

Gdańsk, 23.08.2018r.

**dr hab. Jolanta Kumirska, prof. UG**

### RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Róży Starczak pt. *„Ocena zmian barwy wyrobów bawełnianych poddanych procesowi kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym na potrzeby badań sądowych”* wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Pawła Kościelniaka oraz dr hab. Jolanty Wąs-Gubały, prof. IES.

Przedłożona rozprawa doktorska Pani mgr Róży Starczak pt. *„Ocena zmian barwy wyrobów bawełnianych poddanych procesowi kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym na potrzeby badań sądowych”* przygotowana w postępowaniu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk chemicznych, dyscyplina chemia, lokuje się na styku chemii analitycznej i towaroznawstwa przemysłowego, a dotyczy identyfikacji zmian zachodzących w degradowanym materiale włókienniczym z wykorzystaniem metod mikroskopowych i spektrofotometrycznych. Głównym celem pracy było określenie stopnia destrukcji dzianin bawełnianych i tworzących je włókien w środowisku glebowym aby móc określić ich wartość jako potencjalnych dowodów rzeczowych w sprawie sądowej. Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Pawła Kościelniaka w ścisłej współpracy z Instytutem Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie (drugim promotorem rozprawy doktorskiej jest Pani dr hab. Jolanty Wąs-Gubały, profesor IES).

Problem naukowy przedstawiony w pracy dotyczy najczęściej analizowanych w laboratoriach kryminalistycznych śladów kryminalistycznych jakimi są fragmenty wyrobów włókienniczych lub wchodzące w ich skład pojedyncze włókna. W przypadku tych ostatnich, należy ustalić ich cechy i właściwości fizykochemiczne oraz porównać z włóknami pochodzącymi ze znanego źródła (np. z odzieży podejrzanego). Istotną rolę w takich badaniach odgrywa barwa analizowanego obiektu. Jednym z głównych problemów obecnie wydawanych ekspertyz bazujących na technikach spektroskopowych jest częsta niejednoznaczność wyników, spowodowana tym, iż materiał porównawczy jest zabezpieczony przez organy ścigania po upływie pewnego czasu od zdarzenia. Znajomość zmian następujących w barwie włókien w trakcie dalszego użytkowania odzieży bądź też celowego działania sprawcy w celu zacierania śladów przestępstwa (np. poprzez zakopanie ubrań zwłok ludzkich w ziemi) może mieć kluczowe znaczenie dla oceny zgodności materiału dowodowego i porównawczego, a tym samym właściwego rozstrzygnięcia sprawy. Tematyka pracy niniejszej rozprawy doktorskiej jest zatem aktualna i istotna i obejmuje ocenę zmian barwy wyrobów bawełnianych i pojedynczych tworzących je włókien pod wpływem kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym.



Przedstawiona do oceny praca doktorska składa się z 166-stronicowego opracowania pisemnego i załącznika w formie płyty CD zawierającego pełną dokumentację wykonanych analiz (48 załączników na 137 stronach). Manuskrypt zawiera klasyczne rozdziały: *Wykaz najważniejszych oznaczeń i skrótów*, *Wstęp*, *Część literaturowa*, *Część doświadczalna*, *Wyniki i dyskusja*, *Wnioski*, *Bibliografia*, *Streszczenie* i *Abstract* oraz rzadziej występujące: *Wykaz tabel i rysunków*, *Wykaz załączników*. W części literaturowej rozprawy doktorskiej obejmującej 46 stron maszynopisu, Pani mgr Róża Starczak w ciekawy i przystępny sposób przedstawiła podstawowe informacje na temat materiałów włókienniczych, pojęcia barwy i jej postrzegania, krótko scharakteryzowała barwniki i omówiła proces barwienia materiałów włókienniczych. Autorka dysertacji omówiła ponadto istotne zagadnienia dotyczące postrzegania włókien jako śladów kryminalistycznych, zaprezentowała metody fizykochemiczne stosowane do identyfikacji i porównywania włókien do celów sądowych oraz przedstawiła aktualny stan wiedzy na temat mikrobiologicznego rozkładu (biodeterioracji) celulozowych materiałów włókienniczych w środowisku glebowym. Najważniejsze konkluzje z analizy danych literaturowych zawarła w *Rozdziale 7. Wnioski z przeglądu literaturowego*. Ta część dysertacji jest interesująco przedstawiona przez Dyplomantkę i powinna być cennym materiałem wykorzystanym do dyskusji otrzymanych wyników, szczególnie *Rozdział 6*.

Część eksperymentalna to 21-stronicowe opracowanie rozpoczynające się od prezentacji celu i tez pracy (*Rozdział 8*), badań wstępnych z wykorzystaniem techniki MSP (*Rozdział 9*) oraz badań włókien bawełnianych poddanych procesowi kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym (*Rozdział 10*). Obiektami badawczymi było sześć dzianin bawełnianych o zbliżonej gramaturze, różniących się barwą (biała, pomarańczowa, czerwona, khaki, miętowa i czarna), wybarwionych barwnikami reaktywnymi, przy czym dwie z nich (w kolorze pomarańczowym i czerwonym) poddane były procesowi wykończenia. Kontrolowany proces biodegradacji tych próbek został przeprowadzony we współpracy z Katedrą Mikrobiologii Wydziału Towaroznawstwa i Zarządzania Produktem Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie przy zastosowaniu dwóch rodzajów gleb o odmiennej aktywności mikrobiologicznej: gleby aktywnej przygotowanej zgodnie z normą PN-EN ISO 11721-1:2002 oraz PN-EN ISO 11721-2:2005 (wysoka aktywność mikrobiologiczna) oraz piasku rzeczno-pobranego z prawego brzegu Wisły w Krakowie (niska aktywność mikrobiologiczna). Próbkę materiałów włókienniczych do badań były pobierane w momencie rozpoczęcia eksperymentu (0 doba) oraz po 3, 7, 10, 14, 16, 21 i 23 dobach jego prowadzenia. Do oceny zmian struktury wyrobów włókienniczych oraz dokonania charakterystyki powstałych w trakcie eksperymentów zmian/uszkodzeń Doktorantka wykorzystwała techniki mikroskopowe z użyciem mikroskopii stereoskopowej oraz spektrofotometryczne: z wykorzystaniem spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) z przystawką ATP oraz technikę mikrospektrofotometrii w zakresie widzialnym

i ultrafiolecie (MSP UV-Vis). Przed przystąpieniem do właściwych badań degradacyjnych Pani mgr Róża Starczak przeprowadziła badania wstępne w celu określenia przydatności techniki MSP UV-Vis do takich analiz wykorzystując do tego włókna bawełniane wybarwiane pojedynczym barwnikiem reaktywnym jak i wybarwiane mieszaniną barwników reaktywnych oraz włókna wełniane i poliamidowe wybarwiane tymi samymi barwnikami kwasowymi (gryfalanowymi). W większości przypadków opisy procedur analitycznych są jednoznaczne i czytelne, co świadczy o dobrym opanowaniu przez Doktorantkę warsztatu badawczego i umiejętności jego opisu w literaturze, aczkolwiek czasami cenne byłoby ich uzupełnienie (szczegóły w uwagach).

*Rozdział 11 Wyniki i Dyskusja* wsparty załącznikiem w formie płyty CD obejmuje 67 stron maszynopisu. Autorka dysertacji zdecydowała się na zastosowanie takiego samego schematu prezentacji wyników odpowiednio dla dzianiny niebarwionej (białej), dzianin wybarwianych barwnikiem reaktywnym (o barwie mętowej, khaki, czarnej) oraz dzianin wybarwianych barwnikami reaktywnymi i wykończonych (o barwie pomarańczowej i czerwonej). Doktorantka najpierw prezentowała wyniki analiz mikroskopowych, następnie spektrofotometrycznych. Taki układ tej części rozprawy doktorskiej sprawił, iż interpretacja wyników badań jest przejrzysta, czytelna i łatwa do śledzenia, aczkolwiek mogłaby być rozszerzona o szerszą dyskusję z danymi literaturowymi (szczegóły w uwagach). Po nim zamieszczone są 3-stronicowe wnioski (*Rozdział 12*) z przeprowadzonych badań. Można je podsumować następująco:

1. Doktoranta określiła przydatność technik mikroskopowych przy zastosowaniu filtrów wzbudzenia dla światła UV oraz dla światła widzialnego fioletowego, niebieskiego i zielonego, a także pomiarów spektrofotometrycznych do takich badań. Wykazała m.in., że biofilm tworzony przez mikroorganizmy wpływa na wyniki badań mikroskopowych oraz mikrospektrofotometrycznych. Udowodniła, że pochłanianie on promieniowanie głównie z zakresu UV, co może znacząco wpłynąć na kształt widm UV-Vis rejestrowanych za pomocą techniki MSP UV-Vis. Zaproponowała aby w przypadku analizy widm ATP IR normalizować je do pasma absorpcyjnego OH przy  $1204\text{ cm}^{-1}$  i o stopniu degradacji dzianiny wnioskować na podstawie wzrostu intensywności pasm przy  $1638\text{ cm}^{-1}$  i  $1541\text{ cm}^{-1}$  świadczących o obecności białek wytworzonych przez drobnoustroje.
2. Potwierdziła, że aktywność mikrobiologiczna środowiska glebowego ma decydujący wpływ na mechanizm, kinetykę i efekty zmian barwy tekstyliów oraz pojedynczych włókien. Degradacja wszystkich analizowanych włókien zachodziła szybciej w środowisku gleby aktywnej niż w piasku rzeczonym, przy czym stopień degradacji zależał nie tylko od rodzaju gleby, ale też rodzaju testowanego włókna i miejsca ułożenia włókien w nitce. Włókna znajdujące się na zewnątrz były znacznie szybciej atakowane przez drobnoustroje niż obecne w środku. Stopień nasycenia barwnikiem włókna wpływał

także na przebieg procesu degradacji. Dzianina pozbawiona barwnika (biała) degradowała najszybciej, nieco wolniej o najjaśniejszej barwie (miętowa), znacznie bardziej wytrzymałe były włókna o ciemniejszych barwach (dzianina czarna najbardziej stabilna). Udowodniła ponadto, że proces barwienia oraz proces wykończania wyrobu włókienniczego opóźnia proces degradacji dzianin bawełnianych.

3. Analiza próbek poddawanych najdłuższemu procesowi degradacji wykazała, że w żadnym przypadku degradacja materiału nie była na tyle znacząca aby uniemożliwić jego identyfikację.

Reasumując, rezultaty pracy doktorskiej wskazują jednoznacznie, że cel pracy został w pełni zrealizowany. Otrzymane wyniki określają kierunek i dynamikę tych zmian i mogą być wykorzystane w opiniowaniu dla potrzeb sądu i innych organów dochodzeniowych.

Uwagi / pytania, które nasunęły mi się podczas studiowania niniejszej rozprawy doktorskiej są następujące:

1. W wykazie najważniejszych oznaczeń i skrótów symbol „d” definiowany jest jako dzień/doba. Nie jest to jednak tożsame ponieważ doba w ujęciu chemii analitycznej/badań biologicznych standardowo obejmuje dzień (12 godzin ) i noc (12 godzin). Pojawia się zatem wątpliwość czy Doktorantka rzeczywiście pobierała próbki po upływie odpowiedniej liczby dób czyli o tej samej godzinie w danym dniu.
2. Dobór literatury (203 pozycji) wskazuje, że Autorka zna i potrafi krytycznie dokonać analizy literatury przedmiotu. Dziwi natomiast sposób cytowania literatury w tekście. Jeśli w rozdziale *Bibliografia* pozycje literaturowe zostały zaprezentowane w kolejności alfabetycznej podczas cytowania podaje się nazwisko/nazwiska autorów i rok publikacji, a nie numer ze spisu literatury. W efekcie w tekście manuskryptu cytowania rozpoczynają się od pozycji [2, 182] i w analogiczny sposób są kontynuowane.
3. Tekst jest napisany ładnym, merytorycznie poprawnym językiem, choć czasami zdarzają się niejasne sformułowania. Jako przykład podam fragment zdania ze strony 70: „*Hodowle danej dzianiny (o określonej barwie) prowadzono równolegle w dwóch pojemnikach zawierających: 1) glebę aktywną... 2) piasek rzeczny .....*”. Czy na pewno hodowle?
4. W *Rozdziale 10* Autorka opisała metodykę badania włókien poddanych procesowi kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym. Czy w ramach tych prac określiła typowe właściwości fizykochemiczne gleby aktywnej i piasku rzecznoego (np. pH gleby, wilgotność, zawartość materii organicznej, zawartość poszczególnych pierwiastków)? Czy doświadczalnie oceniła/sprawdziła ich aktywność mikrobiologiczną? Znajomość tych parametrów na pewno wzbogaciłaby dyskusję uzyskanych wyników.



5. Prezentacja zarejestrowanych widm zasługuje na ogromne uznanie. Jakość widm/rysunków zamieszczonym w manuskrypcie i załączniku na płycie CD jest bardzo dobra, zawarte informacje są czytelne i przejrzyste. Wyciągnięte wnioski opierają się na rzetelnych danych eksperymentalnych. Pojawia się jednak pytanie dlaczego wyniki eksperymentalne nie zostały przedyskutowane z danymi literaturowych przedstawionych w *Rozdziale 6*. Warto byłoby wzbogacić autoreferat o ten aspekt dyskusji.
6. Badania eksperymentalne zostały wykonane w warunkach laboratoryjnych. Czy Doktorantka planuje w przyszłości wykonać je w warunkach naturalnych czy też sądzi, iż jest to niecelowe? Jeśli uznałaby je za celowe z jakim trudnościami musiałaby się zmierzyć?

Przedstawiona rozprawa doktorska udowodniła, że Pani mgr Róża Starczak posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników w zakresie nauk chemicznych, dyscyplina chemia. Co więcej, zakres badań wymagał od Doktorantki nietypowego przygotowania merytorycznego i z pewnością wiele Ją nauczył. Autorka ma odwagę podejmować tematy trudne, ma umiejętność realizowania ich w sposób konsekwentny, umożliwiającą wyciąganie konstruktywnych wniosków. Innymi słowy, Pani mgr Róża Starczak wykazała się dobrą ogólną wiedzą teoretyczną w zakresie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W przesłanych materiałach nie było informacji na temat dorobku naukowego Doktorantki, ale bazując na danych w bazie Scopus (23.08.2018r) jest współautorem 3 publikacji o zasięgu międzynarodowym, które przytaczają wyniki wstępne zawarte w rozprawie lub dotyczą rozwiązywanych w niej problemów (h-index: 2; liczba cytowań 16).

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Róży Starczak pt. *„Ocena zmian barwy wyrobów bawełnianych poddanych procesowi kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym na potrzeby badań sądowych”* wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Pawła Kościelniaka oraz dr hab. Jolanty Wąs-Gubały, prof. IES spełnia zwyczajowe i prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku *„O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”* (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jolanta Kumirska