



Kraków 24.08.2022

Dr hab. Renata Wietecha-Posłuszny, Prof. UJ
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Recenzja pracy doktorskiej

Wydział Chemii

Pani mgr Darii Śmigiel - Kamińskiej
pod tytułem:

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

wykonanej pod kierunkiem
promotora: dr hab. Jolanty Kumirskiej, prof. UG,
reprezentującej Uniwersytet Gdański
oraz drugiego promotora:
dr hab. Jolanty Wąs - Gubały, prof. IES, reprezentującej
Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

Charakterystyka i znaczne podjętej problematyki badawczej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej dotyczy bardzo istotnego zagadnienia jakim jest badanie włókien do celów kryminalistyczno-sądowych. Celem nadrzędnym dysertacji było określenia potencjału technik chromatograficznych do identyfikacji włókien tekstylnych, które zostały poddane działaniu środków dezynfekujących, sterylizujących oraz degradujących DNA do celów sądowych.

W niniejszej dysertacji, Doktorantka zaproponowała wykorzystanie techniki separacyjnej, jaką jest m.in. wysokosprawna chromatografia

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



cieczowa z różnymi sposobami detekcji (HPLC-DAD i UPLC-QTOF-MS) do identyfikacji barwników z bawełny (jako włókna naturalnego) barwionej barwnikami reaktywnymi oraz poliestru (jako włókna syntetycznego) barwionej barwnikami dyspersyjnymi do produkcji wyrobów włókienniczych. Pani mgr Daria Śmigiel-Kamińska słusznie wybrała te materiały tekstylne jako swoje obiekty badawcze, bowiem są one najczęściej przedmiotem analiz w laboratoriach kryminalistycznych jako tzw. tekstylne mikroślady. Natomiast czyste barwniki oraz włókna wybarwione i niewybarwione (koloru białego) wybrała jako materiały odniesienia. Dodatkowo, co jest bardzo istotne, podjęto badania dotyczące wpływu destrukcyjnego środków dezynfekujących, sterylizacji i degradacji DNA, szczegółowo opisanych i przebadanych w pracy doktorskiej Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej.

Wydział Chemii

Według literatury przedmiotu w laboratoriach kryminalistycznych do tzw. badań identyfikacyjno-porównawczych włókien tekstylnych stosuje się głównie metody mikroskopii optycznej, jako techniki pierwszego wyboru oraz metody spektroskopowe. Należy podkreślić, że informacji o barwie oraz wykorzystanych na etapie produkcji barwników dostarczają przede wszystkim badania z mikrospektrofotometrii w zakresie: ultrafioletu i światła widzialnego (MSP UV-Vis), a także powszechnie stosowana spektroskopia w podczerwieni lub ramanowska, itp.

Tak jak przytacza w swojej pracy doktorskiej, Pani mgr Daria Śmigiel-Kamińska, szczególną uwagę należy też zwrócić na technikę (MSP UV-Vis), która to właśnie przeznaczona jest głównie do obiektywnych obserwacji kolorowych włókien. Jej zdecydowaną zaletą jest fakt, iż jest metodą niedestrukcyjną, powtarzalną, a co najistotniejsze nie wymaga procesu izolacji barwnika z włókien. Jej potencjał to głównie analiza porównawcza zatem nie można jej wykorzystać do identyfikacji składu barwnikowego tak jak w przypadku zaproponowanych przez Panią Doktorantkę metod chromatograficznych.

Ponadto, na wyróżnienie zasługują wyniki eksperymentalne oraz podjęta przez Panią mgr Darię Śmigiel-Kamińską praktyczna dyskusja nad

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



sposobem wydajnej hydrolizy/ekstrakcji barwników z włókien. Proces izolacji zwykle jest długi i pracochłonny wynika to z faktu, że barwniki w włóknach są bardzo dobrze związane, co Doktorantka podkreśla w swojej pracy. Z kolei proces separacji wymaga od analityka zoptymalizowania składu faz oraz parametrów chromatograficznych.

Przygotowanie materiału próbki dowodowej, i to jeszcze zmienionej m.in. środkiem dezynfekującym, do badania, w tym przypadku jest ściśle związane m.in. z etapem właściwego procesu izolacji kluczowych analitów z próbki, ich separacji i zróżnicowania. Wszystkie tego typu materiały, zabezpieczane na miejscu zdarzenia są w niewielkiej ilości, co stanowi wyzwanie analityczne i wymaga tzw. czułych narzędzi analitycznych w postaci wydajnych m.in. technik ekstrakcyjnych i w dalszej kolejności np. separacyjnych.

Ponadto należy podkreślić, że jedną z istotniejszych kwestii w aspekcie analiz sądowych jest rzetelna interpretacja uzyskanych wyników analitycznych. Wymaga ona uwzględnienia możliwości wykrywania i oznaczania interesujących związków, jak również analizy porównawczej i niejednokrotnie użycia narzędzi chemometrycznych. Stąd, podjęte przez Panią mgr Darię Śmigiel-Kamińską badania obejmowały właśnie optymalizację i badanie wydajności procesu hydrolizy, czy ekstrakcji z wykorzystaniem efektywnych metod termostatowania i układów chemicznych. Optymalizacji również poddano kluczowe parametry oznaczeń chromatograficznych.

Należy uznać, że zaprezentowane badania w pracy doktorskiej Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej są kompleksowym podejściem do bardzo trudnego zagadnienia, które niewątpliwie ma znaczenie dla reprezentowanej dziedziny oraz szerokiego grona naukowców na całym świecie pracujących w laboratoriach kryminalistyczno-sądowych.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Układ pracy i poruszane zagadnienia

Dysertacja Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej jest napisana w tradycyjnej formie, w języku polskim i dzieli się na zasadnicze dwie części: część teoretyczną (53 stron) i część doświadczalną (133 stron). Ponadto, w pracy został zamieszczony wykaz stosowanych skrótów, literatury naukowej, która była cytowana w tekście pracy, szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów, wnikliwe podsumowanie oraz wnioski płynące z przeprowadzonych badań. Dodano również dorobek naukowy Pani Doktorantki m.in. z listą publikacji, wystąpień konferencyjnych krajowych i międzynarodowych, a także realizowanych projektów.

Wydział Chemii

W dysertacji Pani mgr Daria Śmigiel-Kamińska w bardzo rzetelny sposób opisała m.in. przedmiot swoich badań – włókna – rozdziały 1.1 oraz 1.2, gdzie opisała włókno jako ślad kryminalistyczny. Rozdziały te stanowią cenne kompendium wiedzy na temat cech charakterystycznych włókien oraz ich właściwości. Zostały również opisane w sposób szczegółowy procesy degradacji włókien oraz scharakteryzowane czynniki degradacyjne. Doktorantka na podstawie analizy literatury dokonała również porównania potencjału metod chromatograficznych i spektroskopowych do identyfikacji włókien tekstylnych do celów sądowych.

W części eksperymentalnej dokładnie zostały opisane etapy badawcze, materiały, odczynniki oraz wykorzystana aparatura. Doktorantka wnikliwie przedstawiła dobór właściwych układów ekstrakcyjnych i warunków separacji poszczególnych barwników/analitów w przedmiotowych włóknach. Przykładowo testowane były następujące mieszaniny: MeOH/H₂O (1:1, v/v), ACN/H₂O (4:3, v/v) i inne rozpuszczalniki: DMSO, chlorobenzen, DMF. Cała część eksperymentalna opatrzona jest rysunkami poglądowymi i bardzo użytecznymi tabelami wraz z danymi. Tak jak zauważono powyżej w pracach eksperymentalnych z sukcesem podjęto próbę różnicowania włókien „zmienionych”, dostępnymi na rynku produktami służącymi do dezynfekcji. I tu też trafnie je wybrano bowiem do badań wykorzystano te najczęściej

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



stosowane, charakteryzujące się różnymi grupami substancji aktywnych w swoim składzie oraz zróżnicowanym spektrum działania.

Wyniki badań otrzymane w ramach pracy doktorskiej Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej zostały już opublikowane w 3 pracach, w czasopismach naukowych, charakteryzujących się istotnym współczynnikiem oddziaływania (ang. *Impact Factor, IF*) oraz należą one do cennych czasopism przede wszystkim z zakresu nauk chemicznych. Są to następujące prace:

1. **Śmigiel-Kamińska D.**, Pośpiech J., Stepnowski P., Wąs-Gubała J., Kumirska J.; Development of HPLC-DAD and UPLC-QTOF-MS chromatographic systems for the identification for forensic purposes of disperse dyes of polyester, *Measurement*, vol. 174, 2021, s. 1-15, DOI:10.1016/j.measurement.2021.108994.

2. **Śmigiel-Kamińska D.**, Wąs-Gubała J., Stepnowski P., Kumirska J.; The identification of cotton fibers dyed with reactive dyes for forensic purposes, *Molecules*, vol. 25, nr 22, 2020, s. 1-32, DOI:10.3390/molecules25225435.

3. **Śmigiel-Kamińska D.**, Pośpiech J., Makowska J., Stepnowski P., Wąs-Gubała J., Kumirska J.; The identification of polyester fibers dyed with disperse dyes for forensic purposes, *Molecules*, vol. 24, nr 3, 2019, s. 1-13, DOI:10.3390/molecules24030613.

Ponadto Pani Doktorantka napisała również ciekawy rozdział: Śmigiel-Kamińska D., Stepnowski P., Wąs-Gubała J., Kumirska J.; Wykorzystanie w kryminalistyce chromatografii cieczowej w celu identyfikacji barwionych włókien poliestru poddanych działaniu środków dezynfekujących, W: *Badania naukowe z zakresu medycyny sądowej i kryminalistyki.* /Jędrzejewska Joanna, Maciąg Kamil (red.), 2020, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o., ISBN 978-83-66489-06-6, s. 7-17, gdzie wnikliwie przedyskutowała możliwości metod chromatograficznych w zakresie analiz sądowych. Pani Doktoranta posiada również w swoim dorobku inne, ważne publikacje spoza tematyki pracy doktorskiej oraz ma liczne wystąpienia na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Należy również podkreślić, że wymienione wyżej w recenzji czasopisma oraz pozostały dorobek publikacyjny Pani Doktorantki znajdują się w tzw. wykazie czasopism i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego z łącznie przypisaną liczbą punktów MNiSW: 500,0. Ponadto łącznym IF: 11,606 (wartość współczynnika dla prac powstałych w wyniku realizacji pracy doktorskiej), co niewątpliwie świadczy o bardzo dobrym dorobku naukowym Pani Doktorantki. Publikacje te zostały już stosownie ocenione przez recenzentów oraz edytorów poszczególnych czasopism. Fakt, że prace oraz wyniki badań są opublikowane w bardzo dobrych czasopismach świadczy o ich wysokiej wartości oraz dużym zainteresowaniu ze strony naukowej. Należy podkreślić, że Pani mgr Daria Śmigiel-Kamińska również, w publikacjach z doktoratu jest pierwszym autorem.

Wydział Chemii

Wartość merytoryczna pracy Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej oceniam bardzo wysoko. Przedstawione badania świadczą o dużej dojrzałości naukowej Doktorantki, o umiejętności podejmowania wyzwań naukowych oraz wyszukiwania nowości badawczych. Na podkreślenie zasługuje również fakt umiejętności łączenia tematyki chemicznej z innymi dziedzinami naukowymi jak kryminalistyka. Współpraca Doktorantki z Panią Promotor: Panią Prof. Jolantą Kumirską z Uniwersytetu Gdańskiego oraz Panią Profesor Jolantą Wąs-Gubałą, zaowocowała wartościową, interdyscyplinarną pracą oraz cennymi wynikami mającymi duży wpływ na reprezentowane dziedziny, jak również ich praktyczne wykorzystanie w ekspertyzie kryminalistyczno-sądowej. Niewątpliwie Doktorantka również udowodniła duży potencjał techniki chromatografii cieczowej w separacji i identyfikacji barwników we włóknach.

Niezależnie od tej wysokiej oceny, poniżej przedstawiam kilka komentarzy i zapytań co do treści pracy oraz diskutowanych wyników, do których Pani Doktorantka może odnieść się podczas publicznej obrony lub w dalszych swoich pracach badawczych.

W dyskusji Pani Doktorantka podaje tezę, że technika hydrolizy/ekstrakcji przy wysokiej temperaturze ok. 100 °C i długim

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



termostatowaniu jest skuteczna, stąd pytanie czy nie można byłoby zastosować w tym przypadku np. promieniowania mikrofalowego? Czy nie skróciłoby to czasu ekstrakcji? Jakie są przeciwwskazania?

Poproszę także o rozwinięcie stwierdzenia: str. 140 „*W trzech ekstraktach wykryto barwnik nr 5 (degradacja (...)), jednakże uzyskane rezultaty były niejednoznaczne. Obecność barwnika nr 6 została potwierdzona we wszystkich ekstraktach, natomiast wyniki te nie były jednoznaczne dla roztworów z włókien poddanych działaniu (...)*”. Czy jest możliwość zwiększenia jednoznaczności wyników? Czym posiłkuje się w takiej sytuacji ekspert w analizach sądowych?

Poproszę o szersze zinterpretowanie otrzymanego chromatogramu Rys. 35, kształtu pików 7 C – dla zhydrolizowanej formy barwnika, dla pomiarów HPLC-DAD, ponadto od czego pochodzi pik przy $t = 4.662$ min. Ponadto wątpliwość budzi Rys. 78, niestety trudny do interpretacji z racji jakości.

Czym kierowano się wybierając liczbę roztworów do walidacji metod HPLC-DAD i UPLC-QTOF-MS? Czy określając stężenie danego barwnika uwzględniano wydajność ekstrakcji? Jak oceniano wydajność ekstrakcji?

Poproszę ponadto o skomentowanie bardzo cennego, zamieszczonego w niniejszej dysertacji wniosku, odnoszącego się do potencjału analiz chromatograficznych „*z uwagi na problemy z jonizacją tych związków w źródle jonów ESI analiza UPLC-QTOF-MS barwników reaktywnych jest niemożliwa lub bardzo trudna do wykonania*”.

Podczas recenzji zauważono również drobne błędy drukarskie oraz skróty myślowe ale przy tak obszernej pracy jest to nieuniknione, i nie ma wpływu na ocenę niniejszej pracy np. str. 26 przesunięcie wiązania H-H w przedstawionych wzorach, str. 56. Tabela 1. brak wyjaśnienia oznaczenia dla symbolu „-”, powtarzanie jednostek m.in. w Tabelach: 3, 4, 7 i innych, str. 72 brak jednostki przy czasie analizy w Tabeli 8, Rys. 61, brak spacji w popisie rysunku, itp.



Podsumowanie

W ramach podsumowania oceny niniejszej dysertacji należy podkreślić, że postawione cele Doktorantka osiągnęła z powodzeniem, przedstawiona do oceny praca doktorska stanowi znaczącą i bardzo ważną pozycję naukową z punktu widzenia badań i analiz sądowych. Ponadto przedłożoną do oceny dysertację cechuje niewątpliwie wysoki poziom naukowy, praktyczny i ekspercki. Sformułowane przez Panią mgr Darię Śmigiel-Kamińską wnioski stanowią dużą wartość naukową, co przekłada się na zastosowanie opracowanych metodologii chemicznych w zakresie analityki sądowej oraz procedur chromatograficznych w zakresie badań kryminalistyczno-sądowych.

Dysertacja została napisana poprawnie językowo i stylistycznie, stwierdzono jedynie bardzo drobne potknięcia w postaci skrótów myślowych, jednakże nie ma to wpływu na bardzo wysoką ocenę niniejszej pracy doktorskiej. Ponadto właściwie zacytowano literaturę, wykorzystano metody analityczne i narzędzia badawcze. Praca obejmuje trafnie postawione hipotezy badawcze oraz rzetelnie zrealizowane i omówione, przedyskutowane wyniki badań. Przeprowadzona dyskusja wyników została oparta o wnikliwe źródła literaturowe i najnowszą dostępną wiedzę z zakresu badania włókien.

Dodatkowo otrzymane wyniki stanowią bardzo cenne narzędzie i mają znaczący wpływ na dyscyplinę naukową reprezentowaną przez Doktorantkę. Wszystkie te uwagi składają się na bardzo wysoką ocenę niniejszej dysertacji.

Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2018, poz.1669) oraz art.14 pkt 1 ust.1 i pt 2 ust 2 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595, z późn. Zm.). Na tej podstawie wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego w celu nadania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk chemicznych.

Ponadto, biorąc pod uwagę poziom naukowy rozprawy doktorskiej, opublikowane trzy publikacje z przeprowadzonych badań, a przede wszystkim znaczenie podjętych badań i ich aspekt aplikacyjny, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Darii Śmigiel-Kamińskiej.

Wydział Chemii

Dr hab. Renata Wietecha-Posłuszny, Prof. UJ

Pracownia Chemii Sądowej Wydział Chemii UJ

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl