



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. Wiczorek
e-mail: Piotr.Wiczorek@uni.opole.pl

Opole, 2022-09-06

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
Pani mgr Darii ŚMIGIEL-KAMIŃSKIEJ

z tytułu

**„Określenie potencjału technik chromatograficznych do identyfikacji
włókien tekstylnych poddanych działaniu wybranych czynników
destrukcyjnych do celów sądowych”**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej została wykonana w Katedrze Analizy Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, pod kierunkiem dr hab. Jolanty Kumirskiej, prof. UG i dr hab. Jolanty Wąs-Gubały, prof. IES jako promotorów. Przedmiotem ocenianej rozprawy doktorskiej są zagadnienia związane z możliwością wykorzystania technik chromatograficznych do identyfikacji włókien tekstylnych poddanych działaniu środków chemicznych do celów sądowych.

Włókna tekstylne, 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, takich jak środki dezynfekujące, sterylizujące czy degradujące DNA, jak i pod wpływem działania czynników środowiskowych, co może być istotne dla właściwego rozstrzygnięcia sprawy. Do tego celu stosowane są przede wszystkim niedestrukcyjne metody mikroskopii optycznej oraz metody spektroskopowe w zakresie UV-VIS, FTIR czy spektroskopia Ramana. Rzadko, lub w ogóle nie są do tego celu stosowane metody destrukcyjne, takie jak metody elektroforetyczne czy chromatograficzne. Dlatego też za celowe Autorka uznała podjęcie próby zbadania możliwości wykorzystania metod chromatograficznych do identyfikacji włókien tekstylnych.

Rozprawa Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej napisana została w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy cechujące dobrze przygotowaną rozprawę doktorską. Praca liczy 190 stron, zilustrowana jest 80 rysunkami i zawiera 47 tabel. Na przedstawioną do oceny pracę składają się zamieszczone na początku wymagane streszczenia, wstęp, wykaz skrótów, przegląd literatury (121 pozycji literaturowych), cel pracy, część doświadczalna, omówienie i dyskusja wyników oraz podsumowanie. Na samym końcu umieszczono wykaz cytowanej literatury oraz wykaz dorobku naukowego Autorki zawierający wykaz publikacji, komunikatów i posterów prezentowanych na konferencjach, projektów naukowych w których brała udział, odbyte staże naukowe i uzyskane nagrody.

Część teoretyczna zawiera informacje z zakresu charakterystyki dwóch najpopularniejszych rodzajów włókien, bawełny jako włókna naturalnego i poliestru jako włókna syntetycznego. Omówione są również rodzaje barwników stosowanych do barwienia tych włókien oraz procedury barwienia zarówno włókien bawełnianych barwionych barwnikami reaktywnymi, jak i poliestrowych barwionych barwnikami dyspersyjnymi. Po czym Autorka omawia metody stosowane w badaniach sądowych do identyfikacji barwionej bawełny oraz włókien poliestrowych w tym procedury ekstrakcji poszczególnych barwników i sposoby ich identyfikacji. Następnie krótko przedstawia porównanie potencjału metod chromatograficznych i spektroskopowych do identyfikacji wymienionych włókien do celów sądowych oraz sposoby analizy zarówno włókien bawełnianych, jak i poliestrowych. Tę część pracy kończy krótkie omówienie wyzwań i problemów związanych z identyfikacją włókien tekstylnych w procedurach sądowych będącym 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. Ogólnie uważam, że część literaturowa jest ciekawa, a zakres i tematyka zostały trafnie dobrane, co pozwoliło Autorce na właściwe określenie celu pracy.

W części doświadczanej pracy Autorka opisuje używane w pracy materiały, sprzęt i odczynniki, a także dokładne sposoby przygotowania próbek do analizy oraz poszczególnych roztworów. Następnie przedstawia dobór warunków hydrolizy barwników reaktywnych z włókien bawełnianych, warunków ekstrakcji oraz warunków oznaczeń tych barwników w materiale niepoddanym i poddanym działaniu środków destrukcyjnych, zarówno metodami mikroskopowymi i spektroskopowymi, jak i chromatograficznymi z wykorzystaniem HPLC-DAD i UHPLC-QTOF-MS. W dalszej części omawia sposoby ekstrakcji oraz oznaczeń barwników dyspersyjnych z włókien poliestrowych. Również w tym przypadku szczegółowo opisuje stosowane metody i procedury walidacji opracowanej metody analizy za pomocą HPLC-DAD i UHPLC-QTOF-MS.

Kolejny rozdział pracy to szczegółowe omówienie uzyskanych wyników i ich dyskusja, podzielone na dwie części. Pierwsza dotyczy włókien bawełnianych, natomiast druga włókien poliestrowych. Omówienie wyników włókien bawełnianych rozpoczyna od opracowania procedury i doboru warunków oznaczeń stosowanych w tym przypadku barwników reaktywnych z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej zarówno z detektorem DAD, jak i QTOF-MS. Następnie przedstawia wyniki doboru warunków alkalicznej hydrolizy barwników i ich ekstrakcji. Wreszcie wyniki oznaczania chromatograficznego barwników wyekstrahowanych z niepoddanych i poddanych działaniu środków destrukcyjnych próbek włókien bawełnianych. Po czym przedstawia wyniki badań makro- i mikroskopowych oraz spektroskopowych tych próbek. Po przedstawieniu i omówieniu uzyskanych wyników badań porównuje użyteczność zastosowanych procedur w analizie materiałów bawełnianych poddanych działaniu środków degradujących. W drugiej części natomiast omawia i dyskutuje wyniki badań włókien poliestrowych barwionych barwnikami dyspersyjnymi, rozpoczynając od doboru warunków, optymalizacji i walidacji opracowanych chromatograficznych metod ich oznaczania (HPLC-DAD i UHPLC-QTOF-MS). Po czym omawia wyniki analiz zarówno chromatograficznych, jak i makro- i mikroskopowych oraz spektroskopowych barwionych włókien poliestrowych poddanych

działaniu czynników degradujących. I podobnie jak w poprzednim przypadku omówienie i dyskusję wyników kończy porównaniem użyteczności zastosowanych metod do analizy tych włókien poddanych działaniu środków destrukcyjnych.

Kolejna część pracy to kilkustronicowe podsumowanie uzyskanych wyników będące krótkim streszczeniem diskutowanych w poprzedniej części wyników badań. W tym miejscu pozwolę sobie na uwagę dotyczącą braku wyraźnego sformułowania najważniejszych wniosków wynikających z przeprowadzonych obszernych badań włókien tekstylnych poddanych działaniu środków destrukcyjnych.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki uznaję:

- Opracowanie szczegółowych, optymalnych warunków alkalicznej hydrolizy barwników reaktywnych oraz ich ekstrakcji z włókien bawełny.
- Wykazanie, że analiza za pomocą HPLC-DAD zhydrolizowanych form barwników reaktywnych wyekstrahowanych z włókien bawełny daje wartościowe informacje o materiałach dowodowych i może być użytecznym narzędziem w analizach identyfikacyjno-porównawczych.
- Wykazanie, że chlorek metylenu stanowi skuteczną alternatywę wobec dotychczas stosowanego chlorobenzenu w ekstrakcji barwników dyspersyjnych i umożliwia ich skuteczne wykrycie za pomocą metod chromatograficznych.
- Wykazanie, że użycie metody UHPLC-QTOF-MS w badaniu ekstraktów ze zdegradowanych próbek materiałów poliestrowych, charakteryzującej się bardzo dobrą czułością, pozwala na miarodajną identyfikację tych barwników, również z tkanin zdegradowanych.
- Wykazanie, że zaproponowane kompleksowe badanie próbek tkanin, zarówno bawełnianych, jak i poliestrowych zdecydowanie wpływa na wzrost wartości dowodowej analizowanego materiału, a tym samym zwiększa znaczenie opinii kryminalistycznej.

Na uwagę zasługuje fakt, iż rozprawa jest napisana dobrze a 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. Zawiera ona trochę błędów gramatycznych, stylistycznych i redakcyjnych oraz niefortunnnych lub żargonowych sformułowań, których część przedstawiam poniżej:

- str. 3: powinno być: „...określenie potencjału...”
- str. 4: powinno być: „...Wstępnie...”
- str. 22: „...chlorku sodu i siarczanu..” czego? rozumiem, że siarczanu sodu
- str. 31: „...jako środek parujących jony zastosowano bufor...”?
- str. 35: powinno być: „...włókien poliestrowych...”
- str. 39: „...ekstrakcja przy pomocy...”? powinno być: **za pomocą**
- str. 49: powinno być: „...cyrkon...” oraz „...dwutlenek tytanu...”
- str. 60: powinno być: „...aktywnego chloru...”
- str. 65: powinno być: „...Po przeprowadzonej alkalicznej hydrolizie...”
- str. 72: powinno być: „...zastosowano tę sama kolumnę...”
- str. 90: powinno być: „...otrzymania.”; „... analiza...” i dalej: „...Wariant ten, hydrolizy alkalicznej, był...”
- str. 111: nieprawidłowa nazwa głównego składnika preparatu Quatovet!
- str. 122: „...jeden z wodorów w strukturze...”?
- str. 133: powinno być: „...zostały zidentyfikowane...”
- str. 146: powinno być: „...objętość nastrzyku...”
- str. 161: powinno być: „... na całej długości włókna...”
- str. 170: powinno być: „...cechy dowodowe...”
- str. 171: powinno być: „...świadczyło to o tym, iż...”
- Str. 172: powinno być: „... źródłem cennych informacji..” oraz określenie „dużo sygnałów”?

Pomimo mojej wysokiej oceny recenzowanej rozprawy mam do niej kilka uwag i pytań:

1. Omówienie na stronie 34 dotyczące poliestrów zawiera niewłaściwe sformułowania. Proszę o wyjaśnienie jakim to sposobem „...polimery te tworzą mery...”
2. Przedstawione procedury i teorie barwienia przy wykorzystaniu barwników dyspersyjnych (str. 36), a szczególnie założenia „drugiej teorii” są niejasne. Jakim to sposobem „...zachodzi reakcja pomiędzy barwnikiem a włóknem...” a o trwałości wiązania decydują wiązania wodorowe, siły van der Waalsa i oddziaływania dipol-dipol. Proszę o wyjaśnienie.
3. Proszę o wyjaśnienie/uzupełnienie jakie charakterystyczne uszkodzenia włókien bawełnianych i poliestrowych powstawały w wyniku omawianych na stronie 49 procesów.
4. Proszę o wyjaśnienie jakim sposobem możliwe jest uzyskanie mieszaniny dwóch alkoholi w ilości 35-50% jednego i 10-15% drugiego.
5. Jakim sposobem testowała Pani trzy różne temperatury? (str. 71).
6. Proszę o wyjaśnienie na czym polegały różnice i dlaczego wyniki przedstawione w tabelach 35 i 37 są różne, a opis tabel jest identyczny.

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016, poz. 882). Zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr Daria Śmigiel-Kamińska wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań dotyczących opracowania skutecznych metod analitycznych użytecznych w analizie włókien tekstylnych. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w *Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych* rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

P. Litwiniuk