



Chemistry and Industry for Teachers in European Schools

CHEMIA SĄDOWA - CHEMIA I DETEKTYW

Wstęp do lekcji chemii

Hans Joachim Bader i Martin Rothweil

Tłumaczenie z angielskiego
Anna Białas



Education and Culture

Socrates
Comenius

CITIES (Chemia i przemysł dla nauczycieli szkół europejskich, ang. *Chemistry and Industry for Teachers in European Schools*) jest projektem programu COMENIUS, w ramach którego powstają materiały edukacyjne pomocne dla nauczycieli w uatrakcyjnieniu lekcji chemii przez ukazanie tematu w kontekście przemysłu chemicznego i życia codziennego.

Koordynatorem CITIES jest

- Hochschule Fresenius, Idstein, Niemcy, <http://www.fh-fresenius.de>

Partnerami projektu są następujące instytucje:

- Goethe-Universität Frankfurt, Niemcy, <http://www.chemiedidaktik.uni-frankfurt.de>
- Czeskie Towarzystwo Chemiczne, Praga, Czechy, <http://www.csch.cz/>
- Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska, http://www.chemia.uj.edu.pl/index_en.html
- European Chemical Employers Group (ECEG), Bruksela, Belgia, <http://www.eceg.org>
- Royal Society of Chemistry, Londyn, Wielka Brytania, <http://www.rsc.org/>
- European Mine, Chemical and Energy Workers' Federation (EMCEF), Bruksela, Belgia, <http://www.emcef.org>
- Nottingham Trent University, Nottingham, Wielka Brytania, <http://www.ntu.ac.uk>
- Gesellschaft Deutscher Chemiker GDCh, Frankfurt, Niemcy, <http://www.gdch.de>
- Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Barcelona, Hiszpania, <http://www.iqs.url.edu>

Instytucjami związanymi z CITIES są również:

- Newcastle-under-Lyme School, Staffordshire, Wielka Brytania
- Średnia Szkoła Chemiczna im. Masaryka, Praga, Czechy
- Firma Astyle linguistic competence, Wiedeń, Austria



Projekt ten jest finansowany ze środków Komisji Europejskiej. Publikacja ta odzwierciedla tylko opinie autora/ów i Komisja nie ponosi odpowiedzialności za wykorzystanie zawartych tutaj informacji. Zespół CITIES doradza każdemu korzystającemu z materiałów doświadczalnych zapoznanie i stosowanie się do odpowiednich zasad bezpieczeństwa, które są częścią uregulowań zawodowych, krajowych i instytucjonalnych. CITIES nie ponosi odpowiedzialności za żadne szkody wynikające z niestosowania się do procedur.



Chemistry and Industry for Teachers in European Schools



Education and Culture

Socrates
Comenius



CHEMIA SĄDOWA CHEMIA I DETEKTYW

PODSTAWY CHEMII SĄDOWEJ

W opracowaniu projektu "Chemia sądowa" uczestniczyli:

Silke Heuser, dr Stefan Horn, Linda Kaufmann, Kuno Mayer, dr Barbara Patzke,
dr Jürgen Richter, dr Jens Salzner, dr Christiane Schüler

Tłumaczenie konsultowała:

dr Renata Wietecha-Posłuszny



NAUKI SĄDOWE

Termin "nauki sądowe" opisuje wiedzę naukową i techniczną, którą można wykorzystać do zwalczania przestępczości (zapobiegania i osądzania przestępstw) [1-3]. W literaturze i w języku codziennym jest także używany termin techniki sądowe. W Niemczech, definicja nauk sądowych obejmuje także nauki społeczne jak lingwistyczna analiza tekstu, rozpoznawanie języka, itp. Jest to widoczne na przykładzie różnych wydziałów Biura Niemieckiej Federalnej Policji Kryminalnej (BKA). [4, 5].

Sekcja naukowa zajmuje się poszukiwaniem dowodów i ich zabezpieczaniem. Zleca także badania i interpretacje dowodów rzeczowych i śladów. Ślady i dowody mogą być natury fizycznej, chemicznej lub biologicznej. Metody badawcze są różnorodne z powodu ogromnego zróżnicowania badanych obiektów.

Przed omówieniem wydziałów nauk sądowych Biura Niemieckiej Federalnej Policji Kryminalnej (BKA), zaprezentujemy nauki sądowe. Ostry podział pomiędzy różnymi działami jest niemożliwy.

Biologia sądowa [6]

Biologię sądową dzieli się na genetykę, serologię (określanie grupy krwi), entomologię (naukę o owadach) i botanikę. Wykorzystuje ona wiele technik biologii i medycyny sądowej, z których najbardziej znanymi są: badanie owadów w (lub na) zwłokach, a także zbieranie i analiza odcisków palców. Te i inne metody cieszą się rosnącym zainteresowaniem mediów, doprowadziły one do wykrycia szczególnie interesujących przestępstw. Oto krótki przykład, w którym owady wskazały mordercę (za Benecke [6]):

"Mężczyzna skontaktował się z towarzystwem ubezpieczeniowym swojej żony i poprosił o wypłacenie ubezpieczenia po jej śmierci. Urzędnik stał się podejrzliwy, ponieważ kobietę zgłoszono jako zaginioną trzy dni wcześniej. Powiedział mężczyźnie, że śmierć żony nie może być dowiedziona dopóki nie zostaną odnalezione zwłoki lub ich jednoznacznie zidentyfikowana część. Po ośmiu dniach mężczyzna skontaktował się z policją i twierdził, że znalazł odciętą głowę żony w rowie przed domem, i że nie wie jak się tam znalazła.

Na podstawie wyglądu rany lekarz sądowy stwierdził, że głowę ucięto po śmierci kobiety. Śledczy zastanawiali się czy to mąż odciął głowę - mógł on przedstawić dowód towarzystwu ubezpieczeniowemu, a jednocześnie głowa nie pozwalała na stwierdzenie przyczyny śmierci kobiety. Drugą kwestią było czy głowę ucięto przed potencjalnym oszustwem ubezpieczeniowym.

Entomolog sądowy znalazł larwy muchy *Calliphora vomitoria* w ranie głowy, a nie w oczach, nosie czy uszach. Oznaczyło to, że ciało, razem z głową, leżało w miejscu niedostępnym dla owadów. W innym razie, muchy złożyłyby jaja w oczach zwłok, co przemawiało za spreparowaniem dowodu. Muchy mogły się dostać tylko do uciętej głowy. Świeża rana przyciąga owady bardziej niż oczy. To

znaczyło, że larwy mogły się dostać do rany znacznie łatwiej niż do oczu czy uszu.

W końcu, dane na temat temperatury powietrza i wielkości larw pozwoliły stwierdzić naukowcom, że głowę odcięto mniej więcej w czasie, gdy mąż rozmawiał z agentem ubezpieczeniowym. Mężczyznę skazano na dożywocie, apelację odrzucono, a towarzystwo ubezpieczeniowe odmówiło wypłacenia polisy.

Medycyna sądowa

Biologia sądowa skupia się głównie na bezpośrednich śladach prowadzących do sprawcy [6]; podczas gdy medycyna sądowa koncentruje się na:

- (1) Wykryciu uszkodzeń ciała i przyczyny zgonu
- (2) Identyfikacji trucizn i zatruć
- (3) Medycynie wypadkowej

Naukowcy sądowi nie rozstrzygnęli jeszcze jednoznacznie czy medycyna sądowa jest częścią technik sądowych. Większość autorów uznanej literatury technicznej odmawia zaliczenia medycyny sądowej do technik sądowych [5]. Stosunkowo ostry podział zadań pomiędzy wydziałami kryminalnymi i zakładami medycyny sądowej ustalił się w praktyce i przeszedł próbę czasu.

Chemia i fizyka sądowa

Chemię sądową zdefiniował ogólnie Helbig [8], jako "zastosowanie wiedzy i procedur chemicznych w celu wymierzania sprawiedliwości". Reprezentuje ona złożony obszar tematów, jak zresztą wszystkie metody badań naukowych. Często współczesne metody badawcze są ściśle połączone z fizyką, tak więc obie te dziedziny nauki są łączone w tym kontekście, nawet jeśli główny nacisk kładzie się na chemię.

Helbig [8] klasyfikuje chemię sądową w następujący sposób:

1. *Toksykologia sądowa*: Zajmuje się oznaczaniem i interpretacją medyczną wszelkiego rodzaju trucizn i zatruć. Badania przeprowadzane są w połączeniu z medycyną sądową.

2. *Chemia sądowa*: Jej zadaniami są:

- (1) Ogólne badanie substancji przy użyciu metod chemicznych, fizykochemicznych lub fizycznych; jej głównym zadaniem jest identyfikacja substancji.
- (2) Badania chemiczne skupione na obiekcie, jako część pracy na miejscu przestępstwa (np. zabezpieczanie śladów daktyloskopijnych, badanie śladów na broni lub nabojach itp.).
- (3) Praca przygotowawcza: obejmująca produkcję substancji potrzebnych do pracy śledczego (np. materiałów do zabezpieczania śladów, szybkich testów wykrywających narkotyki lub materiały wybuchowe, pozostałości

itp.). Ten rodzaj pracy jest wykonywany głównie przez producentów odczynników.

Praca ta odnosi się głównie do następujących dziedzin: ogólne badanie substancji i chemiczne badanie obiektów w chemii sądowej.

BADANIE ŚLADÓW – PRZESŁUCHANIE NIEMYCH ŚWIADKÓW

Rdzeniem naukowych badań kryminalistycznych jest informacja o śladach, dotyczy ona dowodu rzeczowego, który może być naukowo zinterpretowany. Badanie śladów obejmuje szukanie, zabezpieczanie, jak również ich interpretacje [10].

W rozdziale tym wybrano typy śladów i odpowiadające im metody badawcze, których współczesne zastosowania przypominają przesłuchiwanie niemego świadka

Ślady daktyloskopijne

Termin „daktyloskopia” pochodzi od greckich słów δάκτυλος ("dactylos" = palec) i σκοπεῖν ("scopein" = badać). W dosłownym tłumaczeniu znaczyłoby to "badanie palca". Daktyloskopia oparta jest na fakcie, że każdy człowiek ma swoje charakterystyczne ślady („faktura” skóry) na palcach i dłoniach oraz na stopach. Nie zmieniają się one od czwartego miesiąca życia płodowego, aż do rozkładu ciała po śmierci [11]. Określenie „ślady odcisków palców” dotyczy brodawkowatych - papilarnych linii tworzących listewki skóry (corium). W skórze znajdują się komórki nerwowe, naczynia krwionośne i gruczoły łojowe oraz potowe, odpowiedzialne za ślady daktyloskopijne. Są one połączone z powierzchnią naskórka przez pory i powodują przepływ wydzielin (tłuszczu) i potu w postaci wzoru charakterystycznych linii.

Świeże ślady daktyloskopijne zawierają około 98% wody, a także sole nieorganiczne (głównie chlorki) i składniki organiczne takie, jak tłuszcze, aminokwasy, peptydy i mocznik. W niektórych przypadkach, w odciskach palców mogą być wykryte małe ilości wydzielin i wydaliny z innych części ciała, których dotykano wcześniej (np. zapachy, barwniki, krew i mocz). Pewne substancje, które przyklejają się do palców (np. farba, olej lub kurz) mogą także zostawić odcisk na powierzchni [10].

Daktyloskopia jest ważną techniką identyfikacji osób i zwłok oraz poszukiwania winnych. Historycznym przykładem jest przypadek Clarence’a Hillera (zobacz L. Strobel [12]).

Historia daktyloskopii

" Wszystko to miało miejsce w domu Hillerów w Chicago. Pewnego pochmurnego popołudnia Clarence Hiller malował fasadę swojego dwupiętrowego domu, a wieczorem Hillerowie poszli wcześniej spać. To co wydarzyło się później zrewolucjonizowało prawo karne Stanów Zjednoczonych.

Hillerowie obudzili się wczesnym rankiem 19 września 1910 roku. Kiedy zobaczyli niezapaloną lampę gazową stojącą obok drzwi pokoju ich córki zaczęli coś podejrzewać. Clarence wstał, aby zobaczyć co się stało. Zaraz potem jego żona usłyszała hałasy: przepychanie, dwie osoby spadające ze schodów, dwa strzały i trzask drzwi frontowych. Wybiegła na podest i znalazła martwego Clarence'a u podstawy schodów.

Niedaleko od miejsca zbrodni policja aresztowała Thomasa Jenningsa, znanego włamywacza. Miał on plamy krwi na ubraniu, a jego lewe ramię było zranione. Twierdził, że wypadł z tramwaju. W jego kieszeni znaleziono broń, z której być może strzelano do Clarence'a Hillera, ale nie można było tego udowodnić.

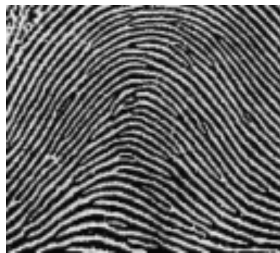
Policja przeszukała dom Hillerów z nadzieją na znalezienie dowodu, który by wskazał na Jenningsa. Wkrótce stało się jasne, że morderca wszedł do domu przez okno kuchenne. Ponadto, na zewnątrz – obok okna znaleziono ślady czterech palców czyjejs lewej ręki. Ślady te były uwiecznione na białej farbie, świeżo położonej przez ofiarę.

Jako rodzaj dowodu odciski palców były zupełnie nowym źródłem przedstawionym na kongresie policji w St. Louis, ale do tej pory nie wykorzystywano ich przy oskarżaniu mordercy.

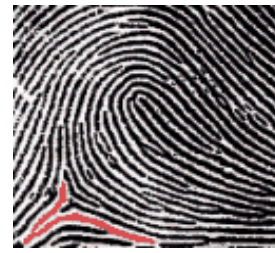
Obrona zaciekle protestowała nazywając ten dowód nienaukowym i nie do przyjęcia, ale czterech policjantów zeznało przed sądem, że odciski w farbie dokładnie odpowiadają odciskom Thomasa Jenningsa – i tylko jego. Sąd orzekł, że Thomas Jennings jest winny, a Sąd Najwyższy stanu Illinois utrzymał wyrok w historycznym procesie i Jennings został wkrótce powieszony."

Śledzenie historycznego rozwoju daktyloskopii prowadzi nas do jej początków w Chinach i Japonii. Już w VII i VIII wieku naszej ery odciski palców stosowano prawdopodobnie na dokumentach, a nawet w procesach sądowych. Współczesny rozwój daktyloskopii w Europie ma swój początek w latach osiemdziesiątych XIX wieku, kiedy Herschel i Faulds opublikowali artykuł na temat zastosowania odcisków palców do identyfikacji przestępców. W praktyce, tę nową procedurę sądową przyjęto po publikacji "Odciski palców" "Finger Prints" Anglika Galtona, w której opisuje on unikalność i niezmienność linii papilarnych i ich klasyfikację [5]. Henry opublikował poprawiony system klasyfikacji w roku 1900. W 1901, klasyfikację tę wprowadzono jako system Galtona-Henry'ego, który jest wciąż podstawą wielu zbiorów odcisków palców w Europie, Ameryce Północnej i krajach dawnego Imperium Brytyjskiego [10].

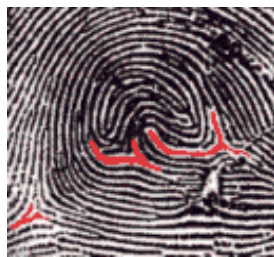
Ilustracja (rys. 1) przedstawia trzy główne wzory odcisków palców - rozróżniane w daktyloskopii, zebrane z opuszków palców:



a wzór łukowy
(brak delty)



b wzór pętlicowy



c wzór wirowy

(występują przynajmniej dwa rozwidlenia)

Rys. 1: Rodzaje podstawowych wzorów odcisków palców pobranych z opuszków (z [13]) (pola rozwidleń w kształcie litery y są oznaczone na czerwono)

Daktyloskopowy dowód tożsamości uważa się za wystarczający, kiedy porównanie cech charakterystycznych zgadza się przynajmniej w 12 szczegółach anatomicznych kształtu i położenia [11]. Liczba ta zostaje obniżona do 8, jeśli można zidentyfikować podstawowy wzór.

Biuro Niemieckiej Federalnej Policji Kryminalnej (BKA) utrzymuje centralne instytucje i zbiory dla potrzeb identyfikacji. Odciski palców są skanowane przez specjalne kamery do Automatycznego Systemu Identyfikacji Odcisków Palców (ang. *Automated Fingerprint Identification System - AFIS*), gdzie później mogą być porównywane. Obecnie są w nim zarejestrowane odciski palców około 2,6 miliona osób [14].

Odciski palców na miejscu przestępstwa – ujawnianie i zabezpieczanie

Ślady daktyloskopijne są zwykle niewidoczne, mogą być one właściwie zabezpieczone tylko po uważnym zrekonstruowaniu przebiegu wydarzeń i wyborze odpowiednich metod oraz narzędzi stosowanych na miejscu przestępstwa.

Rozdział ten przedstawia różne metody ujawniania utajonych odcisków palców. Dla całościowego ujęcia opisano tutaj nie tylko procedury chemiczne, ale także fizykochemiczne.

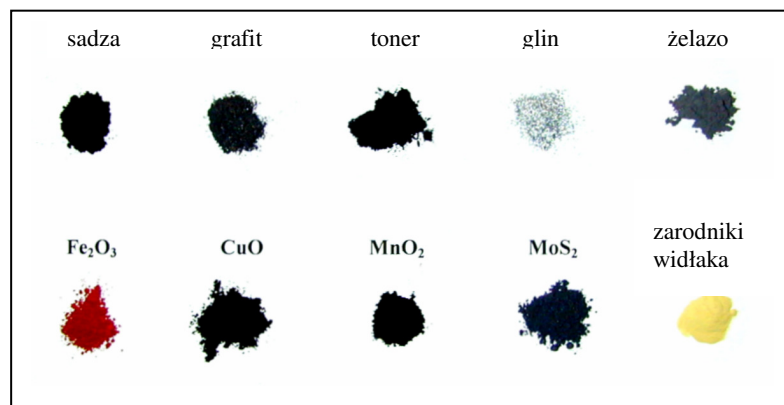
Środki adhezyjne

Termin "adhezja" (łac. adhaesio: przyklejać do, przylegać) opisuje zasadę fizykochemiczną, która jest podstawą procedur zabezpieczania śladów daktyloskopijnych opisanych w tej części prezentacji. W tym celu używa się różnorodnych środków przylegających do podłoża i substancji przenoszonych na palcach. Podczas ujawniania śladów stosuje się: proszki, pary jodu, procedurę płomieniowo-sadzową oraz tak zwaną zawiesinę mikro-cząstek.

Procedury różnią się w zależności od użytego środka adhezyjnego. Popularne proszki są наносzone na podłoża przy użyciu pędzla (włosie wiewiórki, włókna węglowe, magnetyczne, Zephyr® - rodzaju włókna szklanego lub pióra marabuta) [15, 16]. Jod może być łatwo wysublimowany, ponieważ jest bardzo lotny. W wyniku fizycznego procesu adsorpcji, pary jodu (lub jod rozpuszczony w cieczy) przylegają do śladu na skutek działania sił adhezji. Zawiesina mikrocząstek jest używana jako spray lub kąpiel.

Najczęściej ujawnia się utajone ślady za pomocą proszków [11]. Do tego celu używa się sadzy, grafitu, tonera, glinu (także "argenteratu"), żelaza (które zalicza się do tak zwanych "proszków magnetycznych"), tlenku żelaza(III), tlenku miedzi(II), tlenku manganu(IV), widłaków (zarodniki) i różnych innych proszków specjalnych [10, 11, 15, 16, 17]. Siarczek molibdenu(IV), opisany szczegółowo w Small Particie Reagent, jest stosowany w tej metodzie jako zawiesina [15] i poleca go Lipscher [18] i autorzy.

Rys. 2 przedstawia przegląd proszków wspomnianych wcześniej:



Rys. 2: Przegląd proszków.

W praktyce kryminalistycznej odciski palców ujawnia się za pomocą proszków, potem są one fotografowane i zabezpieczane na folii daktyloskopijnej [2].

Zastosowanie jodu jest wielorakie. Używa się go jako proszku lub par, ale można z nim pracować tylko w warunkach laboratoryjnych, ponieważ jest trujący i podrażnia śluzówki. Oznacza to, że jod nie może być stosowany na miejscu przestępstwa. Sprawdza się on dobrze na podłożu papierowym. Z powodu znacznej lotności jodu, ślady pozostają widoczne tylko przez krótki czas i dlatego muszą być niezwłocznie sfotografowane albo utrwalone przez reakcję chemiczną. Do utrwalenia takich śladów używa się skrobi lub α -naftoflawonu [17].

Niektóre podłoża nie pozwalają na konwencjonalne nanoszenie proszku, ponieważ podłoże lub ślad jest nieadhezyjny np. powierzchnie chromowane lub niklowane. W takim przypadku eksperci polecają nawęglenie podłoża (odpornego na temperaturę) bezpośrednio nad otwartym płomieniem [16, 17].

Zawiesiny mikrocząstkowej (zwanej aquaprintem, z ang. *Small Particle Reagent* - lub w skrócie SPR) używa się do ujawniania mokrych lub, najlepiej, bardzo tłustych śladów [15]. Stosowany w formie zawiesiny siarczek molibdenu przylega do tłustych części utajonych odcisków palców, które stają się widoczne jako szare ślady.

Ninhydryna

Chemiczną metodą ujawniania odcisków palców jest barwna reakcja pomiędzy aminokwasami obecnymi w pozostawionych śladach daktyloskopijnych i odpowiednim odczynnikiem.

Wyspecjalizowani producenci oferują różne substancje do tego celu np. firma BVDA International B.V. [19, 20, 21] sprzedaje:

- (1) 1,8-diaza-9-fluorenon (DFO)
- (2) 5-metylotioninhydrynę (5-MTN)
- (3) 1,2-indandion
- (4) 1,2,3-indantrion (Ninhydrynę).

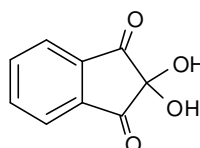
W opisywanych w tym artykule eksperymentach używano tylko ninhydryny. Ponieważ istnieją rozliczne inne możliwości, więcej informacji o odczynnikach można znaleźć w internecie [22 i 23].

W praktyce policyjnej do ujawniania utajonych odcisków palców używa się ninhydryny. W rezultacie otrzymuje się różowoliliowe (purpurowe) lub fioletowe (niebieskie) ślady. Kolory te mogą zostać zmienione w kolejnych etapach postępowania.

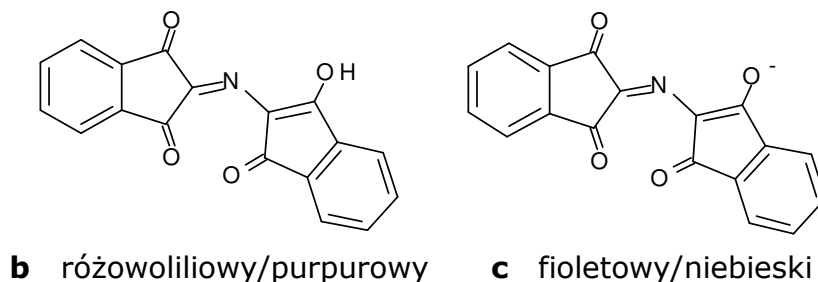
Procedura ninhydrynowa jest szczególnie polecana do podłoża w postaci papieru, gazet i kartonu [17]. Metoda ta jest również stosowana do ujawniania śladów na dużych powierzchniach kolorowych tapet, jak również do śladów pozostawionych wiele lat temu [24].

Ninhydryna reaguje z zawartymi w odciskach palców aminokwasami, polipeptydami i białkami [25]. Podstawowy mechanizm jest stosunkowo skomplikowany. Jego szczegółową interpretację można znaleźć w [26].

Rys. 3 przedstawia strukturę ninhydryny i końcowe produkty reakcji z ninhydryną:



a ninhydryna



Rys. 3: Wzory strukturalne: **a** ninhydryna i **b**, **c** produkty końcowe reakcji z ninhydryną (za [25, 27]).

Eksperti sugerują jako rozpuszczalniki ninhydryny: metanol [2], etanol [28], butan-1-ol [2, 28], aceton [2, 17, 28], lub eter benzynowy (40-60°C) [17], z dodatkiem lodowego kwasu octowego. Aceton i eter benzynowy (procedura NPB) są powszechnie używane w praktyce policyjnej.

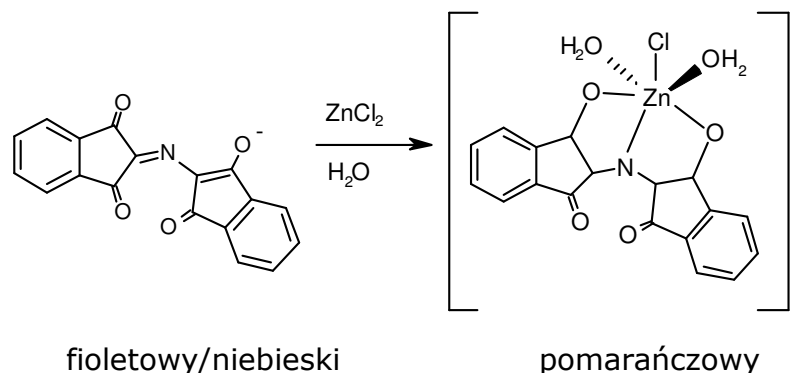
Po zastosowaniu roztworu reagenta ujawnienie odcisków palców do śladów koloru różowoliliowego/purpurowego lub fioletowego/niebieskiego trwa w temperaturze pokojowej stosunkowo długo (około 72 godziny) lub około 30 minut w podwyższonej temperaturze (90 - 100°C), np. w suszarce. Naczynie z wodą zapewnia wystarczającą wilgotność powietrza w suszarce.

Alternatywą do przyspieszonej procedury w suszarce, jest podgrzewanie podłoża żelazkiem [24]. W tym przypadku ślad musi być najpierw przykryty bibułą. Jeśli jakość śladu jest dalej niesatysfakcjonująca, można powtórnie zastosować ninhydrynę. Bibuła jest zwilżana wodą destylowaną, kładziona na ślad i ponownie prasowana.

Jak wspomniano wcześniej, inne kolory lub ślady fluorescencyjne można otrzymać po dalszej obróbce. Jeśli ślad daktyloskopijny (potraktowany ninhydryną) jest spryskany roztworem chlorku cynku (lub roztworem azotanu(V) cynku), wysuszony na powietrzu i umieszczony w suszarce (70-80°C), to ślad różowoliliowy/purpurowy lub fioletowy/niebieski zmienia się w świetle widzialnym na pomarańczowy. Jednakże w tym przypadku następuje utrata kontrastu.

Kiedy użyje się do napromieniowania śladu światła o długości fali 480nm, przy jednoczesnym chłodzeniu ciekłym azotem, to kontrast się poprawia, ponieważ występuje fluorescencja (czuła i stosunkowo specyficzna reakcja).

Przyczyną zmiany barwy na pomarańczową w świetle widzialnym i fluorescencji przy 480nm jest tworzenie kompleksu z cynkiem (porównaj Rys. 4):



Rys. 4: Tworzenie kompleksu z fioletowego/niebieskiego produktu reakcji z ninhydriną i chlorku cynku (za [29]).

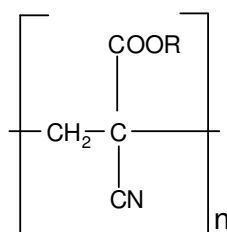
Jony kadmu także tworzą fluorescencyjny związek kompleksowy z ninhydriną. Aby otrzymać ten produkt podłoże musi być najpierw potraktowane roztworem chlorku kadmu (lub roztworem azotanu(V) kadmu), potem schłodzone ciekłym azotem i napromieniowane światłem o długości fali 505nm (czuła, stosunkowo mało specyficzna reakcja) [23].

Zastosowanie związku miedzi(II) prowadzi do czerwonego zabarwienia śladu w widzialnym zakresie światła, przyczyną tego zjawiska jest także tworzenie związku kompleksowego [2, 28].

Cyanoakrylan

Zabezpieczanie śladów na włóknach sztucznych, imitacji skóry i powierzchniach metalowych stało się możliwe w roku 1978. Odkryto wtedy, że gazowy cyanoakrylan (klej błyskawiczny, Super Glue, Minutka) polimeryzuje na odciskach palców, pod wpływem wody obecnej w śladach. [11, 30]. Odciski palców ujawniają się jako białoszary wzór i są odporne na zniszczenie.

Kleje cyanoakrylanowe są klejami jednoskładnikowymi opartymi na monomerze estru kwasu 2-cyanoakrylowego [31]. Działają one bardzo szybko w obecności śladów wody stając się niesieciowymi polimerami o dużej masie (dlatego nazywane są klejami błyskawicznymi). Rys. 5 przedstawia część struktury polimeru estru kwasu 2-cyanoakrylowego:



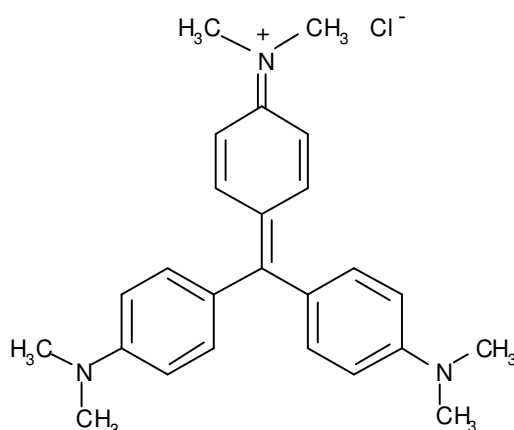
Rys. 5: Polimer estru 2-cyanoakrylowego

Podczas używania kleju cyanoakrylanowego tworzy się osad, który zwykle nie jest pożądanym. Przy zabezpieczeniu śladów otrzymuje się go celowo przez przeprowadzenie monomeru w stan gazowy. Produkty używane do tego celu (np.

SICOMET 5040 produkowany przez firmę Sichel-Werke GmbH) są stabilizowane na wyższym poziomie, znaczy to że zawierają pewne substancje (stabilizatory kwasowe o stężeniach rzędu ppm), które powodują opóźnienie polimeryzacji w czasie odparowania kleju.

"Zmodyfikowana technika Super Glue®" (ang. "Modified Super Glue® Technique"), po raz pierwszy opisana przez J. Almoga i A. Gabay'a [32], wykorzystuje spolimeryzowany ester kwasu 2-cyanoakrylowego, który podczas ogrzewania rozkłada się na monomery i ponownie polimeryzuje na śladzie.

Dla silniejszego kontrastu pomiędzy śladem i podłożem, stosuje się dodatkowe procedury podobne do procedury ninhydrynowej. Do barwienia w zakresie światła widzialnego używa się zwykłych proszków i wodny roztwór fioletu krystalicznego (zwanego także fioletem gencjanowym lub prościej roztworem GV [30, 33]. Ślady są barwione na niebiesko/fioletowo przez trifenylometanowy barwnik - fiolet krystaliczny (zobacz Rys. 6).



Rys. 6: Wzór strukturalny fioletu krystalicznego.

Przy zastosowaniu np. roztworu safraniny-O lub rodaminy-6 G, i wzbudzeniu zielonym światłem otrzymuje się ślady fluorescencyjne [30, 34].

Dodatkowe procedury

Dodatkowymi metodami zabezpieczania śladów daktyloskopowych są:

Procedura fioletu gencjanowego [11]: jak już wcześniej wspomniano, odciski palców na wewnętrznej stronie taśmy klejącej (zrobionej z papieru, materiałów tekstylnych lub syntetycznych, filmów adhezyjnych) można ujawnić roztworem GV. W tym celu podłoże jest szybko zanurzane lub spryskiwane roztworem GV a następnie płukane pod bieżącą wodą. Ślady stają się niebieskie.

Wykrywanie odcisków palców na mosiądzu, np. na łuskach nabojów, na podstawie [2]: najpierw podłoże jest kilkakrotnie zanurzane w amoniakalnym roztworze soli miedzi(II), wynikiem tego jest czarne zabarwienie na mosiądzu,

które nie występuje na tłustych odciskach palców. Przyczyną zmiany koloru jest tworzenie tlenku miedzi(II).

Stosowanie kwasu octowego na podłożach miedzianych [17]: podłoże jest poddawane przez kilkanaście godzin działaniu kwasu octowego w wyniku czego na powierzchni miedzi, z wyjątkiem pozostawionych odcisków palców, tworzy się octan miedzi (grynszpan).

Zastosowanie azotanu srebra [2, 18]: w tym przypadku podłoże (najlepiej papier np. papier do drukarek lub gazeta) jest spryskiwany roztworem azotanu srebra. Następnie odciski palców są ujawniane pod wpływem działania światła jako fioletowe, lub czasami szaro-czarne linie papilarne (podobnie jak w procesie fotograficznym).

Ślady butów, stóp i pojazdów

"W rzece znaleziono martwą osobę. Założono, że wpadła ona tam przypadkowo, a rany na głowie były spowodowane przez kamienie i inne twarde przedmioty znajdujące się w wodzie. Ale ktoś wpadł na pomysł, aby zrobić szkic butów ofiary i pójść za śladem na brzegu. Doszedł on do miejsca, gdzie musiała mieć miejsce bójka - ziemia była zdeptana, gałązki krzaków wzdłuż brzegu połamane, a ponadto odkryto ślady butów dwóch innych osób. Ludzie ci nigdy nie zostali znalezieni, ale po tym odkryciu stało się prawie pewne, że popełniono morderstwo (zobacz Baden-Powell [43])."

Metoda zabezpieczenia opisanych śladów nie nadąża za najnowszą wiedzą sądową, ale historia ta pokazuje znaczenie odcisków butów lub stóp jako potencjalnego dowodu. Odciski stóp i butów wnoszą cenne informacje do wyjaśnienia przestępstwa - np. sposób chodzenia lub (anatomiczną) charakterystykę stóp, a szczególnie butów i ich podeszw [3].

W tym kontekście również ślady samochodów mogą mieć cechy charakterystyczne. Ważne są, przykładowo, takie cechy jak uszkodzenia, naprawy lub zużycie opon [3].

Jak już wspomniano, szkic - narysowany w zacytowanej wcześniej historii, jest historyczną procedurą zabezpieczania śladów [3]. Najnowocześniejsze metody klasyfikowane są zgodnie z rodzajem śladu. Rozróżniane są ślady wgłębione i powierzchniowe.

Poszukiwanie i zabezpieczanie śladów powierzchniowych

Ślady powierzchniowe powstają przez przeniesienie przez buty, stopy lub opony przylegających do nich substancji na stałe, gładkie podłoże [44].

Utajone odciski gołych stóp można ujawnić omawianymi już substancjami adhezyjnymi lub zabezpieczyć przez przeniesienie ich przy pomocy taśmy adhezyjnej [3].

Specjalny film żelatynowy jest polecany zwykle do odwzorowania śladów butów [45, 53]. Film ten umieszcza się na powierzchniowym śladzie gdzie adsorbuje on substancje podłoża.

Istnieją specjalne procedury do wgłębień (lub utajonych odcisków) na dywanach [47]. Metoda fizyczna tego rodzaju wykorzystuje ładowanie elektrostatyczne powierzchni podczas chodzenia. Ślady są ujawniane przez maleńkie, lekkie kuleczki. Inną procedurą jest tak zwana holografia interferencyjna, która ukazuje niewidzialne odciski stop na dywanie. Dwa hologramy zrobione na tej samej kliszy fotograficznej uwidaczniają odciski stóp.

Ślady opon odczytuje się przez wzbudzenie ich (a raczej ich zmiękczaczy) światłem UV, aby uzyskać fluorescencję (zobacz eksperyment - Lipscher [18]). Dobre wyniki otrzymuje się na betonie i płytach chodnikowych. Ślady asfaltu lub smoły nie dają się rozpoznać, ponieważ te podłoża są fluorescencyjne same w sobie [47].

Zabezpieczanie śladów wgłębionych

Ślady wgłębione butów, stóp lub opon mogą być tworzone w miękkich, plastycznych substancjach np. w piasku lub miękkiej glebie. Odwzorowanie takich śladów staje się niezbędne, ponieważ zabezpieczenie oryginału jest praktycznie niemożliwe. Otrzymuje się trójwymiarowe lustrzane odbicie, które ma taką samą wartość dowodową jak oryginalny ślad [17]. Zwykle do odlewów używa się gipsu zmieszanego z wodą [3].

Przed właściwym odlaniem ślad musi być utrwalony. Do tego celu używa się lakieru do włosów, lakieru bezbarwnego lub etanolowego roztworu szalaku [3, 17]. Tworzą one cienką, stałą warstwę zapobiegającą uszkodzeniom podczas wlewania masy gipsowej do śladu.

Materiałem do odlewów może być tak zwany "normalny" gips paryski (gips bezwodny) (np. "Molto-fill" lub podobne produkty) lub gips dentystyczny [17]. Gips dentystyczny jest najlepszy, ponieważ pozostaje płynny w czasie stosowania, rozszerza się bardzo powoli i nie nagrzewa się w czasie wiązania, tworząc gładką, nieporowatą powierzchnię [48, 49]. Te szczególne właściwości można również otrzymać przez dodatek tak zwanych środków zawieszinowych. Na przykład rozpuszczalna w wodzie żywica melaminowa dodana do masy gipsowej powoduje poprawienie jej płynności [50].

Reakcja siarczanu(VI) wapnia-woda(2/1) z wodą dająca dwuwodny siarczan(VI) wapnia jest odpowiedzialna za wiązanie wszystkich rodzajów gipsu.

Ślady narzędzi

Często klasyczni włamywacze dostają się do swych celów przy użyciu siły, stosując przy tym wszelkie rodzaje narzędzi. Dla nauki sądowej otwiera się nowy zbiór śladów - ślady narzędzi.

Według Pohla [2], śladami narzędzi są "wgłębienia lub odciski narzędzi, których używał sprawca na miejscu przestępstwa i w jego pobliżu".

Ich forma lub wygląd pozwalają nam rozróżnić:

- (1) Ślady odbić i kształtów
- (2) Ślady przesuwania, drapania i nacinania
- (3) Ślady ściskania i odcinania
- (4) Ślady cięcia i wiercenia
- (5) Ślady rąbania, strugania i przecinania
- (6) Formy specjalne: zmiany znaków wytwórcy.

W praktyce policyjnej dziedzina ta obejmuje identyfikację narzędzi na podstawie charakterystycznych kształtów, badanie zabezpieczeń (zamków, itp.), maszyn i narzędzi, jak również odtworzenie numerów producenta na pojazdach, broni itp. [44].

Dla zabezpieczenia śladów szczególnie ważne są procedury odlewowe oparte na użyciu silikonu i technologii trawienia do odtwarzania usuniętych lub zmienionych numerów producenta.

Odlewy silikonowe

W przypadku, kiedy nie da się zachować oryginalnego śladu musi być zastosowana technika odlewu – podobna do tych, stosowanych przy odciskach butów, stóp i opon. Jednakże przy zabezpieczaniu śladów narzędzi (głównie na trwałych podłożach), sprawdziły się materiały oparte na gumie silikonowej, a nie gips [3].

Gumy silikonowe składają się głównie z polidiorganosiloksanów ($-R_2SiO-$, gdzie R = reszta organiczna), które mogą być doprowadzone do stanu elastycznego - jak w gumie, przez reakcję sieciowania. Nazwa siloksany odnosi się do wiązania Si-O-Si. Gumy silikonowe zawierają środki wzmacniające takie, jak wypełniacze (np. tlenek krzemu) i barwniki dla polepszenia dokumentacji fotograficznej. Sieciowanie (wulkanizacja) zachodzi w temperaturze pokojowej. Z tego powodu silikony te nazywa się również zimnowiązącymi lub masami silikonowymi RTV- (ang. *room temperature vulcanising* – wulkanizacja w temperaturze pokojowej). Produkty dostępne na rynku są układami dwuskładnikowymi (RTV-2), co oznacza, że wulkanizacja zachodzi tylko po dodaniu środka sieciującego ("utwardzacza"). Są one mieszaniną estrów kwasu krzemowego (np. krzemianu etylu) i reagentów organocynowych. Reakcja sieciowania zachodzi przez tworzenie mostków Si-O-Si z $-Si-O-R$ i $Si-OH$ z wydzielaniem alkoholi.

Chemiczne właściwości tych produktów wyjaśnia pełna nazwa: sieciowana kondensacyjnie guma silikonowa RTV-2 [31, 51, 52].

Zmiany numeru producenta

Pojazdy, broń i klucze do zamków są zwykle przedmiotami z unikatowym oznakowaniem w formie liter i cyfr, tzw. oznakowaniem seryjnym – w przypadku broni – oznaczeniami prób lub znakami odstrzeliwania. Pozwala ono na

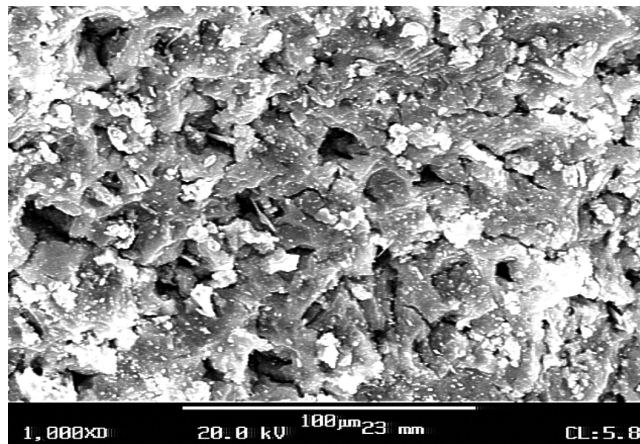
identyfikację obiektu, a w większości przypadków również na identyfikację jego właściciela.

Jeśli taki obiekt został użyty do przestępstwa, sprawca często zmienia widoczne ślady wypełniając, rozwiercając, ścierając lub rozbijając oryginalny numer lub niszcząc inne znaki.

Aby odtworzyć oryginalny znak nauki sądowe stosują w takich przypadkach trawienie metalograficzne [2] (nazywane również "kontrastowaniem", zobacz Petzow [53]).

Procedura ta uwidacznia zmiany w strukturze materiału. Zmiany te powstały podczas wykonywania znaku na metalu - środki utleniające reagują z różnymi częściami powierzchni metalu z różną szybkością. Dzieje się tak, ponieważ ziarna/struktura powierzchni różni się tam, gdzie metal był zniekształcony przez wyłaczanie/wypełnianie, a pozostałe obszary pozostają niezmienione. Badanie powierzchni polega na różnicach potencjału, które tworzą się naturalnie pomiędzy różnymi obszarami [53].

Rys. 7 przedstawia obraz, ze skaningowego mikroskopu elektronowego, powierzchni glinu po traktowaniu środkiem trawiącym - 10% roztworem wodorotlenku sodu.



Rys. 7: Powierzchnia glinu po potraktowaniu 10% roztworem wodorotlenku sodu.

CYTOWANA LITERATURA

- 1] K. D. Pohl, Handbuch der Naturwissenschaftlichen Kriminalistik, Heidelberg 1981
- [2] A. Maehyl, L. Strömberg, Chemical Criminalistics, Springer Verlag, Berlin 1981
- [3] W. Burghard, H.-W. Hamacher (ed.), Lehr- und Studienbriefe Kriminalistik Nr. 2, Scientific criminalistics, Hilden/ Rhld. 1993
- [4] BKA Informationen aus dem "Folienpool KT", Stand: April 1999
- [5] T. Peppersack, K. Baumann, Die Kriminaltechnik, Kriminalistik 52 (1998) 665-672
- [6] M. Benecke, Kriminalbiologie, Bergisch Gladbach 1999
- [7] H. Patscheider, H. Hartmann, Leitfaden der Rechtsmedizin, Bern, Göttingen, Toronto, Seattle 1993
- [8] W. Helbig, Forensic chemistry Teil I, Sektion Kriminalistik der Humboldt-Universität Berlin, Lehrmaterial 1988
- [9] Kriminaltechnisches Institut des Bundeskriminalamts (ed.), Darstellung ausgewählter Untersuchungsverfahren anhand von Kriminalfällen, Wiesbaden 1996
- [10] W. Zirk, G. Vordermaier, Kriminaltechnik und Spurenkunde, Lehrbuch für Ausbildung und Praxis, Stuttgart, München, Hannover, Berlin, Weimar, Dresden 1998
- [11] W. Burghard, H.-W. Hamacher (ed.), Lehr- und Studien-briefe Kriminalistik Nr. 6, Erkennungsdienst, Dactyloscopy; Melde- und Auswertungsdienst, Hilden/ Rhld. 1989
- [12] L. Strobel, Der Fall Jesus, Asslar 1999
- [13] Landeskriminalamt Thüringen, Kriminaltechnik, Dactyloscopy, <http://www.polizei.thueringen.de/lka/index.html>, Przegłądano 01.06.01
- [14] Bundeskriminalamt, Erkennungsdienst, <http://www.bka.de/about/text.html>, Zugriff 23.04.01
- [15] Fa. H. Stöckle, Katalog 98.09
- [16] H.-H. Huelke, Spurenkunde, Sicherung und Verwertung von Tatortspuren, Heidelberg, Hamburg 1977
- [17] W. Burghard, H.-W. Hamacher (ed.), Lehr- und Studien-briefe Kriminalistik Nr. 22, Spurenkunde I, Hilden/ Rhld. 1997
- [18] J. Lipscher, Chemie und Verbrechen, ChiuZ 32 (1998) 143-149

- [19] Fa. BVDA International B.V., Amino acid reagents,
http://www.bvda.com/EN/sect1/en_1_8a.html, Przegłądano 02.03.01
- [20] Fa. BVDA International B.V., DFO,
http://www.bvda.com/EN/sect1/en_1_8b.html, Zugriff 02.03.01
- [21] Fa. BVDA International B.V., 1,2-IND,
http://www.bvda.com/EN/sect1/en_1_8c.html, Przegłądano 02.03.01
- [22] Fa. BVDA International B.V., 1,2-Indanedione,
http://www.bvda.com/EN/prdctinf/en_ind_1.html, Przegłądano 02.03.01
- [23] Fa. BVDA International B.V., 5-Methylthioninhydrin,
http://www.bvda.com/EN/prdctinf/en_mtn_1.html, Przegłądano 02.03.01
- [24] S. Bartko, Dactyloscopic Spuren auf Papier, Kriminalistik 54 (2000) 405-407
- [25] H. Auterhoff, J. Knabe, H.-D. Höltje, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, Stuttgart 1999
- [26] B. Breuer, H. Breuer, Reaktionsmechanismus der Ninhydrinprobe, PdN-Ch. 45 (1996) 3, 18-20
- [27] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, Organische Chemie, Weinheim, New York 1986
- [28] E. Merck, Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie, Darmstadt 1970
- [29] BVDA International B.V., Ruhemann's purple complexation with zinc,
http://www.bvda.com/EN/popup/rp_zncl2.html, Przegłądano 29.05.01
- [30] Federal Criminal Police Office (BKA), Aktuelle Methoden der Kriminaltechnik und Kriminalistik, Wiesbaden 1995
- [31] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Stuttgart, New York 1995
- [32] J. Almog, A. Gabay, A Modified Super Glue Technique, Journal of Forensic Sciences, 1 Jan. (1986) 250-253
- [33] H. J. Kobus, R. N. Warren, M. Stoilovic, Two simple staining procedures which improve the contrast and ridge detail of fingerprints developed with "Super Glue" (Cyanoacrylate Ester), Forensic Science International, 23 (1983) 233-240
- [34] Fa. BVDA International B.V., Cyanoacrylate staining solutions,
http://www.bvda.com/EN/sect1/en_1_9b.html, Przegłądano 02.03.01
- [35] F. Schleyer, I. Oepen, Leitfaden der gerichtlich-medizinischen Blutspuren-Untersuchung, Lübeck 1977
- [36] H. Brandl, Nachweis okkultur Blutspuren in der Forensischen und Klinischen Chemie, MNU 47 (1994) 226-233
- [37] Fa. BVDA International B.V., Staining of traces in blood,
http://www.bvda.com/EN/sect1/en_1_11a.html, Przegłądano 02.03.01

- [38] K. Lübke, E. Schröder, G. Kloss, Chemie und Biochemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine II, Stuttgart 1975
- [39] F. Hecht et al., Methoden der Analyse in der Chemie, Band 10, Frankfurt a.M. 1968
- [40] P. Böck (Ed.), B. Romeis, Mikroskopische Technik, München, Wien, Baltimore 1989
- [41] Fluka, Riedel-de Haën®, Laborchemikalien und analytische Reagenzien, Katalog 1999/2000
- [42] F. S. Groth, et al., Two new staining procedures for quantitative estimation of proteins on electrophoretic strips, *Biochim. Biophys. Acta*, 71 (1963) 377-391
- [43] R. Baden-Powell, Pfadfinder, Düsseldorf 1977
- [44] J. Brack, N. Thomas, Kriminaltaktik, Stuttgart, München, Hannover 1983
- [45] G. Lehmann, Schuhspuren-Ungenutzte Chancen des Sach-beweises?, *Kriminalistik* 51 (1997) 188-192
- [46] Fa. BVDA International B.V., Finger- and footprint gelatin lifters, http://www.bvda.com/EN/sect1/en_1_2a.html, Przglądano 02.03.01
- [47] B. H. Kaye: Mit der Wissenschaft auf Verbrecherjagd, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 1997
- [48] W. Wisser, S. Bruchmann, Anforderungen an Dentalgipse in der zahnärztlichen Prothetik, <http://www.uni-marburg.de/zahnmedizin/papers/MATERIAL/GIPSTAG/ab25.htm>, Przglądano 08.03.01
- [49] Fa. SIGAN Germany Dentalprodukte, Produkt-informationen, <http://www.sigadent.de>, Przglądano 11.04.01
- [50] J. Wolf, K. M. Lehmann, Wechselwirkung zwischen Stellmittel und Subhydrat, Einfluß auf die Figindezeit, <http://www.uni-marburg.de/zahnmedizin/papers/MATERIAL/GIPS/STELL/ergeb.htm>, Przglądano 08.03.01
- [51] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, Weinheim, Basel, Cambridge, New York 1988
- [52] Fa. H. Stöckle, Produktinformation Silmark, Sicherheitsdatenblätter Silmark und Silmark Härterpaste
- [53] G. Petzow, Metallographisches, keramographisches, plasto-graphisches Ätzen, Berlin, Stuttgart 1994
- [54] Archiv des Zentrums der Rechtsmedizin/ Frankfurt a.M.



Praca ta jest chroniona przez Creative Commons Attribution-Noncommercial-No Derivative Works 3.0 Unported License. Aby zobaczyć kopię licencji odwiedź stronę <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/> lub wyślij list na adres Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA.