

Tomasz Szczepański, Krzysztof Klemczak, Urszula Więckiewicz

Wykorzystanie metody czasowo-rozdzielczej w procesie wizualizacji śladów linii papilarnych naniesionych substancją tłuszczową i ujawnionych TECTOPO na białych arkuszach papieru

Wstęp

Ślady linii papilarnych odgrywają bardzo dużą rolę w identyfikacji kryminalistycznej. Atrybutami tego rodzaju śladów są niepowtarzalność, niezmienność i niezniszczalność. Istnieją liczne metody ujawniania śladów linii papilarnych, które są determinowane składnikami substancji śladotwórczej (np. aminokwasy, krew), jak również rodzajem podłoża (np. chłonne, niechłonne). W celu zwiększenia skuteczności procesu ujawniania śladów linii papilarnych stosowane są poszczególne metody w określonych sekwencjach [1, 2].

Przedmioty o chłonnych powierzchniach są wartościowym z punktu widzenia daktyloskopii materiałem badawczym. Wynika to ze specyficznych właściwości takich podłoży, które zabezpieczają ślad linii papilarnych przed wpływem czynników zewnętrznych (np. mechanicznych). Większość metod ujawniania śladów linii papilarnych na podłożach chłonnych ukierunkowana jest na aminokwasy obecne w substancji śladotwórczej – DFO, 1,2-indanedione, ninhydryna, genypina [1, 5]. Ślady naniesione substancją tłuszczową mogą być ujawnione takimi metodami jak: wywołувacz fizyczny (PD), Oil Red O, Sudan Black czy czterotlenek rutenu (RTX) [6, 7]. Metodami wizualizacji śladów linii papilarnych na podłożach chłonnych ukierunkowanymi na aminokwasy ujawnia się ślady charakteryzujące się przerywanymi, nieciągłymi liniami, natomiast metodami ukierunkowanymi na substancję tłuszczową – nieprzerywanymi, ciągłymi liniami.

Ujawnianie śladów linii papilarnych wymaga ich obrazowania i utrwalenia (*imaging*). Najczęściej stosuje się tradycyjne metody obrazowania, zwykle cyfrowe, wykorzystujące filtry optyczne umożliwiające detekcję luminescencji. W przypadku podłoży wykazujących tzw. luminescencję własną o krótkim czasie trwania, konieczne jest oddzielenie sygnału luminescencji tła od sygnału luminescencji śladu linii papilarnych. W tym celu stosuje się filtrację optyczną (filtry pasmowe, krawędziowe długofalowe, obrazowanie hyperspektralne) lub filtrację czasową (obrazowanie czasowo-rozdzielcze).

W daktyloskopii metodę czasowo-rozdzielczą jako pierwszy wykorzystał Menzel [8, 9]. Wykorzystał odczynnik

bazujący na pierwiastkach ziem rzadkich o wydłużonym czasie trwania luminescencji do rzędu mili- lub mikrosekund. Pozwalało to wyeliminować silną luminescencję podłoża. Późniejsze prace w zakresie metod czasowo-rozdzielczych pozwoliły osiągnąć rozdzielczość czasową rzędu nanosekund [10, 11].

Głównym problemem metod czasowo-rozdzielczych jest identyfikacja związków chemicznych, które reagują z substancją śladotwórczą i charakteryzują się dłuższym czasem trwania luminescencji od fluorescencji podłoża. W tym celu próbowano wykorzystać kompleksowanie purpury Ruhemanna związkami opartymi na pierwiastkach ziem rzadkich np. europie, terbie [12, 13].

Wartymi zainteresowania ze względu na długi czas trwania luminescencji oraz duże przesunięcie Stokesa są związki chemiczne zwane chelatami europu, które wykorzystywane są do kontrastowania śladów linii papilarnych ujawnionych cyjanoakrylanami [14]. Metoda ujawniania śladów linii papilarnych, zaproponowana przez Wilkinson, oparta na wnikięciu TECTOPO – $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{TOPO}$ – w substancję śladotwórczą i jej sensybilizacji na promieniowanie ultrafioletowe, jest wartościowa ze względu na możliwość zbadania zagadnienia wykorzystania obrazowania czasowo-rozdzielczego w daktyloskopii.

Autorzy uznali, że warto sprawdzić zastosowanie metody obrazowania czasowo-rozdzielczego w praktyce [15]. Metoda ta została porównana z metodą obrazowania hyperspektralnego, co dodatkowo pozwoliło otrzymać dane spektralne luminescencji TECTOPO [16].

Materiały i metody

Odczynniki chemiczne

Europium (III) chloridehexahydrate, trioctylphosphine-oxide (TOPO), thenoyltrifluoroacetone (TTA), Tergitol-7 otrzymano od Sigma-Aldrich (Polska). Metanol otrzymano od POCH (Polska). Wszystkie odczynniki chemiczne były o czystości analitycznej i wykorzystano je bez późniejszego oczyszczania.

Przygotowanie TECTOPO

Roztwór TECTOPO został przygotowany według receptury opisanej przez Wilkinson [15]. W pierwszej zlewce rozpuszczono 23 mg chlorku europu w 300 ml wody demineralizowanej i dodano 2 ml Tergitolu-7. W drugiej zlewce rozpuszczono 42 mg TTA i 50 mg TOPO w 700 ml metanolu. Oba roztwory połączono i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 30 minut.

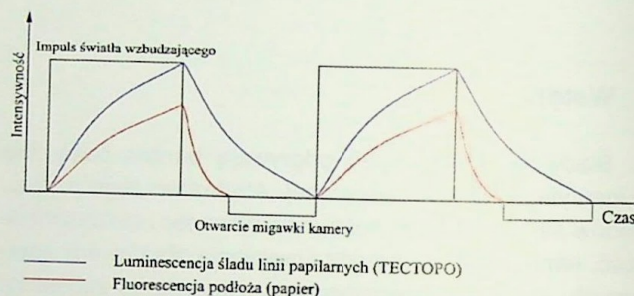
Ujawnianie śladów linii papilarnych z użyciem TECTOPO

W badaniach wykorzystano trzy rodzaje białych arkuszy papieru porównywalnych z najczęściej używanymi. Pierwszy arkusz papieru miał gramaturę 100 g/m², drugi 80 g/m², trzeci 60 g/m². Pozostawione na nich ślady linii papilarnych pochodziły od jednej osoby. Ślady pozostawiono palcem potartym wcześniej o czoło. Tak przygotowane próbki pozostawiono na 1 dzień, 3 dni, 1 tydzień, 2 tygodnie, 1 miesiąc, 2 miesiące, a następnie poddawano je ujawnianiu. Wszystkie próbki przechowywano w warunkach stałej temperatury oraz wilgotności. Próbkę zanurzano w szalce Petriego wypełnionej roztworem TECTOPO przez 5 sekund w celu umożliwienia częściowego rozpuszczenia się TECTOPO w tłuszczach wchodzących w skład substancji śladotwórczej. Nadmiar chelatu usuwano z papieru, przepłukując go demineralizowaną wodą. Następnie próbki suszono w temperaturze pokojowej. Tak ujawnione ślady linii papilarnych oglądano przy 350 nm promieniowania lampy ksenonowej Polilight PL10 (Rofin, Australia) z użyciem filtra krawędziowego długofalowego (590 nm).

Obrazowanie metodą czasowo-rozdzielczą śladów linii papilarnych ujawnionych TECTOPO

Podstawowymi elementami stanowiska umożliwiającego obrazowanie metodą czasowo-rozdzielczą w zakresie mikrosekundowym są sterowane komputerowo diodowe źródło światła umożliwiające pracę w trybie impulsowym oraz kamera CCD służąca do zbierania oraz sumowania słabych sygnałów obrazu (Lasar Elektronika, Polska). Pracujące w trybie impulsowym źródło światła emituje promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie ultrafioletu z maksimum około 365 nm. Jednym z kluczowych parametrów w tej metodzie jest czas wzbudzenia, który powinien umożliwić skuteczne wzbudzenie substancji śladotwórczej sensybilizowanej TECTOPO. Kolejny parametr to czas opóźnienia, który określa czas między wygaszeniem impulsu wzbudzającego a otwarciem migawki. Czas otwarcia migawki jest następnym parametrem istotnym ze względu na konieczność umożliwienia zebrania maksymalnego

poziomu energii przez sensor kamery. W badaniach wartość wyżej wymienionych parametrów była stała. Jediną zmienną była liczba sumowanych naświetlań, które dobierano tak, żeby uzyskać optymalny sygnał luminescencji śladów linii papilarnych. Parametry o niezmiennych wartościach zawiera tabela 1. System obrazowania czasowo-rozdzielczego w zakresie mikrosekundowym wykorzystany w badaniach został opisany przez Moszczyńskiego i współautorów [17]. Obrazowania czasowo-rozdzielczego próbek dokonywano w zaciemnieniu.

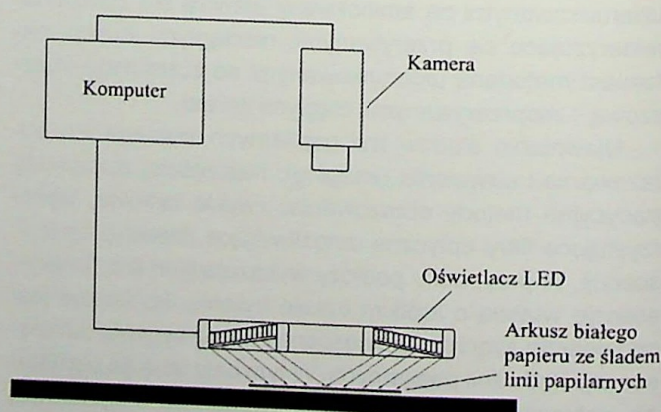


Ryc. 1. Podwójny cykl wzbudzenia, emisji i otwarcia migawki (obrazowania)
Fig. 1. Double cycle of excitation, emission and time-resolved luminescence acquisition
Źródło (ryc. 1–6): autorzy

Tabela
Parametry o stałych wartościach użyte do obrazowania czasowo-rozdzielczego
Constant parameters used for acquisition of time-resolved images

Parametr	Wartość (μs)
Czas otwarcia migawki	800
Czas wzbudzenia	1000
Czas opóźnienia	100

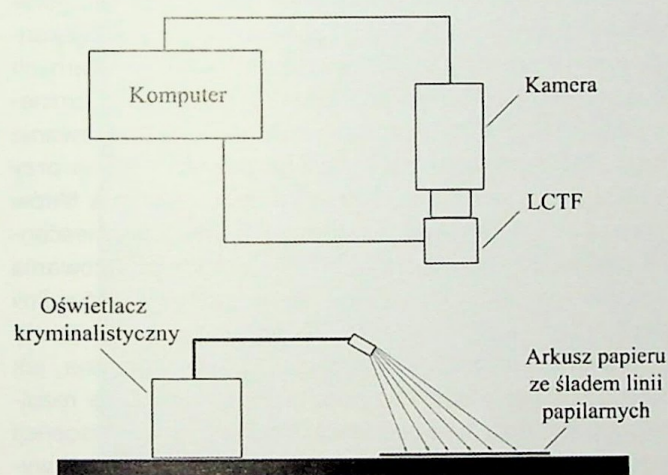
Źródło: opracowanie własne



Ryc. 2. Schemat systemu obrazowania czasowo-rozdzielczego użytego w badaniach
Fig. 2. Schematic diagram of time-resolved imaging system used in the experiment

Obrazowanie metodą hiperspektralną śladów linii papilarnych ujawnionych TECTOPO

Wszystkie próbki obrazowano i analizowano z użyciem systemu makroskopowego obrazowania hiperspektralnego opartego na technologii LCTF (*liquid crystal tunable filter*). The VIS CONDOR Macroscopic Chemical Imaging System™ (ChemImage, Stany Zjednoczone Ameryki) opisano w literaturze [16]. Zakres pracy systemu zawiera się w przedziale 400–720 nm z rozdzielczością spektralną 7 nm. Luminescencję wzbudzano oświetlaczem kryminalistycznym Mini Crimescope (Ybon, Stany Zjednoczone Ameryki) przy 300–400 nm. Obrazy oraz widma uzyskano przez wykorzystanie specjalistycznego oprogramowania ChemXpert.



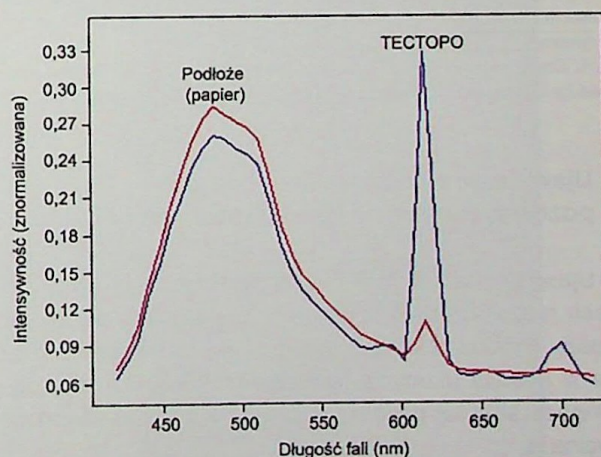
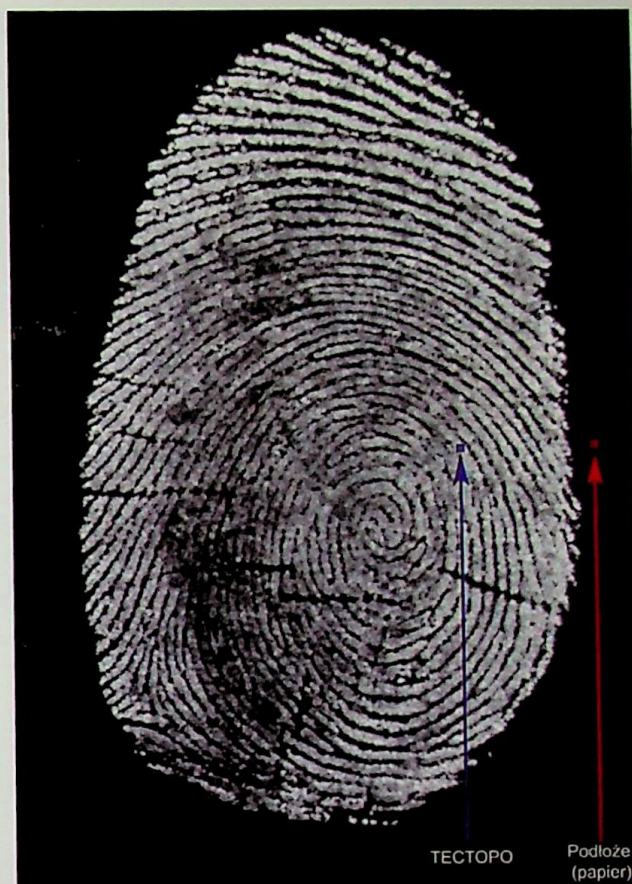
Ryc. 3. Schemat systemu obrazowania hiperspektralnego użytego w badaniach

Fig. 3. Schematic diagram of hyperspectral imaging system used in the experiment

Wyniki i dyskusja

Charakterystyka spektralna emitowanej luminescencji

Rycina 4 przedstawia widma luminescencji śladów linii papilarnych ujawnionych TECTOPO oraz podłoża. Jak już wcześniej wspomniano, TECTOPO charakteryzuje się dużym przesunięciem Stokesa oraz wąskim pasmem emisji z maksimum przy 614 nm zarówno śladu, jak i podłoża. Ponadto na rycinie 4 występuje niewielki pik luminescencji podłoża przy 614 nm, co wskazuje na niecałkowite wypłukiwanie TECTOPO z papieru. W porównaniu z intensywnością emisji luminescencji śladów linii papilarnych oraz emisji luminescencji papieru przy około 490 nm, pik ten jest niewielki i nie wpływa negatywnie na uzyskiwane obrazy śladów. Dodatkowo stwierdzono występowanie niewielkiego pik emisji luminescencji przy 700 nm.



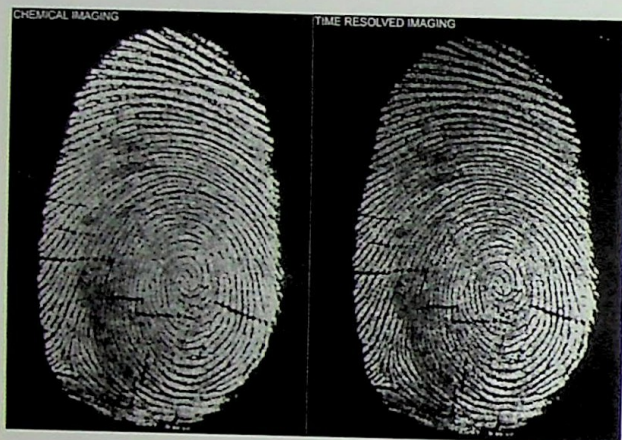
Ryc. 4. Ślad linii papilarnych ujawniony TECTOPO na białym arkuszu papieru zobrażony metodą hiperspektralną, wyekstrahowany przy 616 nm i charakterystyka spektralna śladu ujawnionego TECTOPO na papierze oraz podłoża przy wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym

Fig. 4. Latent fingerprint developed by TECTOPO on white paper acquired by hyperspectral imaging, extracted at 616 nm and luminescence spectra of fingerprint developed by TECTOPO on paper and background at ultra-violet excitation

Porównanie obrazowania metodą czasowo-rozdzielczą i hiperspektralną

Ślady linii papilarnych ujawnione TECTOPO mogą być obrazowane zarówno metodą czasowo-rozdzielczą jak i hiperspektralną. Jakość oraz czytelność śladów linii

papilarnych obrazowanych obydwoma metodami była równie dobra – rycina 5. Zarówno metoda filtracji optycznej, jak i filtracji czasowej umożliwiały odcięcie fluorescencji tła z maksimum przy około 490 nm. Wymagało to ustawienia odpowiednich parametrów urządzenia w celu uzyskania sygnału luminescencji TECTOPO. Czas opóźnienia wynosił 100 μ s. Użycie krótszego czasu opóźnienia powodowało zakłócenie sygnału luminescencji TECTOPO przez fluorescencję tła. Sygnał luminescencji śladów linii papilarnych obrazowanych metodą hiperspektralną był widoczny przy 616 nm i 700 nm, co pozwalało łatwo ekstrakować pojedyncze obrazy.



Ryc. 5. Porównanie śladów linii papilarnych ujawnionych TECTOPO i obrazowanych metodą hiperspektralną (lewy) oraz metodą czasowo-rozdzielczą (prawy)
 Fig. 5. Comparison of latent fingerprint developed by TECTOPO and visualized by hyperspectral imaging (left) and time-resolved imaging (right)

Ujawnianie śladów linii papilarnych pozostawionych na trzech rodzajach papieru

Ujawnione ślady linii papilarnych pozostawione na trzech rodzajach białych arkuszy papieru były tej samej jakości. Proces starzenia powodował zauważalne różnice w postaci rozmycia krawędzi linii. Wynika to z odmiennych struktur papieru oraz jego zdolności absorpcji – rycina 6.

Wpływ czasu na jakość ujawnionych śladów

Ślady linii papilarnych ujawnione TECTOPO po jednym dniu od pozostawienia charakteryzowały się wysoką i powtarzalną jakością. Należy podkreślić, że ślady trzydniowe wymagały mniejszej liczby naświetlań niż ślady jednodniowe, co wynikało z wyższego poziomu luminescencji (na wszystkich trzech rodzajach badanych podłoży). Mogło to być spowodowane wnikaniem substancji śladotwórczej we włóknistą strukturę papieru. Jednodniowe ślady linii papilarnych charakteryzowały się mniejszą powierzchnią umożliwiającą wnikanie TECTOPO

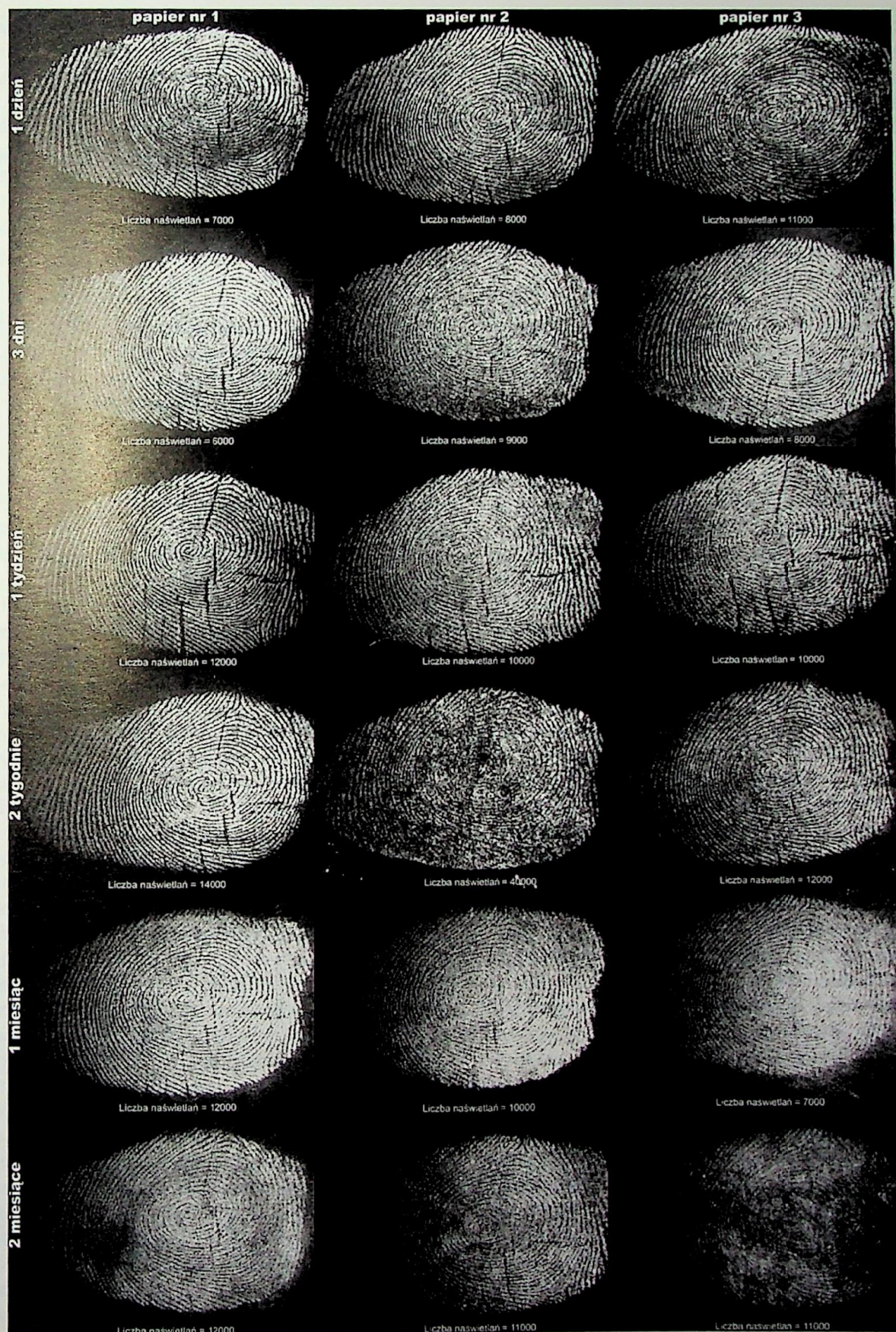
w substancję śladotwórczą niż ślady trzydniowe, które, aktywniej penetrując włóknistą strukturę papieru, zwiększają powierzchnię substancji śladotwórczej dostępną dla TECTOPO. W efekcie substancja śladotwórcza mogła absorbować większą ilość TECTOPO, co skutkowało wyższym poziomem emisji luminescencji. Krawędzie linii śladów jednodniowych pozostawionych na powierzchni papieru nie były rozmyte. Wraz z upływem czasu substancja śladotwórcza migrowała we włóknistą strukturę papieru, stopniowo rozkładając się i dyfundując. Powodowało to znaczne obniżenie czytelności śladów – rycina 6.

Wnioski

Tematyka artykułu skupia się na wykorzystaniu obrazowania czasowo-rozdzielczego w zakresie mikrosekundowym w procesie ujawniania śladów linii papilarnych fluoroforem TECTOPO bazującym na europie. Luminescencja TECTOPO charakteryzuje się czasem trwania rzędu kilku mikrosekund i wąskim pasmem emisji przy 614 nm. Pozwala to, podobnie jak wykorzystanie filtrów optycznych, na efektywne oddzielenie emisji luminescencji śladów od fluorescencji tła [15]. Metody obrazowania czasowo-rozdzielczego i hiperspektralnego śladów linii papilarnych ujawnionych TECTOPO charakteryzują się podobną skutecznością. Zarówno filtracja optyczna, jak i czasowa pozwalają otrzymać satysfakcjonujące rezultaty oddzielenia luminescencji śladów od fluorescencji podłoża. Trzy rodzaje papieru użytego w badaniach wykazały podobną fluorescencję własną, ślady były tej samej jakości, biorąc pod uwagę kryterium czasowe. Wraz z upływem czasu jakość śladów ulegała znaczącemu pogorszeniu. Zmniejszała się natomiast intensywność luminescencji śladów, a krawędzie linii stawały się bardziej rozmyte. Niniejsza praca stanowi wstęp do poszukiwań nowych substancji, które mogłyby być wykorzystane do obrazowania śladów linii papilarnych metodą czasowo-rozdzielczą.

BIBLIOGRAFIA

1. Lee H.C., Gaensslen R.E.: *Methods of Latent Fingerprint Development*, [w:] *Advances in fingerprint technology*, H.C. Lee, R.E. Gaensslen, [red.], 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001, s. 105–175.
2. *Manual of Fingerprints Development Techniques*, Kent T. [red.], 2nd ed., Police Scientific Development Branch (PSDB), Home Office, UK, 1998.
3. Grigg R., Mongkolaussavaratana T., Pounds C.A., Sivagnanam S.: 1,8-diazafluorenone and related compounds. A new reagent for detection of α -amino acids and latent fingerprints, „Tetrahedron Lett.” 1990, nr 31, s. 7215–7218.



Ryc. 6. Wpływ czasu na ślady linii papilarnych ujawnione TECTOPO na różnych rodzajach białego arkusza papieru
 Fig. 6. Latent fingerprint developed by TECTOPO on different sort of white paper with effect of aging

4. Cantu A.A., Taylor B., Hauze D.B., Joullie M.M., Petrovskaia O., Ramotowski R.: 1,2-indanedionones: new reagents for visualising the amino acid components of latent prints, „J. Forensic Sci.” 1998, nr 43, s. 744–747.
5. Almog J., Cohen Y., Azoury M., Hahn T.R.: Genipin – a novel fingerprint reagent with colorimetric and fluorogenic activity, „J. Forensic Sci.” 2004, nr 49, s. 255–257.
6. Cantu A.A., Johnson J.L.: Silver physical development of latent prints, [w:] *Advances in...*, op.cit., s. 241–274.
7. Mashiko K., German E.R., Motojima K., Colman Ch.D.: RTX: a new ruthenium tetroxide fuming procedure, „J. Forensic Ident.” 1991, nr 41, s. 429–436.
8. Menzel E.R.: *Fingerprint Detection with Lasers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York 1999.
9. Murdock R.H., Menzel E.R.: A computer interfaced time-resolved luminescence imaging system, „J. Forensic Sci.” 1993, nr 38, s. 521–529.
10. Seah L.K., Dinish U.S., Phang W.F., Chao Z.X., Murukeshan V.M.: Fluorescence optimisation and lifetime studies of fingerprints treated with magnetic powders, „Forensic Sci. Int.” 2005, nr 152, s. 249–257.
11. Seah L.K., Dinish U.S., Ong S.K., Chao Z.X., Murukeshan V.M.: Time-resolved imaging of latent fingerprints with nanosecond resolution, „Opt. Laser Tech.” 2004, nr 36, s. 371–376.
12. Mekkaoui A.I., Menzel E.R.: Spectroscopy of rare earth-Ruhemann's purple complexes, „J. Forensic Sci.” 1993, nr 38, s. 506–520.
13. Mekkaoui A.I.: Time-resolved luminescence imaging applications, [w:] *Imaging for detection and identification*, J. Byrnes [red.], Springer 2007, 243–248.
14. Misner A., Wilkinson D., Watkin J.: Theonyl europium chelate: a new fluorescent dye with a narrow emission band to detect cyanoacrylate developed fingerprints on non-porous substrates and cadavers, „J. Forensic Ident.” 1993, nr 43, 2, s. 154–165.
15. Wilkinson D.: A one step fluorescent detection method for lipid fingerprints, $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{TOPO}$, „Forensic Sci. Int.” 1999, nr 99, s. 5–23.
16. Exline D.L., Wallace Ch., Roux C., Lennard Ch., Nelson M.P., Treado P.J.: Forensic applications of chemical imaging: latent fingerprint detection using visible absorption and luminescence, „J. Forensic Sci.” 2003, nr 48 s. 1047–1053.
17. Moszczyński J., Siejca A., Ziemnicki Ł.: New system for the acquisition of fingerprints by means of time-resolved luminescence, „J. Forensic Ident.” 2008, nr 58, 5, s. 515–523.

Streszczenie

W artykule przedstawiono wykorzystanie metody czasowo-rozdzielczej w procesie wizualizacji śladów linii papilarnych ujawnionych zmodyfikowanym chelatem europu – TECTOPO na papierze przez odcięcie fluorescencji podłoża. Prezentuje on wyniki badań śladów linii papilarnych pozostawionych na trzech rodzajach białych kartek papieru.

Przyjęto sześć okresów symulujących starzenie się pozostawionych śladów. Ponadto przedstawiono dwie metody wizualizacji śladów linii papilarnych: obrazowanie czasowo-rozdzielcze i hiperspektralne. Uzyskane wyniki wskazują na porównywalną efektywność obrazowania. Badania potwierdziły, że TECTOPO może być przydatnym środkiem do ujawniania śladów linii papilarnych pozostawionych substancją tłuszczową na papierze, ale mającym ograniczenia związane ze starzeniem się śladów. Z upływem czasu jakość śladów ulegała pogorszeniu.

Słowa kluczowe: metoda czasowo-rozdzielcza, obrazowanie hiperspektralne, chelat europu, TECTOPO, ślady linii papilarnych

Summary

The paper presents time-resolved imaging (micro second range) used to visualize latent fingerprints developed by europium chelate - TECTOPO on paper with cut-off background fluorescence. It describes the results of experiments carried out on three kinds of white sheets of paper and fingerprints examined over six different periods of time. Additionally, it compares two methods of visualizing latent fingerprints, i.e. time-resolved imaging and hyperspectral imaging. The obtained results indicate that these two methods of visualizing latent fingerprints have comparable effectiveness. The study confirms that TECTOPO can be considered as useable chemical for developing sebaceous fingerprints on paper however it is limited by aging time of fingerprints. The older fingerprints the worse quality they seem to have.

Keywords: time-resolved method, hyperspectral imaging, europium chelate, TECTOPO, sebaceous latent fingerprints