

Enhancement of fingerprint in blood deposited on the surface of thermal paper by using the mixture of polyvinylpyrrolidone and 1,2-indanedione

Dongman Kim, Heayeon Ryu, Seunghoon Jeong, Inseon Joo, and Sungwook Hong[★]

Graduate school of Forensic Science, Soonchunhyang University, Asan 31538, Korea

(Received March 12, 2021; Revised May 17, 2021; Accepted May 19, 2021)

Polyvinylpyrrolidone과 1,2-indanedione 혼합물을 이용한 감열지에 부착된 혈흔지문의 증강

김동만 · 류혜연 · 정승훈 · 주인선 · 홍성욱[★]

순천향대학교 법과학대학원

(2021. 3. 12. 접수, 2021. 5. 17. 수정, 2021. 5. 19. 승인)

Abstract: A mixture of polyvinylpyrrolidone and 1,2-indanedione (PVP-IND) is known to be the best reagent for developing latent fingerprints deposited on the surface of a thermal paper. However, no study has evaluated whether PVP-IND could enhance fingerprints in blood deposited on the surface of thermal paper. Therefore, in this study, the ability of PVP-IND to enhance the fingerprints in blood was investigated. Furthermore, aqueous amido black solution, which is known to be the best reagent for enhancing fingerprints in blood deposited on the surface of thermal paper, was used for comparison with PVP-IND. Therefore, while enhancing the fingerprints in diluted blood, PVP-IND enhanced the quality of fingerprints compared to aqueous amido black solution. The ridge diffused when the undiluted fingerprints in blood were enhanced with PVP-IND because PVP reacted with amino acids in blood; however, amido black solution yielded better results. When treated with PVP-IND, it is presumed that the ridge diffused due to the reaction of PVP and amino acids contained in the blood.

요 약: Polyvinylpyrrolidone과 1,2-indanedione 혼합물(PVP-IND)은 감열지에 부착된 잠재지문을 현출하는데 가장 좋은 시약이라고 알려져 있다. 그러나 PVP-IND가 감열지에 부착된 혈흔지문을 증강할 수 있는지에 대해서는 알려지지 않았으므로 PVP-IND의 혈흔지문 증강 능력을 연구하였다. 비교 대상으로는 감열지에 부착된 혈흔지문을 증강할 때 가장 우수한 성능을 나타낸다고 알려진 amido black 수용액을 이용하였다. 그 결과, 물에 희석된 혈액이 물은 손가락으로 만든 혈흔지문을 증강할 경우에는 PVP-IND가 amido black 수용액보다 증강 능력이 우수했다. 반면 희석되지 않은 혈흔지문을 PVP-IND로 처리하면 용선이 번져 나타나서 amido black 수용액의 증강 능력이 우수했다. PVP-IND로 처리했을 때 용선이 번져서 나타나는 것은 PVP와 혈액에 포함된 amino acid가 반응했기 때문인 것으로 추정된다.

Key words: 1,2-indanedione, polyvinylpyrrolidone, amido black, thermal paper, fingerprint in blood

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)41-530-4756 Fax : +82-(0)41-530-4755

E-mail : swhong524@naver.com

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

지문은 개인 식별을 위한 중요한 물적 증거 중 하나로써 범죄수사에서 대단히 중요하게 이용된다.¹ 그러나 사건 현장에 남은 대부분의 지문은 눈에 보이지 않는 잠재지문(latent fingerprint)으로,² 이 잠재지문을 수사에 이용하려면 눈에 보이는 지문으로 만드는 가시화(visualization) 과정을 거쳐야 한다.³ 따라서 수많은 법과학자들은 잠재지문을 가시화시키는 많은 방법을 개발해 왔다.⁴

감열지는 한쪽 면은 감열면(thermally sensitive surface), 다른 한 면은 비감열면(thermally non-sensitive surface)으로 구성된 종이다.⁵ 감열면에는 leuco 염료가 발라져 있고, leuco 염료는 열을 받으면 무색에서 유색으로 변색되기 때문에(주로 검은색 혹은 파란색으로 변색)⁶ 감열면에 열을 가해 필요한 문자나 문양을 인쇄할 수 있다.⁷ 이 원리로 감열지는 ATM기나 편의점 영수증, 고속도로 통행권 등을 출력하는데 널리 이용되고 있다.⁸ 따라서 감열지에는 범죄와 관련된 잠재지문이 부착될 가능성이 있고 이런 경우에는 이 잠재지문을 적절한 방법으로 가시화할 필요가 있다.⁹

일반 종이에 부착된 잠재지문을 현출할 때에는 ninhydrin, 1,8-diazafluoren-9-one (DFO), 1,2-indandione (1,2-IND)을 이용하는 방법이 널리 사용되고 있다.¹⁰ 즉, ninhydrin, DFO, 1,2-IND 등을 극성용매에 녹여서 작업용액(working solution)을 조제하고,⁹ 잠재지문이 부착된 종이를 이 작업용액에 담갔다 꺼낸 후 열처리하여 지문을 현출한다.¹⁰ 이 방법은 높은 감도로 지문을 현출할 수 있어 오늘날 종이에 부착된 잠재지문을 현출하는 가장 일반적인 방법으로 자리 잡고 있다.¹¹ 하지만 감열지에 잠재지문이 부착된 경우에는 이 방법을 사용하지 못한다.⁸ Leuco 염료는 열뿐만 아니라 극성용매와 접촉해도 색이 변하는 염료인데,⁹ ninhydrin, DFO, 1,2-IND 등은 극성용매에만 녹는 물질이기 때문이다.¹⁰ 즉, ninhydrin, DFO, 1,2-IND 등의 용액으로 감열지를 처리하면 감열지 표면이 흑화(blackening)되어 설령 지문이 현출된다고 하더라도 육안으로 잘 식별되지 않는 문제가 발생한다.¹² 이런 흑화 문제를 해결하기 위해서 법과학자들은 ninhydrin, DFO, 1,2-IND 등의 용액을 조제할 때 극성 용매의 양을 최소로 하고 대신 HFE-7100과 같은 비극성용매를 사용하는 방법,⁵ vacuum metal deposition (VMD) 방법,¹³ 감열지 표면에 있는 leuco 염료를 용매로 미리 녹여내는 방법,¹⁴ ninhydrin 대신 ThermaNin과 같은 ninhydrin hemiketal

을 이용하는 방법¹⁵ 등을 개발하였다. 그러나 이런 방법들을 사용하여도 감도, 안정성, 용선의 품질 등에서 문제점이 나타나기 때문에 감열지에 부착된 잠재지문을 현출하는데 여전히 어려운 점이 남아있었다.¹⁶ 그러던 중에, 작업용액을 조제할 때 환원제인 polyvinylpyrrolidone (PVP)을 첨가하여 감열지의 흑화를 막는 방법이^{9,17} 알려지면서 감열지에 부착된 잠재지문을 성공적으로 현출할 수 있게 되었다.

사건 현장에 있는 감열지에는 혈액성분이 부착되어 만들어진 혈흔지문이 남아있을 수 있고, 이 혈흔지문은 사건을 해결하는 중요한 증거로 사용될 수 있다.⁸ 혈액은 붉은 색이기 때문에 대부분의 혈흔지문은 육안으로 식별되지만 물에 희석된 혈액으로 만들어진 혈흔지문이나 미량의 혈액이 묻은 혈흔지문은 육안으로 식별되지 않을 수 있고, 이런 경우에는 혈흔지문을 가시화시켜야 한다.⁸ 일반 종이에 부착된 혈흔지문을 가시화시키는 방법은 많이 알려져 있지만 감열지에 부착된 혈흔지문을 가시화시키는 방법은 저자가 아는 한 Hong의 연구가⁸ 유일하다. Hong은 법과학자들에게 알려진 다양한 혈흔 감응 시약의 조성이나 반응성 등을 검토한 후, 감열지의 흑화현상을 피하려면 amido black 수용액을 사용하는 것이 가장 좋다고 발표한 바 있다.⁸ 그러나 Hong이 이 연구결과를 발표할 당시에는 PVP를 이용해 흑화된 감열지의 leuco 염료를 환원시키는 방법이⁹ 알려지지 않았었다. 따라서 본 연구에서는 Hong이 발표했던 amido black 수용액을 이용하는 방법과 PVP-IND를 이용하는 방법 중 어느 방법이 더 효율적으로 감열지에 부착된 혈흔지문을 증강할 수 있는지 확인하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

1,2-IND는 Sirchie (USA) 제품을, PVP (MW = 40,000 g/mol)은 대정(Korea) 제품을 사용하였다. Amido black 수용액은 BVDA (Netherlands) 완제품을 사용하였다. 감열지는 3곳의 도소매 업체에서 사용한 3종류의 감열지를 회수해 사용하였다. A4 용지는 Double A (Thailand) 제품을 사용하였다. 505 nm 범광원은 Polilight Flare Plus 2 (Rofin, Australia), 차폐필터는 orange filter (Rofin, Australia)를 사용하였다. 다리미는 Empressa SSP3208 (Sienna, USA), DSLR 카메라는 D5600 (Nikon, Japan), 접사렌즈는 50 mm F 2.8 EX DG MACRO (SIGMA, Japan)를 사용하였다.

2.2. 지문의 유류

자원자 1 명의 혈액을 채취하여 항응고제인 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)가 들어있는 병에 넣어 냉장고에서 보관하였고, 이 혈액을 이용하여 혈흔지문 (fingerprint in blood)을 만들었다.

희석된 혈흔지문을 만들 때에는 탈이온수로 0, 20, 40, 60, 80, 100배 희석한 혈액 10 uL를 지문 공여자의 오른손 엄지 끝에 묻힌 후, 공여자의 오른손 엄지와 검지를 5초 동안 문질러서 희석혈액이 손가락에 균일하게 퍼지도록 하였다. 이후 엄지손가락으로 감열지 표면을 2초 동안 만지는 방법을 사용하였다.

고갈지문을 만들 때에는 지문 공여자가 깨끗한 손에 장갑을 10분 동안 착용하여 손끝에 충분한 땀이 나게 한 후 오른손 엄지 끝에 혈액 20 uL를 떨어뜨렸다. 그리고 검지를 이용해 이 혈액을 5초 동안 문질러서 혈액이 손가락 끝에 균일하게 퍼지도록 한 후 감열지 표면을 지문이 겹치지 않도록 6회 연속하여 만지는 방법을 사용하였다 (연구윤리심의위원회 승인번호: IRB 1040875-202004-BR-030).

또한 땀지문(fingerprint in sweat)을 만들 때에는 자원자 1명이 비닐장갑을 끼고 30분동안 땀을 낸 후 이 손가락으로 표면을 만지는 방법을 사용하였다.

이렇게 만든 모든 지문은 상온에서 24시간 건조한 후 증강에 사용하였다.

2.3. 현출 용액

Zinc chloride 저장용액은 zinc chloride 0.4 g을 ethanol 10 mL, ethyl acetate 1 mL, petroleum ether 190 mL에 녹여서 제조하였다.¹⁸ 1,2-IND 0.12 g을 ethyl acetate 10.5 mL, acetic acid 1.2 mL, ethanol 82.3 mL, petroleum ether 96.5 mL, zinc chloride 저장용액 9.4 mL를 첨가하여 1,2-IND 작업용액(IND 용액)을 제조하였다. 그리고 IND 작업용액에 PVP 3.2 g을 첨가하여 PVP가 포함된 IND 작업용액(PVP-IND 용액)을 제조하였다.⁹

2.4. 지문의 증강 및 촬영

1,2-IND로 증강할 경우에는 IND 용액 혹은 PVP-IND 용액에 감열지를 10초 동안 담갔다 꺼낸 후 공기 중에서 완전히 건조하였다. 완전히 건조된 감열지를 다리미를 사용해 150~160 °C로 10초간 가열하여 지문을 현출한 후, 505 nm 광원을 비추며 orange 필터를 통해 관찰 및 촬영하였다.^{9,19}

Amido black으로 처리할 경우에는 먼저 감열지를 혈액 고정제(fixer)인 2% 5-sulfosalicylic acid 수용액

에 5분 동안 담갔다 꺼내서 건조시켰다. 이렇게 전처리한 감열지를 amido black 수용액에 3분 동안 담갔다 꺼냈다. 그리고 ethanol 250 mL, acetic acid 50 mL, 탈이온수 700 mL를 혼합하여 제조한 세척 용액에 담가 반응하고 남은 amido black을 제거한 후 공기 중에 건조하여 혈흔지문을 증강하였다. Amido black으로 증강한 혈흔지문은 백색광 아래에서 필터 없이 관찰 및 촬영하였다.²⁰

모든 증강실험은 3회 이상 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

감열지 표면에 육안으로 잘 보이지 않는 혈흔지문이 부착되는 경우로는, 물에 희석된 혈액을 만진 손가락으로 감열지를 만지는 경우와(희석된 혈흔지문이 부착되는 경우), 혈액이 부착된 손가락으로 어떤 표면을 먼저 여러 번 만져서 손가락 끝에 부착된 혈액이 줄어든 상태에서 감열지를 만지는 경우(고갈지문이 부착되는 경우)가 있을 수 있다. 이 두 가지 혈흔지문에 대한 PVP-IND와 amido black의 증강 효과를 비교하였다.

3.1. 희석된 혈흔지문의 증강

Fig. 1은 감열지의 감열면과 비감열면에 부착된 혈흔지문을 이 두 시약으로 증강한 결과를 보인 것이다. 두 그림을 보면 amido black으로 처리한 경우에는 20배 희석된 혈흔지문까지만 안정적으로 증강되고 그 이상 희석된 혈흔지문은 관찰되지 않는다는 것을 알 수 있다. 반면 PVP-IND로 처리한 경우에는 감열지 종류에 상관없이 100배 희석된 혈액으로 만든 혈흔지문도 증강할 수 있었다. 0배 희석한 혈액과 100배 희석한 혈액으로 만든 혈흔지문의 형광 세기는 큰 차이가 나지 않았는데 이는 PVP-IND의 감도가 워낙 높기 때문에 일어나는 현상이다. 이를 통해 물로 희석된 혈흔지문이 감열지에 부착된 경우에는 amido black보다 PVP-IND가 우수한 시약이라는 것을 알 수 있다.

그림을 보면 PVP-IND로 처리한 지문은 amido black으로 처리한 지문에 비해 밝기는 강하지만 용선이 번져서 나타났고, 이러한 번짐 현상은 희석 배수가 낮을수록 더 심하게 나타났다. 이 이유에 대해서는 3.3항에서 설명하겠다.

3.2. 고갈지문의 증강

사람의 손끝에는 거의 항상 땀 성분이 묻어 있기

때문에 실제 사건 현장에 유류되는 거의 대부분의 혈흔지문에는 땀 성분과 혈액성분이 모두 남아있을 수 있다. 이러한 점을 고려하여 고갈지문을 만들 때에는 ‘2.2. 지문의 유류’ 항에서 보인 것과 같이 땀이 있는

손끝에 혈액을 묻힌 후 이 손가락으로 표면을 만지는 방법을 사용하였다.

Fig. 2는 표면을 연속적으로 만져서 만들어진 세기가 점차 감소하는 6 개의 고갈지문을 증강한 결과를

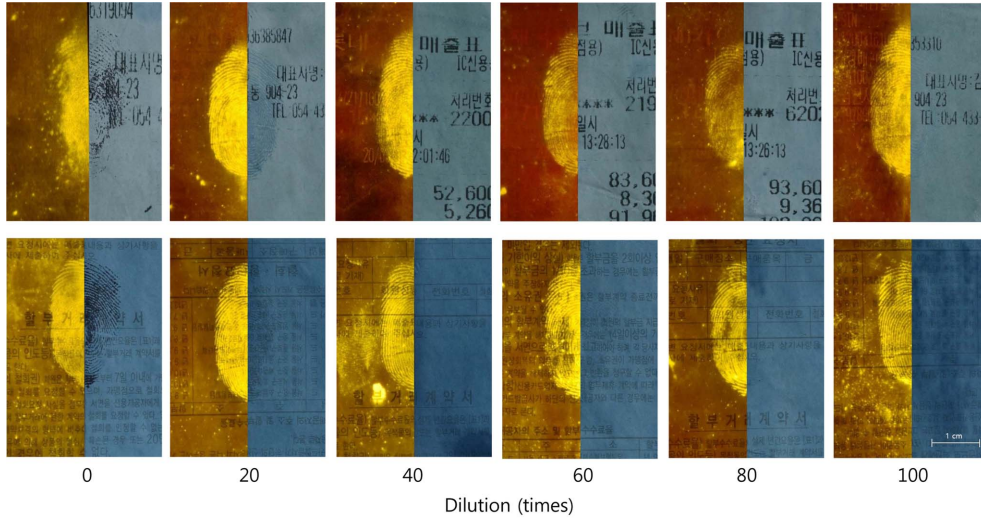


Fig. 1. Results of enhancing fingerprints in diluted blood deposited on the surface of thermal paper. Fingerprints treated with PVP-IND were photographed using 505 nm forensic light source and orange filter. Fingerprints treated with amido black were photographed under the white light (The left halves are fingerprints treated with PVP-IND. The right halves are fingerprints treated with amido black).
Top: Thermally sensitive surfaces.
Bottom: Thermally non-sensitive surfaces.

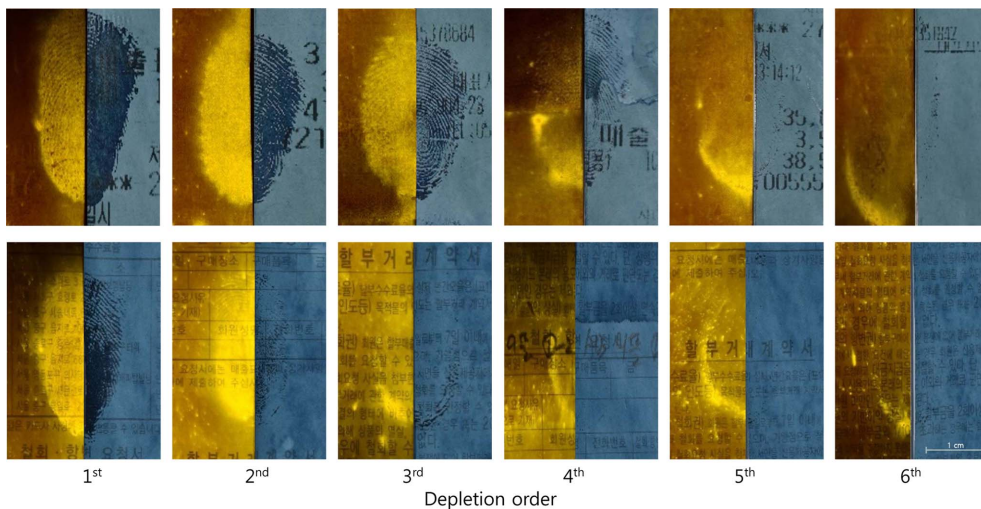


Fig. 2. Results of enhancing fingerprints in blood deposited on the surface of thermal paper. Fingerprints treated with PVP-IND were photographed using 505 nm forensic light source and orange filter. Fingerprints treated with amido black were photographed under the white light. (The left halves are fingerprints treated with PVP-IND. The right halves are fingerprints treated with amido black.)
Top: Thermally sensitive surfaces.
Bottom: Thermally non-sensitive surfaces.

보인 것이다. Fig. 2를 보면 amido black으로 처리한 지문과 달리, PVP-IND로 처리한 지문은 융선이 번져 나타났기 때문에 신원확인에 사용할 만한 지문을 관찰할 수 없었다. 이런 현상은 감열면 및 비감열면 모두에서 관찰되었다. 이로 미루어 혈액이 묻은 손가락으로 어떤 표면을 연속적으로 만져서 희미하게 나타나는 혈흔지문을 증강할 때에는 PVP-IND를 사용해서는 안 되고 amido black을 사용해야 한다는 것을 알 수 있다.

3.3. 지문이 번지는 이유에 대한 고찰

Fig. 1을 보면 PVP-IND로 처리한 지문은 amido black으로 처리한 것에 비해 감도(밝기)는 우수하지만 번짐 현상이 나타났고, 이런 번짐 현상은 희석 배수가 낮을수록 더 심하게 나타났다. 또한 Fig. 2에 보인 지문은 모두 물로 희석되지 않은 고갈지문으로서, 지문을 연속해서 찍은 횟수(depletion order)에 상관없이 Fig. 1의 0 배 희석된 혈흔지문처럼 번져서 나타났다. 물로 희석되지 않은 혈흔지문을 PVP-IND로 처리하면 지문이 번져 나타나는 것은 대단히 특이한 현상이므로 그 이유를 규명할 필요가 있다.

감열지의 감열면에는 leuco 염료가 발라져 있지만 비감열면에는 leuco 염료가 발라져 있지 않다.⁶ 따라서 감열면에 발라져 있는 leuco 염료의 영향을 받아서 번짐 현상이 나타났다고 생각할 수 있다. 그러나 Fig. 2의 감열면 및 비감열면을 PVP-IND로 처리한 결과를 보면 양 면 모두 지문이 번져서 나타났다. 이를 통해 leuco 염료 때문에 번짐 현상이 나타나는 것은 아니라

는 것을 알 수 있다.

또 다른 이유로는 환원제로 사용한 PVP와 혈액이 상호작용한 것이라고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위해 A4용지 표면에 혈흔지문 혹은 땀지문을 유류한 후 이들을 PVP-IND 혹은 IND로 증강하여 그 결과를 비교하였다(Fig. 3). PVP는 고분자물질이기 때문에 PVP 용액의 용매 성분이 증발되면서 표면에 PVP의 피막이 형성된다.²¹ 이 피막 때문에 PVP-IND로 처리한 땀지문이 IND로 처리한 경우에 비해 약간 흐릿하게 현출된 것을 볼 수 있다. 그러나 융선이 번져서 나타나지는 않았다. 하지만 혈흔지문을 PVP-IND로 처리한 결과를 보면 피막이 형성되었음은 물론이고 융선도 번져서 나타났다. 이로 미루어 혈액에 포함된 amino acid가 PVP와 어떤 상호작용을 하여 번짐 효과를 나타낸다는 것을 추정할 수 있다. 그러나 어떤 반응을 하는지는 본 연구의 범위를 벗어났기 때문에 더 이상의 연구는 하지 않았다.

4. 결 론

감열지의 감열면 및 비감열면에 부착된, 물에 희석된 혈액이 묻은 손가락으로 만든 지문을 PVP와 1,2-IND의 혼합물로 처리하면, 기존에 알려진 amido black 수용액보다 우수한 증강 효과를 나타냈다. 반면에 물에 희석되지 않은 혈흔지문을 PVP-IND로 처리하면 PVP와 혈액이 상호작용하여 융선이 번져서 나타났고 그 결과 증강 효과를 얻을 수 없었다. 따라서 물에 희석된 혈액지문을 증강할 때에는 PVP와 1,2-IND의 혼합물로 증강하고, 물에 희석되지 않은 혈흔지문을 증강할 때에는 amido black 수용액으로 증강해야 한다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 순천향대학교 학술연구비 지원으로 수행되었음.

References

1. L. C. Bossers, C. Roux, M. Bell and A. M. McDonagh, *Forensic Sci. Int.*, **210**, 1-11 (2011).
2. G. Christofidis, J. Morrissey and J. W. Birkett, *J. Forensic Sci.*, **63**, 1616-1627 (2018).
3. S. H. James, J. J. Nordby and S. Bell, 'Forensic sci-

Analytical Science & Technology

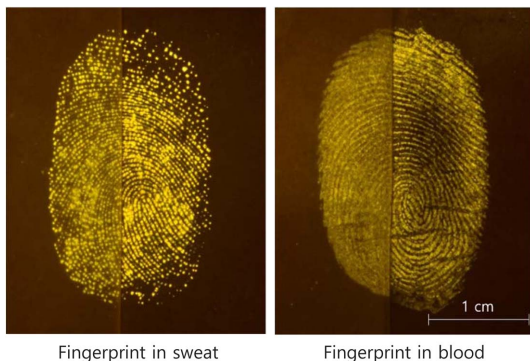


Fig. 3. Result of treating fingerprints in sweat and fingerprints in blood deposited on A4 paper. Left half: Fingerprints treated with PVP-IND. Right half: Fingerprints treated with 1,2-IND. Fingerprints were photographed using 505 nm forensic light source and orange filter.

- ence: An introduction to scientific and investigative techniques', 4th Ed., 327-347, CRC press, Boca Raton, 2014.
4. B. Yamashita, M. French, S. Bleay, A. Cantu, V. Inlow, R. Ramotowski, V. Sears and M. Wakefield, 'The fingerprint source book', 1-67, NIJ, Washington DC, 2010.
 5. J. T. Stimac, *J. Forensic Sci.*, **53**, 185-197 (2003).
 6. L. Schwarz, *Kriminalistik*, **57**, 246-249 (2003).
 7. M. Shin and J. Yu, *Criminal Investigation Studies*, **3**, 65-78 (2017).
 8. S. Hong and J. Seo, *Forensic Sci. Int.*, **257**, 379-384 (2015).
 9. S. Hong, M. Kim and S. Yu, *J. Forensic Sci.*, **63**, 548-555 (2018).
 10. C. Champod, C. J. Lennard, P. Margot and M. Stoilovic, 'Fingerprints and other ridge skin impressions', 2nd Ed., 190-207, CRC press, Boca Raton, 2017.
 11. R. Jelly, E. L. Patton, C. Lennard, S. W. Lewis and K. F. Lim, *Analytica Chimica Acta*, **652**, 128-142 (2009).
 12. C. C. Chen, Y. C. Yu, H. C. Lee, Y. S. Giang and S. M. Wang, *J. Forensic Sci.*, **61**, 219-225 (2016).
 13. S. G. V. Kusenthiran, T. Rogers and W. Knaap, *J. Forensic Sci.*, **60**, 34-44 (2010).
 14. S. Bleay, V. Sears, R. Downham, H. Bandey, V. Bowman, L. Fitzgerald, T. Ciuksza and C. Selway, 'Fingerprint Source Book', 2nd Ed., 636, Home Office, London, 2017.
 15. L. Schwarz and I. Klenke, *J. Forensic Sci.*, **52**, 649-655 (2007).
 16. M. Ponschke and M. Hornickel, *J. Forensic Identif.*, **66**, 245-258 (2016).
 17. Y. P. Luo, Y. B. Zhao and S. Liu, *Forensic Sci. Int.*, **229**, 75-79 (2013).
 18. H. C. Lee and R. E. Gaensslen, 'Lee and Gaensslen's Advances in Fingerprint Technology', 3rd Ed., 35-39, CRC press, Boca Raton, 2013.
 19. M. Stoilovic, C. Lennard, C. Wallace-Kunkel and C. Roux, *J. Forensic Identif.*, **57**, 4-18 (2007).
 20. H. C. Lee and R. E. Gaensslen, 'Lee and Gaensslen's Advances in Fingerprint Technology', 3rd Ed., 129-134, CRC press, Boca Raton, 2013.
 21. K. Sivaiah, K. N. Kumar, V. Naresh and S. Buddhudu, *Mater. Sci. Appl.*, **2**, 1688-1696 (2011).

Authors' Positions

Dongman Kim	: Graduate Student
Heeyeon Ryu	: Graduate Student
Seunghoon Jeong	: Graduate Student
Inseon Joo	: Graduate Student
Sungwook Hong	: Professor