

在化学教学中推广科普知识 ——以趣谈指纹显现技术为例

张婧懿¹, 李颖超¹, 李忠¹, 张瑛², 王燕燕², 辛国斌², 刘华², 李荀^{1,*}

¹ 山东大学药学院, 教育部天然产物与化学生物学重点实验室, 济南 250012

² 北京市公安局, 公安部法庭毒物分析重点实验室, 北京 100192

摘要: 指纹是公认的法庭科学“证据之首”, 指纹显现技术是寻找指纹的第一步, 也是关键步骤。笔者在本科生通选课程“化学与现代社会”的“化学与刑事技术”一章中, 采用翻转课堂和基于小组学习(Team-Based Learning, TBL)的授课方式, 鼓励学生将指纹拟人化成为一名面孔多变的“怪盗”, 将各种指纹显现技术人格化为指纹显现技术部的侦查员, 以趣谈的形式介绍了几种指纹显现技术中所涉及的化学原理, 丰富了学生对指纹显现技术科学认识的同时, 提高了其科学素养和学习兴趣。

关键词: 指纹显现; “502”胶熏; 茚三酮; 京尼平; 8-羟基喹啉

中图分类号: G64; O6

Disseminating Scientific Knowledge Using Chemistry Teaching: Exemplified by the Chemical Principles of Fingerprint Manifestation

Jingyi Zhang¹, Yingchao Li¹, Zhong Li¹, Ying Zhang², Yanyan Wang², Guobin Xin², Hua Liu², Xun Li^{1,*}

¹ Key Laboratory of Chemical Biology (Ministry of Education), School of Pharmaceutical Sciences, Shandong University, Ji'nan 250012, P. R. China.

² Key Laboratory of Forensic Toxicology, Ministry of Public Security, Beijing 100192, P. R. China.

Abstract: Fingerprint can be widely acknowledged as the “first evidence” of forensic science, in which fingerprint manifestation is the first and also the most important step to discover latent fingerprint. Flipped classroom and team-based learning modes have been implemented in the chapter of “chemistry and criminal science and technology” of Chemistry and Society course. Students were encouraged to consult relevant references in advance and participated in the team discussion in class. Herein, the fingerprint is personified into a “mysterious thief” with multiple faces, while various fingerprint display technologies are personified into investigators of the fingerprint department. Collectively, this teaching strategy can popularize the chemical principles of several fingerprint techniques to students, enrich their scientific understanding of the fingerprint display technology, and improve their scientific quality and learning interests.

Key Words: Fingerprint display technology; Cyanoacrylate fuming; Ninhydrin; Genipin; 8-Hydroxyquinoline

收稿: 2019-10-11; 录用: 2020-02-12; 网络发表: 2020-02-27

*通讯作者, Email: tjulx2004@sdu.edu.cn

基金资助: 公安部法庭毒物分析重点实验室开放课题(2019FTDWF01); 教育部在线教育研究基金(2017YB144); 山东大学齐鲁医学院教改项目(qlyxjy-201723); 山东大学药学院教改项目(sy20172402)

2016年,习近平总书记在“科技三会”上强调:科技创新与科学普及是实现创新发展的两翼,两者的地位同等重要。化学与现代社会是笔者面向全校本科生开设的一门专业通识课,该课程围绕着当今社会热点问题和人们普遍关注的话题,如新能源、新材料、医药健康、信息技术、环境、刑事技术、传统文化等诸多领域,以学生喜闻乐见的方式科普其中所涉及的化学知识。笔者在教学过程中将上述热点问题设置为独立章节,讲授过程注重将知识性、趣味性、科普性融于一体,受到学生的广泛喜爱,每年选课人数都基本满员。

如图1所示,笔者以“化学与刑事技术”一章为例简述授课模式。首先,笔者给学生建议几个刑事技术领域与化学相关的热点话题,如指纹显现、DNA鉴定、毒物/爆炸物检测、酒精/毒品鉴别等。其次,学生自主选择感兴趣的主题作为研究内容,或者自拟研究内容,形成不同的TBL主题学习小组。同时为了充分调动学生的学习积极性和主动参与性,每组设组长和副组长各一名,以组织成员有效分析归纳主题内容。再次,组内成员根据分工任务,通过合作查阅相关资料、收集素材,讨论研判后形成最终方案。最后,在课堂上进行基于翻转课堂的信息共享学习。实践证实,这种学习模式能显著提高学生解决问题、发展高层次思维、团队合作、组织利用时间、获取评价信息及自主学习能力。

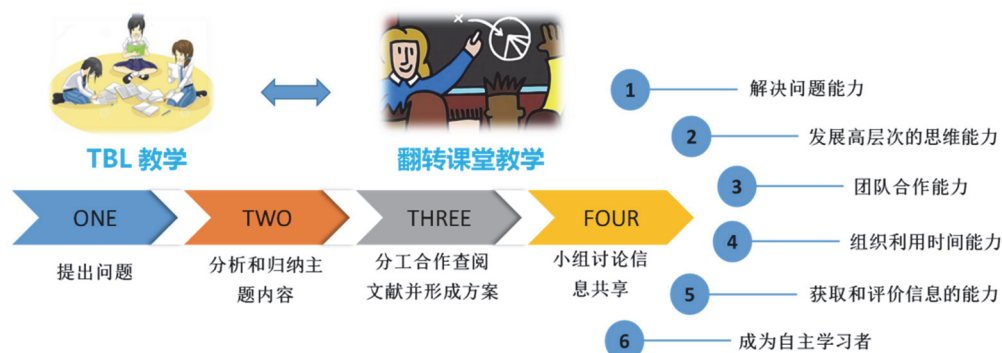


图1 基于TBL和翻转课堂的“化学与现代社会”教学模式

笔者经梳理各TBL小组的研究内容,认为将指纹显现技术拟人化为侦查员,将包含可见指纹、潜指纹、压痕指纹在内的各种指纹比喻为令刑事侦查员们敬畏又头疼的“怪盗”方案很有创意。正如方案中所述:所谓“魔高一尺而道高一丈”,随着指纹显现技术部门的成立,供职其中的化学、物理或生物侦查员们总能通过自己的方法令这些肉眼难以辨别的“指纹怪盗”无处遁形,从而破获一桩桩奇案。基于此,本文介绍了“指纹怪盗组”的研究内容,重点介绍其中的化学方法和化学原理。

1 部门元老——硝酸银法

硝酸银法的使用标志着指纹显现技术研究的开端,其历史可要追溯到1877年。法国医生Aubert在研究皮肤病与腺体分泌过程中,无意间发现硝酸银能显现出汗液指纹,成为创立指纹显现技术的第一人^[1]。硝酸银法配方简单,操作方便,也正是硝酸银法的出现才促成了指纹显现技术部的成立。这是因为银离子可以与人体汗液中的氯离子反应生成氯化银,在强光照射下氯化银可分解出棕黑色、可吸附于手印纹线上的银颗粒,从而使“指纹怪盗”得以显现。

硝酸银法能一直成为部门元老且未随着显现技术的发展被淘汰可是不无道理的。在指纹显现技术部供职的一百多年来,他勤勤恳恳、任劳任怨,对于揪出在纸张、本色木材等检材表面的指纹“怪盗”可是一把好手。尤其是在火灾、爆炸等高温环境下,指纹痕迹上人体遗留的氨基酸、蛋白质、脂肪酸等内源性物质已遭到严重破坏,但性质稳定的氯化钾、氯化钠等无机盐则被留下,正是硝酸银能大显身手的绝佳时机^[2]。但随着光照时间的推移,不断增多的银颗粒会使手印变黑而影响辨别,因此使用该法时要把握好曝光时间和曝光量,以获取最佳显现效果。

2 人气侦查员——“502”胶熏显法

“502”胶的主要成分为 α -氰基丙烯酸乙酯，强吸电子的腈基($-\text{CN}$)在指纹汗液中微量水的引发下易发生聚合反应(图 2)，所形成的乳白色聚合物能迫使指纹“怪盗”显现出来，但该方法仅适用于深色背景检材。对于对比度不明显的检材，通常借助荧光或结晶紫等发光染料，使其在紫外或激光下产生荧光，以弥补对比度不足的缺陷^[3]。邵银林等^[4]的研究表明，用对二甲氨基苯甲醛和 4,6-二氯-5-嘧啶甲醛等有色物质与“502”胶同步熏染后，可显著提高显现效率。

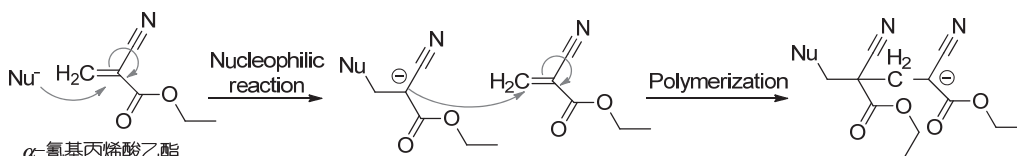


图 2 “502”胶熏显法的反应机理

3 行业楷模——茚三酮及其同系物 DFO 法

茚三酮即苯并戊三酮，化学名为 2,2-二羟基二氢茚-1,3-二酮，可与 α -氨基酸反应生成稳定的紫色物质——鲁赫曼紫(图 3)，是目前应用最广泛的指纹显现试剂。茚三酮法显现效果立竿见影，尤其能够对同行们搞不定的纸张、纸板、木材等渗透性客体上的“指纹怪盗”进行精确地捕捉，即使是潜逃几个月甚至几年的“指纹怪盗”也不在话下^[5]。

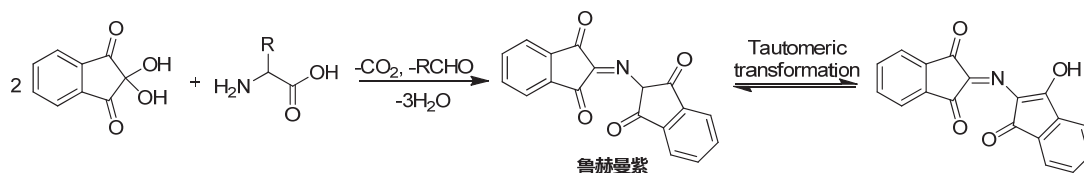


图 3 茚三酮与氨基酸反应显色的机理

但由于鲁赫曼紫遇水易潮解，遇高温也易分解，且对深色及复杂背景灵敏度不高，研究者们试图通过将鲁赫曼紫与金属盐进行二次反应，形成有荧光的络合物来提高灵敏度(图 4)。但这种操作不仅增加了繁琐的合成步骤，而且配位反应会受温度和酸度的影响，生成具有不同颜色的络合物，给鉴别和显色带来不确定性。因此，目前的研究更倾向于合成新型茚三酮同系物，同时不经二次处理就能产生强烈荧光的物质来提高显现灵敏度，这其中优秀的代表当属 1,8-二氮杂茚-9-酮(1,8-diazafluoren-9-one, DFO)。

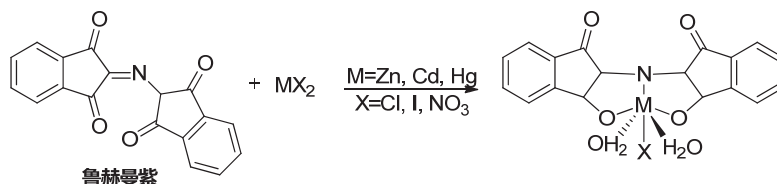


图 4 茚三酮与氨基酸形成的鲁赫曼紫可与金属进行反应形成有颜色的荧光络合物

DFO 是美国科学家 Grigg 等^[6]于 1990 年报道的茚三酮衍生物，其反应机理与茚三酮类似，但显现灵敏度更高，可与氨基酸反应生成淡粉色物质(图 5)，并在氩离子激光的激发下形成较强荧光。与茚三酮法相比，DFO 法优点是不需要进行二次处理即可在室温下显示很强的荧光，缺点是需要特殊光源且在加热下才能显现颜色，价格也比茚三酮昂贵。

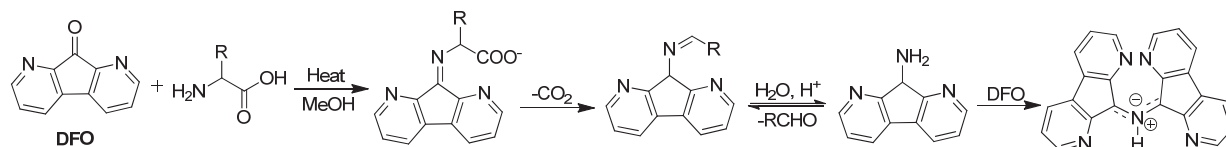


图5 DFO与氨基酸反应显色的机理

4 行业老手——碘熏法

碘熏法操作简单，只需加热碘晶体使之成为紫色的碘蒸气，喷洒在指纹印记处，根据“相似相溶”原理，指纹中的油脂与碘产生粘附吸收而显现出棕黄色。适用于多种纸张、木材、涂料墙面等渗透性或非渗透性客体上血液、油脂指印的显现，不论指纹新鲜陈旧，都有较好的显现效果，成为处理需长时间保留的公文、信封、贵重文物上的浅指纹的首选方法。碘熏法也可与其他指纹显技术提供预检支持，简单却无可替代。但碘熏法处理后显现的指纹并不能长时间保存，碘蒸气还因有刺激气味而对人体有害，目前多采用 $0.01\text{--}0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘/乙醇溶液代替碘蒸气，极大地避免了碘蒸气对人体的伤害^[7]。刘丽等^[8]的研究还表明，在碘中加入锌粉的“碘锌手印显现法”可促进碘与手印中不饱和脂肪酸的加成反应，进而增长了所显现指纹的保存时间及指纹显现的清晰度。

5 荧光达人——8-羟基喹啉法

8-羟基喹啉能与汗液中的钠、钾、钙等 30 多种阳离子络合生成具有荧光的配合物，因而在指纹显现领域也有应用，可应用于镀锌铁板、白色陶瓷等材料上浅指纹的显现^[9]。与碘熏法类似，该法保存显现指纹的时间也较短，约有 24 h。王悦辉等^[10]基于在 8-羟基喹啉铝与纳米银形成的稳定体系中加入荧光猝灭释放剂——氯离子可使荧光增强这一现象，考虑到手汗中也有氯离子，由此他们将具有较强荧光的“纳米银-8-羟基喹啉铝”体系应用于指纹显现，收效显著。

6 后起之秀——京尼平法

上述诸位侦查员虽贡献巨大，但也存在自身毒性危害人体健康等问题，因此近年来人们试图寻找更安全的天然来源的显现剂，京尼平(genipin)法由此应运而生。京尼平为提取自梔子果实的环烯醚萜葡萄糖苷(京尼平苷)经 β -葡萄糖苷酶水解后的产物，本是一种优良的生物交联剂，可与蛋白质等通过交联反应制作人造骨骼等生物材料。2004 年，以色列 Almog 等^[11]首次提出京尼平可作为一种指纹显现剂，其所含有的活性官能团(羟基、酯基、烯基)可以与指纹中的氨基酸发生交联反应，生成肉眼可见的蓝紫色荧光物质——梔子蓝色素，尤其适合各类纸质检材的汗潜指纹的鉴定。陆新等^[12]的研究表明，与茚三酮和 DFO 法相比，京尼平法在人民币及复印纸上显现指纹的清晰度更高。

京尼平显现的反应机理在不同 pH 条件下不尽相同。具体来讲，在 $\text{pH} \leq 7$ 的酸性和中性条件下，氨基酸上的氨基亲核进攻京尼平 C-3 位烯碳原子使二氢吡喃环打开，而后氨基 N 亲核进攻醛基中间体上的 C 原子，羟基离去，形成杂环胺。在 $\text{pH} > 7$ 的碱性条件下，京尼平的环并未打开，氨基酸上的氨基仅亲核进攻京尼平 C-11 酯基碳原子，而后脱去一分子甲醇生成目标物(图 6)。

7 物理助手——固态发光碳纳米粒子法

不同于传统荧光试剂久置后会影响显现结果的缺陷，固态发光碳纳米粒子为无定形碳结构，结构稳定，可长时间放置而不影响效果。此外，固态发光碳纳米粒子安全无毒，依靠静电作用或化学反应与手印中的氨基酸、汗渍油脂结合，在紫外照射下可显现出蓝绿色荧光。王桂萍等^[13]的研究表明，即使是在有多重荧光背景的不同客体材料上进行指纹显现，固态发光碳纳米粒子法也可清晰显现出指纹结构。对于遗留数日甚至数周的旧指纹，即使氨基酸、油脂等已分解消失，也能较清晰显现出指纹。

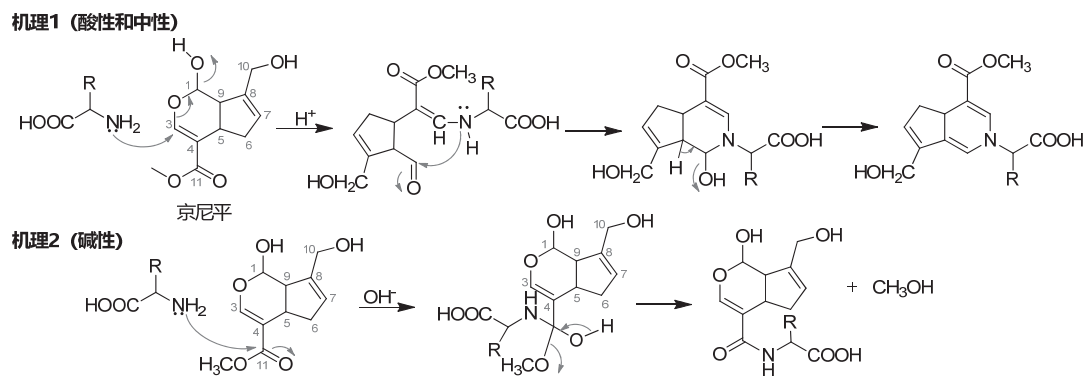


图6 京尼平与氨基酸交联反应的两种可能机理

8 结语

纵使指纹“怪盗”们隐身术再超强，只要留下痕迹，指纹显现技术部门各个高手们就有办法使“怪盗”们显现出来而无处可藏。随着更多、更灵敏的新型指纹显现技术的不断涌现，他们正朝着建设高效、简便、友善、环保的“四佳”刑事侦查部门而努力。

参考文献

- [1] 陈艳, 张春静, 高东梅, 杨帆, 韩冬雪, 牛利. 应用化学, **2011**, 28 (10), 1009.
- [2] 徐敏, 王海涛. 刑事技术, **2009**, No. 4, 17.
- [3] 孙洪波, 杨克祥. 刑事技术, **2005**, No. 6, 9.
- [4] 邵银林, 高文渊, 张小红, 汤日元, 钟平. 化学试剂, **2014**, 36 (6), 361.
- [5] 赵雅彬, 党刚利, 李卓容, 郭威. 化学研究与应用, **2019**, 31 (8), 1401.
- [6] Exline, D. L.; Wallace, C.; Roux, C.; Lennard, C.; Nelson, M. P.; Treado, P. J. *J. Forensic Sci.* **2003**, 48 (5), 1.
- [7] 李浩, 曲会英, 潘红, 李瑾, 刘赫达. 刑事技术, **2019**, No. 4, 332.
- [8] 刘丽, 罗强, 张丽梅. 刑事技术, **2008**, No. 4, 28.
- [9] 田威任, 陈欢, 王利华, 王晟, 卢丹. 广东化工, **2015**, 42 (4), 4.
- [10] 王悦辉, 周济, 石士考. 无机化学学报, **2006**, 22 (9), 1579.
- [11] Almog, J.; Cohen, Y.; Azoury, M.; Hahn, T. *J. Forensic Sci.* **2004**, 49 (2), 1.
- [12] 陆新, 曾爽. 警察技术, **2013**, No. 1, 26.
- [13] 王桂萍, 张平, 王桂燕. 高等学校化学学报, **2019**, 40 (12), 2583.