

WPLYW CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH NA STRUKTURĘ I BUDOWĘ WŁOSÓW LUDZKICH

THE INFLUENCE OF CHEMICAL FACTORS ON THE STRUCTURE OF HUMAN HAIR

Magda Dobosz*, Beata Kalska – Szostko

*Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,
Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, Polska
e-mail: magdapanfiluk@gmail.com

Abstract

Wprowadzenie – Włosy jako materiał biologiczny wykorzystywany w badaniach kryminalistycznych

1. Metoda
2. Charakterystyka wyjściowych włosów ludzkich
3. Charakterystyka włosów ludzkich po przechowywaniu ich w poszczególnych roztworach
 - 3.1. Wodny roztwór 0,1M kwasu solnego (HCl)
 - 3.2. Wodny roztwór 0,1M wodorotlenku sodu (NaOH)
 - 3.3. Wodny roztwór 0,1M azotanu ołowiu(II) (Pb(NO₃)₂)
 - 3.4. Wodny roztwór 0,1M azotanu kadmu(II) (Cd(NO₃)₂)
 - 3.5. Wodny roztwór 0,9% chlorku sodu (NaCl)
 - 3.6. Wodny roztwór 40% etanolu (C₂H₅OH)
 - 3.7. Woda destylowana (H₂O)

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Magda Dobosz - absolwentka Wydziału Chemii na Uniwersytecie w Białymstoku, specjalność: Chemia Kryminalistyczna i Sądowa. W roku 2019 obroniła pracę magisterską z zakresu badań wpływu czynników zewnętrznych na strukturę i budowę włosów ludzkich i zwierzęcych. Obecne zainteresowania związane są z nanomateriałami.



<https://orcid.org/0000-0002-3263-6826>

Dr hab. Beata Kalska – Szostko – adiunkt na Wydziale Chemii na Uniwersytecie w Białymstoku. Zainteresowania zawodowe związane są z otrzymywaniem i charakteryzacją nanomateriałów o cechach magnetycznych. Kierownik Centrum Syntezy i Analizy BioNanoTechno UwB, gdzie zajmuje się badaniami strukturalnymi i technikami obrazowania.



<https://orcid.org/0000-0002-6353-243X>

ABSTRACT

The main purpose of the presented study was to investigate the influence of chemical factors on the morphology of human hair. Few factors that may occur during criminal offenses were selected for testing, including aqueous solutions of hydrochloric acid (HCl), sodium hydroxide (NaOH), lead(II) nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), cadmium(II) nitrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), sodium chloride (NaCl), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), water (H_2O). The description of the effects of chosen chemical compounds on hair was made mainly on the basis of Scanning Electron Microscopy (SEM). In addition, the elemental composition of the hair as an effect of interaction with solution was examined and analyzed using an EDX (Energy - Dispersive X-ray) spectrometry. Performed tests show the degree of human hair degradation and contamination depending on the examined factor and time.

Keywords: Energy-dispersive X-ray spectroscopy, hair tests, forensic chemistry, Scanning electron microscopy

Słowa kluczowe: badania włosów, chemia kryminalistyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

WPROWADZENIE

W ostatnich latach włosy stały się bardzo popularnym materiałem biologicznym wykorzystywanym przez techników kryminalistycznych, jako ważne źródło informacji. Włosy mogą być przenoszone pomiędzy ludźmi przez kontakt fizyczny lub obecność w otoczeniu. Pozostawienie śladu biologicznego na miejscu zdarzenia łączy podejrzanego z ofiarą, a także wiąże osoby z miejscem przestępstwa. Włosy jako cienkie nitkowate twory rogowe, odznaczające się wysoką giętkością i sprężystością, a przede wszystkim higroskopijnością oraz zdolnością wchłaniania nie tylko gazów, ale również różnych substancji chemicznych [1]. W obrazie histologicznym wyróżnia się cztery warstwy włosa: rdzeń, korę, powłoczkę włosa oraz mieszek włosa. Każda z tych warstw zbudowana jest z różnych typów komórek i pełni swoiste role [1-3]. Włosy zawierają liczne związki organiczne i nieorganiczne, dzięki czemu w zdrowym włosie możemy znaleźć takie pierwiastki jak: węgiel (C), tlen (O), azot (N), wodór (H), siarkę (S) oraz wapń (Ca), magnez (Mg), żelazo (Fe), miedź (Cu), mangan (Mn) i cynk (Zn). Natomiast organicznym budulcem włosów są: keratyna – białko zawierające aminokwasy m.in alifatyczne (cysteinę, serynę, lizynę, argininę), aromatyczne (tyrozynę) oraz heterocykliczne (tryptofan, prolina). Keratyna odpowiada częściowo za trwałość włosów, jak również wpływa na odporność wobec kwasów, zasad i wody. Kolejnym składnikiem jest melanina, pigment, który w głównym stopniu odpowiada za barwę włosów. Pozostałymi związkami obecnymi we włosach są tłuszcze i węglowodany, głównie mowa tu o tzw. sebum, w którego skład wchodzi glicerydy, woski, wolne kwasy tłuszczowe, węglowodory, sterole itp. [4-6]. Stężenie występujących związków we włosach zależy od płci, koloru włosów, wieku jak również pory roku, stylu życia, kosmetyków i spożywanych produktów [7, 8]. Badanie mikroskopowe włosów może pomóc w ustaleniu czy włosy były zdrowe, chore lub traktowane sztucznymi substancjami (np. farba do włosów). Ponadto istnieje możliwość sprawdzenia, w jaki sposób znalazły się one w danym miejscu, czyli, czy zostały usunięte siłą, czy spadły w wyniku naturalnego procesu obumierania komórek (w tym włosów). Porównanie znanej oraz nieznannej próbki włosów pozwala uzyskać informacje o ich ewentualnych podobieństwach i różnicach oraz można ocenić czy pochodzą z tego samego źródła [9]. Analiza chemiczna umożliwia stwierdzenie czy, i w jak odległym czasie właściciel zażywał leki lub/i niedozwolone używki. Tak skrupulatna analiza jest możliwa, ponieważ na odpowiedniej długości włosa gromadzą się pierwiastki, minerały i substancje aktywne obecne w organizmie w danej chwili czasu, jak również długo po zaprzestaniu ich przyjmowania. Możliwe jest również pozyskanie informacji o miejscach, w których dana osoba przebywała, dzięki osadzaniu się lub/i wnikananiu związków chemicznych (najczęściej metali ciężkich) ze środowiska [10]. Istnieje kilka metod badania śladów kryminalistycznych: optyczne, mechaniczne oraz chemiczne. W niniejszej pracy wykorzystano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z analizą pierwiastkową SEM/EDX (Scanning Electron Microscopy/ Disper-

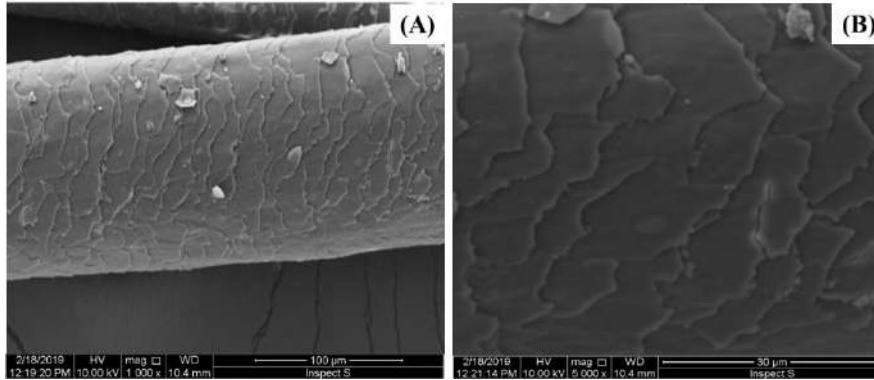
sive X-ray Spectroscopy) ze względu na możliwość jednoczesnego obrazowania i analizy próbki, czyli poznania jej morfologii i składu chemicznego. Celem badań było sprawdzenie wpływu wybranych czynników zewnętrznych w postaci ich wodnych roztworów na skład i morfologię włosów ludzkich.

1. METODA

W celu wykonania testów oddziaływania wyselekcjonowanych substancji na włosy ludzkie sporządzono następujące wodne roztwory: 0,1 M kwasu solnego (HCl, POCH, cz.d.a), 0,1 M wodorotlenku sodu (NaOH, CHEMPUR, cz.d.a), 0,1 M azotanu ołowiu(II) ($Pb(NO_3)_2$, POCH, cz.d.a), 0,1 M azotanu kadmu(II) ($Cd(NO_3)_2$, POCH, cz.d.a), 0,9% chlorku sodu (NaCl, POCH, cz.d.a), 40% etanol (C_2H_5OH , POCH, cz.d.a) oraz wodę destylowaną (H_2O). Do analizy pozyskano włosy 23 letniej kobiety – rasy słowiańskiej o naturalnie brązowym kolorze. Włosy zostały zalane powyższymi roztworami na okres: jednego tygodnia oraz jednego, trzech, i siedmiu miesięcy. Preparaty przechowywane były w temperaturze pokojowej w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Po upływie odpowiedniego czasu włosy zostały wyjęte z fiolki z roztworem, przełożone do próbek i pozostawione na kilka dni do wyschnięcia. Tak przygotowane próbki wraz z materiałem referencyjnym obejrzano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (INSPEC S50). W celu zobrazowania próbek za pomocą mikroskopu elektronowego SEM wysuszone włosy wyjęto z próbek, umieszczono na taśmie węglowej przyklejonej do aluminiowych stolików przeznaczonych do preparatyki materiałów SEM. Dodatkowo należało próbki pokryć cienką (5nm) warstwą złota (Au) uzyskaną za pomocą napyłarki (LEICA EM ACE200), co umożliwiło lepsze warunki obrazowania i odpowiednią jakość zdjęć.

2. CHARAKTERYSTYKA WYJSCIOWYCH WŁOSÓW LUDZKICH

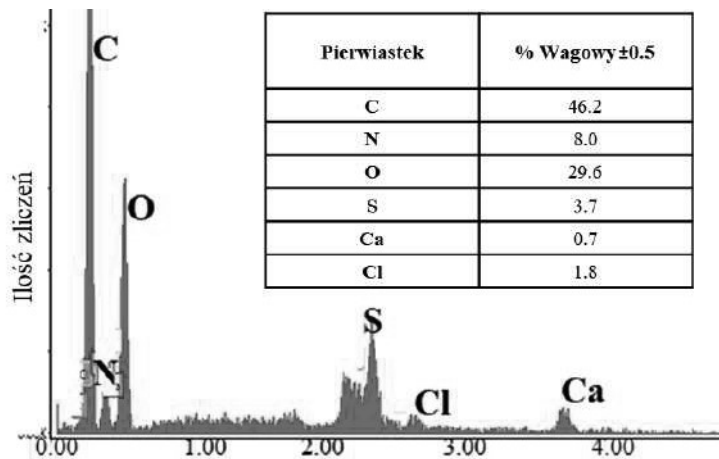
Otrzymane wyniki SEM i EDX przedstawiono w seriach zależnych od rodzaju użytego do moczenia włosów roztworu oraz czasu trwania eksperymentu. Analizy porównano z materiałem odniesienia, który zaprezentowano na Rys. 1.



Rysunek 1. Zdjęcie SEM referencyjnych włosów ludzkich (A) – powiększenie 1000x, (B) – powiększenie 5000x

Figure 1. SEM photo of reference human hair (A) - 1000x magnification, (B) - 5000x magnification

Zdjęcia (A, B) (Rys. 1) przedstawiają włosy ludzkie odpowiednio w małym (A – 1000X) i większym (B – 5000X) powiększeniu. Przy mniejszym zbliżeniu widoczna jest większa część włosa, na podstawie czego można potwierdzić jego jednorodność oraz ocenić rozkład łusek na znacznie większym obszarze. Zbliżenie 5000x uwidacznia natomiast szczegóły ich ułożenia. Można zauważyć, że włosy ludzkie charakteryzują się dość dużą gęstością znacznie postrzępionych łusek. Na całej swojej długości warstwy łusek ściśle przylegają do rdzenia włosa.



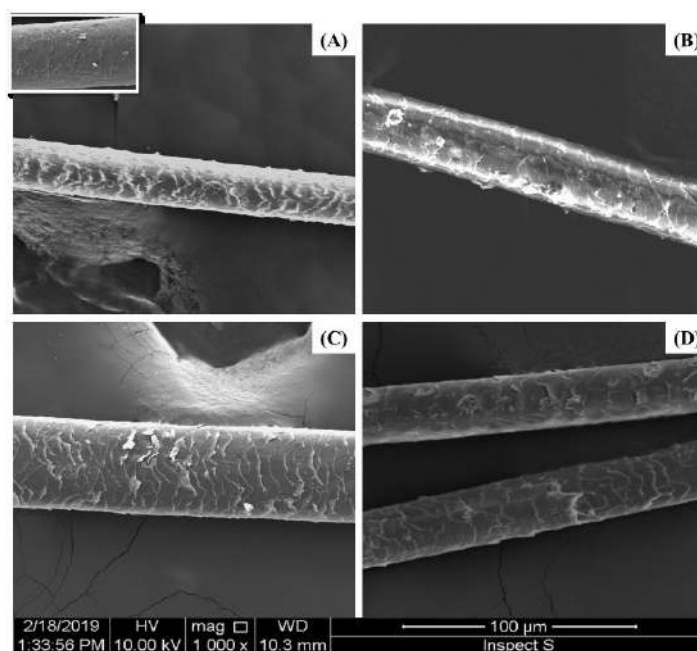
Rysunek 2. Widmo EDX wraz ze składem pierwiastkowym referencyjnych włosów ludzkich

Figure 2. The EDX spectrum together with the element at composition of reference human hair

Analiza pierwiastkowa przedstawiona na (Rys. 2) wykazała, iż w dominującej większości włosy budują trzy podstawowe pierwiastki tj.: węgiel (C), azot (N) oraz tlen (O), co jest zgodne ze składem chemicznym związków organicznych wchodzących w strukturę włosów. Ponadto stwierdzono, że wybrane do analizy próbki zawierają tylko kilka dodatkowych pierwiastków, których ilość przekracza 1% wagowy. Wśród nich można wyróżnić: siarkę (S) oraz chlor (Cl), które mogą pochodzić z czynników środowiskowych. W próbkach znajdują się także śladowe ilości wapnia (Ca).

3. CHARAKTERYSTYKA WŁOSÓW LUDZKICH PO PRZECHOWYWANIU ICH W POSZCZEGÓLNYCH ROZTWORACH

3.1. WODNY ROZTWÓR KWASU SOLNEGO (HCl)

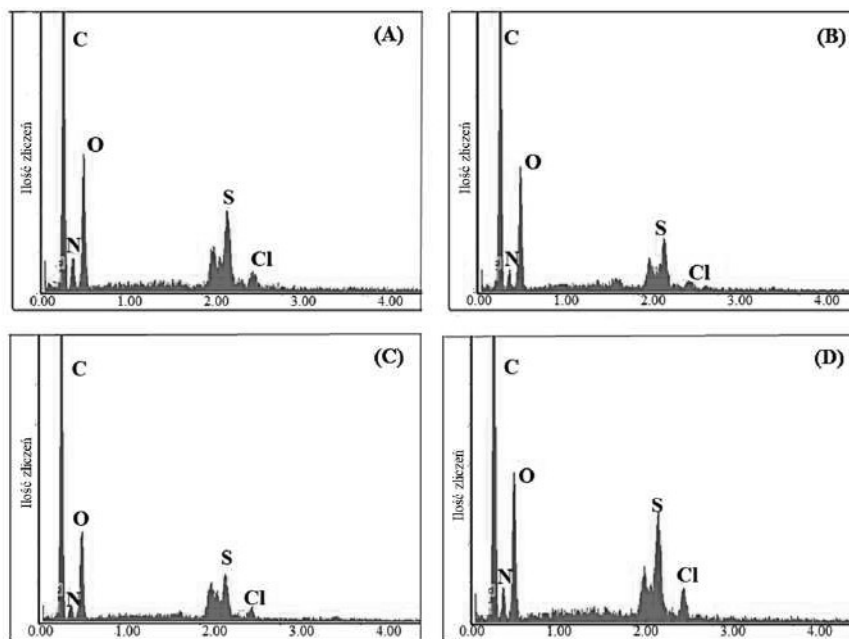


Rysunek 3. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze wodnym HCl przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 3. The EDX spectrum together with the element at composition of reference human hair SEM images of hair interaction with HCl aqueous solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Na przedstawionych fotografiach (Rys. 3) widzimy jak, szybko i negatywnie roztwór 0.1M HCl wpływa na strukturę włosów. Stopień degradacji zależy od czasu

działania tego czynnika. Pierwsze zmiany widoczne są już po tygodniu trwania eksperymentu, gdyż ewidentnie łuski odchodzą od rdzenia włosów. Zdjęcie (B) uwidacznia pęcherzyki zniszczonego białka keratynowego [6,7]. Na zdjęciach (C i D) widoczne jest co raz silniejsze działanie HCl objawiające się intensywniejszym złuszczeniem łusek. [11].



Rysunek 4. EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze wodnym HCl przez okres: (A) – 1 tygodnia, (B) – 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy

Figure 4. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the aqueous solution of HCl for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

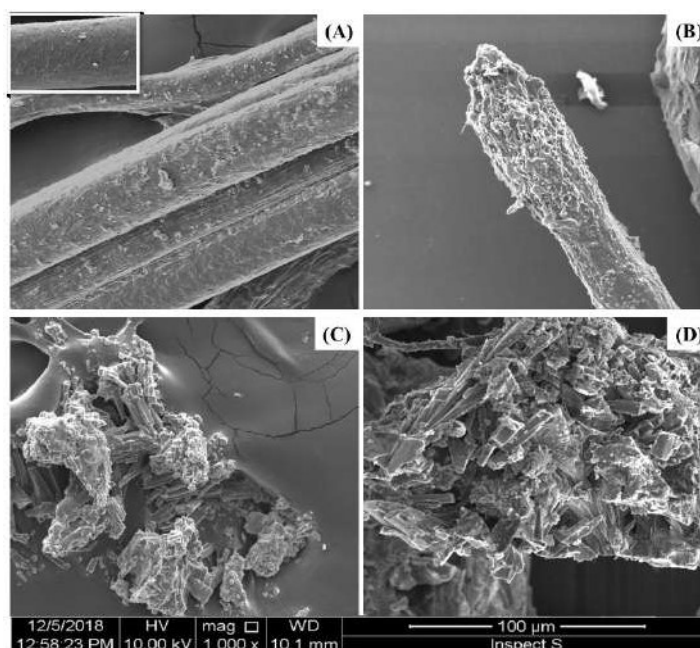
Tabela 1. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu wodnego roztworu HCl przez określony czas

Table 1. Elemental composition of human hair treated by HCl aqueous solution for a specified time

Pierwiastek	% wagowy $\pm 0,5$			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	48.3	50.4	47.9	47.6
N	17.7	15.6	16.6	18.6
O	27.0	24.5	27.0	27.8
S	5.6	7.5	6.4	5.5
Cl	1.5	2.0	2.1	0.5

Na Rys. 4 zestawiono widma EDX zarejestrowane dla wybranych do testu włosów moczonych przez odpowiedni okres w roztworze kwasu solnego. Analiza porównawcza ich składu pierwiastkowego (Tabela 1) pozwala stwierdzić utrzymywanie się podobnego poziomu zawartości węgla (w granicy błędu) bez względu na czas trwania eksperymentu. Podobne obserwacje odnoszą się do azotu, którego ilość jest porównywalna przez cały okres prowadzenia badań. Zawartość tlenu po 1 miesiącu maleje o 3% po czym ponownie wraca do początkowej wartości, co można uznać za błąd statystyczny pomiaru. W próbkach identyfikowana jest również siarka. Jej ilość utrzymuje się na podobnym poziomie na wszystkich etapach badań. Jedynie niewielki wzrost powyżej 7% można stwierdzić po 1 miesiącu moczenia. W analizach zauważamy też obecność chloru sięgającą maksymalnie 2%.

3.2. WODNY ROZTWÓR WODOROTLENKU SODU (NaOH)

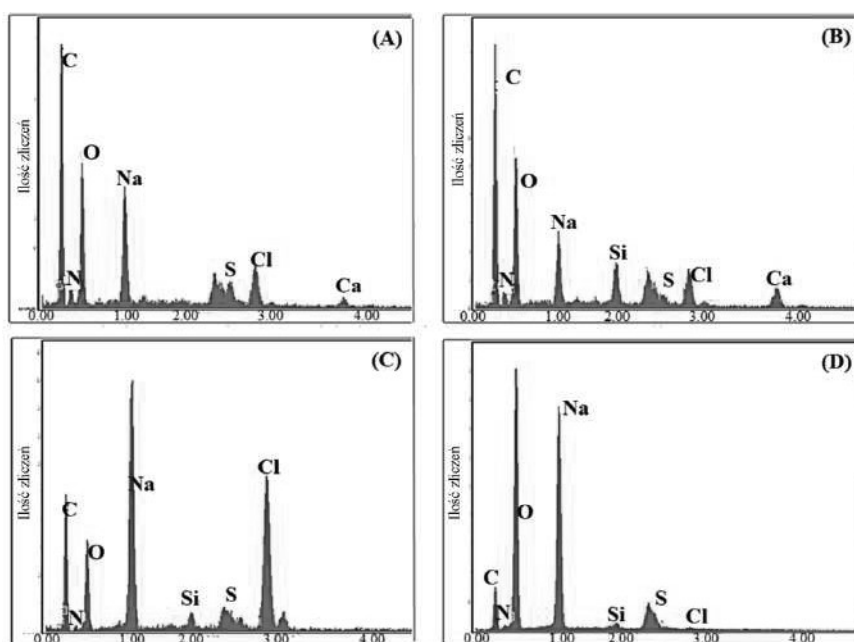


Rysunek 5. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze wodnym NaOH przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 5. SEM images of hair interaction with NaOH aqueous solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Obrazy mikroskopowe SEM (Rys. 5) włosów moczonych w 0.1M roztworze NaOH przez wybrany okres przedstawiają stopniowe zmiany w ich strukturze wy-

wołane działaniem roztworu na składniki budulcowe. Procesy degradacyjne są widoczne już po 1 tygodniu trwania eksperymentu, co ujawniło się jako niemalże całkowity zanik łusek. Wybrany roztwór zasadowy po 3 miesiącach moczenia doprowadza do całkowitego zniszczenia pierwotnej morfologii włosów. Rdzeń oraz kutykula (części włosa leżąca tuż pod łuskami, składająca się z płaskich nachodzących na siebie komórek) zostały zniszczone [12]. Działanie tego czynnika powyżej 3 miesięcy skutkuje całkowitym rozpadem włosów. Zdjęcia (C-D) (Rys. 5) przedstawiają jedynie duże ilości powstałego ługu sodowego z bardzo niewielkimi fragmentami wydłużonych obiektów przypominających włosy.



Rysunek 6. Widma EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze wodnym NaOH przez okres: (A) – 1 tygodnia, (B) – 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy

Figure 6. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the aqueous solution of NaOH for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

Tabela 2. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu wodnego roztworu NaOH przez określony czas

Table 2. Elemental composition of human hair treated by NaOH aqueous solution for a specified time

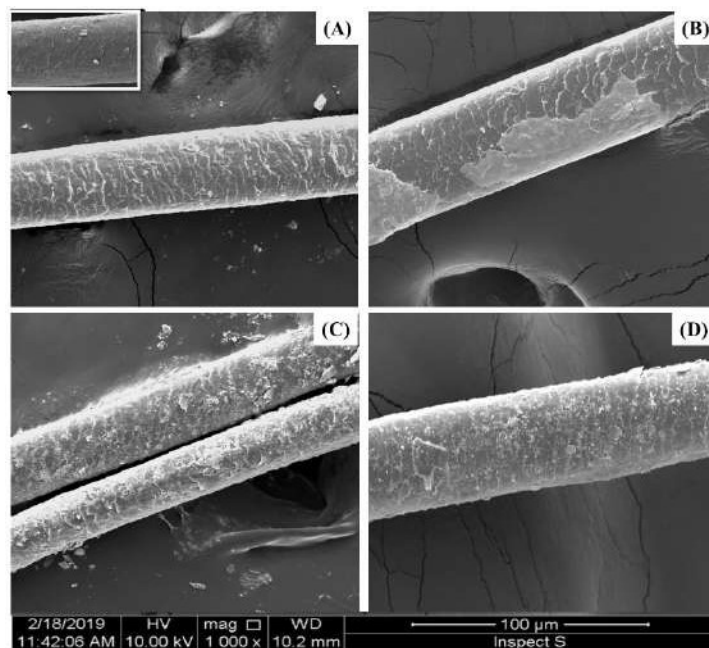
Pierwiastek	% wagowy $\pm 0,5$			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	42,2	41,0	43,5	50,0
N	13,6	12,0	2,6	1,6
O	27,7	30,1	17,8	32,5
Na	9,6	6,4	19,3	11,9
S	1,9	1,1	0,8	0,2
Cl	3,6	3,6	15,2	3,7
Ca	1,4	3,3	0,0	0,0

W celu identyfikacji i korelacji obserwowanych zmian morfologicznych włosów z ich składem chemicznym, wykonano widma EDX (Rys. 6) dla testowanej serii. Analiza ilościowa składu pierwiastkowego (Tabela 2) włosów trzymanyh w roztworze NaOH wskazuje, że wraz z czasem trwania eksperymentu ilość zidentyfikowanego węgla nieznacznie wzrasta. Poziom azotu zmienia się drastycznie od 3 miesiąca, po którym to obserwuje się 10,5% spadek zawartości tego pierwiastka. Ilość tlenu waha się w czasie. Po początkowym dość stabilnym okresie (do 1 miesiąca wzrost tylko o około 3%) występuje gwałtowny spadek z 30,1% do poziomu 17,8%. Po okresie 7 miesięcy trwania eksperymentu jego zawartość ponownie wzrasta do 32,5%. Moczenie włosów w NaOH powoduje natomiast jednorodny, monotoniczny spadek ilości siarki z 1,9% do 0,2%. W Tabeli 3 można również dostrzec zidentyfikowane różne ilości sodu wynikające ze składu roztworu. Zarejestrowany jego poziom jest silnie skorelowany z ilością tlenu. Poza wymienionymi pierwiastkami w próbkach wykazano obecność niewielkiej ilości wapnia.

3.3. WODNY ROZTWÓR AZOTANU OŁOWIU(II) ($Pb(NO_3)_2$)

Na podstawie analizy mikroskopowej włosów moczonych w 0.1M roztworze $Pb(NO_3)_2$ (Rys. 7) można stwierdzić, iż wraz z czasem zmienia się układ łusek, co związane jest ze stopniową ich degradacją poprzez złuszczenie się kolejnych warstw utworzonych z białek keratynowych [6,7]. Szczególnie dobrze jest to zarejestrowane na zdjęciu po 1 miesiącu trwania eksperymentu (B), gdzie widoczna jest część złuszczonej się warstwy powierzchniowej. W początkowym okresie trwania eksperymentu przylegające do powierzchni łuski we włosach niemodyfikowanych delikatnie się odchylają, co umożliwia przenikanie roztworu w głąb włosów, a tym samym szybszy proces degradacji [13]. Kolejne zdegradowa-

ne warstwy zluszczają się odkrywając coraz głębsze partie włosów. Po okresie 3 miesięcy łuski odstają znacznie bardziej i zanika regularne pofałdowanie rdzenia włosów. Powierzchnia staje się niejednorodna i postrzępiona, doprowadzając po 7 miesiącach do zaniku pierwotnej morfologii włosów.



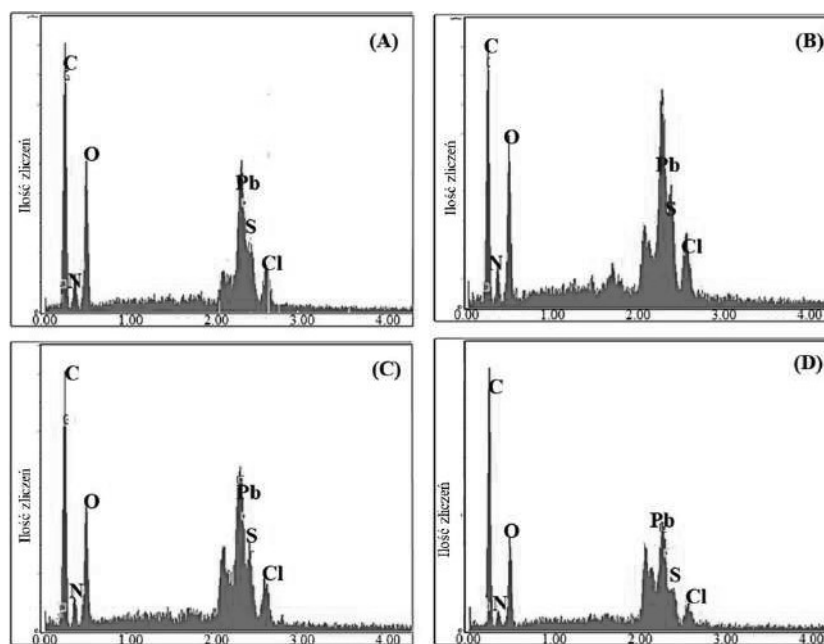
Rysunek 7. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze wodnym $Pb(NO_3)_2$ przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 7. SEM images of hair interaction with $Pb(NO_3)_2$ aqueous solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Tabela 3. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu wodnego roztworu $Pb(NO_3)_2$ przez określony czas

Table 3. Elemental composition of human hair treated by $Pb(NO_3)_2$ aqueous solution for a specified time

Pierwiastek	% wagowy ± 0.5			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	35.4	26.7	36.6	46.6
N	15.0	11.3	14.4	12.3
O	24.8	21.0	22.0	20.9
S	3.2	6.0	5.7	5.2
Pb	18.6	30.8	17.7	12.8
Cl	3.1	4.1	3.5	2.0

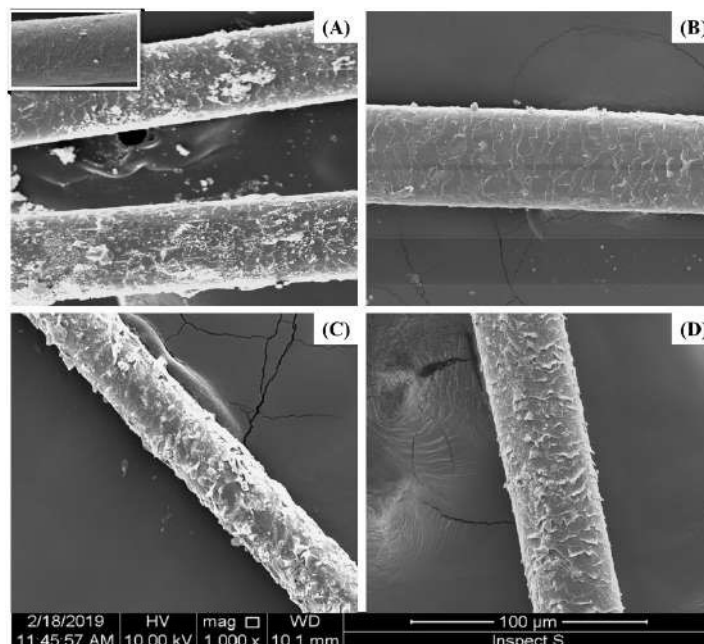


Rysunek 8. Widma EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze wodnym $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ przez okres: (A) -1 tygodnia, (B) – 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy

Figure 8. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the aqueous solution of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

Przechowywane w opisanych warunkach (0.1M roztwór $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) włosy poddano analizie za pomocą spektroskopii EDX. Jakościowy skład pierwiastkowy włosów przedstawiono na (Rys. 8), natomiast ilościowy w Tabeli 3. Po pierwsze obserwuje się niemonotoniczny wzrost zawartości węgla z prawie 36% do 46% w okresie od 1 tygodnia do 7 miesięcy z osiągnięciem minimum (27%) po 1 miesiącu. Ilość azotu zmniejsza się nieznacznie (z 15% do 12%). Maleje również, w testowych próbkach, wraz ze wzrostem czasu działania, zawartość tlenu z 25% do 20%. Ilość siarki waha się w zakresie 3-6%. Zidentyfikowana ilość ołowiu zmienia się znacznie (z 19% do 31%). Po 1 miesiącu jest go niemal dwukrotnie więcej w próbce, w porównaniu do okresu 1 tygodnia. Obserwacje takie mogą być związane z adsorpcją ołowiu, w powierzchniowych warunkach włosów, która na wstępie złuszcza się wraz z kolejnymi warstwami. W testowanych próbkach identyfikuje się maksymalnie 4% zawartość chloru.

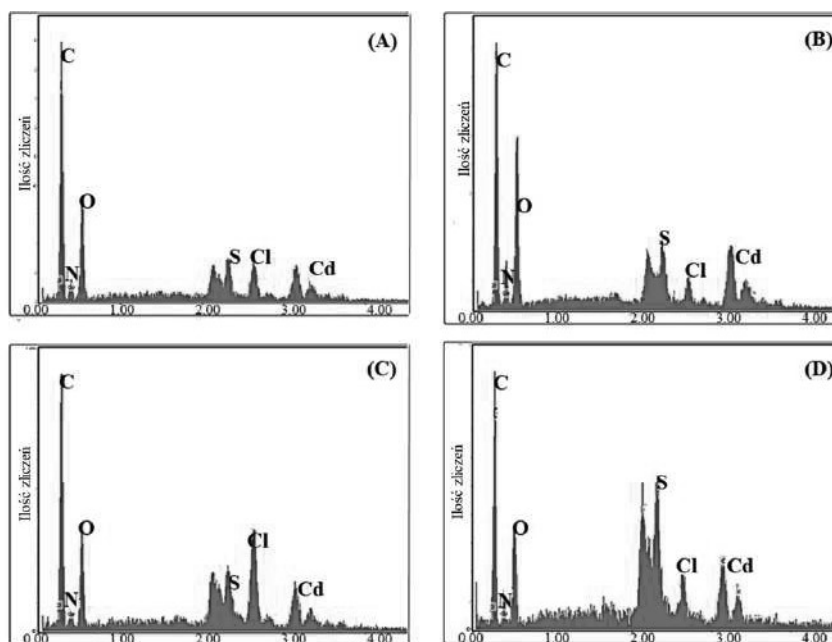
3.4. WODNY ROZTWÓR AZOTANU KADMU(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)



Rysunek 9. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze wodnym $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 9. SEM images of hair interaction with $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Zdjęcia zestawione na (Rys. 9) przedstawiają włosy moczone w roztworze wodnym $0.1\text{M Cd}(\text{NO}_3)_2$. Na obrazie (A) widoczne są licznie występujące grudki, które są związane z osadzaniem się azotanu kadmu na ich powierzchni. Początkowo ściśle przylegające do powierzchni włosów łuski, odchylają się, w efekcie dłuższego czasu działania testowanego roztworu. Stają się one coraz bardziej odstające, co prowadzi do rozwarstwienia ich struktury, a to w efekcie powoduje łatwiejszy dostęp szkodliwych czynników do wnętrza włosów. Przez cały okres trwania eksperymentu krawędzie włosów jednak zachowują regularny kształt.



Rysunek 10. Widma EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze wodnym $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy

Figure 10. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the aqueous solution of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

Tabela 4. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu wodnego roztworu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ przez określony czas

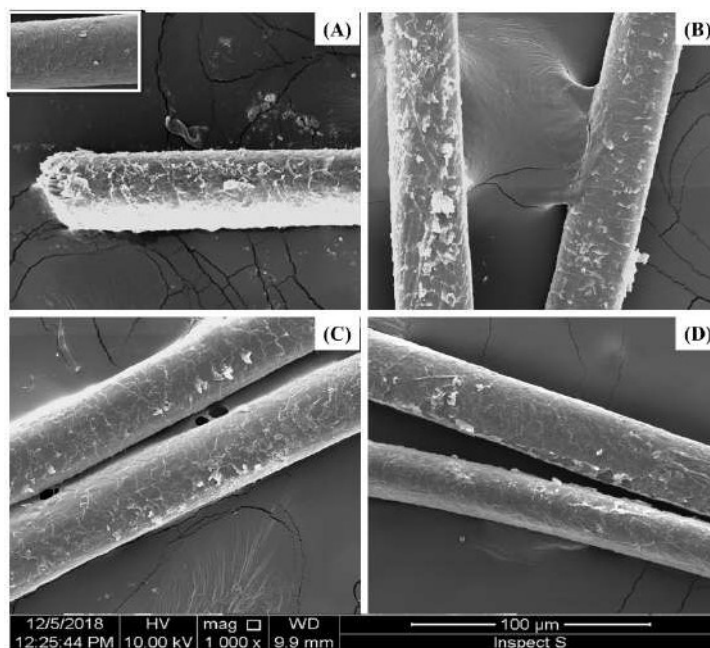
Table 4. Elemental composition of human hair treated by $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution for a specified time

Pierwiastek	% wagowy $\pm 0,5$			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	45,6	34,1	48,3	42,2
N	11,2	13,8	10,3	9,3
O	25,1	32,0	19,5	21,1
S	3,7	4,2	4,3	9,6
Cl	3,8	2,1	8,3	4,2
Cd	10,7	13,8	9,3	13,6

Na Rys. 10 oraz w Tabeli 4 przedstawiono wyniki analiz wykonanych za pomocą spektroskopii EDX. Porównanie danych ilościowych składu włosów będących poddanych działaniu roztworu wodnego $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, pozwala zauważyć, iż zawartość węgla waha się niejednorodnie w czasie pod wpływem tego czynnika.

Najpierw następuje spadek jego zawartości z około 16% do 34%, następnie wzrost do 48% i znów spadek do 42%. Ilość azotu po pierwszym miesiącu wzrasta z 11 do 14%, po czym maleje osiągając poziom niższy w porównaniu do wyjściowego (9%). Podobnie jest w przypadku tlenu. Jego zawartość również początkowo wzrasta, a następnie maleje poniżej wyjściowej zawartości (odpowiednio: 25% - 32% - 21%). Ilość siarki obecnej we włosach w testowanych warunkach natomiast wzrasta niemalże dwukrotnie po 7 miesiącach, w porównaniu do wyjściowej ilości (z 4% do 10%). Zauważalne są również wahania procentowe obecnego chloru, początkowo jego ilość maleje, po czym wzrasta, a następnie ponownie maleje osiągając wartość wyjściową ok. 4%. Poziom kadmu oscyluje odwrotnie do chloru w zakresie od około 9 do 13%.

3.5. WODNY ROZTWÓR CHLORKU SODU (NaCl)

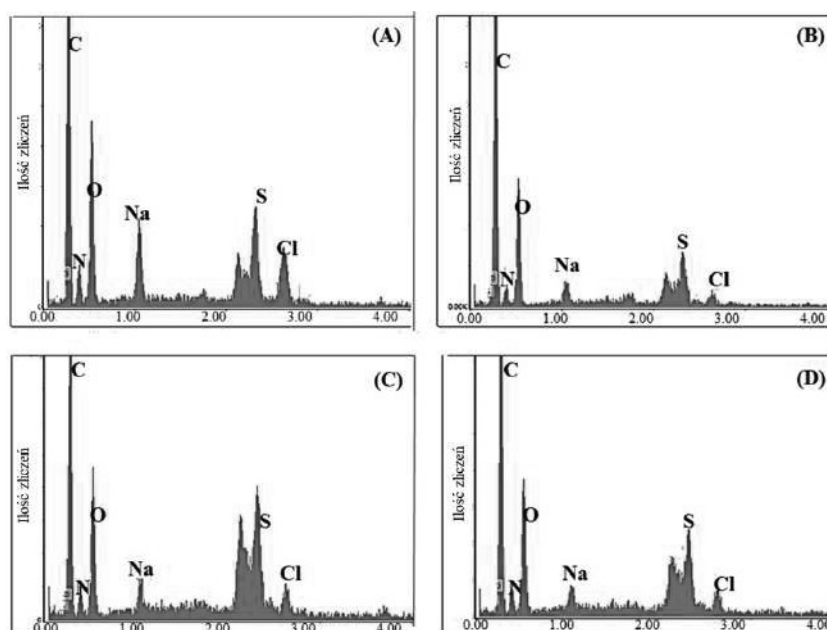


Rysunek 11. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze wodnym NaCl przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 11. SEM images of hair interaction with NaCl aqueous solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Zdjęcia przedstawione na (Rys. 11), to analiza mikroskopowa SEM włosów moczonych w 0.9% roztworze NaCl. Pozwala zauważyć stopniowe zmiany morfologii polegające na postępującym odwarstwianiu krawędzi łusek i zanikaniu

ich regularności, aż do całkowitej utraty typowych cech. Degradacja nasila się wraz ze wzrostem okresu wykonywania eksperymentu. Łuski widoczne na włosach moczonych do 1 miesiąca ewidentnie odwarstwiają się i złuszcząją z rdzenia, zachowując jednak nadal swoją regularność. Po upływie 3 miesięcy ulegają one tak zaawansowanej degradacji, że zmienia się całkowicie ich pierwotna charakterystyczna morfologia.



Rysunek 12. Widma EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze wodnym NaCl przez okres: (A) – 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy

Figure 12. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the aqueous solution of NaCl for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

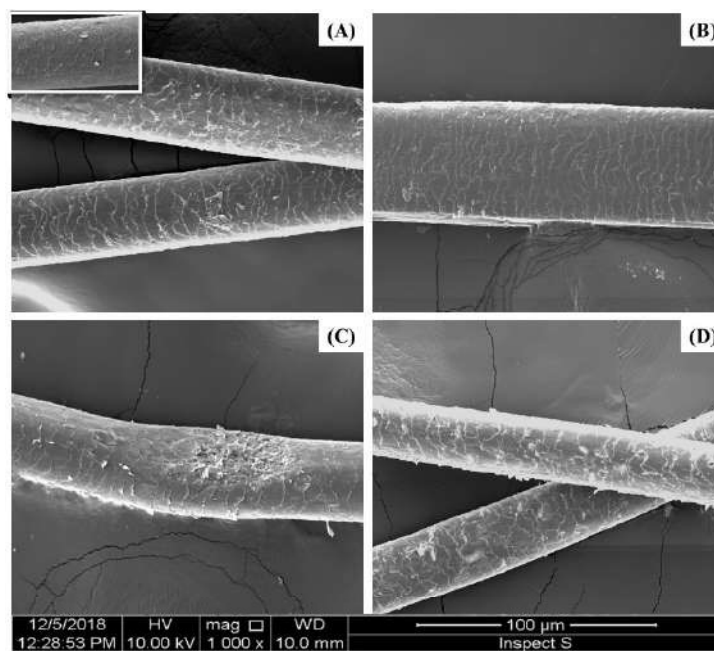
Przedstawione na Rys. 12 wyniki jakościowej analizy składu w połączeniu z szacunkami ilościowymi (Tabela 5), pozwalają stwierdzić, że włosy moczone w roztworze NaCl utrzymują zawartość węgla na podobnym poziomie przez cały okres trwania eksperymentu. Zauważalny jest tylko jego niewielki wzrost po 1 miesiącu. Podobnie zachodzą zmiany ilości azotu oraz tlenu, gdyż one również wykazują zbliżony poziom we wszystkich próbkach bez względu na czas. Udział jonów sodu natomiast monotonicznie maleje, a ilość siarki oscyluje w zakresie 4% - 8%.

Tabela 5. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu wodnego roztworu NaCl przez określony czas

Table 5. Elemental composition of human hair treated by NaCl aqueous solution for a specified time

Pierwiastek	% wagowy $\pm 0,5$			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	44,98	51,7	46,6	47,8
N	15,70	13,1	15,2	15,7
O	25,84	27,4	25,0	27,0
Na	4,84	2,1	2,4	2,1
S	4,92	0,6	8,7	5,8
Cl	3,73	4,0	2,0	1,7

3.6. WODNY ROZTWÓR ETANOLU (C_2H_5OH)

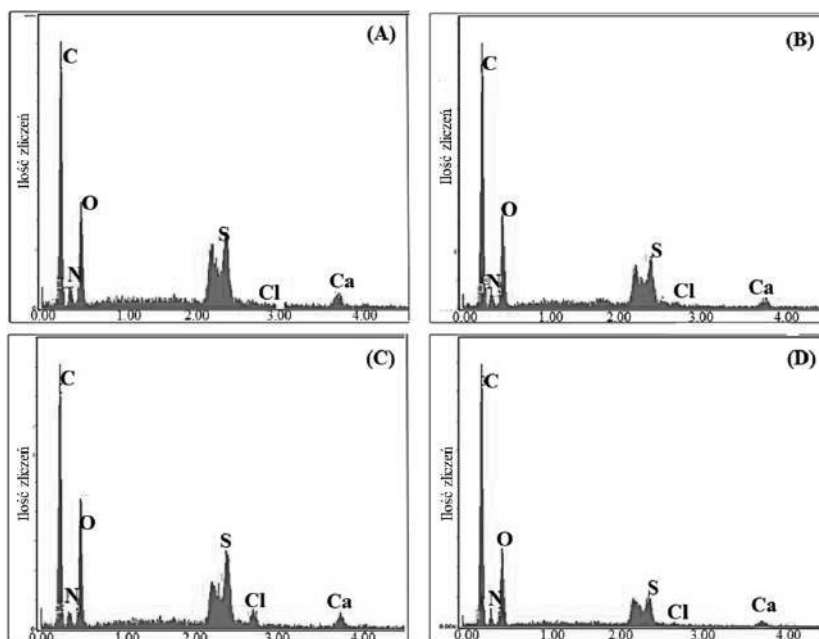


Rysunek 13. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze wodnym C_2H_5OH przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 13. SEM images of hair interaction with C_2H_5OH aqueous solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Obrazowanie mikroskopowe SEM włosów moczonych w 40% roztworze C_2H_5OH (Rys. 13), pozwala stwierdzić, iż stopniowo od początku trwania eksperymentu łuski najpierw delikatnie, a później coraz bardziej oddzielają się od

rdzenia. Stają się przy tym nieregularne i postrzępione. Wraz z upływem czasu krawędzie włosów ulegają postępującej degradacji, rozpulchniają się i strzępią.



Rysunek 14. Widma EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze wodnym C_2H_5OH przez okres: (A) – 1 tygodnia, (B) – 1 miesiąca, (C) - 3 miesiące, (D) - 7 miesięcy

Figure 14. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the aqueous solution of C_2H_5OH for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

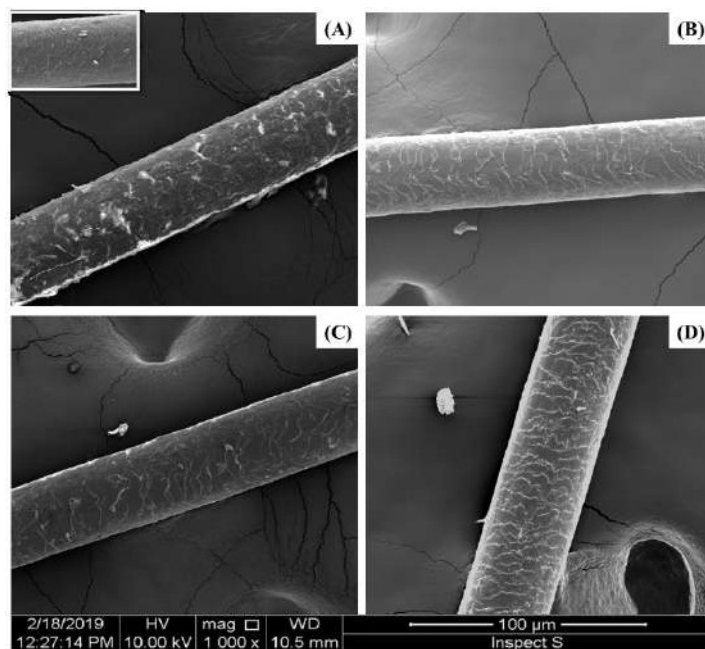
Tabela 6. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu wodnego roztworu C_2H_5OH przez określony czas

Table 6. Elemental composition of human hair treated by C_2H_5OH aqueous solution for a specified time

Pierwiastek	% wagowy $\pm 0,5$			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	46,8	48,9	45,8	53,1
N	16,0	15,2	15,5	14,3
O	26,8	28,3	28,6	27,3
S	6,8	5,2	6,3	3,7
Cl	0,6	0,6	1,5	0,3
Ca	2,9	1,9	2,3	1,3

Na Rys. 14 przedstawiono widma EDX włosów moczonych w C_2H_5OH . Analiza ilościowa składu pierwiastkowego (Tabela 7) pozwala stwierdzić, że ilość węgla we wszystkich etapach eksperymentu utrzymuje się na podobnym poziomie z lekko oscylującą tendencją wzrostową. Zmiana ta jednak nie przekracza 7% wartości bezwzględnej. Zawartość azotu i tlenu utrzymuje się na stałym poziomie. Ilość siarki wraz z czasem trwania eksperymentu maleje prawie o połowę. Natomiast obecność chloru jest stabilna za wyjątkiem 3 miesiąca trwania eksperymentu, kiedy rejestrowany jest jego ponad dwukrotny wzrost. W tym przypadku stwierdzono również obecność jonów wapnia, których ilość waha się w zakresie 1,3-2,9%.

3.7. WODA DESTYLOWANA (H_2O)

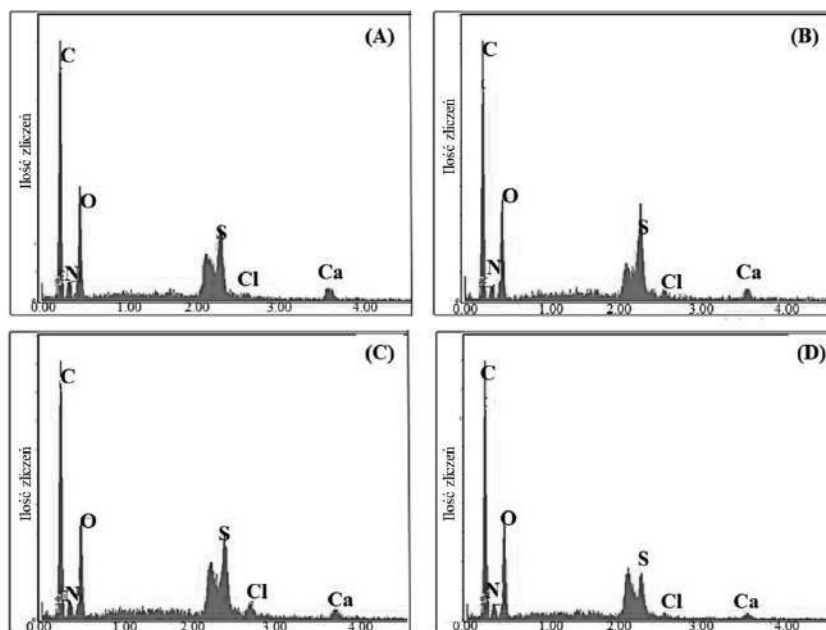


Rysunek 15. Zdjęcia SEM włosów pozostających w roztworze H_2O przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąca, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy, wstawka w (A) dla porównania włosów referencyjnych

Figure 15. SEM images of hair interaction with H_2O solution for a period of: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months, with insert in (A) the reference hair for comparison

Porównanie poszczególnych zdjęć SEM włosów moczonych w H_2O zebranych na Rys. 15 pozwala stwierdzić, że pierwotny nieregularny układ łusek nie zmienia się w czasie. Dłuższe moczenie w wodzie powoduje jedynie, że łuski stopniowo ulegają odwarstwieniu od rdzenia włosów. Pomimo tego krawędzie nie ulegają des-

trudki i nie obserwuje się zauważalnych zmian w ich morfologii. Po dłuższym czasie włosy stają się przez to bardziej szorstkie ze względu na odstające łuski.



Rysunek 16. Widma EDX przedstawiające zmiany składu chemicznego włosów ludzkich powstające w wyniku moczenia w roztworze H_2O przez okres: (A) - 1 tygodnia, (B) - 1 miesiąc, (C) - 3 miesięcy, (D) - 7 miesięcy

Figure 16. EDX spectra representing changes in the chemical composition of human hair resulting from interaction with the solution of H_2O for a period of time: (A) - 1 week, (B) - 1 month, (C) - 3 months, (D) - 7 months

Tabela 7. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich poddanych działaniu H_2O przez określony czas
Table 7. Elemental composition of human hair treated by H_2O solution for a specified time

Pierwiastek	% wagowy $\pm 0,5$			
	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące	7 miesięcy
C	47,0	48,4	49,0	47,5
N	15,5	14,3	15,3	17,0
O	28,1	26,5	25,2	29,0
S	6,4	8,2	7,2	4,8
Cl	0,6	0,7	1,6	0,5
Ca	2,3	1,8	1,7	1,1

Wyniki ilościowej analizy składu włosów moczonych w H_2O uzyskanych na podstawie EDX (Rys. 16), przedstawione zostały w Tabeli 8. Wskazują one, że bez względu na czas moczenia, pierwiastki takie jak: węgiel, azot, tlen, utrzymują się na

bardzo podobnym poziomie przez cały okres trwania eksperymentu. Niewielką tendencją wzrostową do 3 miesiąca wykazuje węgiel. Wzrasta również ilość azotu i tlenu (po 7 miesiącach moczenia). Ilość siarki fluktuuje w dość stabilnym zakresie 5-8%, osiągając poziom około 8% po 1 miesiącu trwania eksperymentu i 5% po 7 miesiącach. We włosach stwierdzono również obecność wapnia oraz chloru utrzymującą się na poziomie 1-2%, podobnie jak w przypadku włosów referencyjnych.

UWAGI KOŃCOWE

W przedstawionych badaniach sprawdzano jaki wpływ mają wybrane czynniki zewnętrzne w postaci modelowych roztworów wodnych na morfologię i skład włosów ludzkich. Do analizy użyto roztworów: 0,1 M kwasu solnego (HCl), 0,1M wodorotlenku sodu (NaOH), 0,1M azotanu ołowiu(II) ($Pb(NO_3)_2$), 0,1 M azotanu kadmu(II) ($Cd(NO_3)_2$), 0,9% chlorku sodu (NaCl), 40% etanolu oraz w wodzie destylowanej. Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski.

Włosy wykazują różną podatność na działanie czynników zewnętrznych, która jest zależna od czasu trwania eksperymentu i rodzaju substancji czynnej. Wśród wybranych substancjach znajdują się takie które, nie powodują większych zmian niezależnie od czasu trwania eksperymentu (woda, kwas solny, etanol), prowadzące do zniszczenia struktury włosów po dłuższym działaniu (azotan ołowiu(II), azotan kadmu(II), chlorek sodu) oraz substancje doprowadzające do całkowitego zniszczenia w krótkim czasie (wodorotlenek sodu).

- Woda nie powoduje bardzo zauważalnych zmian w budowie włosów. Jedyne sprawia, że łuski odchylają się od rdzenia, umożliwiając wchłanianie wody do jego środka. Wynikiem tego jest wzrost szorstkości włosów. Porównując próbki wyjściowe, z tymi poddanymi działaniu wody, widoczne jest wahanie poziomu węgla w zależności od czasu trwania eksperymentu. Nastąpił ewidentny spadek ilości azotu i tlenu oraz zauważalny jest wzrost poziomu siarki.
- Kwas solny spowodował destrukcję białek keratynowych oraz otworzenie się łusek. Skład pierwiastkowy włosów ludzkich w porównaniu z próbkami wyjściowymi różni się niewiele, gdyż obserwuje się tylko lekki spadek zawartości tlenu i wzrost ilości siarki. Stwierdzono wyższy poziom chloru, co jest wynikiem działania kwasu solnego.
- Etanol powoduje powolne zmiany widoczne jako spulchnienie włosów. Doprowadza również do utraty regularności i postrzępienia łusek. Skład pierwiastkowy jest następujący: ilość węgla i tlenu utrzymuje się na podobnym poziomie do wyjściowego, zmniejsza się natomiast poziom azotu oraz wzrasta zawartość jonów siarki. We włosach stwierdzono również obecność wapnia.
- Azotan ołowiu(II) powoduje powolne i stopniowe zmiany w morfologii włosów, co szczególnie widoczne jest w deformacji formy łusek. Stają się one niejednorodne,

postrzępione, a w części nawet ulegają złuszczeniu. Roztwór ten wpłynął znacznie na zmianę składu pierwiastkowego włosów. W porównaniu do poziomu wyjściowego, nastąpił spadek zawartości: węgla i tlenu. Siarka, chlor i ołów to pierwiastki, których ilość wzrasta wraz z czasem. We włosach ludzkich widoczny jest duży spadek ilości azotu.

- Azotan kadmu(II) doprowadził do odwarstwienia się łusek od rdzenia, a jego dłuższe działanie spowodowało pojawienie się podłużnych spulchnień i utratę prawidłowej budowy strukturalnej włosów. Nastąpił spadek zawartości węgla i azotu. Zauważalne jest również zróżnicowanie czasowe poziomu tlenu oraz wzrost siarki, chloru i kadmu.
- Chlorek sodu sprawił, że łuski włosów w trakcie trwania eksperymentu stopniowo traciły swoją regularność złuszczać się, aż do utraty pierwotnej formy. W analizowanych próbkach poziom zawartości węgla jest porównywalny do wyjściowego. Obserwowany jest natomiast spadek ilości azotu i tlenu oraz wzrost zawartości siarki, chloru i sodu.
- Wodorotlenek sodu ewidentnie doprowadza do degradacji i całkowitego rozpadu struktury włosów. Poziom węgla, azotu i siarki maleje, natomiast zawartość tlenu i sodu wzrasta. Zauważalny jest również wysoki poziom chloru.

Obserwacje takich zmian zawartości pierwiastków wynika z zachodzących reakcji pomiędzy związkami budulcowymi włosów, a tymi występującymi w roztworze. Wzrost poziomu węgla związany jest np.: z adsorpcją tego pierwiastka z roztworu. W przypadku braku węgla w cieczy widać jego spadek, czego powodem może być proces spalania tkanki bądź wyflukiwaniem węgla przez inne pierwiastki. Spadek ilości tlenu rejestrowany w większości wyników związany jest z zachodzącymi reakcjami, związków i rozpoczynającym się procesem spalania i uwalniania tlenu do otoczenia. Na miejsce tlenu obecnego we włosach wchodzi pierwiastki zawarte w roztworze m.in. chlor, sód, ołów, kadm, dlatego obserwuje się ich wzrastającą obecność w składzie pierwiastkowym. W przypadku działania dwóch roztworów (kwasu solnego i wodorotlenku sodu) nastąpił spadek obecności jonów siarki, co świadczy o procesie rozpadu wiązań dwusiarczkowych (-S-S-) poprzez spalanie i uwalnianie siarki do otoczenia [7].

Przeprowadzone badania pokazują zależność wzrostową destrukcji morfologii i zmiany składu włosów, wynikające z ich oddziaływaniem ze środowiskiem zewnętrznym. Potwierdzają również użyteczność wybranych metod badawczych w celu sprawdzenia z jakimi substancjami miały kontakt włosy. Takie obserwacje są niezmiernie istotne w badaniach kryminalistycznych, ponieważ pozwalają ustalić jakie czynniki oddziaływały na włosy i ich właściciela oraz w jakim środowisku przebywały. Poznanie natomiast zależności czasowej zachodzących zmian strukturalnych włosów umożliwi ustalenie przybliżonego czasu ich oddziaływania z otoczeniem.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A. Bochenek, M. Reicher, Anatomia człowieka, PZWL, Warszawa, 2008.
- [2] J. Robertson, Forensic Examination of Hair; Taylor & Francis, 1998.
- [3] B. Bhushan, Biophysics of Human Hair Structural, Springer, 2010.
- [4] M. Opalińska, K. Prystupa, W. Stąpór, Dermatologia Praktyczna, PZWL, Warszawa, 1997.
- [5] K. Srogi, Environ, Risques & Santé, 2006, **5**, 391.
- [6] P. Staroń, M. Banach, Z. Kowalski, Chemik, 2011, **65**, 1019.
- [7] N. Chen, B. Bhushan, J. Microsc., 2005, **220**, 96.
- [8] F.I. Abdulrahman, J.C. Akan, Z.M. Chellube, M. Waziri, World Environ., 2012, **2**, 81.
- [9] S. Robertson, Hair analysis in Forensic Science [online], News Med Life Sci, [dostęp: 2019-12-14]. Dostępny w internecie: <https://www.news-medical.net>
- [10] I. Bogusz, M. Bogusz; Technika Kryminalistyczna, ślady biologiczne, Centrum Szkolenia Policji, Legionowo, 2013.
- [11] R.D.C. Comis Wagner, P.K. Kiyohara, M. Silveira, I. Joekes, J. Microsc., 2017, **226**, 54.
- [12] M. Houck, R.E. Bisbing, Finding traces evidence. Trace evidence analysis, Academic press, California, 2001.
- [13] R. Włodarczyk, Historia, terażniejszość i perspektywy kryminalistycznych badań włosów ludzkich, Wyd. WSPoL, Szczytno, 2007.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 lutego 2020 r.