



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek
e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

Opole, 2018-08-16

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Róży Starczak

zatytułowanej

„Ocena zmiany barwy wyrobów bawełnianych poddanych procesowi kontrolowanej degradacji w środowisku glebowym na potrzeby badań sądowych”

Rozprawa doktorska mgr Róży Starczak dotyczy ciągle aktualnego zagadnienia poszukiwania i opracowania nowych, efektywnych procedur analitycznych użytecznych w kryminalistyce. Tego typu prace prowadzone są od lat w Zespole kierowanym przez prof. Pawła Kościelniaka, we współpracy z Instytutem Ekspertyz Sądowych, w mojej ocenie jednego z najlepszych w Polsce i Europie specjalistów z tego zakresu. W tym przypadku skoncentrowano się nad badaniem zmian barwy materiałów włókienniczych jako bardzo ważnych śladów kryminalistycznych istotnych w postępowaniu przygotowawczym i sądowym.

Materiały włókiennicze, na przykład części i skrawki ubrań, stanowią istotny element dowodów w kryminalistyce, ponieważ mogą ulegać uszkodzeniom mechanicznym, odbarwieniom lub być źródłem śladów kontaktowych. Ponadto mogą zatrzymywać inne ślady popełnianych przestępstw, takie jak krew, naskórek czy lakier samochodowy. Z tego powodu już od kilkudziesięciu lat w wielu krajach prowadzone są badania włókien w celach sądowych. Badania te dotyczą przede wszystkim określenia rodzaju włókna, jego składu chemicznego oraz charakterystycznych właściwości fizykochemicznych takich jak barwa, kształt, właściwości fluorescencyjne itp. Badania te, a szczególnie barwa, umożliwiają identyfikację włókna przez porównanie materiału dowodowego, zebranego w miejscu zdarzenia z materiałem porównawczym podejrzanego, pozwalają na wykluczenie lub

uzasadnienie konieczności dalszych badań. Często jednak, z różnych przyczyn, materiały zostają zabezpieczone przez organy ścigania dopiero po upływie kilku miesięcy od chwili zdarzenia. Z tego powodu niezbędna jest znajomość zmian zachodzących w budowie, a szczególnie barwie włókna, zarówno będących wynikiem działań celowych, jak i pod wpływem działania czynników środowiskowych, co może być istotne dla właściwego rozstrzygnięcia sprawy. Jakkolwiek znane są wyniki badań dotyczące zmiany właściwości próbek tkanin, w tym barwy, pod wpływem czynników fizycznych i chemicznych (spalanie, czyszczenie, pranie), to brak jest danych dotyczących zmian barwy tkanin wynikających z degradacji w środowisku glebowym (biodegradacji). Dlatego też za celowe Autorka uznała podjęcie próby zbadania tego typu zależności wykorzystując do tego celu metody mikroskopowe i spektrometryczne.

Rozprawa Pani mgr Róży Starczak napisana została w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy cechujące dobrze przygotowaną rozprawę doktorską. Praca zawiera 166 stron maszynopisu, podzielonych na dwie główne części, część literaturową i część doświadczalną oraz kilkanaście rozdziałów. Część literaturowa, poprzedzona wykazem ważniejszych oznaczeń i skrótów oraz krótkim wstępem liczy 45 stron. Liczącą 92 strony część doświadczalną rozpoczyna określenie celu i tezy pracy. Zawiera ona zarówno opis badań, jak i omówienie i dyskusję wyników, a kończą tę część wnioski. Po czym następuje wykaz cytowanej literatury (203 pozycje), wykaz tabel (22 tabele) i rysunków (68 rysunków), a także wykaz załączników oraz streszczenie i abstrakt. Załączniki, dołączone do pracy w formie płyty CD, to kilkaset zdjęć i obrazów wykonanych za pomocą mikroskopu stereoskopowego, mikroskopu ze światłem białym i spolaryzowanym oraz mikroskopu fluorescencyjnego zarówno dla próbek badanych dzianin, jak i po poddaniu ich procesowi biodegradacji.

Pierwsza część przeglądu literatury przedmiotu zawiera informacje z zakresu wybranych aspektów materiałoznawstwa włókienniczego, klasyfikacji włókien oraz ich budowy chemicznej ze szczególnym uwzględnieniem bawełny, najpowszechniej stosowanego włókna naturalnego i będącego przedmiotem badań w niniejszej pracy. Po czym Autorka omawia barwy, ich postrzeganie oraz modele barw i obiektywne metody oceny barwy włókien. Następnie krótko przedstawia rodzaje barwników stosowanych do barwienia tkanin oraz procesy barwienia materiałów włókienniczych. W kolejnej części omawia znaczenie włókien jako śladów kryminalistycznych oraz fizykochemiczne metody badań

identyfikacyjno-porównawczych włókien. Stwierdzając, że w ostatnich latach w badaniu pojedynczych włókien coraz szersze zastosowanie znajduje spektroskopia Ramana, a także metody chromatograficzne i elektroforeza kapilarna. Po czym przedstawia mechanizmy biodegradacji materiałów celulozowych, czynniki wpływające na ten proces w środowisku glebowym oraz skutki wzrostu drobnoustrojów na materiałach włókienniczych, a przede wszystkim ocenę stopnia degradacji oraz pojawiania się miejsc zabarwionych lub zmiany zabarwienia włókna. Tę część pracy kończy krótkie podsumowanie, w formie wniosków wynikających z przedstawionego przeglądu literatury, będące logicznym uzasadnieniem określonego po nim celu pracy. Treści zawarte w tej części rozprawy podane są we właściwych proporcjach i są zgodne z zakresem podjętych badań. Zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim ta część pracy świadczy o trafnym doborze treści i nie budzi większych zastrzeżeń. Część literaturowa poparta jest wieloma aktualnymi i dobrze dobranymi cytacjami z literatury. Mam tutaj tylko jedną uwagę, zastrzeżenie:

- na stronie 32 Autorka podaje podział włókien według Dedmana, przy czym jako źródło podaje monografię J. Wąs-Gubały (poz.182), a nie pracę źródłową, co moim zdaniem jest niewłaściwe. Być może informacja została zaczerpnięta z tej monografii, ale w takim przypadku należało to wyraźnie zaznaczyć.

W pierwszym rozdziale części doświadczonej Autorka przedstawia tezy pracy i cele badań, którymi było określenie zmian wybranych właściwości fizykochemicznych wyrobów włókienniczych i tworzących je włókien wywołanych ich biodegradacją pod wpływem działania środowiska glebowego. Następnie, w rozdziale 9, prezentuje wyniki badań wstępnych służących ocenie przydatności techniki mikrospektrofotometrii w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego w badaniach różnicujących wybarwionych włókien naturalnych i sztucznych. W pierwszej kolejności badaniom poddała wybarwione tkaniny bawełniane dostarczone przez producenta (BASF Schwiez AG) zarówno pojedynczymi barwnikami, jak i mieszaninami barwników reaktywnych. Następnie metodę tę zastosowała do badań innych włókien (wełnianych, poliamidowych i poliestrowych). W trakcie tych badań stwierdziła, że włókna bawełniane charakteryzują się nie tylko dużą zmiennością międzyobiektową, lecz również w obrębie jednego włókna, co przejawiało się w znacznych różnicach w intensywności pasm przy identycznych widmach. Natomiast dla tkanin barwionych mieszaninami barwników stwierdziła, że kształt widma stanowił formę pośrednią widm czystych barwników przy czym w przypadku zastosowania zdecydowanie wyższego

stężenia jednego ze składników (powyżej czterokrotnego) technika ta charakteryzuje się ograniczonymi możliwościami dyskryminacyjnymi. Ponadto Autorka zauważa, że badając wybarwione włókna należy brać pod uwagę możliwość wystąpienia zjawiska dichroizmu, a w celu jego zminimalizowania należy utrzymywać stałą orientację włókna względem położenia lampy. Nie zaobserwowała natomiast korelacji między jednorodnością barwy włókna a stężeniem barwnika użytego w kąpieli barwiącej. Podsumowując badania wstępne stwierdza, że metoda mikrospektrofotometrii może być z powodzeniem wykorzystywana do rozróżniania włókien poliestrowych i poliamidowych, a w przypadku badań porównawczych próbek wełny pomiary należy prowadzić jedynie w zakresie światła widzialnego oraz w zakresie UV-A. W rozdziale dziesiątym przedstawiła materiał badawczy i jego przygotowanie do badań degradacji w glebie oraz stosowane metody badań. Główna część pracy to rozdział 11, który zawiera omówienie i dyskusję wyników uzyskanych dla próbek dzianiny bawełnianej, poddanej degradacji w dwóch odmianach gleby, piasku rzeczonym oraz w glebie aktywnej, zarówno białych, jak i barwionych barwnikami reaktywnymi o barwie miętowej, khaki i czarnej oraz dzianiny zabarwione barwnikami reaktywnymi i wykończone o barwie pomarańczowej i barwie czerwonej. Wszystkie próbki, po inkubacji w glebie, oceniała używając mikrospektrometrii w zakresie widzialnym i ultrafioletowym, wybierając losowo pojedyncze włókna z danej próbki. Dodatkowo, w celu sprawdzenia czy włókna uległy biodegradacji, analizowała je za pomocą spektroskopii w podczerwieni (ATR FT-IR). Stwierdziła, że przy zachowaniu takich samych warunków eksperymentów biodegradacja zachodziła w różnym tempie w i według innego mechanizmu w dwóch różnych środowiskach glebowych, a także że pomimo postępującego procesu degradacji mikroflora środowiska nie powodowała trwałych zmian w barwie. Ponadto, zauważa, że uzyskane wyniki wskazują na fakt iż barwienie i proces wykończenia włókna opóźnia jego degradację.

Treści zawarte w poszczególnych częściach rozprawy podane są we właściwych proporcjach i są zgodne z zakresem podjętych badań. Zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim praca nie budzi zastrzeżeń.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki uznaje:

- Wykazanie, że aktywność mikrobiologiczna środowiska glebowego ma decydujący wpływ na mechanizm i efekty zmian barwy materiałów tekstylnych i ich pojedynczych włókien, a szczególnie na proces biodegradacji włókna.

- Wykazanie, że barwienie barwnikami reaktywnymi, pomimo degradacji mikrobiologicznej włókien bawełnianych, nie powoduje zauważalnych zmian barwy.
- Wykazanie, że nasycenie włókna barwnikiem w istotny sposób wpływa na zapoczątkowanie i przebieg procesu degradacji.
- Wykazanie, że czas przebywania materiału w środowisku glebowym nie powoduje takiej jego degradacji, która uniemożliwiłaby jego identyfikację, co jest ważne z punktu widzenia dowodowego.

Uwagi krytyczne i do dyskusji:

- Dlaczego, w celu potwierdzenia uzyskanych wyników, nie zastosowano dla wybranych włókien innych metod analitycznych, chociażby wspomnianych w części literaturowej spektroskopii Ramana, czy elektroforezy kapilarnej lub metod chromatograficznych. Wprawdzie w przypadku dwóch ostatnich istnieje konieczność zniszczenia próbki, jednak wykonanie tego w przypadku prowadzonych przez Autorkę badań modelowych nie stanowi moim zdaniem przeszkody.
- Stwierdzenie, że wykończenie dzianin aminą czwartorzędową spowalnia proces ich mikrobiologicznego rozkładu, nie jest nowością. Znana jest bowiem z literatury przeciwdrobnoustrojowa aktywność amin czwartorzędowych.
- Podając obliczone odchylenie standardowe (Rys. 17) nie podano liczby powtórzeń. Podano jedynie, że rysunek przedstawia przykładowe wyniki dla kilku z tkanin.

Rozprawa jest dobrze napisana, a niezręczne sformułowania i drobne błędy redakcyjne dostrzeżone przez recenzenta, a biorąc pod uwagę objętość pracy jest ich niewiele, nie powodują zmiany mojej wysokiej oceny prezentowanej pracy. Do nich zaliczam przede wszystkim fakt, iż oznaczenia osi na rysunkach są podane w języku angielskim, np. Transmittance, Absorbance czy Wavelength, a powinny być w języku polskim, tak jak cała praca. Znalazłem też kilka niezręcznych sformułowań, takich jak „własności włókna” (str. 6) zamiast „właściwości”, czy „wykańczania” zamiast „wykończania”. Wprawdzie niektórzy językoznawcy dopuszczają już takie formy, ale mnie to nadal przeszkadza. Ponadto sformułowanie nieakceptowane przez nasze Koleżanki i Kolegów zajmujących się synteza i

fizykochemią polimerów, sformułowanie „plastików” (str. 25) zamiast „tworzyw sztucznych”. Wreszcie jedynie jedna literówka, którą znalazłem w pracy na stronie 124, powinno być „podatność” zamiast „podatności”.

Podsumowując należy podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr Róża Starczak wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój metod badania właściwości fizykochemicznych materiałów włókienniczych przydatnych w kryminalistyce. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Róży Starczak z całym przekonaniem **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. 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 wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

P. Wlizek