

mgr Róża Starczak

doktorant w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

dr hab. Jolanta Wąs-Gubała (autor korespondencyjny)

profesor nadzwyczajny w Zakładzie Kryminalistyki Instytutu Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

jwas@ies.gov.pl

Barwa jako podstawowa cecha w badaniach porównawczych mikrośladów w formie włókien

Streszczenie

Ślady kryminalistyczne w postaci włókien zabezpieczane są w różnego typu zdarzeniach, takich jak przestępstwa na tle seksualnym, napady, zabójstwa, wypadki drogowe. W przypadkach ustalania związku pomiędzy osobami poszukuje się najczęściej włókien przeniesionych z odzieży sprawcy na odzież ofiary i odwrotnie. Pierwszą fizykochemiczną cechą włókna, którą poddaje się weryfikacji w badaniach kryminalistycznych, jest barwa. Ewentualne różnice w barwie pomiędzy np. materiałem odnalezionym na miejscu zdarzenia a wchodzącym w skład odzieży podejrzanego sugerują, iż włókna nie mogą pochodzić z tego samego źródła.

Niniejszy artykuł ma na celu przybliżenie zagadnień barwności odnoszących się do włókien stanowiących ślady kryminalistyczne.

Słowa kluczowe mikroślady, włókna, barwa, mikrospektrofotometria w zakresie widzialnym i UV

Fragment włókna jako ślad kryminalistyczny

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów mikrośladów, jakie zabezpiecza się obecnie na miejscu zdarzenia, są fragmenty pojedynczych włókien. Poszukiwania takich mikrośladów, przeniesionych pomiędzy odzieżą osób biorących udział w zdarzeniu lub odłączonych z tej odzieży i przeniesionych na powierzchnie innych obiektów, obecnych w chwili zdarzenia na jego miejscu (np. elementy samochodu, narzędzia czynu, krzesła, dywan itp.), zostały zapoczątkowane w latach 70. ubiegłego stulecia, głównie w Wielkiej Brytanii, Niemczech i USA.

Badania fragmentów włókien, które prowadzi się w laboratoriach kryminalistycznych, pozwalają na ustalenie charakterystycznych cech ich budowy, takich jak barwa, kształt, charakterystyka powierzchni, grubość, krystaliczność, właściwości fluorescencyjne, skład chemiczny. Na tej podstawie dokonuje się identyfikacji oraz klasyfikacji włókna, a następnie porównuje się je z innym, wchodzącym w skład określonego materiału (np. elementu odzieży ofiary czy podejrzanego).

Współcześnie, z uwagi na masową produkcję włókien i tekstyliów, nie jest możliwe przeprowadzenie tzw. identyfikacji indywidualnej tego typu mikrośladu, gdyż

pojedyncze włókno z reguły nie nabywa w procesie produkcji cech pozwalających na jego indywidualizację. We wnioskach z badań ekspert wskazuje najczęściej, czy mikroślad może pochodzić z określonego wyrobu zabezpieczonego do badań porównawczych. Wnioskowanie to może jednak zostać wzmocnione poprzez wzięcie pod uwagę popularności włókien określonego rodzaju i barwy na rynku konsumenckim, a także stopnia rozpowszechnienia fragmentów określonych włókien w środowisku (ocenianego na podstawie wyników tzw. badań populacyjnych włókien). Jednak duża podaż tekstyliów na rynku konsumenckim może mieć również pozytywne skutki dla kryminalistyki. Współcześnie każdy z nas pragnie ubierać się w sposób podkreślający własną indywidualność, a dostępność, cena i różnorodność towarów włókienicznych na rynku są czynnikami, które temu sprzyjają. Coraz trudniej zatem spotkać się z sytuacją, gdy dwie różne osoby mają na sobie te same elementy odzieży, tzn. pochodzące z tej samej marki i linii produkcyjnej, w analogicznym kolorze (oczywiście z wyjątkiem strojów służbowych, regulaminowych), oraz że dotyczy to zarówno górnej (np. sweter, koszula, bluzka, marynarka), jak i dolnej części ubrania (np. spodnie, spódnica).

Barwa wyrobu włókienniczego jest tym czynnikiem, który ulega najczęstszym zmianom na rynku konsumenckim. Projektanci mody wskazują tzw. topowe kolory kilku nadchodzących miesięcy (sezonu), a marki odzieżowe próbują zadowolić klientów podając odzież w tych właśnie najmodniejszych kolorach i ich odcieniach. Uzyskuje się je w procesach technologicznych poprzez stosowanie całej palety barwników i ich mieszanek o różnym składzie procentowym. Jeżeli zatem przedmiotem badań kryminalistycznych jest mikroślad w formie fragmentu włókna określonej barwy, wówczas barwa jest pierwszą, najważniejszą cechą poddawaną w laboratorium weryfikacji.

Postrzeganie barwy

W życiu człowieka barwa odgrywa niezwykle istotną rolę, związaną nie tylko z czysto fizycznym rozpoznawaniem i rozróżnianiem otaczających nas zjawisk i obiektów, ale poprzez odpowiednio dobrane kompozycje barwne ma wpływ również na naszą psychikę oraz nastrój.

W języku polskim terminy „kolor” i „barwa” stosowane są zamiennie, ale już w kontekście naukowym występuje zróżnicowanie pojęciowe. W piśmiennictwie specjalistycznym oraz w literaturze poligraficznej zaznacza się tendencja do stosowania pojęcia „barwa” zamiast „kolor”, barwa traktowana jest nie tylko jako wrażenie psychofizyczne, ale też jako wielkość mierzalna o określonych parametrach liczbowych w przestrzeniach barw [1].

Pod pojęciem barwy kryje się psychofizyczna cecha percepcji wzrokowej, która wiąże się ściśle ze świadomością i narządami zmysłu człowieka lub innego przedstawiciela świata zwierzęcego posiadającego odpowiednio zróżnicowany receptor wrażeń świetlnych. Innymi słowy barwa to rodzaj promieniowania elektromagnetycznego działającego na oko. Percepcja wzrokowa jest możliwa wtedy i tylko wtedy, gdy mają miejsce trzy procesy, do których należą: emisja światła, pobudzenie receptorów siatkówki oka oraz przetworzenie w korze mózgowej pobudzeń przekazanych przez nerw wzrokowy [2].

W powstawaniu barw dominujące znaczenie ma światło (określony obszar promieniowania elektromagnetycznego). Barwa pojawia się wówczas, kiedy dany przedmiot jest oświetlony, a zmienia się ona w zależności od rodzaju padającego światła oraz zdolności pochłaniania i przekształcania energii promieniowania elektromagnetycznego w określonym zakresie widma. Zabarwienie obiektu zawdzięczamy wybiórczemu pochłanianiu barw przez to ciało i łącznemu działaniu wszystkich pozostałych przepuszczonych promieni (ciała przezroczyste) lub odbitych (ciała nieprzezroczyste) przez ten obiekt.

Barwa ciała jako barwa widmowa składowa wiązki rozszczepionej, która nie ulega pochłonięciu, może

być zarówno prosta, jak i złożona. Zazwyczaj na zabarwienie ciała składa się kilka barw widmowych: np. występująca barwa marchewki pochodzi od zabarwienia karotenu, którego żółtopomarańczowy kolor (barwa) powstaje na skutek silnego pochłaniania w niebieskiej i niebieskozielonej części widma, a pozostałe barwy składają się właśnie na pomarańczową barwę karotenu.

Obszar pochłaniania promieniowania świetlnego nie ogranicza się jedynie do obszaru czy też strefy widzialnej (długość fali 380–780 nm), lecz rozciąga daleko poza jego granice zarówno na obszar nadfioletu, jak i podczerwieni. Układy pasm w obszarach pozawidzialnych wraz z rozkładem pasm absorpcji w obszarze widzialnym wpływają na barwę danego ciała.

Każdą barwę w pełni i jednoznacznie można zdefiniować trzema atrybutami: kolorem (odcieniem, tonem), jasnością oraz nasyceniem.

Najłatwiej dającą się zaobserwować cechą barwy jest kolor (częściej zwany odcieniem) określany za pomocą słów takich jak: żółty, czerwony, niebieski, brązowy. Atrybut ten zależy od rodzaju promieniowania, jakie wpada do oka i wywołuje wrażenie barwy. Barwy, które posiadają odcień, noszą nazwę barw chromatycznych, ale obok nich istnieją barwy achromatyczne, którym nie można przypisać żadnego koloru i do tej grupy zalicza się barwę białą, szarą oraz czarną.

O drugim atrybucie barwy, czyli o jasności lub jasności, mówimy w odniesieniu do barw powierzchni oświetlonych. Jest to odczucie, że powierzchnia odbija więcej lub mniej padającego na nią promieniowania. Wrażenie to zależy w znacznym stopniu od tego, ile światła padającego odbija otoczenie oglądanej powierzchni – jeżeli odbija dużo, wówczas jasność powierzchni jest mniejsza, jeśli mało – jasność jest większa.

Barwy o takiej samej jasności i takim samym odcieniu mogą różnić się trzecią cechą – nasyceniem. Według definicji podanej przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową (CIE – akronim od francuskiej nazwy komisji oświetleniowej – Commission Internationale de l'Eclairage) nasyceniem barwy jest odczucie udziału barwy chromatycznie czystej w jej mieszaninie z barwą achromatyczną. Nasycenie mówi więc o czystości barwy [3, 2].

Na odbiór i postrzeganie barw ma wpływ wiele czynników zewnętrznych, takich jak: skład widmowy promieniowania świetlnego, ilość energii świetlnej, występowanie innych barw w polu widzenia obserwatora, otoczenie obserwowanej barwy, rodzaj oświetlenia, cechy indywidualne obserwatora, takie jak zdrowie, samopoczucie, nastrój, doświadczenie i wiedza w posługiwaniu się zmysłem wzroku [3].

W przypadku włókien za ich barwę odpowiadają barwniki użyte w procesie barwienia. Pod pojęciem barwników kryją się związki chemiczne posiadające zdolność intensywnej absorpcji promieniowania

elektromagnetycznego w obszarze widzialnym, bliskiego nadfioletu oraz bliskiej podczerwieni, które następnie przekształcają pochłoniętą energię oraz przekazują tę zdolność innym przedmiotom. W zależności od charakteru przekształcania zaabsorbowanej energii inna jest specyfika praktycznego zastosowania tych związków. Barwniki użyte w procesie barwienia tkanin, włókien, tworzyw itp. przekształcają zaabsorbowane promieniowanie elektromagnetyczne w energię cieplną i przekazują ją otoczeniu w postaci ciepła, w wyniku czego w widmie światła odbitego pojawiają się luki – pozostałe promienie odbite wywołują u człowieka wrażenie barwy [4].

Obiektywna ocena barwy włókien

Jak już wspomniano wcześniej, wrażenie barwy jest zjawiskiem fizjologiczno-psychicznym i można je zatem zaliczyć do subiektywnych wrażeń, zależnych od szeregu właściwości wewnętrznych organów percepcji. Oko ludzkie niezwykle czułe na drobne nawet odchylenie w długości fali strumienia monochromatycznego zatracza tę czułość w niektórych przypadkach. Układ optyczny oka wykazuje wady odwzorowania obrazów, czyli tzw. aberracje – bądź geometryczne, bądź też chromatyczne.

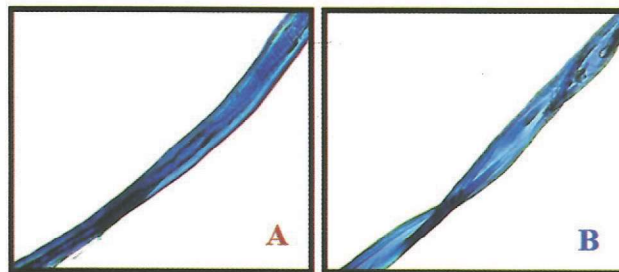
W badaniach porównawczych obiektów barwnych, takich jak fragmenty pojedynczych włókien, należy pamiętać, że gdy narząd wzroku stwierdza istnienie kontrastu jasności lub barwy, oznacza to, iż są one różne, ale gdy oko nie stwierdza istnienia kontrastu, nie oznacza to jeszcze, iż są one jednakowe. Cecha ta jest szczególnie istotna w badaniach porównawczych włókien, wykonywanych z wykorzystaniem technik mikroskopii optycznej (biologicznej, polaryzacyjnej, a zwłaszcza fluorescencyjnej).

Przy stwierdzaniu różnicy barwy precyzja metod subiektywnych jest zatem ograniczona progową czułością oka. Zrozumiałe więc stało się dążenie do uniezależnienia obserwatora od subiektywnego czynnika, jakim jest aparat wzrokowy, i zastąpienie go innymi dostępnymi środkami, takimi jak kolorymetria czy spektrofotometria.

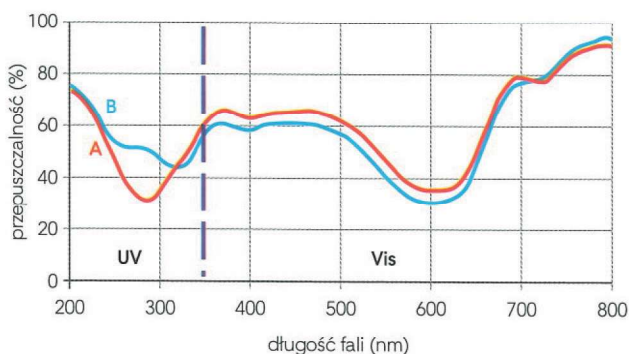
Mikrospektrofotometria (MSP) jako metoda analityczna powstała z połączenia mikroskopii optycznej oraz spektrofotometrii. Funkcją tej pierwszej jest umożliwienie zastosowania różnych metod oświetlenia oraz obserwacji obiektu w świetle przechodzącym i odbitym. Natomiast spektrofotometria jako metoda pomiarowa odpowiada za pomiar natężenia promieniowania transmitowanego i/lub odbitego od badanej próbki w funkcji długości fali lub liczb falowych. Technika mikrospektrofotometrii znalazła zastosowanie w badaniach kryminalistycznych od połowy lat 70., gdyż otrzymane wyniki badań są zobiektywizowane, niezależne od obserwatora. Pozwala ona na pomiar i porównanie barwy nawet bardzo małych próbek,

takich jak fragmenty pojedynczych włókien o długości nieprzekraczającej milimetr i średnicy nawet kilku mikrometrów. Dodatkowo jest ona od lat wykorzystywana w badaniach drobin lakieru i farb oraz materiałów kryjących. Wynikiem badań techniką MSP jest krzywa spektrofotometryczna (widmo). W przypadku włókien pomiary mikrospektrofotometryczne prowadzi się w świetle przechodzącym, głównie w zakresie widzialnym (długość fali 380–780 nm). Jednak ze względu na to, że na barwę danego ciała oprócz pasm absorpcji w obszarze widzialnym mogą też wpływać układy pasm w obszarach pozawidzialnych, warto zastosować poszerzony zakres pomiarowy zawierający również obszar nadfioletu i podczerwieni (ryc. 1 i 2).

Rycina 1 przedstawia włókna barwione barwnikami Reactive Blue 184 oraz Reactive Blue 238 wykazujące niemal identyczną barwę mikroskopową. W tym przypadku jedynie zastosowanie pełnego zakresu spektralnego pozwoliło odróżnić próbki wykazujące zbliżoną barwę.



Ryc. 1. Obrazy mikroskopowe w świetle zwykłym włókien barwionych barwnikami Reactive Blue 184 (A) i Reactive Blue 238 (B) – stęż. 3 proc. (powiększenie obiektywu 40x).

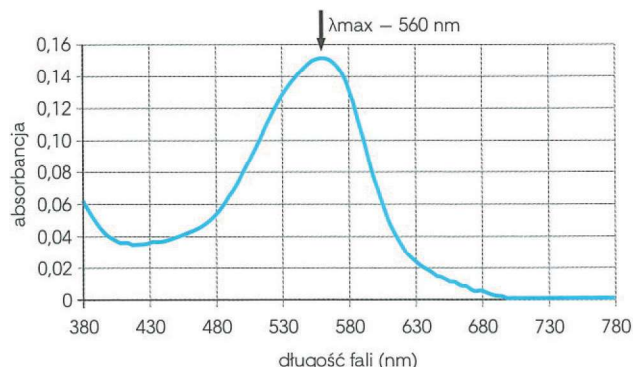


Ryc. 2. Porównanie uśrednionych widm transmisyjnych w zakresie UV-Vis włókien barwionych barwnikami Reactive Blue 184 (A) i Reactive Blue 238 (B) – stęż. 3 proc.

Zastosowanie pełnego zakresu UV-Vis, choć pociągając za sobą większe koszty badania oraz może wywołać efekt blaknięcia koloru włókien pod wpływem światła UV, w wielu przypadkach znajduje zastosowanie przy rozróżnianiu włókien o podobnej barwie i podobnym przebiegu widma w zakresie widzialnym.

Określanie barwy włókna na podstawie przebiegu widma

W przypadku pomiarów prowadzonych dla włókien najczęściej stosuje się układ współrzędnych, w którym na osi rzędnych znajduje się jednostka absorbancji (A), a na osi odciętych wartość długości fali (λ). O barwie świadczy cały kontur widma – wprowadzając z położenia rzutu maksimum tej krzywej na oś odciętych ($\lambda_{\max}$) można ogólnie określić barwę substancji, ale dodatkowo charakter (kształt) krzywej, na którą składają się maksima lokalne oraz punkty przegięcia, decydują o ostatecznej barwie i odcieniu obiektu (ryc. 3).



Ryc. 3. Przykład krzywej spektrofotometrycznej (widmo absorpcyjne) włókna barwy fioletowej.

Jeżeli $\lambda_{\max}$ leży w zakresie 380–435 nm, to badana substancja selektywnie absorbuje promieniowanie świetlne odpowiadające spektralnej barwie fioletowej, czyli posiada wówczas barwę żółtozieloną (dopełniającą), jeżeli w zakresie 435–480 nm – żółtą itp.

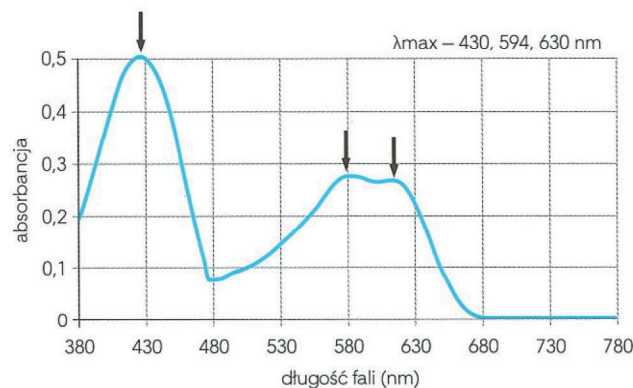
W tabeli 1 przedstawiono, jak zmieniają się barwy dopełniające (widziane) w miarę przesuwania się maksimum absorpcji obiektów w kierunku wyższych długości fal świetlnych.

Tabela 1. Barwy zaabsorbowane oraz barwy dopełniające (widziane) [5]

Zakresy długości fali (nm)	Barwy zaabsorbowane	Barwy widziane
380–435	fioletowa	żółtozielona
435–480	niebieska	żółta
480–490	zielenoniebiska	pomarańczowa
490–500	niebieskozielona	czerwona
500–560	zielona	purpurowa
560–580	żółtozielona	fioletowa
580–595	żółta	niebieska
595–605	pomarańczowa	zielenoniebiska
605–800	czerwona	niebieskozielona

W przypadku gdy na kształt widma składa się kilka maksimów, barwa obiektu jest wynikiem sumarycznego działania barw dopełniających, np. obecność

trzech maksimów absorpcji w przedziałach 430 nm (barwa dopełniająca – żółta) oraz 594 nm (barwa dopełniająca – niebieska) i 630 nm (barwa dopełniająca – niebieskozielona) warunkują barwę zieloną (ryc. 4). Natomiast szerokość pasma absorpcyjnego może świadczyć o czystości barwy – im szersze pasmo, tym większa domieszka szarzeni, co świadczy o mniejszej czystości odcienia barwy obiektu.



Ryc. 4. Przykład widma absorpcyjnego włókna barwy zielonej.

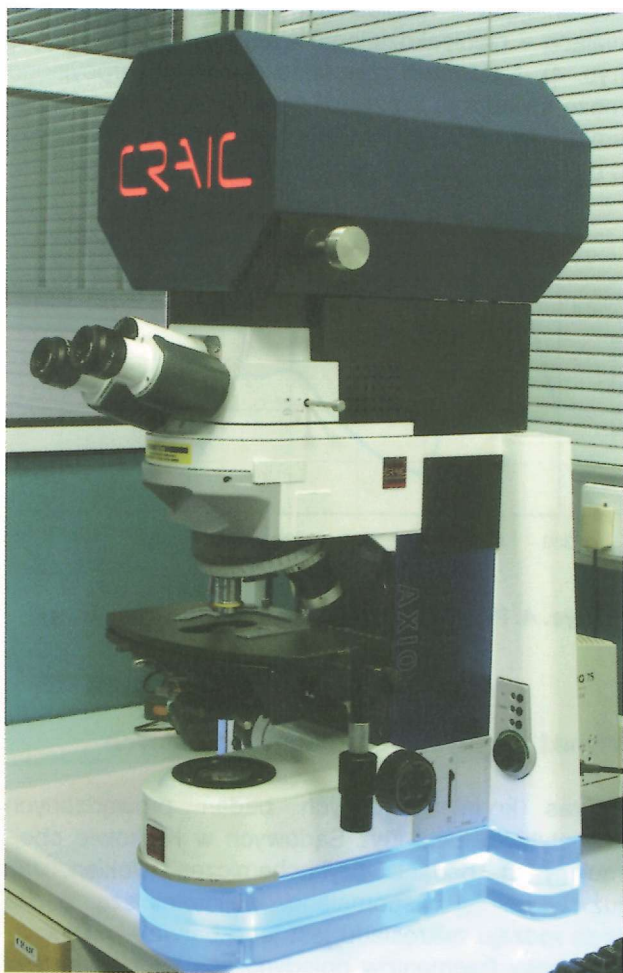
Wyniki własnych badań doświadczalnych

Zakres kryminalistycznych badań prowadzonych w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie obejmuje m.in. badania fizykochemiczne włókien. Jak już wcześniej wspomniano, najistotniejszą cechą tego rodzaju mikrośladu jest jego barwa – porównania barwy fragmentów pojedynczych włókien można przeprowadzić, wykorzystując mikroskopię optyczną, głównie fluorescencyjną, bądź też bardziej obiektywną technikę mikrospektrofotometrii. Obecnie Instytut jest w posiadaniu jednego z najnowocześniejszych spektrofotometrów firmy CRAIC Technologies przeznaczonych do analizy mikrośladów (ryc. 5).

Sposób przygotowania próbek do tego typu badań jest taki sam, jak w przypadku klasycznych badań mikroskopowych (szkiełka mikroskopowe i ciecz immersyjna), a pomiary można prowadzić w świetle przechodzącym, w zakresie widzialnym i ultrafioletowym.

Przeprowadzone dotychczas przez autorki badania naukowe w tym zakresie potwierdziły przydatność omawianej techniki analitycznej w badaniach porównawczych fragmentów barwnych włókien zarówno naturalnych (bawełna), jak i syntetycznych (poliestrowe) [6, 7, 8, 9] wybarwionych pojedynczym barwnikiem lub też ich mieszaniną. Nawet w przypadku słabo wybarwionych włókien (tzw. włókien jasnych i bardzo jasnych), których obraz mikroskopowy jest niemal nierozróżnialny, zastosowanie MSP niejednokrotnie pozwoliło na potwierdzenie bądź odrzucenie hipotezy, że włókna pochodzą z tego samego źródła. Dodatkowo, w celu porównania składu chemicznego zastosowanych barwników i ich mieszanek, w przeprowadzonych

badaniach naukowych wykorzystano metodę spektrometrii ramanowskiej.



Ryc. 5. Mikrospektrofotometr firmy CRAIC Technologies.

Źródła rycin i tabel

Ryciny 1–5: opracowanie własne.

Tabela 1: Gajdzicki B., Gniotek K.: Pomiar barwy powierzchni płaskich wyrobów włókienniczych, *Pomiary, Automatyka, Kontrola*, 2007, 9, 53.

Bibliografia

1. Zausznica A.: Nauka o barwie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
2. Pastuszek W.: Barwa w grafice komputerowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
3. Mielicki J.: Zarys wiadomości o barwie, Wyd. Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź 1997.
4. Gronowska J.: Podstawy fizykochemii barwników, Wyd. UMK, Toruń 1989.
5. Gajdzicki B., Gniotek K.: Pomiar barwy powierzchni płaskich wyrobów włókienniczych, *Pomiary, Automatyka, Kontrola*, 2007, 9, 53.
6. Wąs-Gubała J., Starczak R.: Nondestructive Identification of Dye Mixtures in Polyester and Cotton Fibers Using Raman Spectroscopy and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Microspectrophotometry, *Applied Spectroscopy*, 2015, 69, 296.
7. Wąs-Gubała J., Starczak R.: UV-Vis microspectrophotometry as a method of differentiation between cotton fibre evidence coloured with reactive dyes, *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 142, 118.
8. Starczak R., Wąs-Gubała J., Kościelniak P.: Różnicowanie barwy pojedynczych włókien bawełnianych w badaniach kryminalistycznych, *LAB – Laboratoria, Aparatura, Badania*, 2014, 1, 16.
9. Starczak R., Wąs-Gubała J., Kościelniak P.: Interdisciplinary study of coloured cotton fibres for forensic purposes in: R. Salerno-Kochan (ed.) *Commodity Science in Research and Practice – Non-food products' quality and innovations*, Wyd. UEK, Kraków 2014.