

## **INSTYTUT EKSPERTYZ SĄDOWYCH**

im. Prof. dra Jana Sehna

PL 31-033 Kraków, ul. Westerplatte 9

tel. 12 61 85 700, fax 12 422 38 50

e-mail: ies@ies.gov.pl

Dr hab. Zuzanna Brożek-Mucha, profesor instytutu

Pracownia Badania Mikrośladów

tel. 12 61 85 785

e-mail: zbrozek@ies.gov.pl

OIN.571.4.2021.ZBM

Kraków, 6 września 2021 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Izabeli Olszowskiej-Łoś pt.:**  
**„Nowe, fizykochemiczne metody wizualizacji śladów linii papilarnych oparte o zjawisko fotoluminescencji” („*Novel photoluminescence-based physicochemical methods for latent fingerprints development*”)**

Rozprawa doktorska pani mgr inż. Izabeli Olszowskiej-Łoś została wykonana pod kierunkiem pani prof. dr inż. Joanny Niedziółkowskiej-Jönson i promotora pomocniczego pana dr Adama Leśniewskiego. Praca, napisana w języku angielskim, stanowi zwieńczenie Międzynarodowych Studiów Doktoranckich w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Przedstawiona do recenzji praca napisana jest w klasycznym układzie z podziałem na część literaturową oraz część doświadczalną. Na 299 stronach dysertacji, która przybrała formę pliku tekstowego i starannie wydanej książki, Autorka zawarła obszerne wprowadzenie literaturowe do tematyki ujawniania śladów linii papilarnych (421 pozycji literaturowych), na tle którego przedstawiła cele i zakres swojej pracy (*Chapter 1*) oraz część doświadczalną, obejmującą badania własne, opisane i zwięźle podsumowane w kolejnych trzech rozdziałach, opatrzonych osobnymi spisami literatury cytowanej (*Chapter 2 - 4*). Rozdział końcowy (*Chapter 5*) zawiera podsumowanie i wnioski z całości pracy. Praca zawiera niezbędne dodatki techniczne: spis używanych skrótów, spis dotychczasowych publikacji z własnym udziałem, jak również informację o finansowaniu badań przez Narodowe Centrum Badań (program Sonata 9, projekt 2015/17/D/ST5/01320).

Praca napisana jest naukowym językiem angielskim, jednak w sposób przejrzysty, zachęcający czytelnika do zrozumienia problematyki wykrywania odcisków linii papilarnych z różnych punktów widzenia. Charakteryzując we wstępie poszczególne metody ujawniania śladów daktyloskopijnych Autorka sprawnie przeprowadza czytelnika od źródła śladu, zarysowując zagadnienia anatomii i procesów biochemicznych zachodzących w skórze człowieka, a mających

wpływ na pozostawianie śladu w otoczeniu, poprzez właściwości powierzchni przedmiotów, na których ślad jest osadzany do chemicznych metod ujawniania śladu daktyloskopijnego, sięgając na koniec po kryminalistyczne aspekty interpretacji śladu, jak czytelność śladu warunkująca identyfikację indywidualną człowieka dla celów sądowych. Za każdym razem zwraca też uwagę na ograniczenia metody, bezpieczeństwo oraz ewentualne skutki uboczne stosowania określonych związków chemicznych dla człowieka oraz dla środowiska naturalnego. Ten logiczny tok rozumowania zastosowany był przez Doktorantkę we wstępie podczas przeglądu znanych dotychczas metod ujawniania odcisków linii papilarnych, jak i tych najnowszych, które wprowadza się do użytku ze względu na ich czułość i pożądane właściwości optyczne.

Przywołane metody pogrupowane zostały w zależności od typu substancji zawartych w odcisniętym przez człowieka śladzie (tłuszczowe, białkowe i in.) oraz od rodzaju podłoża (porowate i nieporowate). Zastosowanie etanolowego roztworu ninhydryny do ujawniania aminokwasów zawartych w śladach linii papilarnych pozostawionych na papierze lub drewnie otwiera szereg omawianych przez Autorkę chemicznych metod opartych na reakcjach barwnych z substancją potowo-tłuszczową, takich jak DFO (1,8-diazafluoren-9-one) i 1,2-indandion dla aminokwasów, czy barwinki tłuszczowe, jak np. czerwień nilowa i czerwień oleista. W następnej kolejności zostały zwięźle omówione metody stosowane do ujawniania śladów pozostawionych na powierzchniach nieporowatych, poczynając od najstarszej metody proszkowej z użyciem argenteratu po pyliste preparaty innych metali i tlenków metali, czasem z dodatkami sadzy lub kredy w celu uzyskania pożądanego białego, czarnego lub szarego koloru. Proszki tego typu miały ziarna o rozmiarach rzędu 1 mikrometra i stosowano je w formie suchego pyłu bądź zawiesiny. Opis rozwoju metodyki ujawniania śladów daktyloskopijnych objął także proces polimeryzacji w atmosferze par estrów kwasu cyjanoakrylowego i alkoholu metylowego lub etylowego, a w następnej kolejności wybarwiania śladu różnymi barwnikami, w tym fluorescencyjnymi, w celu zwiększenia kontrastu i lepszej wizualizacji w oświetleniu o różnej długości fali. Jako następny milowy krok precyzyjnego wykrywania odcisków palców na powierzchniach niezupełnie gładkich, lecz o różnym stopniu porowatości przytoczono próżniowe osadzanie metali – srebra i złota – bądź złota z jego roztworu koloidalnego. Osadzane cząstki są wielkości kilkudziesięciu nanometrów, co prowadzi do uzyskania dobrej wizualizacji śladu.

Poszukiwania metod ujawniania śladów linii papilarnych, które byłyby efektywne, lecz mniej kosztowne i mniej czasochłonne, zostały ukierunkowane na wykorzystanie różnorodnych typów nanocząstek i nanokompozytów o ziarnach wielkości od 1 do 100 nm. Zmniejszenie rozmiaru ziarna danego materiału zmienia jego właściwości fizykochemiczne, a biorąc pod uwagę fakt, że grzbiety linii papilarnych mają szerokość zwykle nieco poniżej 500 mikrometrów, poprawia się rozdzielczość obrazu wykreowanego z użyciem nanocząstek. Skrzętnie też wykorzystuje się możliwość modyfikowania właściwości fizykochemicznych takich cząstek poprzez modyfikacje ich powierzchni. Jednakże do tej pory nie opracowano jednej, uniwersalnej metody, która byłaby odpowiednia dla każdego typu podłoża. Rozwiązania tego problemu od niedawna zaczęto upatrywać w zastosowaniu nowoczesnych materiałów, które oddziaływałyby jedynie z substancją potowo-tłuszczową

i wykazywałyby względnie trwałą luminescencję lub upkonwersję. Dlatego też na kolejnych kartach dysertacji Pani mgr inż. Izabela Olszowska-Łoś przytoczyła rozliczne przykłady prac badawczych na temat nanocząstek oraz kropek kwantowych o różnorodnym składzie pierwiastkowym, m.in. przedstawiła zastosowania w daktyloskopii w tej postaci srebra, złota oraz tlenków: cynku, żelaza, tytanu, glinu, ceru i krzemu. Szczególnie wiele miejsca poświęciła nanocząstkom krzemionki zwracając uwagę na ich potencjał w projektowaniu i modyfikacji właściwości chemicznych i optycznych.

W moim mniemaniu tak szeroko zakrojony przegląd literatury był konieczny. Został on rzetelnie opracowany i opatrzony pomocnymi ilustracjami, a wszystkie poruszone aspekty poznawcze były niezbędne do podjęcia prac badawczych będących przedmiotem niniejszej rozprawy. W ten sposób Autorka nakreśliła własne zainteresowania naukowe w tym zakresie i sformułowała cel podjętej pracy doktorskiej, którym stało się opracowanie efektywnej metody ujawniania śladów daktyloskopijnych na podłożach chłonnych i niechłonnych, wzorzystych, kolorowych i wykazujących własną luminescencję z wykorzystaniem materiałów kompozytowych o długożyciowej luminescencji lub up-konwersji, przy tym selektywnie oddziałujących z substancją potowo-tłuszczową.

Na początku części doświadczalnej (*Chapter 2*) Doktorantka zawarła wyniki badań nad oddziaływaniami zmodyfikowanych powierzchniowo cząstek polikrzemianowych z substancją potowo-tłuszczową. W istocie prześledziła następujące oddziaływania: (i) tiol – złoto pomiędzy złotem osadzonym techniką osadzania pojedynczego metalu (*single metal deposition, SMD*) i grupami tiolowymi powierzchniowo zmodyfikowanych cząstek polikrzemianów, (ii) oddziaływania lipofilowe pomiędzy składnikami tłuszczowymi śladu (wolne kwasy tłuszczowe, triglicerydy, воск, skwalen) i grupami fenyłowymi lub długimi łańcuchami węglowodorowymi obecnymi na powierzchni cząstek polikrzemianowych oraz te związane z tworzeniem wiązań amidowych (iii) pomiędzy grupami aminowymi substancji potowo-tłuszczowej śladu i grupami karboksylowymi zmodyfikowanych cząstek polikrzemianowych. Do oceny tych oddziaływań Autorka wykorzystała obrazowanie metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) zarówno dla próbek zmodyfikowanych cząstek polikrzemianowych, jak również dla powierzchni śladu daktyloskopijnego pokrytego tymi cząstkami. Na tej podstawie wywnioskowała, że największy potencjał aplikacyjny mają cząstki polikrzemianowe mające na swojej powierzchni grupy karboksylowe i fenyłowe, gdyż to one w największym stopniu pokryły odcisnięte linie papilarne, a zatem wykazały najwyższą selektywność w stosunku do substancji potowo-tłuszczowej. Zabrakło mi w tym rozdziale szczegółów dotyczących samej aparatury: pełnej nazwy, producenta, typowych informacji o źródle wzbudzenia, właściwościach detektora lub detektorów, czy był to system sprzężony ze spektrometrem rentgenowskim. Nie znalazłam również opisu bądź tabeli z parametrami pomiarów, ani informacji, czy do obrazowania użyto sygnału elektronów wtórnych, czy wstecznie rozproszonych, jakie było napięcie przyspieszające elektrony wiązki, wysoka czy zmienna próżnia. Jestem przekonana, że te informacje Autorka posiada i są one dla niej oczywiste, a z pewnością będzie miała niejedną okazję uwzględnienia ich, np.

opracowując kolejne, cenne publikacje naukowe na podstawie tej dysertacji. Natomiast bardzo doceniam podsumowanie rozdziału i wyciągnięte na bieżąco wnioski z badań, może tylko dałabym mu etykietę podsumowania (*Summary*) lub (*Summary and conclusions*), z uwagi na obszerność. Warte zauważenia jest wygodne dla czytelnika zestawienie przywoływanej literatury przedmiotu po każdym rozdziale.

W dalszym etapie pracy (*Chapter 3*) zsyntezowano cząstki polikrzemianowe z unieruchomionymi na ich powierzchni nanocząstkami z tlenku cynku, jak również cząstki polikrzemianowe zawierające w swej strukturze kryształy złożone z fluorku sodu i itru domieszkowanego jonami iterbu i erbu, które następnie zmodyfikowano powierzchniowo grupami karboksylowymi lub fenyłowymi. Uzyskany w formie zawiesiny preparat z kropkami kwantowymi z tlenku cynku zaaplikowano z powodzeniem na odciski palców pozostawione na powierzchniach odbijających, wielobarwnych, lepkich oraz luminescencyjnych, których przykładami są: szkło, folia i puszki aluminiowe, folia samoprzylepna, papier kolorowych czasopism, papier ksero i in. Obrazowanie czasowo-rozdzielcze umożliwiło oddzielenie luminescencji śladu od luminescencji podłoża. Natomiast upkonwertujące nanokryształy fluorku sodu i itru domieszkowanego jonami iterbu i erbu pokryte polikrzemianem wykazały szczególną przydatność do ujawniania śladów daktyloskopijnych na powierzchniach silnie luminescencyjnych, np. puszek po napojach, z uwagi na intensywną luminescencję tych cząstek po wzbudzeniu promieniowaniem w zakresie podczerwieni. Tego typu luminescencja na ogół nie występuje wśród materiałów, z których wykonana jest większość przedmiotów codziennego użytku. Oceny skuteczności ujawniania tą metodą śladów daktyloskopijnych dokonano przez porównanie z rutynowo wykonywaną metodą cyjanoakryową z barwieniem rodaminą 6G. Również w tym rozdziale opis techniki SEM-EDX został potraktowany dość lakonicznie, w porównaniu do innych zastosowanych technik pomiarowych. Podobnie jak w rozdziale 2, zauważam tę lukę jedynie z własnej, nieodpartej ciekawości, a nie z powodu istotności braku, który łatwo uzupełnić, choćby przy okazji opracowywania publikacji do czasopism naukowych, których będę wypatrywać w najbliższej przyszłości.

Ponadto w rozdziale 4 (*Chapter 4*) przedstawiono opis badań oddziaływań pomiędzy kompleksem europu i tenoilotrifluoroacetonu z wybranymi składnikami substancji tłuszczowopotowej: kwasem oleinowym, L-seryną i skwalenem, bowiem kompleks ten ma tę właściwość, że pod wpływem reakcji ze śladem zmienia swoją luminescencję. Zatem czasowo-rozdzielcze obrazowanie umożliwia odróżnienie odcisniętych grzbietów linii papilarnych od tła bez konieczności selektywnego osadzania preparatu na ich powierzchni. Na podstawie porównania śladów odcisniętych na papierze potraktowanych kompleksem europu do śladów wywołanych za pomocą ninhydryny i 1,2-indandionu, ustalono przewagę kompleksu w sytuacji, gdy papier noszący ślady daktyloskopijne jest zwilżony wodą.

Pracę kończy rozdział 5 (*Chapter 5*) zawierający zwięzłe podsumowanie i wnioski, które zawarto wcześniej po każdym rozdziale części eksperymentalnej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że ogrom włożonej pracy w rozeznanie tematyki na podstawie obszernego studium literaturowego oraz

planowo wykonane badania zaowocował nie tylko cennymi rozwiązaniami, lecz także otworzył nowe perspektywy badawcze tak bardzo potrzebne z punktu widzenia nauk sądowych, które nieustannie wprowadzają osiągnięcia innych dziedzin nauk do swojej praktyki, tak aby sprostać aktualnym wyzwaniom i oczekiwaniom społecznym na wysokiej jakości ekspertyzę naukową.

Każdy opracowany materiał został porównany w swojej skuteczności do dotychczas stosowanych metod wykrywania śladów linii papilarnych, a więc ta praca ma to, czego innym publikacjom niejednokrotnie brakowało, jak to zauważyła Autorka w części literaturowej.

Pozostaję pod wrażeniem kompleksowego potraktowania tematyki: od podstawy, jaką jest opanowanie wiedzy istniejącej w literaturze przedmiotu, poprzez zaprojektowanie materiału o pożądanym właściwościach, jego syntezę, rzetelną charakterystykę nowoczesnymi metodami analizy instrumentalnej, aż po zastosowanie i zmierzenie uzyskanych efektów zaawansowanymi technikami analitycznymi. Przy tym przedmiotem badań był nie pojedynczy materiał, lecz grupa materiałów o odmiennym składzie chemicznym, uziarnieniu i właściwościach fizyko-chemicznych. Pracę postrzegam jako bardzo nowoczesną, nie tylko pod względem obserwowanej w ostatnich latach popularności kryminalistyki najnowszych typów materiałów w postaci nanocząstek i kropek kwantowych, lecz przede wszystkim ze względu na ocenę ewentualnej szkodliwości używanych materiałów dla człowieka i jego środowiska.

Podsumowując, bardzo wysoko oceniam walor naukowy i aplikacyjny recenzowanej pracy doktorskiej. Co więcej, upatruję znaczny potencjał publikacyjny wiedzy, informacji i rzetelnych wyników naukowych, jakie autorka zawarła w pracy, tak aby szersze grono czytelników, w szczególności spośród przedstawicieli nauk sądowych mogło zapoznać się z jej osiągnięciami. W związku z tym uważam, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Izabeli Olszowskiej-Łoś w pełni odpowiada warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1668 ze zm.). Wobec powyższego, wnoszę o dopuszczenie pani mgr inż. Izabeli Olszowskiej-Łoś do dalszych etapów przewodu doktorskiego i jednocześnie wyrażam opinię, że jej praca w pełni zasługuje na wyróżnienie.

*Z. Brodziak-Murcia*