

Daria Śmigiel-Kamińska

Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Wojewódzkiej Policji w Gdańsku

specjalista Sekcji Chemii i Biologii

daria.smigiel@gmail.com

Destrukcyjny wpływ środków żrących na wyroby włókiennicze i włókna w aspekcie badań kryminalistycznych

Streszczenie

Ślad kryminalistyczny w postaci włókna lub wyrobu włókienniczego zyskuje większą przydatność dowodową, gdy w wyniku użytkowania lub działania czynników destrukcyjnych ulegnie uszkodzeniu. Z tego też powodu wnikliwe badanie procesów destrukcyjnych zachodzących pod wpływem czynników fizycznych bądź chemicznych może istotnie pomóc w ustaleniu rodzaju wyrobu, okoliczności i przebiegu zdarzenia przestępczego.

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie, w jaki sposób wybrane środki żrące wpływają na morfologię wyrobów włókienniczych i tworzących je włókien. Czy pomimo zmian, które zaszły pod wpływem zastosowanych środków, istnieje możliwość poddania włókien badaniom identyfikacyjnym oraz porównawczym, aby obiektywnie wnioskować o przebiegu zdarzenia w aspekcie kryminalistycznym.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na dokonanie charakterystyki wpływu zastosowanych środków żrących na wyroby włókiennicze i pojedyncze włókna różniące się składem jakościowym oraz strukturą. Niewątpliwie temat ten nie wyczerpuje podjętej problematyki i „otwiera drzwi” do dalszych rozważań pod kątem zaistniałych reakcji chemicznych. Badania te na pewno przyczyniłyby się do opracowania nowych metodyk badawczych mikrośladów w postaci włókien.

Słowa kluczowe mikroślady, włókna, wyroby włókiennicze, środki żrące, destrukcja włókien

Wstęp

Lata sześćdziesiąte i siedemdziesiąte XX w. przyniosły w Polsce znaczne zainteresowanie możliwością wykorzystania drobnych cząstek materii pod kątem badań kryminalistycznych. Na zorganizowanym w 1972 roku w Warszawie sympozjum poświęconym mikrośladom zdefiniowano je jako „niewidoczne lub słabo widoczne okiem nieuzbrojonym cząstki materii albo cechy mechaniczne możliwe do zbadania jedynie przy zastosowaniu metod mikroanalizy” [1, 2].

Do mikrośladów chemicznych, najczęściej analizowanych w laboratoriach kryminalistycznych, zalicza się: włókna, szkła, powłoki malarskie, stopy metali.

Włókna towarzyszą nam na co dzień, w głównej mierze za sprawą odzieży. Odzież ta, w zależności od rodzaju, przeznaczenia, wykonana jest z włókien naturalnych bądź chemicznych. Włókna chemiczne dzieli się na włókna sztuczne – wytwarzane w procesach modyfikujących strukturę naturalnych biopolimerów, np. włókna wiskozowe z celulozy, oraz surowców

mineralnych, np. włókna szklane i włókna syntetyczne – wytwarzane z polimerów niewystępujących w przyrodzie, np. z poliamidów, poliestrów [3].

Kryminalistyczne badania pojedynczych włókien prowadzą do charakterystyki cech ich budowy fizykochemicznej, a na tej podstawie do identyfikacji włókien, czyli podporządkowania do określonego typu, rodzaju i asortymentu wyrobów włókienniczych [3]. Jeżeli po przeprowadzeniu wszystkich badań nie wykaże się różnic pomiędzy włóknami dowodowymi i porównawczymi, można przyjąć, że włókna te są podobne lub zgodne, pochodzą z podobnego źródła lub pochodzą z tego samego źródła. Ślad kryminalistyczny w postaci włókna lub wyrobu włókienniczego zyskuje większą przydatność dowodową, gdy w wyniku użytkowania lub działania czynników destrukcyjnych ulegnie uszkodzeniu. Z tego też powodu wnikliwe badanie procesów destrukcyjnych zachodzących pod wpływem czynników fizycznych czy chemicznych może istotnie pomóc w ustaleniu wyrobu włókienniczego (przędza, nitka, fragment dzianiny czy tkaniny), okoliczności i przebiegu zdarzenia przestępczego [4–8].

Przebieg i analiza badań

Eksperyment badawczy

Podczas przeprowadzonych badań oceniano zmiany w strukturze wyrobów włókienniczych oraz w budowie morfologicznej (widok wzdłużny) poszczególnych włókien. Materiał do eksperymentu wybrano na podstawie analizy preferencji rynkowych w zakresie tekstyliów [9] oraz na podstawie badań populacyjnych rozpowszechnienia poszczególnych rodzajów włókien [10].

Do badań pobrano próbki o wymiarach 10 x 10 cm poniższych wyrobów włókienniczych:

- dzianina wełniana koloru szarego wykonana z nitki o splocie typu „S” (splot prawoskrętny);
- tkanina bawełniana koloru niebieskiego wykonana z niebieskiej nitki o splocie typu „Z” (splot lewoskrętny) oraz białej nitki o splocie typu „Z” (splot lewoskrętny);
- dzianina poliamidowa koloru czarnego wykonana z nitki o splocie typu „S” (splot prawoskrętny);
- tkanina poliestrowa koloru czarnego wykonana z nitki o splocie typu „Z” (splot lewoskrętny);
- dzianina poliakrylonitrylowa koloru brązowego wykonana z nitki o splocie typu „S” (splot prawoskrętny).

Eksperyment przeprowadzono przy użyciu środków żrących, które dobrano, stosując kryteria łatwości dostępu oraz wykorzystania przez sprawców do popełnienia przestępstw na terenie Polski. Wyselekcjonowano pięć środków:

- 36% kwas chlorowodorowy (kwas solny) firmy P.P.H. STANDARD;
- 98% kwas siarkowy (IV) firmy POCH;
- 65% kwas azotowy (V) firmy CHEMPUR;
- wodorotlenek sodu, stanowiący główny składnik środka (w postaci żelu) o handlowej nazwie „Kret” firmy GLOBAL POLLENA SA;
- podchloryn sodu zawarty w środku o handlowej nazwie „Domestos” firmy Unilever Polska Sp. z o. o., w skład którego, zgodnie z opisem producenta, wchodzi: podchloryn sodu (4,8 g/100 g), poniżej 5% związki wybielające na bazie chloru, niejonowe środki powierzchniowo czynne, mydło, kompozycja zapachowa.

Próbki poszczególnych rodzajów wyrobów włókienniczych umieszczono na szklanym podłożu. Następnie na poszczególne próbki podziałano odpowiednio 5 ml kwasu chlorowodorowego, kwasu siarkowego (VI), kwasu azotowego (V), wodorotlenku sodu i podchlorynu sodu. Tak otrzymany materiał pozostawiono pod wyciągiem w warunkach pokojowych przez 24 godziny. Każdą próbę przeprowadzono trzy razy, aby wyeliminować przypadkowy przebieg zaobserwowanych zmian.

Aparatura badawcza

Do zaobserwowania zmian na powierzchni wyrobów włókienniczych wykorzystano mikroskop stereoskopowy firmy Leica Mz9_s w świetle odbitym i przechodzącym białym (powiększenie od 6,3 do 16 razy) oraz mikroskop stereoskopowy SZX 12 firmy OLYMPUS w świetle odbitym (powiększenie od 10 do 90 razy).

Technika mikroskopii badawczej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej została zastosowana celem zaobserwowania zmian w morfologii włókien i powstałych w wyniku eksperymentu badawczego uszkodzeń.

Badaniom za pomocą mikroskopu badawczego PROVIS AX-70 firmy OLYMPUS poddano mokre preparaty mikroskopowe w cieczy immersyjnej o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,516$. Obserwacje wykonano techniką transmisyjną w świetle białym – BF, kontraście fazowym – PH, białym spolaryzowanym – PO i świetle ultrafioletowym – UV, przy powiększeniu 100 i 200 razy.

Próbki materiału badawczego naniesiono na stoliki do mikroskopii elektronowej, które następnie napyłono złotem (przez 3 minuty) w atmosferze argonu. Do napylenia użyto napyłarki BioRad Polaron Division. Tak przygotowane próbki poddano badaniom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Philips XL40 przy użyciu detektora SE (powiększenie od 81 do 2628 razy).

Badania przy użyciu mikroskopu stereoskopowego SZX 12 firmy OLYMPUS, badawczego PROVIS AX-70 firmy OLYMPUS oraz skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Philips XL40 wykonano w Zakładzie Fizykochemii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji w Warszawie.

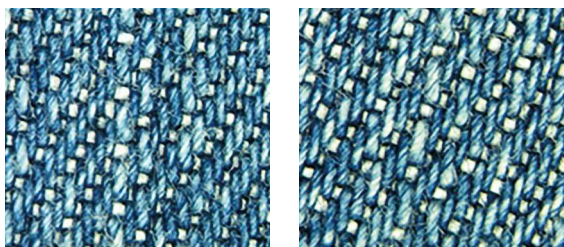
Wyniki badań

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy było zaobserwowanie zmian, jakie zaszły w morfologii wyrobów włókienniczych oraz pojedynczych włókien pod wpływem działania środków żrących. Dalsze badania produktów końcowych pozwoliłyby na chemiczną interpretację zaobserwowanych procesów.

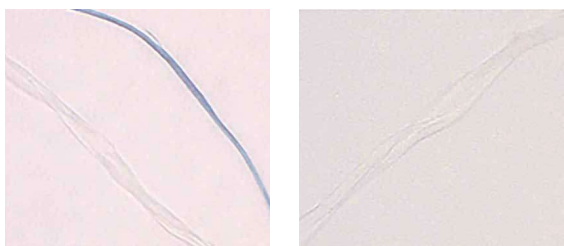
36% kwas solny

Zarówno w przypadku włókien naturalnych (wełna i bawełna), jak i w przypadku włókien syntetycznych (poliamid, poliester, poliakrylonitryl) nie zaobserwowano zmian w wyglądzie wyrobów włókienniczych i morfologii pojedynczych włókien.

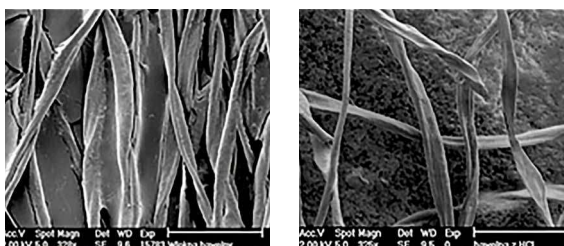
Jedynie w przypadku włókien bawełnianych zaobserwowano ich zwiększoną kruchość i łamliwość (obniżyła się wytrzymałość mechaniczna) (ryc. 1–3).



Ryc. 1. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu solnego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).



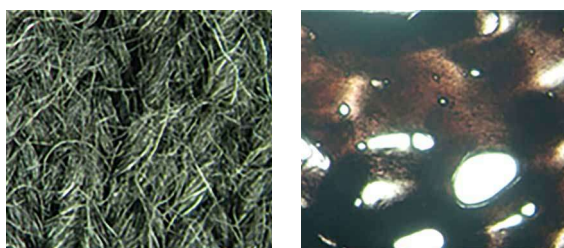
Ryc. 2. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu solnego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu badawczego).



Ryc. 3. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu solnego (obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego).

98% kwas siarkowy

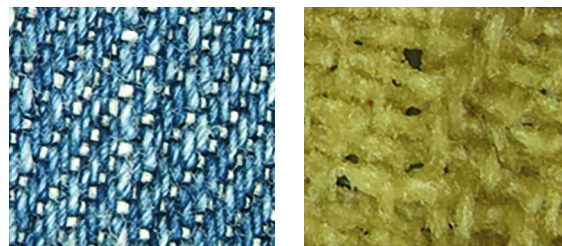
Kwas siarkowy wykazał destrukcyjne działanie na wszystkie rodzaje wyrobów włókienniczych. Wyrób włókienniczy wykonany z wełny pod wpływem kwasu siarkowego uległ całkowitej degradacji. Powstała plastyczna masa koloru brązowego (ryc. 4). Miejscami zachowana została struktura dzianiny, jednakże nie zaobserwowano obecności pojedynczych włókien.



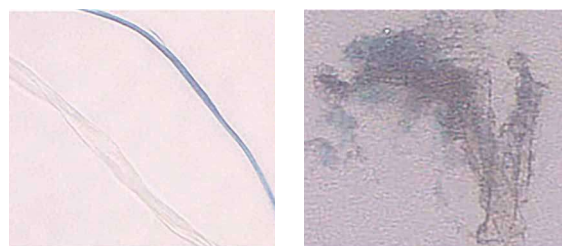
Ryc. 4. Wełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

W przypadku tkaniny wykonanej z włókien bawełny nastąpiło odbarwienie materiału, powstały obszary o kolorze żółtobrązowym oraz czarnym. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym próbki pobranej z obszaru koloru czarnego pokazuje, iż nie zaszła tam reakcja całkowitego zwęglenia. Widoczny jest pierwotny kolor materiału (niebieski). Pod wpływem kwasu siarkowego zwiększyła się kruchość wyrobu bawełnianego, a przez to jego część uległa degradacji. W zachowanych fragmentach widoczny jest pierwotny splot, istnieje możliwość wydzielenia nitki wątku i osnowy. Włókna bawełny uległy również spęczeniu, co skutkuje niemożliwością wydzielenia pojedynczych włókien, jednak zachowane zostały cechy morfologii (ryc. 5–7).

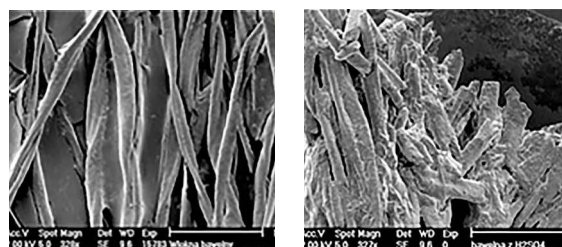
Działanie kwasu siarkowego na wyrób włókienniczy wykonany z poliamidu zaobserwowano w postaci rozpuszczenia się włókien. Zachowane fragmenty materiału mają kruche brzegi o wyglądzie tworzywa sztucznego koloru czerwonego, które przechodzi w dzianinę koloru czarnego o pierwotnej morfologii (ryc. 8).



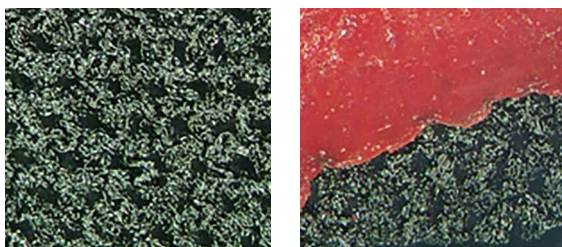
Ryc. 5. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).



Ryc. 6. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu badawczego).

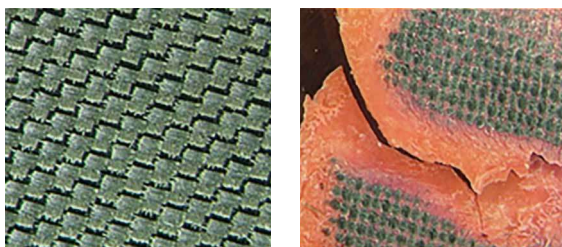


Ryc. 7. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego).



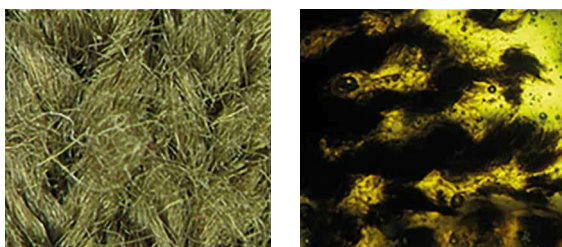
Ryc. 8. Poliamid, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego, poddany działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

Kwas siarkowy wykazał podobne działanie na tkaninę z włókien poliestrowych, jak na dzianinę wykonaną z włókien poliamidowych. W miejscu zastosowania środka żrącego nastąpiło rozpuszczenie włókien. Brzegi zachowanych fragmentów materiału badawczego mają wygląd tworzywa sztucznego koloru różowofioletowego i są kruche. W tak powstałej warstwie widoczny jest zatopiony pierwotny materiał koloru czarnego, z którego istnieje możliwość wypreparowania pojedynczych włókien poliestrowych z zachowanymi cechami morfologicznymi (ryc. 9).



Ryc. 9. Poliester, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego, poddany działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

Pod wpływem działania kwasu siarkowego z wyrobu włókienniczego wykonanego z brązowych włókien poliakrylonitrylowych powstała plastyczna substancja koloru żółtego. W obrazie mikroskopowym w powstałej substancji widoczne są skupiska włókien. Włókna te są spęgnięte i nie ma możliwości, aby je wypreparować (ryc. 10).



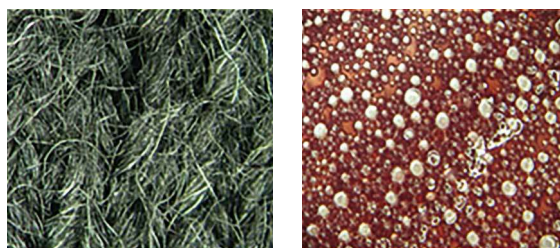
Ryc. 10. Poliakrylonitryl, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego oraz poddany działaniu kwasu siarkowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

65% kwas azotowy

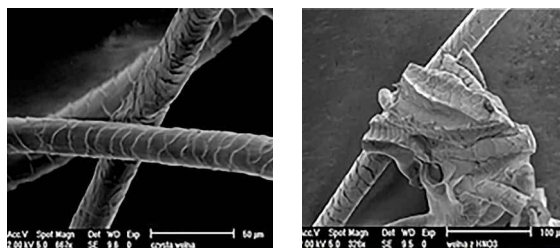
Destrukcyjny wpływ kwasu azotowego zaobserwowano w przypadku wyrobów: wełnianego oraz wykonanego z włókien poliakrylonitrylowych.

Po podziałaniu środkiem żącym na szarą dzianinę wełnianą uległa ona rozpuszczeniu, co doprowadziło do utworzenia plastycznej masy koloru brązowego bez cech charakterystycznych dla włókien wełny. Brzegi zachowanych fragmentów materiału badawczego stanowi substancja wyglądem przypominająca brązowe tworzywo sztuczne z widocznymi, częściowo rozpuszczonymi włóknami wełny (ryc. 11). W obrazie mikroskopowym uzyskanym za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w próbce dzianiny pobranej z wyżej opisanego miejsca stwierdzono obecność elementów morfologicznych charakterystycznych dla włókien wełnianych (tzw. dachówki) (ryc. 12).

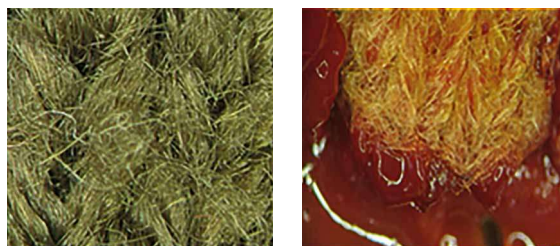
W miejscu działania kwasem azotowym na dzianinę koloru brązowego wykonaną z włókien poliakrylonitrylowych powstała substancja o wyglądzie tworzywa sztucznego koloru pomarańczowego (ryc. 13). Frag-



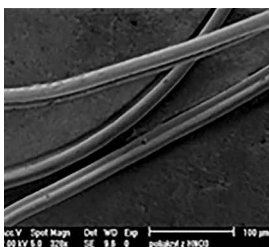
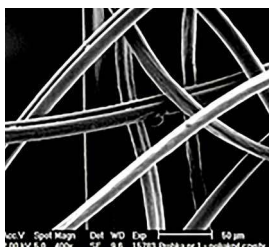
Ryc. 11. Wełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego oraz poddana działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).



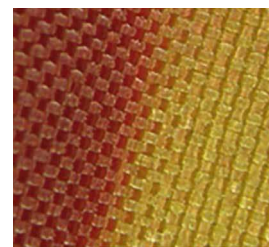
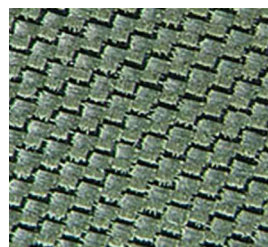
Ryc. 12. Wełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego oraz poddana działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego).



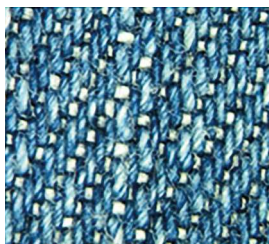
Ryc. 13. Poliakrylonitryl, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego oraz poddany działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).



Ryc. 14. Poliakrylonitryl, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego oraz poddany działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego).



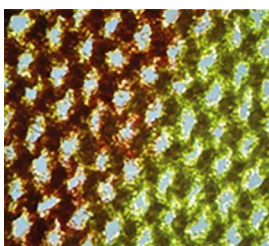
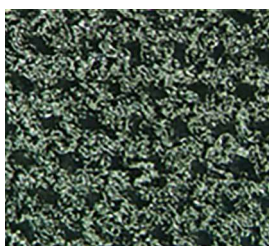
Ryc. 17. Poliester, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego, poddany działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).



Ryc. 15. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

menty dzianiny, które zachowały pierwotną strukturę zostały odbarwione. Wypreparowane włókna nie wykazały zmian morfologicznych w swojej budowie (ryc. 14).

W przypadku kwasu azotowego mamy do czynienia z odbarwieniem tkaniny bawełnianej (ryc. 15) oraz ze zmianą pierwotnego koloru w przypadku tkaniny wykonanej z włókien poliestrowych (ryc. 16) i w przypadku dzianiny wykonanej z włókien poliamidowych (ryc. 17). Przeprowadzone badania wykazały jednak, iż nie zaszły żadne zmiany w morfologii wyrobów włókienniczych, jak również w morfologii pojedynczych włókien.



Ryc. 16. Poliamid, od lewej – niepoddany działaniu środka żrącego, poddany działaniu kwasu azotowego (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

Wodorotlenek sodu i podchloryn sodu

Wodorotlenek sodu oraz podchloryn sodu zastosowane na próbkę dzianiny wełnianej spowodowały usztywnienie i zagęszczenie struktury materiału, co przypomina efekt sfilcowania. Jednakże środki te nie wpłynęły na morfologię włókien wełny (ryc. 18).

Tkanina bawełniana poddana działaniu wodorotlenku sodu i podchlorynu sodu odbarwiła się. Zaobserwowano zwiększoną kruchość włókien bawełny, która jednakże nie ma wpływu na jej morfologię (ryc. 19).

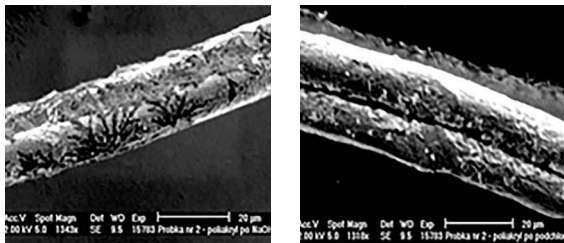


Ryc. 18. Wełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu wodorotlenku sodu, poddana działaniu podchlorynu sodu (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).



Ryc. 19. Bawełna, od lewej – niepoddana działaniu środka żrącego, poddana działaniu wodorotlenku sodu, poddana działaniu podchlorynu sodu (obraz uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego).

W przypadku pozostałych wyrobów włókienniczych, tj. dzianiny z włókien poliamidowych, tkaniny z włókien poliestrowych oraz dzianiny z włókien poliakrylonitrylowych, nie zaobserwowano zmian w ich morfologii. W obrazie mikroskopowym uzyskanym za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego zauważono, iż zastosowane środki, po odparowaniu rozpuszczalnika, wykrywały na powierzchni pojedynczych włókien (ryc. 20).



Ryc. 20. Poliakrylonitryl, od lewej – poddany działaniu wodorotlenku sodu, poddany działaniu podchlorynu sodu (obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na dokonanie charakterystyki wpływu zastosowanych środków żrących na wyroby włókiennicze i pojedyncze włókna różniące się składem jakościowym oraz strukturą. Przeprowadzony eksperyment umożliwił dokonanie wstępnej oceny morfologii nadesłanego materiału dowodowego w postaci włókien pod kątem badań kryminalistycznych.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż najbardziej destrukcyjny wpływ na wyroby włókiennicze i włókna ma 98% kwas siarkowy, który spowodował rozpuszczenie czterech z pięciu próbek materiału badawczego, i w tych przypadkach nie ma możliwości przeprowadzenia badań cech morfologicznych pojedynczych włókien. W przypadku tkaniny z bawełny zaobserwowano tylko proces skruszenia i spęczenia włókien, jednak w zachowanych fragmentach tych włókien widoczny jest charakterystyczny dla bawełny kształt wstążki spiralnie skręconej.

Środek w postaci 65% kwasu azotowego spowodował rozpuszczenie dwóch z pięciu próbek materiału badawczego i – co za tym idzie – zniszczenie morfologii pojedynczych włókien wełny i poliakrylonitrylu. Próbkę tkaniny wykonaną z bawełny pod wpływem kwasu azotowego uległa odbarwieniu, natomiast w przypadku próbki dzianiny wykonanej z poliamidu i poliestru zaobserwowano zmianę pierwotnego koloru. Powyższe procesy nie zmieniły jednak morfologii pojedynczych włókien.

Działanie wodorotlenku sodu oraz podchlorynu sodu zaobserwowano w przypadku próbek tkaniny wykonanych z bawełny, które uległy odbarwieniu oraz zwiększyła się kruchość włókien, a także próbek dzia-

niny wykonanych z wełny – nastąpiło zagęszczenie i usztywnienie struktury materiału. Dla badań kryminalistycznych istotne jest, że procesy te nie wpłynęły na zmianę morfologii pojedynczych włókien. Przeprowadzone badania nie wykazały wpływu destrukcyjnego wodorotlenku sodu i podchlorynu sodu na pozostałe próbki materiału badawczego.

36% kwas solny miał najmniejszy wpływ niszczący na próbki materiału badawczego. Kwas ten wpłynął jedynie na bawełnę, zwiększając jej kruchość oraz łamliwość, natomiast nie nastąpiły żadne zmiany w wyglądzie wyrobu włókienniczego oraz morfologii pojedynczych włókien.

Przeprowadzony eksperyment pozwolił zaobserwować zmiany morfologiczne bądź ich brak w przypadku wybranych wyrobów włókienniczych i pojedynczych włókien. Niewątpliwie powyższa praca nie wyczerpuje podjętej problematyki i „otwiera drzwi” do dalszych rozważań w kierunku reakcji chemicznych zachodzących we włóknach. Badania te na pewno przyczynią się do opracowania nowych metod badań badawczych mikrośladów i umożliwią szersze spojrzenie na możliwości badań kryminalistycznych włókien.

Źródła rycin i tabel:

Ryciny 1–20: autorka

Bibliografia

1. Biernaczyk Z.: Niektóre aspekty problematyki mikrośladów, [w:] Mikroślady. Sympozjum 4–6 lipca 1972 r., Warszawa 1973.
2. Kolečki H., Owoc M., Szwarc A.: Wybrane zagadnienia techniki kryminalistycznej, cz. II, Poznań 1973.
3. Wąs-Gubała J.: Włókna jako ślad kryminalistyczny, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków 2000.
4. Graliński M.: Badania chemiczno-analityczne we włókiennictwie, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
5. Wąs-Gubała J.: Wpływ wybranych czynników na destrukcję włókien i wyrobów włókienniczych w aspekcie ich znaczenia w procesie sądowym, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków 2009.
6. Urbańczyk G. W.: Mikrostruktura włókna, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986.
7. Hearle J.W.S., Lomas B., Cooke W.D.: Atlas of fibre fracture and damage to textiles, Woodhead Publishing Limited.
8. Petraco N., Kubie T.: Color atlas and manual of MICROSCOPY for CRIMINALISTS, CHEMISTS and CONSERVATORS CRC Press, 2004.
9. Japan Commodities Fund Association: www.jcfa.gr.jp (stan na dzień: 11.06.2012).
10. GfK Polonia: www.gfk.pl, Raport: Moda w Polsce 2007 (stan na dzień: 11.06.2012).