 W と 10 W の両方を検討したが, 結果に大きな差は見られなかった. 着色紙のうち, オレンジと赤の 2 着色紙については, どの光源でも検出不能であった. そこでこれら 2 着色紙の蛍光スペクトルを測定したところ, Fig. 4 に示すように, いずれも 560 nm 以上の蛍光指紋観察領域で大きい蛍光を発し, 着色紙

Fig. 4 Fluorescence spectra of Ruhemann's Purple (RP)- InCl_3 complex and colored paper backgrounds excited by blue light (450–490 nm).

のバックグラウンド蛍光が蛍光指紋の観察を妨害したものと思われた. なお, このオレンジ色着色紙については, 我々の開発した後述の装置を用い, Mezel¹²⁾が推奨する 550 nm のバンドパスフィルター下で観察したところ, バックグラウンド蛍光が低減され, 弱い蛍光指紋を観察することができた.

新聞紙の黒色印刷面とコピー紙の黒色トナー面は, 著者らがこれまでに検討した黒色紙の中で, 最も蛍光指紋が検出されにくいものである. 今回, ニンヒドリン/ InCl_3 処理とパルスグリーンレーザーを組み合わせて用いることにより, Fig. 5 に示すように鮮明な蛍光指紋を初めて検出することができた.

パルスグリーンレーザーと CW のグリーンレーザーの平均出力を比較すると, パルスレーザー (1 W) は CW レーザー (5 W) の 1/5 にすぎない. しかし, パルス照射時間は非常に短い (10 ns, 20 kHz) ため, 実際の照射中の光強度は, 逆にパルスレーザーの方が 1000 倍程度大きい. この強い光がパルスグリーンレーザーの大きな励起能力をもたらしたと考えられる.

また, 前述のとおり, 高い励起効率を得るために

(a)

(b)

Fig. 5 Latent fingerprints on newspaper (a) and photocopied paper (b) detected by the pulsed green laser excitation (532 nm, 10 ns, 20 kHz, 1 W, -196°C , 560 nm filter) after ninhydrin/ InCl_3 treatment.

は、励起しようとする物質の吸収極大にできるだけ近い波長の励起光を使うことが望ましい。ニンヒドリン RP-InCl₃ 錯体の吸収極大は510 nm であるので、波長的にはグリーンレーザーの緑色光 (532 nm) は、クライムスコープの緑色光 (515 nm) や Ar レーザーの緑色光 (514 nm) に比べ不利である。しかし、Table 1 の結果から、照射光が強ければ多少の波長的な不利を補い得ることは明らかである。このほか、パルスグリーンレーザーを用いる利点として、CW グリーンレーザーと異なり被照射物の発熱が微弱であるため、蛍光指紋検出時の液体窒素冷却が非常に容易になることがあげられる。

以上の結果から、ニンヒドリン/InCl₃ 蛍光検出法の励起光源には、現在のところパルスグリーンレーザーが最も適していると思われる。

なお、新聞紙上の黒色印刷面や、コピー紙の黒色トナー面等から鮮明な蛍光指紋を検出するうえで、以下の3点は特に重要である。1点目は、これらの黒色紙面に付着した潜在指紋、ニンヒドリン指紋およびその InCl₃ 錯体は、白紙面に付いたものより溶剤でにじみやすく、このにじみの程度が大きいと、あたかも指紋が消失したような状態に陥る。これを避けるため、試料紙（および付着した潜在指紋）を

十分に乾燥し固着するのを待ってからニンヒドリンで検出する。また InCl₃ メタノール溶液による錯体化ではできるだけ微細な噴霧器を用いる等、細心の注意が必要である。2点目は、励起効率のよい試薬を用いることである。著者らが見出した InCl₃ は、従来の ZnCl₂ にくらべてより強い蛍光指紋を得ることが可能である。なお、極めて高価ではあるが、蛍光検出に関しては5-メトキシニンヒドリンやベンゾニンヒドリン¹⁰⁻¹²⁾の方がニンヒドリンより優れているため、これらと InCl₃ を組み合わせて用いるのが理想的である。3点目は、パルスグリーンレーザーのような強い励起光を用いることである。

以上の検討結果を基に、著者らは Fig. 6 に示す指紋検出装置を完成した。光源としてパルスグリーンレーザー (Nd: YAG, 10 Hz, 0.2 W) を採用し、2方向から照射できるようにした。また、安全確保のため密閉型とし、試料をセットした後の操作は外部から行うようにした。この操作には、XY ステージによる照射位置の調整、冷却時の液体窒素の追加、照射光の強度調節などが含まれる。また、パルスグリーンレーザー以外に、白色光源やユーロピウム蛍光粉末などによる蛍光指紋検出のための UV 光源も装備し、それらの光照射下での観察や撮影が CCD

Fig. 6 Proposed System of latent fingerprint detection by fluorescence observation.

Fig. 7 Latent fingerprints on newspaper (a), photocopied paper (b) and orange paper (c) detected by the developed system (532 nm, 10 Hz, 0.2 W, -196°C) shown in Fig. 6 after ninhydrin/ InCl_3 treatment. Band pass filter (550 ± 25 nm) was used for the orange paper (c).

カメラを通して外部のコンピュータから行えるようにした。

本装置を用いて、新聞紙、コピー紙から蛍光指紋の検出を試み、Fig. 7の(a)と(b)に示したとおり、黒色面からも鮮明な蛍光指紋を検出することができた。また、先に少し述べたように、潜在指紋の蛍光検出が困難であったオレンジ色の着色紙についても、550 nmのバンドパスフィルターを追加挿入することによって、バックグラウンド蛍光を低減させ、Fig. 7(c)のように比較的良好な蛍光指紋を観察することができた。

結 論

ニンヒドリンで検出した潜在指紋像をさらに鮮明化するには、ニンヒドリン/ InCl_3 蛍光検出法が極めて有効である。そしてこのニンヒドリン/ InCl_3 蛍光検出法の励起光源として、強い光を発するパルスグリーンレーザーが最も適していることを明らかにした。ニンヒドリン/ InCl_3 蛍光検出法とパルスグリーンレーザーを組み合わせることにより、多くの着色紙、あるいは従来検出困難であった新聞紙の黒色印刷面やコピー紙の黒色トナー面から、初めて鮮明な蛍光指紋を検出することができた。

さらに本結果に基づき、パルスグリーンレーザー

や高感度 CCD カメラなどを組み込んだ潜在指紋の蛍光検出装置を完成した。

謝 辞

レーザーを使用させていただいたコヒレント・ジャパン(株)の田村貴光氏、スペクトラ・フィジックス(株)の玉置博隆氏、また投稿にあたり適切なご助言をいただきました Texas Tech University の Prof. E. Roland Menzel に感謝いたします。

文 献

- 1) 高津正久, 住田乃昭, 立石幸宣, 下田 修: 三塩化インジウムによるニンヒドリン, 5-メトキシニンヒドリン検出指紋の高感度蛍光化について. 鑑識科学, **5**(1), 23-32 (2000).
- 2) Mayer, S. W., Meilleur, C. P. and Jones, P. F.: The use of orthophthalaldehyde for superior fluorescent visualization of latent fingerprints. *J. Forensic Sci. Soc.*, **18**, 233-235 (1978).
- 3) 大木博: o-フタルアルデヒドによる潜在指紋の新しい検出法. 科警研報告, **31**, 295-298 (1978).
- 4) 大木博: フルオレスカミンによる潜在指紋の新しい検出法. 科警研報告, **29**, 120-121

- (1976).
- 5) Menzel, E. R.: Laser detection of latent fingerprints on skin. *J. Forensic Sci.*, **27**, 918-922 (1982).
 - 6) Salares, V. R., Eves, C. R. and Carey, P. R.: On the detection of fingerprints by laser excited luminescence. *Forensic Sci. Int.*, **14**, 229-237 (1979).
 - 7) Sasson, Y. and Almog, J.: Chemical reagents for the development of latent fingerprints. Scope and limitations of the reagent 4-dimethylaminocinnamaldehyde. *J. Forensic Sci.*, **23**, 852-855 (1978).
 - 8) Pounds, C. A., Grigg, R. and Mongkolasavaratana, T.: The use of 1,8-diazafluoren-9-one (DFO) for the fluorescent detection of latent fingerprints on paper. A preliminary evaluation. *J. Forensic Sci.*, **35**, 169-175 (1990).
 - 9) Herod, D. W. and Menzel, E. R.: Laser detection of latent fingerprints: Ninhydrin followed by zinc chloride. *J. Forensic Sci.*, **27**, 513-518 (1982).
 - 10) Almog, J. and Hirshfeld, A.: 5-Methoxyninhydrin : A reagent for the chemical development of latent fingerprints that is compatible with the copper-vapor laser. *J. Forensic Sci.*, **33**, 1027-1030 (1988).
 - 11) Almog, J., Hirshfeld, A. and Klug, J. T.: Reagents for the chemical development of latent fingerprints: Synthesis and properties of some ninhydrin analogues. *J. Forensic Sci.*, **27**, 912-917 (1982).
 - 12) Menzel, E. R.: *Fingerprint Detection with Laser* (Second Edition, Revised and Expanded), Marcel Dekker, New York (1999).